



**HAL**  
open science

# Nouveaux carbones mésostructurés comme supports de nanoparticules d'or pour des oxydations sélectives aérobies

Fatmé Kerdi

► **To cite this version:**

Fatmé Kerdi. Nouveaux carbones mésostructurés comme supports de nanoparticules d'or pour des oxydations sélectives aérobies. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10170 . tel-00833320

**HAL Id: tel-00833320**

**<https://theses.hal.science/tel-00833320>**

Submitted on 12 Jun 2013

**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 : 170 - 2011

Année 2011

**THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON**

Délivrée par

**L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1**

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE

**DIPLÔME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 29 septembre 2011

par

**Fatmé KERDI**

Sujet de la thèse :

**Nouveaux carbones mésostructurés comme supports de  
nanoparticules d'or pour des oxydations sélectives aérobies**

*Directeur de thèse : M. Alain TUEL*

*Co-encadrante : Mme. Valérie CAPS*

**Jury :**

*Mme. Corinne PETIT*

*Mme. Bénédicte LEBEAU-TALAMONA*

*Mme. Anne GALARNEAU*

*M. Olivier TILLEMENT*

*M. Alain TUEL*

*Mme. Valérie CAPS*

*Rapporteur*

*Rapporteur*

*Examineur*

*Président*

*Directeur de thèse*

*Co-encadrante*

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

**M. A. Bonmartin**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Secrétaire Général

M. G. Gay

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

*A ma famille  
et mon mari Walid,*

## ***REMERCIEMENTS***

Mes travaux de thèse se sont déroulés d'octobre 2008 à septembre 2011 dans l'équipe « Matériaux fonctionnels et nanostructurés » de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon « IRCELYON » dirigé par Monsieur Michel LACROIX. Je le remercie de m'avoir accueilli à IRCELYON pendant ces trois années.

J'exprime toute ma gratitude aux membres du jury de ma thèse : Mesdames Corinne PETIT, Professeur à l'Université de Strasbourg, Bénédicte LEBEAU-TALAMONA, Directeur de recherches à l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse, pour avoir accepté de juger mes travaux en tant que rapporteurs et Madame Anne GALARNEAU, Directeur de recherches à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, et Monsieur Olivier TILLEMENT, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, pour avoir aimablement accepté de participer à ce jury. J'attache une importance particulière au jugement qu'ils porteront sur ce travail car il représente pour moi le motif à poursuivre ma vie professionnelle dans la recherche scientifique.

Je remercie chaleureusement Monsieur Alain TUEL, Directeur de ma thèse et Directeur de recherches à IRCELYON, pour m'avoir agréablement encadré, écouté, pour sa gentillesse, sa patience, son savoir, ses discussions et ses réflexions. Je remercie respectueusement Madame Valérie CAPS, co-encadrante, Chargée de recherches au CNRS, pour m'avoir également encadrée et avoir introduit les grandes lignes de ma thèse malgré son détachement à « King Abdullah University of Science and Technology » à l'Arabie saoudite et son emploi de temps chargé. Je vous remercie, tous les deux, pour votre confiance, votre encouragement, votre disponibilité et votre perfectionnisme. Je vous suis reconnaissante pour les apports scientifiques et les conseils pertinents que vous m'avez prodigués tout au long de ma thèse.

Je tiens à remercier vivement l'ensemble des membres de services scientifiques qui ont participé à accomplir ce travail : Françoise BOSSELET et Gérard BERGERET (DRX), Mimoun AOUINE et Laurence BUREL (MET), Noëlle CRISTIN et Pascal MASCUNAN (Analyse chimique), Chantal LORENTZ (RMN solide), Pierre DELICHÈRE (XPS), Marlène DANIEL...

Je désire également remercier tous les personnels de l'équipe « Matériaux fonctionnels et nanostructurés » pour leurs discussions fructueuses et leurs remarques bénéfiques au cours des réunions hebdomadaires : Stéphane, Jean-Luc, Aude, Thibaut... J'adresse mes sincères remerciements à Franck MORFIN pour son aide précieuse et ses connaissances techniques et scientifiques.

Je n'oublie pas mes amis qui sont encore à IRCELYON ou qui sont partis : Kevin, Nadine, Thierry, Violaine, Gwenaëlle, Christophe, Yasmina, Daniil, Frédéric, Bertrand... pour leur gentillesse, leurs discussions scientifiques ou non scientifiques et pour l'ambiance amicale assurée pendant cette thèse.

Je désire également à remercier Hodna, Berna, Mirna, Noujoud, Rim, Zeina et les autres qui m'ont accompagné pendant les moments de bonheur et d'angoisse. Un grand merci à Faten qui m'a supporté au cours de ces années et qui continue toujours à me supporter.

J'associe tous les membres de ma famille, mon père « Fouad », ma mère « Amina », mes frères, mes sœurs et leurs époux... dont la compréhension, le soutien moral et la patience ont été les atouts majeurs pour poursuivre mes études. Je n'oublierai surtout pas à remercier également ma belle famille.

Enfin, je ne trouve pas les mots pour exprimer ma reconnaissance à Walid, mon mari, qui a toujours été présent autour de moi. C'est grâce à ton amour et ton encouragement Walid que j'ai pu accomplir les dernières lignes de mes études.

# TABLE DES MATIÈRES

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**.....1

## **CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I. OXYDATION DES ALCÈNES EN PHASE LIQUIDE</b> .....	<b>4</b>
I.1. Oxydation classique.....	4
I.1.1. Oxydation par les dérivés de métaux de transition.....	4
I.1.2. Oxydation par les peracides et peroxydes.....	5
I.1.3. Vers la voie catalytique.....	7
I.2. Oxydation aérobie sélective .....	10
I.2.1. Espèces actives de l'oxygène .....	10
I.2.2. Influence de la nature des composants sur l'oxydation aérobie des alcènes.....	11
I.2.3. Mécanismes proposés .....	15
<b>II. L'OR DANS LA CATALYSE</b> .....	<b>19</b>
II.1. Historique .....	19
II.2. Propriétés physico-chimiques de l'or.....	20
II.3. L'acide tétrachloroaurique.....	21
II.4. Facteurs influençant la taille des cristallites d'or.....	22
II.4.1. Méthodes de préparation des nanoparticules d'or supportées .....	22
II.4.2. Traitement thermique .....	29
II.5. Paramètres influençant l'activité catalytique des NPs d'or.....	31
II.5.1. Dispersion .....	31
II.5.2. Taille.....	32
II.5.3. Forme et géométrie.....	33
II.5.4. État d'oxydation .....	34
II.5.5. Interaction avec le support.....	35
II.6. Cas particulier des catalyseurs Au/C.....	36
<b>III. MATÉRIAUX MÉSOPOREUX</b> .....	<b>38</b>
III.1. Généralités.....	38
III.2. Synthèse des matériaux mésoporeux .....	38
III.2.1. Matériaux mésoporeux obtenus en présence de tensioactif.....	39
III.2.2. Matériaux mésoporeux obtenus par nanocasting.....	47
III.3. Applications catalytiques des NPs d'or supportées sur les matériaux mésoporeux ....	52
<b>IV. MOTIVATION DE LA THÈSE</b> .....	<b>53</b>
IV.1. Problématique.....	53
IV.2. Objectif.....	54
IV.3. Stratégie suivie .....	55

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

<b>I. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS</b> .....	<b>66</b>
I.1. Préparation des silices mésoporeuses.....	66
I.1.1. La silice hexagonale : SBA-15 .....	66

I.1.2. Les silices cubiques : MCM-48 et KIT-6.....	67
I.2. Préparation des catalyseurs moules.....	68
I.2.1. Synthèse de Au <sub>x</sub> /SBA-15(TPTAC) .....	68
I.2.2. Synthèse de Au <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (MPTMS) .....	69
I.2.3. Synthèse de Pt <sub>x</sub> /SBA-15(MPTMS).....	70
I.3. Préparation des répliques carbonées.....	70
I.4. Préparation Au <sub>x</sub> /CMK-3 par dépôt colloïdal .....	71
<b>II. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS .....</b>	<b>72</b>
II.1. Analyse chimique.....	73
II.2. Analyse texturale.....	75
II.3. Diffraction des rayons X.....	78
II.4. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide .....	81
II.5. Microscopie électronique à transmission .....	83
II.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	85
<b>III. TESTS CATALYTIQUES.....</b>	<b>88</b>
III.1. Protocole expérimental.....	88
III.2. Chromatographie liquide à haute performance .....	88
III.3. Chromatographie en phase gazeuse.....	89
III.4. Identification et quantification des produits de la réaction par chromatographie et expression des performances catalytiques .....	89
 <b><u>CHAPITRE III : LES MATÉRIAUX MOULES – Au<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub></u></b>	
<b>I. SILICES MÉSOPOREUSES BRUTES .....</b>	<b>93</b>
I.1. Analyse DRX .....	93
I.2. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote.....	95
I.3. Épaisseur des murs de silice.....	96
<b>II. SILICES MÉSOPOREUSES FONCTIONNALISÉES .....</b>	<b>97</b>
II.1. Nature de greffons.....	97
II.2. Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H- <sup>29</sup> Si CP/MAS.....	98
II.3. Caractérisation par DRX .....	100
<b>III. LES MOULES SILICIQUES À ARRANGEMENT HEXAGONAL : Au<sub>x</sub>/SBA-15 .....</b>	<b>100</b>
III.1. Silices modifiées par TPTAC : Au <sub>x</sub> /SBA-15(TPTAC).....	101
III.1.1. Influence du taux de greffons (TPTAC).....	101
III.1.2. Influence du traitement thermique .....	103
III.2. Silices modifiées par MPTMS : Au <sub>x</sub> /SBA-15(MPTMS).....	104
III.2.1. Influence de la charge en or.....	104
III.2.2. Influence de la température de traitement .....	109
III.2.3. Influence de la nature du gaz pendant le traitement thermique .....	112
III.2.4. Compositions chimiques des moules Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS) et états d'oxydation de l'or par XPS.....	113
III.3. Conclusions .....	116



<b>IV. LES MOULES SILICIQUES À ARRANGEMENT CUBIQUE : Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) ET Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS).....</b>	<b>117</b>
IV.1. Moule de silice cubique à larges pores : Au <sub>2</sub> /KIT-6(MPTMS).....	117
IV.2. Moule de silice cubique à petits pores : Au <sub>2</sub> /MCM-48(MPTMS) .....	119

## **CHAPITRE IV : LES MATÉRIAUX RÉPLIQUES – Au<sub>x</sub>/CMK-n**

<b>I. RÉPLIQUES CARBONÉES PURES.....</b>	<b>126</b>
I.1. Analyse DRX .....	126
I.2. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote.....	128
I.3. Diamètres des pores et épaisseurs des murs carbonés .....	129
<b>II. RÉPLIQUES CARBONÉES À ARRANGEMENT HEXAGONAL : Au<sub>x</sub>/CMK-3..</b>	<b>130</b>
II.1. Répliques des moules siliciques Au <sub>x</sub> /SBA-15(TPTAC) : Au <sub>x</sub> /CMK-3(TPTAC) .....	130
II.1.1. NPs d'or préalablement formées dans le moule.....	131
II.1.2. NPs d'or formées pendant la pyrolyse.....	133
II.2. Répliques des moules siliciques Au <sub>x</sub> /SBA-15(MPTMS) : Au <sub>x</sub> /CMK-3(MPTMS)....	135
II.2.1. Caractérisation de la réplique Au <sub>0,3</sub> /CMK-3(MPTMS) par MET.....	135
II.2.2. Influence de la température de pyrolyse.....	138
II.3. Conclusions.....	146
<b>III. RÉPLIQUES CARBONÉES À ARRANGEMENT CUBIQUE : Au<sub>x</sub>/CMK-8 ET Au<sub>x</sub>/CMK-1 .....</b>	<b>147</b>
III.1. Répliques carbonées à larges pores : Au <sub>2</sub> /CMK-8(MPTMS).....	147
III.2. Répliques carbonées à petits pores : Au <sub>2</sub> /CMK-1(MPTMS) .....	150

## **CHAPITRE V : ÉVALUATION CATALYTIQUE DES MOULES ET DE LEURS RÉPLIQUES CARBONÉES EN OXYDATION AÉROBIE DES ALCÈNES LOURDS**

<b>I. DESCRIPTION DU SYSTÈME.....</b>	<b>155</b>
I.1. Compositions du milieu réactionnel.....	155
I.2. Produits oxygénés formés .....	156
<b>II. PERFORMANCES CATALYTIQUES DES MOULES SILICIQUES .....</b>	<b>157</b>
II.1. Description des catalyseurs testés.....	157
II.2. Oxydation aérobie du cyclohexène .....	158
II.2.1. Effet de la taille des NPs d'or .....	158
II.2.2. Effet de la structure de la silice .....	165
II.3. Oxydation aérobie du <i>trans</i> -stilbène .....	167
II.3.1. Effet de la taille des NPs.....	167
II.3.2. Effet de la structure de la silice .....	170
<b>III. PERFORMANCES CATALYTIQUES DES RÉPLIQUES CARBONÉES.....</b>	<b>171</b>
III.1. Description des catalyseurs testés.....	172
III.2. Oxydation du cyclohexène .....	173
III.2.1. Effet de la taille des NPs .....	173
III.2.2. Effet de la structure du carbone .....	176
III.3. Oxydation du <i>trans</i> -stilbène .....	178

III.3.1. Effet de la taille des NPs .....	178
III.3.2. Effet de la structure du carbone .....	181
<b>IV. CONCLUSIONS.....</b>	<b>183</b>
<b><u>CHAPITRE VI: ACCESSIBILITÉ AUX NANOPARTICULES D'OR DANS LES RÉPLIQUES Au/CMK-3</u></b>	
<b>I. NANOPARTICULES D'OR SUPPORTÉES SUR CMK-3 par DÉPÔT COLLOÏDAL .....</b>	<b>187</b>
I.1. Propriétés physico-chimiques .....	187
I.2. Evaluation des performances catalytiques .....	190
I.2.1. Oxydation aérobie du cyclohexène.....	191
I.2.2. Oxydation aérobie du <i>trans</i> -stilbène.....	192
<b>II. NANOPARTICULES DE PLATINE SUPPORTÉES SUR CMK-3 PAR NANOCASTING.....</b>	<b>194</b>
II.1. Propriétés physico-chimiques .....	194
II.2. Chimisorption d'hydrogène sur Pt <sub>2</sub> /CMK-3 .....	198
<b>III. CONCLUSIONS.....</b>	<b>201</b>
<b><u>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</u></b>	<b>203</b>
<b><u>ANNEXES.....</u></b>	<b>207</b>

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

L'oxydation des alcènes lourds en dérivés oxygénés comme les époxydes, les alcools et les cétones demeure un challenge de la chimie, tant au niveau académique qu'industriel. Les procédés traditionnels utilisés dans cette réaction font intervenir des réactifs et des oxydants néfastes pour l'environnement et qu'il serait bon, à terme, de remplacer par des procédés propres de chimie verte. En particulier, il est recommandé d'utiliser autant que possible l'oxygène de l'air comme oxydant principal dans les oxydations en phase liquide à cause de sa faible empreinte environnementale, son faible coût et sa présence abondante... Les études sur les nanoparticules d'or, et en particulier celles dont la taille est inférieure à 5 nm, ont connu un essor considérable ces dernières années du fait de leur potentiel catalytique élevé dans les oxydations aérobies d'oléfines lourdes. Les catalyseurs sont généralement formés de nanoparticules dispersées sur des supports de type oxyde comme  $\text{TiO}_2$ .

Néanmoins, ce type de catalyseur souffre d'une faible dispersion dans les solvants apolaires comme le méthylcyclohexane, solvants qui se sont avérés indispensables à la réaction. D'autre part, l'activité des catalyseurs à base d'or supporté est particulièrement sensible à la coalescence et à l'agrégation des particules, un phénomène lié à différents paramètres comme la température, l'atmosphère, la nature du support... La méthode de préparation des nanoparticules et la nature du support sont des paramètres clés pour contrôler ce phénomène. Comme mentionné dans la littérature, la majorité des voies de synthèse de particules d'or supportées (dépôt-précipitation, imprégnation, dépôt colloïdal...) rencontrent des difficultés dans le contrôle de la taille de ces particules et leur stabilité au cours du temps. Il est donc particulièrement important de mettre au point de nouvelles voies de synthèse de catalyseurs à l'or pour l'oxydation aérobie des alcènes lourds, comme le cyclohexène et le *trans*-stilbène, en phase liquide. Ces voies de synthèse doivent permettre à la fois de disperser des particules d'or sur un support compatible avec les solvants apolaires et de limiter leur coalescence avec le temps.

Le défi de cette thèse est de proposer une nouvelle voie de synthèse innovante, basée sur le nanocasting, pour préparer des nanoparticules d'or supportées sur des carbones mésoporeux. Ces matériaux sont obtenus par réplique de moules siliciques dans lesquels les particules d'or sont préalablement formées. Ces solides, que ce soit les moules ou leurs répliques, sont ensuite évalués comme catalyseurs dans l'oxydation aérobie du cyclohexène et du *trans*-stilbène en phase liquide.

Cette thèse est composée de six chapitres. Le premier présente un état de l'art des réactions d'oxydations traditionnelles et catalytiques des alcènes en phase liquide et de l'utilisation de l'or en catalyse. Il décrit aussi les différents mécanismes et propriétés de certains matériaux mésoporeux siliciques et carbonés. La deuxième partie regroupe les protocoles et les techniques expérimentales utilisés pour préparer, caractériser et évaluer l'activité catalytique des différents solides synthétisés dans ce travail. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des moules siliciques bruts, fonctionnalisés par deux types de greffons (ammonium et thiol) et dopés avec différentes teneurs en or. Après optimisation de la préparation de ces moules chargés en or, leur réplique en carbone est décrite dans le quatrième chapitre. Celui-ci décrit les propriétés physico-chimiques des répliques carbonées brutes et montre l'influence de la nature des greffons et de la température de pyrolyse sur la taille des particules d'or dispersées dans la matrice carbonée. Le cinquième chapitre présente l'activité catalytique des matériaux Au/SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub> = SBA-15, KIT-6 et MCM-48) et Au/CMK-n (n = 1, 3 et 8) dans l'oxydation aérobie du cyclohexène et du *trans*-stilbène. L'accent est mis sur l'influence de la taille des particules d'or et de la dimensionnalité des matériaux sur les performances catalytiques. Enfin, le dernier chapitre étudie l'accessibilité des nanoparticules d'or contenues dans nos répliques carbonées en comparant leurs performances catalytiques avec celles du catalyseur Au/CMK-3 préparé par une autre voie de synthèse (dépôt colloïdal). De plus, leur surface accessible aux gaz est estimée au moyen de mesures de chimisorption d'hydrogène sur un catalyseur équivalent Pt/CMK-3 préparé par nanocasting.

# **CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I. OXYDATION DES ALCÈNES EN PHASE LIQUIDE .....</b>	<b>4</b>
I.1. Oxydation classique .....	4
I.1.1. Oxydation par les dérivés de métaux de transition.....	4
I.1.2. Oxydation par les peracides et peroxydes.....	5
I.1.3. Vers la voie catalytique .....	7
I.2. Oxydation aérobie sélective .....	10
I.2.1. Espèces actives de l'oxygène .....	10
I.2.2. Influence de la nature des composants sur l'oxydation aérobie des alcènes .....	11
I.2.3. Mécanismes proposés .....	15
<b>II. L'OR DANS LA CATALYSE .....</b>	<b>19</b>
II.1. Historique .....	19
II.2. Propriétés physico-chimiques de l'or .....	20
II.3. L'acide tétrachloroaurique .....	21
II.4. Facteurs influençant la taille des cristallites d'or .....	22
II.4.1. Méthodes de préparation des nanoparticules d'or supportées .....	22
II.4.2. Traitement thermique .....	29
II.5. Paramètres influençant l'activité catalytique des NPs d'or .....	31
II.5.1. Dispersion .....	31
II.5.2. Taille .....	32
II.5.3. Forme et géométrie .....	33
II.5.4. État d'oxydation .....	34
II.5.5. Interaction avec le support .....	35
II.6. Cas particulier des catalyseurs Au/C .....	36
<b>III. MATÉRIAUX MÉSOPOREUX .....</b>	<b>38</b>
III.1. Généralités .....	38
III.2. Synthèse des matériaux mésoporeux .....	38
III.2.1. Matériaux mésoporeux obtenus en présence de tensioactif .....	39
III.2.2. Matériaux mésoporeux obtenus par nanocasting .....	47
III.3. Applications catalytiques des NPs d'or supportées sur les matériaux mésoporeux .....	52
<b>IV. MOTIVATION DE LA THÈSE .....</b>	<b>53</b>
IV.1. Problématique .....	53
IV.2. Objectif .....	54
IV.3. Stratégie suivie .....	55

## I. OXYDATION DES ALCÈNES EN PHASE LIQUIDE

Les molécules oxygénées comme les alcools, les cétones, les époxydes et autres constituent des intermédiaires essentiels dans la chimie fine, l'agrochimie et la pharmacie ainsi que dans la synthèse des polymères. De fait, l'oxydation des oléfines est classée parmi les méthodes de synthèse les plus intéressantes au niveau académique et industriel. Dans le cas des époxydes, ceux-ci trouvent leur intérêt dans de nombreuses productions industrielles (surfactants, détergents, huiles lubrifiants, textiles, cosmétiques)<sup>1</sup>. De plus, l'époxydation est une étape importante dans la synthèse biologique ; les oxydes de cyclooctène et cyclohexène en particulier constituent des intermédiaires organiques dans la synthèse des produits pharmaceutiques, pesticides, peintures...

### I.1. Oxydation classique

Le terme « oxydation » désigne une perte d'électrons. En effet, la double liaison carbone-carbone des oléfines est formée d'une liaison  $\sigma$  forte et d'une liaison  $\pi$  plus faible. Pour des raisons thermodynamiques, la liaison  $\pi$  de certaines oléfines peut facilement être rompue et remplacée par des liaisons  $\sigma$  plus fortes. En présence d'oxydants à propriétés électrophiles, une attaque peut avoir lieu sur la double liaison des oléfines à haute densité électronique en provoquant la formation de molécules oxygénées. On parle donc de réactions d'oxydations.

#### I.1.1. Oxydation par les dérivés de métaux de transition

Les métaux de transition ayant un état d'oxydation élevé constituent d'excellents réactifs pour l'oxydation des oléfines. C'est par exemple le cas de l'ion permanganate ou du tétraoxyde d'osmium : dans des conditions réactionnelles douces, les alcènes peuvent être oxydés en glycols ou en cétoles par le permanganate de potassium (fig. 1). Il se forme un ester de permanganate cyclique comme intermédiaire de réaction et le rapport entre les deux produits d'oxydation formés dépend du pH, la formation de glycol étant favorisée en milieu basique<sup>2,3</sup>.



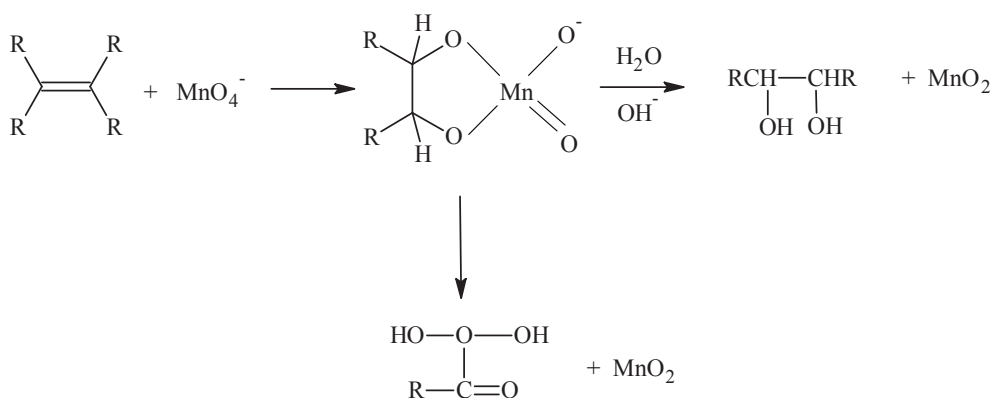


Figure 1: Oxydation des alcènes par le permanganate de potassium.

Dans les solvants organiques et en présence d'éthers-couronnes ou d'agents à transfert de phase pour solubiliser les sels permanganiques, le déc-5-ène et le cyclodécène ont été oxydés par le permanganate en mélanges d'acides carboxyliques, de diones, de diols et de cétoles en proportions variables selon la quantité d'oxydant introduite<sup>4,5</sup> (fig. 2).

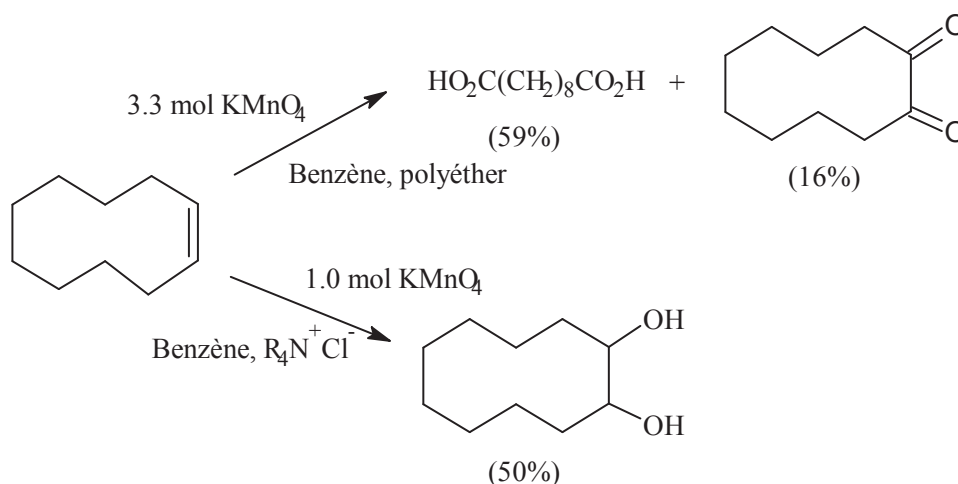


Figure 2: Oxydation de cyclodécène par le permanganate de potassium.

Le tétraoxyde d'osmium peut encore servir d'oxydant fortement sélectif pour former des glycols par addition syn en passant par un intermédiaire cyclique (l'osmiate)<sup>6</sup>.

### I.1.2. Oxydation par les peracides et peroxydes

Les peracides, encore appelés acides peroxyacétyliques, sont des oxydants généraux pour l'oxydation des oléfines en époxydes. L'acide *m*-chloroperoxybenzoïque (mCPBA), l'hydrogénoperoxy sulfate de potassium (ou oxone), l'acide peroxyacétique, l'acide peroxybenzoïque et l'acide peroxytrifluoroacétique sont des exemples de peracides utilisés.

L'époxydation des oléfines avec ces oxydants n'implique pas l'intervention d'intermédiaires ioniques pendant la réaction et la vitesse de celle-ci ne dépend pas de la polarité du solvant<sup>7</sup>. La figure 3 représente l'état de transition général de cette réaction.

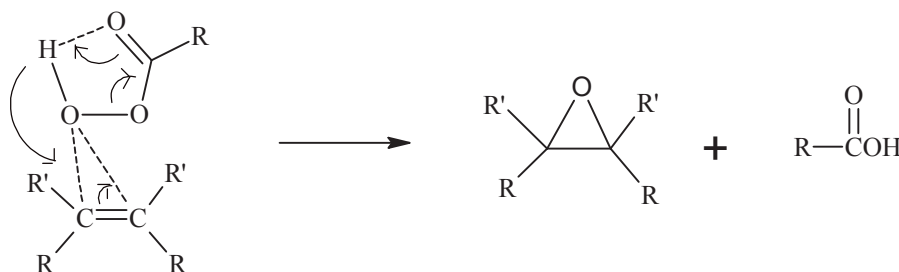


Figure 3: État de transition de la réaction d'époxydation des oléfines par un peracide.

Le peracide doit être introduit en quantité stoechiométrique pour aboutir à une conversion totale de l'oléfine. Comme indiqué la figure 3, cette réaction conduit à la formation d'une quantité équivalente d'acide carboxylique.

Un autre exemple d'époxydation des oléfines par un peracide est l'époxydation du norbornène (fig. 4). Cet exemple est donné pour montrer la stéréosélectivité de l'époxydation où l'addition d'oxygène se fait sur la face la moins encombrée de la molécule<sup>8</sup>. Les époxydes de norbornène obtenus sont donc dans un rapport exo : endo de 96 : 4.

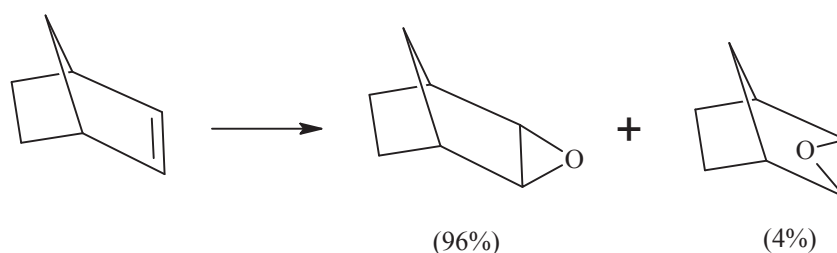
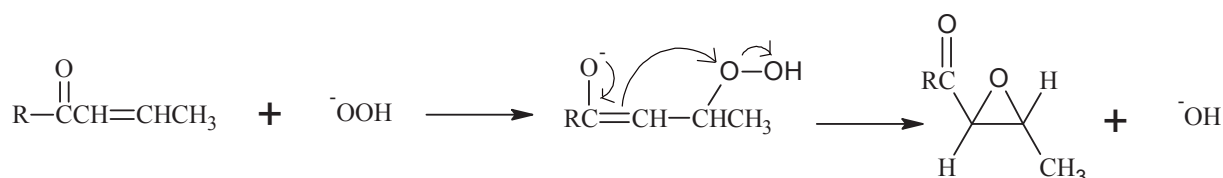


Figure 4: Stéréosélectivité de l'époxydation du norbornène.

