



HAL
open science

Caractérisation de l'acidité de l'oxyde de graphène et son application catalytique pour la conversion de la biomasse

Sarah Kheireddine

► **To cite this version:**

Sarah Kheireddine. Caractérisation de l'acidité de l'oxyde de graphène et son application catalytique pour la conversion de la biomasse. Catalyse. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1041 . tel-04813449

HAL Id: tel-04813449

<https://theses.hal.science/tel-04813449v1>

Submitted on 2 Dec 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.



N°d'ordre NNT : 2021LYSE1041

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale 206
L'Ecole doctorale de chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : catalyse
Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 26/02/2021, par :

Sarah Kheireddine

Caractérisation de l'acidité de l'oxyde de graphène et son application catalytique pour la conversion de la biomasse

Devant le jury composé de :

| | | |
|----------------------|---|---------------------|
| Mme MASSIANI Pascale | Directrice de Recherche CNRS, Univ. de Sorbonne | Rapporteure |
| M. RIVES Alain | Professeur des universités, Univ. de Lille | Rapporteur |
| M. KADDOURI Akim | Professeur des universités, UCBL1 | Examineur |
| Mme ESSAYEM Nadine | Directrice de Recherche CNRS, UCBL1 | Directrice de thèse |

Université Claude Bernard –Lyon 1

| | |
|---|-------------------------|
| Administrateur provisoire de l'Université | M. Frédéric FLEURY |
| Président du Conseil Académique | M. Hamda BEN HADID |
| Vice-Président du Conseil d'Administration | M. Didier REVEL |
| Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire | M. Philippe CHEVALLIER |
| Vice-Président de la Commission de Recherche | M. Jean-François MORNEX |
| Directeur Général des Services | M. Pierre ROLLAND |

Composantes santé

| | |
|---|--|
| Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine | Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT |
| Faculté d'Odontologie | Doyenne : Mme Dominique SEUX |
| Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux | Doyenne : Mme Carole BURILLON |
| Faculté de Médecine Lyon-Est | Doyen : M. Gilles RODE |
| Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR) | Directeur : M. Xavier PERROT |
| Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP) | Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA |

Composantes & départements de sciences & technologie

| | |
|---|--|
| Département Génie Electrique et des Procédés (GEP) | Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO |
| Département Informatique | Directeur : M. Behzad SHARIAT |
| Département Mécanique | Directeur M. Marc BUFFAT |
| Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon) | Directeur : Gérard PIGNAULT |
| Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA) | Directeur : M. Nicolas LEBOISNE |
| Institut National du Professorat et de l'Education | Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON |
| Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1 | Directeur : M. Christophe VITON |
| Observatoire de Lyon | Directrice : Mme Isabelle DANIEL |
| Polytechnique Lyon | Directeur : Emmanuel PERRIN |
| UFR Biosciences | Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER |
| UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS) | Directeur : M. Yannick VANPOULLE |
| UFR Faculté des Sciences | Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI |

*A mon père, ma mère, ma sœur et mes frères,
pour m'avoir toujours soutenu.
Je vous aime.*

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, France) au sein de l'équipe C'Durable.

Je tiens à remercier Mme. Catherine PINEL, Directrice de l'IRCELYON, de m'avoir permis d'effectuer ce travail dans ce laboratoire.

Je suis très reconnaissante à Mme. Pascal Massiani et M. Alain Rives de leur intérêt pour mon travail de thèse, d'avoir accepté de lire et d'évaluer mon manuscrit. Je souhaite remercier le président du jury M. Abdel Hakim Kaddouri d'avoir examiné mon travail de thèse. C'était un grand honneur de vous avoir comme membres du jury et de discuter avec vous de ce travail.

J'exprime ma plus profonde gratitude à ma directrice de thèse Mme. Nadine Essayem pour sa gentillesse continue. Ses conseils tout au long de ce travail m'ont toujours inspiré à affronter les difficultés. Sans son soutien, ce travail ne serait pas terminé.

Je tiens à remercier sincèrement Chuc Nguyen qui a élaboré, sous la direction de Mme. VU Thi Tu Ha et Mm. Nadine Essayem, les premiers résultats sur lesquels l'idée de ma thèse a été née. Je remercie encore Imene Guilliano qui a participé à certaines parties de ce travail à travers son stage.

Un grand merci au staff administratif d'IRCELYON et particulièrement à Anne-Marie et Marie-Laure qui m'ont aidé dans toutes les démarches administratives. Je remercie également le service informatique, en particulier Véronique et Hervé, qui ont toujours été là pour résoudre tous les problèmes.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans la contribution indispensable des services scientifiques en IRCELYON : Yoann et Françoise pour XRD, Noëlle et Pascale pour BET, Bernadette pour ATG, Luis et Christophe pour XPS et RAMAN, France pour la microscopie et Chantal pour le RMN. Des remerciements particuliers vont également au personnel de l'atelier d'IRCELYON en particulier à Mustapha, Michel et Frédéric qui ont toujours été très serviables et gentils.

Je tiens à remercier tous les membres de l'IRCELYON en particulier les membres de l'équipe C'durable anciens et actuels pour l'ambiance amicale au sein du laboratoire.

Merci à Lucie, Insaf, Saly, Sabah, Sawzan, Noura, Ahmad, Amar, Ranin, Linda, Roua, Taha, Oleksandra, Sweta, Bhagyesh, Shefali, Mahado, Miguel, Santiago, Awalah, Marwa, Kamila, Natalia, Samira, Ashraf, Modibo, Diane, Zahraa et Lama.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à mes amis qui se trouvent en France : Zeina, Aileen, Mohammad Abou Taha, Mohammad Matar, Nadim, Georges, Ramona, Rana, Aileen, Rim, Najwa, Alaa, Amjad, Zaynab, Haydar, Mostapha, Mahmoud, Amira, Omaima, Selsabil, Jana, Tania, Hamza, Batoul, Nour Zeaiter, Hiba, Lina et Mohammad. Et pour ceux qui sont au Liban: Sarah Abou Diab, Jinan, Majida, Fatima Ayoub, Sandy, Mahdi, Imane, Sarah Mansour, Marie, Fatima Kanj, Lama, Houria, Mohamad Khalil, Saly Jaber et Lywaa.

Un grand merci à Mme. Wafaa Noun qui m'a beaucoup aidé et inspiré à aboutir mon rêve.

Mes remerciements profonds à Soha, Orsola et Hadi pour avoir été toujours là ; vous êtes ma famille en France.

A ma famille, mon père Hussein, ma mère Latifa, ma sœur Aya, ma belle-sœur Marwa et mes frères Ali, Hassan et Mohammad, vous avoir dans ma vie est le vrai succès et la source du bonheur. Les mots ne sont pas assez pour remercier vos sacrifices. Merci pour l'amour inconditionnel, le soutien indéfectible et le cœur tendre que vous m'avez offerts tout au long du chemin ; je vous aime.

Résumé

Ce travail de thèse présente une étude approfondie de la chimie de l'oxyde de graphène (OG) par différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques pour mieux comprendre l'origine de ses propriétés acides ainsi qu'une étude de ses propriétés catalytiques par comparaison à l'acide 12-tungstophosphorique $H_3PW_{12}O_{40}$ pour convertir le fructose en HMF et ses dérivés en milieux aqueux ou alcoolique. De plus, l'influence de la nature d'un support carboné (le graphite et le charbon actif) pour supporter l'OG sur ses propriétés acides et catalytiques est étudiée.

L'OG a été préparé à l'échelle du litre par la méthode de Hummers modifiée, puis séché par lyophilisation. Les caractérisations texturales et structurales ont confirmé la reproductibilité de la synthèse. D'autres caractérisations ont été réalisées en ciblant la compréhension de l'influence des prétraitements thermiques sur les groupes oxygénés de l'OG et sur ses propriétés acides. Cela au moyen de plusieurs méthodes de caractérisation ; l'étude par FTIR de l'adsorption de pyridine et des échanges avec D_2O , la calorimétrie de l'adsorption de NH_3 et l'XPS. Les résultats obtenus ont montré que la détérioration de l'acidité de Bronsted de l'OG n'a lieu que lorsque le traitement thermique conduit à une décarboxylation de l'OG à une température supérieure à 150 °C sous vide. Nos résultats consolident notre hypothèse selon laquelle la présence de protons « libres » dans la structure de l'oxyde de graphène est à l'origine de son acidité forte. En catalyse, l'oxyde de graphène a montré son efficacité pour convertir le fructose dans le méthanol en lévulinate de méthyle.

Les catalyseurs à base d'OG supporté sur le graphite ont conservé les propriétés acides et catalytiques de l'OG en présentant l'avantage d'être moins électrostatique.

Mots clés : Oxyde de graphène, oxyde de graphène supporté, acidité de l'oxyde de graphène, déshydratation de fructose, lévulinate de méthyle.

Abstract

This thesis presents an in-depth characterization of the chemistry of graphene oxide (GO) by different physico-chemical methods to better understand the origin of its acidic properties and a comparative study of its catalytic activity with 12-tungstophosphoric acid, $H_3PW_{12}O_{40}$ for converting fructose to HMF and its derivatives in aqueous or alcoholic media. In addition, the influence of supporting GO on a carbon support, graphite and activated carbon, on its acidic and catalytic properties is investigated.

GO has been prepared on a 1 liter scale by the modified Hummers method and then freeze dried. Textural and structural characterizations confirmed the reproducibility of the synthesis. Further characterizations have been carried out with the aim to understand the influence of thermal vacuum treatments on the oxygenated groups of GO and on its acidic properties. This was done using several characterization methods among them FTIR of pyridine adsorption and D_2O exchanges, NH_3 adsorption monitored by calorimetry and XPS. The results showed that the decay of the Brønsted acidity of GO takes place only when the thermal treatment leads to a decarboxylation of GO at a temperature higher than $150^\circ C$ under vacuum. Our results consolidate our hypothesis that the presence of "free" protons in the structure of graphene oxide would be at the origin of its strong acidity. In catalysis, GO has been shown to be effective in converting fructose in methanol into methyl levulinate.

GO catalysts supported on graphite have retained the acidic and catalytic properties of GO with the benefit of being less electrostatic as an advantage.

Key words: Graphene oxide, supported graphene oxide, acidity of graphene oxide, dehydration of fructose, methyl levulinate.

Liste des abréviations

OG : Oxyde de Graphène

G : Graphite

CA : Charbon actif

HPW : l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$

HMF : hydroxyméthylfurfural

MMF : 5-(méthoxyméthyl) -2-furaldéhyde

DMMF : 2-(diméthoxyméthyl)-5-(méthoxyméthyl)furan

ML : lévulinate de méthyle

RMN : résonance magnétique nucléaire

MEB : microscopie électronique à balayage

ESEM : Microscopie électronique à balayage-mode environnemental (ESEM)

BET : Brunauer-Emmett-Teller

XPS : rayons Spectroscopie de photoélectrons X

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATG-SM : Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse

IR-TF / FTIR : Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

HPLC : chromatographie liquide à haute performance

GC : la chromatographie en phase gazeuse

GC-MS : Chromatographie Gazeuse couplée de la Spectroscopie de Masse

DRX : Diffractions des rayons X

Table des matières

| | |
|--|-----|
| Résumé..... | i |
| Abstract | ii |
| Liste des abréviations | iii |
| Introduction | 1 |
| Chapitre 1 : État de l'art | 4 |
| A. L'Oxyde de Graphène (OG)..... | 5 |
| 1. Méthodologie de la synthèse de l'OG | 5 |
| 2. Structure de l'OG | 9 |
| 3. Acidité de l'OG : origine selon la littérature | 15 |
| 4. Applications de l'OG en catalyse | 16 |
| B. Valorisation de la biomasse..... | 19 |
| 1. La bioraffinerie..... | 19 |
| 2. Composition de la biomasse lignocellulosique | 21 |
| 3. Conversion de la biomasse lignocellulosique en HMF et ses dérivés | 22 |
| Chapitre 2 : Partie Expérimentale..... | 34 |
| A. Les matières premières utilisées | 35 |
| B. Caractérisation des catalyseurs..... | 35 |
| 1. Caractérisations physico-chimiques | 35 |
| 2. Caractérisations des propriétés acides | 39 |
| C. Tests catalytiques..... | 41 |
| 1. Appareillage | 41 |
| 2. Protocole expérimental..... | 42 |
| 3. Identification et quantification des produits de réaction..... | 43 |
| Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de l'Oxyde de Graphène | 45 |
| A. Synthèse de l'Oxyde de Graphène (OG)..... | 46 |
| B. Caractérisations physico-chimiques de l'oxyde de graphène (OG)..... | 50 |
| 1. Structure | 50 |
| 2. Composition et nature des groupements fonctionnels | 52 |
| 3. Texture et morphologie | 54 |
| 4. Influence de la température sur les groupements fonctionnels de l'OG..... | 59 |

| | |
|--|-----|
| C. Conclusion..... | 77 |
| Chapitre 4 : Etude de l'origine de l'acidité de l'oxyde de graphène..... | 78 |
| A. Adsorption d'ammoniac suivie par gravimétrie..... | 79 |
| B. Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie..... | 80 |
| C. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)..... | 84 |
| i. Adsorption de pyridine (Py) suivie par IR-TF..... | 84 |
| ii. Echange avec l'oxyde de deutérium (D ₂ O) suivie par IR-TF..... | 85 |
| D. Conclusion..... | 88 |
| Chapitre 5 : Etude de l'activité catalytique de l'oxyde du graphène dans la conversion du fructose. .. | 90 |
| A. Conversion du fructose dans l'eau..... | 91 |
| B. Conversion du fructose dans le méthanol..... | 95 |
| 1. Réaction à 100°C..... | 96 |
| 2. Réaction à 120°C..... | 98 |
| 3. Réaction à 140°C et 160°C..... | 100 |
| C. Conclusion..... | 104 |
| Chapitre 6 : Synthèse, caractérisations et étude de l'activité catalytique des catalyseurs supportés à base d'Oxyde de Graphène..... | 105 |
| A. Synthèse des catalyseurs supportés à base d'oxyde de graphène..... | 106 |
| B. Caractérisations de catalyseurs supportés à base d'oxyde de graphène..... | 108 |
| 1. Caractérisations physico-chimiques..... | 108 |
| 2. Caractérisations des propriétés acides étudiées par calorimétrie..... | 118 |
| C. Propriétés catalytiques des catalyseurs supportés à base d'oxyde de graphène..... | 123 |
| D. Conclusion..... | 127 |
| Conclusion générale..... | 129 |

Introduction

Avec la raréfaction des ressources fossiles, le prix du pétrole qui fluctue et les problèmes du réchauffement climatique associés à notre consommation de combustibles fossiles, les chercheurs sont désireux de trouver des substituts.

Dans ce contexte, la production de composés furaniques, en particulier le 5-hydroxyméthyl furfural (HMF), à partir de la déshydratation de carbohydrates issus de la biomasse lignocellulosique, renouvelable et abondante, est considérée comme une des voies à fort potentiel puisque l'HMF peut conduire à une variété de dérivés furaniques, autant d'alternatives prometteuses aux produits dérivés du pétrole.

De nombreux facteurs ont une forte influence sur le rendement en HMF et ses dérivés lors de la déshydratation de carbohydrates. Par rapport aux nombreuses matières premières possibles, la production de HMF à partir de fructose est facilitée en raison du fait que la structure fructofuranoïque est plus réactive à la déshydratation. Par conséquent, le fructose est souvent choisi comme substrat modèle pour évaluer les performances des systèmes catalytiques pour l'obtention de l'HMF.

Par ailleurs, l'oxyde de graphène fait l'objet d'un intérêt croissant en tant que catalyseur acide solide pour convertir la biomasse. Bien qu'il existe de nombreux travaux dans la littérature pour corréler ses performances catalytiques remarquables à sa capacité à adsorber les sucres, l'origine de son acidité reste controversée.

Dans ce manuscrit de thèse, nous présenterons une étude approfondie de l'origine de l'acidité de l'OG préparé par la méthode Hummers modifiée. Cela a été conduit par différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques comme l'étude par FTIR de l'adsorption de pyridine et des échanges avec D₂O, la calorimétrie de l'adsorption de NH₃ et l'XPS. Ses performances catalytiques ont été étudiées dans la réaction modèle de conversion du fructose en HMF et ses dérivés en milieux aqueux ou alcoolique. De plus, l'influence de la nature d'un support carboné (le graphite et le charbon actif) pour supporter l'OG, sur ses propriétés acides et catalytiques, est étudiée.

Ce manuscrit de thèse sera divisé en 6 chapitres :

Chapitre 1 : Etat de l'art.

Ce chapitre présente une étude bibliographique détaillée comportant une première partie dédiée à l'oxyde de graphène et une deuxième partie consacrée à la valorisation de la biomasse.

Chapitre 2 : Partie Expérimentale.

Ce chapitre présente l'ensemble des matières premières utilisées lors des synthèses et des réactions catalytiques. En plus, il décrit les techniques de caractérisations des catalyseurs synthétisés. Une dernière partie est dédiée aux protocoles, aux dispositifs expérimentaux et aux différentes techniques analytiques des milieux réactionnels.

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de l'oxyde de graphène.

Ce chapitre présente la méthode de synthèse, à l'échelle du litre, de l'oxyde de graphène préparé selon la méthode de Hummers modifiée. Ensuite, les caractérisations physicochimiques réalisées sont présentées afin de mieux comprendre la structure de l'OG et l'influence des prétraitements thermiques sur ses groupes oxygénés.

Chapitre 4 : Etude de l'origine de l'acidité de l'oxyde de graphène.

Ce chapitre tente d'élucider l'origine de l'acidité forte de l'oxyde de graphène à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisations dont l'étude par FTIR de l'adsorption de pyridine et des échanges avec D₂O, la calorimétrie d'adsorption de NH₃ et l'XPS.

Chapitre 5 : Etude de l'activité catalytique de l'oxyde de graphène dans la conversion du fructose.

Ce chapitre porte sur l'étude des performances catalytiques de l'OG dans la réaction de conversion de fructose en HMF et ses dérivés, dans l'eau et le méthanol. Il présente une comparaison de l'activité catalytique de l'oxyde de graphène et de l'hétéropolyacide H₃PW₁₂O₄₀, matériau catalytique de référence.

Chapitre 6 : Synthèse, caractérisations et étude de l'activité catalytique des catalyseurs à base de l'Oxyde de Graphène.

Ce chapitre étudie l'influence de la nature d'un support carboné (le graphite et le charbon actif) pour supporter l'OG, sur ses propriétés acides et catalytiques.

Chapitre 1 : État de l'art

Ce chapitre présente une étude bibliographique comportant deux parties. La première partie est consacrée à la synthèse, la structure, l'origine de l'acidité et l'application en catalyse de l'oxyde du graphène. La deuxième partie, plus générale, rapporte l'importance de la valorisation de la biomasse en partant du concept de la bioraffinerie et de ses avantages suivis d'un bref résumé de la composition de la biomasse cellulosique. L'intérêt, la valorisation et les méthodes de production de l'hydroxyméthylfurfural (HMF) et ses dérivés à partir de la biomasse seront décrits. En plus, le choix du fructose comme substrat et du méthanol comme solvant sera expliqué pour la réalisation de cette étude de thèse.

A. L'Oxyde de Graphène (OG)

1. Méthodologie de la synthèse de l'OG

L'Histoire de la synthèse de l'oxyde de graphène débutait il y a 161 ans dans le laboratoire du chimiste britannique Benjamin Collins Brodie.

Lors d'une de ses réactions concernant l'étude de la réactivité du graphite afin d'étudier sa structure, Brodie a ajouté du chlorate de potassium (KClO_3) à une suspension de graphite dans de l'acide nitrique fumant (HNO_3).^[1] L'analyse faite sur le matériau obtenu montre qu'il a une masse plus grande et qu'il se compose de carbone, d'hydrogène, et d'oxygène. Après 4 traitements d'oxydation, la teneur en oxygène dans le matériau atteint un seuil maximum. La composition C: H: O de l'oxyde de graphite déterminée était : $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.8}\text{O}_1$. En plus, Brodie a découvert que le matériau était dispersable dans l'eau pure ou basique, mais pas dans des milieux acides d'où il l'a référencé « acide graphique ».

Près de 40 ans après la découverte de Brodie, le chimiste allemand L. Staudenmaier a cherché à améliorer le processus de synthèse afin d'éviter les dangers liés à l'exothermicité de la synthèse.^[2] Il a changé la méthode d'ajout du chlorate de potassium en l'ajoutant par petites doses tout au long de la réaction contrairement à la méthode de Brodie. Aussi, il a additionné de l'acide sulfurique pour garder le milieu très acide. Le matériau obtenu avait des propriétés très similaires à celles obtenues par la méthode de Brodie avec un ratio C : O proche de 2.

Les deux méthodes de synthèse de Brodie et Staudenmaier avaient en commun l'utilisation de HNO_3 et KClO_3 comme agents oxydants. L'acide nitrique possède une forte capacité à réagir avec des surfaces carbonées aromatiques tels que les nanotubes de carbone.^[3,4] Cette réaction s'accompagne de la libération des gaz toxiques : le dioxyde d'azote NO_2 et le dimère du monoxyde d'azote, N_2O_2 (vapeurs jaunâtres). Le chlorate de potassium KClO_3 est une source d'oxygène moléculaire qui réagit comme espèce active.^[5]

Près de 60 ans après Staudenmaier, Hummers et Offeman ont développé une méthode d'oxydation alternative qui permet d'éviter les dégagements gazeux toxiques du dioxyde d'azote (NO_2) et du dimère du monoxyde d'azote (N_2O_2).^[6] Cette méthode utilise du

permanganate de potassium (KMnO_4) et de l'acide sulfurique (H_2SO_4) en présence d'une petite quantité de nitrate de sodium (NaNO_3).

Dans cette méthode, l'espèce chimique active est Mn_2O_7 résultant de la réaction entre le KMnO_4 et le H_2SO_4 (Eq.1). Cette espèce est très instable si elle est chauffée à plus de 55°C , il est nécessaire donc de la neutraliser.^[5, 7, 8]

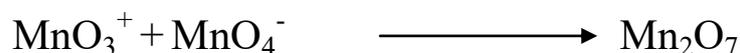


Schéma 1 : Formation de l'heptoxyde de dimanganèse (Mn_2O_7) à partir de KMnO_4 en présence d'acide fort

Mn_2O_7 peut oxyder sélectivement les doubles liaisons de systèmes aromatiques.^[5,9] Cette caractéristique du Mn_2O_7 donne des informations sur la nature des fonctions oxygénées retrouvées dans la structure de l'oxyde de graphène et sur le mécanisme d'oxydation impliqué dans leur transformation.

En 2004, afin de synthétiser l'oxyde de graphène avec peu de feuillets, les chercheurs ont augmenté la quantité de KMnO_4 utilisé. Cette méthode a été nommée « méthode de Hummers modifiée ».^[9]

Lors de recherches plus récentes en 2010, la chercheuse Daniela C. Marcano a éliminé l'utilisation de NaNO_3 de la procédure et l'a substitué par l'acide phosphorique.^[10] En plus d'avoir des effets moins toxiques, cette méthode permet de contrôler le niveau d'oxydation de l'oxyde de graphène en faisant varier l'excès de KMnO_4 et la durée de la réaction.

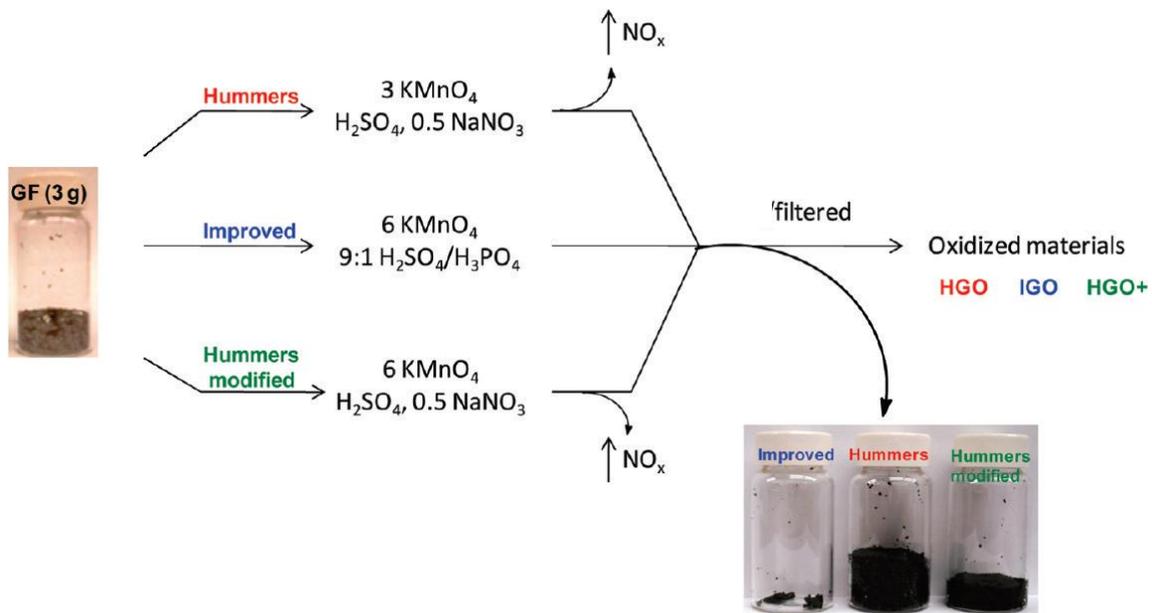


Figure 1 : Différentes méthodes de synthèse d'oxyde de graphène ^[10]

Un bref résumé des différentes méthodes d'oxydation du graphite est proposé dans le Tableau 1.

| | Année | Précurseur | Réactifs | Produit |
|-------------------------|-------------|-----------------|---|--------------------------|
| Brodie | 1859 | Graphite | - KClO_3 - HNO_3 | Oxyde de Graphite |
| Staudenmaier | 1898 | Graphite | - KClO_3 - HNO_3 - H_2SO_4 | Oxyde de Graphite |
| Hummers | 1958 | Graphite | - KMnO_4 - NaNO_3 - H_2SO_4 | Oxyde de Graphite |
| Hummers modifiée | 2004 | Graphite | - KMnO_4 - NaNO_3 - H_2SO_4 | Oxyde de Graphite |
| Marcano | 2010 | Graphite | - KMnO_4 - H_3PO_4 - H_2SO_4 | Oxyde de Graphite |

Tableau 1 : Différentes méthodes d'oxydation du graphite

L'oxyde de graphite obtenu est généralement composé de plusieurs couches. Lors de l'exfoliation, ces différentes couches doivent être séparées afin d'obtenir des monocouches (ou quelques couches) d'oxyde de graphène. L'exfoliation peut se faire de plusieurs méthodes.

La méthode la plus utilisée est la sonication du graphite oxydé dans un solvant. Cette méthode peut avoir lieu dans un milieu aqueux favorisée par la présence des groupes oxygénés ou organique par fonctionnalisation covalente^[11] ou non covalente.^[12]

La taille des feuillets exfoliés obtenu par sonication est faible. D'autres chercheurs ont essayé récemment d'utiliser des méthodes plus douces pour exfolier le graphite oxydé. Une de ces méthodes était l'agitation mécanique de la suspension. Cette méthode permet de mieux conserver les dimensions des feuillets. La vitesse de l'agitation a une influence sur la taille des feuillets de l'OG.^[13]

Ensuite, le matériau est séparé par centrifugation à vitesse élevée.

Une autre méthode d'exfoliation du graphite oxydé est l'exfoliation thermique. Le chauffage induit la décomposition des groupements oxygénés et la production de gaz. Cela augmenterait la pression entre les feuillets. Cette pression doit être plus forte que les interactions de Van Der Waals. La haute température induit aussi la réduction des feuillets de l'OG. Donc, l'exfoliation thermique ne permet pas d'exfolier le graphite oxydé en OG mais en « oxyde de graphène réduit » (OGr).^[14]

Concernant le matériau obtenu par les différentes méthodes de synthèse, ses caractéristiques dépendent de la nature de l'oxydant utilisé lors de la réaction, la cinétique de la réaction d'oxydation du graphite et la taille des particules de graphite utilisé. Des recherches ont montré que pour obtenir des feuillets de grande surface, il faut utiliser du graphite ayant une taille de particules plus grande que 100 μm .^[15]

En plus, des études ont montré que cela dépend de la source de graphite utilisé. La méthode d'oxydation par KMnO_4 et H_2SO_4 , étant flexible, permet d'utiliser plusieurs sources de carbone afin de synthétiser l'oxyde de graphène : graphite naturel, graphite expansé^[16]. En plus, en 2009, le chercheur Kosynkin a réussi avec ses collaborateurs à « dézipper »

longitudinalement les nanotubes de carbone pour obtenir des nanorubans d'oxyde de graphène.^[17]

Donc du fait du nombre de paramètres influents lors de la synthèse, il est considéré difficile d'obtenir de l'OG homogène via les méthodes d'oxydations mentionnées. En effet, l'OG obtenu par les méthodes de Brodie, Staudenmaier, Hummers ou Marcano peuvent présenter une forme irrégulière des feuillets, la présence de multicouches de type graphitique, des trous dans la structure (carbone vacant) suite à la libération de CO et CO₂ et la présence d'impuretés intercalées dans la structure provenant des réactifs (S, N, Cl).

2. Structure de l'OG

La structure de l'OG est le sujet d'un débat continu ces dernières années. Malgré les nombreuses structures suggérées par les chercheurs, il est toujours difficile de savoir laquelle est la structure précise de l'OG.

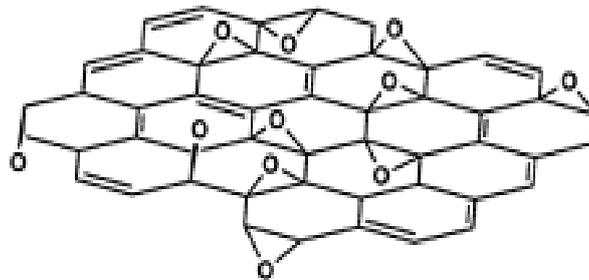
Cette difficulté peut avoir plusieurs raisons. ^[5]

- La variabilité et la complexité du matériau
- Sa composition atomique non stœchiométrique
- La tendance de l'OG à absorber l'humidité de l'air d'où une fraction résiduelle d'eau dans sa structure qui affecte la précision des analyses en surestimant la composition de l'OG en hydrogène et oxygène.

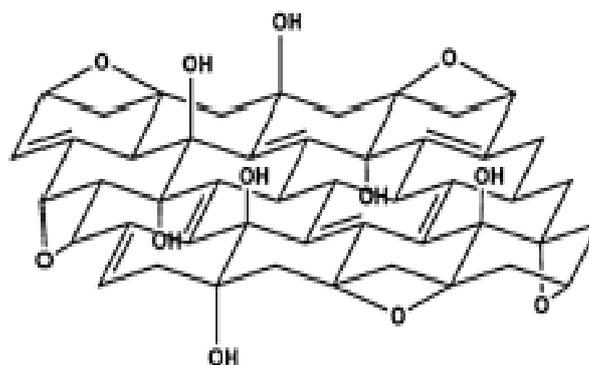
Les modèles structuraux développés les plus connus pour expliquer la nature de l'OG sont les modèles de Hofmann^[18], de Ruess^[19], de Scholz et Boehm^[20], de Nakajima et Matsuo^[21], de Lerf et Klinowski^[22] et de Dékány^[23].

Le premier modèle suggéré de la structure de l'OG date de 1940. Démarrant de l'idée que le réseau de carbone dans la structure de l'OG était régulier et composé d'unités discrètes se répétant, les chercheurs Hofmann et Holst ont tenté d'expliquer que la structure de l'OG consiste en un feuillet de graphène fonctionnalisé de part et d'autre par des groupements époxydes (1,2-éther) distribués aléatoirement sur le plan basal parallèle à l'axe horizontal de l'OG (Figure 2.a).^[18]

En 1946, le chercheur Ruess a proposé que la structure de carbone était composée d'unités répétitives de type cyclohexane d'hybridation sp^3 .^[19] Le modèle incluait la présence de fonctions éther en position 1,3 uniquement sur le cyclohexane ainsi que des groupements hydroxyle en position 4 formant une structure régulière aux unités répétitives (Figure 2.b).^[24]



(a)



(b)

Figure 2 : Différents modèles structuraux proposés pour l'OG : (a) Modèle d'Hofmann, (b) Modèle de Ruess.^[5,23]

En 1969, Scholz et Boehm ont proposé que la structure de l'OG est composée uniquement de fonctions cétone (C=O) et de groupements hydroxyle (-OH). La structure proposée ne contient pas des fonctions époxyde (Figure 3.a).[20]

En 1994, Nakajima-Matsuo ont gardé l'hypothèse de l'absence des groupements époxyde et ont suggéré que deux couches d'oxyde de graphène étaient liées ensemble par des liens covalents de type C-C d'hybridation sp^3 perpendiculaires à la surface de la bicouche de l'OG.^[21] (Figure 3.b)

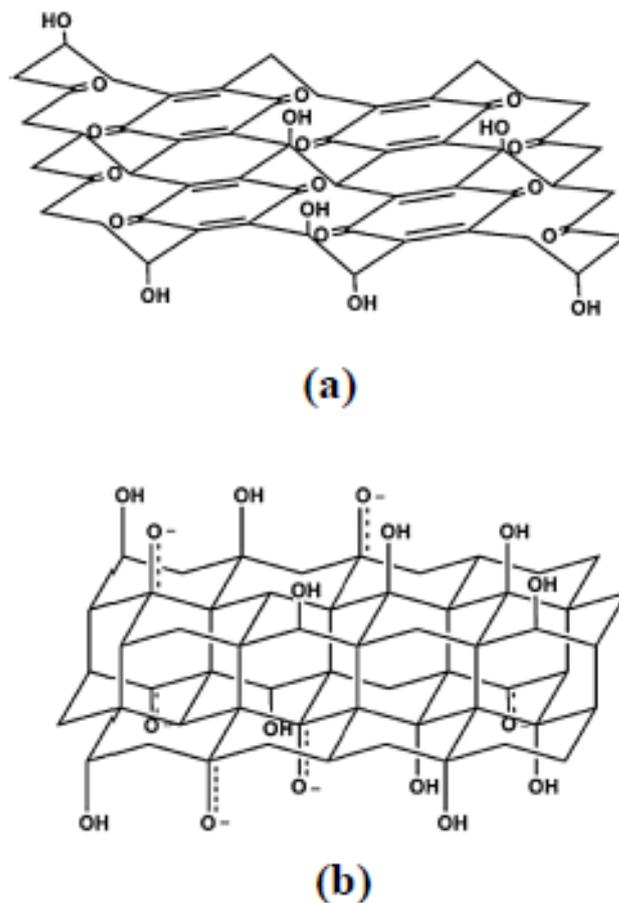
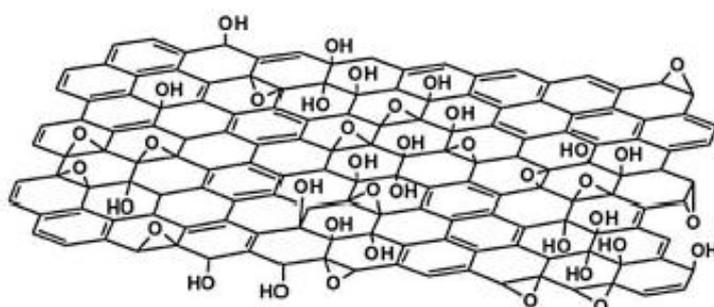


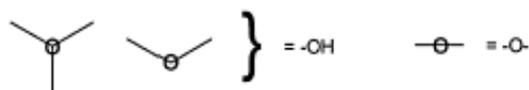
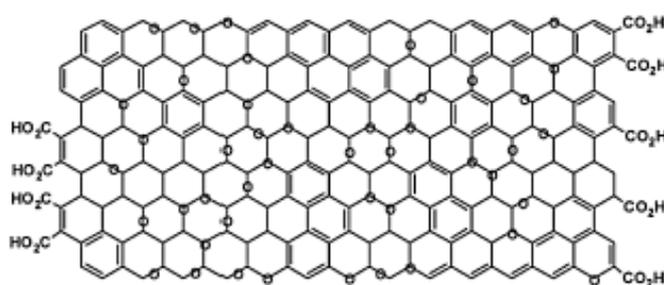
Figure 3 : Différents modèles structuraux proposés pour l'OG : (a) Modèle de Scholz-Boehm, (b) Modèle de Nakajima-Matsuo. ^[523]

En 1998, les chercheurs Lerf et Klinowski ont établi une structure qui rejette l'idée considérant l'OG comme des unités répétitives. Ils ont considéré que la structure de l'OG est amorphe et non stœchiométrique.^[22]

Au début des études par résonance magnétique nucléaire à l'état solide du ^{13}C et du ^1H , la structure proposée était une structure de carbone d'hybridation sp^3 dans laquelle se trouvent des noyaux aromatiques distribués en alternance d'une façon non uniforme avec des motifs cyclohexane fonctionnalisés par des groupes époxyde (1,2-éthers) et des groupements hydroxyle (-OH) sur la surface et les bordures de l'OG.^[25] (Figure 4.a). Des études supplémentaires par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont aidé à identifier la présence des fonctions acide carboxylique et cétone peu nombreuses au niveau des bordures de l'OG.^[22,26] (Figure 4.b) Cela a été proposé ensuite en 2008 par le chercheur Wei Cai et ses collaborateurs qui ont utilisé la RMN de corrélation 2D sur un échantillon d'OG enrichi au ^{13}C .^[27]



(a)



(b)

Figure 4 : Différents modèles de structures proposées par Lerf-Klinowski pour l'OG : (a) sans fonction acide carboxylique ^{[5], [25]} et (b) avec des fonctions acide carboxylique sur le bord des feuillets. ^[5:22]

En 2006, le chercheur Dékány a proposé un modèle dans lequel se retrouvaient deux sortes de régions : l'une constituée de chaises de type cyclohexane accolées les unes avec les autres et des hexagones plans renfermant des doubles liaisons C=C. Aussi, ces auteurs ont suggéré la présence de groupements hydroxyle (-OH), d'éther, cétone (C=O), quinone et phénoliques pour expliquer la nature des groupements oxygénés sur la structure de l'OG. ^[23](Figure 5)

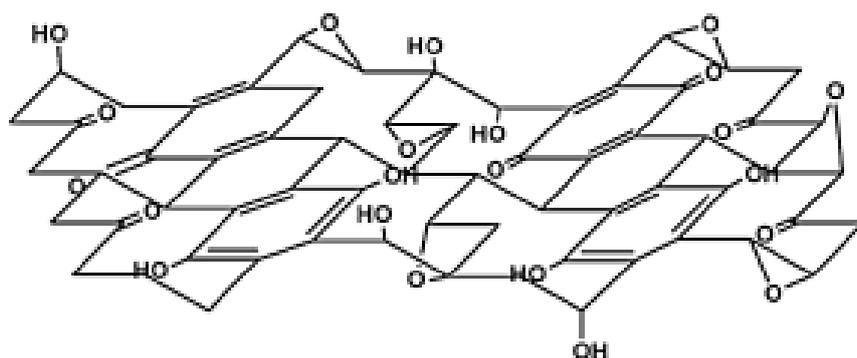


Figure 5 : Modèle structural proposé pour l'OG par Dékány ^[5:23]

En 2009, le chercheur Gao et ses collaborateurs ont montré la présence de fonctions hydroxylactone sur la structure de l'OG (Figure 6). ^[28]

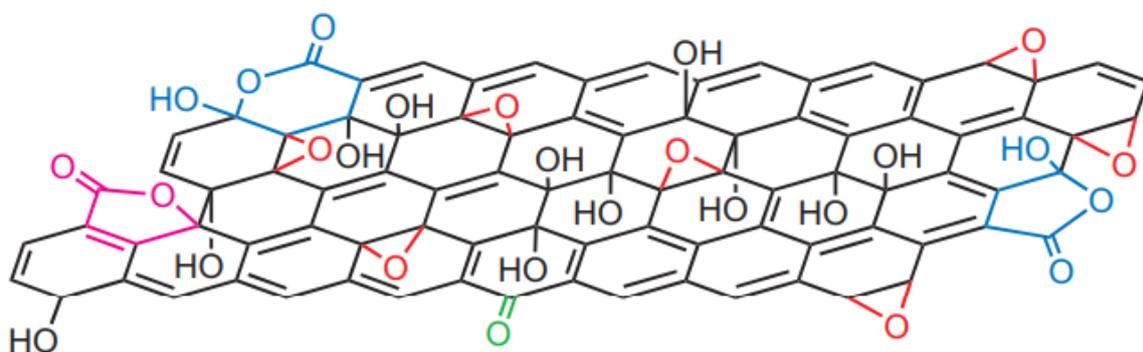


Figure 6 : Structure de l'oxyde de graphène mettant en avant la présence de fonctions lactones (bleues), ester (rose); hydroxyles (noires), époxydes (rouges) et cétone (verte). ^[28]

En 2012, Dimiev et al ont réétudié la structure via un titrage acide et ont proposé un nouveau mode structurel dynamique (DSM). Contrairement aux modèles proposés précédemment, le DSM considère l'OG comme un système, modifiant constamment sa structure chimique en raison de son interaction avec l'eau.^[29]

Parmi les nombreux modèles suggérés pour la structure de l'OG de 1940 à nos jours, celui de Lerf-Klinowski demeure le plus répandu.

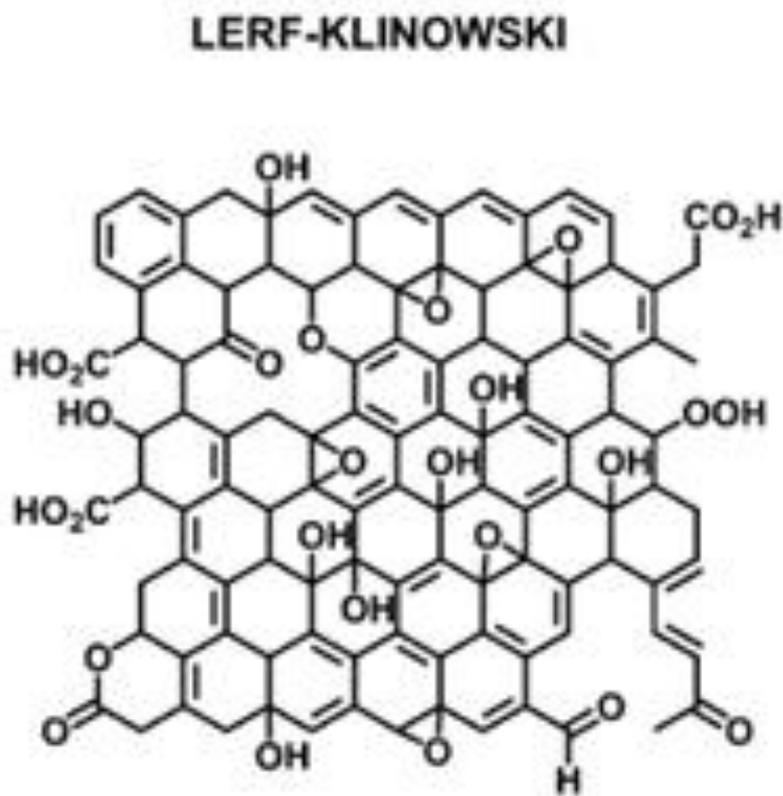


Figure 7 : Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski

3. Acidité de l'OG : origine selon la littérature

Plusieurs études ont été réalisées pour essayer de comprendre l'origine de l'acidité de l'oxyde de graphène. Les modèles structuraux existants de l'oxyde de graphène (OG) se contredisent et ne peuvent pas expliquer adéquatement l'acidité de sa dispersion aqueuse.

Pour le modèle structural le plus répandu, les chercheurs Lerf et Klinowski suggèrent que l'acidité de l'OG est reliée aux protons provenant des groupes C-OH et de l'eau existant dans l'OG.^[22] D'autres chercheurs ont considéré que les groupes SO₃H étaient les sites actifs dominants avec les groupes carboxyliques qui faciliteraient l'adsorption de réactifs sur le catalyseur^[43].

Dans le modèle récent DSM, l'acidité de l'OG a été reliée à une double couche électrique, formée à l'interface de l'OG dans une dispersion aqueuse d'OG. Selon différentes caractérisations de l'OG, le chercheur J.M. Tour et ses collaborateurs ont remarqué qu'une exposition prolongée à l'eau dégrade progressivement les feuillets d'OG. Ils suggèrent en particulier que l'OG ne contient pas de groupes fonctionnels acides préexistants, mais les génère progressivement par interaction avec l'eau.^[29]

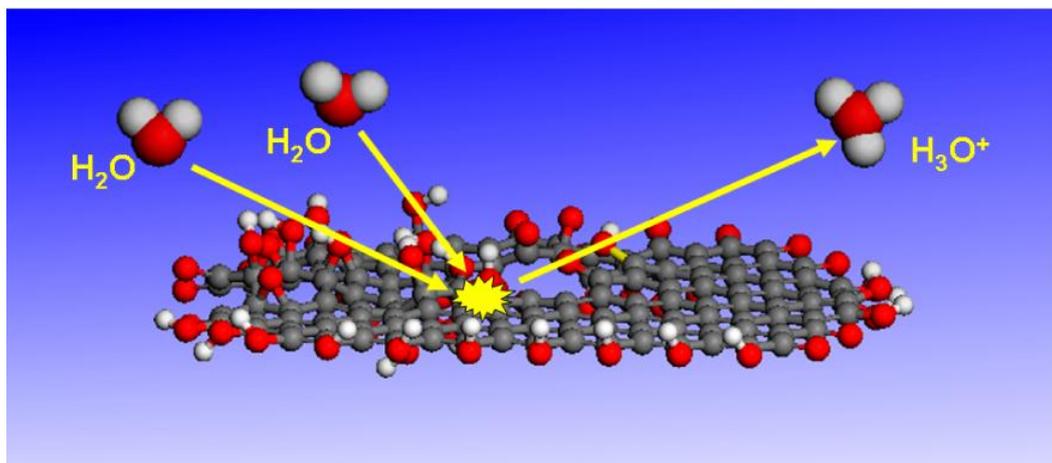


Figure 8 : Illustration de phénomène d'élaboration de H⁺ selon la modèle DSM ^[29]

Lors d'études plus récentes dans notre laboratoire en 2015, il a été montré par calorimétrie que l'oxyde de graphène à l'état solide a une force acide très élevée caractérisée par une chaleur d'adsorption d'ammoniac pouvant atteindre 200 kJ.mol^{-1} .^[30] Cette valeur était mesurée uniquement sur les matériaux considérés comme « superacides » tels que l'acide 12-tungstophosphorique. A l'image de l'origine de l'acidité des hétéropolyacides, il a été proposé que l'acidité de l'oxyde de graphène pourrait être attribuée à la présence de « protons libres » expliquée par la délocalisation des charges négatives de leurs contre-anions dans les feuillets de graphène.^[30]

4. Applications de l'OG en catalyse

Grâce à son coût relativement bas, à sa résistance mécanique élevée et à ses propriétés optique et électronique, l'OG a été largement exploré pour des applications variées, en catalyse, comme capteur, supercondensateurs, pour la purification de l'eau, pour le stockage d'hydrogène et blindage magnétique.^[31]

Dans le domaine de la catalyse, l'OG est utilisé surtout en tant qu'alternative aux catalyseurs acides ou d'oxydation conventionnels et le graphène comme support de phases actives.

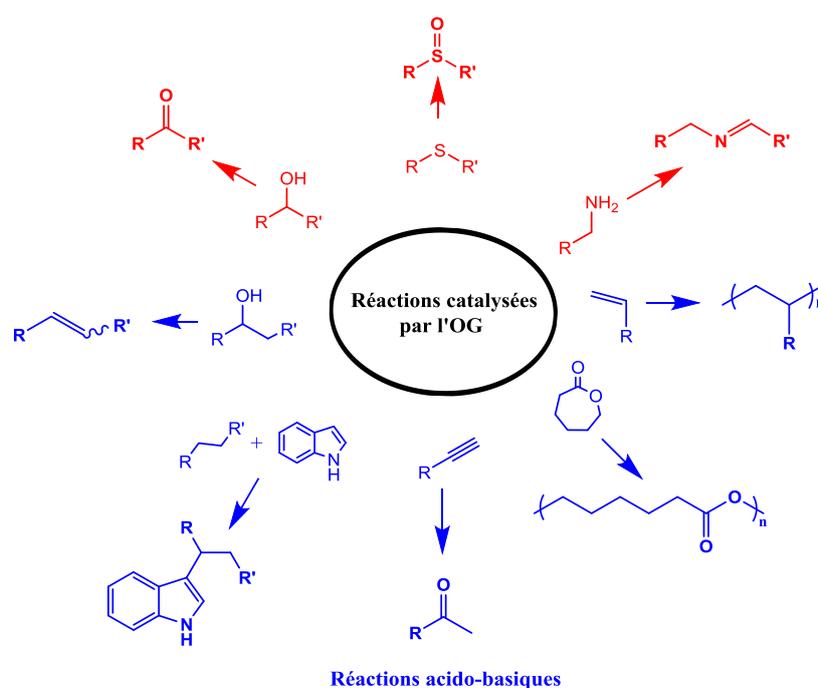


Figure 9 : Exemples de transformations diverses catalysées par l'OG.^[32]

Depuis 1962, il a été reconnu que l'OG possède des « propriétés oxydantes plutôt fortes ». Les premières applications dans des réactions d'oxydation ont été décrites par Bielawski et coll.^[33], dans lesquels divers alcools étaient oxydés en leurs aldéhydes ou leurs cétones correspondantes avec de bons rendements. Depuis lors, l'OG est de plus en plus considéré comme un catalyseur exceptionnel dans une large gamme de réactions d'oxydation, telles que l'oxydation benzylique de la liaison C – H^[34], l'époxydation du styrène^[35], le couplage oxydant d'amines^[36] en imines et l'oxydation aérobie des hydrocarbures^[37].

En plus, la nature acide de l'OG lui permet de se comporter comme un catalyseur acide solide lors d'estérification^[38], d'éthérisation^[39], de déshydratation^[40], d'acétalisation^[41], de réactions de Friedel – Crafts^[42] et d'alcoolyse^[43].

| Réactif | Type de réaction | Produit | Rendement (%) | Référence |
|------------------------|------------------|------------------|---------------|-----------|
| Cellulose | Hydrolyse | Glucose | 50 | [44, 45] |
| Cellobiose | Hydrolyse | Glucose | 31 | [46] |
| Xylose | Déshydratation | Furfural | 53 | [40] |
| Alcool Furfurylique | Alcoolyse | Ethyl levulinate | 95 | [43] |
| Acide levulinique | estérification | Ethyl levulinate | 99 | [43] |

Tableau 2 : Exemples des réactions catalytiques réalisées avec l'OG comme catalyseur

Les performances catalytiques de l'OG ont été expliquées par l'effet synergique entre la structure en feuillets et sa richesse en groupements hydroxyles / carboxyliques.^[44] En plus, la présence de fonctions époxyde, cétone, lactone conférerait à l'OG un pouvoir oxydant.

Plusieurs mécanismes ont été suggérés comme ceux intégrant le rôle catalytique de l'OG et l'assistance des groupes fonctionnels.^[47] Ces mécanismes d'assistance incluent :

a. L'autoassemblage à la surface de l'OG

Récemment, G. Shi et coll. ont effectué la réaction de carbonisation des protéines d'œuf avec l'OG comme catalyseur. Les protéines d'œuf se sont auto-assemblées à la surface des feuillets de l'OG en raison de leurs fortes interactions, tandis que les impuretés ont été dissoutes dans la solution résiduelle.^[48] H.Wang et coll. ont utilisé l'OG comme carbo-catalyseur pour l'éthérification sélective du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) en 5-oxy (bis-méthylène)-2-furaldehyde (OBMF) avec un rendement élevé (86%).^[39] L'activité catalytique de l'OG après recyclage a légèrement diminué après le cinquième cycle expliqué par la perte de fonctions oxygénées ce qui a généré moins de sites actifs, révélant l'importance des groupes fonctionnels de l'OG. G.D. Yadav et ses collègues ont d'abord préparé un monolithe d'OG par carbonisation d'un dérivé de la biomasse en présence d'une petite quantité d'OG, puis ils l'ont fonctionnalisé avec des groupes chlorosulfoniques. Ce catalyseur a montré une activité dans les réactions d'estérification.^[49]

b. Formation de liaisons hydrogène fortes entre le substrat et l'OG

K. Prasad et coll. ont signalé la formation d'une association entre l'OG, les sucres simples et du chlorure de choline dans le lactate d'éthyle comme solvant pour la production de HMF. Dans ce processus, le solvant a été recyclé et réutilisé après récupération des produits, une approche importante du point de vue de la chimie verte.^[50] Il a été constaté que la liaison entre le sucre et les atomes de carbone de l'OG provoquait une gêne stérique, empêchant les interactions $\pi - \pi$ entre les feuilles d'OG. Ces interactions ont probablement également facilité la réaction catalytique.

Y.Zhu et coll. ont réussi à synthétiser du HMF (rendement de 87%) par déshydratation du fructose dans un solvant DMSO à 90% en volume avec l'isopropanol en présence de l'OG (préparé par la méthode Hummers).^[51] Les auteurs ont suggéré qu'en raison d'un petit nombre de groupes sulfoniques et un grand nombre de fonctions oxygénées, l'OG forme de fortes liaisons hydrogène avec le fructose, permettant un effet synergique à l'origine des performances catalytiques élevées.

c. Rôle des défauts induits par les groupes fonctionnels incorporés.

La conversion de la biomasse catalysée par un acide utilise déjà largement des catalyseurs à base d'OG. La condensation d'hydroxyalkylation (HAA) du 2-méthylfurane (2-MF) avec des composés contenant des groupes carbonyle en utilisant un catalyseur acide est une alternative prometteuse aux réactions de couplage C – C pour la production de bases carburants.^[52]

À cet égard, J.C. Gordon ont décrit le couplage C – C du 2-MF avec des aldéhydes et des cétones dérivées de la biomasse via la condensation d'HAA, catalysée par l'OG amélioré (OGa) pour donner, après hydrodeoxygénation, des hydrocarbures C₁₂ – C₂₁ sous forme liquide (rendement 95%).^[53] Ici, l'OG a été synthétisé via la méthode de Tour^[10] par modification de surface de l'OG avec de nouvelles fonctionnalités telles que les groupes époxy, hydroxyle, carbonyle et carboxyle. Ces fonctionnalités sont suggérées comme étant la source de l'acidité de Brønsted et des propriétés hydrophiles du matériau. Les auteurs de ces travaux ont constaté que l'OGa montrait une activité considérablement plus élevée que les zéolithes traditionnelles et les OG commerciaux. L'OGa s'est avéré recyclable et a retrouvé la quasi-totalité de son activité lors de la régénération.

B. Valorisation de la biomasse

Le développement de la valorisation de la biomasse constitue l'une des voies importantes pour maîtriser la consommation de ressources non renouvelables et pour lutter contre le changement climatique, en réduisant les émissions de gaz à effet de serre.

1. La bioraffinerie

Le concept de bioraffinerie peut être défini comme un ensemble de processus durables de transformations de la biomasse en intermédiaires chimiques et en bioénergie. L'objectif est de maximiser la valeur des produits issus de la biomasse, source de carbone renouvelable au contraire du pétrole. En comparant la raffinerie traditionnelle à la bioraffinerie, on remarque qu'elles reposent sur le même modèle. La première convertit le pétrole en carburants, en molécules plateformes pour la pétrochimie et en spécialités chimiques telles que les lubrifiants et les solvants tandis que la deuxième convertit la biomasse en biocarburants, en molécules plateformes et en spécialités chimiques également.^[54]

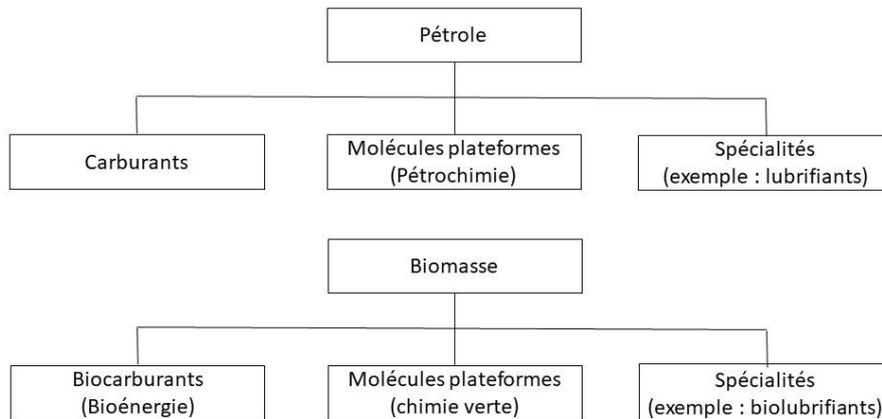


Figure 10 : schéma comparant les produits du raffinage du pétrole avec ceux de la biomasse

On peut distinguer deux catégories de bioraffineries :

- Première génération : cette filière exploite les plantes amylacées (maïs, blé, pomme de terre) et les huiles végétales (issues du colza ou du tournesol) afin de produire essentiellement des agrocarburants (bioéthanol et biodiesel). Le développement de cette filière peut entraîner un détournement direct des cultures, au détriment de l'alimentation humaine, ou un détournement indirect, lorsqu'il s'agit de l'alimentation animale.^[55]
- Seconde génération: Cette filière vise à valoriser l'ensemble des coproduits lignocellulosiques en divers produits (intermédiaires chimiques et biocarburants) en utilisant des procédés propres (verts).^[56] Ces procédés devront intégrer des technologies qui permettent de valoriser l'ensemble des fractions de la biomasse et qui soient énergétiquement autonomes (zéro déchet à énergie positive).^[57]

2. Composition de la biomasse lignocellulosique

La lignocellulose est composée principalement des trois biopolymères :

- La cellulose $(C_6H_{10}O_5)_x$ qui est le principal constituant de la biomasse lignocellulosique, est un polysaccharide qui consiste en une chaîne linéaire d'unités D-glucose liées entre elles par des liaisons β - (1,4) glycosidiques. ^[58]. La cellulose est insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques ^[59]

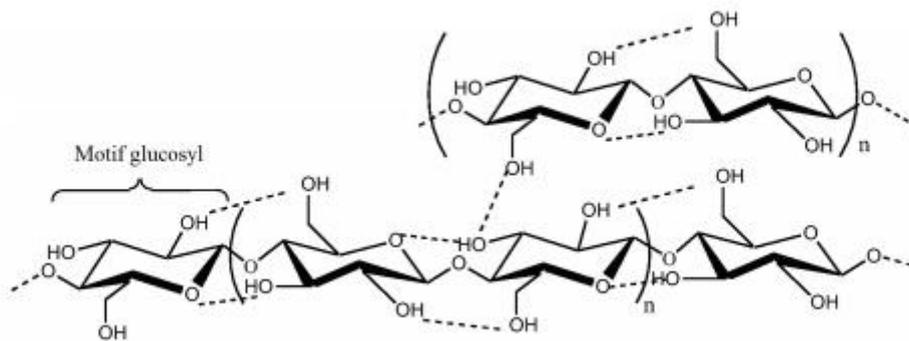


Figure 11 : structure de la cellulose

- Les hémicelluloses $(C_5H_8O_4)_m$ qui sont des biopolymères branchés hétérogènes contenant des pentoses (β -D-xylose, α -L-arabinose), des hexoses (β -D-mannose, β -D-glucose, α -D-galactose) et / ou des acides uroniques (acides α -D-glucuronique, α -D-4-O méthylgalacturonique et α -D-galacturonique). ^[60]

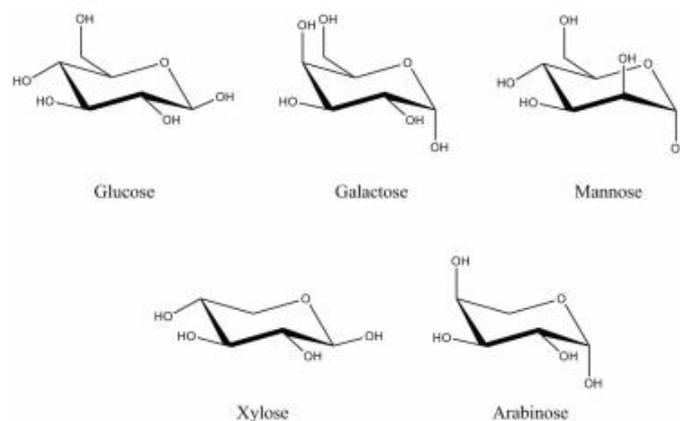


Figure 12 : Structure des pentoses et des hexoses présents dans l'hémicellulose

- La lignine qui est un polymère complexe aromatique composé de motifs phénoliques plus ou moins méthoxylés. Il est plus résistant à la dégradation biologique que la cellulose.^[61]

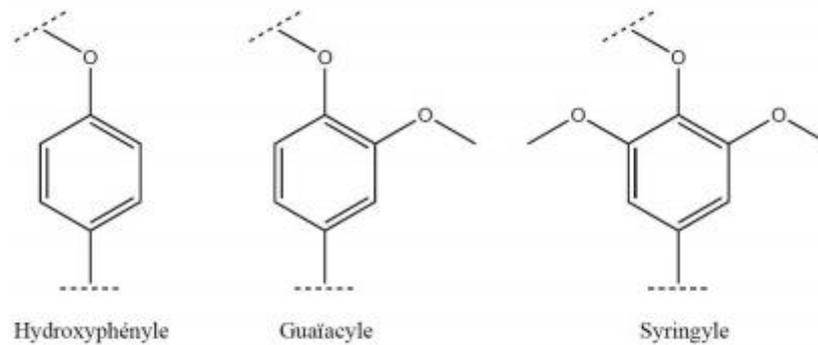


Figure 13 : Motifs phénoliques présents dans la lignine

Ces biopolymères sont liés entre eux pour former un réseau complexe, par sa composition et sa structure, formant un réseau tridimensionnel. La composition chimique et les propriétés de chaque constituant contribuent à définir les propriétés globales de chaque biomasse, ainsi que son domaine de valorisation possible.

3. Conversion de la biomasse lignocellulosique en HMF et ses dérivés

a. Intérêt du HMF et de ses dérivés

L'utilisation de la biomasse lignocellulosique comme matière première pour la production de biocarburants et de produits chimiques réduit non seulement les coûts de production mais aussi les émissions de dioxyde de carbone. Une attention particulière dans la littérature a été accordée à la conversion de la biomasse en 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et ses dérivés ces dernières années.

Le HMF peut être transformé en plusieurs produits, par exemple, l'acide 2,5-furane dicarboxylique, l'éthoxyméthylfurfural, le diméthylfurane et le 2,5- diformylfurane.^[62] Ces produits chimiques donnent accès à divers produits, notamment à des produits pharmaceutiques, des polymères, des résines, des solvants, es fongicides et des biocarburants.^[63]

En particulier, l'HMF sert comme intermédiaire dans la synthèse de l'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA). Ce dernier a été répertorié en 2004 comme l'une des 10 principales molécules plateformes bio-sourcées, pouvant remplacer l'acide téréphtalique d'origine pétrochimique, dans la production des polyesters à base de végétal. [64]

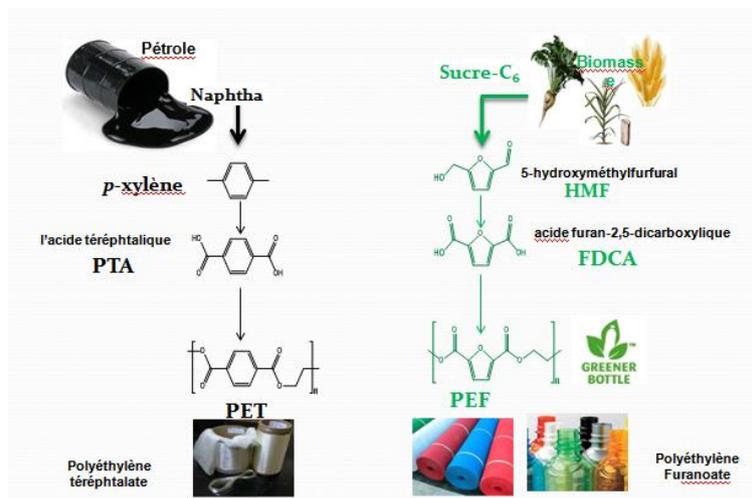


Figure 14 : Schéma illustrant un exemple de la raffinerie de pétrole et un exemple de la raffinerie de la biomasse [65]

L'un des produits dérivés du HMF est l'acide levulinique (AL). Ce dernier en réagissant avec le méthanol produit des esters méthyliques sous l'action de catalyseurs acides. La proportion de ces esters peut atteindre 20% en mélange dans un carburant diesel mixte. [66]

Par ailleurs, les dérivés de l'HMF produits lors de la conversion du 5-HMF en milieu alcoolique, comme le 5-hydroxyméthyl-2-diméthoxyméthyl furane (HDMF), sont des excellents additifs pour le diesel. Cela est dû à leur densité énergétique et de leurs propriétés de mélange. [67]

b. Intérêt du HMF et de ses dérivés

i. Production du 5-HMF en partant de différents substrats.

La conversion de la biomasse cellulosique en 5-HMF implique une série de réactions variant selon le substrat utilisé. En partant de la cellulose trois types de réactions sont nécessaires : l'hydrolyse de la cellulose en glucose, l'isomérisation du glucose en fructose puis la déshydratation du fructose en 5-HMF.



Figure 15 : Schéma représentant les différentes étapes produisant le HMF à partir de la cellulose

Ces trois étapes se réalisent chacune en présence d'un ou plusieurs types de catalyseurs :

- L'hydrolyse de la cellulose nécessite un catalyseur acide de Brønsted ou enzymatique
- L'isomérisation du glucose nécessite un catalyseur basique, un catalyseur acide de Lewis ou un catalyseur enzymatique
- La déshydratation du fructose nécessite un catalyseur acide de Brønsted

L'utilisation de la cellulose comme substrat est donc plus complexe. De fait, la majorité des travaux sur la production du 5-HMF est axée sur la conversion des monosaccharides (glucose, fructose...).

Même si le fructose est plus cher et moins accessible que le glucose, la plupart des études se focalisent sur l'utilisation du fructose comme substrat puisque la réaction de conversion du fructose nécessite une seule étape de déshydratation. En plus, des études ont montré que la réaction de production du 5-HMF partant du fructose est plus sélective qu'en partant du glucose comme substrat. Le chercheur X. Qi et coll. ont obtenu un rendement en 5-HMF de 47% à 97% en partant du fructose (solution aqueuse à 2% pds) à 200 °C et en présence d'H₂SO₄. Par contre, quand ils ont remplacé le fructose par le glucose, le rendement en 5-HMF ne dépassait pas 3%.^[68]

ii. Déshydratation du fructose en 5-HMF

❖ Mécanismes de la réaction de déshydratation du fructose en 5-HMF

Pour expliquer le processus de déshydratation du fructose en 5-HMF, deux types de mécanismes sont proposés par les chercheurs:

- Une voie impliquant la forme cyclique du fructose : le HMF est formé par trois déshydratations consécutives. ^[69,70]

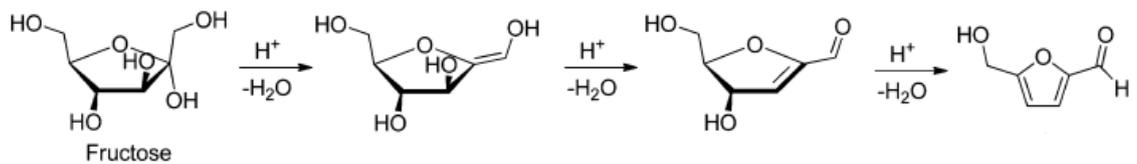


Figure 16 : Voie cyclique de la déshydratation du fructose en HMF ^[69,70]

- Une voie acyclique passant par l'intermédiaire 1,2-énediol. Sa formation est supposée être l'étape limitant la vitesse de la transformation globale. Ensuite, le 5-HMF est produit via deux déshydratations consécutives et une réaction de fermeture du cycle. ^[69,71]

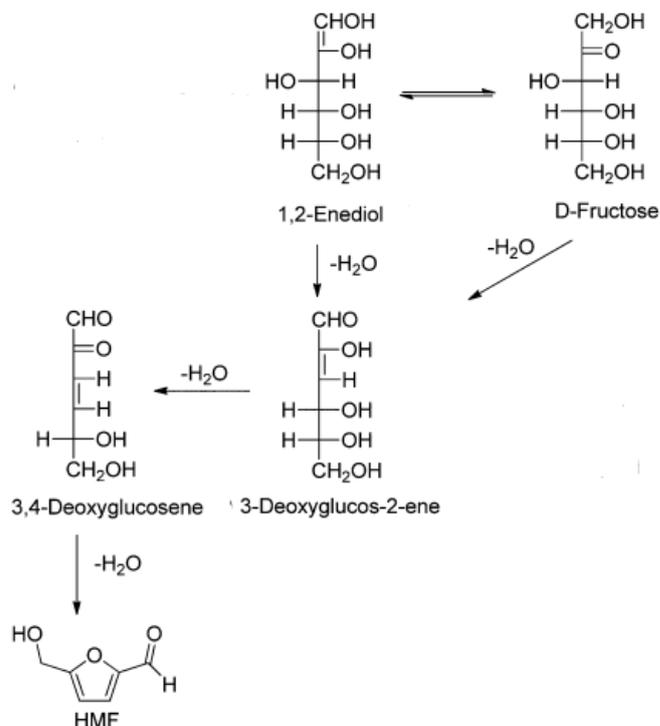


Figure 17 : Voie acyclique de la déshydratation du fructose en HMF ^[69,71]

❖ Effet du solvant

Le milieu réactionnel influence le rendement et la sélectivité de la réaction de déshydratation du fructose en 5-HMF.

L'eau est le solvant le moins cher, ininflammable, non toxique et propre. Malgré tout, la réaction de déshydratation du fructose dans l'eau donne des rendements faibles en 5-HMF dus à la formation des sous-produits, les humines. ^[72] (Tableau 3)

| Concentration wt% | Température (°C) | Pression (MPa) | Temps de la réaction | Rendement en HMF (%) | référence |
|-------------------|------------------|----------------|----------------------|----------------------|-----------|
| 0.25 M | 175 | 5.06 | 2 h | 14 | [72] |
| 0.1 M | 250 | 24.5 | 32 s | 25 | [70] |
| 0.05 M | 250 | 3.9 | 2 min | 22 | [73] |
| 0.05 M | 270 | 5.4 | 2 min | 23 | [73] |

Tableau 3 : Déshydratation du fructose en 5-HMF dans l'eau

Pour cette raison, la recherche d'un solvant approprié qui permet d'augmenter les rendements en 5-HMF a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années. Parmi les solvants étudiés pour cette réaction il y a les liquides ioniques (IL) ^[74,75,76], le diméthylsulfoxyde (DMSO) ^[77,78,79] et les systèmes biphasiques eau / solvants organiques ^[80,81]

| | solvant | Température (°C) | Temps de la réaction | Rendement en 5-HMF (%) | référence |
|---|--|------------------|----------------------|------------------------|-----------|
| a | BMIM ⁺ BF ₄ ⁻ | 80 | 3h | 50 | [74] |
| b | DMSO | 120 | 2h | 83 | [78] |
| c | Eau - MIBK* | 165 | 5h | 45 | [80] |

Tableau 4 : Exemples de rendements en 5-HMF produit par des réactions de déshydratation du fructose dans a) liquide ionique, b) solvant organique et c) système biphasique eau/organique

*MIBK = methyl isobutyl ketone, DMSO = Dimethyl sulfoxide

Dans le DMSO et les liquides ioniques, la réhydratation du 5-HMF en acide lévulinique (AL) est apparemment limitée, ce qui suggère que ce type de solvants aurait un effet stabilisateur sur la molécule du 5-HMF.

Pourtant, chacun des deux solvants a un inconvénient majeur. Les liquides ioniques sont assez chers et le DMSO, en plus d'être toxique pour l'environnement, est un solvant organique polaire à point d'ébullition élevé ce qui peut présenter des difficultés lors de l'extraction et de la séparation des produits.^[82] Une option pour éviter à la fois des coûts élevés et une séparation difficile peut être l'utilisation d'alcools comme solvants. Le 5-HMF est alors principalement obtenu sous la forme de ses dérivés, éthers, acétals, et lévulines. Le rendement et la vitesse de réaction diminuent généralement avec l'augmentation de la longueur de chaîne de l'alcool.^[83,84]

❖ Catalyseurs utilisés lors de la réaction de la déshydratation du Fructose en HMF

La déshydratation du D-fructose en HMF est catalysée par un acide de Brønsted.^[83,84] En conséquence, de très nombreux composés acides inorganiques et organiques pouvant catalyser la synthèse du HMF ont été identifiés. Parmi eux, les acides minéraux comme l'acide sulfurique (H₂SO₄)^[85,86], l'acide phosphorique (H₃PO₄)^[87,88], l'acide chloridrique HCl^[89,90] et les acides carboxyliques^[91] sont les plus largement utilisés en raison de leur disponibilité immédiate, de leur faible coût et les rendements élevés en HMF obtenus.

En plus, plusieurs études se sont intéressées à l'activité catalytique des hétéropolyacides (HPW), surtout l'acide 12-phosphotungstique (H₃PW₁₂O₄₀), pour catalyser la conversion du fructose en HMF. Cela grâce à ses propriétés spécifiques telles que sa stabilité thermique, son acidité forte de Brønsted.^[92]

| Solvant | Catalyseur | Température (°C) | Temps de la réaction | Rendement en HMF (%) | référence |
|----------|---|------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| Eau | H ₂ SO ₄ | 180 | 10 min | 28 | [85] |
| Eau/MIBK | H ₃ PO ₄ | 180 | 3 min | 25 | [88] |
| Eau/MIBK | HCl | 180 | 3 min | 71 | [90] |
| DMSO | H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 120 | 2 h | 95 | [93] |

Tableau 5 : Exemples de rendements en HMF produit par déshydratation du fructose par catalyse acide de Brønsted homogène

Cependant, ces catalyseurs homogènes présentent plusieurs inconvénients, notamment des problèmes de pollution de l'environnement et de séparation après réaction.

Pour surmonter les inconvénients des catalyseurs homogènes, certains acides solides, dont des résines acides ^[94,95], les matériaux hybrides comportant des fonctions acides sulfoniques (MOF – SO₃H) ^[96], un phosphate de titane ^[97], l'acide 12-phosphotungstique encapsulé dans un MOF^[98] et beaucoup d'autres catalyseurs solides ont été utilisés pour la déshydratation du fructose en HMF.

Par ailleurs, les acides solides à base de carbone portant des groupes SO₃H, COOH et OH préparés par sulfonation de biomasse carbonisée se sont révélés être des catalyseurs acides solides efficaces pour la conversion de la biomasse. ^[99,100] Cependant, une charge importante du catalyseur solide est généralement requise expliquée par le nombre limité de sites actifs accessibles dans ces catalyseurs solides, ce qui constitue un obstacle à l'application pratique de ces catalyseurs sur une grande échelle. ^[46]

| Solvant | Catalyseur | Température (°C) | Temps de la réaction | Rendement en HMF (%) | référence |
|---------|---|------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| DMSO | Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ | 120 | 2 h | 91 | [93] |
| DMSO | Amberlyst-15 | 120 | 2 h | 92 | [93] |
| DMSO | Sphère de carbone sulfonée | 160 | 90 min | 90 | [101] |
| DMSO | MIL-101(Cr)-SO ₃ H | 120 | 1 h | 90 | [96] |

Tableau 6 : Exemples des rendements en HMF produit par déshydratation du fructose par catalyse hétérogène acide de Brønsted

❖ L'OG comme catalyseur pour la réaction de la déshydratation du fructose en HMF

Récemment, l'OG a été utilisé comme catalyseur pour convertir le fructose en HMF. La déshydratation du fructose a été effectuée dans différents solvants en utilisant l'OG en tant que catalyseur. La réaction se déroule avec des rendements modérés à bons en présence de DMSO et d'alcools comme milieux réactionnels et en utilisant l'OG comme catalyseur, ^[51] voir aussi sans solvant ^[102].

Concernant le mécanisme, il est proposé que les sites acides de l'OG interagissent avec les groupes OH du fructose conduisant à l'élimination de trois molécules d'eau. ^[102]

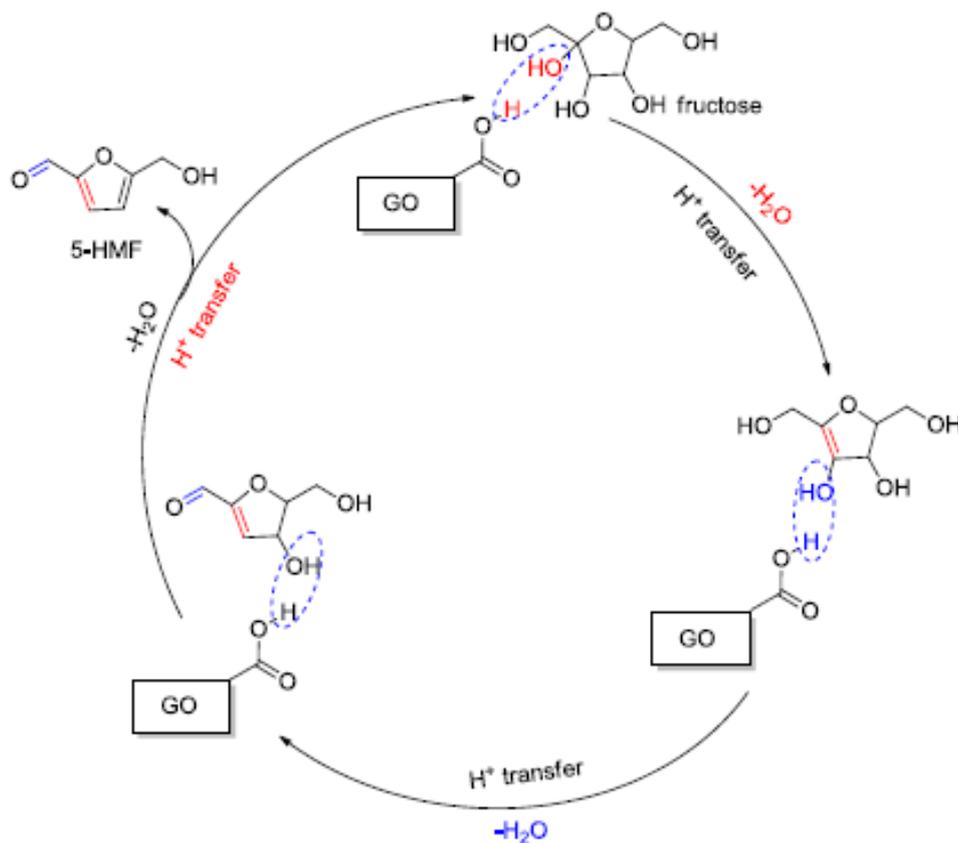


Figure 18 : Mécanisme proposé pour la déshydratation du fructose en HMF avec l'OG comme catalyseur ^[102]

❖ Dérivés de l'HMF produits par déshydratation du fructose en milieu alcoolique

Dans un milieu riche en méthanol, il a été décrit que l'HMF produit réagit avec le solvant produisant du 2-(diméthoxyméthyl) -5-(méthoxyméthyl) furan (DMMF) et du 5-(méthoxyméthyl) -2-furaldéhyde (MMF) comme produits intermédiaires, pour former le méthyl-lévulinate (ML).

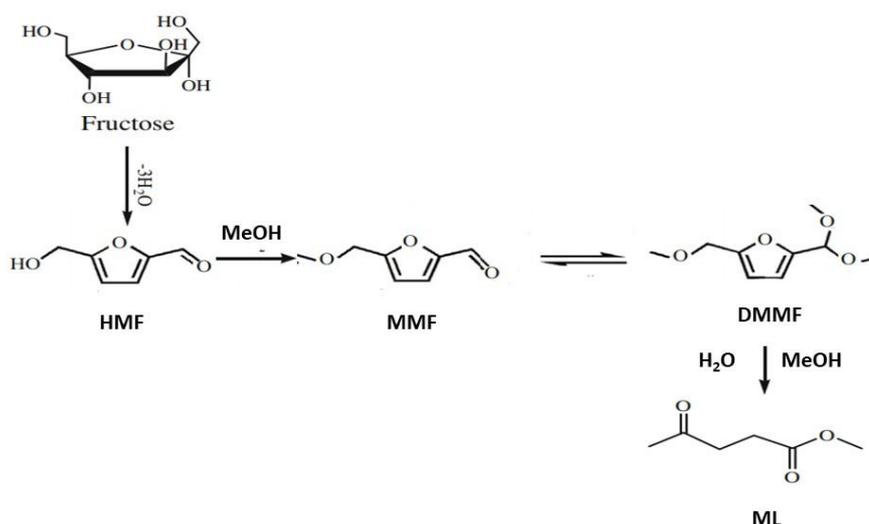


Figure 19 : Schéma représentatif des produits de la conversion du fructose en HMF et ses dérivés dans le méthanol ^[103]

La protection des groupes fonctionnels réactifs par réaction avec le méthanol stabiliserait les intermédiaires de réaction, ce qui supprimerait efficacement la formation d'humines. Ce concept a une application potentielle dans la conversion de la biomasse en biocarburants et en produits chimiques.

Jusqu'à présent, seules quelques études sur ce processus ont été décrites. En 2005, Bicker et ses collaborateurs ^[106] ont étudié la production de MMF à partir de fructose dans du méthanol supercritique avec H_2SO_4 utilisé comme catalyseur. Un rendement de 39 % de MMF a été atteint à 180 °C pendant 30 s. Afin de surmonter la forte corrosion et les températures élevées, Zhu et ses collaborateurs ^[104] ont utilisé l'Amberlyst-15 comme catalyseur dans un mélange de méthanol et de tétrahydrofurane. Le rendement en MMF était de 47% à 120 °C après 3 h. En 2012, Kraus et Guney ^[105] ont utilisé un liquide ionique à base de chlorure de 1-méthyl-(3-

sulfopropyl)-imidazolium ([MSPIM] Cl) comme catalyseur, donnant un rendement de 57% de MMF à 100 ° C après 20 min dans le méthanol et l'hexane. Le MMF pourrait donc être obtenu efficacement à partir du fructose dans un temps de réaction court à une température de réaction basse. Vu la stabilisation du MMF lors de ces études, le rendement en ML était faible. (Tableau 7)

| Solvant | Catalyseur | Température (°C) | Temps de la réaction | Rendement en HMF (%) | Rendement en MMF (%) | Rendement en ML (%) | réf |
|-------------------------|--------------------------------|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------|
| Méthanol | H ₂ SO ₄ | 180 | 30 s | - | 39 | - | [106] |
| Méthanol - THF | Amberlyst-15 | 120 | 3 h | - | 47 | 14 | [104] |
| Méthanol - Hexane | [MSPIM] Cl | 100 | 20 min | - | 57 | 9 | [105] |

Tableau 7 : Exemples de rendements en MMF et ML produits par conversion du fructose dans le méthanol

C. Conclusion et positionnement de la thèse

L'industrialisation rapide et l'amélioration du niveau de vie de la société entraînent une forte demande de sources d'énergie. Par suite, l'augmentation de la consommation de masse de combustibles fossiles provoque l'épuisement des ressources, la pollution de l'air, le changement climatique mondial et des dommages irréversibles sur l'environnement. Davantage d'actions sont axées sur les énergies renouvelables pour une croissance durable afin de réduire les problèmes environnementaux mondiaux. La biomasse est l'une des ressources propres et vertes prometteuses qui convient aux besoins énergétiques quotidiens.

Dans ce contexte, la production de composés furaniques, en particulier le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et ses dérivés, à partir de la déshydratation des carbohydrates présente un potentiel particulièrement élevé, vu les possibilités de le transformer de manière sélective en une variété de dérivés furaniques qui peuvent servir comme alternatives aux produits chimiques dérivés du pétrole.

Il existe de nombreux facteurs qui ont une influence sur le rendement en HMF lors de la déshydratation des glucides. Par rapport aux matières premières, la production de HMF à partir de fructose est beaucoup plus facile en raison du fait que la structure fructofuranose est plus réactive à la déshydratation. Par conséquent, le fructose est souvent choisi comme substrat modèle idéal pour évaluer les performances des systèmes catalytiques pour la conversion de la biomasse.

Autre que le choix du substrat, la recherche de systèmes de solvants écologiques et économiques est un autre point clé de la conversion de la biomasse. L'eau présente de grands avantages comme solvant en raison de sa supériorité écologique et de sa commodité technologique. Malheureusement, il est inefficace pour la production de HMF en raison de la formation d'une abondance de sous-produits, principalement les humines. Par contre, le méthanol étant capable de stabiliser les groupements fonctionnels est considéré comme un solvant organique peu coûteux, excellent pour la production du HMF et ses dérivés.