La vitesse d'époxydation dépend fortement de la réactivité des oléfines et des peracides. En effet, la présence sur l'oléfine de groupes alkyls ou d'autres substituants électrodonneurs renforce la densité électronique de la double liaison et augmente la réactivité des oléfines vis-à-vis du peracide en prouvant ainsi le rôle électrophile de l'oxydant dans la réaction. La présence, sur le peracide, de substituants électroattracteurs comme les halogènes accroît donc la réactivité de ces oxydants.

Les alcènes pauvres en électrons (ayant des groupements électroattracteurs) nécessitent des peracides très forts (ayant des groupements électroattracteurs comme l'acide trifluoroacétique) pour être convertis en époxydes<sup>9</sup>. Ces alcènes peuvent être aussi oxydés en présence de solutions alcalines de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou d'hydroperoxyde de tertio butyle (*t*BuOOH) selon un mécanisme assez différent « d'addition nucléophile conjuguée »<sup>10</sup> représenté sur la figure 5.



**Figure 5: Époxydation des alcènes pauvres en électrons par le peroxyde d'hydrogène ou l'hydroperoxyde de tert-butyle.**

Comparés aux peracides, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et *t*BuOOH sont plus écologiques et ils sont donc préférables pour des réactions de chimie verte,<sup>11, 12</sup> vu qu'ils conduisent respectivement à la formation d'eau et de tertiobutanol comme sous-produits en fin de réaction. Le tertiobutanol (*t*BuOH) peut être facilement distillé et utilisé dans d'autres processus industriels comme la synthèse de MTBE (methyl ter-butyl ether).

### I.1.3. Vers la voie catalytique

L'oxydation des oléfines par les méthodes présentées ci-dessus, qui utilise les oxydants souvent en fort excès, n'est généralement pas sélective et conduit à la formation d'une quantité importante de sous-produits polluants non désirés. De plus en plus, on tend à les remplacer par des procédés plus propres, de préférence catalytiques. Cette voie catalytique consiste en l'utilisation d'un catalyseur associé à une source d'oxygène, et en particulier, à un peroxyde obéissant aux principes de la chimie verte<sup>11</sup> comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et *t*BuOOH.

#### I.1.3.1. Notion sur la catalyse

Un catalyseur est une substance capable de diminuer l'énergie d'activation d'une réaction chimique lorsqu'il est ajouté en petite quantité au milieu réactionnel. Il contribue donc à accélérer la vitesse de la réaction tout en restant inchangé dans le processus global. Quand plusieurs voies réactionnelles sont thermodynamiquement favorables pour une molécule organique donnée, la sélection d'un catalyseur spécifique permet d'orienter la réaction via le

contrôle des espèces intermédiaires créées par adsorption d'au moins un réactif à sa surface. Ceci introduit le concept de « spécificité » du catalyseur. Un seul catalyseur a ainsi la capacité de convertir un substrat en plusieurs produits formés simultanément dans des proportions différentes : c'est le catalyseur non sélectif. En conclusion, un catalyseur est dit « sélectif » quand il assure une bonne sélectivité vis-à-vis du produit désiré par rapport aux produits secondaires. Selon la nature du catalyseur, deux types de catalyse peuvent être distingués : (i) la catalyse homogène dans laquelle les réactifs et le catalyseur occupent une seule phase et (ii) une catalyse hétérogène où ils se retrouvent dans deux phases différentes. Le développement de méthodes plus « propres » dans les processus chimiques industriels privilégie la voie catalytique hétérogène. Les catalyseurs homogènes souffrent de problèmes majeurs comme la fragilité pendant les procédures de séparation de la solution réactionnelle, la difficulté et l'impact environnemental de leur recyclage qui génère des effluents nocifs (souvent des déchets salins et des solvants contaminés)<sup>13</sup>.

### **I.1.3.2. Oxydation classique des oléfines par voie catalytique**

En association avec les peroxydes ( $H_2O_2$  et  $tBuOOH$ ) ou d'autres agents oxydants (comme l'iodosylbenzène...), différents systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes peuvent être envisagés pour l'oxydation des oléfines. Des catalyseurs homogènes basés sur les métaux de transition comme le tungstène, le manganèse, le fer, le molybdène et le rhénium ont été largement utilisés pour oxyder de nombreuses oléfines en présence de peroxyde. Sous forme d'oxydes métalliques solubles, on peut par exemple distinguer les sels de peroxotungstates<sup>14</sup>, peroxomolybdates<sup>12</sup>, méthyltrioxorhénium<sup>12</sup>... qui sont utilisés pour l'oxydation des oléfines avec  $H_2O_2$  comme oxydant. Ainsi les sels polyoxométalates<sup>12</sup> qui sont composés de complexes anioniques associés à deux ou plusieurs cations métalliques (comme  $(R_4N)_9Ni(OH_2)H_2F_6NaW_{17}O_{55}$ , avec R = alkyle), ont connu un intérêt considérable comme catalyseurs d'oxydation de part leur stabilité. Des composés à base de sélénium<sup>15</sup> et d'arsenic<sup>16</sup> associés au peroxyde  $H_2O_2$ , ont aussi été utilisés pour l'époxydation des oléfines dans des solvants fluorés. Des sels métalliques plus simples à base de Mn(II), Cr(II) et Fe(III) peuvent être encore utilisés comme catalyseurs actifs pour l'époxydation des oléfines toujours en présence de  $H_2O_2$ <sup>12, 17</sup>.

Dans la famille des complexes organométalliques, des catalyseurs à base de manganèse et de fer stabilisés par les porphyrines ont montré une bonne réactivité vis-à-vis des réactions d'époxydation<sup>12</sup>. Les porphyrines d'autres métaux comme le molybdène<sup>18</sup> ont conduit à des

conversions et sélectivités plus basses par rapport aux deux premiers. Les complexes de bases de Schiff des métaux de transitions (comme Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu (II), Zn (II)...) constituent aussi des bons catalyseurs homogènes pour l'époxydation des oléfines<sup>19</sup>.

Afin de bénéficier des performances catalytiques élevées des catalyseurs homogènes tout en évitant la difficulté de leur séparation du milieu réactionnel, il est possible de rendre ces catalyseurs hétérogènes en les immobilisant sur des supports particuliers. A titre d'exemple, des complexes oxomolybdènes (VI) ont été supportés sur des matrices de silice pour l'oxydation des oléfines (cyclooctène et cyclohexène) en présence de *t*BuOOH. Les réactions sont très sélectives pour la formation des époxydes avec apparition de traces de cyclohexèn-1-ol et cyclohexèn-1-one (< 2%)<sup>20</sup>. Sur l'oxydation des mêmes substrats (cyclooctène et cyclohexène) en présence d'iodosylbenzène comme oxydant, Castaman et coll.<sup>21</sup> ont étudié la performance catalytique du complexe binaire de Mn(II)Mn(III) immobilisé sur silice. Ils sont arrivés à montrer leur activité avec des rendements de 26 - 39% pour l'époxyde de cyclohexène et 29 - 74% pour celui de cyclooctène. Les polymères peuvent aussi être employés comme supports pour les métaux de transitions. Par exemple, les complexes de bases de Schiff de différents métaux de transition (comme Mn(III), Fe(III)...) supportés sur des polymères ont montré une forte activité catalytique dans l'oxydation de diverses oléfines (styrène, stylobène, benzène...) <sup>19</sup>. Immobilisé sur une zéolithe Y, le complexe Cu(II)-phthalocyanine convertit 95% de styrène en époxyde avec une sélectivité de ~ 24% en présence de *t*BuOOH<sup>22</sup>. Cette sélectivité est améliorée (~ 53%) lorsque le complexe Cu-perchloro-phthalocyanine est fixé sur la silice mésoporeuse MCM-41<sup>23</sup>, suggérant que le support peut influencer la réactivité du complexe supporté.

L'oxydation des alcènes est aussi catalysée par des systèmes catalytiques hétérogènes inorganiques tels que les zéolithes et les hydrotalcites. Le type de zéolithe le plus utilisé dans cette application catalytique est la TS-1<sup>24</sup>. Cette dernière est une silicalite-1 microporeuse dans laquelle une petite partie du silicium est remplacée par des centres Ti. La taille de ses pores assez petite ( $d_p \sim 5,5 \text{ \AA}$ ) empêche cependant son utilisation comme catalyseur de transformation des substrats encombrés (ayant un diamètre cinétique  $> 5,5 \text{ \AA}$ )<sup>25</sup>, contrairement aux zéolithes à plus grands pores comme la Na-Ti $\beta$ <sup>26</sup>. Les hydrotalcites<sup>27</sup> ont été plus largement appliqués que les zéolithes pour l'oxydation des alcènes. Parmi les hydrotalcites typiques, nous trouvons  $(Mg_{10}Al_2(OH)_{24}CO_3)$  et  $(Mg_{9,5}Al_{2,6}(OH)_{24,8}CO_3)$  dont l'utilisation dans l'époxydation des alcènes en présence de  $H_2O_2$  exige l'ajout d'additif à base

d'amide<sup>28</sup> ou de nitrile<sup>29</sup>. Cet additif provoque l'inconvénient de former un acide carboxylique qui peut gêner la récupération de l'époxyde désiré. Une grande variété d'alumines<sup>30, 31</sup> peut encore catalyser ce type de réaction chimique par absorption de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à leur surface, en formant l'espèce Al-OOH active pour l'oxydation des alcènes non fonctionnalisés dans des conditions douces.

## I.2. Oxydation aérobie sélective

L'oxydation aérobie des alcènes consiste à les transformer catalytiquement en dérivés oxygénés tout en utilisant l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>) de l'air comme oxydant. En effet, O<sub>2</sub> est le meilleur oxydant conseillé pour la chimie verte parmi les autres sources d'oxygène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *t*BuOOH...) en raison de sa très faible empreinte environnementale<sup>32, 33</sup>. L'oxydation par voie aérobie est préférable dans la chimie industrielle moderne, vu que l'utilisation de l'oxygène assure de nombreux bénéfices, notamment quand il est directement utilisé dans l'air à pression atmosphérique : un faible coût, une ressource quasi inépuisable, une limitation de la toxicité.

### I.2.1. Espèces actives de l'oxygène

L'oxygène est un élément chimique qui se trouve abondamment dans la nature. Il occupe 50% de l'écorce terrestre et 23% de la masse de l'air. Il constitue ainsi le composant essentiel des voies métaboliques des organismes. Il est identifié pour la première fois par Carl Wilhelm Scheele et Joseph Priestly à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle. Dans l'air, on le distingue sous forme triplet (<sup>3</sup>O<sub>2</sub>), notée <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> dans la chimie quantique, qui correspond à la répartition de deux électrons de même spin entre deux orbitales dégénérées (π<sub>x</sub><sup>\*</sup>) et (π<sub>y</sub><sup>\*</sup>). (<sup>3</sup>O<sub>2</sub>) représente l'état diradicalaire fondamental de l'oxygène, caractérisé par une très faible réactivité. Deux autres espèces d'oxygène plus réactives peuvent être distinguées : un état singulet (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) dans lequel deux électrons de spins opposés occupent une même orbitale anti-liante (π<sub>x</sub><sup>\*</sup>) et un second état instable (<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) qui diffère du premier par le fait que ces deux électrons de spins opposés se répartissent sur deux orbitales (π<sub>x</sub><sup>\*</sup>) et (π<sub>y</sub><sup>\*</sup>). Parmi ces deux espèces excitées, seul l'oxygène singulet (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) a une durée de vie suffisante pour participer aux réactions chimiques<sup>34</sup>.

Normalement, tous les composés organiques stables sont singulets. Or, une réaction directe entre des molécules singulet et triplet est "quantiquement" interdite, vu que le processus de combinaison de ces molécules est plus rapide que celui d'inversion de spin. Par conséquent, il est difficile de faire réagir l'O<sub>2</sub> de l'air avec les alcènes sans intervention d'un agent d'activation de l'oxygène. Selon Sono et coll.<sup>35</sup>, les métaux de transition, utilisés comme

catalyseurs, sont capables de réagir avec ( $^3\text{O}_2$ ) de l'air pour créer des molécules plus actives qui vont conduire le processus d'oxydation des alcènes. Ils doivent parfois être associés à un initiateur organique, qui permet de déclencher la réaction entre le métal et l'oxygène moléculaire, dans les mécanismes radicalaires par exemple.

### I.2.2. Influence de la nature des composants sur l'oxydation aérobie des alcènes

L'oxygène de l'air peut donc servir d'oxydant principal pour transformer les alcènes en molécules oxygénées. Les autres composants de la réaction (solvant, initiateur, catalyseur) peuvent avoir une influence critique sur le bon déroulement de celle-ci, ainsi que sur la nature des produits oxygénés résultants, comme récemment démontré sur la catalyse à l'or.

#### I.2.2.1. Effet du solvant

Des études sur l'effet du solvant dans l'oxydation aérobie des alcènes, particulièrement le cyclohexène, ont été faites par Hughes et coll.<sup>36</sup> dans une série de solvants apolaires en présence d'un catalyseur à base d'or (Au/C) et de *t*BuOOH comme initiateur. Ces études ont montré que la distribution des produits oxygénés C<sub>6</sub> obtenus (fig. 6) dépendait fortement du solvant utilisé. Le solvant 1,2,3,5-tétraméthylbenzène a donné le meilleur résultat en conduisant à une sélectivité en époxyde de 50%.

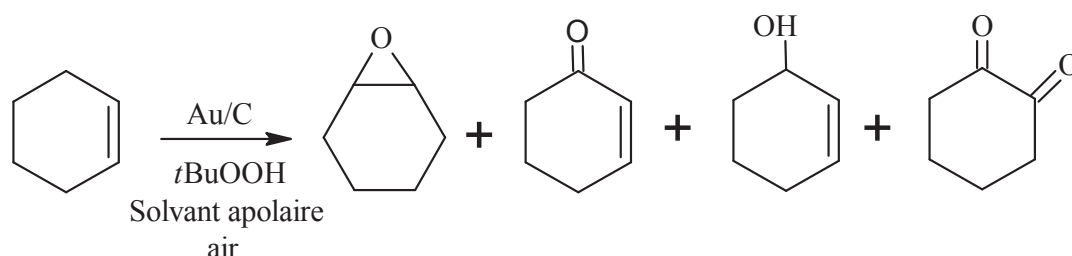


Figure 6: Produits oxygénés C<sub>6</sub> obtenus suite à l'époxydation de cyclohexène<sup>36</sup>.

Des travaux plus détaillés, dont les résultats sont résumés dans le tableau 1, ont été réalisés par Lignier et coll.<sup>37</sup> sur l'oxydation du *trans*-stilbène catalysée toujours par l'or (Au/TiO<sub>2</sub>) (fig. 7). Le produit oxygéné majoritaire obtenu avec le *trans*-stilbène est son époxyde.

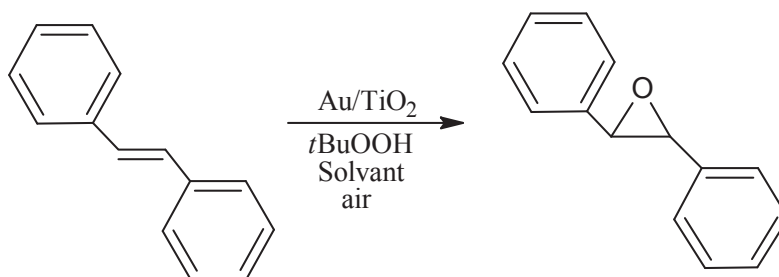


Figure 7: Époxydation aérobie de *trans*-stilbène en présence du catalyseur Au/TiO<sub>2</sub><sup>37</sup>.

En terme de rendement en époxyde obtenu, l'efficacité du solvant est classée dans l'ordre suivant : 1-méthylpipéridine < pipéridine < diméthylsulfoxyde < alcool benzylique < diméthylformamide < cyclohexane < acétophénone < toluène < n-heptane < acétonitrile < propionitrile << méthylcyclohexane < 1,4-diméthylcyclohexane < 1,3-diméthylcyclohexane. Des mauvais résultats ont été obtenus avec des solvants très apolaires bien qu'ils assurent une bonne solubilité de l'oxygène. Le méthylcyclohexane et leurs dérivés substitués de nature apolaire ont été identifiés les meilleurs solvants pour l'oxydation des alcènes lourds catalysés par les nanoparticules d'or. Cet effet du solvant semble également important dans les oxydations non-aérobies, effectuées en présence d'un excès de *t*BuOOH et du catalyseur<sup>38</sup>.

Tableau 1: Propriétés et effets du solvant sur l'époxydation aérobie de *trans*-stilbène catalysée par Au/TiO<sub>2</sub><sup>37</sup>.

Entrée	Solvants	$\epsilon/\epsilon_0(25^\circ\text{C})$	Solubilité O <sub>2</sub> (% mole)	Taux d'O <sub>2</sub> (mmol)	Propriétés catalytiques		
					C (%)	R(%)	S(%)
1	n-Heptane	1,9	0,204	0,056	13	2,4	19
2	Cyclohexane	2,0	0,125	0,046	1,6	1,0	61
3	Méthylcyclohexane	2,1	0,160	0,050	42	27	64
4	1,3-Diméthylcyclohexane				67	43	63
5	1,4-Diméthylcyclohexane				63	41	65
6	Toluène	2,4	0,094	0,035	3,2	2,0	61
7	1-Méthylpipéridine				0,2	< 0,1	-
8	pipéridine	5,8			3,1	< 0,1	-
9	Alcool benzylique	12,7			2,1	0,2	9,5
10	Acétophénone	17,4			5,6	1,7	31
11	Propionitrile	28,3			9,4	4,7	50
12	Diméthylformamide	37,0			3,7	0,4	10
13	Acétonitrile	37,5	0,041	0,031	3,8	2,5	67
14	Diméthylsulfoxyde	46,7			6,7	< 0,1	-

Conditions réactionnelles: *trans*-stilbène (1 mmole), solvant (20 ml), Au/TiO<sub>2</sub> (27± 0,2 µmole) et *t*BuOOH (0,05 mmole), air/pression atmosphérique/80°C/24h.



Un cas contraire est observé par Ingo et coll.<sup>39</sup> en utilisant le système catalytique Ti-MCM-41/*t*BuOOH. Ils ont proposé l'acétonitrile de nature polaire comme le solvant optimal pour l'oxydation de cyclohexène.

Pour l'oxydation aérobie du 4-méthylstyrène en présence d'un catalyseur Co/SiO<sub>2</sub>, la plus haute conversion (78%) est obtenue en utilisant le diméthylsulfoxyde contrairement aux deux autres solvants testés (0% avec le tert-butanol et 8% avec le chlorobenzène)<sup>40</sup>. Plus récemment avec un catalyseur CoTPA/ZrO<sub>2</sub> (Co supporté sur ZrO<sub>2</sub> contenant de l'acide 12-tungstophosphorique), Shringarpure et coll.<sup>41</sup> sont arrivés à effectuer une oxydation aérobie de plusieurs oléfines, en présence d'une faible quantité de *t*BuOOH et en absence de solvant. Le cyclohexène a donné les meilleurs résultats avec une conversion de 98% et une sélectivité en époxyde de 57%.

### I.2.2.2. Effet du peroxyde initiateur

Pour les catalyseurs à l'or, l'ajout de peroxyde en quantité catalytique est nécessaire pour initier la formation de radicaux, nécessaire lors de l'oxydation aérobie des oléfines<sup>36</sup>. En revanche, son absence est possible pour une oxydation aérobie catalysée par d'autres systèmes catalytiques comme par exemple Co-SiO<sub>2</sub><sup>40</sup>.

Etudiée par Lignier et coll.<sup>37</sup>, l'influence de la nature du peroxyde sur l'oxydation du *trans*-stilbène catalysée par Au/TiO<sub>2</sub> est résumée dans le tableau 2. Le *t*BuOOH (désigné par TBHP dans le tableau), ajouté en quantité catalytique, semble donner les meilleures valeurs de conversion de *trans*-stilbène et de rendement en époxyde. Le di-tert-butylperoxyde (DTBH) et l'hydroperoxyde (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ne semblent pas permettre d'initier la réaction dans ces conditions.

**Tableau 2: Influence du type de peroxyde utilisé comme initiateur dans l'époxydation du *trans*-stilbène catalysée par Au/TiO<sub>2</sub><sup>37</sup>.**

Entrée	Peroxyde	Propriétés catalytiques		
		C(%)	R(%)	S(%)
1	TBHP	42	27	64
2	DTBH	20	0,5	3
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24	0,5	2
4	DTBH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	20	1,8	9
5	TBHP + DTBH <sup>a</sup>	39	22	58
6	TBHP + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	39	20	52

Conditions réactionnelles: *trans*-stilbène (1 mmole), méthylcyclohexane (20 ml), Au/TiO<sub>2</sub> (27 ± 2 mg/2,1 ± 0,2 μmole Au) et peroxyde (0,05 mmole), air/pression atmosphérique/80°C/24h.

<sup>a</sup> 0,05 mmole de chacun des peroxydes.

### I.2.2.3. Catalyseurs utilisés

L'oxydation aérobie des alcènes est effectuée sur une large gamme de systèmes catalytiques à base de métaux de transition. Malgré une préférence pour des catalyseurs hétérogènes (meilleure séparation), des catalyseurs en phase homogène peuvent présenter une forte activité catalytique vis-à-vis de cette réaction.

Par exemple, les métalloporphyrines peuvent catalyser l'oxydation aérobie des oléfines en phase homogène. Elles peuvent être à base de Co, Mn, Zn, Fe et autres. A titre d'exemple, le complexe  $[\text{Mn}(\text{TPyP})]^+$  (tétra(4-pyridyl)porphyrinato-manganèse (III)) catalyse l'oxydation du cyclohexène en époxyde, cyclohexèn-1-one et cyclohexèn-1-ol en présence de  $\text{NaBH}_4$  comme agent réducteur de Mn(III) en sa forme catalytiquement active Mn(II). L'immobilisation de ce complexe sur le poly(siloxane) augmente la sélectivité en cétone<sup>42</sup>. Zhou et coll.<sup>43</sup> ont réussi à obtenir une conversion quasiment totale du cyclohexène (> 99%) et un rendement élevé en époxyde (> 96%) en utilisant une quantité optimale (0,05 ppm) du catalyseur  $[(\text{Fe}(\text{III})\text{TPP})_2\text{O}]$  ( $\mu$ -oxodimérique porphyrine de Fe(III)) en présence de l'isobutylaldéhyde (« réducteur sacrificiel ») pour activer l'oxygène.

Des complexes de bases de Schiff à centres métalliques ont été encore développés pour ce type de réaction. Mohebbi el coll.<sup>44</sup> ont montré une bonne activité catalytique pour les complexes bases de Schiff d'oxovanadium (IV) dans l'oxydation aérobie du cyclohexène. Le cyclohexène et le norbornène ont été oxydés par  $\text{O}_2$  en utilisant des polyoxométallates à base de ruthénium comme catalyseurs<sup>45</sup> selon un mécanisme non radicalaire. Pour le respect de l'environnement, l'application de ces derniers catalyseurs est limitée, vu qu'ils requièrent l'utilisation de solvants chlorés.

En phase hétérogène, les catalyseurs  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  et  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  sont actifs pour l'oxydation aérobie du styrène et du cyclohexène<sup>46</sup>. Les complexes de salophène Mn(III) supportés sur un polymère naturel, « le chitosane » (amino-polysaccharide), présentent en phase hétérogène une activité catalytique intéressante en comparaison avec leurs homologues non supportés<sup>47</sup>. Ainsi, l'immobilisation du complexe de Mn(III)-salen sur la MCM-41 a abouti à une très forte activité catalytique pour l'oxydation du cyclohexène avec une conversion quasi-totale (> 99%) et une sélectivité en époxyde élevée (> 90%)<sup>48</sup>. Très récemment, Zăvoianu et coll.<sup>49</sup> ont comparé l'activité catalytique sur l'oxydation aérobie du cyclohexène des systèmes  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  et  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  supportés sur des hydrotalcites (avec acac = acétylacétonate). Celui à

base de Co a donné la meilleure activité. Une oxydation par O<sub>2</sub> a été aussi envisagée sur plusieurs types d'oléfines en utilisant un catalyseur innovant, le « Ti-montmorillonite » photoirradié<sup>50</sup>, dont l'activité sur les substrats riches en électrons (Cyclooctène et cyclohexène) semble plus importante que celle sur les substrats pauvres électroniquement (1-hexène et 1-octène).

En ce qui concerne les catalyseurs métalliques supportés, une activité intéressante a été observée en phase liquide avec des catalyseurs à base de nanoparticules d'or. Il a été rapporté que des catalyseurs Au/C sont efficaces pour l'oxydation aérobie d'alcènes lourds (cyclohexène, cis-cyclooctène) en présence d'une petite quantité de peroxyde d'hydrogène ou de *t*BuOOH comme initiateur radicalaire<sup>36</sup>. La modification de ces catalyseurs par le bismuth (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) permet d'améliorer la sélectivité en produits oxygénés formés (~ 98%). D'autre part, des nanoparticules d'or (1,8 nm) supportées sur une silice amorphe passivée ont montré une bonne activité catalytique dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène (conversion ~ 80% et sélectivité en époxyde ~ 70% après 24 heures)<sup>51</sup>. Plus récemment, l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène a été catalysée par des nanoparticules d'or (2 nm) non supportées et stabilisées par l'octylsilane<sup>52</sup>. Les résultats obtenus montrent l'efficacité de ces catalyseurs avec une conversion de 90% et une sélectivité en époxyde de 95% après 24 h de réaction.

Le palladium supporté sur SiO<sub>2</sub> ou C a permis de catalyser l'oxydation aérobie du cyclohexène en présence d'isobutylaldéhyde, avec des conversions respectives de 98% et 74% et une très bonne sélectivité en époxyde (99 - 100%)<sup>53</sup>. Par contre, le platine supporté sur le C est complètement inactif vis-à-vis de l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène<sup>38</sup>. Notons que des catalyseurs à base de Co<sup>40, 41</sup> et de Cr<sup>33</sup> supportés peuvent aussi servir pour l'oxydation aérobie des oléfines.

### I.2.3. Mécanismes proposés

Pour l'oxydation aérobie des hydrocarbures en phase liquide, le mécanisme général proposé est l'auto-oxydation. Cette oxydation, qui utilise O<sub>2</sub> comme oxydant, peut s'effectuer par : (i) initiateur radicalaire, (ii) catalyseur de nature basique, (iii) métaux de transition, supportés ou non<sup>44</sup>, et combinaisons de (i) et (ii) et (i) et (iii). La figure 8 montre le mécanisme proposé par Mohebbi et coll.<sup>44</sup> pour l'oxydation aérobie du cyclohexène en présence d'un catalyseur oxovanadium (IV). Ce mécanisme appartient à la catégorie (iii) avec l'hydroperoxyde de cyclohexényle portant l'oxovanadium (V) comme espèce intermédiaire oxydante active qui

réagit avec le cyclohexène pour produire finalement l'époxyde et les autres composés oxygénés. Cependant, la production de l'hydroperoxyde de cyclohexényle, par réaction entre le cyclohexène et l'oxygène moléculaire, s'appuie souvent sur la présence d'un initiateur ou de radicaux dans le milieu.

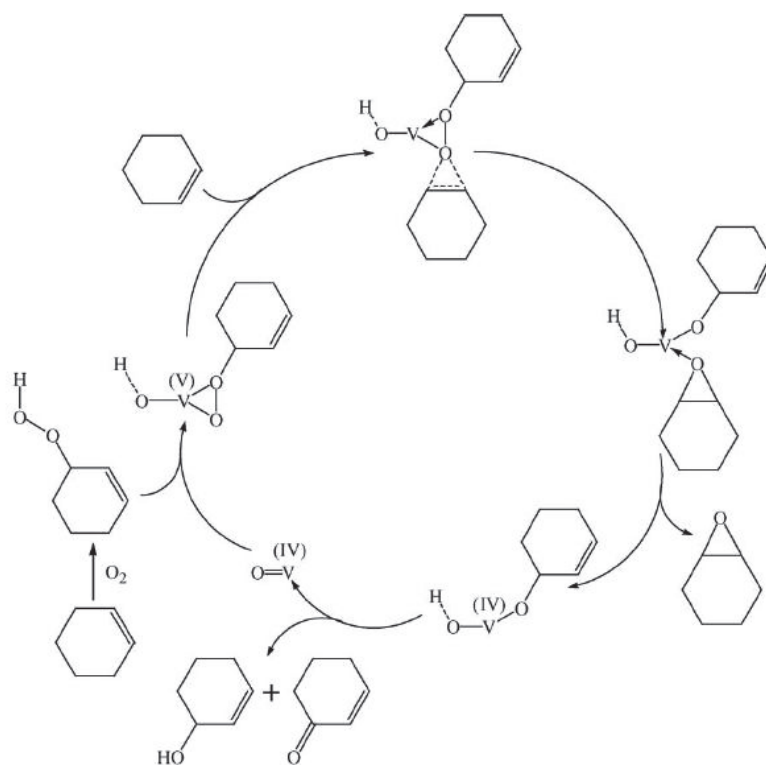


Figure 8: Mécanisme d'oxydation aérobie de cyclohexène catalysé par l'oxovanadium (IV)<sup>44</sup>.