En plus, sur la voie d'une chimie verte et durable, il est essentiel de poursuivre les efforts pour rechercher de nouveaux catalyseurs non toxiques, durables et très actifs pour la conversion de

ressources renouvelables. À cet égard, les catalyseurs développés à partir de carbone présentent un intérêt particulier, car ils sont non seulement fabriqués à partir d'une ressource inépuisable, mais ils ont également des propriétés physiques et chimiques modulables qui leur confèrent des performances catalytiques adaptées pour différentes réactions. L'oxyde de graphène (OG), étant riche en diverses fonctionnalités contenant de l'oxygène, constitue un catalyseur acide solide vert.

Lors des travaux précédents dans notre équipe, l'OG a présenté une forte acidité, proche de celle trouvée dans un catalyseur acide fort, connu dans la littérature : $H_3PW_{12}O_{40}$. La présence des clusters d'eau protonés $(H_2O)_nH^+$ dans la structure de ce dernier a été rapportée dans la littérature et rend compte de sa forte acidité de Brønsted. D'où l'hypothèse de la présence possible de clusters d'eau protonés dans l'oxyde du graphène comme origine de sa forte acidité, lui permettant d'agir efficacement en catalyse.

En partant de cette étude bibliographique, les objectifs de ce travail étaient :

- Développer une synthèse à relative grande échelle et reproductible de l'OG
- Conduire une étude approfondie de l'origine de l'acidité de l'OG en le comparant avec un catalyseur considéré comme « superacide » ($H_3PW_{12}O_{40}$).
- Cibler la synthèse d'un catalyseur à base d'OG supporté qui garderait les mêmes caractéristiques acides que l'OG mais serait plus facile à manipuler étant moins électrostatique.
- Mettre en évidence l'efficacité de l'OG comme catalyseur pour convertir le fructose en dérivés du 5-HMF à basse température dans des solvants alcooliques ou aqueux

Chapitre 2 : Partie Expérimentale

Dans ce chapitre, les différents matériaux utilisés tout au long de la thèse avec leur provenance sont présentés. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation des catalyseurs hétérogènes sont décrites. Enfin, l'appareillage et le protocole expérimental utilisés lors des tests catalytiques et les différentes techniques analytiques d'identification et de quantification des réactifs et produits des réactions sont détaillés.

A. Les matières premières utilisées

Le graphite expansé utilisé comme précurseur lors de la synthèse des catalyseurs à base d'OG a été acheté auprès de SGL Group. Le charbon actif noté Acticarbon 3SA a été fourni par CECA (France). L'hétéropolyacide, $H_3PW_{12}O_{40}$, a été synthétisé au laboratoire lors d'autres recherches dans notre groupe, selon le protocole usuel à base des acides tungstique et phosphoriques^[107]. Les autres produits chimiques utilisés lors des synthèses des matériaux catalytiques et des tests catalytiques (réactions, étalonnage et analyses) ont été achetés chez Sigma Aldrich. Il s'agit de : 5-hydroxyméthylfurfural ($\geq 99\%$), Fructose ($\geq 99\%$), dodécane ($\geq 99\%$), acide butyrique ($\geq 99\%$), acide lactique ($\geq 98\%$), acide lévulinique ($\geq 98\%$), acide formique ($\geq 95\%$), acide glycolique ($\geq 99\%$), furfural (99%), acide acétique ($\geq 99,99\%$), dihydroxyacétone ($\geq 97\%$), éthanol ($\geq 99,99\%$), méthanol ($\geq 99,99\%$), lévulinate de méthyle ($\geq 98\%$), $KMnO_4$ ($\geq 99\%$), $NaNO_3$ ($\geq 99\%$), H_2O_2 (30%) et l'acide sulfurique (95%).

B. Caractérisation des catalyseurs

1. Caractérisations physico-chimiques

a. Microscopie

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) permettent d'étudier la morphologie et les dimensions de l'échantillon^[108]. En plus, le détecteur EDX auquel est connecté l'équipement MEB permet l'analyse des éléments constitutifs des matériaux et de vérifier ainsi la véritable composition et l'homogénéité de l'échantillon analysé.

Les analyses de l'oxyde de graphène ont été réalisées au moyen du microscope QUATTRO-S (ThermoScientific, en mode HV) équipé d'un détecteur EDX (Oxford).

b. Diffractions des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'identification de la nature des phases cristallines des échantillons de catalyseurs solides.

La mesure consiste à envoyer un faisceau de rayons X (de longueur d'onde λ) selon un angle θ sur l'échantillon. Ces rayons sont diffractés par les plans réticulaires à un angle 2θ si la loi de Bragg est satisfaite.

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

Avec

- n = ordre de diffraction
- λ = la longueur d'onde des rayons X
- d = la distance entre deux plans cristallographiques
- θ = l'angle de diffraction

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées par le service d'analyse de l'IRCELYON sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25 équipé d'une anode au cuivre CuK_α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Les échantillons ont été analysés pour des valeurs de 2θ comprises entre 4 et 80° avec un pas de mesure de 0.02° et un temps d'acquisition de 2 secondes par pas.

c. Surface spécifique (BET)

La surface spécifique des catalyseurs a été mesurée par adsorption physique de l'azote gazeux à la surface du solide.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil ASAP 2020 Micromeritics à la température de l'azote liquide de -196°C . Une désorption de l'échantillon est réalisée avant l'analyse à 150°C (montée à $5^\circ\text{C}/\text{min}$) sous vide de 10^{-4} mbar pendant la nuit. Les résultats sont exploités en appliquant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET)^[109].

d. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman découverte par Sir Raman et Krishnan en 1928 est basée sur le phénomène de diffusion inélastique d'un faisceau lumineux monochromatique. Cette technique consiste à observer les modes vibrationnels d'un échantillon.

Les spectres Raman ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre LabRam HR (Jobin Yvon-Horiba) équipé d'un détecteur CCD refroidi à -76°C . Les mesures ont été effectuées sous microscope avec un objectif 50x qui focalise le faisceau laser sur la surface de l'échantillon et recueille la lumière diffusée. La ligne d'excitation à 514,53 nm d'un laser Ar^+ a été utilisée avec une puissance limitée à 100 μW .

e. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est un phénomène physique dans lequel un noyau placé dans un champ magnétique absorbe et réémet une radiation électromagnétique.

Les analyses sont effectuées sur un spectromètre AVANCE III 500WB en utilisant une sonde triple résonance H/X-Y de 4 mm.

Les échantillons d'OG solides (séchés par lyophilisation) analysés par RMN ont été traités sous vide à différentes températures (ambiante, 90°C , 160°C , 200°C) avant l'analyse.

f. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique spectroscopique d'analyse de la surface des matériaux. Elle est utilisée pour caractériser la composition élémentaire superficielle et l'état chimique des éléments en surface du catalyseur (profondeur analysée entre 1 et 10 nm selon l'élément).

Les spectres XPS sont obtenus en irradiant un matériau avec un faisceau de photons X (d'énergie $h\nu$) tout en mesurant simultanément l'énergie cinétique (E_c) et le nombre d'électrons émis. La relation $E_l = h\nu - E_c$ permet de déterminer l'énergie de liaison E_l des électrons et d'identifier/quantifier les atomes dont ils proviennent.

Les mesures XPS ont été effectuées par le service d'analyse à l'IRCELYON à l'aide d'un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD en utilisant une source de rayons X de type $\text{AlK}\alpha$ monochromatique.

Le catalyseur a été broyé et placé dans le creuset du porte échantillon chauffant afin d'effectuer les différents paliers de traitement thermique sous vide (T ambiante, $T=90^{\circ}\text{C}$, $T=160^{\circ}\text{C}$ et $T=200^{\circ}\text{C}$). La montée en température était de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pour chaque palier, la température a été maintenue constante pendant 45min, temps au bout duquel le chauffage a été arrêté afin de pouvoir réaliser les mesures XPS à température ambiante.

g. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux est couramment utilisée pour mesurer les variations de masse des matériaux en fonction de l'augmentation de la température et du temps, sous atmosphère contrôlée. Elle fournit des informations sur la stabilité thermique d'un échantillon et permet de déterminer les températures auxquelles ont lieu différents phénomènes thermiques.

Les analyses ont été réalisées sur l'appareil ATG / DSC STARe de Mettler Toledo. Une masse variant entre 2 et 7 mg de produit a été introduite dans un creuset en alumine de $70\ \mu\text{l}$ et chauffée de 25°C à 800°C ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sous un flux d'azote ($50\ \text{ml}/\text{min}$).

h. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG-SM)

Le couplage de l'ATG à un spectromètre de masse permet d'analyser et d'identifier les gaz émis lors de l'analyse thermogravimétrique, fournissant des informations supplémentaires sur la composition de l'échantillon.

Dans ce travail, les analyses ont été effectuées à l'aide de l'analyseur thermique SETARAM, modèle Setsys Evolution 12, 2005 ($20-1000^{\circ}\text{C}$) couplé à un spectromètre de masse PFEIFFER, modèle Omnistar, 2006 ($1-200\ \text{uma}$) sous un débit de $50\ \text{ml} / \text{min}$ de N_2 à $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$ jusqu'à 300°C .

2. Caractérisations des propriétés acides

a. Adsorption d'ammoniac suivie par thermogravimétrie

L'adsorption d'ammoniac suivie par gravimétrie permet de mesurer rapidement le nombre total de sites acides présents à la surface d'un catalyseur.

Cette analyse a été effectuée sur une balance Sétaram 92-12 disponible au laboratoire. Le catalyseur (20 à 40 mg) placé dans un creuset en platine, est prétraité à 150°C (en partant de la température ambiante, montée en T à 3 °C min⁻¹). La température est ensuite stabilisée à 80 °C pour assurer l'adsorption totale d'ammoniac (flux gazeux 1% NH₃ dans He) puis la désorption de l'ammoniac réversiblement adsorbé sous flux gazeux 100% He. La quantité d'ammoniac irréversiblement adsorbé à 80°C est utilisée pour déterminer le nombre total de sites acides.

b. Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie

Le nombre et la force des sites acides du catalyseur ont aussi été mesurés par calorimétrie d'adsorption d'ammoniac. Cette technique permet de mesurer, en particulier, les chaleurs différentielles d'adsorption lors de l'adsorption de petites quantités connues de molécules d'ammoniac à la surface du catalyseur, jusqu'à saturation. La chaleur dégagée est liée à l'énergie des liaisons formées entre les espèces adsorbées et l'adsorbant et donc à la force acide des sites. La force acide des solides a été caractérisée par une adsorption de NH₃ à 80 °C, en utilisant un calorimètre TianCalvet couplé à une rampe volumétrique. Ce type de calorimètre est équipé de deux cellules en pyrex identiques (cellule de référence et de mesure qui contient l'échantillon à analyser), placées dans le calorimètre maintenu à 80°C.

c. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour la détermination des groupes fonctionnels présents dans les échantillons solides. Les groupes fonctionnels absorbent à des fréquences spécifiques. Lorsque les molécules sont irradiées par un faisceau laser, les liaisons chimiques vibrent à un nombre d'onde très spécifique entre 4000–400 cm⁻¹ en fonction de la nature des atomes de la liaison, du mode de vibration et de l'environnement des liaisons.

i. Echange avec l'oxyde de deutérium (D₂O) suivie par IR-TF

La présence des clusters d'eau protonés peut être confirmée ou pas en comparant l'échange de D₂O sur la surface du catalyseur l'OG avec un catalyseur référence connu pour la présence de H₃O⁺ dans sa structure comme H₃PW₁₂O₄₀^[110].

En présence de D₂O, deux réactions peuvent être envisagées^[111] :

- Echange entre D₂O et H₂O adsorbée
- Echange entre D₂O et H₃O⁺.

Donc, si le catalyseur possède des ions hydroxonium, H₃O⁺ on devrait obtenir, par échange, HD₂O⁺. Cela se manifeste par le déplacement des vibrations correspondantes dans un rapport de fréquences vibrationnelles entre deux isotopomères de 1.36 connu être constant pour ν_{OH} / ν_{OD} .^[112]

Les spectres infrarouges ont été acquis sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier VECTOR 22-Brucker. Les expériences ont été réalisées en utilisant une cellule infrarouge en pyrex, équipée de deux fenêtres KBr

Pour l'analyse IR, l'OG est mis en forme de la façon suivante : une petite quantité du catalyseur est dispersée dans une quantité minimale d'eau. Ensuite, deux à trois gouttes de la suspension sont déposées sur un support en Si préchauffé à 70°C et maintenu à 70°C afin d'évaporer l'eau. Une fois l'eau évaporée, l'OG adhère au support en Si. Après cela, les échantillons déposés sur Si ont été introduits dans la cellule IR et prétraités sous vide afin d'éliminer l'eau résiduelle physisorbée en surface de l'OG. Le catalyseur est ensuite mis en contact avec la pression de vapeur saturante de D₂O à température ambiante pendant 30 min. Après la réalisation de spectres avant et après échange avec D₂O, le catalyseur est ensuite désorbé à température ambiante, sous vide, pendant 30 min. Un nouveau spectre est alors enregistré.

ii. Adsorption de pyridine (Py) suivie par IR-TF

La nature des sites acides des catalyseurs (acides de Brønsted et Lewis) a été identifiée par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge. Cette méthode est bien établie en tant que technique d'analyse efficace pour caractériser la nature des sites acides. L'interaction de la pyridine avec les sites acides de Brønsted ou de Lewis forme respectivement l'ion pyridinium ou une espèce pyridine coordonnée. Le spectre infrarouge dans le domaine de 1400 à 1700 cm^{-1} a été utilisé pour déterminer le mode d'adsorption de la pyridine sur les surfaces solides acides. Le mode de vibration $19\text{b}^{[113]}$ permet de distinguer la pyridine coordonnée à un site de Lewis (1450 cm^{-1}) de l'ion pyridinium (1545 cm^{-1}). Dans le cas de la pyridine physisorbée ce mode de vibration est observé à 1438 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges ont été acquis au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier du VECTOR 22 (Brucker). Les expériences ont été réalisées en utilisant une cellule infrarouge en pyrex équipée de deux fenêtres en KBr.

La mise en forme du catalyseur est similaire à celle utilisée pour l'échange avec D_2O : l'OG est dispersé/séché sur un disque de Si. Le catalyseur, préalablement déshydraté sous vide, est mis en contact avec la pression de vapeur saturante de pyridine à température ambiante pendant 15 minutes. Après l'enregistrement du spectre IR, le catalyseur est ensuite désorbé à température ambiante sous vide (10^{-3} Torr) pendant 1h et un autre spectre est enregistré. Finalement, le catalyseur subit une désorption sous vide pendant 1h à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ suivie d'une mesure IR à température ambiante.

C. Tests catalytiques

1. Appareillage

La conversion du fructose est réalisée dans un autoclave fermé en inox. Ce réacteur est équipé d'un régulateur de température (T_{max} de 300°C), d'un disque de rupture de sécurité et d'un manomètre. Il est équipé d'un thermocouple interne pour réguler et mesurer la température réelle du milieu réactionnel. Ce réacteur est aussi équipé d'une vanne pour l'introduction des gaz désirés et de deux autres vannes : une pour dépressuriser et une autre pour l'échantillonnage en cours de la réaction. L'agitation est assurée à l'aide d'un barreau

magnétique et un agitateur magnétique. Le chauffage du réacteur est assuré par un collier chauffant régulé par un régulateur de température.

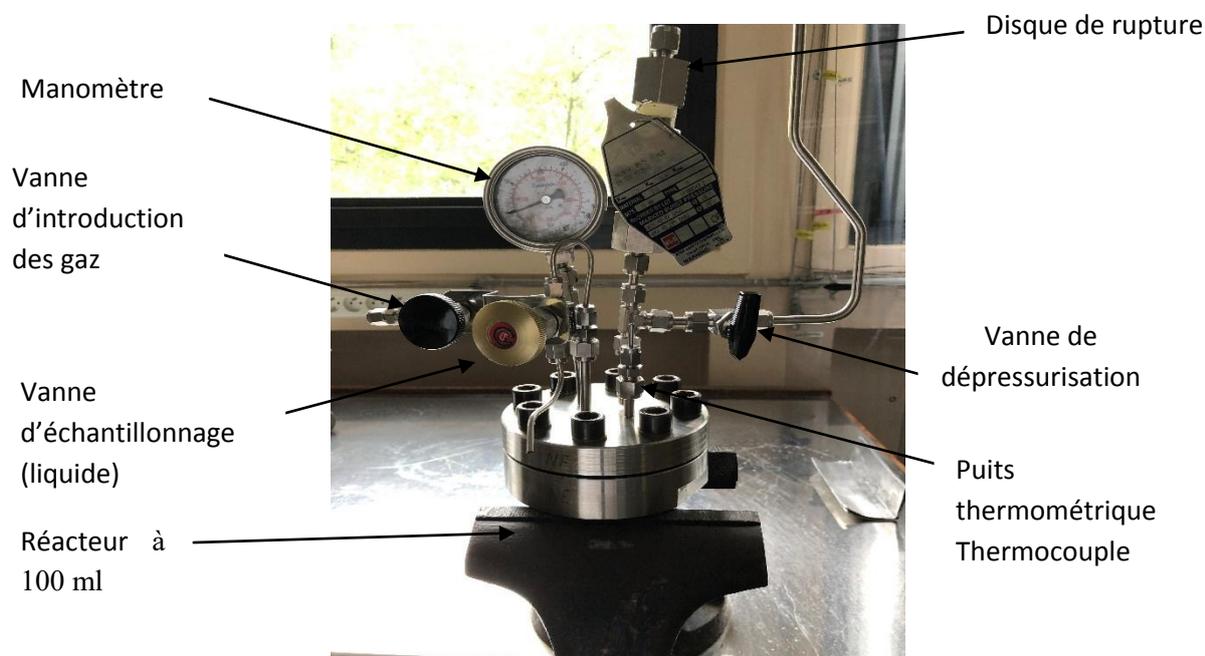


Figure 20 : Réacteur utilisé lors des tests catalytiques

2. Protocole expérimental

Pour la plupart des tests de mesure d'activité catalytique, une procédure standard a été utilisée. Sont chargés dans le bol de l'autoclave : 1,6 g de fructose, 60 mL du solvant et une masse du catalyseur (OG ou HPW) calculée de façon à avoir un ratio molaire réactif/ nombre de site actif (H^+) égal à 36. Le réacteur est ensuite purgé plusieurs fois avec de l'He pour éliminer l'air puis pressurisé à 20 bars avec l'He, afin de vérifier qu'il n'y a pas de fuites, puis la pression est réduite jusqu'à la pression atmosphérique. Le réacteur est alors chauffé à la température de réaction suivant une rampe de $1^{\circ}C / min$. Le temps zéro de la réaction est compté lorsque la température de réaction est atteinte (durée de l'augmentation de T : 30 minutes). A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante à l'aide d'un bain de glace. Le mélange réactionnel est filtré pour séparer la phase liquide et la phase solide.

Le solide récupéré est composé de fructose non converti (peu soluble dans l'alcool à T ambiante) et du catalyseur utilisé. Pour l'étude cinétique, les réactions sont suivies par des

échantillonnages réguliers (0,5 ml) qui ont été dilués par une solution du solvant utilisé contenant l'étalon interne pour l'analyse quantitative.

3. Identification et quantification des produits de réaction

L'analyse des mélanges réactionnels a été effectuée en utilisant la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et la chromatographie en phase gazeuse (GC) en fonction du solvant utilisé et des produits à analyser.

a. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les échantillons liquides ont été dilués avec une solution aqueuse d'acide butyrique comme étalon interne puis analysés à l'aide d'une HPLC Shimadzu LC 20A connectée à un détecteur d'indice de réfraction (RID-10A). La séparation des produits a été réalisée en utilisant une colonne COREGEL 107H maintenue à 40 °C. L'éluant utilisé en mode isocratique est une solution de H₂SO₄ (1.7 mM) dans de l'eau ELGA ultra pure, à un débit de 0,6 ml.min⁻¹. Les produits ont été identifiés à partir du temps de rétention par rapport à des standards. Une calibration préalable pour chaque produit a été réalisée afin de pouvoir quantifier sa concentration dans le milieu réactionnel en utilisant un étalon interne, l'acide butyrique.

b. Chromatographie Gazeuse (GC)

Les produits de déshydratation du fructose obtenus dans les milieux non aqueux ont été analysés à l'aide d'un chromatographe Shimadzu GC 2010 PLUS équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne SUPELCOWAXTM10 (30m*0.25mm*0.25µm) a été utilisée pour séparer les produits. Le gaz vecteur est l'azote, les températures de l'injecteur et du détecteur étaient respectivement de 220 °C et 250 °C.

La programmation de la température pour l'analyse GC est la suivante : augmentation de la température de 40°C à 220 °C à 5°C/min, pallier de 10 min à 220°C.

Dans ce cas, les échantillons liquides sont dilués au préalable par une solution d'alcool contenant l'étalon interne, le dodécane.

c. Chromatographie Gazeuse couplée de la Spectroscopie de Masse (GC-MS)

Afin d'identifier les produits de la réaction, on a eu recours à la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (QP2010S Shimadzu), équipée d'une colonne, identique à celle du GC utilisé en routine. Les échantillons aqueux peuvent aussi être analysés en GC-MS après dilution (x5) avec une solution d'étalon interne (dodécane dissous dans le méthanol). Dans ce cas de l'analyse GC-MS, la détection démarre après 3min d'analyse pour éviter la saturation du détecteur par le méthanol.

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de l'Oxyde de Graphène

Dans ce chapitre, nous portons d'abord nos efforts sur la maîtrise d'une synthèse reproductible, à relativement grande échelle de l'oxyde de graphène préparé selon la méthode de Hummers modifiée.

Ensuite, afin de mieux comprendre la structure de l'oxyde de graphène et la nature et le rôle de ses fonctions oxygénées en catalyse, toujours sujet à débat, différentes caractérisations physico-chimiques ont été réalisées à température ambiante (DRX, RAMAN, analyse CHOS, FTIR, RMN, BET et MEB).

Enfin, des caractérisations ont été réalisées en ciblant la compréhension de l'influence des prétraitements thermiques sur les groupes oxygénés de l'OG.

A. Synthèse de l'Oxyde de Graphène (OG)

L'oxyde de graphène a été synthétisé selon la méthode Hummers modifiée. ^[9] En reproduisant les synthèses décrites dans la littérature, nous avons rapidement fait le constat que l'agitation magnétique n'assure pas une agitation homogène du milieu de synthèse du fait à la viscosité du mélange, source probable de non-reproductibilité des synthèses. Un montage permettant une synthèse dans un réacteur fermé de 1 L en pyrex, équipé d'une agitation mécanique (en forme d'ancre), équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée a été mis en place (Photo 1). En plus de l'agitation homogène, ce montage nous permet de synthétiser l'OG à relativement grande échelle (4.5 g d'OG sec obtenu en 1 synthèse).

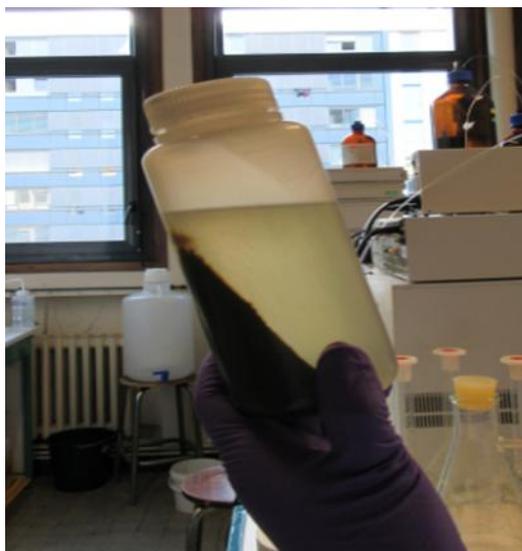


Photo 1 : Montage mis en place pour la synthèse de l'OG à relative grande échelle

(a) Tout d'abord, **5 g de graphite exfolié** (SGL group) et **2.5 g de nitrate de sodium** ont été mélangés dans le réacteur placé dans un cristallisateur rempli d'eau et de glace. Ensuite, **250 ml d'acide sulfurique à 95%** (placé dans l'ampoule de coulée de 0.5L, vitesse d'ajout : 5 gouttes par seconde) ont été ajoutés gouttes à gouttes sous agitation constante. Un thermomètre a été placé dans le réacteur permettant de contrôler la température. La réaction est exothermique dans ces conditions de synthèse. A la fin de l'ajout de H_2SO_4 , l'agitation a été maintenue pendant 30 min.

- (b) Après 30 min d'agitation, **une oxydation complémentaire avec KMnO_4** a été réalisée : 15 g de KMnO_4 ont été ajoutés progressivement à la suspension ci-dessus tout en maintenant la température du milieu réactionnel inférieure à 20 °C grâce au bain d'eau glacé. Le mélange a été ensuite chauffé à 35 °C pendant 2 h.
- (c) **Le milieu a été ensuite dilué avec l'eau** : Après ajout de glace dans le cristallisateur qui entoure le réacteur en verre, 250 ml d'eau ont été ajoutés lentement, goutte à goutte, sous agitation vigoureuse. Pendant la dilution, la température qui augmente, a été maintenue à 70-80°C en ajoutant de la glace dans le cristallisateur. En fin de dilution, le milieu réactionnel a une couleur brune. Le mélange a été ensuite chauffé à 90 °C en maintenant l'agitation pendant 2 heures. Enfin, le mélange a été traité avec 25 ml de H_2O_2 à 30% pour assurer la neutralisation du permanganate restant, KMnO_4 .
- (d) **Lavage par centrifugation** : Le milieu réactionnel résultant a été lavé et centrifugé plusieurs fois avec HCl à 3,7% puis avec H_2O de la façon suivante : le milieu réactionnel a été réparti entre 3 pots de centrifugation de 500 mL. Puis, 100 mL de HCl 3.7% ont été ajoutés à chaque pot. Ensuite, les suspensions réparties en 3 pots ont été centrifugées pendant 20 min à 7500 rpm.
- La séparation a été facile lors du 1^{er} lavage avec la solution d'HCl (Photo 2 a.). Lors du 2^{ème} lavage identique avec HCl 3.7%, la séparation devient plus difficile. Concernant les lavages suivants à l'eau, les pots ont été centrifugés 5 à 6 fois pendant 20 min à 7500 rpm. Lors de ces lavages, le surnageant devient de moins en moins clair et le solide devient de plus en plus sombre. La centrifugation est de plus en plus difficile. A noter une augmentation du volume de l'OG au fur et à mesure des lavages à l'eau. Le dernier lavage permet d'atteindre une valeur du pH du surnageant de 7. La séparation par centrifugation redevient alors plus facile (Photo 2 b.).

a. Séparation aisée à l'issue du 1^{er} lavage avec HCL 3.7%



b. Séparation à l'issue du 5^{ème} lavage à l'eau



Photo 2 : Milieu réactionnel après lavages/centrifugations successifs avec HCl 3.7% et H₂O.

(e) **Séchage par lyophilisation** : L'OG lavé et séparé a été étalé dans un cristalliseur et mis au congélateur 1 nuit. Il a été ensuite séché par lyophilisation, cette étape pouvant durer jusqu'à 1 semaine pour l'obtention de 7.8 g d'OG sec. Le séchage de l'OG a été incontestablement difficile du fait probable de l'hydrophilicité de l'OG. On obtient alors un matériau lamellaire.



Photo 3 : oxyde de Graphene séché par lyophilisation

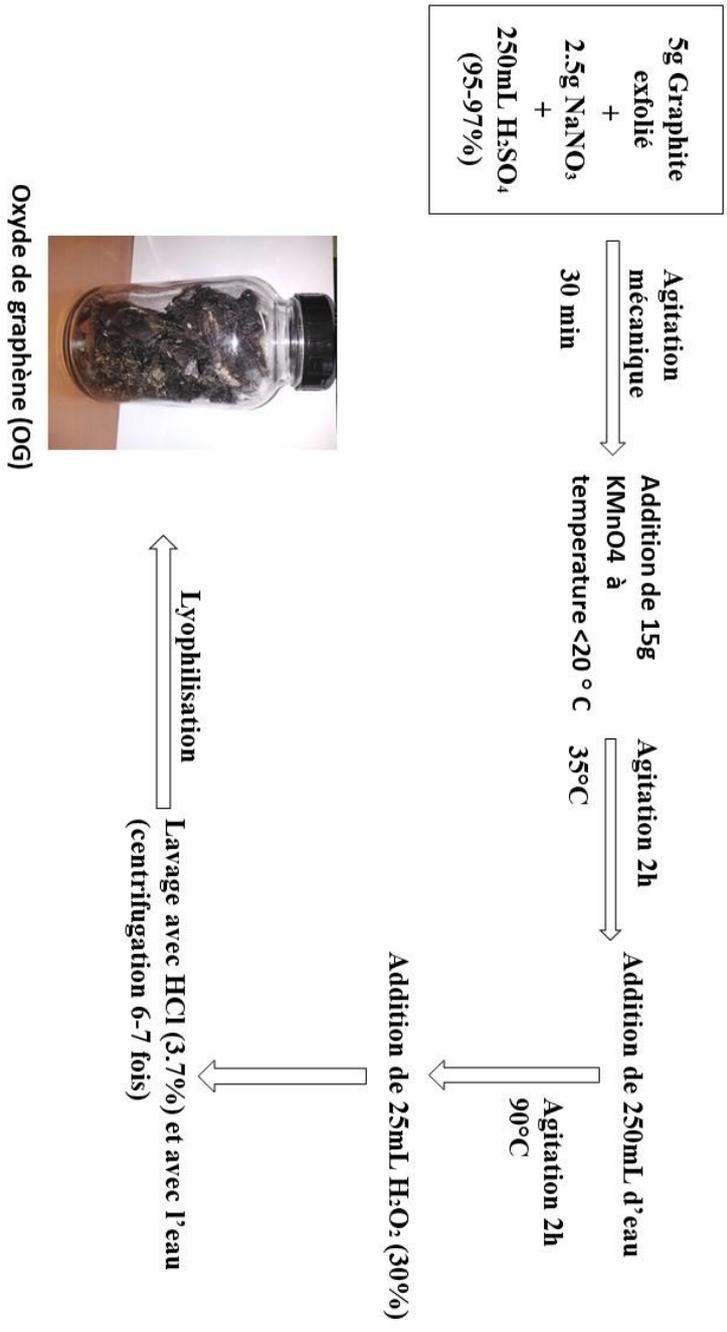


Schéma 2 : Schéma représentatif de la synthèse de l'OG selon la méthode de Hummers modifiée.

B. Caractérisations physico-chimiques de l'oxyde de graphène (OG)

1. Structure

a. Diffractions des rayons X (DRX)

La structure de l'OG et de son précurseur, du graphite exfolié, a été analysée par de diffraction des rayons X (DRX).

Selon la littérature, le graphite est caractérisé par un pic intense de diffraction à $26,5^\circ(2\theta)$. C'est ce que nous observons pour le graphite exfolié utilisé comme précurseur. Ce pic de diffraction à $26,5^\circ(2\theta)$ correspond à une distance inter-plans de $3,3 \text{ \AA}$. Ce pic disparaît complètement dans l'OG et un nouveau pic à un angle de diffraction 2θ plus petit apparaît, en accord avec la littérature. Cet angle de diffraction correspond à un plus grand espacement entre les feuillets, de $9,5 \text{ \AA}$. Cependant, la valeur de cet angle de diffraction observé sur l'OG dépend de la méthode de préparation et de la présence d'eau dans la structure. ^[114]

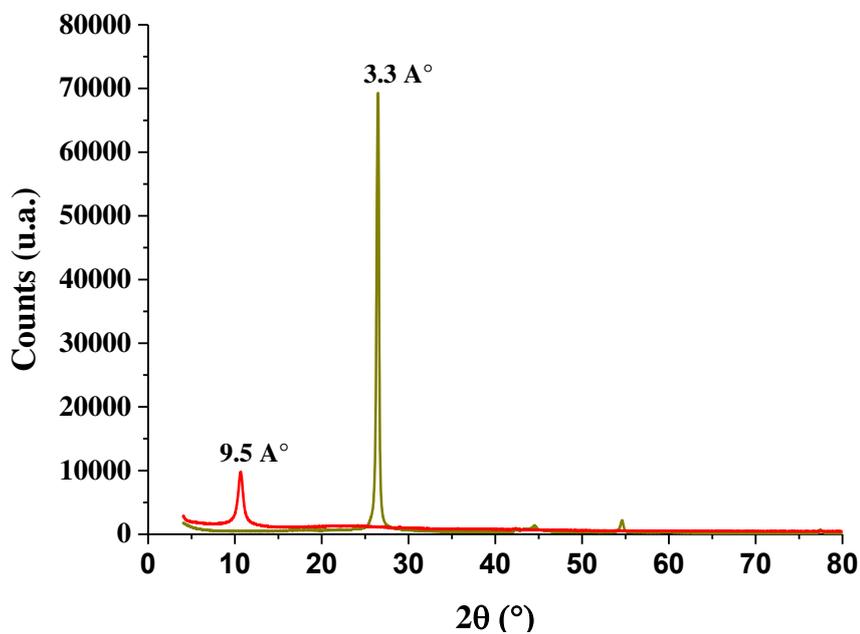


Figure 21 : Les diffractogrammes (DRX) du graphite précurseur (en vert) et de l'oxyde de graphène (en rouge).

On constate donc dans les diffractogrammes de l'OG la disparition du pic de diffraction spécifique du graphite et l'apparition de celui de l'OG. Donc, cela confirme l'obtention de l'OG.

b. Spectroscopie Raman

Les échantillons du précurseur graphite et de l'OG ont également été étudiés par spectroscopie Raman. Cette méthode est une technique de caractérisation pour étudier la structure, le niveau des défauts et la cristallinité de ces matériaux carbonés.

Le spectre Raman du graphite précurseur montre une bande G intense à 1583 cm^{-1} attribuée aux vibrations dans le plan des carbones sp^2 des cycles aromatiques et une bande D faible à 1357 cm^{-1} attribuée au mode de vibration des carbones sp^3 , liés à l'apparition de défauts ^[2]

Dans l'OG, on note en l'augmentation significative de la bande D liée à l'apparition de défauts mais aussi un élargissement et un déplacement des bandes G et D, observées respectivement à 1601 cm^{-1} et 1354 cm^{-1} , suite probablement à la réduction de la taille des domaines sp^2 dans les feuillets ^[115]

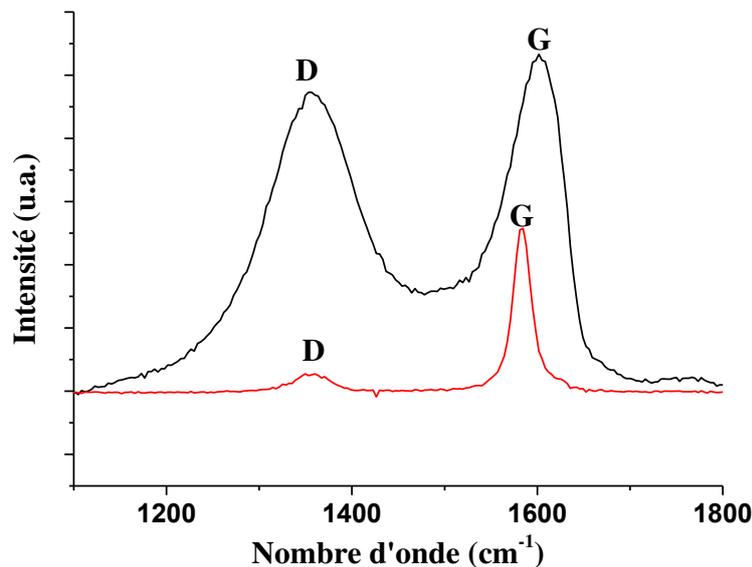


Figure 22 : Spectres Raman de l'OG (en noir) et du graphite précurseur (en rouge)

Donc, en accord avec le DRX, le RAMAN valide l'obtention du l'oxyde du graphène.

2. Composition et nature des groupements fonctionnels

a. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Le spectre FTIR de l'OG montre une absorption intense dans la gamme des nombres d'onde ν_{OH} à 3000-3600 cm^{-1} et d'autres bandes d'absorption entre 800-1800 cm^{-1} (Figure 23). Les vibrations observées entre 3000 et 3600 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration ν_{OH} des groupes hydroxyle du matériau ou des molécules d'eau adsorbées restantes. L'autre large absorption centrée autour de 1200 cm^{-1} pourrait impliquer des vibrations attribuées aux époxydes ν_{C-O} . Les vibrations vers 1585 cm^{-1} sont souvent attribuées aux vibrations $\nu_{C=C}$ [23]. L'attribution de la vibration à 1741 cm^{-1} reste plutôt controversée dans la littérature. Elle a été attribuée aux vibrations l'élongation de la liaison CO des groupes COOH [116,117] mais aussi aux vibrations de déformation de molécules d'eau protonée [30].

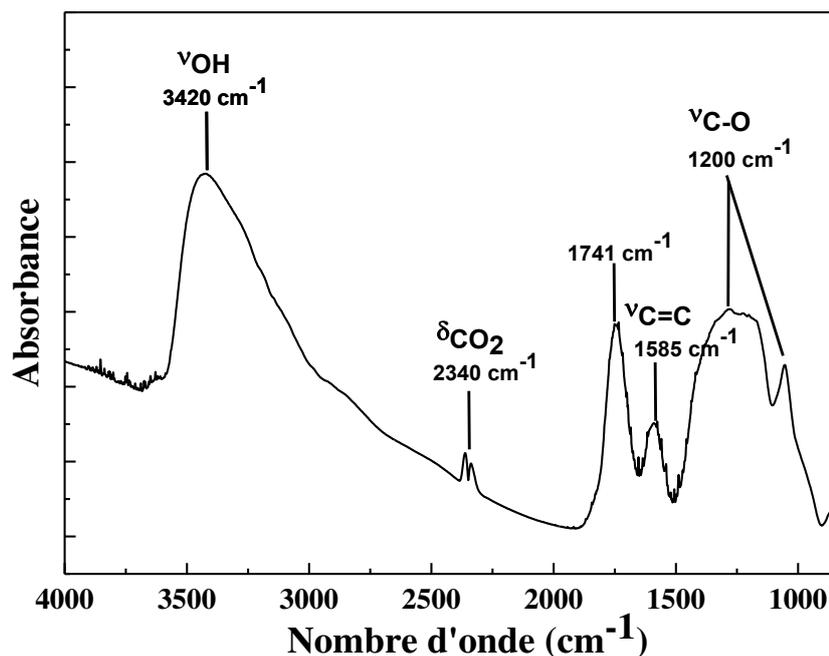


Figure 23 : Spectres FTIR de l'OG traité sous vide à température ambiante pendant 1h

b. Résonance magnétique nucléaire (^{13}C RMN) à l'état solide

Les analyses de résonance magnétique nucléaire (^{13}C RMN) à l'état solide ont été utilisées pour étudier la structure de l'oxyde de Graphène (OG) ; la nature et l'environnement local des atomes de carbone.

En accord avec les analyses reportées dans la littérature^[27], les spectres RMN ^{13}C CP-MAS (polarisation croisée- Rotation à l'Angle magique) de l'OG présentent les signaux suivants avec leurs attributions respectives (Figure 24) :

- 60,1 ppm : C impliqué dans une fonction époxyde C-O-C
- 70,7 ppm : C lié à un groupe hydroxyle C-OH
- 99 ppm : hydroxy-lactone O-C-O
- 132,5 ppm : carbone graphitique C=C sp^2
- 164 ppm : fonction carboxylique HO-C=O

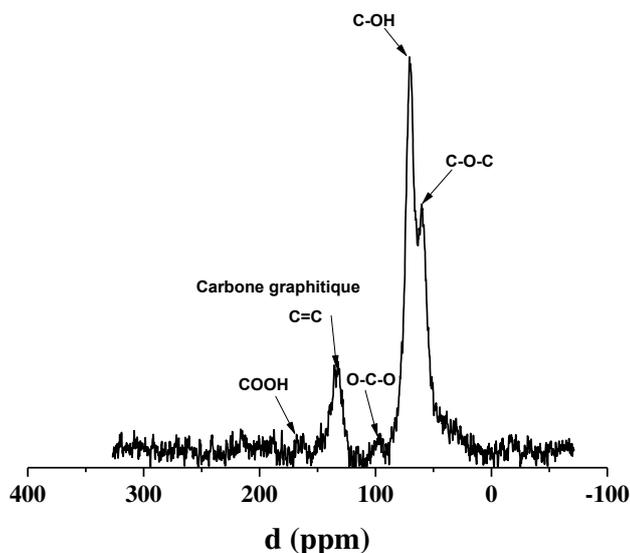


Figure 24 : Spectre ^{13}C CP-MAS RMN de l'OG

Donc, l'analyse ^{13}C CP-MAS RMN est en accord avec l'obtention de l'OG, l'ensemble des groupements fonctionnels attendus pour l'OG sont observés.

3. Texture et morphologie

a. Surface spécifique (BET)

La mesure de la surface spécifique en appliquant la méthode BET par adsorption d'azote gazeux a été effectuée pour les échantillons de graphite et l'OG. Les mesures ont été réalisées plusieurs fois, résultant à des valeurs très proches.

L'OG a présenté une augmentation de la surface spécifique (moyenne de $40 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport au graphite ($20 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette valeur reste petite, expliquée par le séchage de l'OG qui provoque une agglomération.^[118]

b. Microscopie électronique à balayage-mode environnemental (ESEM)

Les analyses de l'oxyde de graphène ont été réalisées au moyen du microscope QUATTRO-S (ThermoScientific, en mode HV) équipé d'un détecteur EDX (Oxford).

L'OG a été observé sous vide à température ambiante.

Après séchage par lyophilisation, nous observons de façon systématique que le « gâteau » de l'OG obtenu présentent plusieurs zones qui apparaissent sous un aspect plus lamellaire, plus clair ou plus foncée.



Photo 4 : l'OG après séchage présentant des zones plus lamellaires, plus claires ou plus foncées

Nous avons observé les zones lamellaires et claires par MEB et conduit l'analyse par EDX de zones claires et de zones plus foncées.

Les clichés de deux zones, plus lamellaires ou plus claires, sont comparés au même grossissement dans la Figure 25 et la Figure 26.

Zone I

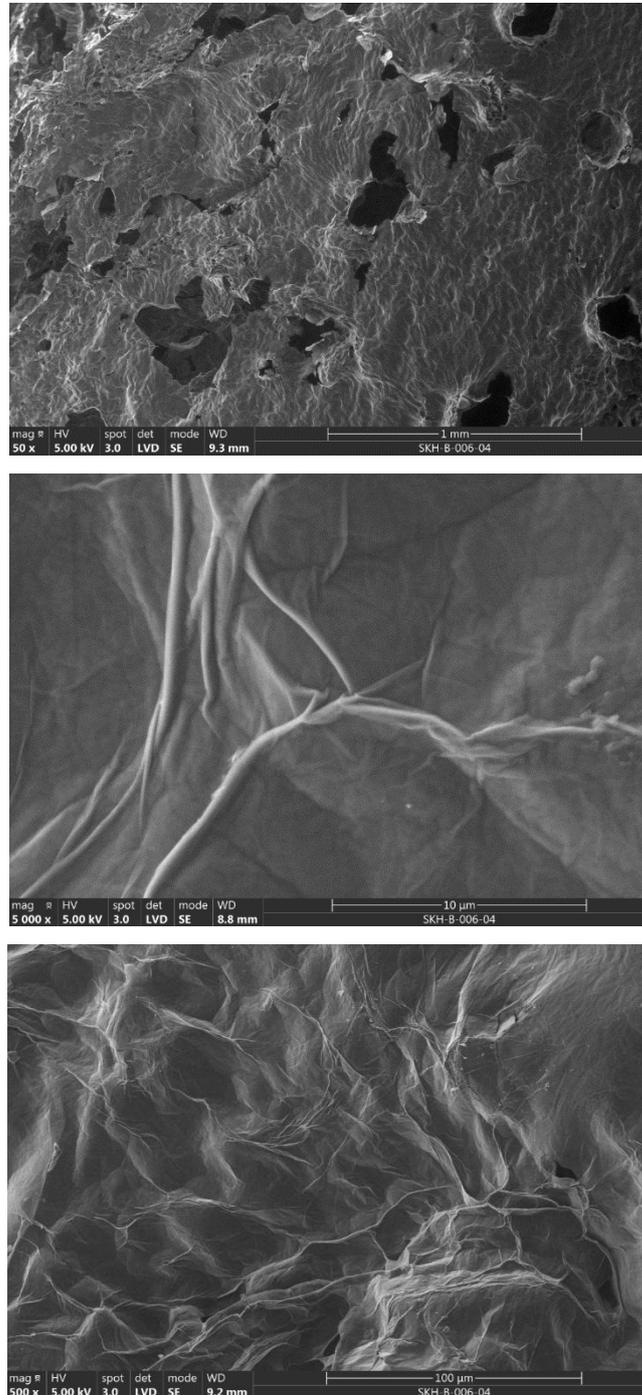


Figure 25 : Images de microscopie électronique MEB de Zone I de l'OG
Zone I : zone lamellaire

Zone II

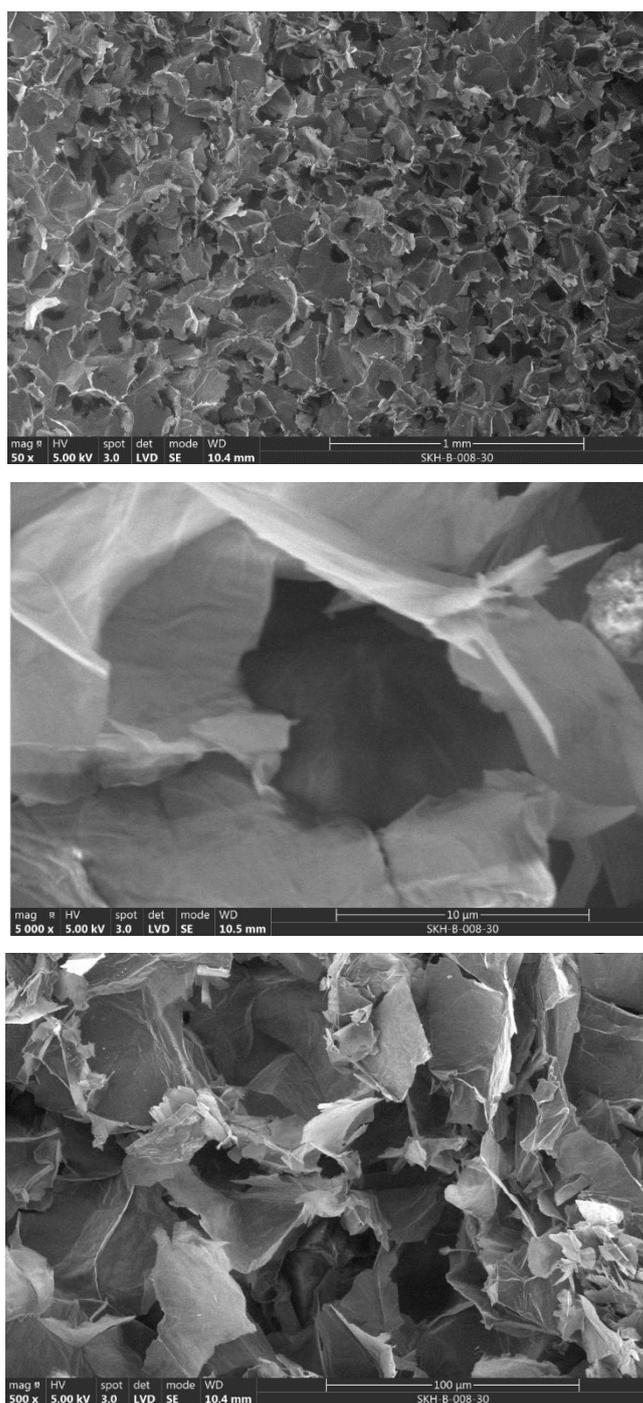


Figure 26 : Images de microscopie MEB de zone II de l'OG
Zone II : zone claire

L'oxyde de graphène a été exfolié efficacement pour former des feuillets minces séparés et plissés, pour former des structures lamellaires désorganisées. En particulier, dans la zone claire, les feuillets semblent brisés et de taille réduite.

Les images MEB des deux zones de l'OG montrent des morphologies 2D ^[119] avec cependant une différence de morphologie entre les deux zones I et II. La zone I, présente une homogénéité plus élevée que la zone II qui montre des feuillets « brisés » et de taille plus réduite.

Les deux zones présentent des froissements, des pliures et des brisures des feuillets et des bords irréguliers en accord avec les descriptions données dans la littérature. ^[120]

Les analyses EDX de deux zones, une claire et une plus foncée sont décrites ci-dessous :

Zone I (foncée)

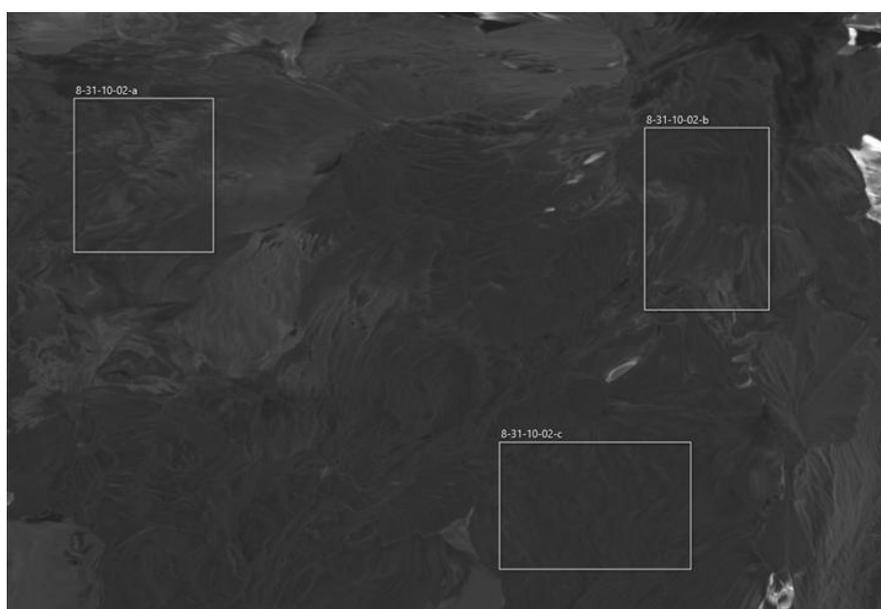


Figure 27 : Image de microscopie électronique MEB d'une Zone foncée de l'OG présentant les domaines où les analyses EDX ont été réalisées

| Domaine | C | O | S | Totale |
|--------------|-------|-------|------|--------|
| 8-31-10-02-a | 71.98 | 28.02 | 0.00 | 100.00 |
| 8-31-10-02-b | 72.95 | 27.05 | 0.00 | 100.00 |
| 8-31-10-02-c | 68.70 | 31.27 | 0.04 | 100.00 |

Tableau 8 : Pourcentages atomiques en carbone, oxygène et soufre obtenus lors des analyses EDX pour la zone foncée

Zone II (claire)

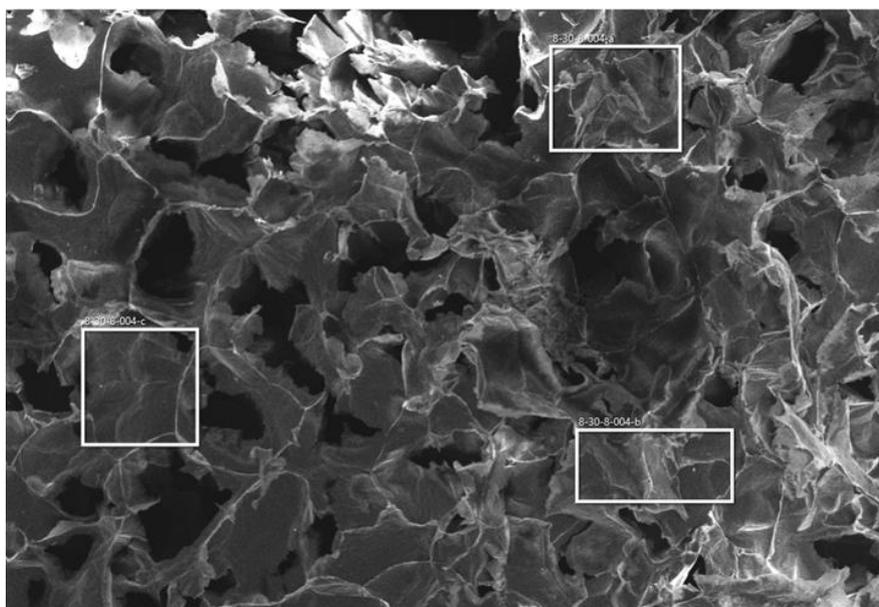


Figure 28 : Image de microscopie électronique MEB d'une Zone claire de l'OG présentant les domaines où les analyses EDX ont été réalisées

| Domaine | C | O | S | Totale |
|--------------|-------|-------|------|--------|
| 8-31-10-02-a | 71.75 | 28.20 | 0.05 | 100.00 |
| 8-31-10-02-b | 70.05 | 29.88 | 0.08 | 100.00 |
| 8-31-10-02-c | 70.25 | 29.73 | 0.02 | 100.00 |

Tableau 9 : Pourcentages atomiques en carbone, oxygène et soufre obtenus lors des analyses EDX pour la zone claire

Les analyses compositionnelles obtenues en EDX des deux zones sont très proches. Ils présentent un enrichissement en oxygène : entre 2.3 et 2.7 atomes de carbone pour chaque atome d'oxygène avec un pourcentage de soufre presque nulle.

4. Influence de la température sur les groupements fonctionnels de l'OG

a. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous azote avec une rampe de T de 5°C/min jusqu'au 750°C. (Figure 29)

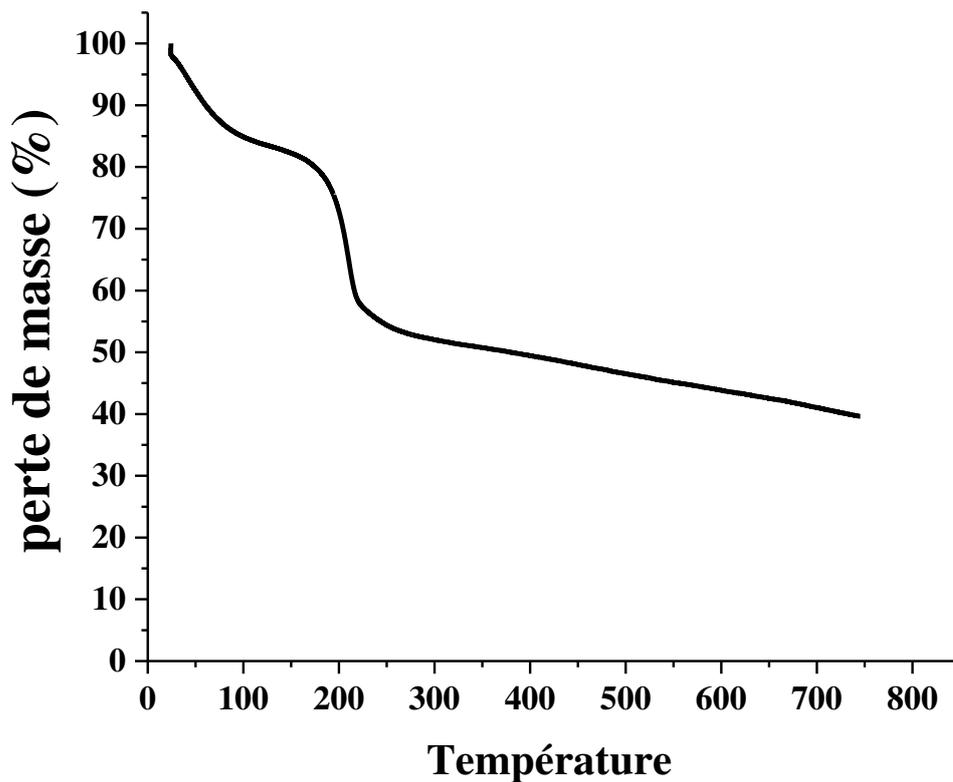


Figure 29 : Courbe ATG de l'OG sous azote en fonction de la température

Les résultats obtenus montrent une perte en masse de 60% de la masse initiale. Un palier stable n'est toutefois pas atteint à 750°C. Cette perte est distribuée en trois paliers :

- palier 1 : 13% de perte en masse jusqu'au 100°C.
- palier 2 : 32% de perte en masse jusqu'au 300°C.
- palier 3 : 15% de perte en masse jusqu'au 750°C.

Le premier palier est dû à l'évaporation de l'eau adsorbée. D'après la littérature ⁽¹²¹⁾, le deuxième et la troisième palier seraient attribués au départ du CO et du CO₂ de l'OG. [122,123,124]

b. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG-SM)

Le couplage des analyses thermogravimétriques à la spectroscopie de masse gazeuse contribue à obtenir des informations précises sur les fonctions perdues par la structure de l'OG lors de l'augmentation de la température, en particulier jusqu'à 300°C. (Figure 30)

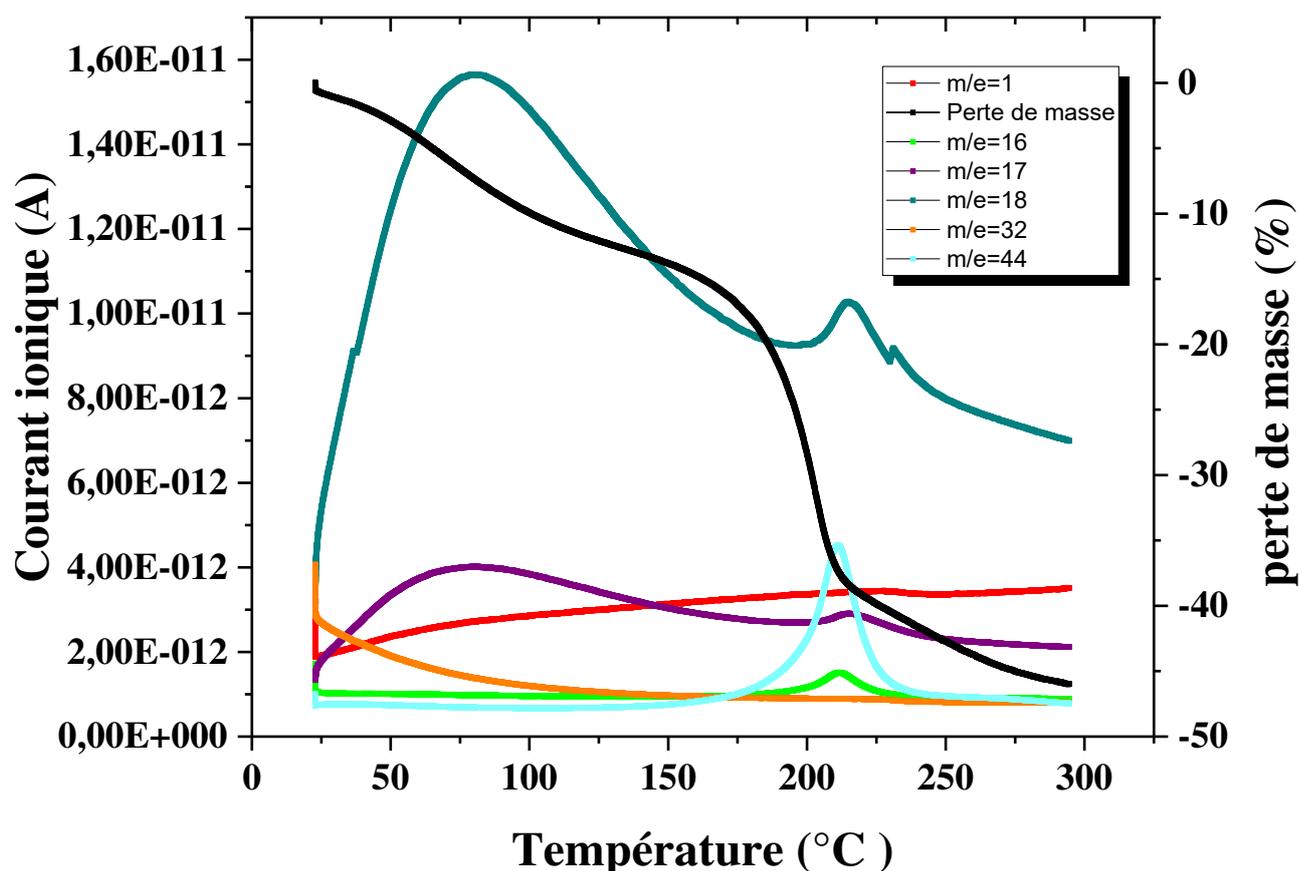


Figure 30 : Analyse ATG-SM : évolution des différents fragments détectés par SM lors de l'ATG de l'OG sous azote en fonction de la température (5°C/min).

On remarque une 1^{ere} perte d'eau (m/e=18 et 17) importante qui commence avant 100°C et qui traîne au-delà de 150°C. Une deuxième perte d'eau a lieu presque simultanément avec la perte des groupes carboxyliques vers 200°C (m/e=44) et coïncide avec la deuxième perte importante de masse.

En conclusion l'ATG couplée à SM montre que l'OG ne perd pas ses groupements carboxyliques avant 200°C.

En accord avec les analyses MEB-EDX, aucune perte de molécules soufrées est observée.

c. RMN-MAS ^1H et ^{13}C de l'OG traité à 90°C, 150°C et 200°C.

Afin de mieux étudier la structure de l'OG suite à des traitements thermiques, des analyses RMN-MAS ^1H et ^{13}C ont été effectuées sur des échantillons d'OG prétraités par avance à 90°C, 150°C et 200°C sous vide primaire pendant 1h.

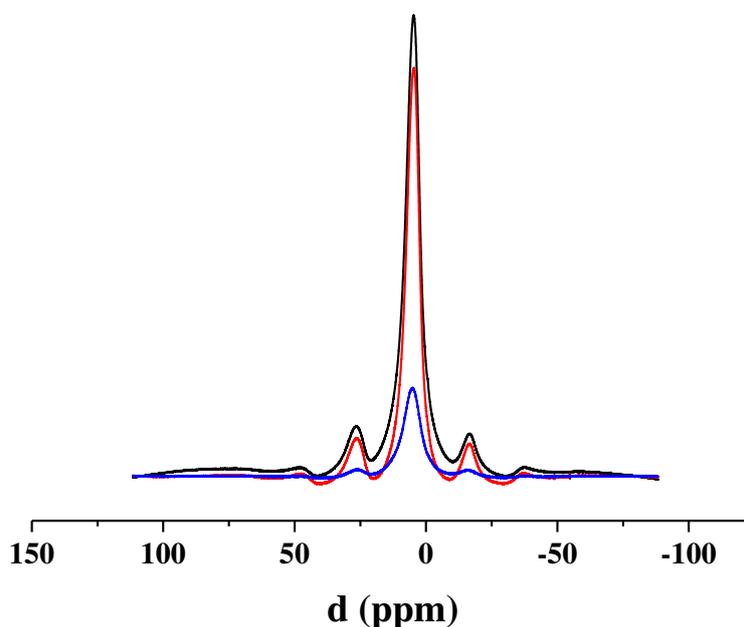


Figure 31 : Superposition des spectres ^1H RMN-MAS de l'OG prétraité à 90°C (en noir), 150°C (en rouge) et 200°C (en bleu).

Les spectres MAS-RMN ^1H nous montre une diminution faible du signal lorsque la T est augmentée de 90°C à 150°C , domaine de température où l'eau physisorbée en surface aurait été éliminée, mais où, des molécules d'eau plus fortement liées, éventuellement intercalées entre les feuillets ne seraient pas éliminées. Par contre, avec l'augmentation de la température de prétraitement à 200°C , une perte significative du signal est observée. Par ATG-SM, nous avons vu que ce niveau de température correspond à la perte des groupements carboxyliques mais aussi à une perte distincte d'eau. Le déplacement chimique change peu avec le traitement thermique.

En parallèle, on a analysé les échantillons d'OG prétraités à 90°C , 150°C et 200°C en RMN ^{13}C CP-MAS afin d'étudier les évolutions possibles au niveau du carbone de structure qui accompagnent la déshydratation ou la décarboxylation de l'OG.

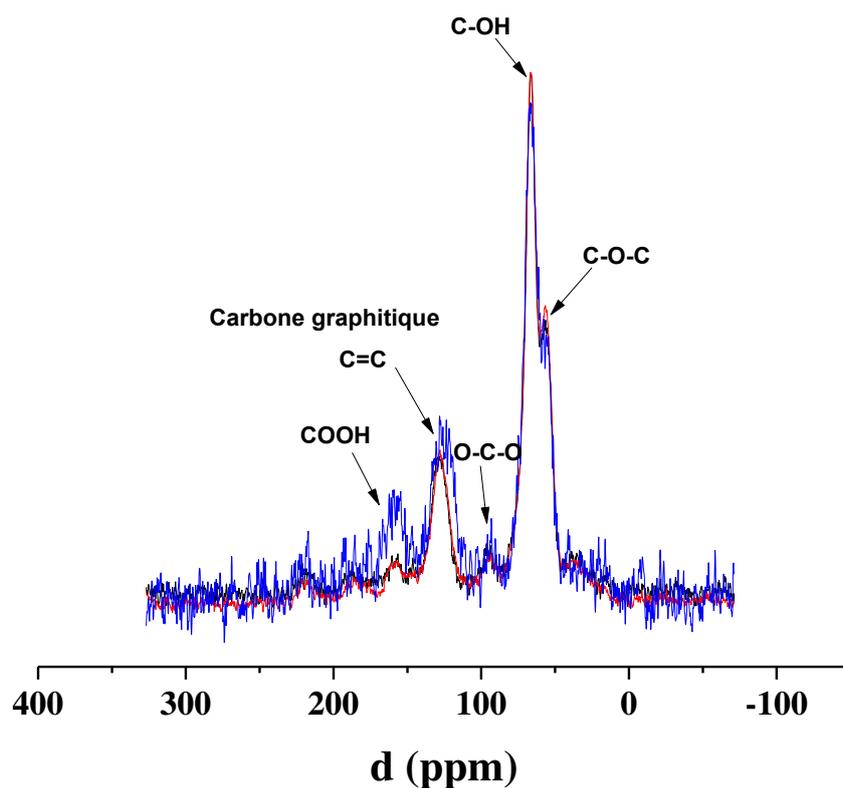


Figure 32 : Superposition des spectres ^{13}C CPMAS RMN de l'OG prétraité à 90°C (en noir), 150°C (en rouge) et 200°C (en bleu).

Les spectres RMN ^{13}C CP-MAS effectués sur les échantillons de l'OG prétraités à 90°C, 150°C et 200°C, non quantitatifs, montrent l'ensemble des groupements fonctionnels oxygénés.

Donc, les analyses ATG-SM et RMN ^{13}C et ^1H suggèrent que les évolutions observées avant 90°C correspondent à la perte d'eau physisorbée à la surface de l'OG, alors qu'à 200°C, nous observons un phénomène de déprotonation suite probable à la perte d'eau plus fortement liée entre les feuillets de l'OG et des groupements carboxyliques, voire d'autres groupement fonctionnels oxygénés.

d. FTIR de l'OG en fonction de la température de traitement sous vide

La mesure des spectres FTIR a été réalisée suite à différentes températures de traitement sous vide : T ambiante, 150°C et 250°C afin d'étudier les évolutions des bandes des groupes fonctionnels de l'OG. (Figure 33)

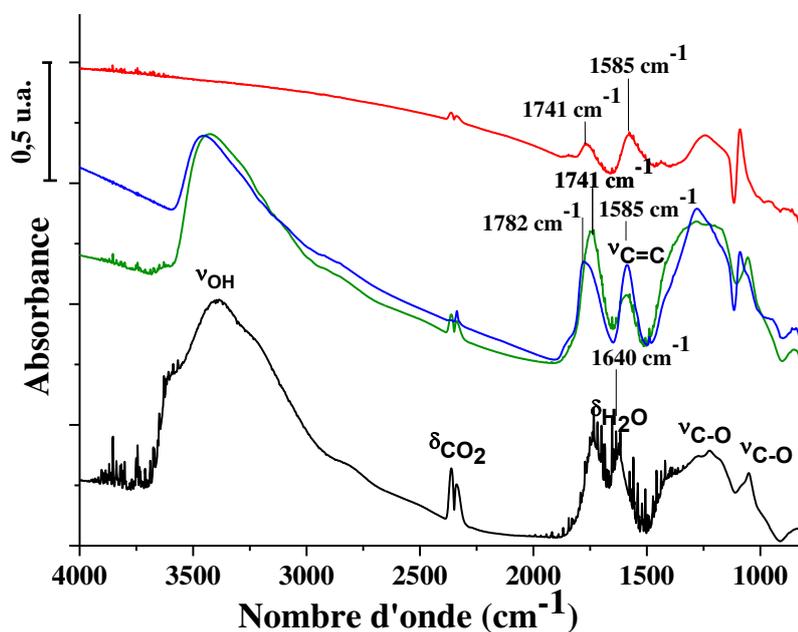


Figure 33 : Spectres FTIR de l'OG non traité (en noir) et traité 1h sous vide à Température ambiante (en vert), à 150°C (en bleu) et à 250°C (en rouge)

Avant traitement sous vide, le spectre est dominé par une absorption intense dans le domaine des vibrations νOH entre 3000 et 3700 cm^{-1} . Ces vibrations proviennent de l'eau physisorbée et des groupements hydroxyles de l'OG. La vibration à 1640 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations $\delta\text{H}_2\text{O}$ de l'eau physisorbée. Dans la même gamme de nombre d'ondes, les bandes fines correspondent aux bandes de rotation de molécules d'eau présentes dans la cellule. Les bandes larges observées entre 1000 et 1400 cm^{-1} peuvent provenir de liaisons C-O voire S-O. Avec le traitement sous vide à températures croissantes, on remarque que la position des deux bandes caractéristiques de l'OG, observées entre 1500 et 1800 cm^{-1} , évolue. C'est sans doute pourquoi, leurs attributions restent controversées dans la littérature : la bande à plus bas nombre d'onde qui évolue avec le traitement sous vide de 1640 à 1585 cm^{-1} a été attribuée aussi bien à de l'eau adsorbée (vibration $\delta\text{H}_2\text{O}$), qu'aux vibrations $\nu\text{C}=\text{C}$ des noyaux aromatiques graphitiques. Le traitement à température ambiante pendant 1h sous vide, conduit à l'élimination de toutes les bandes de rotation de l'eau, mais aussi engendre le déplacement de la bande à 1640 cm^{-1} vers 1585 cm^{-1} , ceci se produit parallèlement à l'élimination de l'épaule à 3700 cm^{-1} dans la zone des vibrations νOH . Ces évolutions suggèrent que la bande de plus basse fréquence correspondrait au recouvrement des deux bandes citées dans la littérature : la bande de déformation de l'eau libre $\delta\text{H}_2\text{O}$ à 1640 cm^{-1} et la vibration $\nu\text{C}=\text{C}$ des noyaux aromatiques des domaines graphitiques. De même, la bande de plus haute fréquence, pointée à 1741 cm^{-1} sans prétraitement ou après prétraitement sous vide à l'ambiante, se déplace à 1782 cm^{-1} quand le traitement sous vide est fait à plus haute température, 150°C. Ce déplacement s'accompagne d'une diminution significative de l'intensité des vibration νOH . Dans la littérature, cette vibration a été soit attribuée aux vibrations νCO des groupes COOH [116,117] mais nous avons aussi proposé qu'elle pourrait être attribuée aux vibrations de déformation de clusters d'eau protonée $\delta\text{H}_3\text{O}^+$ [30].

Lors des analyses précédentes, il était bien confirmé que les groupes carboxyliques ne se décomposent pas à cette température.

Cela nous laisse penser que cette bande de plus haute fréquence correspond aussi à un « overlapping » des bandes dues aux groupements COOH à 1782 cm^{-1} et aux clusters d'eau protonés à 1741 cm^{-1} .

L'augmentation de la température de prétraitement à 250°C engendre la perte de la quasi-totalité des groupes fonctionnels dans la structure de l'OG comme en témoigne la disparition des vibrations νOH .

e. Analyse par Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Afin d'approfondir notre connaissance des évolutions de la surface de l'OG en fonction de la température de traitement, l'OG a été analysé suite à des traitements thermiques à températures croissantes, réalisés in-situ.

L'échantillon de l'OG, broyé, est placé sur le porte échantillon chauffant afin d'effectuer les différents paliers de traitement thermique (T ambiante, $T=90^{\circ}\text{C}$, $T=160^{\circ}\text{C}$ et $T=200^{\circ}\text{C}$) sous vide. La montée en température était de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pour chaque palier, la température a été maintenue constante pendant 45min, temps au bout duquel le chauffage a été arrêté afin de pouvoir réaliser les mesures XPS à température ambiante.

i. Photopic C1s

A température ambiante, le photopic C1s (Figure 34) de l'OG présente les signaux à ^[125,126] :

- 284.54 eV attribué aux carbones sp^2 provenant du graphite (C-C)
- 286.03 eV attribué aux hydroxyles et époxydes (C-O)
- 287.45 eV attribué aux cétones C=O
- 288.73 eV attribué aux acides carboxyliques (O-C=O)

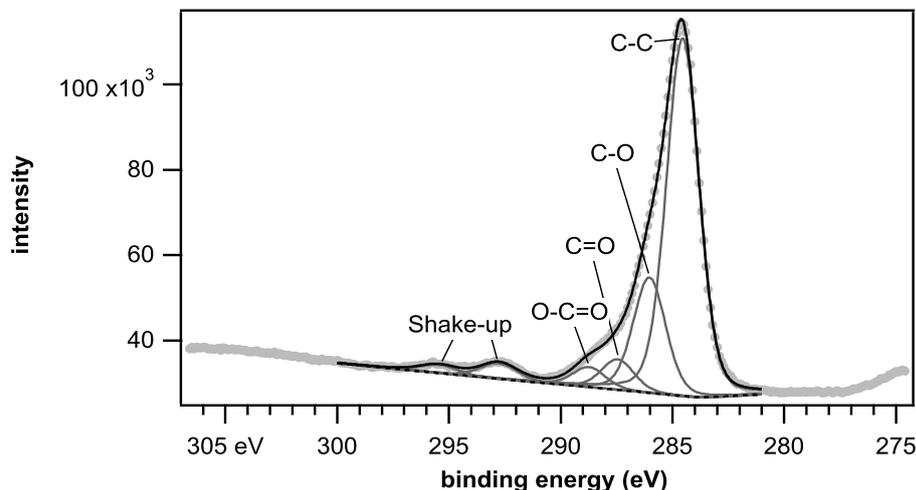
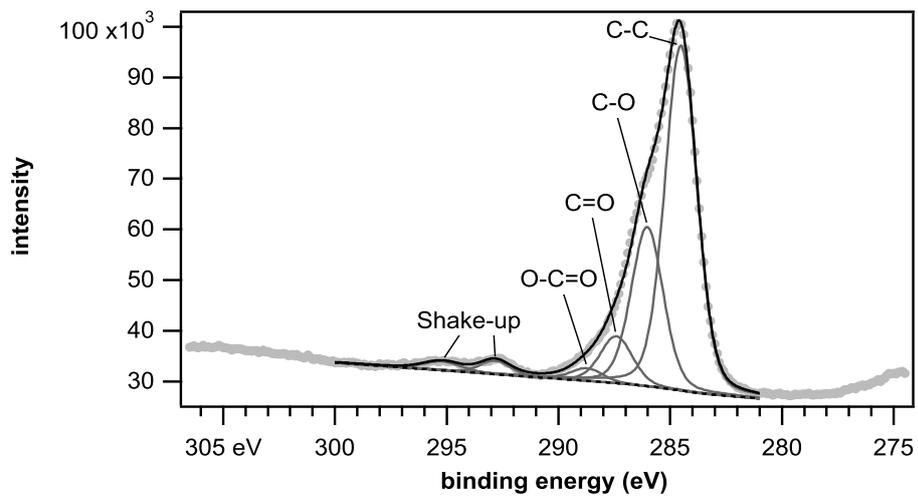


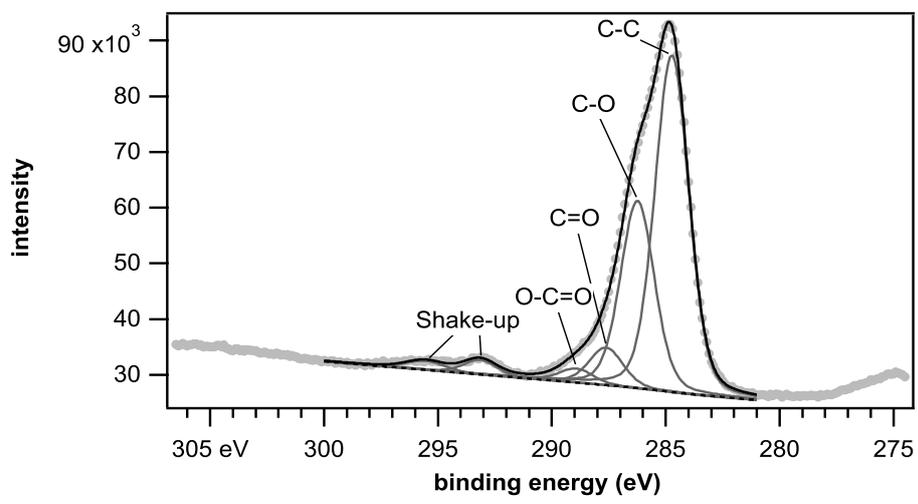
Figure 34 : Photopic C1s de OG traité sous vide à température ambiante

Ensuite, des paliers de température à 90°C , 160°C et 200°C ont été appliqués afin d'étudier l'influence de température sur la nature des espèces de surface de l'OG. (Figure 35)

(a)



(b)



(c)

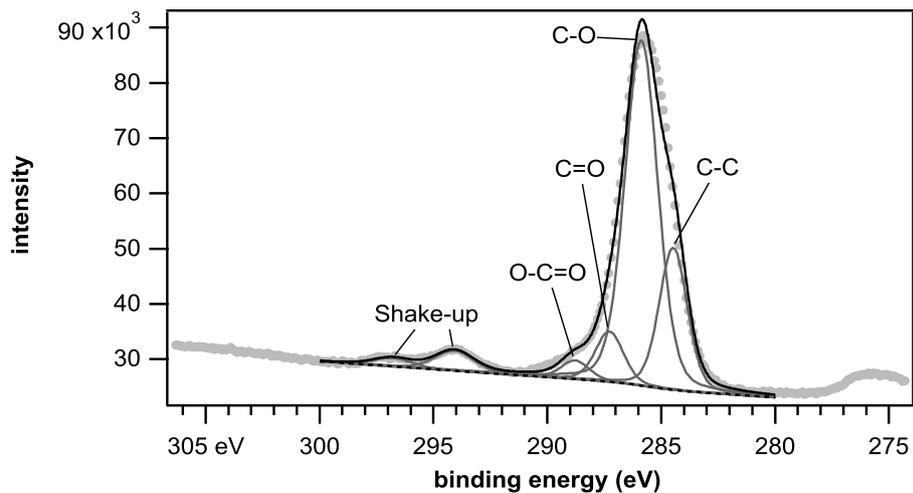


Figure 35 : Photopics C1s d'OG après traitements thermiques à 90°C (a), 160°C (b) et 200°C (c)

Les spectres C1s, suite aux traitements à températures croissantes, montrent que la contribution du signal attribué au carbone graphitique à 284.54 eV diminue progressivement avec l'augmentation de la température de traitement. A la température de traitement la plus haute, 200°C, on constate que le carbone graphitique devient minoritaire par rapport aux carbones fonctionnalisés présents en surface.

Il semblerait, que la surface du OG soit couverte de feuillets de graphène que le traitement thermique éliminerait.

ii. Photopics O1s

A température ambiante, le photopic O1s (Figure 36) de l'OG peut être déconvolué en plusieurs composantes^[127] :

- 530.01 eV attribué aux quinones
- 531.26 eV attribué aux =O (groupes carbonyles et carboxyliques)
- 532.43 eV attribué aux -O (fonctions époxydes et hydroxyles)
- 533.5 eV attribué aux OH (groupes phénoliques)

Les espèces majoritaires seraient alors les fonctions acides carboxyliques, puis les quinones puis les époxydes et enfin les groupes phénoliques.

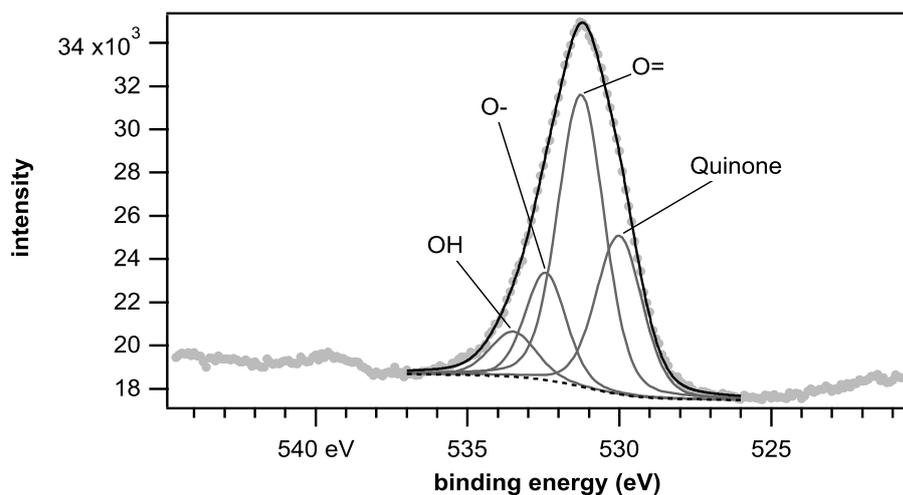
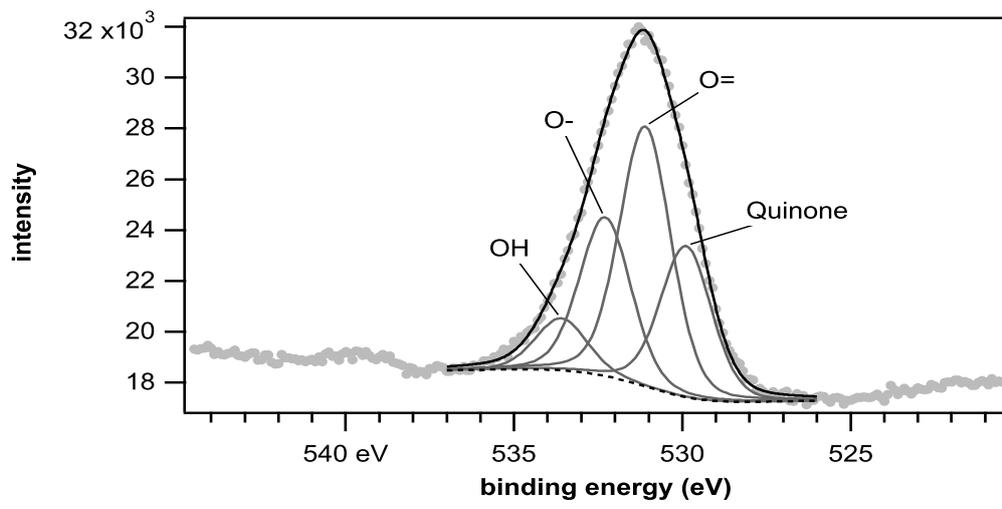


Figure 36 : Photopic O1s d'OG à température ambiante

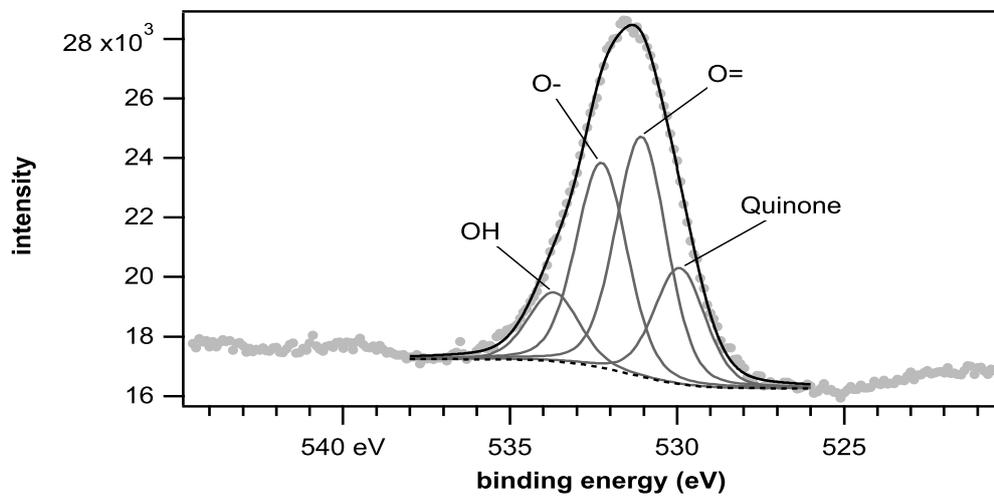
Suite aux prétraitements sous vide aux paliers de températures à 90°C, 160°C et 200°C on peut observer l'influence de la température sur les groupements oxygénés superficiels de l'OG. (Figure 37)

A une température égale à 90°C, une faible baisse en intensité des signaux attribués aux groupes oxygénés est observée et la distribution des différentes espèces oxygénées de surface est peu modifiée. C'est à 160°C que l'intensité des signaux attribués à groupes carboxyliques diminue d'une façon plus nette.