En 2006, Wang et coll.<sup>54</sup> ont proposé un mécanisme radicalaire pour l'oxydation aérobie du cyclohexène en présence du complexe à base de Co (II) (Co(II)-salen supporté sur un polymère, noté [Psalen]Co<sup>2+</sup>) (fig. 9). La fonction principale du catalyseur est de réaliser un transfert électronique à l'hydroperoxyde de cyclohexène afin de créer l'initiateur radicalaire (étape b). Les produits oxygénés (cyclohexène-1-ol et cyclohexène-1-one et non pas l'époxyde) sont obtenus suite à la décomposition de l'intermédiaire tétraoxyde (produit 11) issu initialement de la combinaison de deux radicaux peroxy cyclohexényle (produit 10).

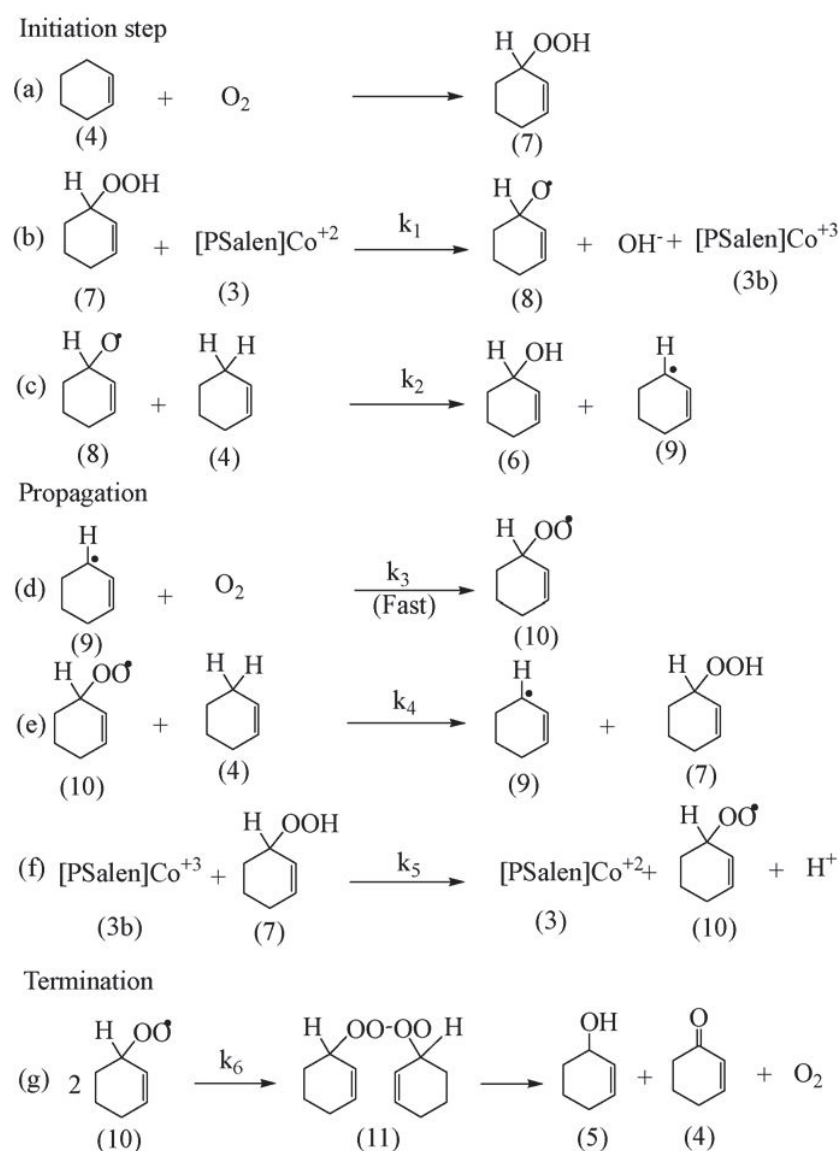


Figure 9: Mécanisme d'oxydation aérobie du cyclohexène en présence du complexe Co(II)-salen supporté sur polymère<sup>54</sup>.

Récemment, notre équipe a décrit un mécanisme d'oxydation aérobie du *trans*-stilbène catalysée par des nanoparticules d'or supportées via un processus radicalaire<sup>37, 38, 55</sup>. Le mécanisme proposé, représenté sur la figure 10, montre l'intervention du solvant (le méthylcyclohexane, noté MCH) dans le cycle catalytique. Il consiste en une co-oxydation du méthylcyclohexane et du *trans*-stilbène. Le rôle du catalyseur (Au/TiO<sub>2</sub>) serait de décomposer d'une manière homolytique le *t*BuOOH ; les radicaux ainsi libérés vont alors déclencher la réaction par arrachement de l'hydrogène de la faible liaison C-H du MCH. Ensuite, le radical méthylcyclohexyl tertiaire résultant va réagir avec la molécule d'oxygène pour produire l'espèce active « le peroxy méthylcyclohexyl ». Cette dernière espèce radicalaire oxyde le *trans*-stilbène pour finalement former l'époxyde de *trans*-stilbène et le méthylcyclohexanol.

On note par ailleurs la présence de l'auto-oxydation du méthylcyclohexane (étapes (2), (3'), (4') et (5)) qui permet d'expliquer la formation du méthylcyclohexane à conversion totale de l'alcène. Le *t*BuOOH peut être vu comme un initiateur radicalaire qui est activé par les nanoparticules d'or.

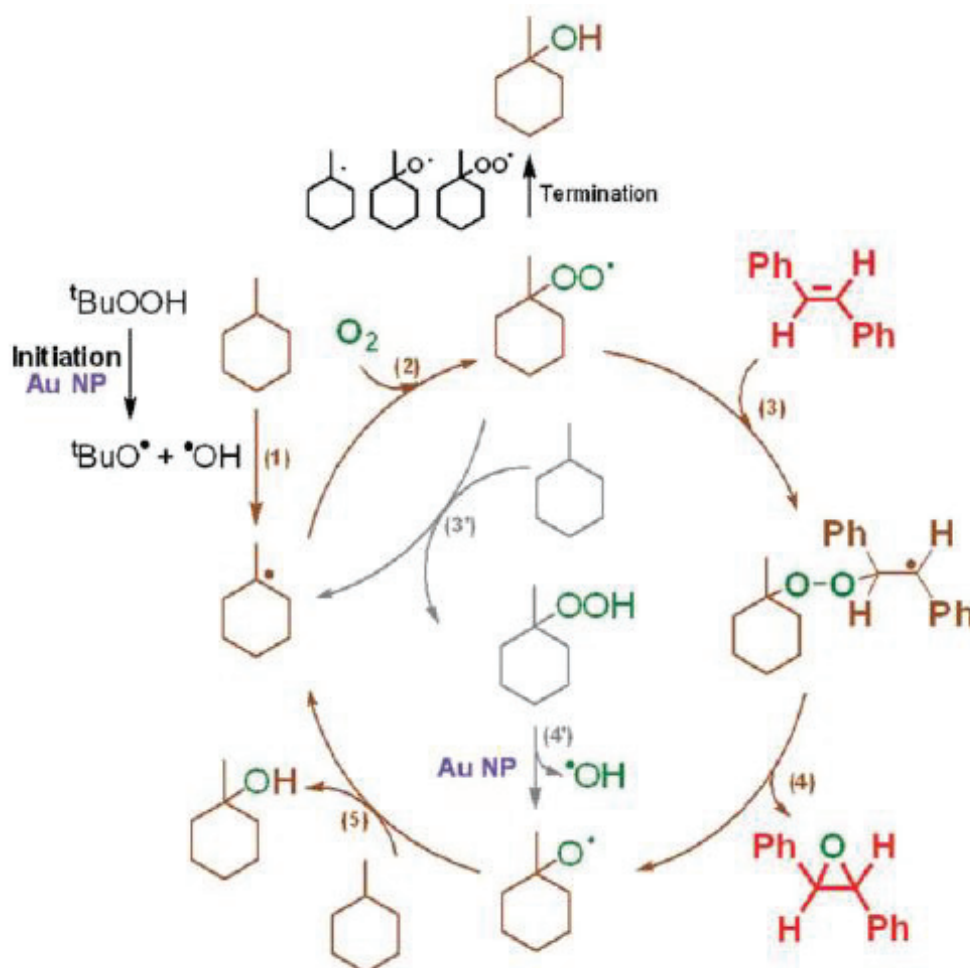


Figure 10: Mécanisme d'oxydation aérobie du *trans*-stilbène catalysée par les nanoparticules d'or de Au/TiO<sub>2</sub><sup>55</sup>.

L'importance académique et industrielle portée à l'oxydation aérobie des alcènes en phase liquide nous a amené à développer dans la suite de nouveaux catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportées. Les alcènes sélectionnés pour notre étude (*trans*-stilbène et cyclohexène) constituent des alcènes types dans l'application de cette réaction. La partie suivante décrit les travaux récents qui concernent l'utilisation de nanoparticules d'or supportées pour l'oxydation aérobie des oléfines.

## II. L'OR DANS LA CATALYSE

D'un point de vue commercial, l'or est un métal noble qui peut s'avérer intéressant car il est plus abondant et moins cher que les autres métaux nobles comme le platine. En dehors de la bijouterie, l'or est utilisé dans la production de produits biomédicaux, cosmétiques, de lubrifiants, d'encres de décoration... Plus récemment, l'or a été utilisé comme catalyseurs dans plusieurs domaines d'applications comme le contrôle de la pollution de l'air, la purification de l'hydrogène pour les piles à combustibles, les capteurs de détection de certains gaz nocifs comme le CO et les NO<sub>x</sub><sup>56</sup>...

### II.1. Historique

L'or est un métal noble précieux qui se trouve naturellement sous formes de filons, de pépites et de dépôts alluvionnaires résultant de l'érosion fluviale des roches mères. C'est un métal très apprécié historiquement et utilisé sous forme de pièces de monnaies et de parures à cause de sa brillance, sa faible réactivité, sa malléabilité et sa ductilité. Depuis la découverte de ses propriétés catalytiques, de très nombreuses études lui ont été consacrées et le nombre de publications traitant de ses propriétés est en constante augmentation. Tout d'abord considéré comme un métal catalytiquement inactif, le changement de concept a commencé en 1972 quand Bond a conclu que les propriétés catalytiques de l'or pouvaient dépasser celles des métaux de groupe (VIII) du tableau périodique, surtout le palladium et le platine<sup>57</sup>. Par la suite, en 1979, il a montré que les nanocristallites d'or (et non pas l'or massif) étaient efficaces dans l'hydrogénation de diènes<sup>58</sup>. En 1985, les travaux de Schwank<sup>59</sup> ont permis de prouver que l'activité et la sélectivité des métaux de groupe (VIII) pouvaient être améliorés en utilisant l'or malgré sa faible activité intrinsèque. La même année, Hutchings a prédit que l'or serait le meilleur catalyseur pour l'hydrochlorination de l'éthylène<sup>60</sup> avant que cela soit vérifié ultérieurement par différentes études<sup>5-8</sup>. L'intérêt de l'or en catalyse a été largement impulsé par les travaux de Haruta en 1987. Ce dernier est arrivé à montrer que, lorsqu'il est utilisé sous forme de nanoparticules supportées, l'or est très actif dans l'oxydation du monoxyde de carbone à basse température<sup>61</sup>. Depuis cette découverte, de très nombreux travaux ont rapporté l'activité catalytique des nanoparticules d'or (désignées par « NPs » par la suite) dans de nombreuses réactions chimiques comme la combustion des hydrocarbures<sup>62, 63</sup>, la synthèse directe du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>64, 65</sup>, la décomposition d'ozone (O<sub>3</sub>)<sup>66</sup> et l'oxydation sélective des alcools<sup>67, 68</sup>, des aldéhydes<sup>69</sup>, des alcanes<sup>70, 71</sup>, des alcènes<sup>72-74</sup>...

## II.2. Propriétés physico-chimiques de l'or

L'or (Au) est un métal de transition appartenant au groupe (11) du tableau périodique et ayant une configuration électronique  $^{75} 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ . Il est situé entre le platine (Pt-groupe 10) et le mercure (Hg-groupe 12) et se rapproche beaucoup plus du premier si l'on compare leurs propriétés catalytiques (tableau 3).

**Tableau 3: Propriétés physico-chimiques de l'or comparées avec celles de platine et de mercure.**

Propriétés	Pt	Au	Hg
Numéro atomique	78	79	80
Masse atomique	195,08	196,9665	200,59
Configuration électronique	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Structure cristallographique	fcc	fcc	A10
Paramètre de maille (nm)	0,392	0,408	0,299
Rayon atomique (nm)	0,1385	0,14420	0,151
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	21,41	19,32	13,53
Température de fusion (K)	2042	1337	234,1
Température d'ébullition (K)	4443	3081	630
Enthalpie de sublimation (kJ/mol)	469 ± 25	343 ± 11	59,1 ± 0,4
Energie de première ionisation (kJ/mol)	866	890	1007

L'or massif possède toutes les propriétés métalliques attendues en terme de brillance, rigidité, ductilité, malléabilité et conductivité électrique et thermique. Par contre, il est un métal unique de part sa grande résistance à l'oxydation et à la corrosion. Ainsi, les valeurs relativement élevées de ses températures de fusion et d'ébullition reflètent sa forte liaison interatomique. Il peut former des alliages avec des autres métaux comme Pd<sup>76</sup>, Pt<sup>77</sup>, Ni<sup>78</sup>...

Une autre propriété qui caractérise ce métal est son électronégativité très élevée, ce qui traduit l'existence d'aurures Au<sup>-</sup> (comme dans CsAu) et explique sa faible réactivité avec les éléments très électronégatifs comme le soufre et l'oxygène. D'autre part, il peut avoir plusieurs états d'oxydation parmi lesquels Au<sup>0</sup>, Au<sup>+</sup> et Au<sup>+3</sup> sont les plus connus. Il peut encore se trouver sous forme de Au<sup>+5</sup> (comme dans [AuF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>). Concernant sa solubilité, il est résistant à tous les acides à l'exception de l'eau régale (mélange de 2 ou 3 volumes d'acide chlorhydrique « HCl » pour 1 volume d'acide nitrique « HNO<sub>3</sub> »).

L'or cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. Les plans cristallins de faibles indices de Miller (100), (110) et (111) sont les plus courants (fig. 11). En général, ces plans sont



soumis à un réarrangement suite à la chimisorption des molécules sur leurs surfaces. Dans le cas de l'or, une reconstruction de ces plans<sup>79</sup> a eu lieu spontanément même en absence de substrat à leurs surfaces. Cette reconstruction est plus importante pour les plans (100) et (110) que pour (111) qui essaye de prendre par avance la forme la plus stable.

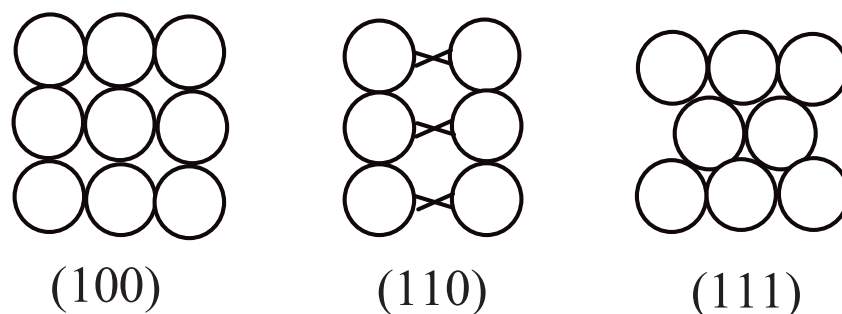


Figure 11: Structures des surfaces des monocristaux d'or de faibles indices de Miller.

### *De l'or massif aux NPs d'or*

En passant à l'échelle atomique, on observe une variation des propriétés physico-chimiques de l'or. Tout d'abord, les NPs d'or sont beaucoup moins stables que l'or massif. En effet, l'augmentation de la fraction superficielle des atomes d'or conduit à une augmentation de leur mobilité<sup>80</sup>. Notons que la force responsable du phénomène de coalescence « frittage » est égale en sens opposé à celle responsable de la rupture des liaisons interatomiques Au-Au. Par conséquent, une des voies possibles pour limiter la coalescence est de supporter ces NPs d'or sur des solides ayant une haute surface spécifique. D'autre part, l'enthalpie, l'entropie et la température de fusion tendent à diminuer avec le diamètre des particules. Selon Buffat et Borel<sup>81</sup>, la température de fusion peut décroître de plus de 350°C lorsque la taille des particules passe de 5 à 2 nm. Plus récemment, un modèle qui décrit la variation de la température de fusion avec la taille des NPs a été proposé par Shipour et coll<sup>82</sup>. Ils ont en particulier montré l'influence des atomes des arêtes et des coins sur l'abaissement du point de fusion. Cet effet devient plus significatif pour les NPs inférieures à 10 nm.

### **II.3. L'acide tétrachloroaurique**

Dans la préparation des NPs d'or supportées, le précurseur d'or le plus couramment utilisé est l'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )<sup>58, 83, 84</sup> qui est commercialement disponible. Ce solide, de couleur orange, peut s'hydrolyser facilement en plusieurs espèces d'or en fonction du pH<sup>85</sup>. Les avis concernant l'hydrolyse du sel  $\text{AuCl}_4^-$  avec l'augmentation du pH de la

solution divergent dans la littérature<sup>86-89</sup>. Selon Nechayev et coll.<sup>89</sup>, cet anion, obtenu par dissociation de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en milieu aqueux, s'hydrolyse à son tour pour former le complexe  $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$  ( $x = 1 - 4$ ) dans lequel les ligands chlorure sont remplacés par des hydroxydes au fur et à mesure de l'augmentation du pH. Les auteurs sont arrivés à déterminer la concentration relative des différents complexes d'or formés en augmentant le pH du milieu (fig. 12).

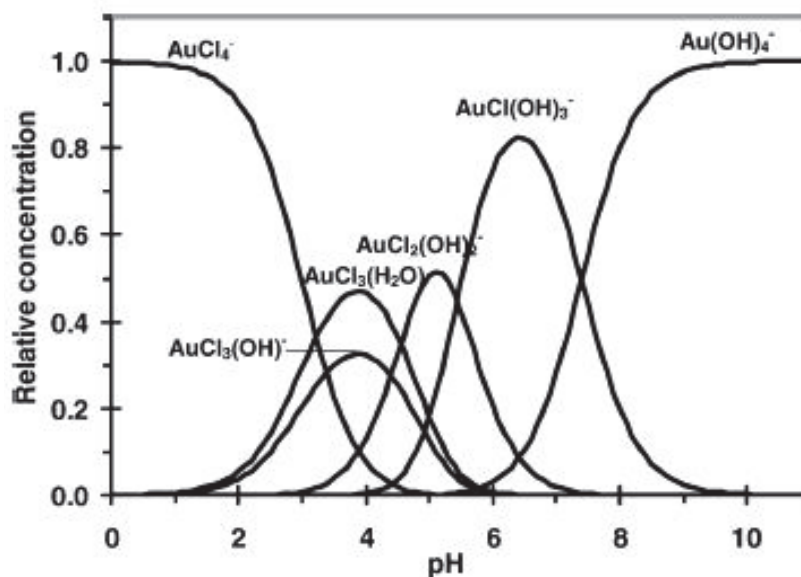


Figure 12: Concentration des différentes espèces d'or en fonction du pH de la solution<sup>89</sup>.

#### II.4. Facteurs influençant la taille des cristallites d'or

La taille des nanoparticules d'or supportées constitue un paramètre essentiel qui influe énormément sur les performances catalytiques<sup>62, 90</sup>. Il est généralement admis que seules les NPs d'or dont le diamètre est inférieur à 5 nm possèdent une activité catalytique élevée<sup>91, 92</sup>. Plusieurs facteurs ont une influence sur cette taille, parmi lesquels on peut citer la méthode de préparation et les conditions d'activation thermique nécessaires à la formation de ces NPs.

##### II.4.1. Méthodes de préparation des nanoparticules d'or supportées

Comme la taille des NPs d'or est fortement liée à la méthode de préparation des catalyseurs<sup>91, 93</sup>, le but de cette partie est de décrire les méthodes de préparation des NPs d'or supportées les plus connues. Celles-ci sont essentiellement basées sur trois méthodes de mise en contact de l'or et du support :

- a- Introduction du précurseur d'or sur un support préformé (imprégnation, dépôt-précipitation, échange ionique) ;
- b- Introduction simultanée du précurseur d'or et de celui du support (coprécipitation) ;
- c- Introduction des NPs d'or préformées sur un support préformé (dépôt colloïdal).

#### II.4.1.1. Imprégnation (Imp)

En imprégnation, les pores du support préalablement formé sont remplis par une solution du précurseur d'or. Lorsque le volume de cette solution est égal au volume de mouillabilité du support (volume nécessaire pour remplir l'ensemble des pores du support), on parle d'une imprégnation à sec. Par contre, s'il est plus grand, l'imprégnation est dite humide. Une élimination du solvant est ensuite réalisée par évaporation et la réduction de l'or se fait par calcination à haute température, typiquement supérieure à 300°C.

Outre le précurseur d'or «  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  », les sels tels que  $\text{AuCl}_3$ <sup>94</sup>,  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ <sup>84</sup> et  $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ <sup>84, 95</sup> (en = éthylènediamine) sont aussi utilisés en imprégnation. Les premiers catalyseurs d'or ont été préparés par cette méthode<sup>58, 91</sup>, autant pour sa simplicité que pour sa capacité à être réalisée sur plusieurs supports oxydes comme la silice ( $\text{SiO}_2$ )<sup>96</sup>, l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>97, 98</sup>, les oxydes de titane ( $\text{TiO}_2$ )<sup>98</sup>, de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>99</sup>, de magnésium ( $\text{MgO}$ )<sup>100</sup> ...

Après traitement thermique, on obtient des particules d'or relativement grosses (10 - 35 nm), même en utilisant un faible pourcentage d'or (1 - 2% en masse). Ceci a été attribué à la présence des ions chlorures sur la surface qui, en chauffant à 873 K, provoquent la mobilité des particules d'or et facilitent ainsi leur agglomération<sup>92, 101, 102</sup>. Pour s'en débarrasser sous forme de  $\text{HCl}$ <sup>92</sup>, un traitement thermique sous hydrogène semble efficace<sup>92</sup>. Néanmoins, Haruta<sup>103</sup> a montré que des catalyseurs de type  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  préparés par imprégnation puis réduction sous hydrogène, possédaient des particules d'or d'une taille inattendue (10 - 30 nm). Il faut noter que la présence de chlore à la surface du catalyseur non seulement contribue à une mauvaise dispersion des NPs d'or mais empoisonne également le déroulement de nombreuses réactions catalytiques.

D'autre part, Datye et coll.<sup>97</sup> ont réussi à obtenir des NPs d'or de l'ordre de 2,4 nm en imprégnant un support alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par une solution acide de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Après l'étape d'imprégnation, le solide résultant est traité dans un milieu basique dans le but de remplacer les ions chlorures dans  $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$  adsorbés à la surface du support par des hydroxydes.

Récemment, Hugon et coll<sup>98</sup> ont obtenu des résultats similaires avec des NPs d'or de 3 nm sur des supports d'alumine et d'oxyde de titane.

#### II.4.1.2. Dépôt précipitation (DP)

Cette procédure a été développée par Geus et ses collègues<sup>104, 105</sup> pour préparer des catalyseurs de cuivre et de nickel supportés. Elle a été adaptée à l'or par Haruta. Il s'agit de précipiter un précurseur d'or à partir d'espèces  $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$  en solution en augmentant le pH d'un milieu dans lequel on a dispersé le support. La surface du support réagit donc comme un agent de nucléation sur lequel les espèces actives de précurseurs en solution  $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$  vont se rattacher. Le solide obtenu subit ensuite différents traitements (lavage, séchage et calcination). La minimisation de la teneur en chlore par cette méthode permet, au cours de l'étape de calcination qui conduit à la formation des particules, de limiter la croissance de ces dernières. L'agent précipitant peut être la soude ( $\text{NaOH}$ )<sup>85</sup>, la potasse ( $\text{KOH}$ )<sup>106</sup>, le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )<sup>107</sup> ou l'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )<sup>108</sup>...

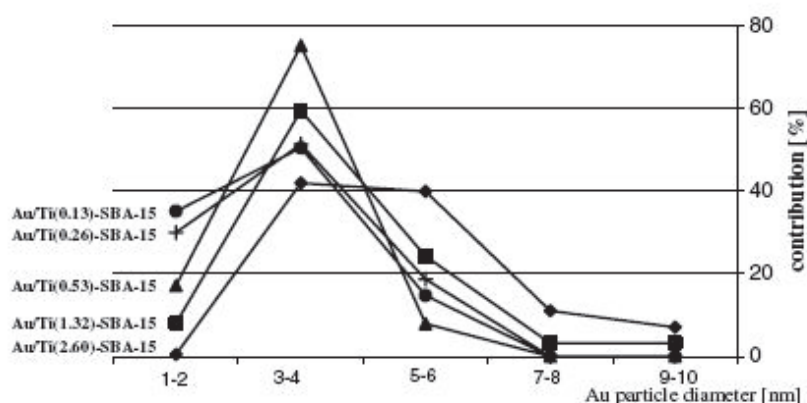
Plusieurs travaux ont montré l'influence du point isoélectrique (PIE) du support (tableau. 4) et du pH de la solution d'or sur la bonne dispersion des NPs obtenues par cette méthode, ainsi que sur la quantité d'or en solution<sup>101, 109</sup>. En effet, lorsque  $\text{pH} < \text{PIE}$ , le support se charge positivement et est donc capable d'attirer plus facilement les espèces d'or chargées négativement  $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ . Dans ce cas, on obtient des particules de taille élevée du fait de la forte concentration en espèces sur le support qui peut également accentuer la coalescence due à la forte teneur en chlore de ces espèces (voir étude de spéciations II.3). Par contre en travaillant à  $\text{pH} > \text{PIE}$ , la charge négative du support rend plus difficile l'adsorption des ions d'or provoquant ainsi le dépôt d'une faible concentration d'espèces d'or qui contiennent également moins de chlore et conduisent donc à des NPs plus petites. A titre d'exemple, sur l'oxyde de titane, le pourcentage d'or déposé diminue à partir de pH 6 (PIE du titane) ainsi que la taille des NPs d'or qui devient de l'ordre de 4 nm<sup>107, 110</sup>. Une condition optimale de pH a donc été proposée pour la méthode de dépôt – précipitation : elle consiste à travailler à un pH compris entre 7 et 8 avec un support ayant un point isoélectrique supérieur à 5<sup>85, 110, 111</sup>.

Les supports  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>112</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>110</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>107</sup>,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ <sup>107</sup>,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ti-SiO}_2$  peuvent être alors utilisés. Par contre, les supports  $\text{SiO}_2$ <sup>107</sup>,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  et le charbon actif<sup>113</sup> donnent des mauvais résultats en DP.

Tableau 4: PIE des principaux supports oxydes.

Support	PIE
Mg(OH) <sub>2</sub>	12 - 13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 - 9
TiO <sub>2</sub>	~ 6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5 - 8,5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	~ 7,5
NiO	10 - 11
ZnO	8,7 - 10,3
ZrO <sub>2</sub>	4 - 11
CeO <sub>2</sub>	6,7 - 8,6
SiO <sub>2</sub>	2 - 3

Sur des silices mésoporeuses (SBA-15 et MCM-48) modifiées par le titane, des NPs ayant une taille entre 3 et 5 nm peuvent être préparées par DP<sup>114-116</sup>. Ruszel et Coll.<sup>115</sup> ont étudié l'effet de l'augmentation de la fraction en titane sur la distribution en taille des nanocristallites d'or. Ainsi, ils ont observé une contribution plus élevée de particules d'or ayant un diamètre compris entre 5 et 8 nm par augmentation du taux de titane (fig. 13).

Figure 13: Distribution en taille des NPs d'or supportées sur Ti-SBA-15<sup>115</sup>.

La taille moyenne des NPs d'or supportées sur différents oxydes des métaux de transition par la méthode de dépôt - précipitation peut être modulée par la température et l'atmosphère de calcination (air, H<sub>2</sub>...). Le tableau 5 représente le diamètre moyen de nanocristallites d'or obtenu sur différents supports, en s'appuyant sur différentes études de recherche<sup>74, 98, 99, 117</sup>.

Tableau 5: Diamètre moyen des nanocristallites d'or supportées sur différents oxydes par DP.

Système	$d_{Au}$ (nm)	Référence
Au/NiO	23,1	74
Au/CuO	11,7	74
Au/ZrO <sub>2</sub>	3,2	74
Au/TiO <sub>2</sub>	2 - 4	74, 98, 99
Au/CeO <sub>2</sub>	1,5	99
Au/MnO <sub>2</sub>	6,1	74
Au/SiO <sub>2</sub>	3,8	117
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,5	74
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 - 3	98, 99
Au/FeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	1 - 4	117

#### II.4.1.3. Échange ionique

C'est une méthode dans laquelle un cation (ou un anion) localisé à la surface ou à l'intérieur du support est échangé par une espèce active d'or chargé positivement (ou négativement). Les zéolithes ont été utilisées comme supports pour préparer des catalyseurs d'or par échange ionique. Fraissard et coll.<sup>118, 119</sup> ont ainsi synthétisé des systèmes Au/zéolithe (Y, NaY, HY) par échange en introduisant l'or sous forme de complexes cationiques  $[Au(en)_2]^{3+}$  (en = éthylènediamine). La taille des NPs d'or résultante est comprise entre 2 et 4 nm selon la nature de la zéolithe, qui est notamment attribuée à l'absence de chlore dans le précurseur d'or.

Kang et ses collègues<sup>120-122</sup> ont préparé des catalyseurs Au/NaY et Au-Fe/NaY en utilisant  $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$  comme précurseur. Ils ont obtenu de grosses NPs d'or (10 - 30 nm) dont le diamètre moyen diminue (5 - 8 nm) en présence de Fe. Ils en ont conclu que la présence de Fe gênait la mobilité de l'or et diminuait le phénomène de coalescence.

Plus récemment, Chao et coll.<sup>123-125</sup> ont réalisé une bonne dispersion de NPs d'or sur des silices mésoporeuses. La silice est d'abord fonctionnalisée par des greffons d'ammonium (TPTAC = N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium chloride) puis on réalise un échange anionique entre  $Cl^-$  et  $AuCl_4^-$ . Après réduction chimique par  $NaBH_4$  suivie d'un traitement thermique, de petites particules d'or métallique (4 - 5 nm) sont formées (fig. 14). Petit, Pitchon et coll. ont obtenu des petites particules (2 - 5 nm) sur alumine, et plus tard sur oxyde de titane, zircon et cérine, en réalisant un échange anionique entre  $[Au(OH)_xCl_{4-x}]^-$  et la surface protonée de ces supports oxydes suivi d'un lavage à l'ammoniaque avant calcination à 300°C. Ces particules se sont révélées particulièrement stables dans des réactions utilisant des températures élevées<sup>126-129</sup>.

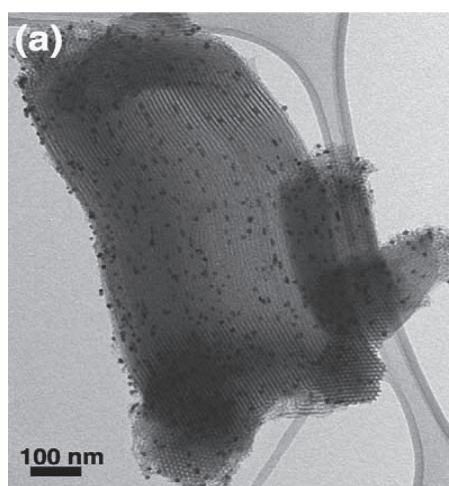


Figure 14: Cliché TEM du catalyseur Au/SBA-15 préparé par échange ionique<sup>123</sup>.

#### II.4.1.4. Coprécipitation (CP)

Dans cette méthode de préparation, une interaction a eu lieu entre les précurseurs du support et de l'or introduits simultanément. Elle est développée par Haruta en 1987<sup>61</sup> et caractérisée par sa simplicité vu qu'elle se fait en une seule étape.

Une solution aqueuse du précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) et une solution aqueuse du précurseur du support (nitrate ou carbonate du métal) sont versées simultanément dans une solution alcaline ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) nécessaire pour ajuster le pH du milieu. Les précipités obtenus sont ensuite lavés, séchés et calcinés sous air.

L'application de cette méthode est limitée aux supports oxydes. Elle aboutit à une dispersion élevée ( $d_{\text{Au}} < 8 \text{ nm}$ ) sur  $\text{CeO}_2$ <sup>130</sup>,  $\text{ZrO}_2$ <sup>131</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>131</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>132</sup>,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>133</sup>,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  mais pas sur  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$  ( $d_{\text{Au}} > 20 \text{ nm}$ )<sup>134</sup>.

#### II.4.1.5. Dépôt colloïdal

Les premiers catalyseurs de platine supportés ont été préparés par cette voie de synthèse en 1952<sup>135</sup>. L'or était connu pour sa capacité à former des dispersions colloïdales ayant une couleur et une stabilité attractives. Il a été possible d'immobiliser des particules d'or sur un support suite à son immersion dans une suspension colloïdale, cette dernière étant composée de particules d'or en suspension entourées par un agent stabilisant.

Cette méthode de synthèse présente l'avantage qu'elle permet de contrôler la distribution en taille, la forme et la taille des NPs d'or qui dépendent de la nucléation et de la croissance des agrégats métalliques en solution<sup>136</sup>. En effet, la création rapide d'un grand nombre de petits germes et la terminaison du processus avant le début de la croissance des agrégats conduisent

à une distribution en tailles étroite avec des particules assez fines<sup>137</sup>. Dans le cas contraire, l'initiation de l'agglomération avant une nucléation suffisante aboutit à de grosses particules d'or avec une grande distribution. Ces phénomènes dépendent à la fois du type de l'agent stabilisant et du réducteur chimique utilisés.

Les agents stabilisants sont utilisés pour assurer la stabilité des nanocristallites d'or tandis que leur utilisation n'est pas essentielle pour produire la suspension colloïdale<sup>138</sup>. Ceux-ci peuvent être l'alcool polyvinylique (PVA), le chlorure de polydiallyldiméthylammonium (PDDA), le chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (THPC)... Dans certains cas, ils peuvent également jouer le rôle de réducteur (citrate)<sup>139-141</sup>. S'ils ont été bien choisis et ne recouvrent que partiellement les NPs d'or, les catalyseurs préparés n'ont pas besoin d'un post-traitement thermique avant leur évaluation catalytique en phase liquide, car leur présence n'est pas gênante pour ce type de réactions. De même, ils permettent l'accès aux agents réducteurs. Ainsi, plusieurs réducteurs de l'or peuvent être employés comme le citrate de sodium, le thiocyanate de sodium, le polyéthylène imine, le borohydrure de sodium, l'hydrogène...

Des systèmes Au/TiO<sub>2</sub> ont été préparés par dépôt colloïdal. Des NPs d'or de l'ordre de 2,7 nm, obtenues en présence de l'alcool polyvinylique (PVA) et du borohydrure de sodium, ont été déposées<sup>116, 142</sup>. Des résultats similaires ont été obtenus sur l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> et sur la silice (amorphe et mésoporeuse « SBA-15 »)<sup>116</sup>.

D'un autre côté, Liu et coll.<sup>143</sup> ont pu immobiliser des NPs d'or plus fines ( $d_{Au} \sim 1$  nm) à l'intérieur des mésopores de différentes silices (SBA-15, MCF, HMS) pour l'oxydation des alcools par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En utilisant la triphénylphosphine (TPP) comme agent de protection, des clusters Au<sub>11</sub> : TPP ont été préparés dans des solvants organiques (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (fig. 15). Après adsorption de ces clusters sur la silice mésoporeuse, l'élimination des ligands de protection ainsi que la formation des NPs d'or métalliques ont été réalisées par calcination.



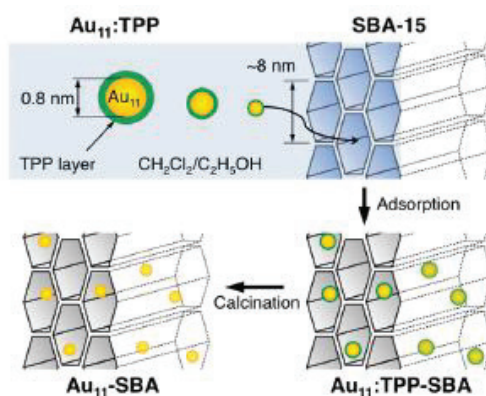


Figure 15: Procédure de synthèse des clusters d'or nanométriques dans SBA-15 en utilisant  $Au_{11}:TPP$  comme précurseur<sup>143</sup>.

Une propriété unique de cette méthode est sa capacité à disperser des clusters  $Au_{11} : TPP$  de façon homogène sur une surface spécifique élevée. Ceci s'effectue grâce à l'optimisation de rapports des médiateurs organiques introduits ( $C_2H_5OH/CH_2Cl_2$ ). En effet, l'augmentation de la quantité d'éthanol introduite ( $C_2H_5OH$ ) semble affaiblir la force d'attraction entre les clusters et la SBA-15 et diminuer par la suite la quantité d'or déposée sur le support ainsi que la taille des NPs.

Il existe aussi d'autres méthodes pour préparer des NPs d'or supportées comme la méthode sol-gel, l'ablation laser, le dépôt photochimique, le dépôt chimique en phase vapeur...

## II.4.2. Traitement thermique

La plupart des méthodes de préparation conduisent à la formation d'or ayant un état d'oxydation ( $\delta^+$ ). Pour obtenir des NPs d'or métallique, un traitement thermique est nécessaire. La quantité réduite peut dépendre de plusieurs paramètres dont le plus important est la nature du support<sup>144</sup>. Néanmoins, la taille des particules d'or formées varie aussi avec la nature du gaz et la température de calcination.

### II.4.2.1. Nature du gaz

La réduction de  $Au^{3+}$  en  $Au^0$  peut se faire facilement en présence de n'importe quel gaz à cause de l'instabilité thermique de l' $Au_2O_3$ . Pour le catalyseur  $Au/TiO_2$  préparé par dépôt-précipitation et chauffé à  $300^\circ C$  sous trois gaz différents (air,  $H_2$  et Ar)<sup>145</sup>, des petites NPs d'or ont été formées que ce soit sous  $H_2$  ou Ar ( $d_{Au}$  égal à 1,7 et 1,8 nm respectivement). Ces NPs deviennent plus grosses en chauffant sous air dans les mêmes conditions ( $d_{Au} = 2,3$  nm).

Deux interprétations ont été proposées par Haruta pour expliquer l'obtention de petites particules d'or sous H<sub>2</sub> : (i) sous H<sub>2</sub>, la réduction se fait à basse température, ce qui conduit à une forte interaction Au-TiO<sub>2</sub>, qui par la suite évite la coalescence et l'agglomération des particules d'or<sup>110</sup>, (ii) la réduction sous H<sub>2</sub> peut contribuer au dégagement des ions chlorures existant à la surface du support sous forme de HCl<sup>92</sup>, qui sont un facteur de coalescence. D'autre part, l'hydrogène est capable de réduire complètement l'or à une température plus basse que l'air (120°C sous H<sub>2</sub> et 150 - 200°C sous air)<sup>146, 147</sup>. Malgré la petite taille des NPs obtenue sous H<sub>2</sub>, Haruta et coll. ont recommandé d'effectuer le traitement thermique sous air lors d'applications en oxydation du monoxyde de carbone (CO)<sup>103</sup>. Le but est d'enrichir en oxygène la surface des particules métalliques qui sont en interaction avec le TiO<sub>2</sub>.

#### II.4.2.2. Température

Haruta et coll.<sup>110</sup> ont montré une augmentation de la taille des NPs de 3 à 6,7 nm en passant de 200 à 600°C. Basé sur la microscopie électronique à transmission (MET), Akita et coll.<sup>90</sup> ont confirmé la proposition de Haruta et donc la croissance en taille des NPs d'or avec la température. Ils ont proposé un modèle de développement des NPs en faisant la calcination entre 25 et 600°C. Ainsi, les particules d'or de 1 nm qu'ils ont observées à température ambiante voient leur taille augmenter à 2,9 nm à 300°C. Ils ont attribué cette différence de taille au phénomène de « maturation d'Ostwald » dans lequel les petites cristallites d'or se dissolvent puis se redéposent sur les autres plus larges. De même, Zanella et coll.<sup>145</sup> ont trouvé que, quelle que soit la nature du gaz (H<sub>2</sub> ou air), la taille de l'or augmentait avec la température de calcination (tableau. 6). Plus récemment et dans le système Au/SBA-15, Yin et coll.<sup>148</sup> ont également obtenu des cristallites d'or plus larges en augmentant la température du traitement sous N<sub>2</sub>.

**Tableau 6: Influence du traitement thermique sous air ou H<sub>2</sub> sur la taille des NPs d'or préparées par dépôt-précipitation sur l'oxyde de titane<sup>145</sup>.**

Température (°C)	Traitement sous air		Traitement sous H <sub>2</sub>	
	d <sub>Au</sub> (nm)	σ (nm)	d <sub>Au</sub> (nm)	σ (nm)
120	-	-	1,2	0,31
150	1,5	0,39	-	-
200	1,8	0,4	1,5	0,4
300	2	0,58	1,5	0,41
400	3	0,89	1,9	0,54
500	-	-	2,2	0,6

## II.5. Paramètres influençant l'activité catalytique des NPs d'or

Les NPs d'or supportées présentent une performance catalytique (sélectivité et activité) unique dans des conditions douces pour des réactions variées, et notamment les réactions d'oxydation. Les propriétés catalytiques dépendent essentiellement de la morphologie des particules, y compris la taille qui contrôle la dispersion de la phase métallique sur le support et la forme, ainsi que d'autres effets comme leur interaction avec le support, qui contrôle notamment la stabilité du catalyseur.

### II.5.1. Dispersion

Étant donné que l'activité catalytique calculée par unité de masse d'or est reliée au nombre d'atomes d'or accessibles au substrat, une forte dispersion est donc nécessaire, même lors de réactions en phase liquide<sup>149</sup>. Ainsi, le terme de « degré de dispersion » est donné à la fraction d'atomes d'or superficiels (rapport entre le nombre d'atomes en surface et le nombre total d'atomes constituant la particule) dont la valeur est évidemment plus élevée quand la taille des NPs est plus petite. En supposant une forme et une taille similaires pour toutes les particules, cette dispersion peut être calculée par des modèles géométriques sur la base d'observations microscopiques<sup>91, 150</sup>. Une relation entre le diamètre de particules sphériques uniformes et la dispersion, la surface spécifique et le nombre d'atomes par particule est représentée dans la figure 16. Celle-ci montre, à titre d'exemple, que 60% des atomes d'une particule de 2 nm sont présentes en surface des particules et donc accessibles à la catalyse.

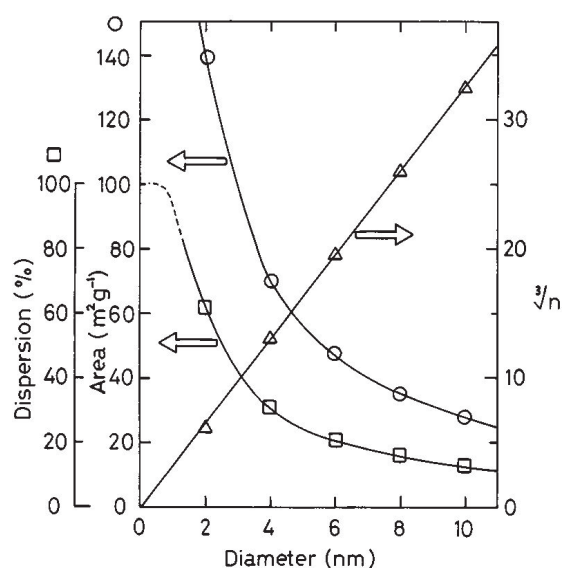


Figure 16: Dépendance entre le diamètre des particules sphériques uniformes et la surface spécifique, dispersion et  $\sqrt[3]{n}$  ( $n$  est le nombre d'atomes par particule).

Par contre, l'approximation de la forme sphérique ou cubique n'est valide que pour les particules supérieures à 2 nm. Pour les particules plus petites, l'application de ce modèle est limitée ; il est alors remplacé par un autre modèle de calcul basé sur le nombre de coordination des atomes superficiels<sup>91, 151</sup>.

Pour certains métaux, la dispersion du métal à la surface du catalyseur peut être mesurée par chimisorption. Cette méthode exige l'adsorption d'un volume significatif de gaz sur le métal et l'établissement de modèles/mécanismes de chimisorption qui définissent notamment la stoechiométrie d'adsorption. Or, contrairement au platine, la nature inerte de l'or ne permet pas de satisfaire cette condition.

### II.5.2. Taille

Pour une forte activité catalytique, la taille optimale des NPs d'or est généralement de l'ordre de 2 à 5 nm<sup>79</sup>. D'autres travaux montrent que les cristallites d'or peuvent être considérées actives jusqu'à environ 10 nm<sup>92, 149, 152</sup>. Selon Prati et coll., le maximum d'activité du système Au/C dans l'oxydation du glycol en phase liquide est assuré quand le diamètre des particules d'or est compris entre 7 et 8 nm<sup>152</sup>. D'autre part, des études ont montré l'importance de contrôler une taille moyenne de particules d'or comprise entre 4 et 6 nm, en se basant sur le fait qu'elles étaient plus efficaces que les petites particules ( $d < 2$  nm) ainsi que les grosses ( $d > 10$  nm)<sup>153</sup>. Un avis contraire est donné par Tsunoyama et coll.<sup>154</sup> qui ont obtenu une activité maximale avec des colloïdes d'or, encapsulés par le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) dans l'eau, et ayant un diamètre inférieur à 2 nm. Cette activité décroît quand le diamètre des particules d'or augmente pour devenir quasiment nulle à partir de 6 nm (fig. 17). Plus récemment, Benko et coll.<sup>149</sup> ont montré que l'évolution de l'activité en fonction de la taille dépendait de la nature de la réaction catalytique. Dans l'oxydation du CO en phase gazeuse, ils ont démontré que les petites particules étaient plus efficaces (en terme d'activité intrinsèque des atomes d'or de surface) que les grosses ( $d_{Au} < 13$  nm), tandis qu'un comportement inverse était observé dans l'oxydation du glucose en phase liquide.

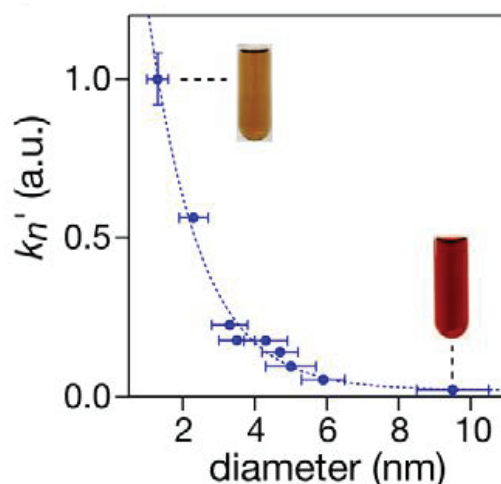


Figure 17: Constante de vitesse de la réaction d'oxydation aérobie de l'alcool *p*-hydroxybenzylique en fonction du diamètre des clusters d'or (Au : PVP)<sup>154</sup>.

### II.5.3. Forme et géométrie

La géométrie des nanoparticules d'or dépend de nombreux facteurs comme la méthode de préparation et les traitements post-synthèse. L'or cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc) et la forme des particules (décaèdre, cuboctaèdre ...) est souvent fonction de leur taille. Ainsi, le décaèdre est favorisé lorsque les particules sont très petites alors que le cuboctaèdre est la forme thermodynamiquement stable lorsque la taille augmente. Par une approche de mécanique quantique, Esparza et coll.<sup>155</sup>, ont montré que les propriétés électroniques des NPs d'or, et par la suite leur activité catalytique, sont largement affectés par leur géométrie. Par exemple, les particules décaédriques (structure favorisée pour les petites NPs) seront plus actives en catalyse que les cuboctaèdres.

L'arrangement des atomes d'or à la surface de la structure cristallographique a une influence sur leur comportement catalytique. Selon leur position à la surface du cristal (coin, arête, face ...), les atomes possèdent des nombres de coordination (c.n.) différents. La proportion des différents types d'atomes dépend de la taille du cristal ; plus la taille est faible et plus les atomes à faible c.n., positionnés dans les coins et sur les arêtes, sont prépondérants (fig. 18). Ainsi, la plus forte activité intrinsèque des petites particules en catalyse d'oxydation pourrait s'expliquer par la plus forte réactivité de ces atomes à faible c.n.<sup>156</sup>.

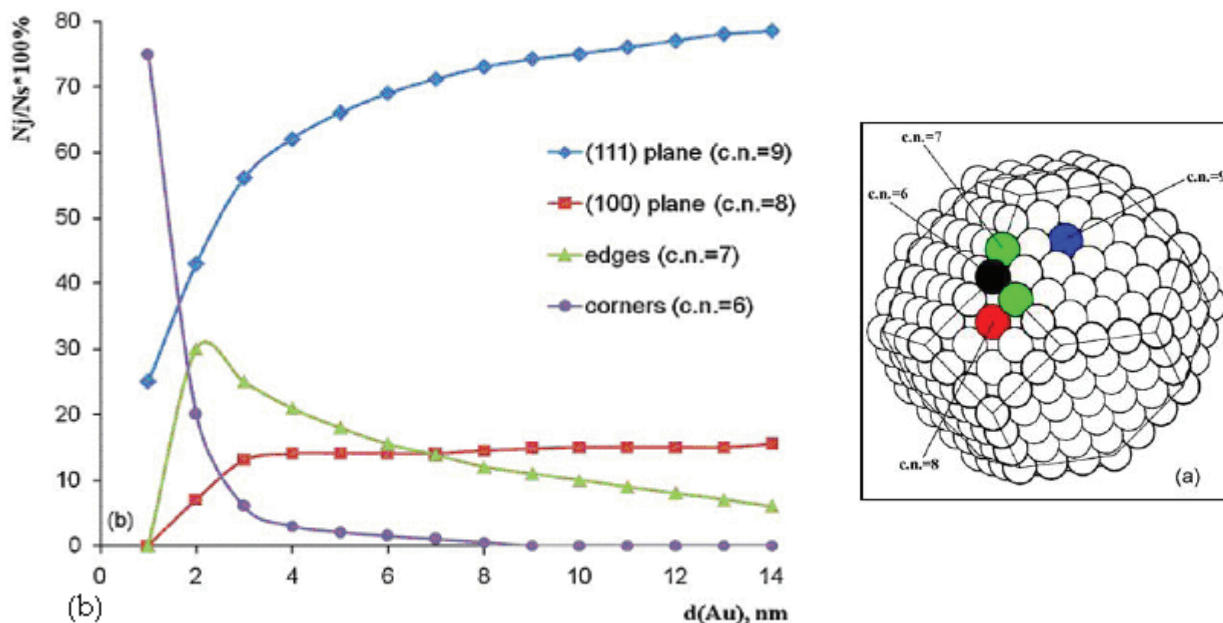


Figure 18: Localisation des atomes à différents c.n. dans le modèle cubo-octaédrique; (b) dépendance des nombres relatifs des sites superficiels avec le diamètre des NPs d'or cubo-octaédriques :  $N_j$  représente le nombre des atomes superficiels ayant un (c.n.)  $j$  et  $N_s$  est le nombre total des atomes superficiels<sup>157</sup>.

#### II.5.4. État d'oxydation

Gates et coll.<sup>158</sup> ont rapporté l'efficacité des catalyseurs à base d'or aux espèces ayant les degrés d'oxydation 0 et +1. Ils ont trouvé une corrélation entre l'activité des catalyseurs (ayant tous la même taille de NPs d'or) et le taux des espèces  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^+$  présentes (fig. 19). Appliqués à l'oxydation de CO, les résultats montrent que l'activité catalytique est élevée dans les catalyseurs contenant une grande quantité d'or cationique. Ils ont conclu que  $\text{Au}^+$  était plus actif que  $\text{Au}^0$  tandis qu'il était moins stable. Pour la réaction de gaz à l'eau (water-gas shift), Fu et coll.<sup>159</sup> ont montré que les NPs d'or et de platine métalliques supportées sur  $\text{CeO}_2$  ne participaient pas à la réaction, tandis que les espèces cationiques supportées étaient responsables de l'activité catalytique observée. D'autres études ont attribué l'activité catalytique aux espèces  $\text{Au}^{3+}$  présentes sous forme de complexes dans les zéolithes ( $\text{NaY}$ )<sup>75</sup>.

Contrairement aux résultats obtenus ci-dessus, des travaux effectués sur l'effet de la structure et de l'activité des NPs d'or sur le  $\text{TiO}_2$  mésoporeux indiquent que l'or est essentiellement actif lorsqu'il est complètement réduit<sup>160</sup>. De plus, en transformant les ions  $\text{Au}^{3+}$  en  $\text{Au}^0$  pendant la préparation des catalyseurs  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ <sup>147</sup> et  $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>161</sup>, l'activité catalytique en oxydation de CO augmente avec l'augmentation de la fraction d'or réduit. La nécessité de la présence d'or métallique a été encore confirmée par Guzzi et coll. sur des catalyseurs  $\text{Au}/\text{FeO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  préparés par ablation laser<sup>162</sup>.

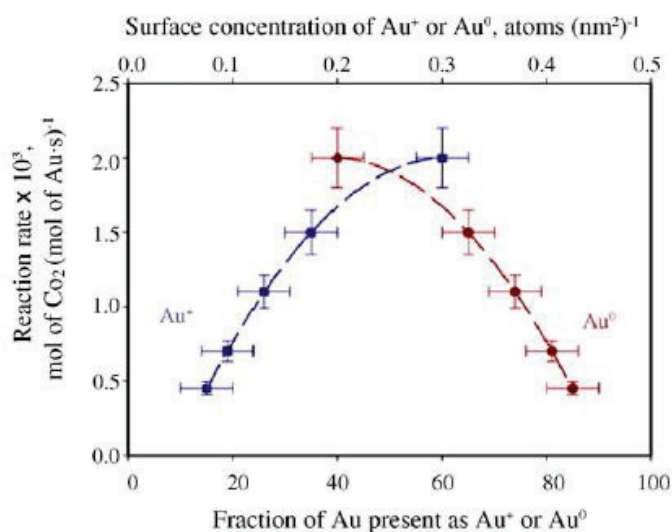


Figure 19: Corrélation de l'activité catalytique des catalyseurs Au/MgO avec la fraction superficielle (pourcentage) de l'or cationique et métallique et leur concentration de surface (la concentration de l'or est calculée en se basant sur la surface spécifique de MgO)<sup>158</sup>.

### II.5.5. Interaction avec le support

Dans les réactions catalysées par l'or, deux types de supports peuvent être envisagés : les supports inertes et les supports actifs<sup>163</sup>. Dans le cas des catalyseurs préparés avec un support inerte, encore appelé inactif, ce sont les NPs d'or qui constituent la phase active alors que le support n'intervient que dans la modification de leur structure électronique en réalisant un transfert électronique de ou vers lui<sup>92</sup>. Dans ce cas, la taille des particules d'or joue alors un rôle critique dans leur activité catalytique. Dans l'exemple de l'oxydation du monoxyde de carbone (CO), plus la taille des NPs est petite, plus leur densité électronique sera élevée et, donc, plus la dissociation de l'oxygène adsorbé sera favorisée<sup>163</sup>. Parmi les supports inertes, on peut citer Mg(OH)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>... Avec les supports actifs ou réductibles comme TiO<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la réaction a lieu à l'interface Au-support. Dans ce cas, l'oxygène s'adsorbe en grande quantité sous forme moléculaire sur l'oxyde (probablement sous la forme de l'anion superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup>), pour être ensuite dissocié à l'interface Au-support. Alors que les particules d'or de diamètre supérieur à 12 nm peuvent être actives avec ce type de support, l'effet de la taille sur l'activité reste toujours non négligeable<sup>164</sup>.

Pour évaluer le rôle du support, des NPs d'or supportées sur TiO<sub>2</sub> ont été comparées avec des NPs non supportées en oxydation de CO<sup>165</sup>. La constante de vitesse obtenue (par unité de surface de l'or exposé) est deux fois plus grande lorsqu'elles sont supportées. Un autre

argument sur l'effet de support est donné par Overbury et coll.<sup>166</sup>, en comparant dans la même réaction d'oxydation le comportement catalytique de NPs d'or dans deux types de support mésoporeux : SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>. Bien que les NPs soient identiques en taille (2 - 3 nm) dans les deux supports, les résultats montrent qu'elles sont plus actives avec l'oxyde de titane, qu'avec la silice, ce qui prouve l'intervention du support dans le mécanisme d'oxydation.

En résumé, plusieurs rôles du support ont été proposés dans l'activation des particules d'or et la promotion de la catalyse à l'or : transfert de charge et/ou création de sites de nucléation, stabilisation des NPs et de leur structure optimale, formation des intermédiaires contenant de l'oxygène actif comme les hydroxyles ou O<sub>2</sub><sup>-</sup>, liaison directe avec les réactifs<sup>167</sup>...

Récemment, un effet de support contradictoire a été rapporté par Benko et coll.<sup>149</sup> dans des réactions en phases gazeuse (oxydation de CO) et liquide (oxydation du glucose). Alors que les supports réductibles (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) semblent permettre d'obtenir des catalyseurs à l'or plus actifs que les supports inertes (SiO<sub>2</sub>, C) dans l'oxydation de CO, un comportement opposé est remarqué en évaluant les mêmes catalyseurs dans l'oxydation du glucose.

D'autres facteurs, reliés à la nature du support, peuvent influencer sur l'activité du catalyseur d'or : l'excès d'hydroxydes présents à la surface du support (favorise la coalescence des NPs d'or et donc diminue l'activité)<sup>131</sup>, la morphologie et la structure poreuse (mésoporosité qui favorise la dispersion et ensuite l'activité)...

## II.6. Cas particulier des catalyseurs Au/C

Dans la gamme des catalyseurs d'or supportés, nous nous sommes intéressés spécifiquement dans cette thèse à ceux supportés sur carbone. Deux raisons essentielles ont motivé ce choix :

- Le charbon actif est le support de prédilection pour les réactions en phase liquide catalysées par les métaux. En particulier, l'or est plus actif s'il est déposé sur du carbone que sur un autre support oxyde comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>168</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub><sup>169</sup>.
- Le charbon actif devient essentiel dans les nouvelles réactions d'oxydations aérobies réalisées en solvants apolaires, dans lesquels les catalyseurs supportés sur un oxyde inorganique sont difficiles à disperser alors que le carbone permet un transfert de masse optimum.