(a)



(b)



(c)

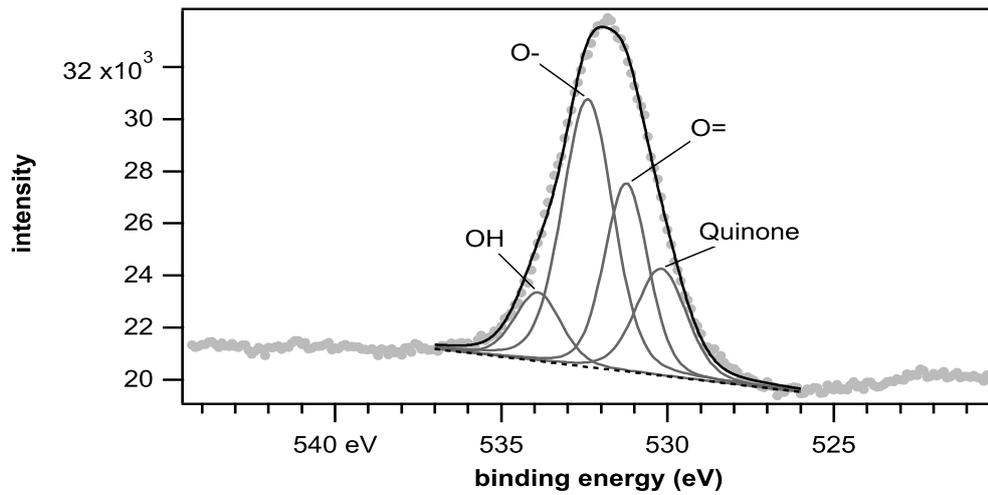
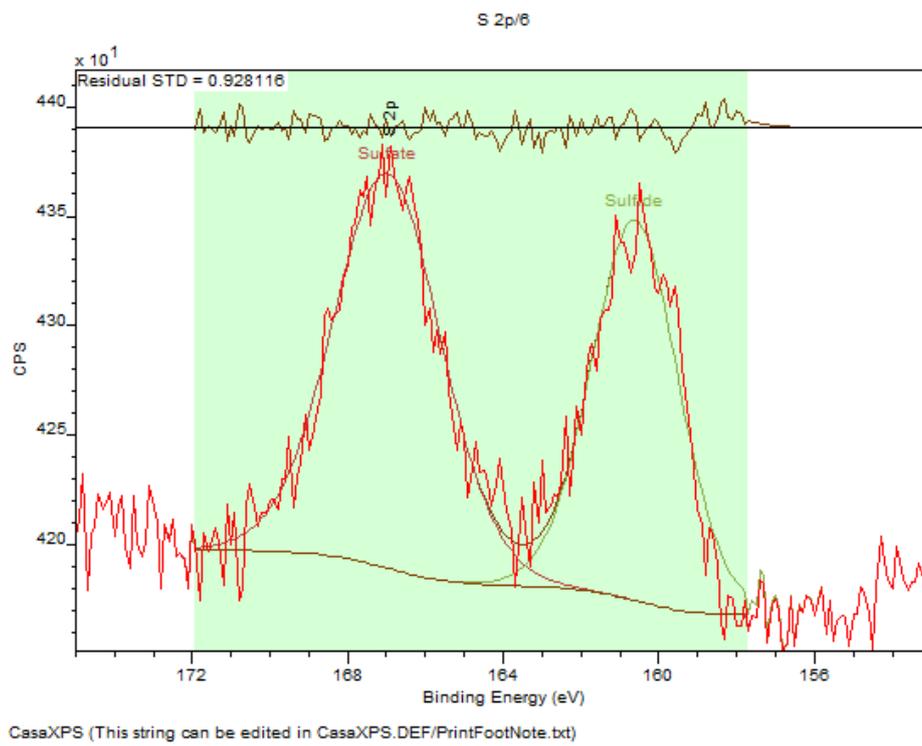


Figure 37 : Photopics O1s d'OG à 90°C (a), 160°C (b) et 200°C (c)

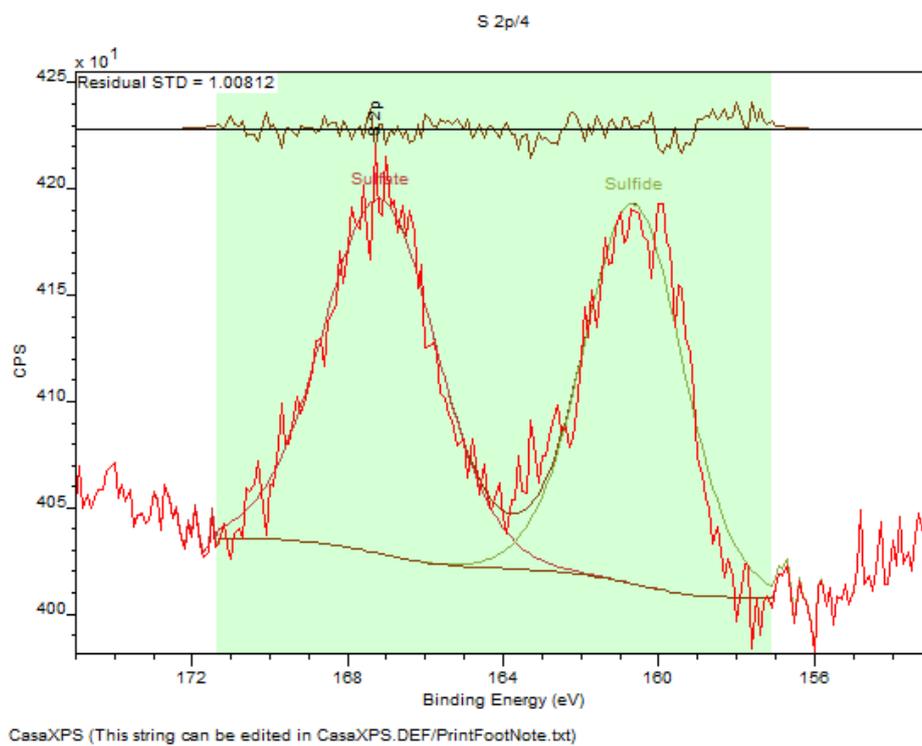
iii. Photopic S 2p

La concentration superficielle des deux espèces soufre détectées (sulfate et sulfure) dans le catalyseur a été analysée suite aux différents prétraitements sous vide : Température ambiante, 90°C, 160°C et 200°C (Figure 38).

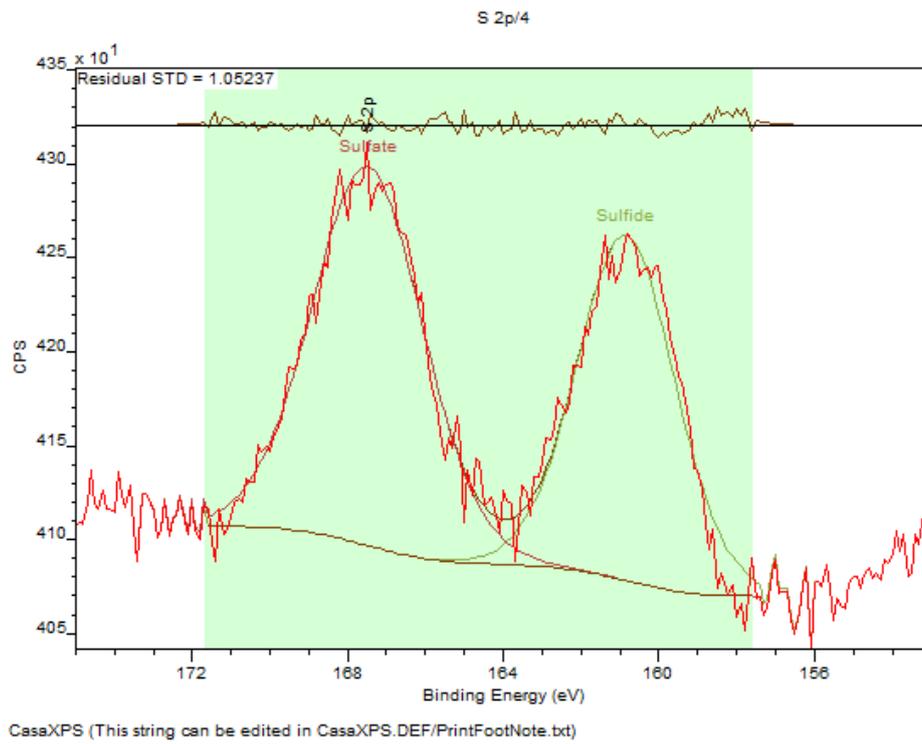
(a)



(b)



(c)



(d)

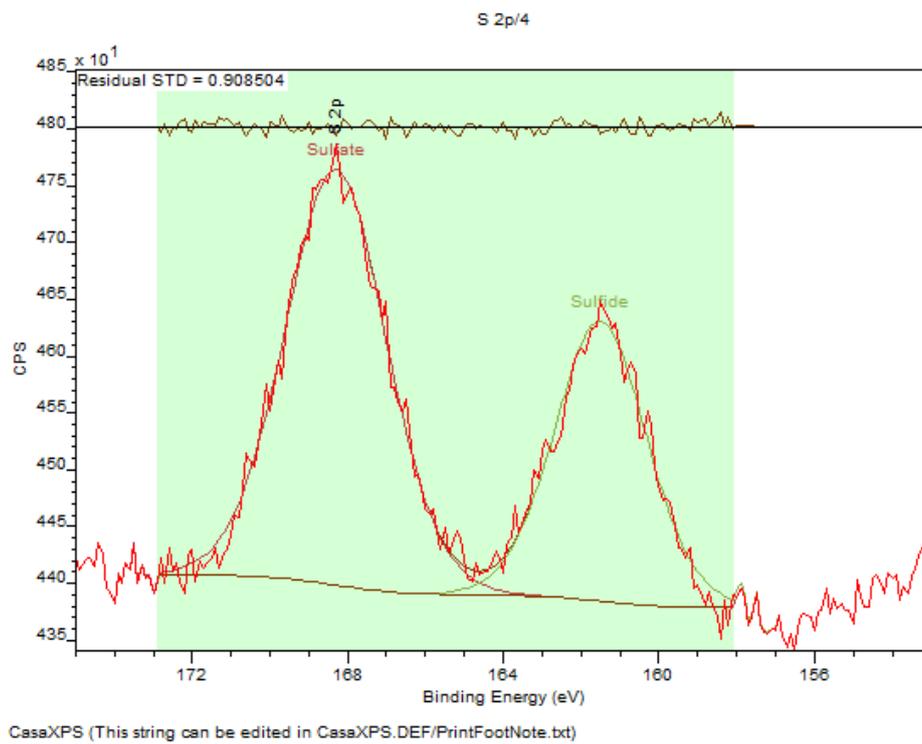


Figure 38 : Photonic S2p des bandes sulfates et sulfites dans l'OG à 90°C (a), 160°C (b) et 200°C (c)

Les photopics S 2p représentés sur la Figure 38 présentent deux pic autour de 160 eV et 167 eV attribués respectivement aux sulfate et sulfure^[128]. Notamment, la variation de l'intensité de ce pic pour l'OG lors des traitements thermiques n'est pas si distincte, ce qui prouve que les groupes sulfonés sont relativement stables lors du traitement thermique, comme rapporté précédemment par Wang et ses collaborateurs^[51].

Les pourcentages de sulfates et sulfures ont été mesurés (Tableau 10).

| | % | | | |
|---------|------------|--------|---------|---------|
| | T ambiante | T=90°C | T=160°C | T=200°C |
| Sulfate | 56.33 | 51.88 | 55.55 | 62.26 |
| Sulfure | 43.67 | 48.12 | 44.45 | 37.74 |

Tableau 10 : Pourcentages de sulfates et sulfures lors des analyses XPS à différentes températures.

De façon similaire aux résultats rapportés dans la littérature^[129], les pourcentages respectifs de sulfate et du sulfure dans la structure de l'OG ne change d'une manière significative qu'à partir de 160°C.

De même, les pourcentages atomiques en chaque élément ont été mesurés lors des analyses (

Tableau 11).

| Température | C (% at.) | O (% at.) | S (% at.) |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| T ambiante | 79.6 | 19.8 | 0.6 |
| T=90°C | 80.3 | 19.1 | 0.6 |
| T=160°C | 82.0 | 17.3 | 0.7 |
| T=200°C | 82.0 | 17.0 | 1.0 |

Tableau 11 : Pourcentages atomiques en C, O et S dans l'OG lors des analyses XPS réalisées à différentes températures

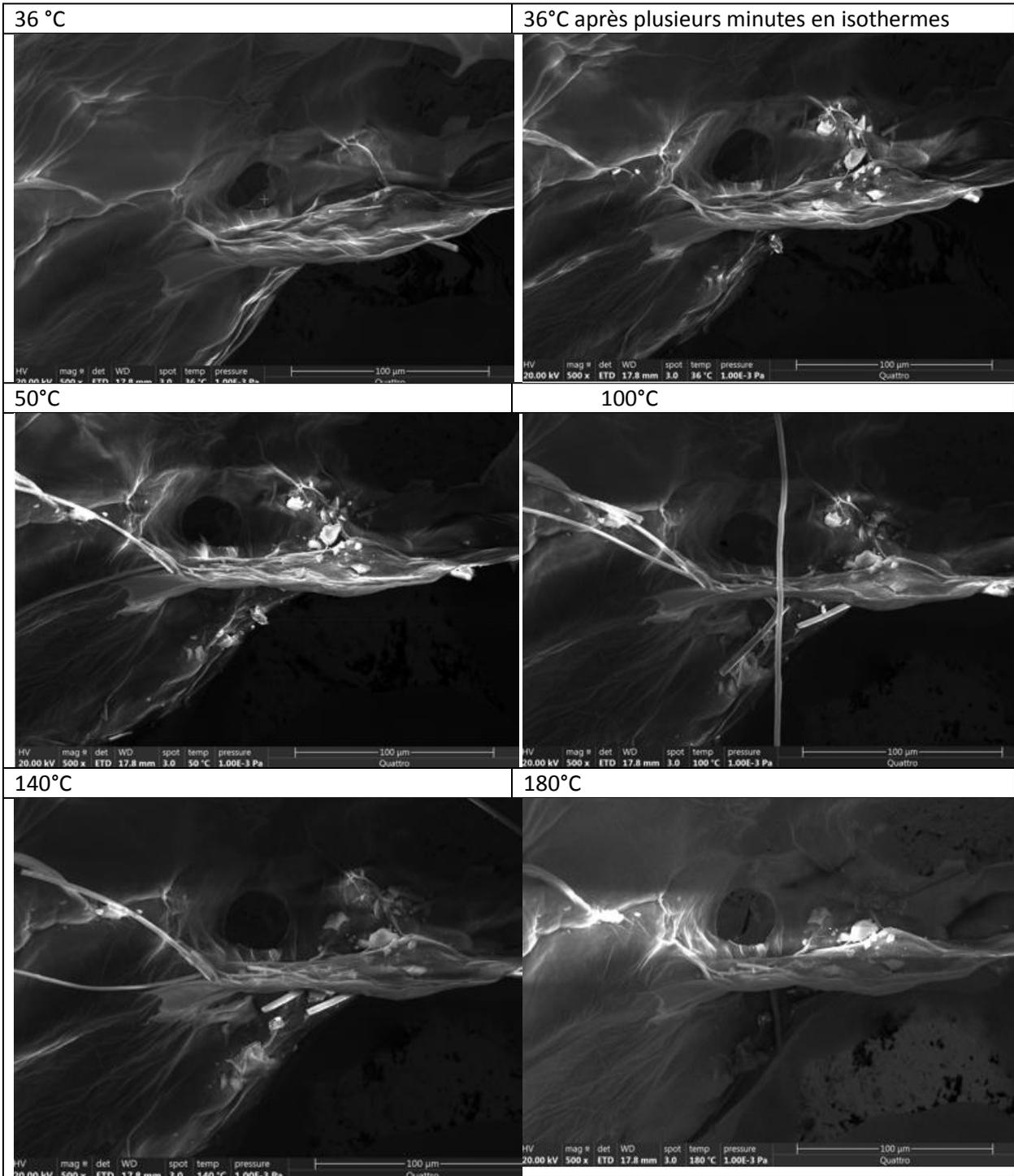
La teneur superficielle en oxygène diminue avec la température de traitement : on compte ~ 4 atomes de carbone pour 1 atome d'oxygène à la surface d'OG après traitement sous vide à T ambiante. Après traitement à 160°C, on compte ~5 atomes de carbone pour 1 atome d'oxygène.

Rappelons, que l'analyse EDX a déterminé une teneur plus élevée en oxygène, avec par atome d'oxygène, entre 2.3 et 2.7 atomes de carbone. Le recouvrement de la surface par des feuillets de graphène pourrait expliquer cette différence.

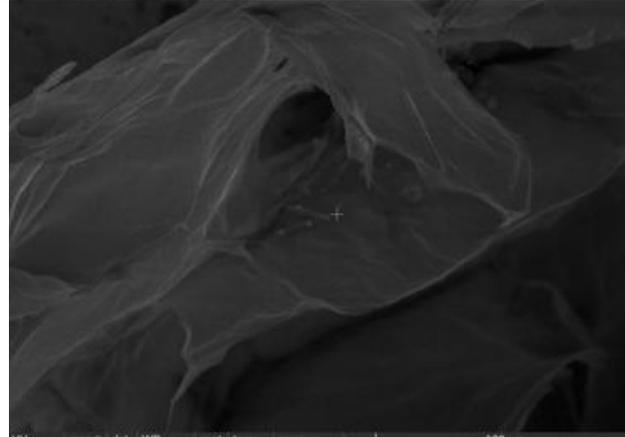
f. ESEM

Nous avons tenté de suivre les évolutions des feuillets de l'OG soumis à une augmentation de température par microscopie électronique à balayage en mode environnemental (ESEM).

Entre 30°C et 250°C, nous avons pu observer que la forme /morphologie du graphène évoluait sous l'effet du chauffage, les feuillets semblent simplement se recroqueviller avec la température. Toutefois, nous ne distinguons pas de paliers qui auraient pu accompagner une déshydratation ou la perte de groupements carboxyliques de façon nette vers 200°C d'après l'analyse ATG-SM.

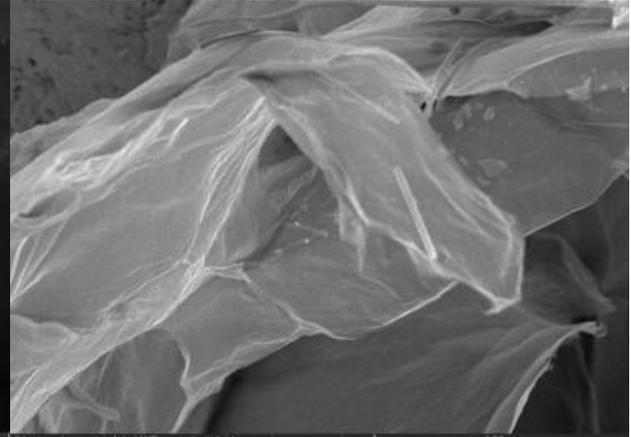


212°C



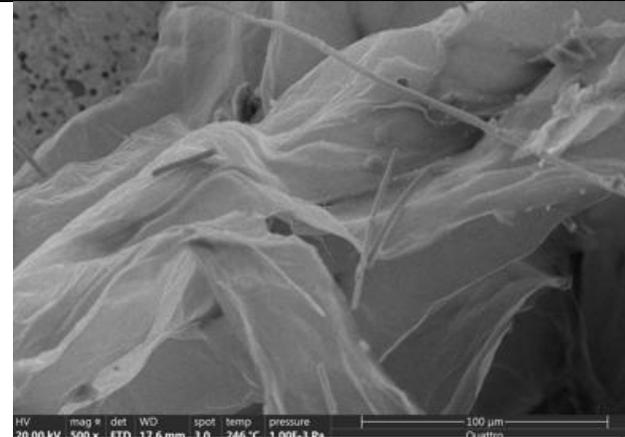
HV mag # det WD spot temp pressure 100 µm
20.00 kV 500 x ETD 17.3 mm 3.0 212 °C 1.00E-3 Pa Quattro

219°C



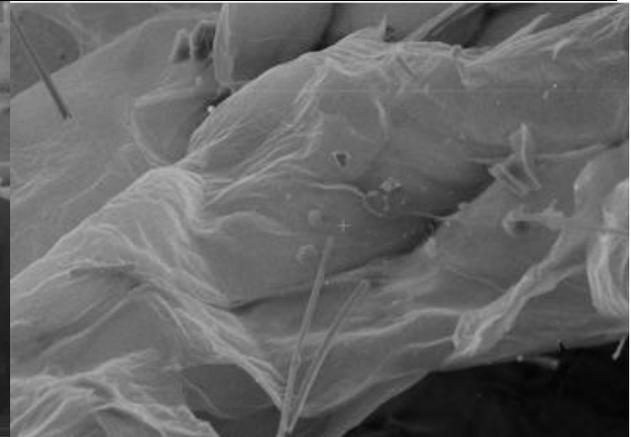
HV mag # det WD spot temp pressure 100 µm
20.00 kV 500 x ETD 17.6 mm 3.0 219 °C 1.00E-3 Pa Quattro

246 °C



HV mag # det WD spot temp pressure 100 µm
20.00 kV 500 x ETD 17.6 mm 3.0 246 °C 1.00E-3 Pa Quattro

256°C



HV mag # det WD spot temp pressure 100 µm
20.00 kV 500 x ETD 17.6 mm 3.0 256 °C 1.00E-3 Pa Quattro

C. Conclusion

Dans ce chapitre, un montage à l'échelle d'1 litre assurant une agitation mécanique homogène pour la synthèse reproductible de l'oxyde de graphène a été mis en place.

Afin de mieux comprendre la structure et la composition chimique de l'OG, différentes caractérisations ont été réalisées sur l'OG obtenu après séchage par lyophilisation mais aussi après des prétraitements à différentes températures.

Sur l'OG séché par lyophilisation, les caractérisations texturales de l'OG ont montré une surface spécifique de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ en BET expliquée par l'agglomération des feuillets de l'OG lors de la lyophilisation. Les analyses en MEB ont montré la morphologie 2D de l'OG, présentant des feuillets froissés et pliés avec des bords irréguliers. Les analyses EDX réalisées lors des analyses MEB présentent un enrichissement en oxygènes avec 2.3 à 2.7 atomes de carbone par atome d'oxygène.

Après, des analyses ont été réalisées suite à des traitements à des températures plus élevées afin d'approfondir le comportement des groupes fonctionnels dans l'OG.

Les analyses ATG-SM et RMN ^{13}C et ^1H montrent que les évolutions observées en dessous de 90° correspondent à la déshydratation du l'OG (perte d'eau physisorbée) alors qu'au-delà 150°C et en particulier à 200°C , nous observons un phénomène de déprotonation suite probable à la perte des groupements carboxyliques et autres groupement fonctionnels oxygénés.

Cela est en accord avec les analyses en XPS qui confirme que l'OG ne perd pas ses groupements carboxyliques à une température inférieure à 160°C .

En plus, les analyses XPS et les analyses EDX-ESEM mettent en évidence le pourcentage faible en groupement sulfonés résiduels.

Les résultats en FTIR montrant l'évolution des deux principales bandes de l'OG entre 1500 et 1800 cm^{-1} suggèrent que la bande de plus haute fréquence correspondrait à un recouvrement des vibrations ν_{CO} (COOH) à 1782 cm^{-1} et $\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}$ à 1741 cm^{-1} . La seconde bande caractéristique à plus basse fréquence semble correspondre au recouvrement des vibrations $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ de l'eau physisorbée à 1640 cm^{-1} et des vibrations $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ à 1585 cm^{-1} .

Chapitre 4 : Etude de l'origine de l'acidité de l'oxyde de graphène.

Les performances catalytiques de l'OG comme catalyseur acide ont été attribuées dans la littérature à l'effet synergique entre la structure en couches et sa richesse en groupes hydroxyles / carboxyliques mais encore à la présence de groupes sulfoniques résiduels^[22,43] ou encore à une interaction avec les molécules d'eau produisant des groupes hydroxonium^[44,29].

Cependant, il a aussi été montré dans notre équipe, par microcalorimétrie de l'adsorption de NH₃, que la chaleur différentielle d'adsorption de NH₃ sur l'OG atteint 200 KJ/mol^[30] ; c'est une valeur qu'on mesure pour les « superacides » tel l'acide 12-tungstophosphorique, H₃PW₁₂O₄₀ où la présence de clusters d'eau protonés H(H₂O)_n⁺ a été démontrée par différentes méthodes spectroscopiques^[110].

Notre hypothèse est donc que la superacidité de l'OG puisse être attribuée à la présence de protons « libres », expliquée par la délocalisation des charges négatives des contre-anions dans les feuillets de graphène. Situation analogue à l'origine de l'acidité forte des hétéropolyacides où la charge négative de l'anion de Keggin est délocalisée à la surface cet anion de large taille.

Dans ce chapitre, une argumentation défendant cette hypothèse sera présentée sur la base des résultats des analyses complémentaires réalisées en calorimétrie mais surtout par FTIR de l'adsorption de pyridine et des échanges avec D₂O. Nous rechercherons aussi un lien avec les groupements fonctionnels de surface et leurs domaines de stabilité thermique.

A. Adsorption d'ammoniac suivie par gravimétrie

D'après les études exposées dans le chapitre 3, nous savons qu'un prétraitement à $T \leq 150\text{ °C}$ permettrait uniquement de déshydrater l'OG en éliminant l'eau physisorbée, et d'atteindre un état de déshydratation stabilisé sans déprotonation. En d'autres termes, sans élimination des groupements oxygénés protonés susceptibles d'être à l'origine de l'acidité du l'OG.

Après le traitement du catalyseur 150 °C sous un flux d'Hélium pendant 2h, la température de l'OG est stabilisée à 80 °C , température à laquelle l'adsorption d'ammoniac est réalisée, par remplacement du flux d'Hélium par un mélange constitué de $0.5\% \text{vol NH}_3$ dans l'hélium. L'augmentation de masse enregistrée par la balance permet une mesure directe de la quantité d'ammoniac adsorbée par g de graphène déshydraté. Cette adsorption nous permet de mesurer le nombre total des sites acides du catalyseur.

Selon les mesures, le catalyseur prétraité à 150 °C adsorbe 0.7 mmol/g . (Figure 39)

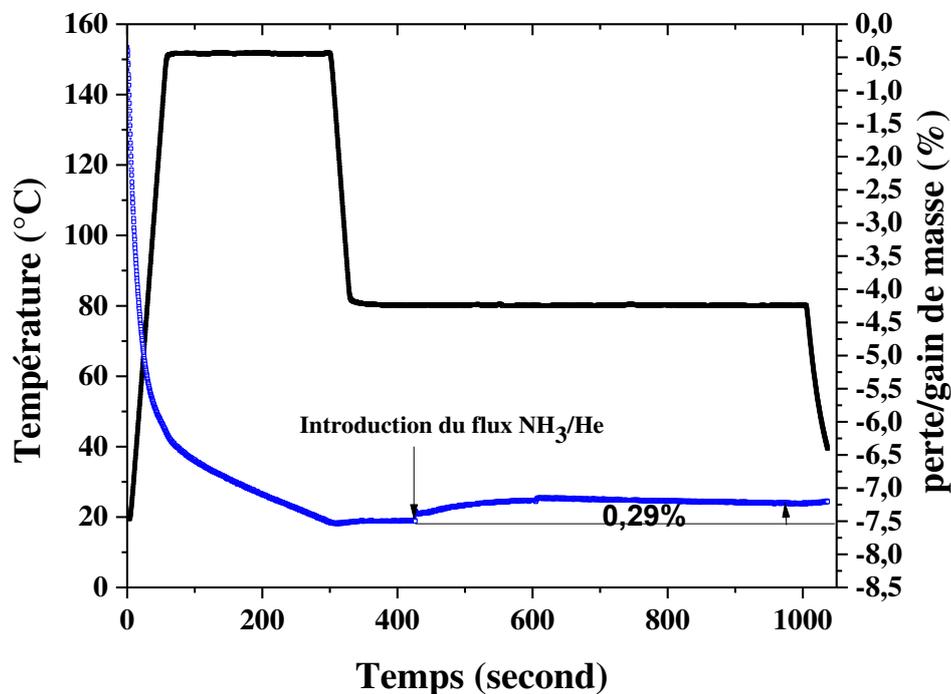


Figure 39 : Courbe d'adsorption de NH_3 mesurée par gravimétrie sur l'OG (en bleu) en condition isotherme (en noir)

Selon les données obtenues lors des analyses EDX, « bulk » de l'OG, les concentrations atomiques *pour la zone la plus riche en soufre* sont 70.05 at% en carbone, 29.88 at% en oxygène, 0.08 at% en soufre. Cela correspond à une teneur maximale en soufre de 0.06 mmolS/g d'OG. Cette valeur, 10 fois plus faible que le nombre total de sites acides dosés par gravimétrie, indique que si les groupes sulfates potentiels contribuent à l'acidité de l'OG, ils ne représentent qu'une petite partie des sites.

Ces considérations confirment que les groupements sulfonés retenus par l'OG lors de sa synthèse ne sont pas à l'origine des nombreux sites acides présents.

B. Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie

Pour fournir une description complète de l'acidité de l'OG, une étude par calorimétrie d'adsorption d'ammoniac a été réalisée afin de mesurer la force acide de l'OG via la mesure de la chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac. L'adsorption d'ammoniac est aussi réalisée à 80°C sur l'OG prétraité sous vide à différentes températures durant 20h. Nous avons choisi de faire varier la température de prétraitement afin de tenter de mettre en évidence un lien entre la température de prétraitement (donc nature des espèces présentes sur la base des études précédentes) et force/nombre des sites acides.

(a) Prétraitement à 100°C (20h, vide secondaire)

Pour un prétraitement à 100°C, la force des sites acides de l'oxyde de graphène montre une chaleur moyenne d'adsorption d'ammoniac à mi-recouvrement proche à 175 kJ.mol⁻¹. Il est probable que la présence d'eau physisorbée résiduelle puisse influencer cette mesure (Figure 40).

Le nombre total de sites acides ($Q > 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est de l'ordre de 800 μmol/g.

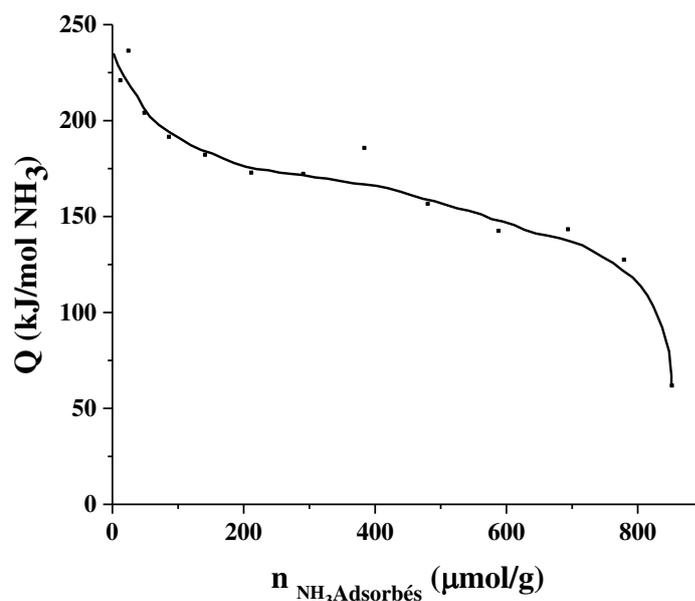


Figure 40 : Courbes microcalorimétriques de l'adsorption de NH_3 (80°C) sur l'OG prétraité 20h à 100°C

(b) Prétraitement à 120°C (20h, vide secondaire)

Pour un prétraitement à 120°C (Figure 41), la courbe calorimétrique montre un plateau à 205 kJ/mol jusqu'à $\sim 500 \mu\text{mol}$ d' NH_3 adsorbés par g d'OG, puis on note une diminution de la chaleur d'adsorption jusqu'à 140kJ/mol. La force des sites acides de l'oxyde de graphène, dosée après un traitement à 120°C , est la plus élevée montrant un plateau à une chaleur d'adsorption d'ammoniac égale à $205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce niveau élevé de chaleur d'adsorption de l'ammoniac est exceptionnel et observé uniquement pour les acides très forts, voire « superacides » comme les hétéropolyacides de type $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

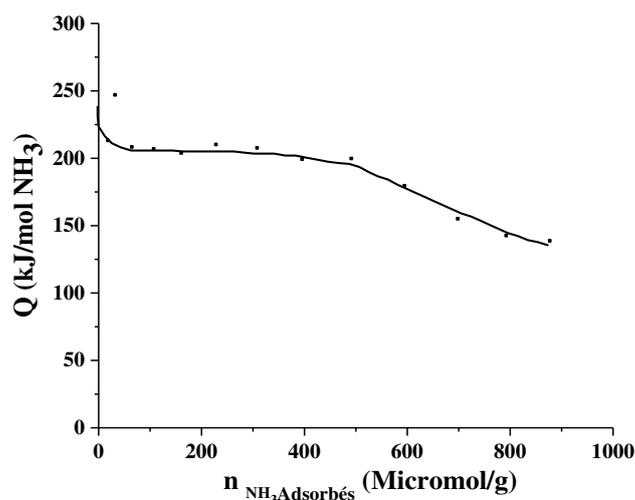


Figure 41 : Courbes microcalorimétriques de l'adsorption de NH_3 (80°C) sur l'OG prétraité 20h à 120°C

(c) Prétraitement à 150°C (20h, vide secondaire)

Le prétraitement sous vide secondaire à 150°C (Figure 42) conduit à doser un nombre réduit de sites acides égal à $\sim 520 \mu\text{moles/g}$. Par ailleurs, on observe une décroissance continue de la chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac avec le recouvrement ce qui traduit la présence de sites acides hétérogènes au niveau force acide.

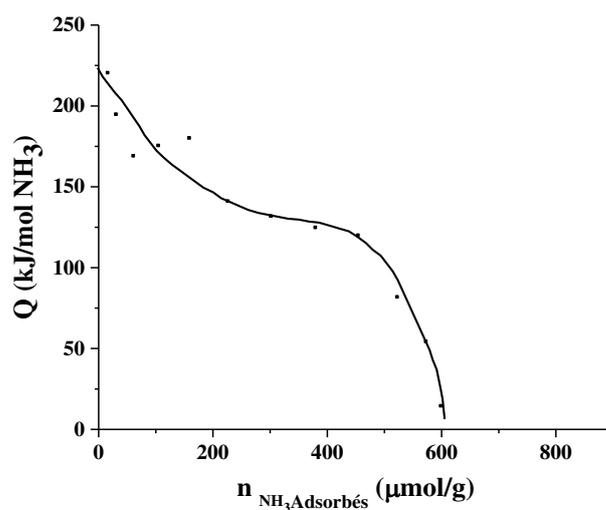


Figure 42 : Courbes microcalorimétriques de l'adsorption de NH_3 (80°C) sur l'OG prétraité 20h à 150°C

(d) Prétraitement à 200°C (20h, vide secondaire)

Le prétraitement à plus haute température, 200°C, conduit à une altération sensible des propriétés acides mise en évidence par un nombre total de sites acides réduit à moins de 200 $\mu\text{moles/g}$ caractérisé par une forte hétérogénéité de la force des sites acides : baisse rapide de la chaleur différentielle d'adsorption de 140kJ/mol à moins de 50kJ/mol à mi-recouvrement. (Figure 43)

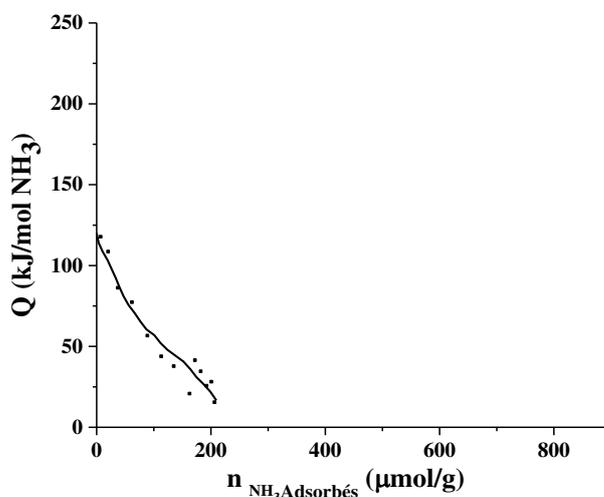


Figure 43 : Courbes microcalorimétriques de l'adsorption de NH_3 (80°C) sur l'OG prétraité 20h à 200°C

- Conclusion sur l'effet de la température de prétraitement sur la force et le nombre total de sites acides :

Pour un prétraitement sous vide secondaire à une température plus élevée que 120°C (Figure 42 et Figure 43), l'oxyde de graphène commence à perdre son acidité très forte caractérisée par une chaleur différentielle d'adsorption de l'ordre de 205 kJ/mol. On note aussi, au-delà de cette température de prétraitement pivot, une diminution drastique du nombre total de sites acides. Cela est conforme avec les résultats obtenus en RMN-MAS ^1H .

Selon les différentes analyses précédentes, les sites acides forts de l'oxyde de graphène ne sont pas corrélés à la présence de groupes aromatiques sulfonés classiques. En effet, la quantité de soufre maximale dosé par EDX égale 60 micromol/g, valeur bien inférieure au

nombre total maximum de sites acides déterminé par calorimétrie d'ammoniac, de l'ordre de 900 micromol/g après un prétraitement à 120°C (Figure 41) .Les sites acides pourraient provenir de la totalité des groupes fonctionnels présents : les groupes carboxyliques qui sont éliminés vers 200°C mais aussi d'une petite quantité de groupes $-SO_3H$, insérés dans les couches de graphène au cours du processus de synthèse. Il est proposé que l'acidité très forte mesurée, pourrait provenir de la forte polarisation des groupes carboxylates, sulfates, voire hydroxyles combinée à la délocalisation des charges négatives au sein des quelques feuillets de graphène. Cette situation, à rapprocher de celle de l'acidité forte des hétéropolyacides expliquée par la délocalisation des charges négatives à la surface d'un anion large, pourrait être à l'origine de la force acide exceptionnellement élevée des sites protoniques de l'OG.

C. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)

i. Adsorption de pyridine (Py) suivie par IR-TF

L'adsorption de pyridine suivie par FTIR est la méthode la plus fiable et la plus courante pour différencier la nature des sites acides, sites acides de Brønsted ou de Lewis grâce aux des fréquences de vibration des espèces pyridine adsorbées.

L'adsorption de pyridine sur l'OG prétraité à T ambiante pendant 1h suivie d'un traitement sous vide pendant 1h à T ambiante a entraîné l'apparition de bandes à 1544 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} typiques des vibrations des espèces pyridinium indiquant la présence de sites d'acide de Brønsted. Des bandes dues à la pyridine coordonnée aux sites acides de Lewis ou à la pyridine physisorbée sont observées à 1442 cm^{-1} . La bande d'absorption mince et intense à 1489 cm^{-1} est également commune aux sites acides de Brønsted et de Lewis. Une autre bande observée à 1594 cm^{-1} peut être attribuée à la pyridine retenue par des liaisons hydrogène^[113].

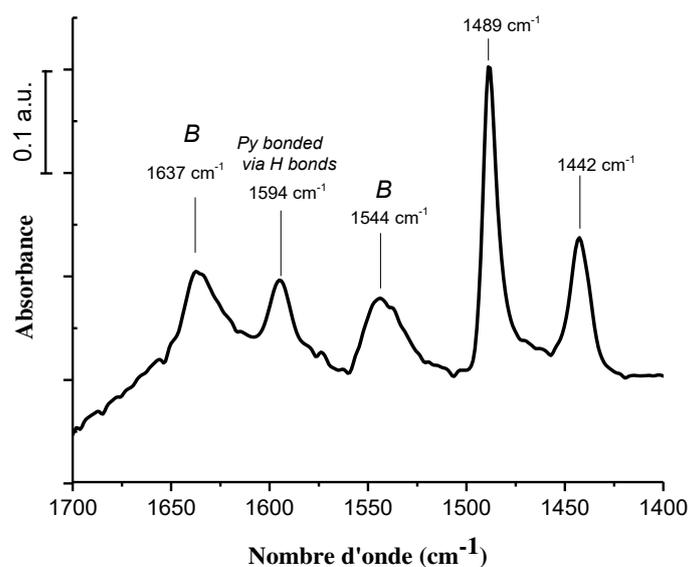


Figure 44 : Spectres FTIR soustraits de l'OG prétraité 1h sous vide à T ambiante , après adsorption de pyridine à T ambiante (20 torr, 15 min) puis vide 1h à T ambiante.

Cette technique permet donc de mettre en évidence la présence des acides de Bronsted dans la structure de l'OG.

ii. Echange avec l'oxyde de deutérium (D₂O) suivie par IR-TF

Des échanges avec D₂O ont été conduits comparativement sur l'OG et H₃PW₁₂O₄₀ afin de mettre en évidence la présence éventuelle d'espèces H₃O⁺ au sein de l'OG.

Tout d'abord, le catalyseur H₃PW₁₂O₄₀, contenant des clusters d'eau protonées, a été choisi comme référence pour déterminer la position des bandes résultants de l'échange entre H₃O⁺ et D₂O.

Le catalyseur était prétraité à température ambiante pendant 1h. Ensuite, le D₂O était introduit dans la cellule et gardé pendant 30 min afin de réaliser l'échange. Enfin, le catalyseur était traité de nouveau sous vide à température ambiante. L'échange a été réalisé deux fois. Un spectre été mesuré après chaque étape.