Les travaux de Prati en 1999<sup>170</sup>, ont montré que ni le dépôt-précipitation (DP) ni l'imprégnation (Imp) n'étaient des méthodes convenables pour obtenir des petites particules d'or sur un charbon de type « Chemviron » ( $d_{Au}(Imp) = 350$  nm,  $d_{Au}(DP) = 21$  nm à pH 8 et 13 nm à pH 10). Ils ont attribué ce comportement à la nature réductrice du carbone qui limite le dépôt d'or avec une forte dispersion<sup>168</sup>. Cette dernière peut être améliorée en changeant de voie de synthèse ; des NPs d'or plus fines ( $d_{Au} = 5 - 8$  nm) ont pu être obtenues par dépôt colloïdal. L'adsorption cationique d'or sur des fibres de charbons actifs (ACF de type AW 1101, KoTHmex, Taiwan, Carbon Technology Co) en utilisant le chlorure d'éthylènediamine  $[Au(en)_2]Cl_3$  comme précurseur d'or, a conduit à une distribution relativement large des tailles des particules ( $d_{Au} = 5 - 30$  nm)<sup>171</sup>. Plus récemment, Chen et coll.<sup>172</sup> ont obtenu des NPs d'or sur carbone avec un diamètre moyen de 5,3 nm par dépôt colloïdal en utilisant le PVA comme agent de protection. Pour comparaison, ce diamètre atteint environ 29 nm lorsque la synthèse est effectuée par la technique de DP.

En 2010, Pyryaev et coll.<sup>173</sup> ont préparé des particules d'or sur des carbones mésoporeux de type Sibunit en partant du précurseur d'or  $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$  et en suivant trois voies de synthèse : Imp, DP et adsorption cationique. La méthode Imp donne deux populations de particules : des particules comprises entre 2 et 15 nm et de nombreuses autres dont la taille varie entre 20 et 45 nm. En passant à la méthode de DP, on obtient de larges particules d'or avec une taille non uniforme ( $d > 500$  nm). En revanche, l'adsorption cationique a donné des petites cristallites d'or, avec un diamètre moyen compris entre 1,5 et 5,5 nm, mais la présence d'agrégats (100 - 300 nm) a été mise en évidence par microscopie électronique en transmission.

La dispersion de NPs d'or de petite taille sur du carbone ne semble être assurée que par le dépôt colloïdal et les méthodes considérées pour produire des petites particules d'or dans les carbones mésoporeux ne sont pas encore efficaces. Pour cette raison, nous avons développé dans ce travail de thèse une nouvelle stratégie de synthèse, basée sur le concept de *Nanocasting*. Comme nous le verrons dans la suite, cette méthode permet d'obtenir des NPs d'or de très petite taille avec une excellente dispersion, tout en minimisant au maximum leur coalescence dans le réseau carboné. Ce concept consiste à faire la réplique carbonée d'une silice mésoporeuse ordonnée dans laquelle on a préalablement dispersé des NPs d'or. Le paragraphe suivant donne un aperçu des différentes silices utilisées, leur synthèse et leurs principales caractéristiques, ainsi que les différentes techniques de nanocasting utilisées.

### III. MATÉRIAUX MÉSOPOREUX

#### III.1. Généralités

L'utilisation des solides poreux en catalyse, stockage de l'énergie, adsorption... est à l'origine des efforts de recherche considérables sur ce type de matériaux depuis plus de deux décennies. Cette utilisation est essentiellement due aux propriétés uniques de ces solides en termes de dimension, porosité et grande surface spécifique. Les matériaux poreux sont divisés en trois classes selon leur diamètre de pores : (i) microporeux (< 2 nm), (ii) mésoporeux (2 - 50 nm) et (iii) macroporeux (> 50 nm)<sup>174</sup>. Ainsi, au niveau dimensionnel, la taille des pores des mésoporeux est entre celles des matériaux microporeux et macroporeux. Du point de vue de la catalyse, les solides mésoporeux constituent un bon compromis surtout pour les réactions en phase liquide car l'utilisation de microporeux cristallisés entraîne des problèmes de diffusion pour les grosses molécules, alors que les macroporeux, à la structure amorphe, qui favorisent le transfert de masse et donc diminuent les limitations de transport des molécules vers les sites actifs, sont moins efficaces.

La première synthèse d'une silice mésoporeuse ordonnée a été décrite dans la littérature en 1969 mais son identité réelle n'était pas encore connue à cause d'un manque de moyens de caractérisations<sup>175</sup>. C'est en 1992 que des scientifiques de *Mobile Oil Corporation* ont réellement préparé toute une famille de silices (et aluminosilicates) mésoporeuses en utilisant des tensioactifs comme agents structurants porogènes<sup>176</sup>. Parmi tous ces solides, le plus connu est la silice mésoporeuse MCM-41 qui présente un arrangement hexagonal de pores réguliers<sup>177</sup>. Depuis cette découverte, plusieurs autres matériaux siliciques (SBA, KIT, HMS...) ont été préparés selon le même mécanisme en jouant sur les conditions de synthèse et les compositions (type de précurseur de silice, agent structurant).

#### III.2. Synthèse des matériaux mésoporeux

Pour fabriquer des matériaux à porosité ordonnée, deux méthodes de synthèse peuvent être envisagées. En réalité, elles sont toutes les deux basées sur le concept de nanomoulage (ou nanocasting), où un moule est nécessaire pour créer un matériau mésoporeux. La différence entre les deux revient essentiellement à la nature du moule qui peut être soit souple (tensioactif), soit rigide (matrice mésoporeuse). L'élimination du moule contribue ensuite à la génération des vides qui constituent les pores du matériau désiré. Dans ce qui suit le terme

« nanocasting » désignera exclusivement des matériaux préparés uniquement à partir d'un moule rigide.

### III.2.1. Matériaux mésoporeux obtenus en présence de tensioactif

Comme il est mentionné ci-dessus, les premiers matériaux mésostructurés ont été préparés par cette méthode de synthèse. Elle est basée sur l'utilisation d'un moule souple formé par les micelles cylindriques d'une molécule de tensioactif (TA) (encore appelé surfactant ou émulsifiant). Outre les silices mésoporeuses, plusieurs matériaux de différentes natures peuvent être fabriqués en présence du TA comme les alumines, les titanes<sup>178</sup>... Dans la suite de nos travaux, nous limiterons nos études aux silices mésostructurées.

#### III.2.1.1. Mécanisme de synthèse

La synthèse comprend une première étape d'auto-assemblage des molécules de TA en solution, suivie par une polymérisation de la silice autour des micelles. Les précurseurs de silice les plus utilisés sont les alkoxy du type  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , en particulier le tétraéthoxysilane (TEOS). Ce précurseur subit des réactions de sol-gel (hydrolyse-condensation) à la surface externe du système micellaire qui vont conduire à la formation de silice amorphe, formant ainsi les murs du réseau mésoporeux attendu :



Une fois que le composite « silice-mésophase de cristaux liquides » est obtenu, un traitement chimique ou thermique est nécessaire pour éliminer la partie organique et libérer les vides du réseau silicique. Ce mécanisme est connu sous le nom de « *Liquid-Crystal Templating* » (LCT). Il a été proposé par Beck et coll. suite à la découverte de la MCM-41. Deux voies de synthèse ont été proposées dans lesquelles l'arrangement hexagonal est initié soit par les micelles elles-mêmes (voie 1) soit par la condensation de la silice (voie 2) (fig. 20)<sup>179</sup>.

Il est possible de distinguer différentes géométries (cubique, lamellaire, hexagonale) du matériau cristallin vue la grande variété de nature des TA. Néanmoins pour pouvoir former un réseau mésoporeux, deux conditions doivent être impérativement assurées :

- Stabilité suffisante de l'interaction « agent structurant-précurseur de silice » jusqu'à ce que la condensation du précurseur de silice ait lieu. En même temps, cette stabilité ne doit pas être trop élevée de façon à pouvoir éliminer facilement le TA.
- Conservation de l'arrangement cristallin du matériau résultant après élimination du moule.

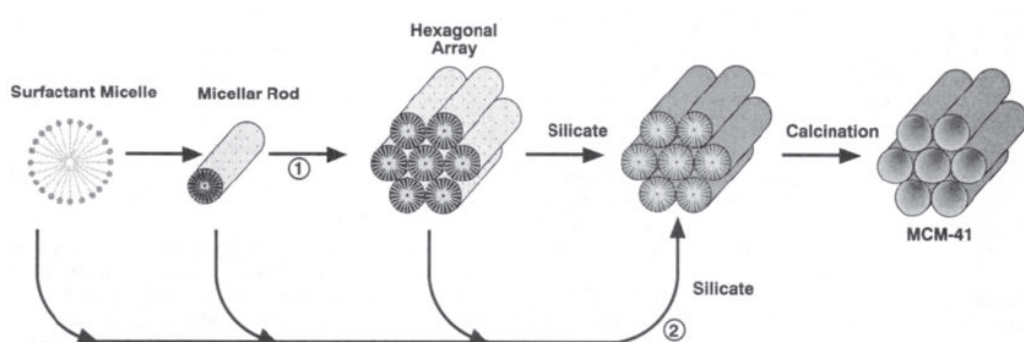


Figure 20: Le mécanisme "Liquid-Crystal Templating" proposé par Beck et coll.<sup>179</sup> pour la formation de MCM-41. Mécanisme initié soit par les cristaux liquides (1), soit par l'addition de la silice (2).

### III.2.1.2. Structures du tensioactif

Un TA est une molécule amphiphile, c'est-à-dire une molécule qui possède deux parties de polarités différentes : une tête hydrophile polaire et une queue hydrophobe apolaire, d'où sa capacité unique à solubiliser deux phases non miscibles. Pour la synthèse des matériaux poreux, plusieurs types de TA ont été distingués selon la charge de leurs têtes hydrophiles :

- TA cationiques : les sels d'ammonium quaternaire comme le chlorure et le bromure de céthyltriméthylammonium désignés respectivement par « CTACl » et « CTAB »
- TA anioniques : l'acide palmitique et l'acide N-lauroyl-L-glutamique
- TA neutres : les poly(oxyde d'éthylène) alkyl appelés « Brij » ou les amines à longue chaîne (hexadecylamine)
- Copolymères : le triblock poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) appelé « Pluronic ® ou P123 » et abrégé par PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>.

Les molécules de TA ont tendance à s'auto-organiser en structures micellaires de façon à minimiser leur énergie totale dans le milieu<sup>180</sup>. Cette auto-organisation peut être décrite en utilisant le paramètre de rassemblement  $g$  (*Packing parameter*)<sup>181, 182</sup> défini par  $g = V/(a_0 \times l)$

où  $V$  est le volume effectif occupé par les chaînes apolaires de surfactant,  $a_0$  la surface spécifique occupée par les agrégats effectifs des têtes polaires de surfactant et  $l$  la longueur des chaînes apolaires. Ce paramètre permet de prévoir la forme des agrégats ainsi que les transitions de mésophases possibles.

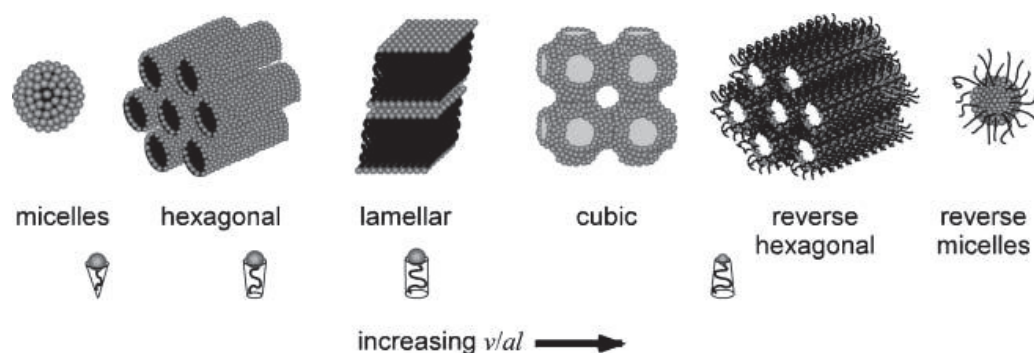


Figure 21: Microstructures de surfactant en fonction de l'augmentation de la valeur de  $g$ <sup>180</sup>.

Dans la chimie classique des micelles, une transition des mésophases lyotropiques aura lieu quand la valeur de  $g$  dépasse une valeur critique. Le tableau 7 résume la séquence des mésophases prévues en fonction de  $g$ <sup>183</sup>. Ainsi, des mésophases intermédiaires peuvent encore être formées<sup>184</sup>.

Tableau 7: Différentes mésophases de surfactants en fonction de la valeur de  $g$ .

$g$	Mésophase
1/3	cubique (Pm3n)
1/2	hexagonale (P6mm)
1/2 - 1/3	cubique (Ia <sub>3</sub> d)
1	lamellaire

Par contre, les variables définissant  $g$  ne sont pas constantes pour un surfactant donné. Elles sont influencées par d'autres facteurs liés aux conditions de la synthèse comme le pH, la température, la concentration en surfactants<sup>185</sup>... En effet, une augmentation de la concentration en surfactant favorise l'agrégation des molécules et donc contribue à la diminution de  $V$  et  $l$ . Inversement, en augmentant la température, la mobilité des molécules augmente et donc les valeurs de ces paramètres tendent à augmenter. Concernant le pH, il affecte plutôt la polarité de la tête du TA et donc le paramètre  $a_0$ . Un diagramme des mésophases du TA (CTAB) en solution aqueuse reliant la structure du surfactant aux

paramètres concentration et température a été proposé par Brinker et coll.<sup>186</sup> et est illustré sur la figure 22.

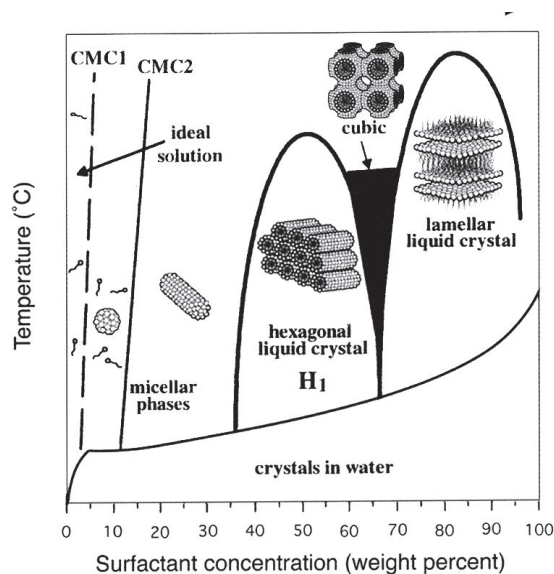


Figure 22: Diagramme de mésophases du TA (CTAB) en solution aqueuse<sup>186</sup>.

D'autre part, la composition du gel peut agir aussi sur la structure des mésophases. Un diagramme des différentes phases résultant de la variation du rapport (CTAB/TEOS) dans le gel de la synthèse de MCM-48 à différentes températures a été représenté par Lysenko et coll.<sup>187</sup>. De même, Kim et coll.<sup>188</sup> ont proposé un diagramme binaire des mésophases établi en faisant varier les concentrations en TEOS et en butanol (BuOH) pendant la synthèse de KIT-6.

La création d'une mésophase de cristaux liquides est l'étape déterminante pour l'arrangement spatial du matériau mésoporeux attendu. Le contrôle de la taille de ses pores peut être assuré par la longueur des chaînes carbonées du TA choisi. Cependant, l'addition supplémentaire des molécules organiques comme les aromatiques<sup>179, 189</sup>, les alcanes linéaires<sup>190</sup> et les acides gras<sup>191</sup> favorise la formation des pores plus larges.

### III.2.1.3. Types d'interactions agent structurant-précurseur inorganique

Le mécanisme général de formation d'un matériau mésoporeux basé sur le type d'interactions formées entre le précurseur inorganique (noté I) et l'agent structurant (noté S) a été présenté par Huo et coll.<sup>192</sup> en 1994. Plus tard, Ying et coll.<sup>193</sup> ont publié une revue détaillée pour bien

expliquer ces divers types de liaisons. Selon la nature du surfactant, différentes interactions peuvent se former<sup>194</sup>. Elles sont essentiellement classées en *trois* catégories :

- Interaction ionique : directe ( $S^+T^-$  et  $S^-T^+$ ) ou indirecte par l'intermédiaire d'un contre anion désigné par X ( $S^+X^-T^+$  et  $S^-X^+T^-$ ).
- Interaction non ionique : de type liaison d'hydrogène ( $S^0T^0$  et  $N^0I^0$ ) (N désigne le copolymère).
- Interaction covalente : (S-I), effectuée en présence de ligand.

Le tableau 8 résume les conditions du milieu de synthèse dans lequel ces différentes interactions ont lieu et montre quelques exemples des matériaux mésoporeux correspondants.

Tableau 8: Interactions et conditions de synthèse de quelques matériaux mésoporeux<sup>195</sup>.

Moule	Interaction	Condition de synthèse	Exemples
TA cationique	$S^+T^-$	basique	KIT-1, MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16
	$S^+X^-T^+$	acide	SBA-1, SBA-2, SBA-3, HMS, TLCT
TA anionique	$S^-T^+$	neutre-basique	oxydes (d'aluminium, de fer, de plomb), AMS
	$S^-X^+T^-$	basique	oxydes (d'aluminium, de zinc...)
TA non ionique	$S^0T^0$	basique	HMS
Copolymère	$N^0I^0$	acide	KIT-6, MSU, SBA-15, TLCT
	S-I	acide	Nb-TMS, Ta-TMS

#### III.2.1.4. Silice mésoporeuse hexagonale : SBA-15

C'est en 1998 que la famille des matériaux mésoporeux ordonnés de type SBA a été synthétisée en utilisant des copolymères tribloc ( $PEO_x-PPO_y-PEO_x$ )<sup>196</sup> en milieu acide. Ces matériaux possèdent divers arrangements périodiques des mésopores, par exemple cubique pour SBA-1 et SBA-11, hexagonal pour SBA-12 et SBA-15 et lamellaire pour SBA-14. Parmi ces matériaux, SBA-15 est le plus utilisé pour ses propriétés uniques et la simplicité de sa préparation. En effet, la SBA-15 rassemble simultanément des micropores et des mésopores dans un réseau hexagonal de silice amorphe. Les micropores sont localisés dans les murs de la silice amorphe et résultent de la pénétration des blocs (PEO), qui tendent à se diriger vers la solution aqueuse<sup>197-199</sup>. En revanche, les blocs (PPO), plus hydrophobes que les blocs (PEO), se rassemblent dans la partie interne des micelles et forment les mésopores (4 - 14 nm)<sup>198-200</sup>. Un schéma représentatif de la structure de la SBA-15 est illustré sur la figure 23<sup>201</sup>. Les murs d'une épaisseur comprise entre 3 et 6 nm (contre 1 à 1,5 nm pour les MCM)

rendent ce matériau thermiquement plus stable que les autres matériaux mésoporeux du type MCM-41 ou MCM-48<sup>196, 201, 202</sup>. L'interaction entre le précurseur de silice (TEOS) et le copolymère se fait en milieu acide et elle est de type  $(S^0H^+)(XT^+)$ .

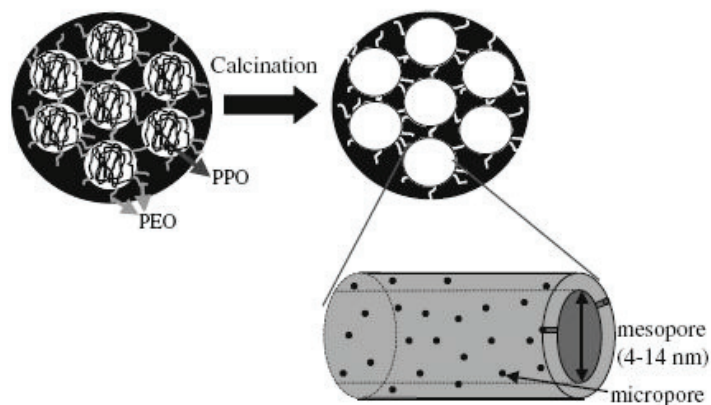


Figure 23: Schéma représentatif de la structure de la SBA-15<sup>201</sup>.

Un changement du taux de micropores et de l'épaisseur de murs de la SBA-15 peut être obtenu en faisant varier la longueur de blocs (PEO)<sup>197, 198, 200</sup>. De plus, une transition de mésophases (lamellaire, hexagonale, cubique ...) peut être réalisée en changeant le rapport « nombre d'unités (PEO) / nombre d'unités (PPO) »<sup>198, 203</sup>.

La diffraction de rayons X (DRX) aux petits angles de la SBA-15 prouve l'arrangement hexagonal des pores avec des réflexions (100), (110) et (200) caractéristiques du groupe d'espace (P6mm)<sup>201</sup>, ce qui est confirmé par microscopie électronique à transmission (MET)<sup>204</sup>.

La SBA-15 possède de nombreuses applications. Elle peut être utilisée en catalyse (notamment comme supports de catalyseurs)<sup>205-208</sup>, synthèse médicale<sup>209</sup>, élimination des métaux lourds<sup>210</sup>, photoluminescence<sup>211</sup>, batteries au lithium<sup>212</sup>, immobilisation d'enzymes<sup>213</sup>... De plus, une application importante de la SBA-15 est son utilisation comme moule rigide pour la fabrication des carbones de type CMK-n<sup>214, 215</sup>.

### III.2.1.5. Silices mésoporeuses cubiques : MCM-48 et KIT-6

L'intérêt de ces matériaux revient à la nature 3-D de leur structure poreuse. On les préfère aux systèmes monodimensionnels lorsqu'ils sont utilisés en adsorption ou en catalyse car ils posent moins de problème de diffusion des réactifs vers les sites actifs. En plus, ils servent



comme matériaux hôtes pour la préparation d'autres matériaux comme les carbones via la méthode de nanocasting.

### III.2.1.5.1. MCM-48

MCM-48 est une abréviation de « *Mobil Composition of Matter N°48* ». Cette silice appartient à la famille M41S des matériaux siliciques mésoporeux qui se préparent classiquement en milieu basique en présence des sels d'ammonium quaternaire (comme CTAB, CTACl) selon une interaction de type cationique ( $S^+T$ ). La MCM-48 est cubique et possède une surface BET et un volume poreux élevés. La faible épaisseur de ses murs limite sa stabilité chimique et hydrothermale.

L'analyse DRX aux petits angles de la MCM-48 montre plusieurs pics de diffraction indexables dans le groupe d'espace ( $Ia_3d$ ) dont les plus intenses sont ceux attribués aux plans réticulaires (211) et (220) (fig. 24). La structure cubique bicontinue du système poreux de la MCM-48 a été décrite par Monnier et coll.<sup>216</sup>. Il s'agit de l'interconnexion d'une paire de canaux énantiomériques tridimensionnels, traduite mathématiquement par une organisation du système poreux selon une surface minimale appelée « Surface Gyroïde », décrite pour la première fois par Schoen et coll.<sup>217</sup>. D'autre part, la nature amorphe de ses murs siliciques est représentée par un large pic qui apparaît entre 20 et 25° ( $2\theta$ ) dans le diffractogramme des rayons X.

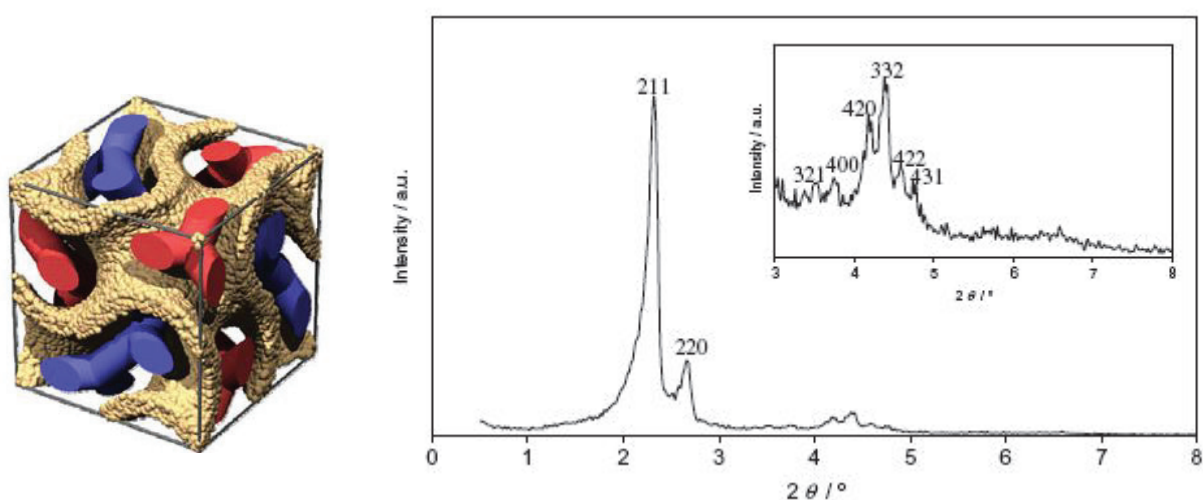


Figure 24: Structure cubique bicontinue (à gauche), diffractogramme DRX typique de la MCM-48<sup>201</sup> (à droite).

### III.2.1.5.2. KIT-6

Ce matériau appartient à la famille des matériaux KIT développée par le « *Korean Advanced Institute of Science and Technology* ». Il est préparé en milieu acide en utilisant un gel de synthèse composé de TEOS (précurseur de la silice), d'un copolymère tribloc P<sub>123</sub> (tensioactif), de butanol (co-surfactant), d'acide chlorhydrique HCl et d'eau comme solvant. L'interaction organique-inorganique est identique à celle de la synthèse de la SBA-15 (S<sup>0</sup>H<sup>+</sup>)(X<sup>T+</sup>).

Comme la MCM-48, la KIT-6 a une structure cubique bicontinue (Ia<sub>3</sub>d) constituée d'une paire de canaux énantiomériques, mais avec des pores plus larges et des murs plus épais. La littérature a montré l'existence de micropores qui connectent cette paire de canaux initialement indépendants<sup>218, 219</sup>. Xing et coll. ont démontré que ces connexions ne se formaient pas aux basses températures de synthèse (35 - 60°C)<sup>220</sup>. Selon la composition du gel, le diamètre des mésopores ainsi que l'épaisseur des murs (qui varie en sens inverse du diamètre des pores) sont influencés par la température de traitement hydrothermale. La taille moyenne des mésopores peut varier de 4 à 12 nm en augmentant la température de 35 à 130°C<sup>221</sup>.

La formation d'une mésophase cubique (Ia<sub>3</sub>d) exige l'ajout de butanol (BuOH) et nécessite une concentration en acide bien contrôlée<sup>188</sup>. En effet, en augmentant l'acidité du gel de synthèse (> 1 M), une transition de phase aura lieu vers l'arrangement hexagonal. Kim et coll. ont précisé la zone de formation de la structure cubique bicontinue en proposant un diagramme présentant les différentes mésophases obtenues en faisant varier les taux de TEOS et de BuOH dans le système<sup>188</sup> (fig. 25).

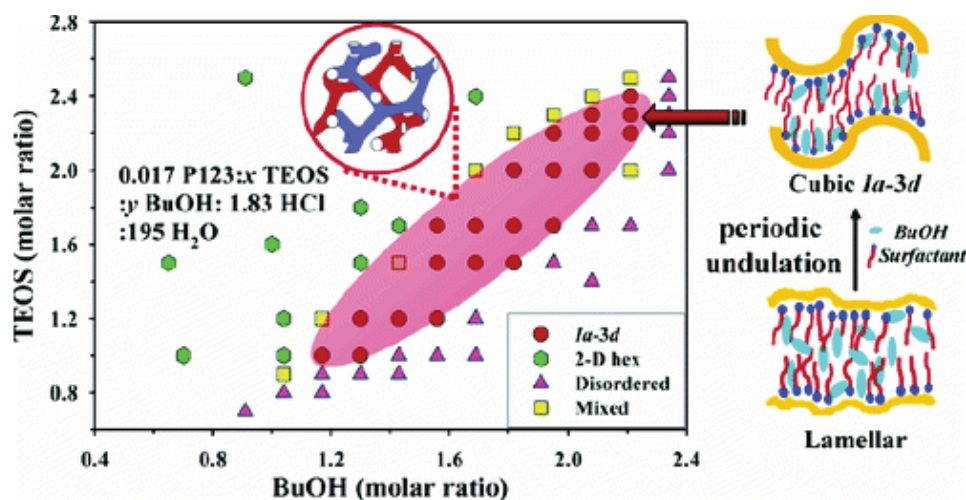


Figure 25: Diagramme représentant les différentes mésophases obtenues pendant la préparation de la KIT-6 en se basant sur les résultats DRX. Le rapport molaire des composants de chaque échantillon est : 0,017 P123/ x TEOS/ y BuOH/ 1,83 HCl/ 195 H<sub>2</sub>O<sup>188</sup>.

Le mécanisme de formation de la KIT-6, schématisé dans la figure 25, révèle que la phase cubique (Ia<sub>3</sub>d) est obtenue après un passage préalable par une phase lamellaire. Cette évolution de la structure est expliquée par une variation du rapport en volume « hydrophobique/hydrophilique » causée par l'introduction d'une molécule polaire (BuOH). Par conséquent, les espèces siliciques moins rigides provoquent une nouvelle réorganisation plus flexible de la mésophase qui se traduit par la formation de la structure cubique bicontinue<sup>188</sup>.

### III.2.2. Matériaux mésoporeux obtenus par nanocasting

La préparation des matériaux mésoporeux par l'intermédiaire d'un moule souple souffre de plusieurs restrictions parmi lesquelles on peut citer la difficulté de choisir des surfactants et des précurseurs inorganiques compatibles, ainsi que l'exigence d'un contrôle sévère des conditions de synthèse (pH, solvant, température...) pour réaliser l'assemblage entre l'agent structurant et le précurseur inorganique<sup>219</sup>. Afin de résoudre ces problèmes, le nanocasting a été récemment développé comme une voie alternative permettant d'obtenir une réplique négative à partir d'un matériau mésoporeux utilisé comme moule rigide<sup>222</sup>.

#### III.2.2.1. Mécanisme de synthèse

Le principe du nanocasting peut être résumé par trois étapes de synthèse schématisées sur la figure 26 : (i) formation du moule rigide, (ii) formation d'un composite par imprégnation des

pores du moule rigide avec un précurseur du matériau désiré, (iii) élimination du moule rigide pour obtenir la réplique négative<sup>218</sup>.

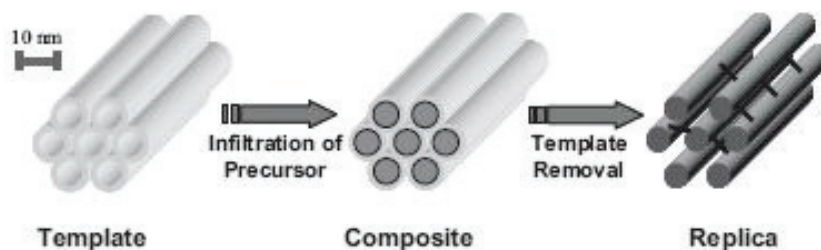


Figure 26: Schéma illustratif de la méthode de nanocasting<sup>218</sup>.

Une propriété importante qui caractérise ce procédé est la capacité à pouvoir estimer les paramètres structuraux du matériau désiré, étant donné que l'épaisseur des murs du moule d'origine devient le diamètre des pores de la réplique correspondante.

Pour avoir une bonne réplique, le matériau moule est choisi de façon à être facilement et complètement éliminé par des méthodes chimiques (lavage) ou physiques (traitement thermique). De plus, la création d'une réplique stable exige l'emploi d'un moule ayant une structure tridimensionnelle. Parmi les matériaux moules utilisés, on peut distinguer les zéolithes<sup>223</sup>, les membranes d'alumine<sup>224</sup>, les silices mésoporeuses<sup>225</sup>, les carbones mésoporeux<sup>226</sup>... Quant au précurseur du matériau désiré, il doit satisfaire plusieurs conditions : (i) être gazeux, avoir une grande solubilité ou être liquide pour qu'il soit facilement imprégné dans les pores du moule, (ii) être facilement converti vers le composé désiré, (iii) être chimiquement inerte vis-à-vis du matériau moule<sup>218</sup>.

Plusieurs matériaux peuvent être préparés par cette voie de synthèse comme les carbones mésoporeux ordonnés, les oxydes métalliques ordonnés ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...) <sup>227-229</sup>, les métaux nobles mésoporeux<sup>227</sup>, les zéolithes<sup>230</sup>... Dans cette thèse, nous avons concentré notre étude sur les carbones mésoporeux obtenus à partir des silices mésoporeuses comme matériaux moules.

### III.2.2.2. Carbones mésoporeux formés dans des silices mésoporeuses

En 1999, Ryoo et coll. ont réussi à synthétiser le premier carbone mésoporeux ordonné en se basant sur le procédé de nanocasting<sup>225</sup>. Généralement, la synthèse des carbones mésoporeux

à partir de la silice mésoporeuse peut être décrite comme suit : une solution acide du précurseur de carbone est imprégnée dans les pores de la silice. Ensuite, une polymérisation suivie d'une carbonisation de ce précurseur à haute température aboutit à la création du composite « carbone-silice » et la matrice carbonée finale est obtenue après dissolution complète de la silice par HF ou NaOH. Les précurseurs de carbone les plus utilisés sont le sucre<sup>225</sup>, l'alcool furfurylique<sup>222</sup>, les résines phénoliques<sup>231</sup>, le divinylbenzène<sup>232</sup>, l'acrylonitrile<sup>233</sup>, le pyrrole<sup>234</sup>... Ces carbones mésostructurés ont de nombreuses applications : supports dans la catalyse<sup>235</sup>, adsorbants<sup>236</sup>, stockage d'hydrogène<sup>237</sup>, fabrication des électrodes<sup>238</sup>...

La famille CMK-n des carbones mésoporeux regroupe plusieurs répliques carbonées dont CMK-1, CMK-3 et CMK-8 qui nous intéressent et qui vont être décrits dans les prochains paragraphes.

#### **III.2.2.2.1. Carbone mésoporeux hexagonal : CMK-3**

Le carbone CMK-3 est la réplique de la SBA-15. Il conserve la structure de la SBA-15 et est donc formé de tubes de carbones connectés entre eux, les connexions correspondant aux micropores de la SBA-15 (fig. 27). La découverte de ce matériau a prouvé que le nanocasting n'était pas seulement un procédé de synthèse de matériaux mésoporeux mais aussi un moyen de vérifier la structure du moule. En effet, l'obtention d'un carbone stable à partir de la SBA-15 a démontré que les mésopores de celle-ci étaient interconnectés par des micropores dans ses murs<sup>218</sup>.



Figure 27: Schéma représentatif de la structure du carbone CMK-3<sup>239</sup>.

Comme toutes les répliques carbonées, les paramètres texturaux du CMK-3 surpassent ceux de son moule car le carbone est moins dense que la silice et l'étape de la carbonisation peut à son tour créer des pores supplémentaires<sup>219</sup>. Par conséquent, la surface spécifique de CMK-3

est généralement de l'ordre de 1500 m<sup>2</sup>/g pour un diamètre de pore de ~ 4,5 nm<sup>240, 241</sup>. Le diffractogramme DRX montre les réflexions (100), (110) et (200) du groupe d'espace (P6mm). Le solide n'apparaît pas tridimensionnel malgré la présence de ponts entre les tubes de carbone car il n'existe aucune périodicité dans la direction des canaux. L'arrangement hexagonal de la structure a pu être vérifiée par MET<sup>241</sup>.

#### **III.2.2.2.2. Carbone mésoporeux cubique : CMK-1**

Le CMK-1 constitue le premier exemple de carbone mésostructuré préparé par Ryoo et coll. par réplique de la MCM-48<sup>225</sup>. Comparé à son moule, une transformation structurale se réalise pendant la synthèse du CMK-1 et le système poreux passe d'une organisation cubique de symétrie (Ia<sub>3</sub>d) à une autre de symétrie (I4<sub>1</sub>32). Cette transformation de la symétrie a probablement lieu pendant l'étape d'élimination du réseau silicique formé d'une paire de canaux énantiomériques séparés par un mur silicique. Elle est expliquée par les propriétés structurales de la MCM-48 qui aboutissent à un changement facile de position des systèmes poreux carbonés quand elle se dissout<sup>225, 242</sup>. Cette différence de la structure est révélée par l'apparition d'un nouveau pic de diffraction (110) à ~ 1,5° (2θ) dans le diffractogramme DRX du CMK-1. La figure 28 illustre cette variation par des modèles représentatifs de la structure des matériaux (moule et sa réplique) et leurs diffractogrammes DRX aux petits angles<sup>242</sup>.

Comme pour les autres carbones mésoporeux, l'analyse DRX ne montre pas de réflexions aux grands angles confirmant donc la nature amorphe du carbone. La composition chimique de ce dernier montre la présence d'autres éléments chimiques comme l'oxygène et l'hydrogène<sup>225</sup>. La caractérisation MET de ce matériau permet aussi de vérifier la périodicité de son arrangement poreux. La surface spécifique du CMK-1 est généralement comprise entre 1400 et 1800 m<sup>2</sup>/g, avec un diamètre de pore qui varie entre 2 et 3 nm<sup>225, 237, 240</sup>. De plus, la structure de CMK-1 contient des micropores (0,5 - 0,8 nm) qui se forment dans les murs carbonés amorphes surtout pendant la dissolution du moule<sup>225, 237</sup>. Il faut signaler aussi qu'à l'exception du cas normal des répliques, Ryoo et coll. ont montré que le diamètre des mésopores de CMK-1 valait presque le double de l'épaisseur du mur de la MCM-48. Ils ont expliqué ce phénomène par une contraction importante du volume carboné qui accompagne l'étape de pyrolyse<sup>225</sup>.

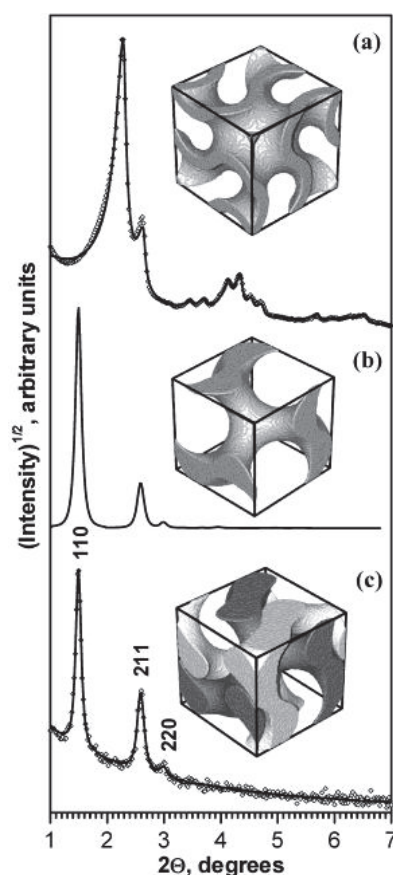


Figure 28: Modèles représentatifs de la structure et les diffractogrammes DRX aux petits angles pour (a) MCM-48, (b) un seul canal de la paire énantiomérique de CMK-1 et (c) CMK-1<sup>242</sup>.

### III.2.2.2.3. Carbone mésoporeux cubique à larges pores : CMK-8

Le CMK-8 est la réplique exacte de la KIT-6. Il est connu pour sa capacité à maintenir la même structure cubique bicontinue ( $Ia_3d$ ) de son matériau d'origine. Cette identité de la structure a constitué la première indication de l'existence de micropores pontants entre la paire des canaux de la KIT-6. C'est la présence de ces ponts qui contribue à la stabilité de la symétrie ( $Ia_3d$ ) du CMK-8 après la dissolution du moule contrairement à ce qui se passe lors de la réplique de la MCM-48<sup>218, 219</sup>. D'autre part, Xing et coll. ont montré que le carbone obtenu suite à la réplique d'une KIT-6 préparée à une température inférieure à 60°C possédait une structure ( $I4_132$ ) similaire à celle du CMK-1<sup>220</sup>. Ils ont attribué cette transformation de la structure à l'absence des ponts à basse température dans le matériau d'origine. La différence de structure a été mise en évidence par DRX, les diffractogrammes étant illustrés dans la figure 29.

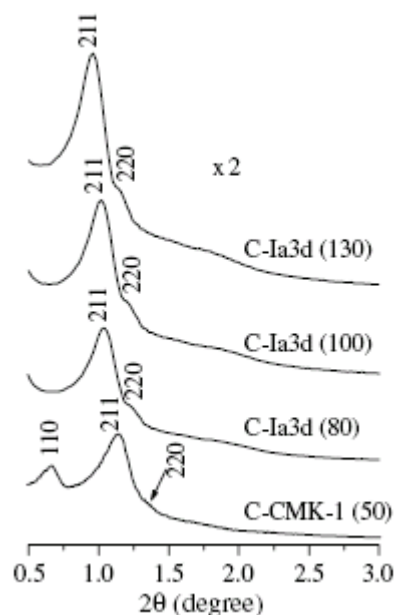


Figure 29: Diffractogrammes DRX des répliques carbonées CMK-8 obtenues à partir des moules KIT-6 synthétisés à différentes températures (50 - 130°C)<sup>220</sup>.

Selon la variation de la température de synthèse du moule (50 - 130°C), le diamètre moyen des pores de CMK-8 décroît de 5,9 nm (pour  $T^{\circ}_{\text{KIT-6}} = 50^{\circ}\text{C}$ ) à 3,9 nm (pour  $T^{\circ}_{\text{KIT-6}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) et la surface spécifique est estimée entre 721 m<sup>2</sup>/g (pour  $T^{\circ}_{\text{KIT-6}} = 50^{\circ}\text{C}$ ) et 1285 m<sup>2</sup>/g (pour  $T^{\circ}_{\text{KIT-6}} = 130^{\circ}\text{C}$ )<sup>220</sup>.

### III.3. Applications catalytiques des NPs d'or supportées sur les matériaux mésoporeux

Le système poreux et la distribution en taille de pores relativement étroite des matériaux mésoporeux constituent des caractéristiques très favorables pour disperser et stabiliser des NPs métalliques. Par conséquent, différents métaux nobles actifs en catalyse, y compris l'or, ont été supportés sur ce type de matériaux, en particulier les silices et les carbones mésoporeux.

Les NPs d'or confinées dans des matrices siliciques mésoporeuses ont été fréquemment appliquées comme catalyseurs d'oxydation du CO. A titre d'exemple, Yang et coll.<sup>123</sup> ont réussi à préparer des systèmes Au/SBA-15 actifs pour l'oxydation de CO après fonctionnalisation de la silice par un organosilane cationique. Des NPs d'or dans une MCM-48 à structure 3-D ont également montré une certaine activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du CO<sup>243</sup>. D'autres catalyseurs d'or supportés sur des silices modifiées avec Al,



Ti... sont actifs dans cette réaction en absence<sup>114, 244</sup> ou en présence d'hydrogène (PROX)<sup>115</sup>. Une autre application catalytique intéressante des catalyseurs Au/SiO<sub>2</sub> mésoporeuse est l'oxydation des alcènes en phases gazeuse et liquide. Les travaux de Sacaliuc-Parvulescu et coll. ont révélé une forte activité catalytique des systèmes Au/Ti-SBA-15 dans l'époxydation du propène en présence d'oxygène et d'hydrogène<sup>245</sup>. Ainsi comparé avec le catalyseur Au/Ti-MCM-41 bidimensionnel, une meilleure performance catalytique sur l'oxydation de propène est réalisée avec le système Au/Ti-MCM-48 tridimensionnel<sup>246</sup>. En outre, Jin et coll. ont obtenu une excellente performance catalytique des NPs d'or immobilisées sur la SBA-15 en époxydation du styrène en phase liquide<sup>247</sup>.

Les catalyseurs d'or supporté sur les silices mésoporeuses sont également actifs dans d'autres réactions comme l'oxydation des alcools<sup>248</sup>, des alcanes<sup>249</sup>...

En revanche, à la différence d'autres métaux nobles (Pt, Pd...) <sup>250-252</sup>, le confinement des NPs d'or dans des carbones mésoporeux ordonnés (de type CMK-n) n'a pas encore été réalisé de façon efficace. Pourtant des catalyseurs Au/C sont utilisés dans l'oxydation des alcools<sup>253</sup>, des alcènes<sup>38</sup>, du CO à basse température<sup>254</sup> ou la réduction électrochimique de l'oxygène<sup>255</sup>... Or, les matrices mésoporeuses ordonnées peuvent présenter une alternative intéressante aux charbons actifs, notamment au niveau de la production de petites particules d'or sur des supports carbonés. De la même manière que les silices mésoporeuses, elles peuvent également présenter un avantage pendant l'acte catalytique, de sélectivité sur les réactifs ou produits.

## IV. MOTIVATION DE LA THÈSE

### IV.1. Problématique

Le paragraphe I a montré l'importance des molécules oxygénées dans plusieurs domaines industriels (chimie fine, pharmacie, synthèse des polymères...). L'oxydation catalytique des alcènes en présence de sources d'oxygène respectueuses de l'environnement (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *t*BuOOH...) constitue une des voies les plus prometteuses pour produire ces molécules. D'un point de vue économique et écologique, l'oxydation aérobie des alcènes en phase liquide est le meilleur processus de synthèse des molécules oxygénées désirées (alcool, cétone, époxyde...).

D'après la littérature, les catalyseurs à base de NPs d'or supportées peuvent concilier une forte activité et une bonne sélectivité dans ces réactions. Néanmoins, l'oxydation aérobie des alcènes catalysée par l'or s'effectue dans un solvant apolaire<sup>37</sup> dans lequel les oxydes inorganiques comme SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub> sont mal dispersés. Le challenge est donc de trouver un *support* pour ces NPs ayant une nature *apolaire* de façon à assurer une très bonne dispersion du catalyseur pulvérulent dans le milieu réactionnel. Le carbone apparaît comme un des candidats possibles mais, comme nous l'avons déjà mentionné, les catalyseurs Au/C peuvent souffrir d'une mauvaise dispersion<sup>170, 173</sup> ou d'une faible stabilité au cours du temps. D'où l'idée de ce travail de thèse d'utiliser le concept de nanocasting pour obtenir des NPs d'or de très petite taille avec une excellente dispersion et une excellente stabilité dans des carbones de type CMK-n.

#### IV.2. Objectif

Quelques publications existent sur l'utilisation de la méthode de nanocasting pour disperser des NPs métalliques (Ni, Co, Cu...) dans du carbone. Cette méthode consiste à encapsuler des particules métalliques, préalablement formées dans les pores du matériau moule mésoporeux, dans les murs du carbone mésoporeux formé par nanocasting. En 2005, Holmes et coll.<sup>256</sup> ont réussi à obtenir des petites particules de cobalt de 2 à 3 nm dans les murs d'un carbone mésoporeux de type CMK-1 par réplique d'une silice MCM-48 en utilisant le sucre comme précurseur. Des solides similaires ont été obtenus avec du nickel et du cuivre. En 2007, Cao et coll.<sup>257</sup> ont dopé un carbone CMK-3 par des oxydes de nickel (NiO) en utilisant l'acétate de nickel et le sucre comme précurseurs pour NiO et CMK-3, respectivement. Dans ce cas, les précurseurs sont introduits simultanément dans la silice SBA-15 et les NPs de NiO sont formées lors de la pyrolyse à haute température (fig. 30). La taille des NPs métalliques se répartit en deux grandes familles : 90% d'entre elles ont un diamètre moyen égal à 8 nm alors que les autres ont un diamètre égal à 26 nm.

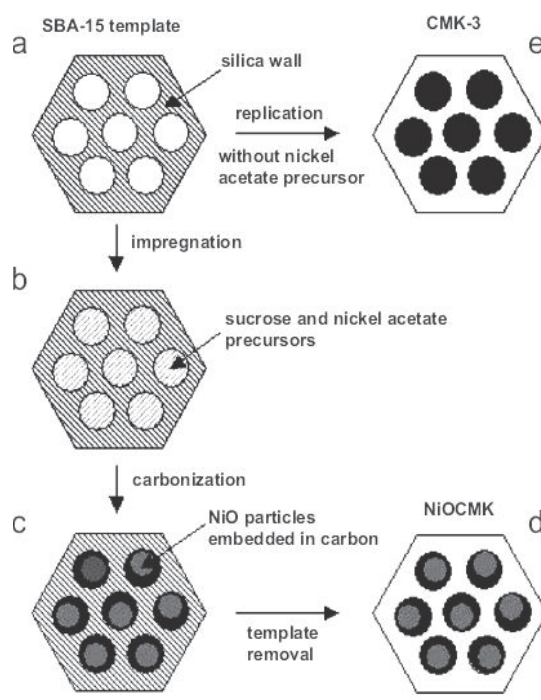


Figure 30: Processus de synthèse de CMK-3 brut (a → e) et de NiO/CMK-3 (a → d) à partir de SBA-15<sup>257</sup>.

Lorsque nous avons débuté cette thèse, aucun travail concernant l'encapsulation de particules d'or dans des carbones de type CMK-n n'avait été publié. Nous avons donc tout d'abord développé des méthodes pour disperser des NPs d'or nanométriques dans différents moules siliciques et déterminé les conditions pour lesquelles ces particules étaient stables lors de la formation du carbone mésoporeux.

### IV.3. Stratégie suivie

Notre étude peut être divisée en deux grandes parties. La première est consacrée à la préparation des catalyseurs « moules » et leurs répliques, alors que la deuxième concerne leur évaluation catalytique dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène et du cyclohexène en phase liquide.

Après avoir préparé les silices mésoporeuses, elles ont été fonctionnalisées par différents greffons qui ont la capacité de retenir les cations  $\text{Au}^{\delta+}$ . La formation des NPs d'or est effectuée en introduisant dans les pores de la silice modifiée une solution aqueuse du précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), suivie d'une réduction par voie chimique et/ou thermique. Les catalyseurs Au/SiO<sub>2</sub> ainsi obtenus servent alors de moules pour la synthèse des carbones mésoporeux par réplique. Pour cela, les mésopores de la silice (où les NPs d'or ont été préalablement formées) subissent deux imprégnations successives par une solution acide du précurseur de carbone. Ces imprégnations sont suivies d'une étape de pyrolyse

(décomposition du carbone à haute température) et le composite « Au@SiO<sub>2</sub>/C » contenant les NPs est obtenu. L'étape de synthèse finale est l'élimination de SiO<sub>2</sub> par ajout de HF pour aboutir au catalyseur Au/C mésoporeux désiré. La figure 31, décrit brièvement les différentes étapes suivies pour la synthèse de nos catalyseurs.

Après leur préparation et leur caractérisation, les catalyseurs moules et leurs répliques ont été évalués dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène et du cyclohexène dans des conditions opératoires préalablement optimisées par notre équipe. Ces deux molécules qui diffèrent par leur taille et la réactivité de la double liaison carbone-carbone, ont permis d'évaluer notamment le degré de confinement et d'accessibilité des particules d'or à l'intérieur des matrices mésoporeuses. Par comparaison à des travaux antérieurs du groupe, elles ont également permis de mettre en évidence l'apport du support mésoporeux dans ces réactions.

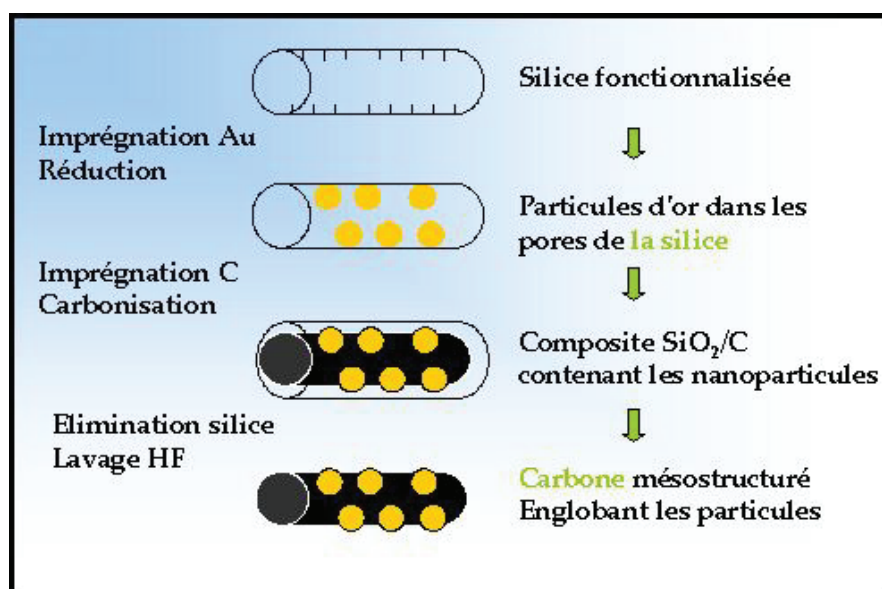


Figure 31: Stratégie de préparation des catalyseurs Au/SiO<sub>2</sub> et Au/C.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. G. Sienel, R. Rieth and K. T. Rowbottom, *Epoxides*, VCH Publishers, New York, 1985.
2. S. Wolfe, C. F. Ingold and R. U. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 938-939.
3. S. Dash, S. Patel and B. K. Mishra, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 707-739.
4. D. G. Lee and V. S. Chang, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 1532-1536.
5. W. P. Weber and J. P. Shepherd, *Tetrahedron Lett.*, 1972, **13**, 4907-4908.
6. M. Schroeder, *Chem. Rev.*, 1980, **80**, 187-213.
7. N. N. Schwartz and J. H. Blumbergs, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 1976-1979.
8. H. Kwart and T. Takeshita, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 670-673.
9. W. D. Emmons and A. S. Pagano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 89-92.
10. C. A. Bunton and G. J. Minkoff, *J. Chem. Soc.*, 1949, 665-670.
11. P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchhoff and T. C. Williamson, *Catal. Today*, 2000, **55**, 11-22.
12. B. S. Lane and K. Burgess, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 2457-2474.
13. M. H. Valkenberg and W. F. Hölderich, *Catal. Rev.*, 2002, **44**, 321-374.
14. G. Grigoropoulou, J. H. Clark and J. A. Elingsb, *Green chem.*, 2003, **5**, 1-7.
15. G. J. ten Brink, B. C. M. Fernandes, M. C. A. van Vliet, I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 224-228.
16. A. Berkessel and M. R. M. Andreae, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2293-2295.
17. B. S. Lane and K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 2933-2934.
18. G. Legemaat and W. Drenth, *J. Mol. Catal.*, 1990, **62**, 119-133.
19. K. C. Gupta, A. Kumar Sutar and C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 1926-1946.
20. H. Vrabel, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, F. S. Nunes and S. Nakagaki, *Appl. Catal. A*, 2009, **368**, 139-145.
21. S. T. Castaman, S. Nakagaki, R. R. Ribeiro, K. J. Ciuffi and S. M. Drechsel, *J. Mol. Catal. A*, 2009, **300**, 89-97.
22. S. Seelan, A. K. Sinha, D. Srinivas and S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A*, 2000, **157**, 163-171.
23. P. Karandikar, M. Agashe, K. Vijayomohan and A. J. Chandwadkar, *Appl. Catal. A*, 2004, **257**, 133-143.
24. J. M. Thomas, J. C. Hernandez-Garrido, R. Raja and R. G. Bell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 2799-2825.
25. R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends and U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 485-493.
26. Q. H. Xia, X. Chen and T. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A*, 2001, **176**, 179-193.
27. R. Ionescu, O. Pavel, R. Bîrjega, R. Zăvoianu and E. Angelescu, *Catal. Lett.*, 2010, **134**, 309-317.
28. K. Yamaguchi, K. Ebitani and K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 2966-2968.
29. S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani and K. Kaneda, *Chem. Commun.*, 1998, 295.
30. M. A. Uguina, J. A. Delgado, A. Rodríguez, J. Carretero and D. Gómez-Díaz, *J. Mol. Catal. A*, 2006, **256**, 208-215.
31. R. Buffon and U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003, **14**, 347.
32. J. H. Clark, *Appl. Chem.*, 2001, **73**, 103-111.
33. S. E. Dapurkar, H. Kawanami, K. Komura, T. Yokoyama and Y. Ikushima, *Appl. Catal. A*, 2008, **346**, 112-116.

34. E. L. Clennan and A. Pace, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 6665-6691.
35. M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter and J. H. Dawson, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2841-2888.
36. M. D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin and C. J. Kiely, *Nature*, 2005, **437**, 1132-1135.
37. P. Lignier, S. Mangematin, F. Morfin, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2008, **138**, 50-54.
38. P. Lignier, F. Morfin, L. Piccolo, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2007, **122**, 284-291.
39. K. U. Ingold, D. W. Snelgrove, P. A. MacFaul, R. D. Oldroyd and J. M. Thomas, *Catal. Lett.*, 1997, **48**, 21-24.
40. M. L. Kantam, B. P. C. Rao, R. S. Reddy, N. S. Sekhar, B. Sreedhar and B. M. Choudary, *J. Mol. Catal. A*, 2007, **272**, 1-5.
41. P. Shringarpure and A. Patel, *J. Mol. Catal. A*, 2010, **321**, 22-26.
42. H. S. Hilal, W. Jondi, S. Khalaf, A. Keilani, M. Suleiman and A. F. Schreiner, *J. Mol. Catal. A*, 1996, **113**, 35-44.
43. X.-T. Zhou, Q.-H. Tang and H.-B. Ji, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 6601-6605.
44. S. Mohebbi, D. M. Boghaei, A. H. Sarvestani and A. Salimi, *Appl. Catal. A*, 2005, **278**, 263-267.
45. R. Neumann and M. Dahan, *Nature*, 1997, **388**, 353-355.
46. X. Meng, K. Lin, X. Yang, Z. Sun, D. Jiang and F.-S. Xiao, *J. Catal.*, 2003, **218**, 460-464.
47. J. Tong, Y. Zhang, Z. Li and C. Xia, *J. Mol. Catal. A*, 2006, **249**, 47-52.
48. Y. Zhang, J. Zhao, L. He, D. Zhao and S. Zhang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, **94**, 159-165.
49. R. Zavoianu, R. Ionescu, O. D. Pavel, R. Bîrjega and E. Angelescu, *Appl. Clay Sci.*, 2011, **52**, 1-10.
50. S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps and H. Khalaf, *Appl. Clay Sci.*, 2010, **48**, 431-437.
51. D. Gajan, K. Guillois, P. Delichère, J.-M. Basset, J. P. Candy, V. Caps, C. Copéret, A. Lesage and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14667-14669.
52. M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J.-M. Basset, C. Thieuleux and V. Caps, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5361-5363.
53. H. Gao and R. J. Angelica, *Synth. commun.*, 2000, **30**.
54. R. M. Wang, Z. F. Duana, Y. F. Hea and Z. Q. Lei, *J. Mol. Catal.*, 2006, **260**, 280-287.
55. V. Mendez, K. Guillois, S. Danièle, A. Tuel and V. Caps, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8457-8463.
56. D. T. Thompson, *Nano Today*, 2007, **2**, 40-43.
57. G. C. Bond, *Gold Bull.*, 1972, **5**, 11.
58. P. A. Sermon, G. C. Bond and P. B. Wells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1979, **75**, 385-394.
59. J. Schwank, *Gold Bull.*, 1985, **18**, 2-10.
60. G. J. Hutchings, *J. Catal.*, 1985, **96**, 292-295.
61. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, **2**, 405.
62. M. Haruta, *Chem. Record*, 2003, **3**, 75-87.
63. S. Miao and Y. Deng, *Appl. Catal. B*, 2001, **31**, L1-L4.
64. T. Ishihara, Y. Ohura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi and Y. Takita, *Appl. Catal. A*, 2005, **291**, 215-221.