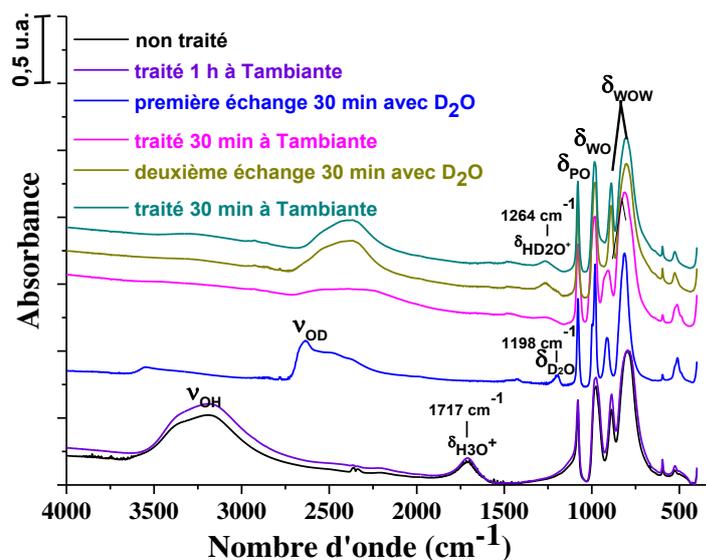


Figure 45 : Spectres FTIR de l'échange de D₂O avec H₃PW₁₂O₄₀

En effet, le rapport de fréquence vibrationnelle entre deux isotopomères est connu pour être constant, autour de 1,36 pour ν_{OH} / ν_{OD} .^[112] Selon les résultats, la bande attribuée à HD₂O⁺ résultat de l'échange entre D₂O et H₃O⁺ (1717 cm⁻¹) se situe à 1264 cm⁻¹. (Figure 45)

Ensuite, des échanges avec D₂O ont été réalisés pour l'OG. Le catalyseur était prétraité à température ambiante pendant 1h. Ensuite, le D₂O était introduit dans la cellule et gardé pendant 30 min afin de réaliser l'échange. Enfin, le catalyseur a été traité de nouveau sous vide à température ambiante. Un spectre a été mesuré après chaque étape.

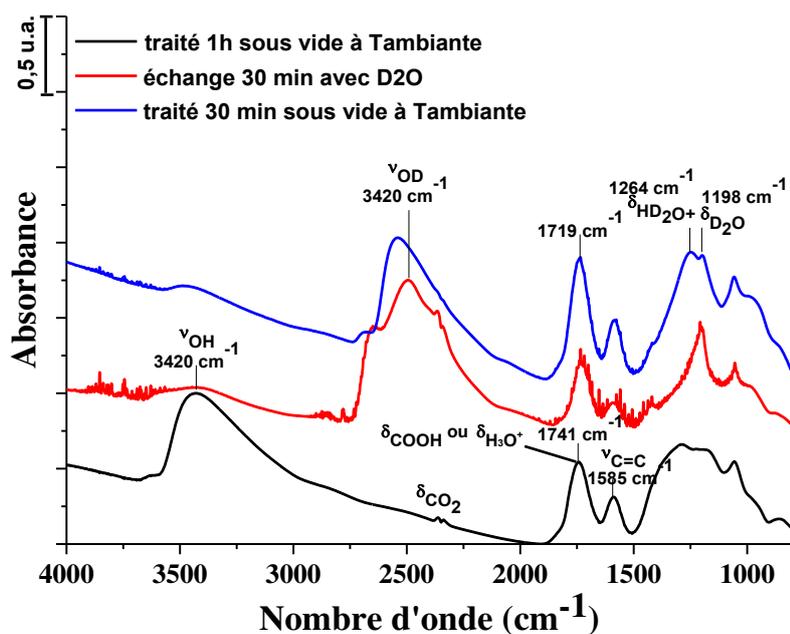


Figure 46 : Spectres FTIR de l'échange de D₂O avec l'OG.

Après échange avec le D₂O, une bande apparaît à 1264 cm⁻¹. Cette bande, issue de l'échange de l'OG avec D₂O, se situe à 1264 cm⁻¹, fréquence de vibration de l'espèce HD₂O⁺.

Les échanges de D₂O en FTIR confirment donc l'hypothèse émise suite aux études par calorimétrie relative à la présence de sites acides très forts, dans la structure de l'OG : des ions hydroxonium dont la fréquence de vibration de déformation en FTIR serait proche de la fréquence de vibration des groupes carboxyliques.

D. Conclusion

Il existe un accord général pour corrélérer l'acidité de l'OG aux groupes fonctionnels générés lors de la synthèse. Ce chapitre est une contribution qui apporte de nouvelles connaissances sur l'origine de l'acidité de l'OG préparé par la méthode Hummers modifiée. La spécificité de l'OG préparé par la méthode de Hummers implique que des groupes sulfonés sont présents dans la structure de l'OG suite à l'utilisation de l'acide sulfurique pour oxyder le précurseur graphite. En plus, des groupes carboxyliques, hydroxyles ou lactone sont générés lors de la synthèse.

Dans ce chapitre, nous confirmons par calorimétrie de l'adsorption NH_3 la présence de sites acides très forts sur l'OG avec une chaleur d'adsorption NH_3 aussi élevée que 205 kJ/mol, valeur proche de celle mesurée sur les hétéropolyacides, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, rapportés comme superacides^{130,131}. Il est clair que l'acidité du l'OG est significativement plus élevée que celle développée par les groupements sulfoniques portés par les matrices carbonées classiques telles que les résines acides sulfonées (Amberlyst-15) ou les charbons sulfonés caractérisés par une chaleur d'adsorption d'ammoniac inférieure de ~ 140 kJ / mol^[110].

L'étude FTIR d'adsorption de la pyridine démontre la présence de sites acides de Brønsted, mais aussi la présence de pyridine retenue en surface par liaison hydrogène.

L'acidité exceptionnellement forte de Brønsted de l'OG par rapport à d'autres catalyseurs acides carbonés est expliquée par référence à ce que nous savons sur l'origine de la superacidité des hétéropolyacides^[110], c'est-à-dire l'apparition de délocalisations de charges négatives à la surface des gros anions Keggin qui rendent les protons faiblement retenus. Par similitude, nous proposons qu'au sein des feuillets de l'OG, il existe des domaines de graphène sp^2 décorés par des groupes hydroxyle, carboxyliques ou sulfonés, entraînant une forte mobilité des charges négatives des groupes fonctionnels au sein du nuage d'électrons π des feuillets de graphène qui rend le proton libre et expliquerait sa forte acidité. (Schéma 3)

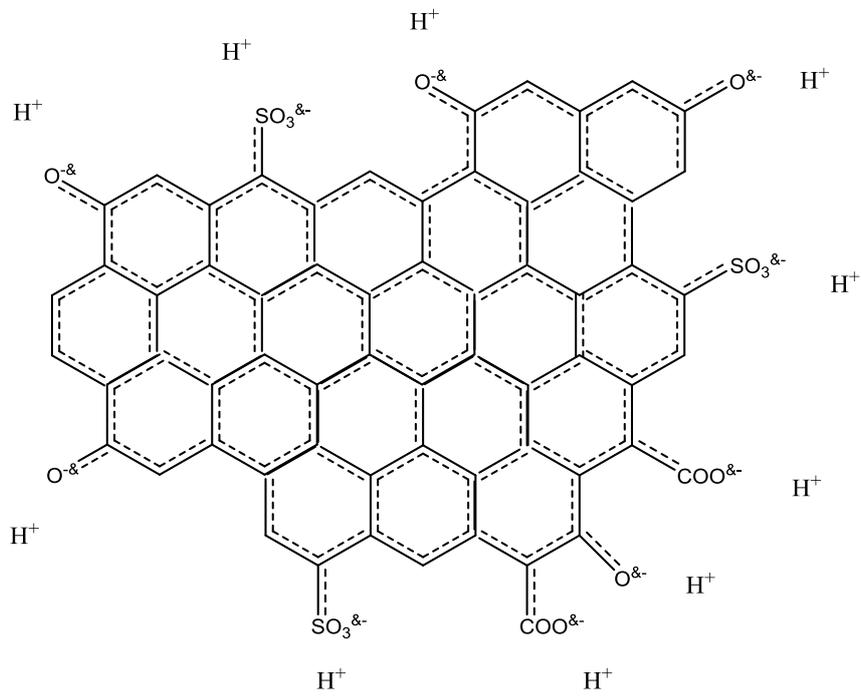


Schéma 3 : Domaine sp^2 sur la couche GO, décoré de groupes oxygénés fonctionnels avec des charges négatives hautement délocalisées conduisant à des protons faiblement liés: «protons libres»

Chapitre 5 : Etude de l'activité catalytique de l'oxyde du graphène dans la conversion du fructose.

L'OG a connu un intérêt croissant en tant que catalyseur carboné, non métallique, critère de durabilité, pour des applications de chimie fine. Comme mentionné dans le chapitre 1, un grand nombre d'études ont été conduites au moyen de l'OG comme catalyseur dans différents types de réactions.

La conversion catalytique de la ressource biomasse, renouvelable, en biocarburants ou bioproduits a connu un fort développement en réponse à une demande toujours croissante d'énergie. La transformation catalytique de la biomasse lignocellulosique en produits chimiques et biocarburants, en particulier le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) et ses dérivés, est une des voies possibles qui suscite beaucoup d'intérêt.

Dans le cadre de la synthèse du 5-HMF et ses dérivés, nous rapportons ici nos travaux portant sur la déshydratation du fructose en 5-HMF et ses dérivés en utilisant l'OG comme catalyseur. Le substrat utilisé est une des principales molécules plateformes issues de la biomasse lignocellulosique : le fructose.

En raison des caractéristiques acides proches entre l'OG et le $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) mises en évidence dans les chapitres précédents, il paraissait intéressant d'utiliser cet hétéropolyacide comme un catalyseur de référence afin de comparer son activité catalytique à celle de l'oxyde de l'OG.

A. Conversion du fructose dans l'eau

La conversion de fructose dans l'eau aboutit à différents produits identifiés et quantifiés par HPLC. Le Schéma 4 rappelle les différents produits qui peuvent être formés lors de la réaction de conversion du glucose et du fructose dans l'eau.

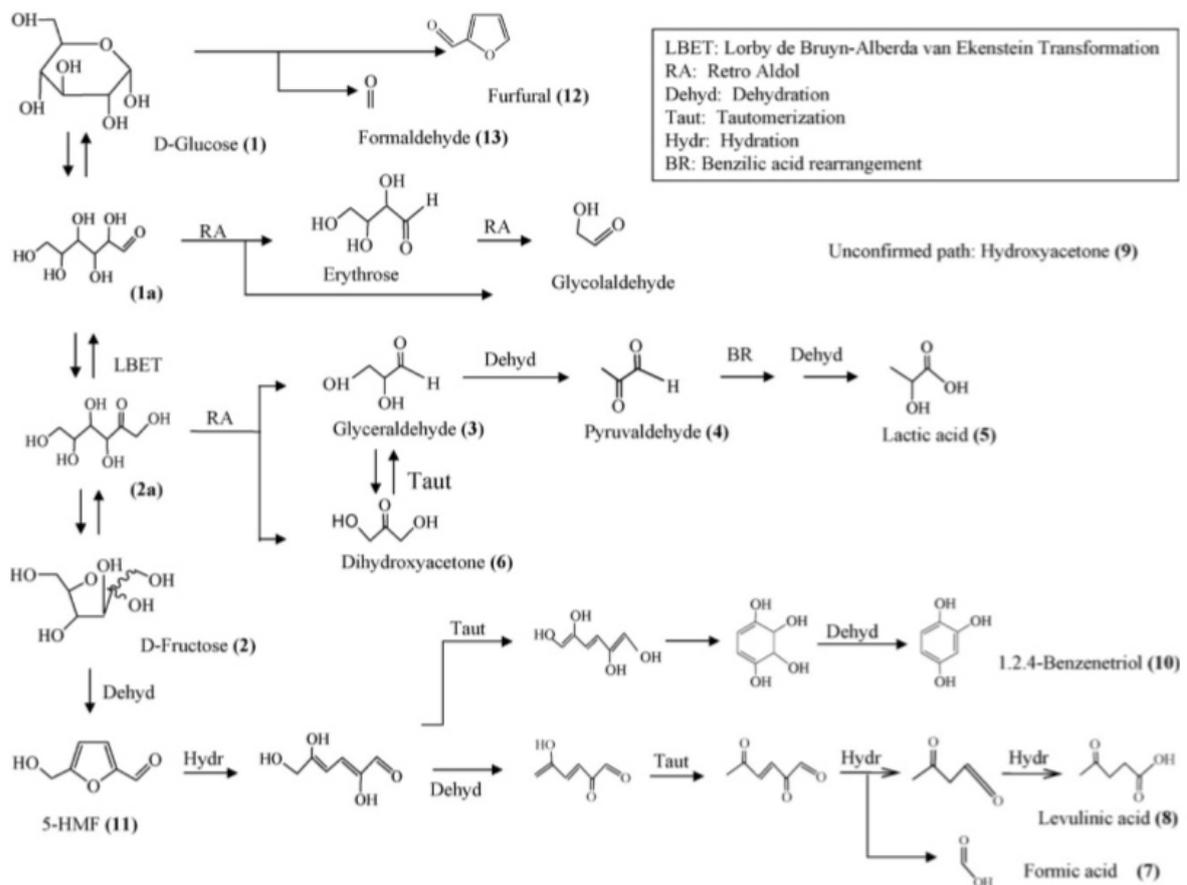


Schéma 4 : Voies de transformation possibles du glucose et du D-fructose dans de l'eau ^[132]

Afin de mettre en évidence l'activité des catalyseurs, une réaction « à blanc », sans catalyseur, a d'abord été réalisée à différentes températures (120°C et 140°C).

| Température | Conversion | Rendement en HMF |
|-------------|------------|------------------|
| 120°C | 39% | 5% |
| 140°C | 100% | 2% |

Tableau 12 : Conversion du Fructose en milieu aqueux sans catalyseur.
Conditions : 24h, 120°C ou 140°C, 48 mL d'eau et 1.65 g de Fructose

A 120°C, le fructose est peu converti dans un milieu aqueux sans ajout de catalyseur, par rapport à une température plus élevée 140°C. Cependant, une conversion de 39% est atteinte après 24h de réaction à 120°C, avec un rendement en 5-HMF qui ne dépasse pas 5%. Tandis qu'à 140°C, le fructose est presque totalement converti au bout de 6 h de réaction en donnant très probablement, majoritairement des humines (polymères de l'HMF, non détectable en HPLC) avec un faible rendement de HMF, 2%. A 120°C ou à 140°C peu de petites molécules sont détectées par HPLC par rapport au niveau de conversion du fructose, que nous expliquons par des réactions de polymérisation.

Donc, en absence de catalyseur, en conditions hydrothermales, la réaction n'est pas sélective en 5-HMF et ses dérivés.

En présence de HPW, le fructose subit une conversion de 83% et 96% à une température de réaction égale à 120°C et 140°C respectivement. Tandis qu'en présence de l'OG, le fructose est converti à 38% et 92% aux mêmes températures de réaction, 120°C et 140°C. (Figure 47)

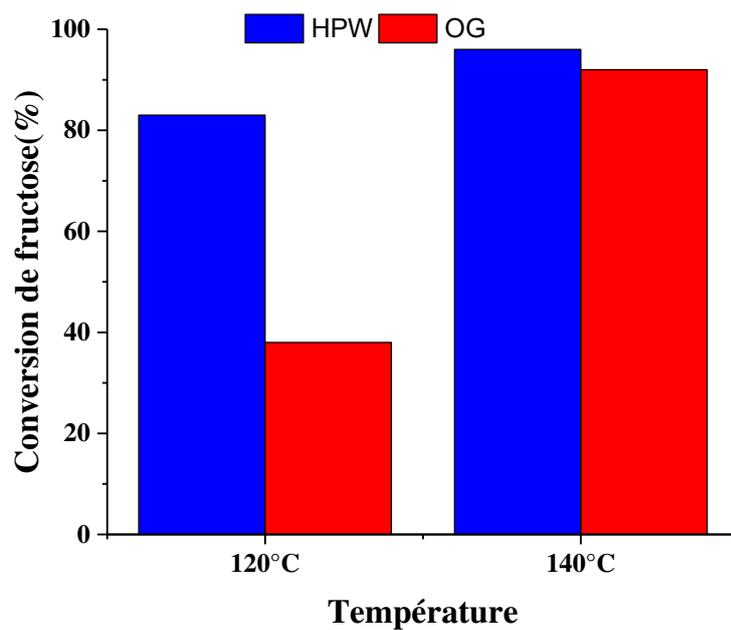


Figure 47 : Conversion du Fructose en milieu aqueux : Influence du catalyseur à différentes températures. Conditions: 24h, 120°C ou 140°C, 48 mL d'eau, 1.65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/ nombre de mol Fructose =1/36

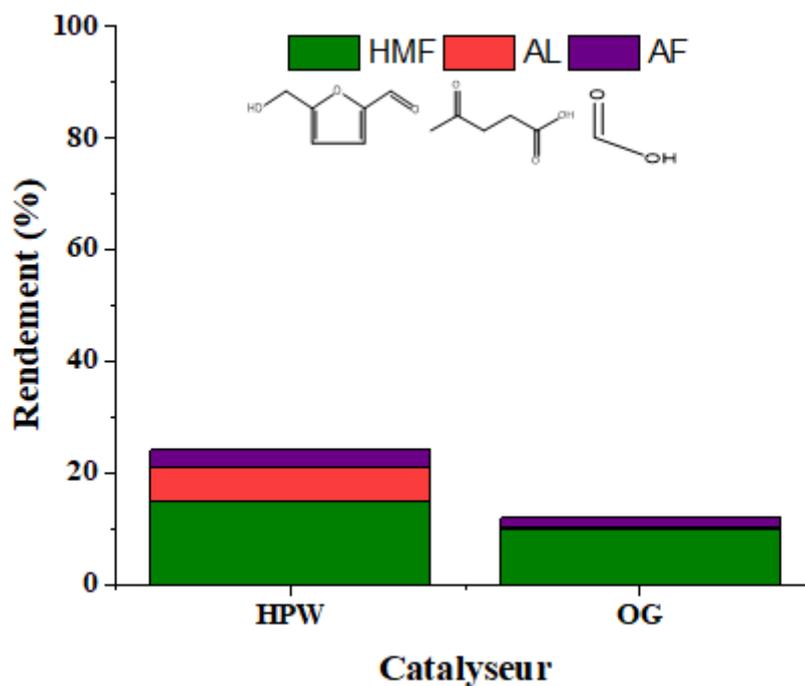


Figure 48 : Produits de la réaction de Conversion du Fructose dans l'eau : Influence du catalyseur à 120°C Conditions: 24h, 120°C, 48 mL d'eau, 1.65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/ nombre de mol Fructose =1/36

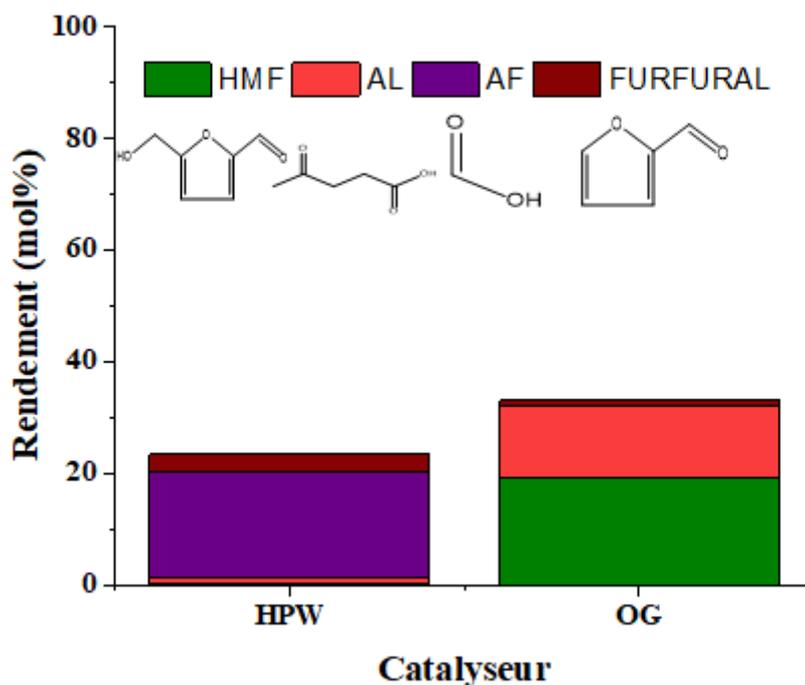


Figure 49 : Produits de la réaction de Conversion du Fructose en milieu aqueux : Influence du catalyseur à 140°C.

Conditions : 24h, 140°C, 48 mL d'eau, 1.65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/ nombre de mol Fructose =1/36

Malgré la valeur de la conversion élevée, égale à 83%, obtenu avec le HPW comme catalyseur à 120°C après 24h, le total des rendements en produits ne dépasse pas 25% avec un rendement en HMF de 15%. Le reste est constitué de pourcentages faibles en dérivés de l'HMF comme l'acide lévulinique et l'acide formique. De même pour la réaction à 140°C pendant 24h où la conversion était 96%, le total des rendements en produits n'a pas dépassé 25% avec l'absence de l'HMF ou ses dérivés en rendements importants. Le produit majoritaire détecté par HPLC est l'acide formique. Donc, il est fort probable que dans ces conditions, la réaction donne surtout formation à une importante quantité d'humines non détectables en HPLC.

Avec l'OG comme catalyseur à 120°C, la conversion était moins importante que celle observée avec HPW mais on note une sélectivité plus élevée en HMF : pour une conversion de 38% on obtient 19% de rendement en HMF. De même, la réaction à 140°C en présence de l'OG comme catalyseur présente un rendement de 19% en HMF, rendement plus élevé que celui observé avec l'HPW, dans les deux cas, à conversion totale du fructose.

Il est clair que la conversion du fructose est une transformation successive : le fructose est déshydraté en 5-HMF, puis réhydraté en acide lévulinique avec co-formation d'humine et qu'il aurait été préférable de réaliser des suivis cinétiques afin de comparer les performances de ces deux matériaux à même conversion. Cependant, les résultats obtenus après 24h tendent à montrer que l'OG favoriserait une sélectivité plus élevée en 5-HMF que l'hétéropolyacide.

Malgré tout, on confirme avec ces résultats que la réaction dans l'eau reste non sélective produisant une quantité importante d'humines. La réaction sera donc testée dans un milieu alcoolique afin de « capturer » l'HMF sous forme des dérivés d'HMF (acétal, éthers, esters.) et de limiter la formation d'humines.

B. Conversion du fructose dans le méthanol

La conversion du fructose dans le méthanol aboutit à différents produits intégralement quantifiés par GC et GCMS. Le Schéma 5 rappelle les étapes probables de conversion du fructose dans le méthanol.

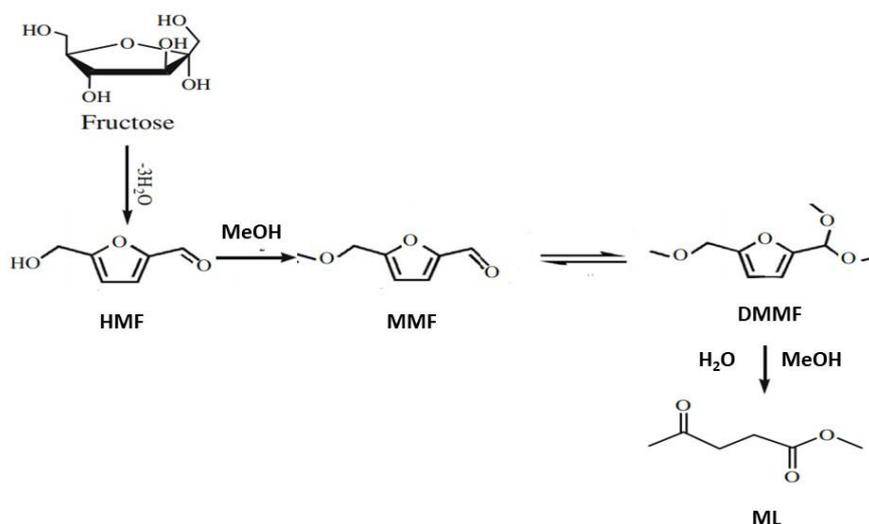


Schéma 5 : Voies possibles de conversion de D-fructose dans le méthanol.

Comme pour la réaction en milieu aqueux, une réaction « à blanc » sans catalyseur a été réalisée afin de mettre en évidence l'apport des catalyseurs. Aucun produit n'est détecté à un rendement significatif dans ce cas.

Etant en milieu alcoolique, il est difficile d'analyser la conversion du sucre, ce dernier étant peu soluble dans l'alcool, à froid. Les rendements molaires en produits ont été calculés à l'aide des analyses en GC.

1. Réaction à 100°C

La conversion du fructose a été réalisée à 100°C en présence des deux catalyseurs HPW et l'OG (Figure 50 et Figure 51).

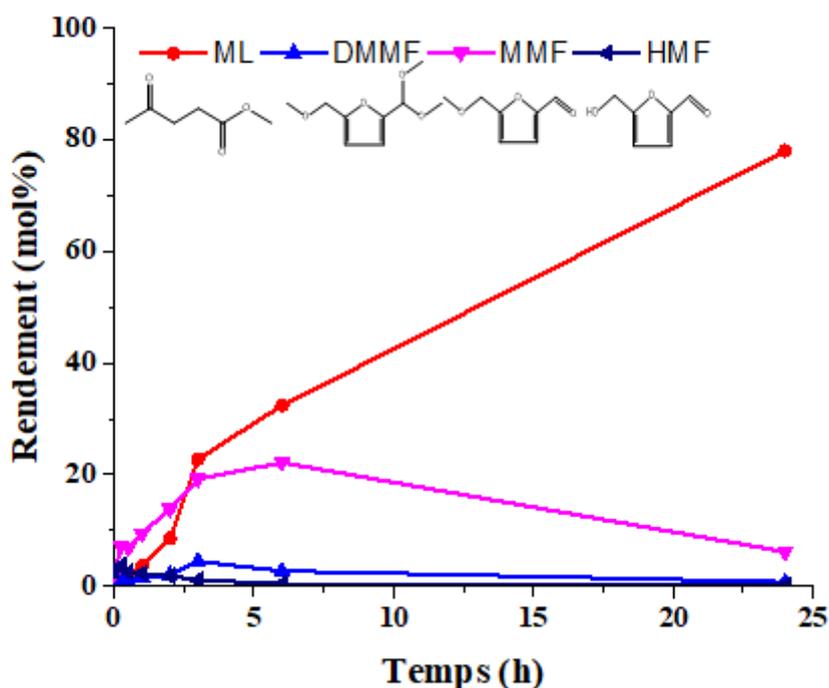


Figure 50 : Suivi cinétique de la Conversion du Fructose dans le méthanol en présence de HPW. Conditions: 24h, 100°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/ nombre de mol Fructose =1/36

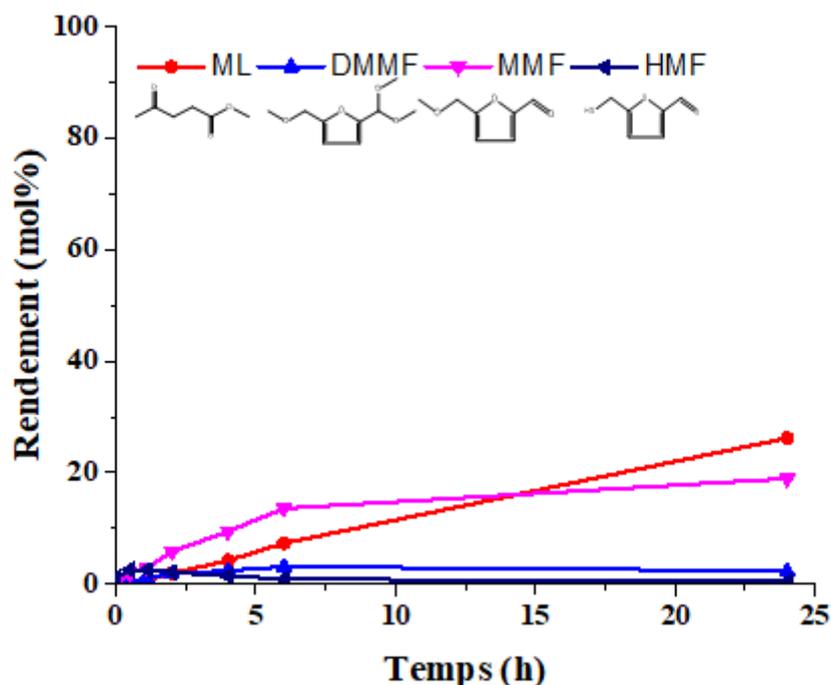


Figure 51 : Suivi cinétique de la Conversion du Fructose dans le méthanol en présence de l'OG. Conditions: 24h, 100°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/ nombre de mol Fructose =1/36

En présence de HPW comme catalyseur, les rendements en produits augmentent progressivement. Après 24h de réaction, les rendements en produits atteignent 77% de lévulinate de méthyle (ML) avec la quasi disparition des produits intermédiaires (HMF, MMF et DMMF). Le rendement en MMF, le principal intermédiaire est réduit à moins de 10% après 24h

Tandis qu'en présence de l'OG comme catalyseur, les rendements en produits augmentent plus lentement pour atteindre un rendement total en produits de 50% à 24h de réaction avec 26% de rendement en ML, 18% de MMF et 6% de DMMF.

L'OG est donc globalement moins efficace à convertir le fructose en HMF et ses dérivés à 100°C par rapport à l'hétéropolyacide. On note cependant que les dérivés furaniques sont plus important en présence d'OG alors que l'HPW favorise leurs transformations en lévulinate.

2. Réaction à 120°C

La conversion du fructose a été testée à plus haute température, 120°C en présence des deux catalyseurs HPW et l'OG (Figure 52 et Figure 53).

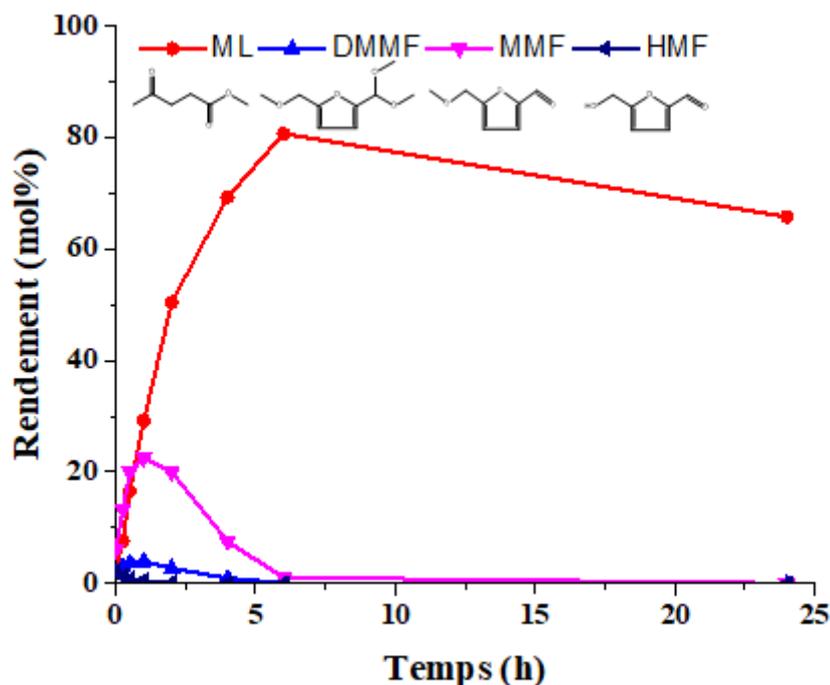


Figure 52 : Suivi cinétique de la réaction de Conversion du Fructose dans le méthanol en présence de HPW. Conditions : 24h, 120°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et rapport nombre de mol H^+ catalyseur/ nombre de mol Fructose =1/36

En présence de HPW comme catalyseur, à 120°C, la réaction est plus rapide avec formation du rendement maximal en ML, 80%, et disparition complète de l'intermédiaire MMF après 6h de réaction. Après 24h, la réaction aboutit à un rendement inférieur en méthyle levulinate (ML) de 65%.

L'allure de la courbe de suivi cinétique montre que le rendement en ML commence à diminuer après 6h de réaction. Etant donné qu'aucun nouveau produit n'est détecté après 6h, cela suggère que le ML commencerait à s'agglomérer en humines.

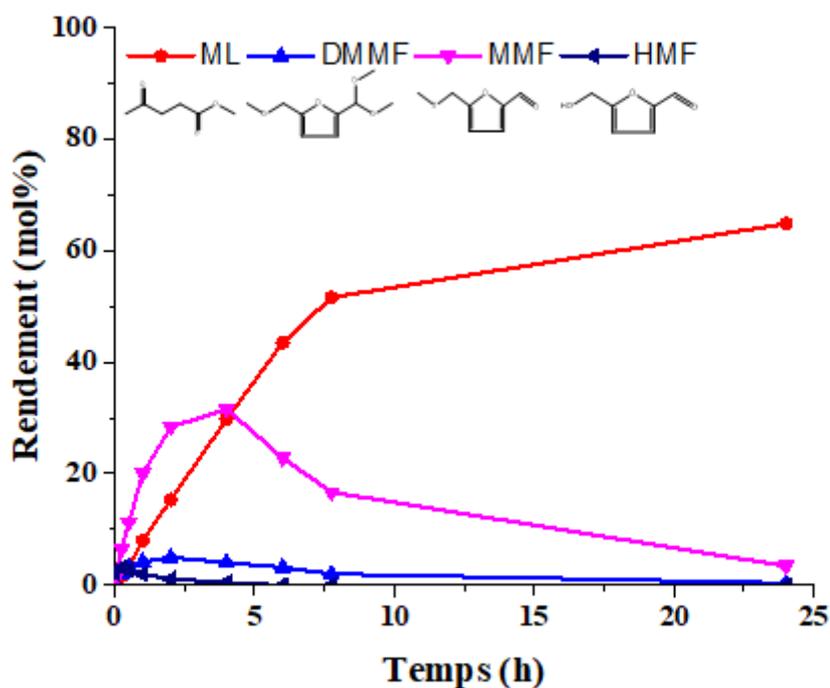


Figure 53 : Suivi cinétique de la réaction de Conversion du Fructose dans le méthanol en présence de l'OG.
Conditions : 24h, 120°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/
nombre de mol Fructose =1/36

A 120°C, en présence de l'OG comme catalyseur, les rendements en ML continuent à augmenter avec le temps pour atteindre 64% avec disparition des intermédiaires à la fin de la réaction, après 24h.

Si les deux catalyseurs conduisent à la production similaire de ML au bout de 24h à 120°C, il est clair que l'HPW favorise des réactions successives qui conduisent à probablement à la formation de polymères.

L'OG est plus efficace donc à 120°C qu'à 100°C.

3. Réaction à 140°C et 160°C

La réaction de conversion de fructose a été ensuite testée à 140°C et 160°C en présence des deux catalyseurs HPW et l'OG.

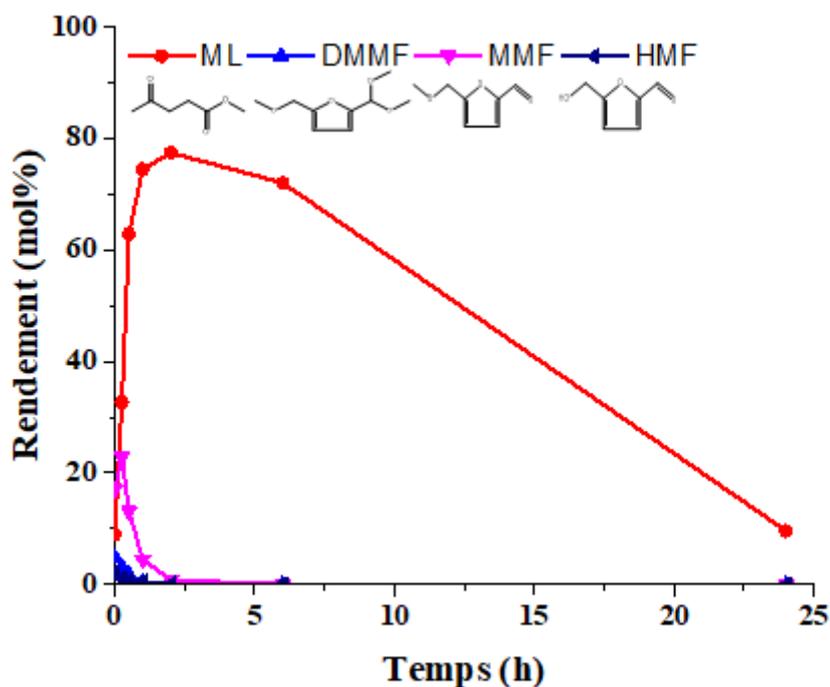


Figure 54 : Suivi cinétique de la réaction de Conversion du Fructose dans le méthanol en présence de HPW.
Conditions : 24h, 140°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/
nombre de mol Fructose =1/36

A 140°C (Figure 54), en présence de HPW comme catalyseur, la réaction aboutit à 77% de rendement maximum en ML au bout de 2h qui commence alors à disparaître jusqu'à atteindre 9% sans formation d'autres produits détectables en GC.

Cela indique très probablement l'accélération de la formation d'humines avec la température.

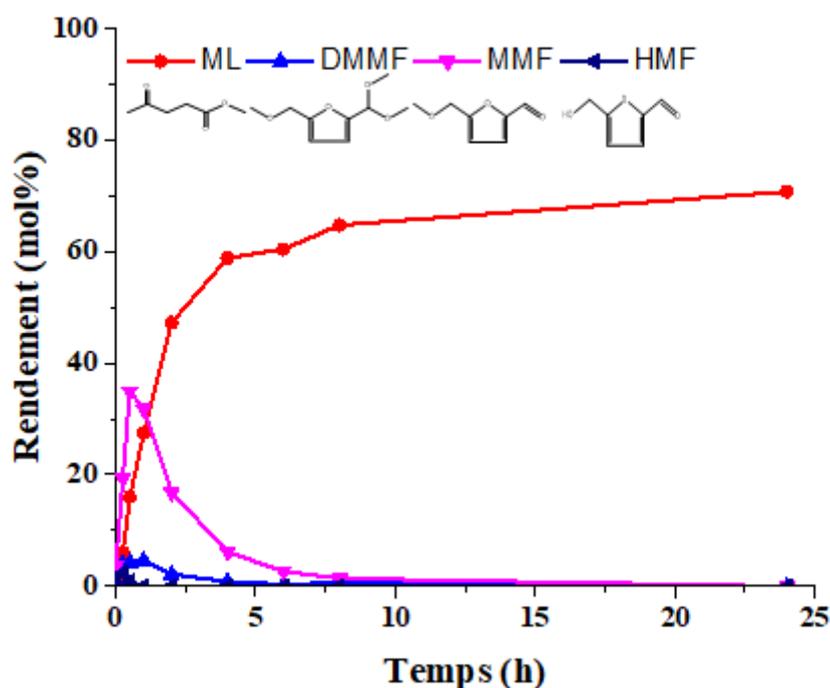


Figure 55 : Suivi cinétique de la réaction de Conversion du Fructose dans le méthanol en présence de l'OG.
 Conditions : 24h, 140°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/
 nombre de mol Fructose =1/36

Contrairement à l'HPW, l'OG stabilise à 140°C la formation de ML dans le milieu autour de 75% après 24h de réaction. Les intermédiaires se forment et se transforment en ML pendant les 10 premières heures de la réaction. (Figure 55)

Ensuite, la réaction a été réalisée à 160°C en présence des deux catalyseurs dans les mêmes conditions. (Figure 56 et Figure 57)

De façon similaire aux résultats obtenus à 140°C, en présence d'HPW, le ML se transforme probablement très rapidement en humines avec le temps après avoir atteint un rendement de 83% au bout de 2h. Tandis qu'en présence de l'OG, le ML est presque stabilisé dans le milieu réactionnel à un rendement légèrement inférieur (79%).

Si les deux catalyseurs ont donc presque abouti au même rendement en ML à 140°C et 160°C, à différents temps de réaction, l'OG est capable de produire un rendement stable en ML sans dégradation de ce dernier en polymères contrairement à l'HPW.

La différence de type de catalyse (homogène/hétérogène) peut être la raison de cette différence au niveau des résultats.

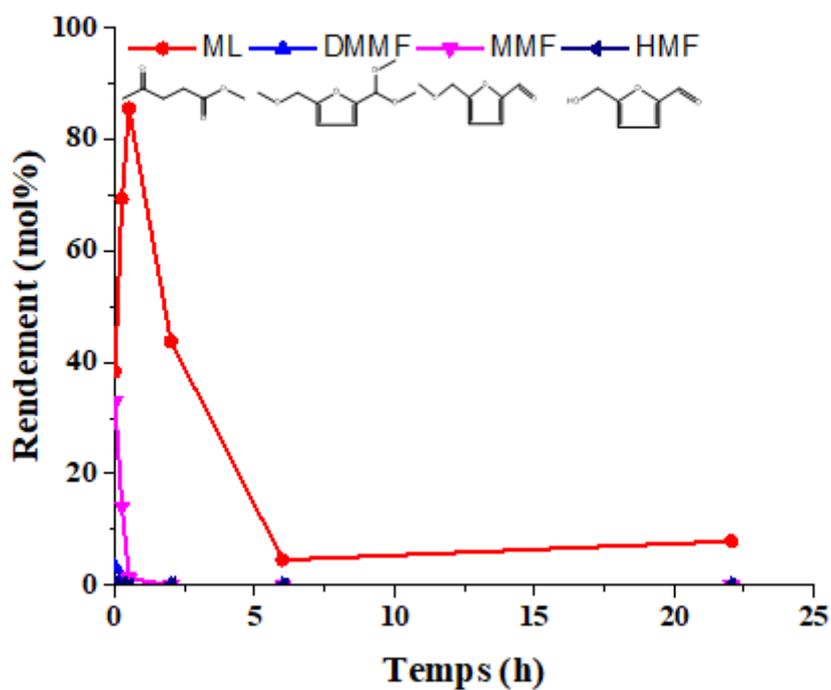


Figure 56 : Suivi cinétique de la réaction de Conversion du Fructose dans le méthanol en présence de HPW. Conditions: 24h, 160°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/ nombre de mol Fructose =1/36

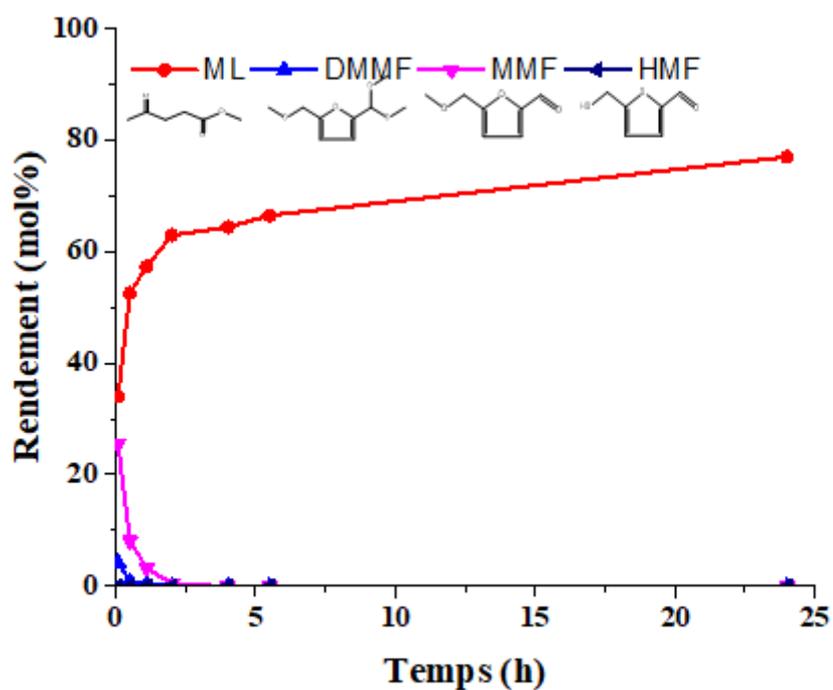


Figure 57 : Suivi cinétique de la réaction de Conversion du Fructose dans le méthanol en présence de l'OG.
 Conditions: 24h, 160°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et rapport nombre de mol H⁺ catalyseur/ nombre de mol Fructose =1/36

C. Conclusion

La comparaison des performances catalytiques de l'oxyde de graphène et l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) à convertir le fructose en dérivés d'HMF dans différents solvants (eau, méthanol) et à différentes températures permet de montrer que l'OG, tout comme l'HPW sont efficaces à convertir le fructose.