65. Landon P, Collier PJ, Papworth AJ, Kiely CJ and H. GJ, *Chem. Commun.*, 2002, **18**, 2058-2059.
66. L. A. Petrov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 2345-2350.
67. L. Prati and F. Porta, *Appl. Catal. A*, 2005, **291**, 199-203.
68. M. Comotti, C. D. Pina, R. Matarrese, M. Rossi and A. Siani, *Appl. Catal. A*, 2005, **291**, 204-209.
69. S. Hermans and M. Devillers, *Catal. Lett.*, 2005, **99**, 55-64.
70. R. Zhao, D. Ji, G. Lu, G. Qian, L. Yan, X. Wang and J. Suo, *Chem. Commun.*, 2004, 904-905.
71. G. Lü, R. Zhao, G. Qian, Y. Qi, X. Wang and J. Suo, *Catal. Lett.*, 2004, **97**, 115-118.
72. N. S. Patil, R. Jha, B. S. Uphade, S. K. Bhargava and V. R. Choudhary, *Appl. Catal. A*, 2004, **275**, 87-93.
73. N. S. Patil, B. S. Uphade, P. Jana, R. S. Sonawane, S. K. Bhargava and V. R. Choudhary, *Catal. Lett.*, 2004, **94**, 89-93.
74. N. S. Patil, B. S. Uphade, D. G. McCulloh, S. K. Bhargava and V. R. Choudhary, *Catal. Commun.*, 2004, **5**, 681-685.
75. J. C. Fierro-Gonzalez and B. C. Gates, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16999-17002.
76. G. Mazzone, I. Rivalta, N. Russo and E. Sicilia, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 6073-6081.
77. T. A. Yamamoto, T. Nakagawa, S. Seino and H. Nitani, *Appl. Catal. A*, 2010, **387**, 195-202.
78. J. F. Bondi, R. Misra, X. Ke, I. T. Sines, P. Schiffer and R. E. Schaak, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3988-3994.
79. R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov and H.-J. Freund, *Gold Bull.*, 2004, **37**, 72-124.
80. G. C. Bond, *Catal. Today*, 2002, **72**, 5-9.
81. P. Buffat and J. P. Borel, *Phys. Rev. A*, 1976, **13**, 2287-2298.
82. R. Shidpour, D. H. Hamid and M. Vossoughi, *Chem. Phys.*, 2010, **378**, 14-18.
83. W. Vogel, D. A. H. Cunningham, K. Tanaka and M. Haruta, *Catal. Lett.*, 1996, **40**, 175-181.
84. S. Galvagno and G. Parravano, *J. Catal.*, 1978, **55**, 178-190.
85. F. Moreau, G. C. Bond and A. O. Taylor, *J. Catal.*, 2005, **231**, 105-114.
86. Y. A. Nechayev and G. V. Nikolenko, *Geochem. Intl.*, 1986, **23**, 32-37.
87. R. J. H. Grisel, P. J. Kooyman and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 2000, **191**, 430-437.
88. P. J. Murphy and M. S. LaGrange, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, **62**, 3515-3526.
89. Y. A. Nechayev and G. V. Zvonareva, *Geokhimiya*, 1983, **6**, 919-924.
90. T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka and M. Haruta, *Surf. Interface Anal.*, 2001, **31**, 73-78.
91. G. C. Bond and D. T. Thompson, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 1999, **41**, 319-388.
92. M. Haruta, *CATTECH*, 2002, **6**, 102-115.
93. A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu and Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A*, 1999, **182**, 9-28.
94. S. D. Lin, M. Bollinger and M. A. Vannice, *Catal. Lett.*, 1993, **17**, 245-262.
95. J. Y. Lee and J. Schwank, *J. Catal.*, 1986, **102**, 207-215.
96. A. P. Budnyk, A. Damin, G. Agostini and A. Zecchina, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3857-3862.
97. Q. Xu, K. C. C. Kharas and A. K. Datye, *Catal. Lett.*, 2003, **85**, 229-235.
98. A. Hugon, N. E. Kolli and C. Louis, *J. Catal.*, 2010, **274**, 239-250.
99. F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, N. Perret and M. A. Keane, *Gold Bull.*, 2009, **42**, 124-132.

100. I. Tomska-Foralewska, W. Przystajko, M. Pietrowski, M. Zieliński and M. Wojciechowska, *Reac Kinet Mech Cat*, 2010, **100**, 111-121.
101. H. H. Kung, M. C. Kung and C. K. Costello, *J. Catal.*, 2003, **216**, 425-432.
102. H. S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung and M. C. Kung, *J. Catal.*, 2002, **210**, 375-386.
103. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *J. Catal.*, 1993, **144**, 175-192.
104. L. A. M. Hermans, J. W. Geus, B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 1979, **3**, 113-130.
105. J. A. van Dillen, J. W. Geus, L. A. M. Hermans and J. van der Meijden, *Chem. Soc., London*, 1977, 677.
106. W. Yan, V. Petkov, S. M. Mahurin, S. H. Overbury and S. Dai, *Catal. Commun.*, 2005, **6**, 404-408.
107. A. Wolf and F. Schüth, *Appl. Catal. A*, 2002, **226**, 1-13.
108. A. Zwijnenburg, M. Saleh, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, 2002, **72**, 59-62.
109. D. Wang, Z. Hao, D. Cheng, X. Shi and C. Hu, *J. Mol. Catal. A*, 2003, **200**, 229-238.
110. S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. A. Jacobs and P. Grange, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995, **91**, 227-235.
111. F. Moreau, G. C. Bond and A. O. Taylor, *Chem. Commun.*, 2004, 1642-1643.
112. Y.-J. Chen and C.-T. Yeh, *J. Catal.*, 2001, **200**, 59-68.
113. L. M. Prati, *Gold Bull*, 1999, **32**, 96-101.
114. M. Bandyopadhyay, O. Korsak, M. W. E. van den Berg, W. Grünert, A. Birkner, W. Li, F. Schüth and H. Gies, *Micropor. Mesopor. Mater*, 2006, **89**, 158-163.
115. M. Ruszel, B. Grzybowska, M. Laniecki and M. Wójtowski, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 1284-1286.
116. A. Beck, A. Horváth, G. Stefler, R. Katona, O. Geszti, G. Tolnai, L. F. Liotta and L. Guzzi, *Catal. Today*, 2008, **139**, 180-187.
117. H. Xu, W. Chu, J. Luo and M. Liu, *Catal. Commun.*, 2010, **11**, 812-815.
118. G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, A. A. Khodadadi and J. Fraissard, *Catal. Today*, 2002, **72**, 115-121.
119. D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin and J. Fraissard, *Catal. Lett.*, 1996, **41**, 143-148.
120. Y.-M. Kang and B.-Z. Wan, *Appl. Catal. A*, 1995, **128**, 53-60.
121. Y.-M. Kang and B.-Z. Wan, *Catal. Today*, 1997, **35**, 379-392.
122. Y.-M. Kang and B.-Z. Wan, *Catal. Today*, 1995, **26**, 59-69.
123. C.-M. Yang, M. Kalwei, F. Schüth and K.-J. Chao, *Appl. Catal. A*, 2003, **254**, 289-296.
124. C.-M. Yang, P.-H. Liu, Y.-F. Ho, C.-Y. Chiu and K.-J. Chao, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 275-280.
125. K.-J. Chao, M.-H. Cheng, Y.-F. Ho and P.-H. Liu, *Catal. Today*, 2004, **97**, 49-53.
126. S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann and C. Petit, *Appl. Catal. A*, 2006, **298**, 57-64.
127. S. Ivanova, C. Petit and V. Pitchon, *Appl. Catal. A*, 2004, **267**, 191-201.
128. S. Ivanova, V. Pitchon and C. Petit, *J. Mol. Catal. A*, 2006, **256**, 278-283.
129. S. Ivanova, C. Petit and V. Pitchon, *Gold Bull.*, 2006, **39**, 3-8.
130. S. Scirè, P. M. Riccobene and C. Crisafulli, *Appl. Catal. B*, 2010, **101**, 109-117.
131. Y. Azizi, V. Pitchon and C. Petit, *Appl. Catal. A*, 2010, **385**, 170-177.
132. S. N. Oliaee, A. Khodadadi, Y. Mortazavi and S. Alipour, *Sens. Actuators B*, 2010, **147**, 400-405.
133. X. Liu, M. Haruta and M. Tokunaga, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 1290-1291.



134. M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi and F. Delannay, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, **44**, 33.
135. G. C. Bond, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1235-1244.
136. T. K. Sau and C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8648-8649.
137. S. M. Saraiva and J. F. de Oliveira, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2002, **23**, 837 - 844.
138. P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina and M. Rossi, *Appl. Catal. A*, 2006, **297**, 1-7.
139. J. Turkevich, *Gold Bull.*, 1985, **18**, 86-91.
140. J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society*, 1951, **11**, 55-75.
141. J. Turkevich, *Gold Bull.*, 1985, **18**, 125-131.
142. P. Lignier, M. Comotti, F. Schüth, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2009, **141**, 355-360.
143. Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 13457-13461.
144. A. Zwijnenburg, A. Goossens, W. G. Sloof, M. W. J. Crajé, A. M. van der Kraan, L. Jos de Jongh, M. Makkee and J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 9853-9862.
145. R. Zanella and C. Louis, *Catal. Today*, 2005, **107-108**, 768-777.
146. R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio and R. Touroude, *J. Catal.*, 2004, **223**, 328-339.
147. R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. R. Henry and C. Louis, *J. Catal.*, 2004, **222**, 357-367.
148. H. Yin, Z. Ma, H. Zhu, M. Chi and S. Dai, *Appl. Catal. A*, 2010, **386**, 147-156.
149. T. Benkó, A. Beck, O. Geszti, R. Katona, A. Tungler, K. Frey, L. Guzzi and Z. Schay, *Appl. Catal. A*, 2010, **388**, 31-36.
150. G. C. Bond, *Surf. Sci.*, 1985, **156**, 966-981.
151. R. Van Hardeveld and F. Hartog, *Surf. Sci.*, 1969, **15**, 189-230.
152. C. Bianchi, F. Porta, L. Prati and M. Rossi, *Top. Catal.*, 2000, **13**, 231-236.
153. Y. Guan and E. J. M. Hensen, *Appl. Catal. A*, 2009, **361**, 49-56.
154. H. Tsunoyama, H. Sakurai and T. Tsukuda, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **429**, 528-532.
155. R. Esparza, G. Rosas, M. López Fuentes, J. F. Sánchez Ramírez, U. Pal, J. A. Ascencio and R. Pérez, *Mater. Charact.*, 2007, **58**, 694-700.
156. S. A. Nikolaev and V. V. Smirnov, *Catal. Today*, 2009, **147**, S336-S341.
157. C. Mohr and P. Claus, *Sci. Prog.*, 2001, **84**, 311-334.
158. J. Guzman and B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2672-2673.
159. Q. Fu, H. Saltsburg and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, 2003, **301**, 935-938.
160. V. Schwartz, D. R. Mullins, W. Yan, B. Chen, S. Dai and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15782-15790.
161. C. K. Costello, J. Guzman, J. H. Yang, Y. M. Wang, M. C. Kung, B. C. Gates and H. H. Kung, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12529-12536.
162. L. Guzzi, D. Horváth, Z. Pászti, L. Tóth, Z. E. Horváth, A. Karacs and G. Pető, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 3183-3193.
163. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak and R. J. Behm, *J. Catal.*, 2001, **197**, 113-122.
164. M. Haruta, *Gold Bull.*, 2004, **37**, 27-36.
165. Y. Iizuka, T. Tode, T. Takao, K.-I. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Catal.*, 1999, **187**, 50-58.
166. S. H. Overbury, L. Ortiz-Soto, H. Zhu, B. Lee, M. Amiridis and S. Dai, *Catal. Lett.*, 2004, **95**, 99-106.
167. M. S. Chen and D. W. Goodman, *Catal. Today*, 2006, **111**, 22-33.
168. L. Prati and M. Rossi, *J. Catal.*, 1998, **176**, 552-560.

169. L. Prati, M. Rossi, R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney and J. E. Lyons, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **110**, 509-516.
170. L. Prati and G. Martra, *Gold Bull.*, 1999, **32**, 96-101.
171. D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, E. I. Suvorova, P. A. Buffat and A. Renken, *J. Catal.*, 2002, **210**, 149-159.
172. W. Chen, Y. Tang, J. Bao, Y. Gao, C. Liu, W. Xing and T. Lu, *J. Power Sources*, 2007, **167**, 315-318.
173. P. A. Pyryaev, B. L. Moroz, D. A. Zyuzin, A. V. Nartova and V. I. Bukhtiyarov, *Kinet. Catal.*, 2010, **51**, 885-892.
174. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603-619.
175. V. Chiola, J. E. Ritsko and C. D. Vanderpool, *US Patent No 3 556 725*, 1971.
176. J. S. Beck, C. T.-W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth and J. W. Vartuli, *WO Patent 91/11390*, 1991.
177. P. Behrens and G. D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, **32**, 696-699.
178. J. Patarin, B. Lebeau and R. Zana, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**, 107-115.
179. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson and E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834-10843.
180. M. D. Ward and M. J. Horner, *CrystEngComm*, 2004, **6**, 401-407.
181. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1976, **72**, 1525-1568.
182. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, *Biochim. Biophys. Acta*, 1977, **470**, 185-201.
183. S. T. Hyde, *Pure Appl. Chem.*, 1992, **64**, 1617-1622.
184. U. Henriksson, E. S. Blackmore, G. J. T. Tiddy and O. Soederman, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 3894-3902.
185. Y. Wan and D. Zhao, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2821-2860.
186. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 579-585.
187. N. Lysenko, A. Shvets and V. Il'in, *Theor. Exp. Chem.*, 2008, **44**, 195-199.
188. T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul and R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7601-7610.
189. M. Lindén, P. Agren, S. Karlsson, P. Bussian and H. Amenitsch, *Langmuir*, 2000, **16**, 5831-5836.
190. N. Ulagappan and C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1996, 2759-2760.
191. A. Lind, J. Andersson, S. Karlsson, P. Agren, P. Bussian, H. Amenitsch and M. Lindén, *Langmuir*, 2002, **18**, 1380-1385.
192. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi and B. F. Chmelka, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1176-1191.
193. J. Y. Ying, C. P. Mehnert and M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 56-77.
194. U. Ciesla and F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **27**, 131-149.
195. A. Taguchi and F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, **77**, 1-45.
196. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024-6036.
197. Y. Bennadja, P. Beaunier, D. Margolese and A. Davidson, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **44-45**, 147-152.
198. P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson and K. Flodström, *Langmuir*, 2001, **17**, 5398-5402.
199. S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau and D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 1739-1748.

200. M. Impéror-Clerc, P. Davidson and A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11925-11933.
201. V. Meynen, P. Cool and E. F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, **125**, 170-223.
202. K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool and E. F. Vansant, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2317-2324.
203. J. M. Kim, Y. Sakamoto, Y. K. Hwang, Y.-U. Kwon, O. Terasaki, S.-E. Park and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 2552-2558.
204. A. H. Janssen, P. Van Der Voort, A. J. Kosterc and K. P. De Jong, *Chem. Commun.*, 2002, 1632-1633.
205. Y. Segura, P. Cool, P. Kustrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj and E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 12071-12079.
206. Y.-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W.-L. Feng, W.-L. Dai, S.-R. Yan, H.-Y. He and K.-N. Fan, *J. Catal.*, 2004, **224**, 417-428.
207. A. Tuel and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Catal.*, 2003, **217**, 343-353.
208. M. S. Kumar, J. Pérez-Ramírez, M. N. Debbagh, B. Smarsly, U. Bentrup and A. Brückner, *Appl. Catal. B*, 2006, **62**, 244-254.
209. F. Balas, M. Manzano, P. Horcajada and M. Vallet-Regi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8116-8117.
210. A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi and D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, 2000, 1145-1146.
211. Q. Jiang, Z. Y. Wu, Y. M. Wang, Y. Cao, C. F. Zhou and J. H. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1536.
212. J. Xi, X. Qiu, X. Ma, M. Cui, J. Yang, X. Tang, W. Zhu and L. Chen, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 1249-1260.
213. M. Miyahara, A. Vinu, K. Z. Hossain, T. Nakanishi and K. Ariga, *Thin Solid Films*, 2006, **499**, 13-18.
214. T.-W. Kim, R. Ryoo, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, L. A. Solovyov, Y. Sakamoto and O. Terasaki, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 1560-1571.
215. Z. Li, J. Zhang, Y. Li, Y. Guan, Z. Feng and C. Li, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1350-1354.
216. A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F. Chmelka, *Science*, 1993, **261**, 1299-1303.
217. A. H. Schoen, *NASA Technical Note TN D-5541*, Washington, DC, 1970.
218. A.-H. Lu and F. Schüth, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1793-1805.
219. A.-H. Lu and F. Schüth, *C. R. Chimie*, 2005, **8**, 609-620.
220. L. Xing, J. Huang, S. Wu, H. Wang, K. Song, H. Xu, Z. Wang and Q. Kan, *Carbon*, 2007, **45**, 220-222.
221. F. Kleitz, T.-W. Kim and R. Ryoo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2005, **26**, 1653-1668.
222. S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki and R. Ryoo, *Nature*, 2001, **412**, 169-172.
223. T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue and A. Tomita, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 609-615.
224. C. R. Martin, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1739-1746.
225. R. Ryoo, S. H. Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7743-7746.
226. F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 3604-3622.
227. M. Tiemann, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 961-971.
228. Y. Wang, C.-M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill and F. Schüth, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 53-56.
229. M. Kang, D. Kim, S. H. Yi, J. U. Han, J. E. Yie and J. M. Kim, *Catal. Today*, 2004, **93-95**, 695-699.

230. Y. Tao, H. Kanoh and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 6044-6045.
231. J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oha and K. B. Kimb, *Chem. Commun.*, 1999, 2177–2178.
232. S. B. Yoon, J. Y. Kim and J. S. Yu, *Chem. Commun.*, 2002, 1536–1537.
233. A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt and F. Schüth, *Chem. Mater.*, 2003, **16**, 100-103.
234. C.-M. Yang, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, M. Mayanna and F. Schüth, *Chem. Mater.*, 2004, **17**, 355-358.
235. F. Rodríguez-reinoso, *Carbon*, 1998, **36**, 159-175.
236. X. Peng, D. Cao and J. Zhao, *Sep. Purif. Technol.*, 2009, **68**, 50-60.
237. K. Xia, Q. Gao, S. Song, C. Wu, J. Jiang, J. Hu and L. Gao, *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 116-123.
238. S. Flandrois and B. Simon, *Carbon*, 1999, **37**, 165-180.
239. K.-M. Choi, R. Wakabayashi, T. Tatsumi, T. Yokoi and K. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **359**, 240-247.
240. R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 677-681.
241. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10712-10713.
242. L. A. Solovyov, V. I. Zaikovskii, A. N. Shmakov, O. V. Belousov and R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12198-12202.
243. Y.-S. Chi, H.-P. Lin and C.-Y. Mou, *Appl. Catal. A*, 2005, **284**, 199-206.
244. C.-W. Chiang, A. Wang and C.-Y. Mou, *Catal. Today*, 2006, **117**, 220-227.
245. E. Sacaliuc-Parvulescu, H. Friedrich, R. Palkovits, B. M. Weckhuysen and T. A. Nijhuis, *J. Catal.*, 2008, **259**, 43-53.
246. B. S. Uphade, T. Akita, T. Nakamura and M. Haruta, *J. Catal.*, 2002, **209**, 331-340.
247. Y. Jin, D. Zhuang, N. Yu, H. Zhao, Y. Ding, L. Qin, J. Liu, D. Yin, H. Qiu, Z. Fu and D. Yin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, **126**, 159-165.
248. J. Hu, L. Chen, K. Zhu, A. Suchopar and R. Richards, *Catal. Today*, 2007, **122**, 277-283.
249. P. Wu, P. Bai, Z. Lei, K. P. Loh and X. S. Zhao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **141**, 222-230.
250. H. Kim, P. Kim, J. B. Joo, W. Kim, I. K. Song and J. Yi, *J. Power Sources*, 2006, **157**, 196-200.
251. S. Song, Y. Liang, Z. Li, Y. Wang, R. Fu, D. Wu and P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B*, 2010, **98**, 132-137.
252. X.-F. Guo, Y.-S. Kim and G.-J. Kim, *Catal. Today*, 2010, **150**, 22-27.
253. S. Demirel, P. Kern, M. Lucas and P. Claus, *Catal. Today*, 2007, **122**, 292-300.
254. D. A. Bulushev, I. Yuranov, E. I. Suvorova, P. A. Buffat and L. Kiwi-Minsker, *J. Catal.*, 2004, **224**, 8-17.
255. H. Erikson, G. Jürmann, A. Sarapuu, R. J. Potter and K. Tammeveski, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 7483-7489.
256. S. M. Holmes, P. Foran, E. P. L. Roberts and J. M. Newton, *Chem. Commun.*, 2005, 1912-1913.
257. Y. Cao, J. Cao, M. Zheng, J. Liu and G. Ji, *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**, 792-798.

}

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

<b>I. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS.....</b>	<b>66</b>
I.1. Préparation des silices mésoporeuses.....	66
I.1.1. La silice hexagonale : SBA-15.....	66
I.1.2. Les silices cubiques : MCM-48 et KIT-6.....	67
I.2. Préparation des catalyseurs moules.....	68
I.2.1. Synthèse de Au <sub>x</sub> /SBA-15(TPTAC).....	68
I.2.2. Synthèse de Au <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (MPTMS).....	69
I.2.3. Synthèse de Pt <sub>x</sub> /SBA-15(MPTMS).....	70
I.3. Préparation des répliques carbonées.....	70
I.4. Préparation Au <sub>x</sub> /CMK-3 par dépôt colloïdal.....	71
<b>II. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS.....</b>	<b>72</b>
II.1. Analyse chimique.....	73
II.2. Analyse texturale.....	75
II.3. Diffraction des rayons X.....	78
II.4. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide.....	81
II.5. Microscopie électronique à transmission.....	83
II.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	85
<b>III. TESTS CATALYTIQUES.....</b>	<b>88</b>
III.1. Protocole expérimental.....	88
III.2. Chromatographie liquide à haute performance.....	88
III.3. Chromatographie en phase gazeuse.....	89
III.4. Identification et quantification des produits de la réaction par chromatographie et expression des performances catalytiques.....	89

## I. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS

Deux types de catalyseurs ont été préparés durant cette thèse : les catalyseurs moules, formés d'or supporté sur la silice  $\text{SiO}_2$ , et leurs répliques carbonées correspondantes. Les silices brutes ont tout d'abord été synthétisées pour être ensuite dopées avec les NPs d'or. La réplification de ces catalyseurs a permis d'encapsuler ces NPs, préalablement formées dans les pores de la silice, dans un autre type de réseau : le réseau carboné Au/CMK-n.

### I.1. Préparation des silices mésoporeuses

Pour pouvoir étudier l'effet de la structure des matériaux sur la performance catalytique, nous avons choisi des silices mésoporeuses ayant des structures différentes : la silice SBA-15 à structure hexagonale ( $P6mm$ ) et les silices MCM-48 et KIT-6 à structure cubique ( $Ia_3d$ ). Nous allons détailler dans cette partie les différents composants chimiques utilisés et les protocoles expérimentaux suivis pour la préparation de ces matériaux.

#### I.1.1. La silice hexagonale : SBA-15

La silice mésoporeuse SBA-15 a été préparée en suivant le protocole de Zhao et coll.<sup>1</sup>.

- **Réactifs**

Elle est préparée à partir de tétraéthoxysilane (TEOS 98%, ALDRICH), de copolymère tribloc poly(éthylène glycol)-bloc-poly(propylène glycol)-bloc-poly(éthylène glycol) ( $P_{123}$ ,  $M = 5800$  g/mol, ALDRICH) et d'acide chlorhydrique (HCL, 37%, MERCK).

- **Protocole expérimental**

Les réactifs de notre gel de synthèse sont utilisés dans les rapports molaires suivants : 1 TEOS / 0,017  $P_{123}$  / 14,7 HCl / 175  $\text{H}_2\text{O}$ .

Typiquement, 8 g d'agent structurant  $P_{123}$  sont introduits dans une solution formée de 40 mL d'acide chlorhydrique dilué dans 256 mL d'eau. Le mélange est ensuite chauffé à  $40^\circ\text{C}$  sous agitation pendant 1 h afin de laisser le temps au copolymère de se dissoudre. Après sa solubilisation complète, 18,2 mL de TEOS sont ajoutés au milieu et le gel est agité à  $40^\circ\text{C}$  pendant 20 h puis laissé chauffer à  $130^\circ\text{C}$  sous conditions statiques pendant 24 h en autoclave. Cette dernière étape de vieillissement est nécessaire pour la condensation de la silice dans les murs et la formation des micropores pontants entre les mésopores. Le solide blanc obtenu est

ensuite récupéré par filtration sur Buchner, lavé abondamment avec de l'eau permutée et séché à 100°C. Afin d'éliminer le tensioactif des mésopores de la SBA-15, le solide formé est ensuite calciné à 520°C sous air pendant 12 h.

### **I.1.2. Les silices cubiques : MCM-48 et KIT-6**

Ces deux silices possèdent des systèmes de pores identiques (cubique Ia<sub>3</sub>d) mais avec des diamètres différents. L'étude de ces deux matériaux permettra d'étudier l'influence de la taille des mésopores sur la performance catalytique.

#### **I.1.2.1. Silice MCM-48**

Nous avons suivi le mode opératoire décrit par Schmidt et coll.<sup>2</sup> dans la synthèse de la MCM-48.

- **Réactifs**

Les produits utilisés pour la synthèse sont le tétraéthoxysilane (TEOS 98%, ALDRICH), le chlorure de cétyltriméthylammonium (CTACL, 25% en poids dans l'eau, ALDRICH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH, CHIMIE-PLUS Laboratoires).

- **Protocole expérimental**

Les réactifs de la synthèse de cette silice mésoporeuse sont utilisés dans le rapport molaire : 1 TEOS / 0,5 NaOH / 0,64 CTACL / 62 H<sub>2</sub>O.

23,2 mL du précurseur de la silice (TEOS) sont ajoutés à la solution de NaOH (2,01g de pastilles de NaOH dissoutes dans 51 mL d'eau). Après 5 min d'agitation, 86,2 mL du surfactant CTACL sont versés doucement avant que le gel soit laissé sous agitation pendant 20 min en chauffant à 70°C selon Lysenko et coll.<sup>3</sup>. Ensuite le mélange est vieilli à 100°C pendant 3 jours sous conditions statiques. La poudre blanche récupérée est ensuite filtrée sur Buchner, rincée abondamment avec de l'eau permutée et séchée à 100°C. La calcination de la MCM-48 obtenue est effectuée à 520°C pendant 12 h sous air.

#### **I.1.2.2. Silice KIT-6**

La silice KIT-6 est synthétisée dans des conditions semblables à celles utilisées dans la synthèse de SBA-15. La seule différence est l'ajout de butanol comme co-tensioactif, indispensable à la formation de la structure cubique.



- **Réactifs**

La silice KIT-6 a été préparée à partir des mêmes composants chimiques que la SBA-15. Par contre, nous avons ajouté en plus le butanol (BuOH, 99%, ALDRICH).

- **Protocole expérimental**

Nous avons suivi la procédure de synthèse décrite par Kim et coll.<sup>4</sup> dans les conditions molaires des réactifs : 1 TEOS / 0,017 P<sub>123</sub> / 1,31 BuOH / 195 H<sub>2</sub>O / 1,83 HCl.

8 g du surfactant P<sub>123</sub> ont été solubilisés sous agitation à 35°C dans la solution de HCl (12,7 mL) introduite avec l'eau (289 mL). 9,9 mL du butanol sont ensuite ajoutés au milieu. Après une heure d'agitation toujours à 35°C, 18,4 mL du TEOS sont introduits et le gel est maintenu agité à 35°C pendant 24 h. Ensuite, le vieillissement se fait à 100°C pendant 24 h et le solide blanc obtenu est filtré sur Buchner, lavé avec l'eau permutée et séché à 100°C. Il est ensuite calciné à 520°C pendant 12 h.

## **I.2. Préparation des catalyseurs moules**

Deux types de greffons ont été utilisés pour la fonctionnalisation de la silice : le chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium (TPTAC) et le mercaptopropyl-triméthoxysilane (MPTMS).