Malgré le taux de conversion élevé obtenu lors des réactions réalisées à 120°C et 140°C dans l'eau en présence des deux catalyseurs, la réaction en milieu aqueux reste non sélective.

La réaction en milieu alcoolique permet de « capturer » l'HMF sous forme de ses dérivés éthers, acétal puis lévulinate et donc de limiter sa dégradation en humines. L'OG présente même l'avantage d'empêcher la dégradation observée du ML probablement en polymères en présence du HPW comme catalyseur, malgré le milieu alcoolique. Cela peut avoir comme origine la différence du type de catalyse en plus d'une teneur en eau résiduelle non équivalente dans les deux types de catalyseurs HPW et OG, utilisés sans prétraitement préalables.

Ce rapport a permis de mieux comprendre le comportement de l'oxyde de graphène dans ces deux solvants et son activité comme catalyseur acide.

Chapitre 6 : Synthèse, caractérisations et étude de l'activité catalytique des catalyseurs supportés à base d'Oxyde de Graphène

L'oxyde de graphène s'est montré actif pour convertir le fructose en lévulinate dans un milieu alcoolique. Malgré cela, du fait de sa forme en feuillets, l'OG séché par lyophilisation est très léger et se charge d'électricité statique ce qui le rend difficile à manipuler d'une façon générale.

Ce chapitre va étudier l'effet de supporter l'oxyde de graphène sur le graphite ou le charbon actif comme supports afin d'essayer de préserver les propriétés acides et catalytiques de ce dernier voire de les exalter tout en disposant d'un matériau plus facile à manipuler.

A. Synthèse des catalyseurs supportés à base d'oxyde de graphène.

La première étape consiste à synthétiser l'oxyde de graphène selon la méthode Hummers modifiée ^[9] en intercalant après la dernière étape de lavage d'OG par centrifugation l'ajout de la dispersion aqueuse du support (graphite ou charbon actif).

Rappelons la méthode de synthèse d'OG : tout d'abord, 5 g de graphite et 2.5 g de nitrate de sodium ont été mélangés dans le réacteur, suivi par l'addition de 250 ml d'acide sulfurique à 95% sous agitation constante. Après 1 h, 15 g de KMnO_4 ont été ajoutés progressivement à la suspension précédente tout en maintenant la température inférieure à 20°C car la réaction est exothermique. Le mélange est agité à 35°C pendant 2 h. Ensuite, 250 ml d'eau ont été ajoutés lentement, goutte à goutte, sous agitation vigoureuse, réacteur refroidi au moyen d'un bain eau glacé. Le mélange a été agité à 90°C pendant 2 heures. Enfin, le mélange a été traité avec 25 ml de H_2O_2 à 30%.

La suspension résultante d'OG a été lavée et centrifugée plusieurs fois avec HCl à 3,7% puis avec H_2O jusqu'à une valeur du pH égale à 7.

Entre temps, la masse désirée de support est dispersée dans 250 mL d'eau distillée.

La dernière étape sera donc de mélanger la suspension d'oxyde de graphène obtenu lors de la synthèse avec la dispersion aqueuse du support. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante durant la nuit.

Le catalyseur OG supporté obtenu est ensuite récupéré par centrifugation puis séché par lyophilisation à température ambiante.

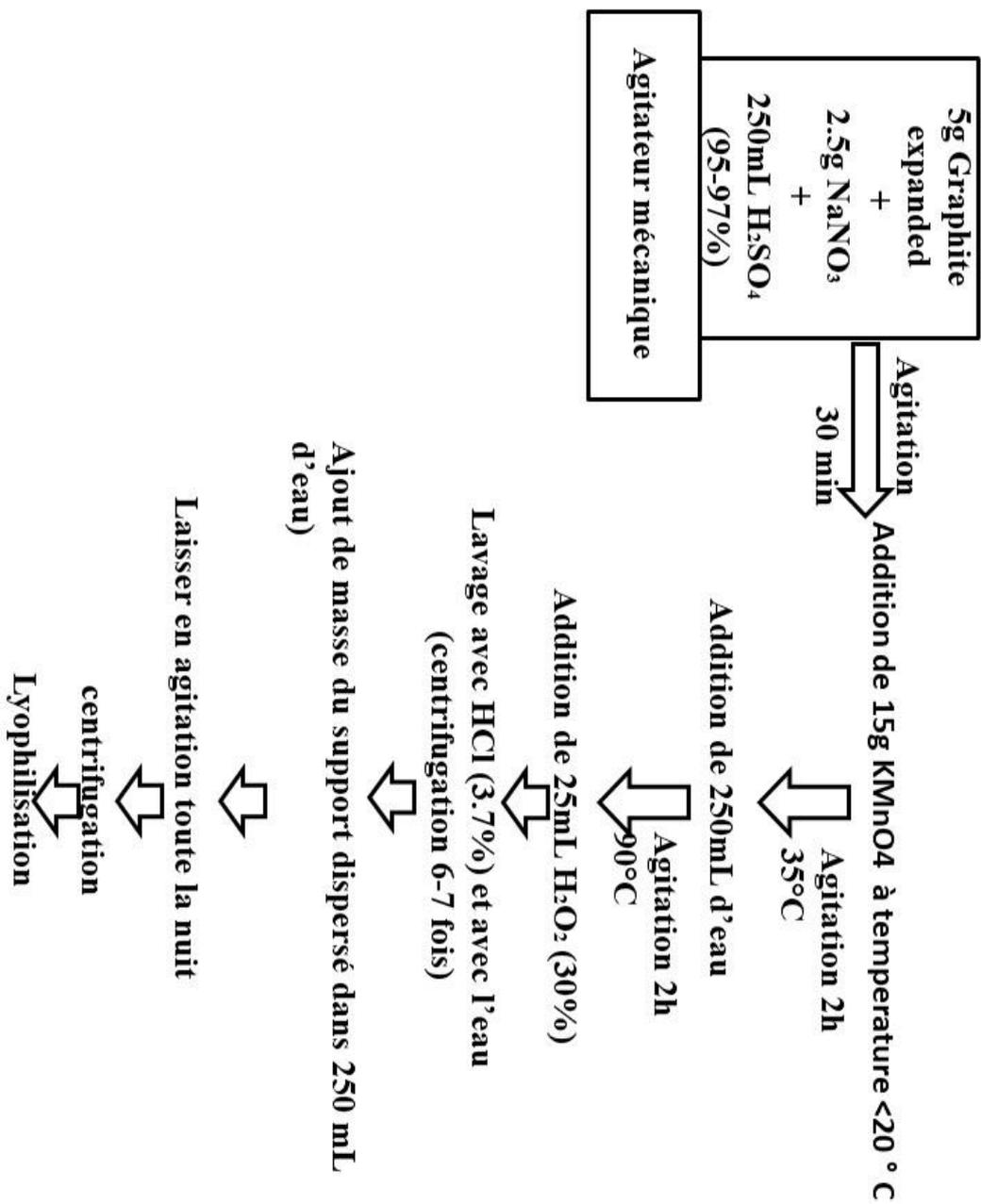


Schéma 6 : Schéma représentatif de la synthèse des catalyseurs supportés à base de l'oxyde de graphène

Les supports utilisés pour la synthèse des catalyseurs à base de l'oxyde de graphène supporté sont le graphite (OG-G) et le charbon actif (OG-CA).

Afin d'étudier l'effet de la teneur en support, deux familles de catalyseurs ont été synthétisées et étudiées :

- Famille I où était ciblé un catalyseur supporté sur charbon actif ou graphite à 30% en poids du support (70%OG/30%G, 70%OG/30%CA)
- Famille II où était ciblé un catalyseur supporté sur charbon actif ou graphite à 50% en poids du support (50%OG/50%G, 50%OG/50%CA)

B. Caractérisations de catalyseurs supportés à base d'oxyde de graphène

1. Caractérisations physico-chimiques

a. Diffractions des rayons X (DRX)

La structure des catalyseurs supportés à base de l'oxyde de graphène a été analysée par la méthode de diffraction des rayons X (DRX).

i. Les supports carbonés

Comme mentionné dans le chapitre 3, le graphite présente un pic de diffraction en DRX à $26,5^\circ$ (2θ). Quant au charbon actif, amorphe, il présente deux raies larges de diffraction, centrées à 24° et $43,2^\circ$ (2θ) respectivement. Pour rappel, l'oxyde de graphène présente un pic de diffraction décalé aux plus petits angles à $10,67^\circ$ (2θ).

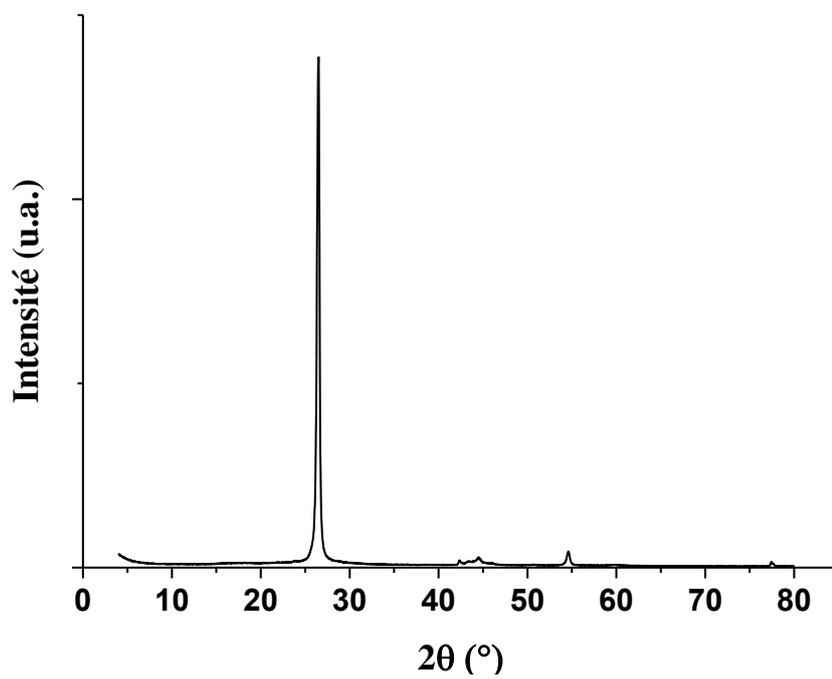


Figure 58 : Diffractogramme du graphite

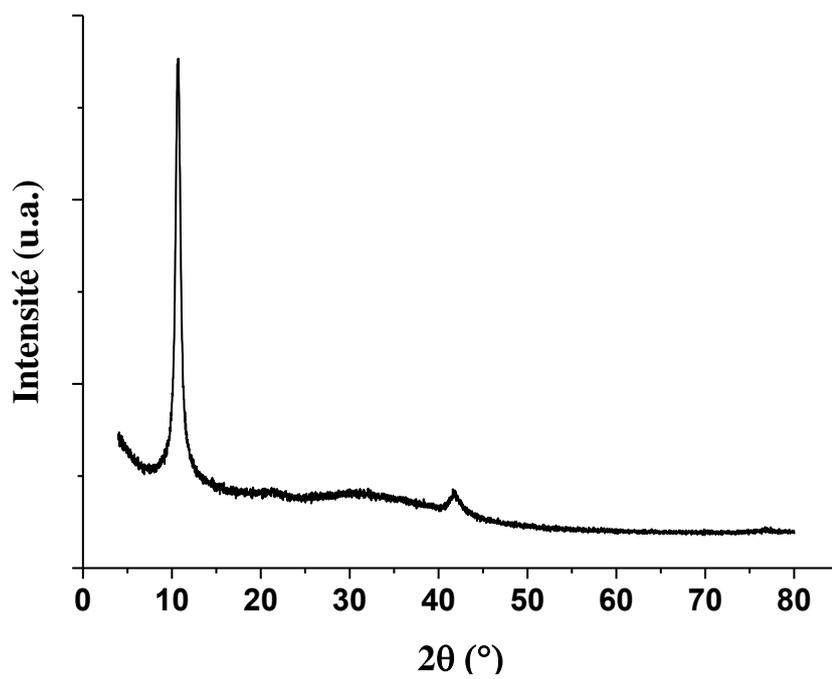


Figure 59 : Diffractogramme de l'oxyde de graphène

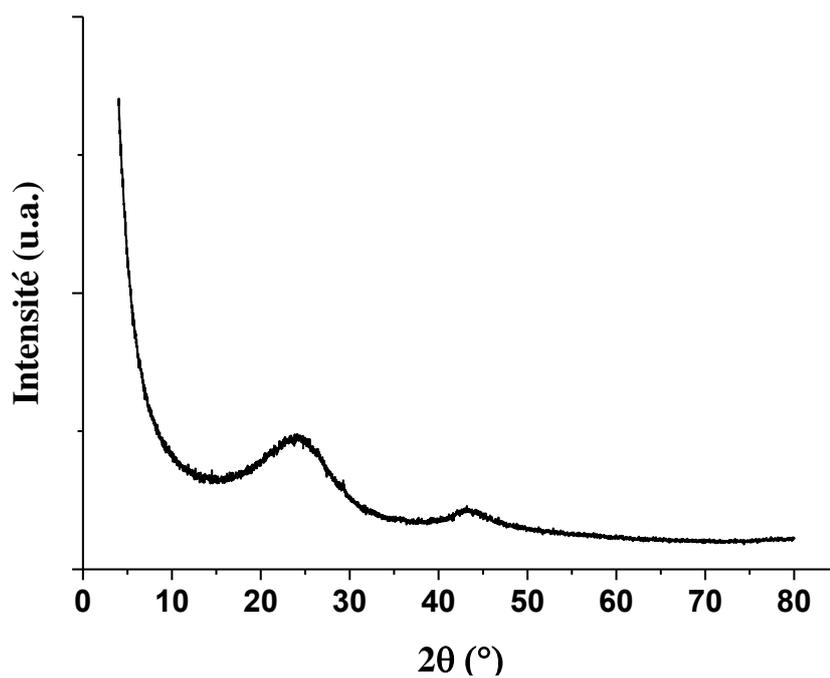


Figure 60 : Diffractogramme du charbon actif

ii. Les catalyseurs supportés à base de l'oxyde de graphène

a) OG supporté sur charbon actif

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de l'oxyde de graphène supporté sur le charbon actif présentent les pics spécifiques à l'OG et au charbon actif. (Figure 61)

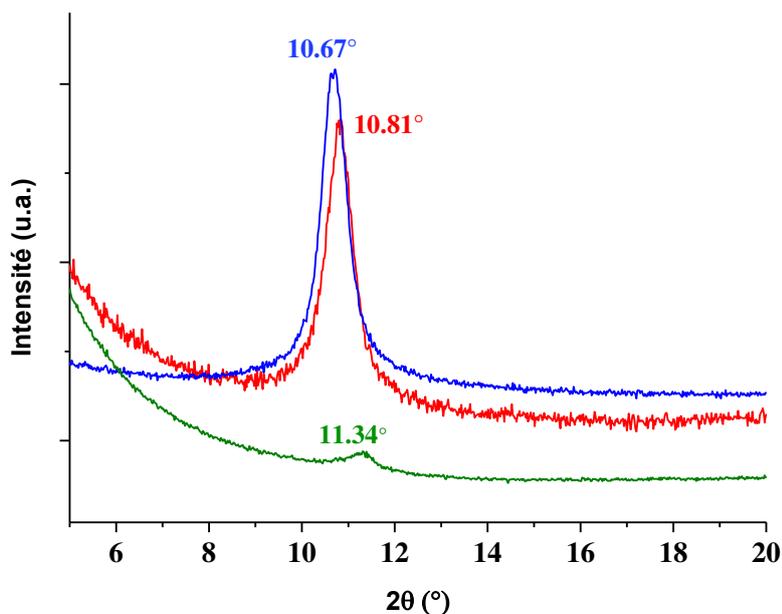
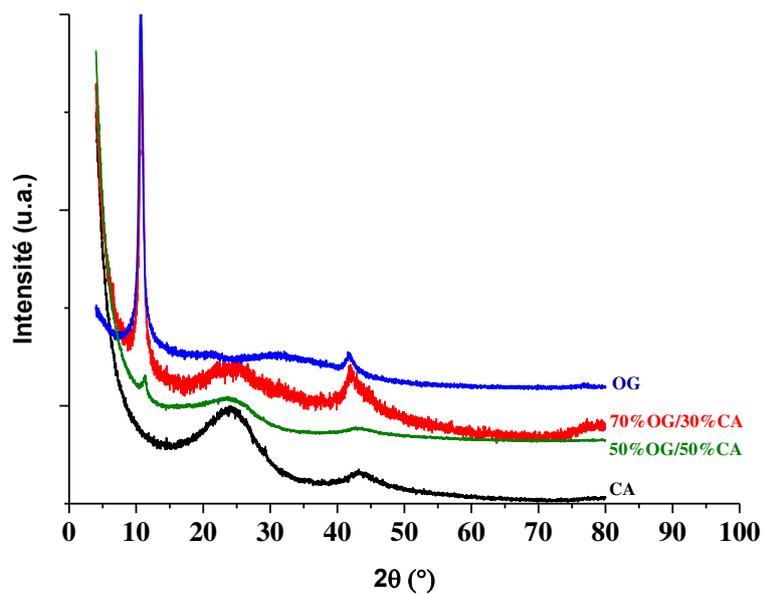


Figure 61 : Diffractogrammes du charbon actif (en noir), de 50%OG/50%CA (en vert), 70%OG/30%CA (en rouge) et l'OG (en bleu)

En comparant les diffractogrammes des catalyseurs à base de l'OG supporté sur le charbon actif, le pic de diffraction correspondant à l'OG, situé à 2θ égale à 10.67° , présente une intensité très atténuée dans le catalyseur 50%OG/50%CA par rapport à celle obtenue pour le catalyseur 70%OG/30%CA. Cela va dans le sens attendu vu que le pourcentage ciblé en OG dans ce dernier est plus élevé.

En plus, le pic de diffraction se décale de 10.67° dans l'OG à 10.81° dans le 70%OG/30%CA et à 11.34° dans le 50%OG/50%CA. Cela peut être expliqué par une action du charbon actif sur la structure de l'OG. Cela traduit un changement de l'espacement entre les feuillets de l'OG qui se manifeste par une diminution de la valeur de la distance d'inter-plans suite aux interactions du charbon actif avec l'OG. Concernant la valeur de ce décalage, elle est reliée au pourcentage de support dans le catalyseur.

b) OG supporté sur graphite

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de l'oxyde de graphène supporté sur le graphite présentent les pics spécifiques à l'OG et au graphite (Figure 62).

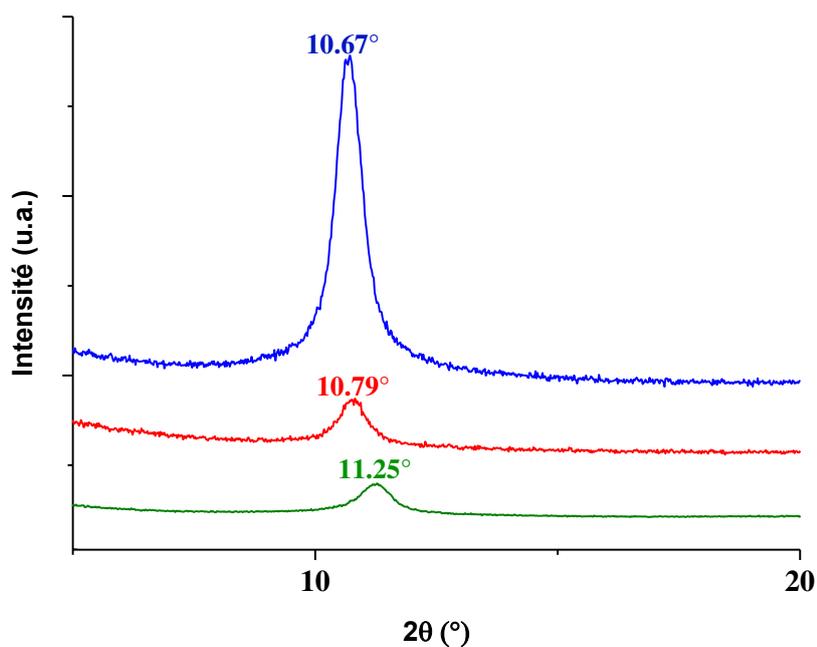
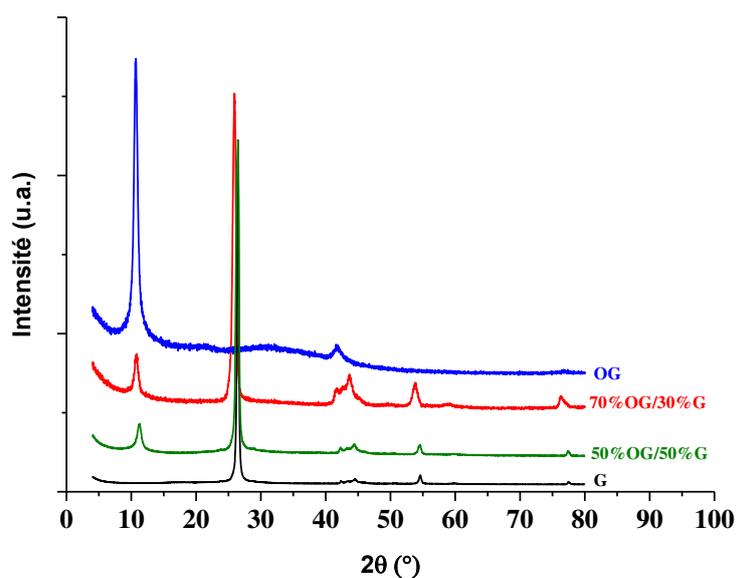


Figure 62 : Diffractogrammes du graphite (en noir), de 50%OG/50%G (en vert), 70%OG/30%G (en rouge) et l'OG (en bleu)

Le pic de diffraction correspondant à l'OG, situé à 2θ égale à 10.67° , présente une intensité très atténuée dans le catalyseur 50%OG/50%G mais aussi pour le catalyseur 70%OG/30%G. Cela n'était pas le cas dans le cas du support charbon actif où l'intensité du pic de l'OG était peu modifiée entre l'OG pur et 70%OG/30%OG.

En plus, ce pic de diffraction est décalé de 10.67° dans l'OG à 10.79° dans le 70%OG/30%G et 11.25° dans le 50%OG/50%G. Cela peut encore être expliqué par la nature de l'interaction

entre le graphite et la structure de l'OG qui induit un changement de l'espacement entre les feuillets, une diminution de la distance d'inter-plans suite à l'effet du graphite sur l'OG. Concernant la valeur de ce décalage, il est aussi relié au pourcentage de support dans le catalyseur. Cependant, par rapport au support charbon actif, on remarque que l'impact du graphite est moindre sur la distance inter-plans des feuillets de l'OG.

Pour ces catalyseurs à base de l'OG supportés sur le graphite, nous observons aussi que le pic de diffraction correspondant au support (le graphite), égal à 26.5° , se décale vers les plus bas angles de diffraction, vers 26.46° et 25.97° pour le 50%OG/50%G et le 70%OG/30%G respectivement. Cela peut signifier que le graphite subit aussi un effet par interaction avec le OG : une faible augmentation de la distance inter-plans dans le graphite est observée suite à l'introduction d'un certain nombre de feuillets de l'OG comportant à la fois des groupes fonctionnels oxygénés et des domaines graphitiques.

Les deux types des catalyseurs supportés ont montré, dans leurs diffractogrammes, des évolutions au niveau des pics spécifiques de l'OG voire du support utilisé dans le cas du graphite. Cela confirme que le mode de synthèse mis au point induit une interaction intime entre l'OG et le support carboné.

Supporter l'OG sur le graphite ou le charbon actif a entraîné une diminution de l'espacement entre les feuillets de l'OG supporté. Cependant, cet effet est moindre dans le cas de 70%OG/30%G par rapport à 70%OG/30%G. Les catalyseurs, où un pourcentage plus élevé de support a été ciblé, présente des espacements inter-feuillets plus réduits avec les deux types de support.

b. Surface spécifique (BET)

La mesure de la surface en utilisant la méthode BET par adsorption d'azote gazeux a été effectuée pour les supports carbonés et des catalyseurs supportés à base de l'oxyde de graphène.

Rappelons que la surface BET de l'oxyde de graphène (chapitre 3) était $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et les surfaces spécifiques du graphite et charbon actif sont $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement.

Les catalyseurs à base de l'OG supporté sur graphite n'ont pas montré de changements importants par rapport aux surfaces spécifiques de l'OG ou du graphite : en fonction de la teneur en OG, les surfaces spécifiques prennent des valeurs intermédiaires, entre celles de

l'OG et du graphite : leurs surfaces spécifiques sont égales à 28 m²/g pour 70%OG/30%G et 40 m²/g pour 50%OG/50%G (

Tableau 13).

| Catalyseur | surface spécifique BET (m ² /g) |
|------------|--|
| OG | 40 |
| 70%OG/30%G | 28 |
| 50%OG/50%G | 40 |

Tableau 13 : Valeurs surfaces spécifiques (BET) de l'OG et des catalyseurs à base de l'OG supporté sur le graphite. Conditions : 150°C (montée à 5°C/min) sous vide de 10⁻⁴ mbar pendant la nuit.

Dans le cas des catalyseurs à base de l'OG supportés sur charbon actif, les surfaces spécifiques ont augmenté et dépendent aussi des teneurs en OG : elle atteint à 200 m²/g pour 70%OG/30%CA I et 80 m²/g pour 50%OG/50%CA. Ces valeurs sont aussi intermédiaires entre la haute surface spécifique du charbon actif utilisé comme support et celle de l'OG. (

Tableau 14)

| Catalyseur | surface spécifique BET (m ² /g) |
|-------------|--|
| OG | 40 |
| 70%OG/30%CA | 200 |
| 50%OG/50%CA | 80 |

Tableau 14 : Valeurs surfaces spécifiques (BET) de l'OG et des catalyseurs à base de l'OG supporté sur le charbon actif. Conditions : 150°C (montée à 5°C/min) sous vide de 10⁻⁴ mbar pendant la nuit.

c. Spectroscopie Raman

Afin d'étudier plus en détails la structure des catalyseurs à base d'oxyde de graphène supporté, des analyses RAMAN ont été réalisées.

Rappelons que les résultats des analyses RAMAN de l'OG décrites dans le chapitre 3 ont montré que l'OG est caractérisé par les deux bandes G et D à 1601 cm⁻¹ et 1354 cm⁻¹ respectivement et que la bande G correspond aux vibrations dans le plan des carbones sp²

alors que la bande D est due aux vibrations des carbones sp^3 et est attribuée à la présence de défauts par rapport à un réseau graphitique.

Typiquement, le spectre Raman du graphite montre une bande G à 1583 cm^{-1} et une bande D faible à 1357 cm^{-1} .^[115] Le charbon actif présente une bande G à 135 cm^{-1} et une bande D à 1608 cm^{-1} .

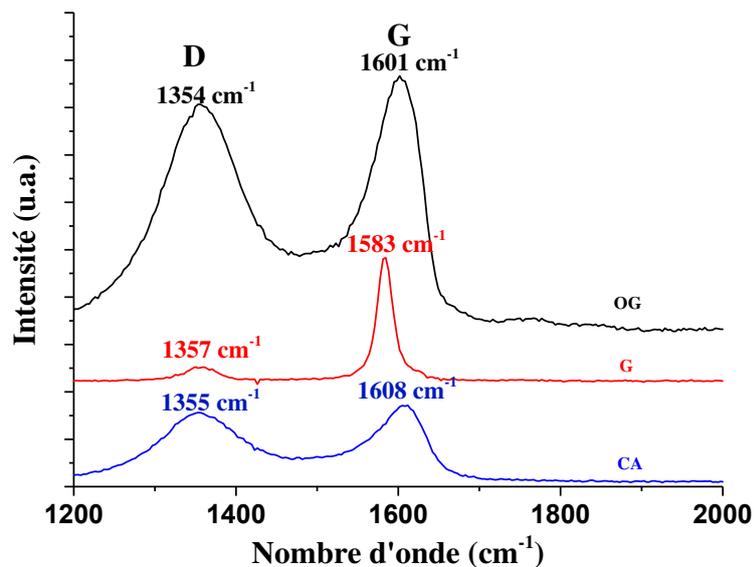


Figure 63 : Spectres Raman de l'OG (en noir), du graphite (en rouge) et du charbon actif (en bleu)

Le paramètre I_D/I_G est sensible au degré d'ordre structural du matériau donc plus la structure du matériau est ordonnée, plus ce paramètre diminue. Ce paramètre est 0.26, 0.9 et 0.92 pour le graphite, l'OG et le charbon actif respectivement.

Concernant les catalyseurs à base de l'oxyde de graphène supporté sur graphite ou charbon actif, leurs spectres RAMAN présentent systématiquement les deux bandes D et G.

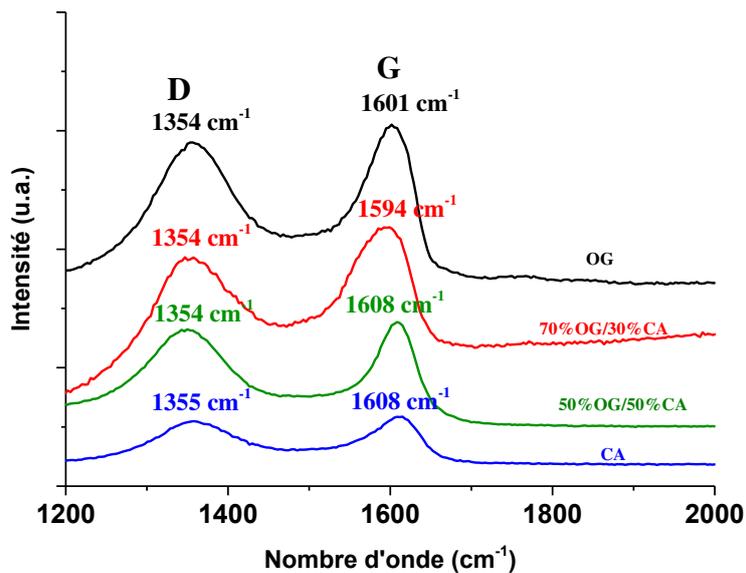


Figure 64 : Spectres RAMAN de l'OG (en noir), 70%OG/30%CA (en rouge), 50%OG/50%CA (en vert) et le charbon actif (en bleu)

La bande G dans les catalyseurs supportés sur charbon actif s'élargit et se positionne vers 1594 cm^{-1} et 1608 cm^{-1} dans le catalyseur supporté 70%OG/30%CA et le catalyseur supporté 50%OG/50%CA respectivement. La bande D semble s'élargir faiblement avec l'augmentation du teneur de support dans le catalyseur.

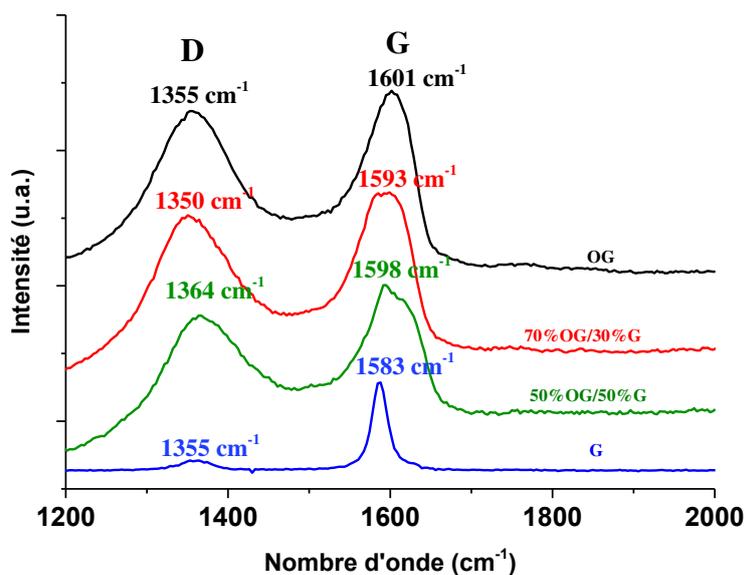


Figure 65 : Spectres RAMAN de l'OG (en noir) , 70%OG/30%G (en rouge), 50%OG/50%G (en vert) et le graphite (en bleu)

Par rapport à l'OG, la bande G dans les catalyseurs supportés sur graphite s'élargit/se dédouble et se décale vers 1593 cm^{-1} et 1598 cm^{-1} dans le catalyseur supporté 70%OG/30%G et le catalyseur supporté 50%OG/50%G respectivement. Par rapport au graphite, la bande D augmente sensiblement d'intensité et semble se décaler légèrement vers les nombre d'ondes plus faibles.

Donc, on constate l'élargissement et le décalage plus ou moins net des bandes D et G dans tous les catalyseurs supportés. Cela peut être relié à la réduction de la taille des domaines sp^2 causée par l'ajout de support. Dans le cas du graphite, cela est en bon accord avec les résultats obtenus en DRX où le décalage des pics de diffraction du graphite a indiqué un élargissement des espacements entre les feuillets, source probable de créations de défauts et de réduction des domaines sp^2 .

2. Caractérisations des propriétés acides étudiées par calorimétrie

Afin de comparer les propriétés acides de l'OG avec ces catalyseurs supportés sur graphite ou charbon actif, des analyses en calorimétrie d'adsorption d'ammoniac ont été réalisées sous les conditions optimisées au niveau de la température de prétraitement (cf. chapitre 3).

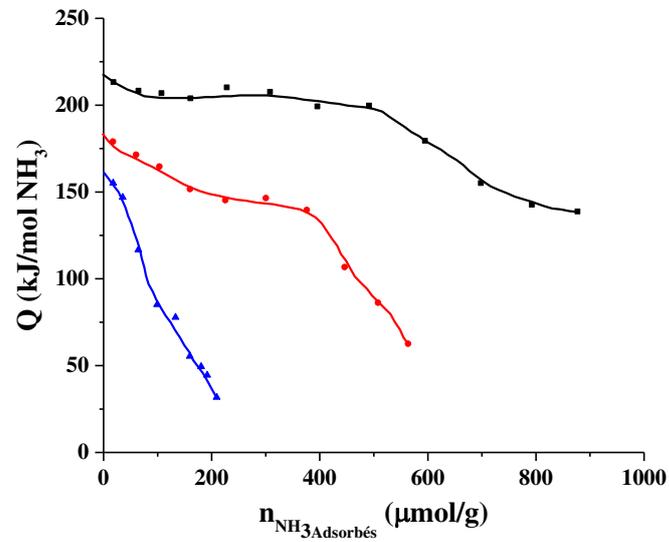
Les catalyseurs ont été prétraités à 120°C pendant 24h sous vide secondaire puis la cellule a été placée dans le calorimètre à 80°C et maintenue sous vide pendant la nuit.

Le catalyseur supporté 70%OG/30%CA présente une chaleur initiale d'adsorption d'ammoniac proche de 180 kJ/mol puis la chaleur différentielle d'adsorption diminue progressivement avec le recouvrement jusqu'à $400\text{ }\mu\text{mol/g}$ puis plus rapidement à moins de 50 kJ/mol . La chaleur moyenne à mi-recouvrement est de l'ordre de 160 kJ/mol . Cette valeur est bien inférieure à la valeur du plateau observée sur l'OG, vers 205 kJ/mol . Le nombre de sites acides de 70%OG/30%CA est de l'ordre de $520\text{ }\mu\text{mol/g}$ ($Q_{\text{diff}} > 80\text{ kJ/mol}$). Tandis que le catalyseur 50%OG/50%CA présente une baisse plus rapide de la chaleur différentielle d'adsorption avec le recouvrement. La chaleur initiale est aussi inférieure, $\sim 160\text{ kJ/mol}$ avec un nombre de sites acides égal à $108\text{ }\mu\text{mol/g}$. (Figure 66 a.)

L'augmentation du pourcentage du charbon actif comme support a donc contribué à une baisse globale d'acidité au niveau force acide et nombre de sites acides.

Les courbes calorimétriques présentant le recouvrement en ammoniac par m^2 mettent bien en évidence la grosse variation en terme de densité de sites acides entre l'OG et les OG supportés sur charbon actif (Figure 66 b.). En comparant avec l'OG qui montre un plateau à 205kJ/mol avec une densité des sites acides supérieure à $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, les catalyseurs à base de l'OG supportés sur le charbon actif présentent une surface comportant une densité de sites acides sensiblement réduite par rapport à l'OG avec respectivement, 1.5 et $2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour $50\%\text{OG}/50\%\text{CA}$ et $70\%\text{OG}/30\%\text{CA}$.

(a)



(b)

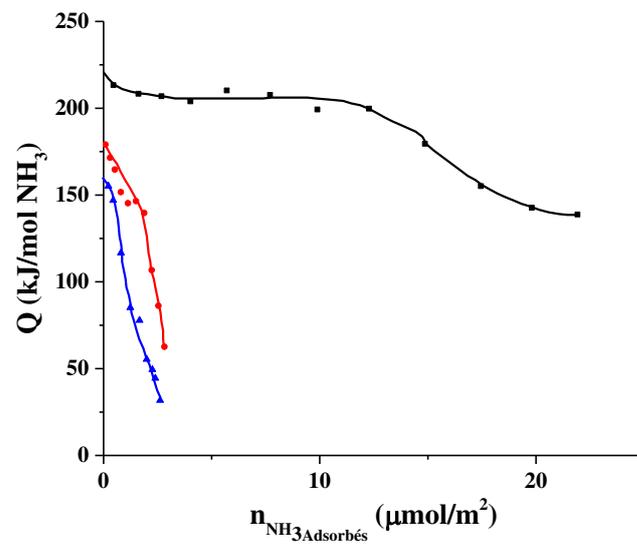


Figure 66 : Courbes microcalorimétriques de l'adsorption de NH₃ sur l'OG (en noir), 70%OG/30%CA (en rouge) et 50%OG/50%CA (en bleu) prétraités 24h à 120°C.

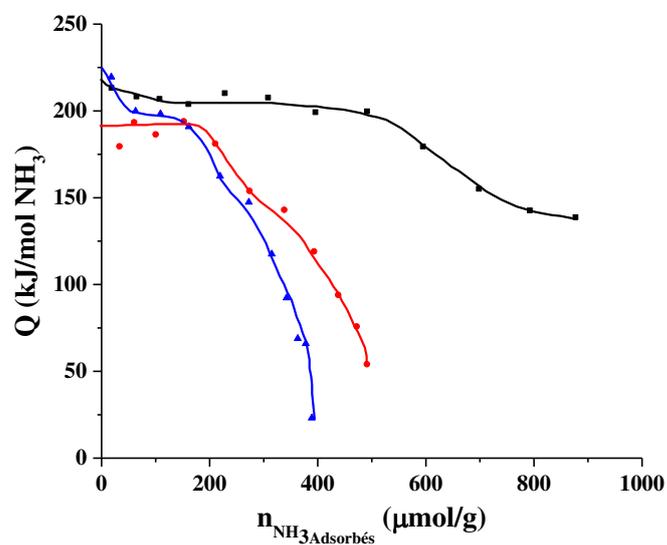
Dans le cas du support graphite, les catalyseurs supportés 70%OG/30%G et 50%OG/50%G présentent des valeurs de chaleur initiale d'adsorption d'ammoniac élevées, proches de celle de l'OG, 220 kJ/mol dans le cas de 70%OG/30%G et 180 kJ/mol pour 50%OG/50%G. Les deux catalyseurs montrent un plateau court à 200 kJ/mol et 180 kJ/mol respectivement, jusqu'à un recouvrement de l'ordre de 250 $\mu\text{mol/g}$ puis on observe une diminution progressive de la chaleur d'adsorption avec le recouvrement. La diminution est plus rapide avec le catalyseur le moins chargé en OG, 50%OG/50%G. Le nombre total de sites acides est de l'ordre de 470 $\mu\text{mol/g}$ pour 70%OG/30%G et de l'ordre de 370 $\mu\text{mol/g}$ pour 70%OG/30%G (Figure 67 a.)

Avec le graphite comme support, l'acidité intrinsèque forte de l'OG paraît partiellement préservée.

Les courbes calorimétriques présentant le recouvrement en ammoniac par m^2 , mettent bien en évidence que dans le cas du graphite une moindre variation de densité de sites acides et de la force acide sont obtenues suite à la dispersion sur graphite (Figure 67 b.). Les chaleur moyennes à mi-recouvrement varient entre 180 et 205 kJ/mol et les densités de sites entre les OG supportés restent dans le même ordre de grandeur que celle de l'OG : respectivement, 9, 15 et $>20 \mu\text{mol/m}^2$ pour 50%OG/50%G, 70%OG/30%G et l'OG massique.

Nous pouvons conclure que les catalyseurs supportés sur le graphite conservent en grande partie les propriétés acides de surface de l'OG en termes de force acide et de densité de sites acides exprimée par m^2 .

(a)



(b)

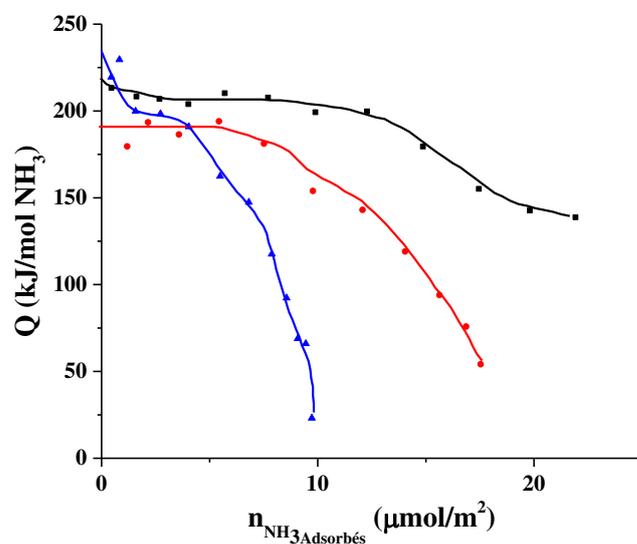


Figure 67 : Courbes microcalorimétriques de l'adsorption de NH_3 sur l'OG (en noir), le 70%OG/30%G (en rouge) et le 50%OG/50%G(en bleu) prétraités 24h à 120°C .

Donc, les catalyseurs à base de l'OG supporté sur le graphite ont mieux conservé, *partiellement*, les propriétés acides présentées par l'OG.

Cela peut être attribué au fait que le graphite est un support conducteur, avec des propriétés électroniques proches de celle de l'OG, du fait de la délocalisation des électrons sp^2 dans des domaines larges, au contraire du charbon actif qui est non conducteur.

C. Propriétés catalytiques des catalyseurs supportés à base d'oxyde de graphène.

Afin de comparer avec l'oxyde de graphène, les catalyseurs supportés les plus acides, 70%OG/30%CA et 70%OG/30%G ont aussi été étudiés dans la conversion du fructose dans le méthanol.

Rappelons la voie probable de transformation du fructose dans le méthanol dans le Schéma 7.

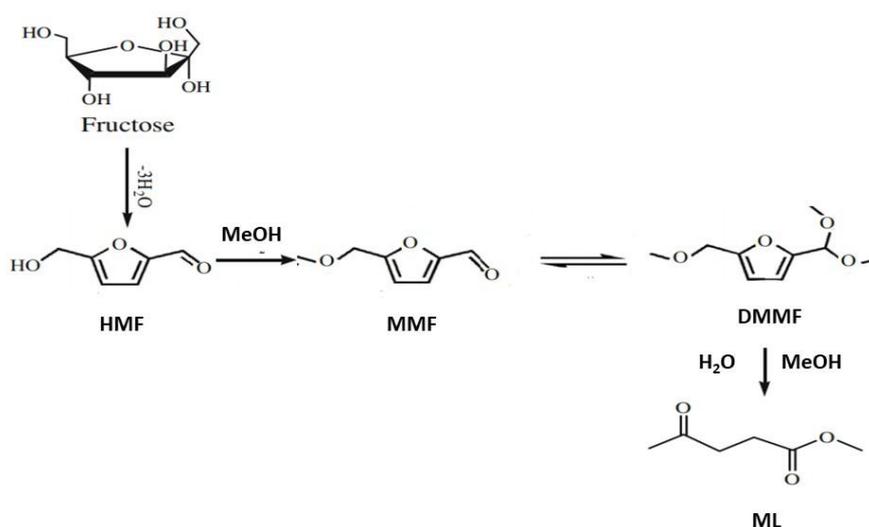


Schéma 7 : Voie proposée de transformation du fructose dans le méthanol

La réaction de conversion du fructose a été réalisée à 140°C en présence des catalyseurs supportés à base de l'oxyde de graphène en utilisant les mêmes masses de catalyseurs et de réactifs utilisées lors de la réaction avec l'OG non supporté.

Rappelons les résultats obtenus lors de la réaction de conversion du fructose dans le méthanol avec l'oxyde de graphène comme catalyseur.

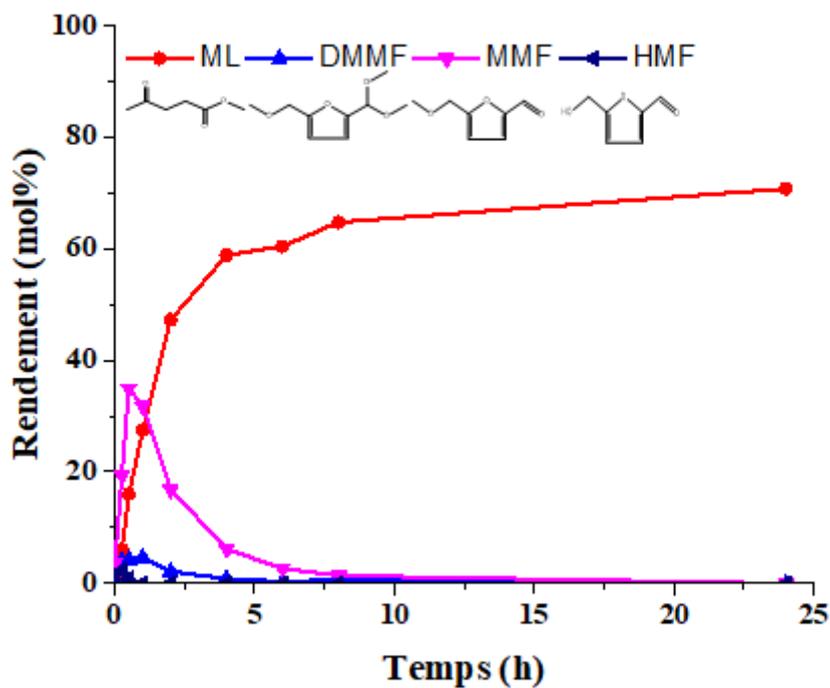


Figure 68 : Suivi cinétique de la réaction de conversion du Fructose dans le méthanol en présence de l'OG.
Conditions: 24h, 140°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et 0.357 g du catalyseur

A 140°C, l'OG catalyse la formation de ML dans le milieu autour de 75% après 24h de réaction. Les intermédiaires se forment et se transforment rapidement en ML pendant les 10 premières heures de la réaction. Le principal produit intermédiaire est le MMF.

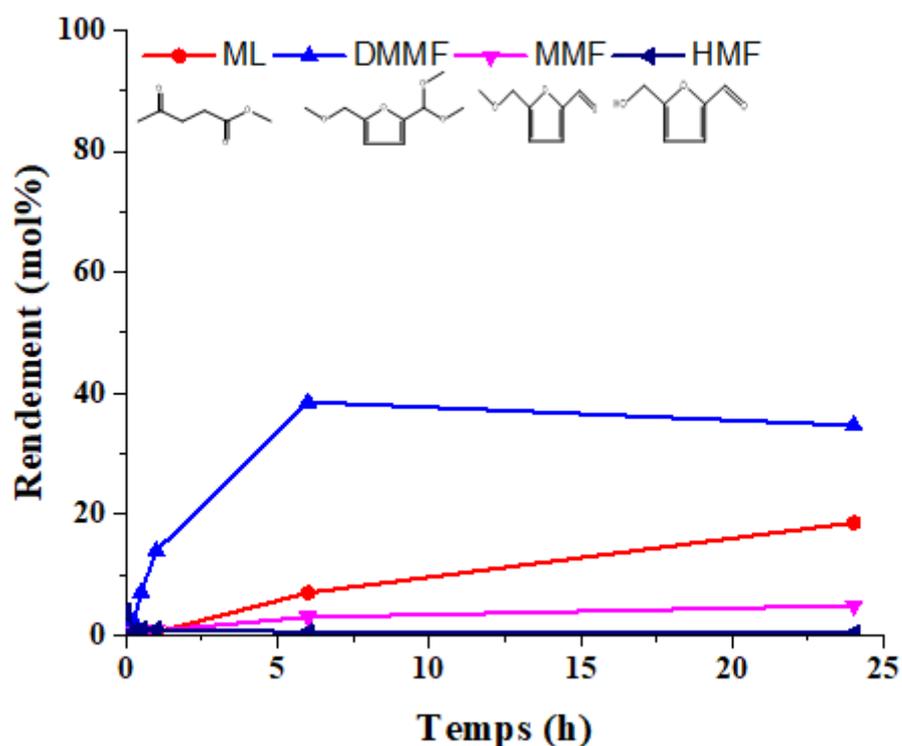


Figure 69 : Suivi cinétique de la réaction de conversion du Fructose dans le méthanol en présence de 70%OG/30%CA.

Conditions : 24h, 140°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et 0.357 g du catalyseur

Pour le 70%OG/30%CA, la nature de l'intermédiaire majoritaire est l'acétal du MMF, le DMMF qui reste le produit majoritaire toujours après 24h (Figure 69). Cet intermédiaire n'était présent qu'en faible pourcentage à la fin de la réaction en présence des catalyseurs non supportés HPW ou OG. La présence de ce produit, en équilibre avec le MMF, doit rendre compte de la lenteur des transformations, ce qui est probablement causé par la présence de sites acides plus faibles.

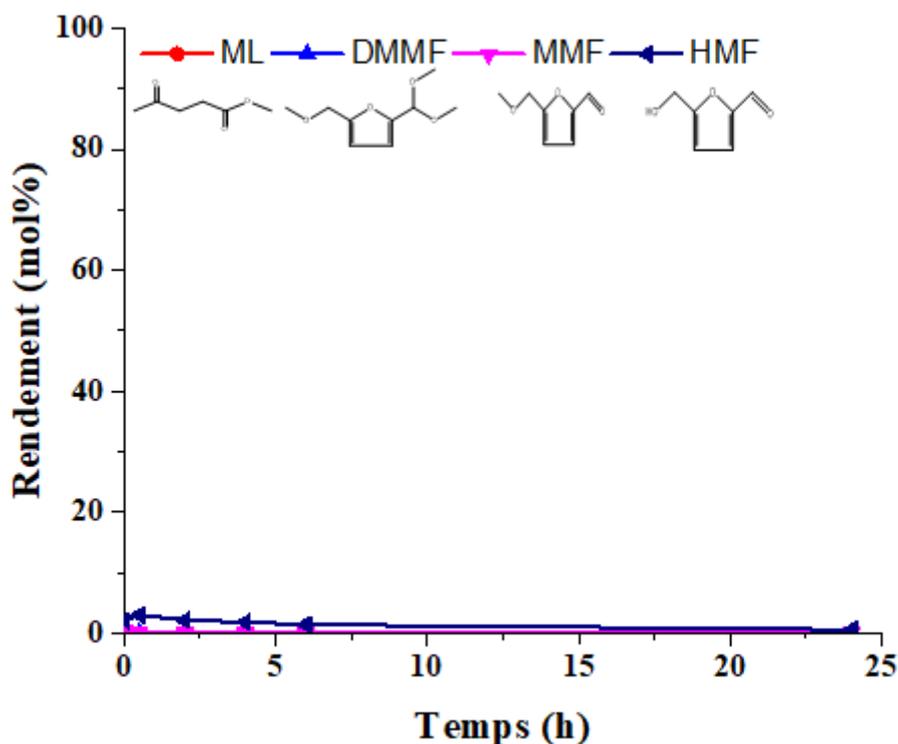


Figure 70 : Suivi cinétique de la réaction de Conversion du Fructose dans le méthanol en présence de 70%OG/30%G.

Conditions : 24h, 140°C, 60 mL de méthanol, 1,65 g de Fructose et 0.357 g du catalyseur

De façon surprenante, pour le catalyseur 70%OG/30%G, aucun produit de réaction n'est détecté par GC même au bout de 24h (Figure 70). Rappelons les résultats observés avec l'HPW à 140°C ou 160°C (Figure 54 et Figure 56 dans le chapitre 5) qui montraient la disparition des produits détectés par GC au cours du temps, expliquée par des réactions consécutives de condensation. Par ailleurs, la calorimétrie a montré la présence de sites acides ayant des forces acides très élevées, $\sim 20 \text{ mol}\mu/\text{g}$, montrant une chaleur initiale d'adsorption de NH_3 entre 210 et 220 kJ/mol, valeur supérieure à celles mesurées sur l'OG, mais aussi sur l'HPW. Il serait alors possible que ces sites soient responsables de la rapidité des réactions successives de condensation et expliquerait l'absence de produits de réaction détectables en GC.

D. Conclusion

Les catalyseurs à base de l'OG supporté sur graphite ou charbon actif ont montré des propriétés proches ou différentes de celle de l'oxyde de graphène en fonction de la nature du support : le support graphite préserve en partie l'acidité intrinsèque de l'OG au niveau force acide mais aussi densité des sites acides par unité de surface

Pour tenter de comprendre l'origine de ces différences, les analyses de la structure ont montré les évolutions suivantes en fonction de la nature du support carboné :

Les diffractogrammes des différents catalyseurs ont montré une tendance vers la diminution de l'espace entre les feuillets de l'OG sous l'effet du support. Cet effet est plus marqué dans le cas du support charbon actif. En plus, dans le cas du support graphite, la présence de l'OG induit un espacement de la distance inter-feuillets du graphite. La spectroscopie RAMAN, montrent que tous ces catalyseurs supportés présentent une structure plus désordonnée comme en atteste la présence de la bande D sur tous les matériaux mais aussi un élargissement/dédoublage de la bande G en particulier dans le cas du graphite ce qui atteste la très forte influence de l'OG sur la structure du support graphite. Ces caractérisations DRX et Raman montrent la présence de fortes interactions OG/supports carbonés dans tous les cas.

En calorimétrie, seuls les catalyseurs supportés sur le graphite ont montré un comportement acide proche de celui de l'OG voire la présence de quelques sites de force acide supérieure. Cela peut être attribué aux propriétés électroniques du graphite qui, étant conducteur au contraire du charbon actif, pourrait permettre de maintenir voire renforcer la délocalisation des électrons sp^2 une fois l'OG supporté, ce que nous proposons être à l'origine de la forte acidité de l'OG

Du point de vue des propriétés catalytiques, les catalyseurs à base de l'oxyde de graphène supportés sur 30% du graphite présentent un comportement surprenant ; l'absence apparente de produits de réaction expliquée par des réactions successives de condensation du fait de la présence de quelques sites de force acide très élevée. Par contraste, le catalyseur supporté sur charbon actif conduit à la formation du DMMF comme produit majoritaire, expliquée par la lenteur de la réaction, corrélée à son acidité bien plus faible. Des études à températures plus basses permettraient de consolider ces propositions.

Nous pouvons conclure que les catalyseurs à base de l'oxyde de graphène supportés, en particulier sur graphite, permettent de préserver, voire de renforcer l'acidité forte de l'OG avec une densité de sites acides par unité de surface du même ordre de grandeur que celle de l'OG. L'avantage de l'OG supporté sur graphite est d'être bien plus facile à manipuler car la présence des supports graphite ou charbon actif rend ces matériaux moins électrostatiques que l'OG non supporté.

Conclusion générale

L'objectif général de ce travail a consisté à approfondir la chimie de l'oxyde de graphène (OG) afin de mieux comprendre sa structure et l'origine de son acidité. Cela a été fait en étudiant les propriétés physico-chimiques et acides de l'OG par différentes techniques de caractérisations : DRX, RAMAN, analyse CHONS, FTIR, RMN, BET, MEB, XPS, ATG, ATG-SM, FTIR de l'adsorption de pyridine et des échanges avec D₂O et la calorimétrie de l'adsorption de NH₃.

Dans la littérature présentée dans le chapitre 1, la structure de l'OG a fait l'objet de nombreuses études pour essayer de comprendre l'origine de ses propriétés acides et de nombreuses hypothèses ont été avancées. L'hypothèse la plus courante est liée à une synergie entre de nombreux groupes fonctionnels oxygénés créés dans les feuillets de l'OG lors de sa synthèse via la méthode modifiée par Hummers. Cependant, nous avons aussi suggéré dans notre équipe que l'acidité de l'OG pourrait provenir de la présence de protons « libres » expliquée par la délocalisation des charges négatives des contre-anions dans les feuillets conducteurs de l'OG.

La première étape de ce travail était de maîtriser une synthèse reproductible à l'échelle du litre de l'oxyde de graphène préparé par la méthode de Hummers modifiée.

Puis, les caractéristiques physico-chimiques ont contribué à étudier l'influence du traitement thermique sur les propriétés de l'OG. Les différentes techniques de caractérisations, principalement la RMN ¹H, ¹³C, l'ATD-SM, la FTIR ont confirmé que l'OG se déprotone et ne perd ses fonctions carboxyliques qu'au-delà d'une température de 150°C. Selon ces différentes analyses, l'OG ne subit qu'une déshydratation avant 150°C.

Ensuite, les caractérisations des propriétés acides de l'OG par FTIR de l'adsorption de pyridine ont démontré la présence de sites acides de Brønsted et de pyridine retenue en surface par liaison hydrogène. D'autres analyses FTIR des échanges avec D₂O et la calorimétrie d'adsorption de NH₃, étude comparative entre l'OG et H₃PW₁₂O₄₀, ont montré une similarité au niveau force acide de ces deux solides acides.

L'acidité exceptionnellement forte de Brønsted de l'OG, par rapport à d'autres catalyseurs acides carbonés, est donc expliquée par référence à ce que nous savons sur l'origine de la superacidité de l'hétéropolyacide, H₃PW₁₂O₄₀ : à savoir l'existence de délocalisations de charges négatives à la surface des gros anions de Keggin qui rendent les protons faiblement retenus . Par similitude, nous proposons qu'au sein des feuillets de l'OG, il existe des domaines de graphène sp² décorés par des groupes hydroxyle, carboxyliques ou sulfonés, entraînant une forte mobilité des charges négatives des groupes fonctionnels au sein du nuage d'électrons π du feuillet de graphène, ce qui rend le proton « libre », très faiblement lié, et expliquerait sa forte acidité.

En catalyse, l'oxyde de graphène est efficace pour convertir le fructose en HMF et ses dérivés. La réaction dans l'eau n'est pas sélective, produisant des humines. Le milieu alcoolique contribue à « protéger » l'HMF sous forme de ses dérivés, le 2-(diméthoxyméthyl)-5-(méthoxyméthyl) furan (DMMF), le 5-(méthoxyméthyl)-2-furaldéhyde (MMF) et le lévulinate de méthyle (ML). L'OG présente même l'avantage d'empêcher la dégradation observée du ML en polymères, contrairement à l'HPW malgré le milieu alcoolique.

Finalement, les catalyseurs à base d'OG supporté sur le graphite permettent de mieux préserver, voire de renforcer l'acidité forte de l'OG avec une densité de sites acides par unité de surface du même ordre de grandeur que celle de l'OG en présentant l'avantage d'être moins électrostatique.

Références

1. Brodie, B. C., On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions Royal Society London* 1859, 149, 249-259.
2. Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1898, 31, 1481-1487.
3. Lakshminarayanan, P. V., Toghiani, H., Jr., C. U. P., Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon* 2004, 42, 2433-2442.
4. Zhang, N., Wang, L.Y., Liu, H., Cai, Q.K., Nitric acid oxidation on carbon dispersion and suspension stability. *Surface and Interface Analysis* 2008, 40, 1190–1194.
5. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S., The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* 2010, 39, 228-240.
6. Hummers, W. S., Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* 1958, 80, 1339.
7. Trömel, M., Russ, M., Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate. *Angewandte Chemie* 1987, 99, 1037–1038.
8. Koch, K. R., Krause, P. F., Oxidation by Mn₂O₇: An Impressive Demonstration of the Powerful Oxidizing Property of Dimanganeseheptoxide. *Journal of chemical education* 1982, 59, 973–974.
9. Hirata, M., Gotou, T., Horiuchi, S., Fujiwara, M., Ohba, M., Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles. *Carbon* 2004, 42, 2929–2937.
10. Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010, 4, 4806-4814.

-
11. Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon* 2006, 44, 3342-3347.
 12. Hill, C. M., Zhu, Y., Pan, S., Fluorescence and Electroluminescence Quenching Evidence of Interfacial Charge Transfer in Poly (3-hexylthiophene): Graphene Oxide Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices. *ACS Nano* 2011, 5, 942-951.
 13. Zhou, X., Liu, Z., A scalable, solution-phase processing route to graphene oxide and graphene ultralarge sheets. *Chemical Communications* 2010, 46, 2611-2613.
 14. Wu, Z.-S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., Cheng, H.M., Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon* 2009, 47, 493-499.
 15. Qi, X., Zhou, T., Deng, S., Zong, G., Yao, X., Fu, Q., Size-specified graphene oxide sheets: ultrasonication assisted preparation and characterization. *Journal of Materials Science* 2014, 49, 1785-1793.
 16. Sun, L., Fugetsu, B, Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters* 2013, 109, 207-210.
 17. Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Preece, B.K., Tour, J.M., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 2009, 458, 872-876.
 18. Hofmann, U., Holst, R., Über die saurenatur und die methylierung von graphitoxyd. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1939, 72, 754-771.
 19. Ruess, G., Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie* 1946, 76, 381-417.
 20. Scholz, W., Boehm, H. P., Untersuchungen am graphitoxyd. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 1969, 369, 327-40.
 21. Nakajima, T., Matsuo, Y., Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon* 1994, 32, 469-475.

-
22. Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J., Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 4477-4482.
23. Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dékány, I., Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of Materials* 2006, 18, 2740-2749.
24. Chen, D., Feng, H., Li, J., Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews* 2012, 112, 6027-6053.
25. He, H., Klinowski, J., Forster, M., Lerf, A., A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters* 1998, 287, 53-56.
26. Rodríguez, A. M., Jiménez, P. S. V., Some new aspects of graphite oxidation at 0°C in a liquid medium. A mechanism proposal for oxidation to graphite oxide. *Carbon* 1986, 24, 163-167.
27. Cai, W.; Piner, R.D.; Stadermann, F.J.; Park, S.; Shaibat, M.A.; Ishii, Y.; Yang, D.; Velamakanni, A.; An, S.J.; Stoller, M.; An, J.; Chen, D.; Ruoff, R.S., Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science* 2008, 321, 1815-1817.
28. Gao, W., Alemany, L.B., Ci, L., Ajayan, P.M., New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry* 2009, 1, 403-408.
29. Dimiev, A.M., Alemany, L.B., Tou, J.M, Graphene Oxide: Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model. *ACS Nano* 2012, 7, 576-588.
30. Nguyen, V.C, Bui, N.Q, Mascunan, P, Vu, T.H.H, Fongarland, P, Essayem, N., Esterification of aqueous lactic acid solutions with ethanol using carbon solid acid catalysts Amberlyst 15, sulfonated pyrolyzed wood and graphene oxide. *Applied Catalysis A* 2018, 552, 184-191.
31. Singh D.P., Herrera C.E., Singh B., Singh S, Singh R.K., Kumar R., Graphene oxide: An efficient material and recent approach for biotechnological and biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C* 2018, 86, 173-197.

-
32. Dreyer, D.R, Todd, A.D.; Bielawski, C.W., Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* 2014, 43, 5288-5301..
33. Dreyer, D. R., Jia, H-P., Bielawski, C. W., Graphene oxide: a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49, 6813–6816.
34. Long, J., Xie, X., Xu, J., Gu, Q., Chen, L., Wang, X., Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Metal-Free Catalysts for Aerobic Selective Oxidation of Benzylic Alcohols. *ACS Catalysis* 2012, 2, 622–631.
35. Li, W., Gao, Y., Chen, W., Tang, P., Li, W., Shi, Z., Su, D., Wang, J., Ma, D., Catalytic epoxidation reaction over N-Containing sp² Carbon Catalysts. *ACS Catalysis* 2014, 4, 1261–1266.
36. Su, C., Acik, M., Takai, K., Lu, J., Hao, S-J., Zheng, Y., Wu, P., Bao, Q., Enoki, T., Chabal, Y. J. , Ping Loh, K., Probing the catalytic activity of porous graphene oxide and the origin of this behaviour .*Nature Communications* 2012, 3, 1298.
37. A. Dhakshinamoorthy, A., A. Primo, A., P. Concepcion, P., M. Alvaro, M., and H. Garcia, H., Doped Graphene as a Metal-Free Carbocatalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Benzylic Hydrocarbons, Cyclooctane and Styrene.*Chemistry European Journal* 2013, 19, 7547–7554.
38. Gao, X., Zhu, S., Li, Y., Graphene oxide as a facile solid acid catalyst for the production of bioadditives from glycerol esterification. *Catalysis Communications* 2015, 62, 48–51.
39. Wang, H., Wang, Y., Deng, T., Chen, C., Zhu, Y., Hou, X., Carbocatalyst in biorefinery: Selective etherification of 5-hydroxymethylfurfural to 5,5'(oxy-bis(methylene)bis-2-furfural over graphene oxide .*Catalysis Communications* 2015, 59, 127–130.
40. Lam, E., Chong, J. H., Majid, E., Liu, Y., Hrapovic, S., Leung, A. C. W., Luong, J. H. T., Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water .*Carbon* 2012, 50, 1033–1043.

-
41. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Puche, M., Fornes, V., Garcia, H., Graphene Oxide as Catalyst for the Acetalization of Aldehydes at Room Temperature. *ChemCatChem* 2012, 4, 2026–2030.
42. Kumar, A.V., Rao, K.R., Recyclable graphite oxide catalyzed Friedel–Crafts addition of indoles to α,β -unsaturated ketones. *Tetrahedron Letters* 2011, 52, 5188–5191.
43. Zhu, S., Chen, C., Xue, Y., Wu, J., Wang, J., Fan, J., Graphene Oxide: An Efficient Acid Catalyst for Alcoholysis and Esterification Reactions. *ChemCatChem* 2014, 6, 3080–3083.
44. Zhao, X., Wang, J., Chen, C., Huang, Y., Wang, A., Zhang, T., Graphene oxide for cellulose hydrolysis: how it works as a highly active catalyst? *Chemical Communications* 2014, 50, 3439–3442.
45. Nguyen, V.C., Kheireddine, S., Dandach, A., Eternot, M., Vu, T.T.H., Nadine Essayem, N., Acid properties of GO and reduced GO as determined by microcalorimetry, FTIR and kinetics of cellulose hydrolysis-hydrogenolysis. *Catalysts* 2020, 10, 1393–1406.
46. Wei, Z., Yang, Y., Hou, Y., Liu, Y., He, X., Deng, S., A new approach towards acid catalysts with high reactivity based on graphene nanosheets. *ChemCatChem* 2014, 6, 2354–2363.
47. Das, V.K., Shifrina, Z.B., Bronstein L.M., Graphene and graphene-like materials in biomass conversion: paving the way to the future. *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5, 25131–25143.
48. Ma, H., Li, C., Zhang, M., Hong, J-D., Shi, G., Graphene oxide induced hydrothermal carbonization of egg proteins for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5, 17040–17047.
49. Nakhate, A. V., Yadav, G. D., Synthesis and Characterization of Sulfonated Carbon-Based Graphene Oxide Monolith by Solvothermal Carbonization for Esterification and Unsymmetrical Ether Formation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2016, 4, 1963–1973.

-
50. Mondal, D., Chaudhary, J. P., Sharma, M., Prasad, K., Simultaneous dehydration of biomass-derived sugars to 5-hydroxymethyl furfural (HMF) and reduction of graphene oxide in ethyl lactate: one pot dual chemistry. *RSC Advances* 2014, 4, 29834–29839.
51. Wang, H., Kong, Q., Wang, Y., Deng, T., Chen, C., Hou, X., Zhu, Y., Graphene Oxide Catalyzed Dehydration of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural with Isopropanol as Cosolvent. *ChemCatChem Communications* 2014, 6, 728–732.
52. Sutton, A. D., Waldie, F. D., Wu, R., Schlaf, M., Pete' Silks III, L. A., Gordon, J. C., The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes. *Nature Chemistry* 2013, 5, 428–432.
53. Dutta, S., Bohre, A., Zheng, W., Jenness, G. R., Nunez, M., Saha, B., Vlachos, D. G., Solventless C–C Coupling of Low Carbon Furanics to High Carbon Fuel Precursors Using an Improved Graphene Oxide Carbocatalyst. *ACS Catalysis* 2017, 7, 3905–3915.
54. Laurent, P., Roiz, J., Wertz, J. L., Richel, A., Paquot, M., Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 2011 15, 597-610.
55. Cherubini, F., The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management* 2010, 51, 1412-1421.
56. Karinen, R., Vilonen, K., Niemel, M., Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*. 2011, 4, 1002-1016.
57. Budarin, V. L., Shuttleworth, P. S., Dodson, J. R., Hunt, A. J., Lanigan, B., Marriott, R., Milkowski, K. J., Wilson, A. J., Breeden, S. W., Fan, J., Sin, E. H. K., Clark, J. H., Use of green chemical technologies in an integrated biorefinery. *Energy Environmental Science* 2011, 4, 471-479.
58. Li, M. F., Fan, Y.M., Xu, F., Sun, R.C, Zhang, X.L., Cold sodium hydroxide/urea based pretreatment of bamboo for bioethanol production: characterization of the cellulose rich fraction. *Industrial Crops and Products* 2010, 32, 551–559.

-
59. Swatloski, R.P., Spear, S.K., Holbrey, J.D., Rogers, R.D., Dissolution of cellulose with ionic liquids. *JACS* 2002, 124, 4974–4975.
60. Girio, F.M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L.C., Marques, S., Bogel-Lukasik, R., Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology* 2010, 101, 4775–800.
61. Demirbas A., Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 157, 220–229.
62. Mitra, J, Zhou, X., Rauchfuss, T., Pd-C-catalyzed reactions of HMF: decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis. *Green Chemistry* 2015, 17, 307-313.
63. Scapin, E., Rambo, M. K. D., Viana, G. C. C., Marasca, N., Lacerda, G.E., Rambo, M.C.D., Fernandes, R.M.N, Sustainable production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from rice husks and soybean peel by using ionic liquid. *Food Science and Technology* 2019, Ahead of Print, 1-5.
64. Werpy, T., Petersen, G., Top value added Chemicals from biomass. U.S. Department of Energy 2004, 1, 1-76.
65. Thèse Hicham AIT RASS « Transformation chimique du furfural en acide 2.5-furane dicarboxylique par catalyse hétérogène » Université de Lyon, 2014.
66. Obregón, I., Gandarias, I., Alshaal, M.G., Mevissen, C., Arias, P.L., Palkovits, R., 2016. The role of the hydrogen source on the selective production of γ -valerolactone and 2-methyltetrahydrofuran from levulinic acid. *ChemSusChem* 9, 2488–2495.
67. Agirre, I., Güemez, M.B., Ugarte, A., Requies, J., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L. Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde. *Fuel Processing Technology* 2013, 116, 182–188.
68. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M., Smith Jr., R. L, Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating. *Catalysis Communications* 2008, 9, 2244-2249.

-
69. Van Putten, R.-J. ; van der Waal, J. C.; Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; Vries, J. G., Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews* 2013, 113, 1499-1597.
70. Antal, M. J., Mok, W. S. L., Richards, G. N., Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose. *Carbohydrate Research* 1990, 199, 91-109.
71. Moreau, C. , Durand, R., Razigade, S., Duhamet, J., Faugeras, P., Rivalier, P., Ros, P., Avignon, G., Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites .*Applied Catalysis A* 1996, 145, 211-242.
72. Klister, B.F.M, The influence of water concentration on the dehydration of D-Fructose. *Carbohydrate Research* 1977, 54, 177-183.
73. Asghari, F.S., Yoshida, H., Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from D-Fructose in Subcritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, 45, 2163-2173.
74. Lansalot-Matras, C., Moreau, C., Dehydration of Fructose into hydroxymethylfurfural in the Presence of Ionic Liquids. *Catalysis Communications* 2003, 4, 517–520.
75. Moreau, C., Finiels, A., Vanoye, L., Dehydration of Fructose and Sucrose into 5-Hydroxymethylfurfural in the Presence of 1-H-3-Methyl Imidazolium Chloride Acting Both as Solvent and Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006, 253, 165–169.
76. Zhao, H. B., Holladay, J. E., Brown, H., Zhang, Z. C., Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. *Science* 2007, 316, 1597–1600.
77. Nakamura, Y., Morikawa, S., The Dehydration of D-Fructose to 5- Hydroxymethyl-2-furaldehyde. *The Chemical Society of Japan* 1980, 53, 3705– 3706.
78. Wang, F., Shi, A.W., Qin, X.X., Liu, C.L., Dong, W.S., Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural by Rare Earth Metal Trifluoromethanesulfonates in Organic Solvents. *Carbohydrate Research* 2011, 346, 982–985.

-
79. Amarasekara, A.S., Williams, L.D., Ebede, C.C., Mechanism of the Dehydration of D-Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in Dimethyl Sulfoxide at 150 °C: An NMR Study. *Carbohydrate Research* 2008, 343, 3021– 3024.
80. Ordonsky V.V., Van der Schaaf J., Schouten J.C., Nijhuis T.A., The effect of solvent addition on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system over zeolites. *Journal Catalysis* 2012, 287, 68–75.
81. Chheda, J. N., Roman-Leshkov, Y., Dumesic, J.A., Production of 5-Hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived Mono- and Poly-Saccharides. *Green Chemistry* 2007, 9, 342–350.
82. Agarwala, B., Kailasamb, K., Sangwana, R.S., Elumalaia, S., Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018, 82, 2408–2425.
83. Hansen, T. S., Mielby, J., Riisager, A., Synergy of boric acid and added salts in the catalytic dehydration of hexoses to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Green Chemistry* 2011, 13, 109-114.
84. Wang, T., Pagan-Torres, Y. J., Combs, E. J., Dumesic, J. A., Shanks, B. H., Water-Compatible Lewis Acid-Catalyzed Conversion of Carbohydrates to 5-Hydroxymethylfurfural in a Biphasic Solvent System. *Topic in Catalysis* 2012, 55, 657 – 662.
85. Bicker, M., Hirth, J., Vogel, H., Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. *Green Chemistry* 2003, 5, 280-284.
86. Binder, J. B., Raines, R. T., Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, 1979-1985.
87. Tarabanko, V. E., Chernyak, M. Y., Nepomnyashchii, I. V., Smirnova, M. A., High temperature 5-hydroxymethylfurfural synthesis in a flow reactor. *Chemistry for Sustainable Development* 2006, 14, 49-53.

-
88. Kuster, B. F. M., van der Steen, H. J. C., Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural Part I. Dehydration of Fructose in a Continuous Stirred Tank Reactor. *Starch* 1977, 29, 99-103.
89. Vinke, P., Van Bekkum, H., the dehydration of Fructose towards 5-Hydroxymethylfurfural using activated carbon as adsorbent. *Starch* 1992, 44, 90-96.
90. Roman-Leshkov, Y., Chheda, J. N., Dumesic, J. A., Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. *Science* 2006, 312, 1933-1937.
91. Lopes de Souza, R., Rataboul, F., Essayem N., "5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids solutions as reactive solvent system". *Challenges* 2012, 3, 212-232.
92. Rao K. N., Srilakshmi C., Reddy K. M., Babu B. H., Lingaiah N., Prasad P.S., Heteropoly compounds as ammoxidation catalysts. *Environmentally benign catalysts Springer* 2013, 11-55.
93. Shimizu K-i., Uozumi R., Satsuma A., Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. *Catalysis Communications* 2009, 10, 1849-1853.
94. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M., Smith Jr, R. L., Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids. *Green Chemistry* 2009, 11, 1327-1331.
95. Teong, S. P., Yi, G., Cao X., Zhang, Y., Poly-benzylic ammonium chloride resins as solid catalysts for fructose dehydration. *ChemSusChem* 2014, 7, 2120-2124.
96. Chen, J., Li, K., Chen, L., Liu, R., Huang, X., Ye, D., Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks. *Green Chemistry* 2014, 16, 2490-2499.
97. Alam, M. I., De, S., Singh, B., Saha, B., Abu-Omar, M. M., Titanium hydrogenphosphate: An efficient dual acidic catalyst for 5-hydroxymethylfurfural (HMF) production. *Appl. Catal., A*, 2014 486, 42-48.

-
98. Zhang, Y., Degirmenci, V., Li, C., Hensen, E.J.M., Phosphotungstic Acid Encapsulated in Metal–Organic Framework as Catalysts for Carbohydrate Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* 2011, 4, 59–64.
99. Qi, X., Liu, N., Lian, Y., Carbonaceous microspheres prepared by hydrothermal carbonization of glucose for direct use in catalytic dehydration of fructose. *RSC Advances* 2015, 5, 17526–17531.
100. Qi, X., Guo, H., Li, L., Smith, R. L., Acid-Catalyzed dehydration of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural by Cellulose-Derived amorphous carbon. *ChemSusChem* 2012, 5, 2215–2220.
101. Zhao, J., Zhou, C., He, C., Dai, Y., Jia, X., Yang, Y., Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. *Catalysis Today* 2016, 264, 123–130.
102. Shaikh, M., K. Singh, S.K., Khilari, S., Sahu, M., V.S. Ranganath, K.V.S., Graphene oxide as a sustainable metal and solvent free catalyst for dehydration of fructose to 5-HMF: A new and green protocol. *Catalysis Communications* 2018, 106, 64-67.
103. Guo Qiu¹ID, Xincheng Wang^{2,*}ID, Chongpin Huang^{1,*}, Yingxia Li¹ and Biaohua Chen, *Catalysts* 2017, 7(8), 237
104. Zhu, H., Cao, Q., Li, C.H., Mu, X.D., Acidic resin-catalysed conversion of fructose into furan derivatives in low boiling point solvents. *Carbohydrates Research* 2011, 346, 2016–2018.
105. Kraus, G.A.; Guney, T., A direct synthesis of 5-alkoxymethylfurfural ethers from fructose via sulfonic acid-functionalized ionic liquids. *Green Chemistry* 2012, 14, 1593–1596..
106. Bicker, M.; Kaiser, D.; Ott, L.; Vogel, H. J., Dehydration of d-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids* 2005, 36, 118-126.

-
107. Essayem, N., Coudurier, G., Fournier, M., Vedrine, J.C., Acidic and catalytic properties of $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid compounds .Catalysis letters 1995, 34, 223-235.
108. Seiler, H., Secondary electron emission in the scanning electron microscope. Journal of Applied Physics 1983, 54, R1-R18.
109. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society 1938, 60, 309-319.
110. Essayem, N., Holmqvist, A., Gayraud, P. Y., Vedrine, J. C., Taarit, Y. B., In Situ FTIR Studies of the Protonic Sites of $H_3PW_{12}O_{40}$ and Its Acidic Cesium Salts $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$.Journal of Catalysis 2001, 197, 273–280.
111. Essayem, N., Coudurier, G., Vedrine, J.C., Habermacher, D., Sommerey, J., Activation of Small Alkanes by Heteropolyacids, a H/D Exchange Study: The Key Role of Hydration Water. Journal of Catalysis 1999, 183, 292–299.
112. Majoube, M., Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. The Journal of Chemical Physics 1971, 68, 1423–1436.
113. P. Pichat, « Contribution à l'étude de l'adsorption de l'ammoniac et de la pyridine sur des oxydes isolants à l'aide de la spectrométrie Infra-Rouge » (thèse de l'Université Lyon I (1966), n° ordre : 377)
114. Zhang, K. ; Zhang, L.L. ; Zhao, X.S. ; Wu, J., Graphene/Polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. Chemical Materials 2010, 22, 1392-1401.
115. Zhang, Z.; Schniepp, H.C.; Adamson, D.H., Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches. Carbon, 2019, 154, 510-521.
116. Zhang, M., Wu, M., Liu, Q., Wang, X. ; Lv, T. ; Jia, L. ; Graphene oxide mediated cellulose-derived carbon as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose. Applied Catalysis A: General. 2017, 543, 218.

-
117. Huang, L., Ye, H., Wang, S., Li, Y., Zhang, Y., Ma, W., Yu, W., Zhou, Z., Enhanced hydrolysis of cellulose by highly dispersed sulfonated graphene oxide. *BioResources* 2018, 13, 8853-8870.
118. Esmaceli, A., Entezari, M.H., Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science* 2014, 432, 19-25.
119. Xu, J., Wang, K., Zu, S.Z., Han, B.H., Wei, Z., Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage. *ACS Nano* 2010, 4, 5019-5026.
120. Han, Y., Wu, Y., Shen, M., Huang, X., Zhu, J., Zhang, X., Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants. *Journal of Materials Science* 2013, 48, 4214-4222.
121. Fernandez-Merino, M.J., Guardia, L., Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernandez, P., Martínez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114, 6426-6432.
122. Herrera-Alonso, M., Abdala, A.A., McAllister, M.J., Aksay, I.A., Prud'homme, R.K., Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. *Langmuir* 2007, 23, 10644-10649.
123. Bissessur, R., Liu, P.K.Y., White, W., Scully, S.F., Encapsulation of polyanilines into graphite oxide. *Langmuir* 2006, 22, 1729-1734.
124. Wang, G., Yang, Z., Li, X., Li, C., Synthesis of poly(aniline-co-o-anisidine)- intercalated graphite oxide composite by delamination/reassembling method. *Carbon* 2005, 43, 2564-2570.
125. Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Division 1992.

126. Park, S., An, J., Piner, R.D., Jung, I., Yang, D., Velamakanni, A., Nguyen, S.B.T., Ruoff, R.S., Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chemical Materials* 2008, 20, 6592-6594.

127. Chen, C.M., Huang, J.Q., Zhang, Q., Gong, W.Z., Yang, Q.H., Wang, M.Z., Yang, Y.G., Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film. *Carbon* 2012, 50, 659-667.

128. Liu, F., Sun, J., Zhu, L., Meng, X., Qi, C., Xiao, F.S., Sulfated graphene as an efficient solid catalyst for acid-catalyzed liquid reactions. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 5495-5502.

129. Wang, R., Wu, Z., Li, Z., Qin, Z., Chen, C., Zheng, Z., Wang, G., Fan, W., Wang, J., Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and trioxymethylene over graphene oxide: Probing the active species and relating the catalyst structure to performance. *Applied Catalysis A: General* 2019, 570, 15-22.

130. Morin, P., Hamd B., Sapaly G., Carneiro Rocha, M.G., Pries de oliveira, P.G., Gonzales W.A., Andrade sales, E., Essayem N., Transesterification of rapeseed oil with ethanol : I. Catalysis with homogeneous Keggin Heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General* 2007, 330, 69-76.

131. Hamad, B., Lopes de Souza, R.O., Sapaly, G., Carneiro Rocha M.G., Pries de oliveira, P.G., Gonzales, W.A., Andrade Sales, E., Essayem, N. Transesterification of Rapeseed Oil with ethanol over Heterogeneous Heteropolyacids. *Catalysis Communications* 2008, 10, 92-97.

132. Aida, T.M.; Tajima, K.; Watanabe, M.; Saito, Y.; Kuroda, K.; Nonaka, T.; Hattori, H.; Smith Jr., R. L.; Arai, K., Reactions of D-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids* 2007, 42, 110-119.