### **I.2.1. Synthèse de Au<sub>x</sub>/SBA-15(TPTAC)**

La fonctionnalisation de la silice SBA-15 et l'incorporation de l'or dans ces catalyseurs ont été inspirés des travaux de Yang et coll.<sup>5,6</sup>.

- **Réactifs**

Le greffon utilisé pour la fonctionnalisation de la SBA-15 est le chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium (50% dans l'éthanol, GELEST). Le précurseur d'or est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O, 49,5% min d'au, ALFA AESAR). Le borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub> à 98%) provient de chez ALDRICH ainsi que le toluène.

- **Protocole expérimental**

Dans une première étape, 1 g de SBA-15 est réhydraté dans 120 mL d'eau bouillante pendant 1 h ; la silice est ensuite filtrée et séchée à 200°C pendant 12 h. La deuxième étape consiste à disperser 1 g de SBA-15 réhydratée dans 200 mL de toluène contenant 20 mL (4 et 10 mL

respectivement pour des taux de greffage TPTAC/SiO<sub>2</sub> = 0,45 et 1) de la solution de TPTAC avec un taux de greffage = 2. Le mélange est agité sous azote à température ambiante (environ 20 – 25°C, T°amb) pendant 12 h, puis à reflux pendant 16 h supplémentaires. Le solide blanc est ensuite récupéré par filtration, lavé avec l'eau permutée et l'éthanol et séché à T°amb.

Deux catalyseurs ont été préparés, correspondant à des charges théoriques différentes en or dispersé dans la SBA-15 fonctionnalisée (x = 0,3 et 3 % en poids). Dans l'exemple correspondant à x = 0,3, 63 mL (630 mL pour x = 3) d'une solution aqueuse de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (2,4 x 10<sup>-4</sup> M) sont ajoutés à un gramme de SBA-15(TPTAC). Le mélange est agité une heure à T°amb et un solide jaune clair est ensuite récupéré par filtration et séché à l'air à température ambiante. La réduction des ions Au<sup>3+</sup> est effectuée chimiquement avec 20 mL d'une solution aqueuse à 0,01 M de NaBH<sub>4</sub>. Après 15 min d'agitation du mélange, la poudre rose obtenue est filtrée, lavée avec de l'eau permutée et de l'acétone et séchée à T°amb. Le passage progressif observé de la couleur jaune à la couleur rose prouve la réduction des ions Au<sup>3+</sup> et la formation des nanoparticules d'or. Dans le but d'étudier la réplique de ce moule contenant de l'or ionique (voir chapitre IV – paragraphe II.1.2.), la dernière étape de réduction chimique a été omise dans une instance. Dans ce cas, le solide jaune clair est filtré, lavé avec de l'eau permutée et de l'acétone et séché à T°amb.

### I.2.2. Synthèse de Au<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>(MPTMS)

Dans ces catalyseurs, la méthode de fonctionnalisation et de dépôt de l'or a été adaptée des travaux de Rombi et coll.<sup>7</sup>.

- **Réactifs**

Nous avons utilisé les mêmes composants chimiques que pour Au<sub>x</sub>/SBA-15(TPTAC) en remplaçant le greffon ammonium par un thiol, le mercaptopropyl-triméthoxysilane (MPTMS, ALDRICH). De plus, un réducteur supplémentaire, le citrate de sodium trisodique cristallisé (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, PROLABO), a été utilisé pendant la synthèse.

- **Protocole expérimental**

La fonctionnalisation est effectuée en dispersant 1 g de silice dans 40 mL de toluène contenant 0,27 mL de MPTMS (13,8 x 10<sup>-3</sup> mol) pour un taux de greffage MPTMS/SiO<sub>2</sub> = 0,08. L'ensemble est maintenu sous agitation à 70°C pendant 15 h et la silice fonctionnalisée est ensuite filtrée, lavée à l'acétone et séchée à 80°C. Pour x = 0,3 (charge théorique en or de

0,3% en poids), un gramme de la silice fonctionnalisée est dispersée dans 150 mL d'eau permutée chauffée à 80°C (T°amb dans le cas de la MCM-48). Après 30 min d'agitation, 63 mL d'une solution aqueuse contenant 6 mg de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (pH = 5) sont ajoutés au milieu. On agite encore 30 min puis on ajoute une solution obtenue en dissolvant 108,8 mg de citrate de sodium dans 100 mL d'eau permutée. On laisse le mélange encore 30 min sous agitation et le solide est filtré, lavé et séché à 120°C.

L'étape suivante de réduction d'or a lieu en redispersant un gramme de silice dopée dans 200 mL d'éthanol contenant 5,76 mg de  $\text{NaBH}_4$  et le tout est agité à reflux pendant 24 h (2 h pour la MCM-48). Le solide est alors filtré, lavé et séché à 120°C. Contrairement aux matériaux fonctionnalisés avec l'ammonium (TPTAC), aucun changement de couleur n'est observé et donc le solide blanc récupéré est calciné pendant 6 h à 300°C ou 550°C sous air. Après ce traitement thermique, le solide devient rose avec un degré de coloration qui augmente avec la température. Une série de catalyseurs  $\text{Au}_x/\text{SBA-15}(\text{MPTMS})$  est préparée avec des teneurs en or différentes ( $x = 0,3, 1$  et  $2$ ).

### I.2.3. Synthèse de $\text{Pt}_x/\text{SBA-15}(\text{MPTMS})$

Les mêmes composants chimiques et mode opératoire que ceux de la préparation des moules  $\text{Au}_x/\text{SiO}_2(\text{MPTMS})$  ont été utilisés pour synthétiser le moule  $\text{Pt}_x/\text{SBA-15}(\text{MPTMS})$  sauf que :

- Le précurseur du métal est l'acide chloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%, ALFA AESAR).
- La réduction thermique se fait sous  $\text{H}_2$  à 550°C pendant 2 h (avec une montée en température de 1°C/min).

Un seul moule ayant une charge de Pt de 2% en masse ( $x = 2$ ) a été préparé.

### I.3. Préparation des répliques carbonées

Les carbones ont été obtenus par réplification des silices chargées en or. Les carbones mésoporeux de type CMK-n ont été préparés selon le protocole expérimental de Ryoo et coll.<sup>8</sup>. Les conditions de réplification ont été partiellement optimisées sur les silices brutes (non modifiées).

- **Réactifs**

Pour préparer les carbones mésostructurés, nous avons utilisé le D(+)-sucrose (ACROS ORGANICS) comme précurseur de carbone. Pour éliminer la silice, l'acide fluorhydrique (HF à 40%, MERCK) est utilisé.

- **Protocole expérimental**

Les silices contenant les NPs d'or ont été utilisées comme matériaux moules pour préparer les carbones mésoporeux. Comme nous l'avons déjà signalé, les silices de type Au<sub>x</sub>/SBA-15(TPTAC) ne sont pas préalablement traitées thermiquement et donc les greffons ammonium sont toujours présents dans les mésopores. Comme nous le verrons dans la suite, ceci ne gêne en rien la formation des carbones. D'autre part, la calcination des silices de type Au<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>(MPTMS) avant la réplique contribue à la dégradation des greffons thiol pour atteindre leur disparition complète à 550°C. Les carbones ont été formés en introduisant du sucrose dans les pores de la silice. Typiquement, 5 mL d'une solution de sucrose dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,28 M contenant 1,25 g de sucrose) sont imprégnés dans un gramme de silice à température ambiante. La pâte est chauffée à 160°C sous air pendant 6 h. Le solide noir récupéré a subi ensuite une seconde imprégnation en introduisant cette fois-ci 5 mL d'une solution 0,18 M d'acide contenant 0,8 g de sucrose à température ambiante. Après 6 h de chauffage à 160°C sous air, le solide noir obtenu est broyé avant d'être soumis à un chauffage (1°C/min) à différentes températures (600, 750 et 900°C) sous azote. La température de pyrolyse sélectionnée est maintenue pendant 8 h. Afin d'éliminer la silice, la poudre noire obtenue (composite SiO<sub>2</sub>/C) est immergée dans 80 mL d'une solution à 5% de HF pendant 24 h, filtrée, lavée abondamment avec de l'eau permutée et séchée à l'air à température ambiante pendant 24 h.

Concernant le Pt<sub>x</sub>/CMK-3 préparée à partir de Pt<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS), la même procédure de réplique que pour les silices Au<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>(MPTMS) a été suivie, avec une température de pyrolyse égale à 750°C.

#### **I.4. Préparation Au<sub>x</sub>/CMK-3 par dépôt colloïdal**

Le support (CMK-3) est préparé dans une première étape. Le dépôt de l'or sur ce support est effectué par adsorption d'une suspension colloïdale des NPs d'or préalablement préparée, en suivant un protocole décrit par Lignier et coll.<sup>9</sup>.

- **Synthèse de CMK-3**

Le CMK-3 est obtenu suite à la réplique de la silice pure mésoporeuse (SBA-15). 1,25 g de sucrose sont dissous dans 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,28 M). La solution résultante est introduite dans 1 g de SBA-15 et l'ensemble est chauffé sous air à 100°C pendant 6 h puis à 160°C pendant 6 h. Une deuxième imprégnation est ensuite effectuée en introduisant 5 mL de la solution de sucrose dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,18 M contenant 0,8 g de sucrose). De même, le mélange obtenu est chauffé à 100°C pendant 6 h puis à 160°C pendant 6 h. Le solide noir récupéré est soumis à une pyrolyse à 900°C pendant 8 h. Le composite « SiO<sub>2</sub>/C » est immergé pendant 24 h dans 80 mL d'une solution de HF à 5% afin d'éliminer la silice. Le carbone obtenu est ensuite filtré, lavé avec de l'eau et séché à l'air à température ambiante pendant 24 h.

- **Synthèse du catalyseur Au<sub>x</sub>/CMK-3**

A 200 mL d'une solution aqueuse de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (20 mg/L) de couleur jaune, on ajoute à température ambiante et sous agitation vigoureuse 2,6 mL d'une solution aqueuse de l'alcool polyvinylique (PVA, 80%, ALDRICH, Mw = 9000 - 10000) à 5,015 g/L. Après 10 min d'agitation, 5 mL d'une solution aqueuse de l'agent réducteur NaBH<sub>4</sub> (0,1 mol/L) sont versés dans le mélange en donnant une couleur marron-rouge caractéristique de la formation des NPs d'or colloïdales. 4 h après l'introduction d'un gramme du support (CMK-3), une décoloration de la solution a lieu indiquant le dépôt des NPs d'or à sa surface. Le solide obtenu est récupéré par filtration sous vide, lavé à l'eau distillée et séché à 90°C pendant 24 h. A cause de la sensibilité des colloïdes d'or vis-à-vis de la lumière, toutes ces étapes sont effectuées à l'abri de la lumière.

## II. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

L'arrangement de nos matériaux à l'échelle du nanomètre, la taille de leurs pores, l'épaisseur de leurs murs et autres propriétés physico-chimiques ont été caractérisés par différentes techniques. Ainsi, la composition chimique, l'état d'oxydation de l'or et la taille et la forme des NPs d'or ont été déterminés dans le cadre de ce travail. De plus, l'évolution de la composition réactionnelle au cours des tests catalytiques a été suivie et donc la performance catalytique de nos catalyseurs évaluée. Nous allons résumer dans ce chapitre les équipements, les principes et les principales applications des différents outils de caractérisation utilisés pendant cette thèse.

## II.1. Analyse chimique

Les analyses chimiques ont été effectuées pour doser la quantité d'or présente dans nos catalyseurs moules et leurs répliques carbonées. La teneur en or a été déterminée par spectroscopie d'émission atomique couplée à un plasma inductif « ICP-AES ». Celle-ci est considérée comme une technique d'analyse quantitative et qualitative destructive.

Elle est basée sur la réalisation des trois parties qui correspondent aux fonctions suivantes : l'excitation, la séparation des rayonnements émis et l'étude du spectre résultant afin de pouvoir estimer la concentration de l'élément cherché (qui est l'or dans notre cas).

Les catalyseurs solides à analyser (masse de 20 mg environ pour les carbones et 60 mg pour les silices) sont préalablement dissous par attaque acide (dans « HCl + HNO<sub>3</sub> + HF » pour les catalyseurs Au<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> et « HCl + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » pour les catalyseurs Au<sub>x</sub>/CMK-3). Le catalyseur utilisé pour la réaction catalytique étant hydraté (car stocké à l'air ambiant), c'est bien la quantité d'or en présence d'eau qu'il nous faut mesurer.

Ainsi, le principe de cette méthode d'analyse consiste à fournir à l'atome, via le plasma, un apport énergétique extérieur sous forme thermique. En effet, si l'énergie est suffisante, les électrons passent d'un niveau énergétique à un autre supérieur et le retour à l'état stable aboutit à l'émission d'un rayonnement caractéristique de la transition (équation II.1.1) :

$$\gamma = \frac{E_h - E_b}{h} \quad (\text{équation II.1.1})$$

Avec :

$\gamma$  : fréquence du rayonnement émis (hertz),

$E_h$  : niveau d'énergie excité,

$E_b$  : niveau d'énergie moins excité,

$h$  : constante de Planck ( $6,62 \times 10^{-34}$  J.s).

La concentration de l'élément dans un échantillon est donc calculée par la mesure de l'intensité lumineuse émise en appliquant l'équation de Lomakin qui lie l'intensité d'une raie au nombre d'atomes qui l'ont produite (équation II.1.2) :

$$I = kN^m \quad (\text{équation II.1.2})$$

Avec :

I : intensité de la raie,

N : nombre d'atomes émetteurs,

k et m : constantes liées à la raie, l'optique et l'excitation.

L'ensemble des spectres des raies émises qui est intrinsèque à chaque élément et donc caractéristique de l'élément permet ainsi de l'analyser. Ci-dessous, la figure 1 pourrait résumer les différentes étapes que les échantillons ont subies pendant l'analyse « ICP-AES » :

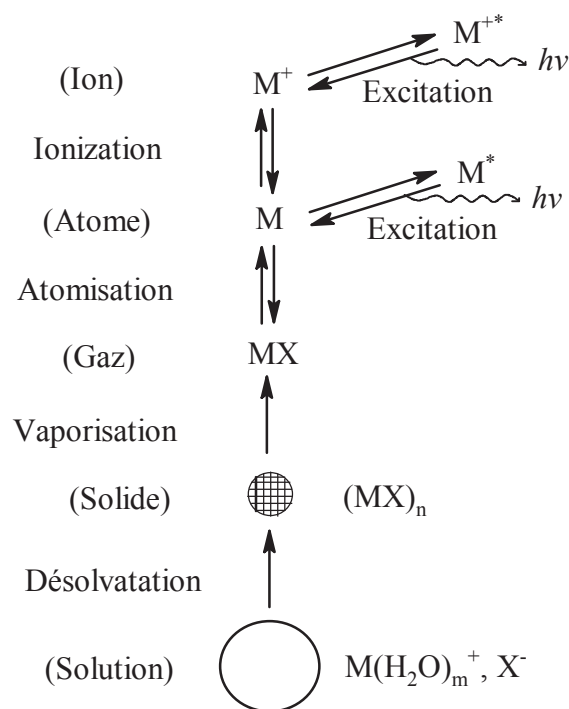


Figure 1: Les différentes étapes du processus d'excitation d'un échantillon analysé par ICP-AES.

Les analyses chimiques de nos échantillons ont été effectuées à l'IRCELYON sur un spectromètre Activa de HORIBA Jobin Yvon. Il permet d'analyser les éléments chimiques qui émettent des rayonnements ayant une longueur d'onde comprise entre 160 et 800 nm (pour l'or, les valeurs sont comprises entre 242,8 et 267,6 nm). La détection des photons s'effectue grâce à une caméra CDD (Charge-Coupled Device) de type mégapixels (2048\*512 pixels) conçue spécifiquement pour des applications de spectrométrie.

## II.2. Analyse texturale

L'analyse texturale d'un matériau consiste à mesurer différentes grandeurs comme la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$ ), le volume poreux spécifique ( $V_p$ ,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ), la forme et la taille moyenne des pores, la distribution poreuse, etc...

L'analyse texturale de nos échantillons, qui est basée sur l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à basse température (77 K), a été réalisée à l'IRCELYON sur un appareil Micromeritics de type ASAP 2010. Avant toute analyse, nos matériaux sont dégazés sous vide à une température déterminée pendant une durée précise (tableau 1).

**Tableau 1: Température et temps de désorption des matériaux avant leur analyse en isotherme d'adsorption/désorption d'azote.**

Matériau	Température (°C)	Temps de désorption (h)
MCM-48	350	5
SBA-15	350	6
KIT-6	350	5
CMK-1	120	15
CMK-3	150	18
CMK-8	160	6

Ce chauffage des matériaux sous vide avant l'isotherme est nécessaire pour dégager les composés adsorbés à leur surface ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ...) et donc pouvoir estimer ultérieurement les caractéristiques réelles de leur porosité. Typiquement, 50 mg de catalyseur sont placés dans une cellule qui est ensuite plongée dans l'azote liquide lorsque l'analyse commence.

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote est une adsorption physique ou une physisorption dans laquelle des forces de type Van der Waals sont créées entre le solide (l'adsorbant : le matériau) et le gaz (l'adsorbat : l'azote). Dans ce cas, l'énergie d'adsorption  $E_a$  entre l'adsorbant et la molécule adsorbée est proche de l'énergie de liquéfaction  $E_l$  de la phase gaz.

Les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la pression  $P$  d'équilibre au-dessus du solide. En augmentant graduellement la pression, les pores les plus petits se remplissent en premier, puis le gaz se condense dans des pores de tailles croissantes jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante



$P_0$  pour laquelle tous les volumes poreux sont saturés de liquide. Inversement, en mesurant à partir de  $P_0$  les quantités de gaz qui restent adsorbées pour des pressions relatives décroissantes, on obtient l'isotherme de désorption. L'isotherme de désorption est rarement superposable à celle d'adsorption à cause du phénomène d'hystérésis. Ce dernier constitue une information très importante sur la mésoporosité.

La forme des isothermes et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme des pores. Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry 1984), six types d'isotherme d'adsorption ont été répertoriés<sup>10</sup> et sont représentés dans la figure 2 ci-dessous :

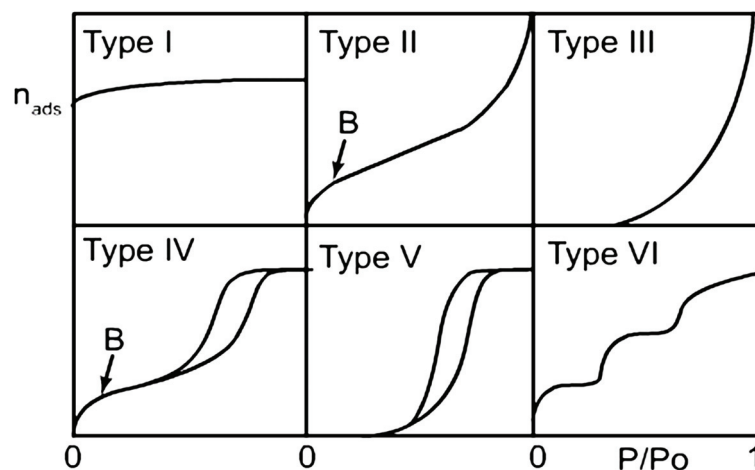


Figure 2: Isothermes de physiorption de gaz selon la classification IUPAC<sup>10</sup>.

Comme nous travaillons sur des matériaux mésoporeux, nous nous sommes intéressés à l'isotherme de type IV qui est caractéristique des solides présentant des mésopores ( $2 \text{ nm} < \text{taille des pores} < 50 \text{ nm}$ ). Celle-ci présente une boucle d'hystérésis caractéristique du phénomène de condensation capillaire. Lors de cette condensation, l'espace poreux résiduel, qui restait après l'adsorption multicouche, se remplit pour aboutir à la formation des ménisques entre cette phase condensée et l'autre gazeuse.

De même, les boucles d'hystérésis correspondant aux systèmes mésoporeux ont été classées suivant leur forme en quatre catégories (fig. 3). En résumé, la boucle H1 est obtenue pour des particules sphériques de taille uniforme. La boucle H2 a lieu quand la distribution des pores et des tailles des particules est moins bien définie. Les boucles H3 et H4 sont obtenues avec des pores en fente ou des particules plates<sup>10</sup>.

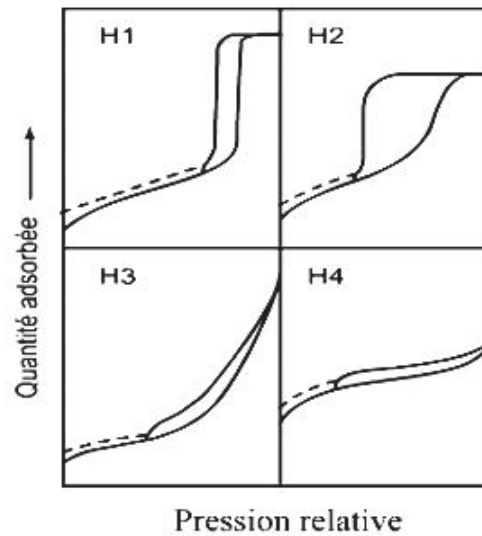


Figure 3: Classification IUPAC des boucles d'hystérésis<sup>10</sup>.

D'un point de vue mathématique, le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller)<sup>11</sup> est appliqué pour déterminer la surface spécifique de nos échantillons mésoporeux. La surface ( $S_{BET}$ ) est calculée en se basant sur l'expression (équation II.2.1) linéarisée dans le domaine de la monocouche ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ) :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{équation II.2.1})$$

Le tracé de  $P/V(P_0 - P)$  ( $V$  : volume de gaz adsorbé) en fonction de  $P/P_0$  permet d'accéder à  $V_m$  (volume de la monocouche d'adsorbat) et  $C$  (constante) à partir de la pente  $1/V_m C$  et de l'ordonnée à l'origine  $C - 1/V_m C$  puis à la  $S_{BET}$ . Dans le cas de l'azote, la formule de  $S_{BET}$  est exprimée par (équation II.2.2) :

$$S_{BET} (m^2 / g) = 4,35 V_m (cm^3 / g) \quad (\text{équation II.2.2})$$

Concernant la répartition des tailles de pores de nos matériaux, elle est déterminée par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda)<sup>12</sup> appliquée à la branche de désorption de l'isotherme. Celle-ci est basée sur l'équation de Kelvin (équation II.2.3) en prenant en compte le fait qu'après évaporation du liquide condensé, il reste sur les parois du pore un film adsorbé

multicouche d'épaisseur  $t$ . Le rayon du pore  $r_p$  est donc donné par la relation (équation II.2.4) :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{f\gamma V \cos \theta}{RT r_k} \quad (\text{équation II.2.3})$$

$$r_p = r_k + t \quad (\text{équation II.2.4})$$

Avec :

$\gamma$  : tension superficielle de l'adsorbat à la température  $T$ ,

$r_k$  : rayon du ménisque à l'intérieur du pore,

$R$  : constante des gaz parfaits,

$\theta$  : angle de contact (pris égale à zéro),

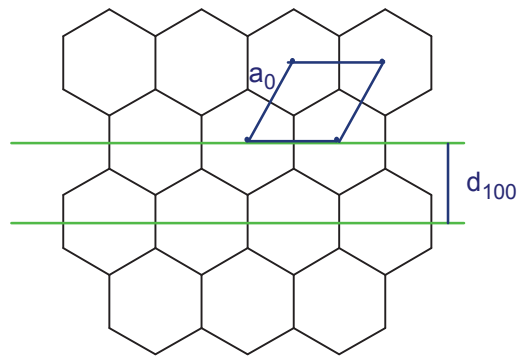
$V$  : volume molaire du liquide (condensat),

$f$  : facteur de forme (dépend de la forme du ménisque).

Les valeurs utilisées dans cette thèse sont des valeurs calculées automatiquement par l'appareil Micromeritics pendant l'analyse.

### II.3. Diffraction des rayons X

Les paramètres structuraux de nos matériaux, l'identification des phases, ainsi que l'estimation de la taille des cristallites d'or ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX). Cette dernière est une méthode d'analyse structurale non destructive de l'échantillon et applicable à des matériaux ordonnés à grande distance (fig. 4). Elle consiste à envoyer des photons électromagnétiques (rayons X) qui vont réagir avec les plans interréticulaires formés par les atomes du solide cristallisé ou par les centres des pores du matériau ordonné. L'interaction aboutit à un changement de propagation des rayonnements tout en conservant leur longueur d'onde. Pour cela, le phénomène de diffraction des rayons X est considéré comme une diffusion élastique dans lequel le photon garde son énergie.

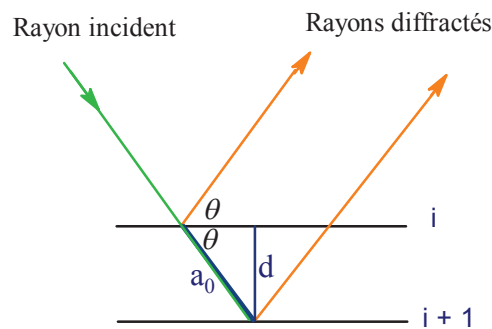


**Figure 4: Arrangement des pores et des plans interréticulaires (100) pour un matériau à symétrie hexagonale.**

Les ondes diffusées par les plans successifs ( $i$  et  $i + 1$ ) s'additionnent en phase et produisent une diffraction intense si elles sont décalées d'un nombre entier  $n$  de longueur d'onde  $\lambda$ . Cette condition est appelée condition de Bragg (équation II.3.1). Des pics de diffraction, attribués aux différentes familles des plans interréticulaires  $hkl$ , sont donc obtenus.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{équation II.3.1})$$

$\theta$  est la moitié de l'angle de déviation du faisceau de rayon X, appelé angle de Bragg et  $d$  est la distance interréticulaire des deux plans successifs (fig. 5).



**Figure 5: Diffusion des rayons X sur des plans interréticulaires d'une structure cristalline ou d'un matériau ordonné à longue distance.**

Les matériaux mésoporeux que nous avons préparés ne sont pas cristallisés car ils sont formés de silice amorphe, mais ils possèdent néanmoins un ordre à longue distance dû à la périodicité des canaux. L'analyse DRX aux grands angles ( $2\theta > 10^\circ$ ) ne donne donc aucune information (signal large entre  $2\theta$  et  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) caractéristique de la silice amorphe). En revanche, des raies de diffraction apparaissent aux petits angles ( $2\theta$  compris entre  $0,5^\circ$  et  $8^\circ$ ), typiques de

distances de plusieurs nanomètres. Ces raies caractérisent les différents plans de symétrie du réseau poreux et le diffractogramme obtenu est donc caractéristique d'une structure donnée. Quant aux cristallites d'or (PDF - ICDD N° 00-004-0784) et de platine (PDF - ICDD N° 00-004-0802), les mesures sont prises aux grands angles ( $2\theta > 30^\circ$ )<sup>13</sup>.

A partir de cette formule,  $d$  peut être calculée, ce qui conduit au paramètre de maille  $a_0$  (distance entre les centres des pores). Par exemple, les formules ci-dessous donnent le paramètre de maille pour un arrangement hexagonal (groupe de symétrie  $P6mm$  de la SBA-15, CMK-3) (équation II.3.2) et un arrangement cubique (groupe de symétrie  $Ia_3d$  de la KIT-6, MCM-48 et CMK-8 et de symétrie  $I4_132$  de la CMK-1) (équation II.3.3) :

$$a_0 = d_{100} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (\text{équation II.3.2})$$

$$a_0 = d_{hkl} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (\text{équation II.3.3})$$

Ces résultats de DRX, combinés avec ceux de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote, permettent d'estimer l'épaisseur de murs de la silice amorphe (équations II.3.4 et II.3.5) :

- Pour un matériau hexagonal ( $P6mm$ ) :  $e = a_0 - d_p(BJH)$  (équation II.3.4)

- Pour un matériau cubique ( $Ia_3d$ ) :  $e = \frac{a_0}{2} - d_p(BJH)$  (équation II.3.5)

A partir de DRX, la taille de cristallites d'or (ou de platine) supportées peut aussi être déterminée, soit par la méthode de Debye-Scherrer (équation II.3.6), soit par la méthode de Rietveld. La première relie la largeur des pics de diffraction à la taille moyenne des particules d'or. En effet, moins les particules sont grosses, plus le pic est large.

$$d_{Au} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (\text{équation II.3.6})$$

Avec :

$d_{Au}$  : diamètre moyen des cristallites d'or dans la direction perpendiculaire aux plans  $hkl$ , exprimé en Å,

$K$  : constante de Scherrer (facteur de forme), considérée égale à 1 lorsque la largeur mesurée est la largeur intégrale ou 0,9 si on utilise la largeur à mi-hauteur du pic  $hkl$ ,

$\lambda$  : longueur d'onde des Rayons X (pris égale à 1,54 Å pour la raie  $K\alpha$  du cuivre)

$\beta$  : largeur du pic de diffraction  $hkl$ , exprimée en radian,

$\theta$  : angle de Bragg, exprimé en radian.

Lorsque la taille des NPs et la teneur métallique diminuent, les raies de diffraction s'élargissent à un point où elles peuvent se mélanger à d'autres et l'application de la méthode de Debye-Scherrer devient difficile. Dans ce cas, la méthode de Rietveld sera préférée pour estimer la taille des cristallites. Celle-ci consiste à simuler le diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique puis de l'ajuster de façon à simuler le mieux possible les données expérimentales. L'ajustement, fait par la méthode des moindres carrés, est lié à plusieurs paramètres structuraux, texturaux et expérimentaux (voir annexe I).

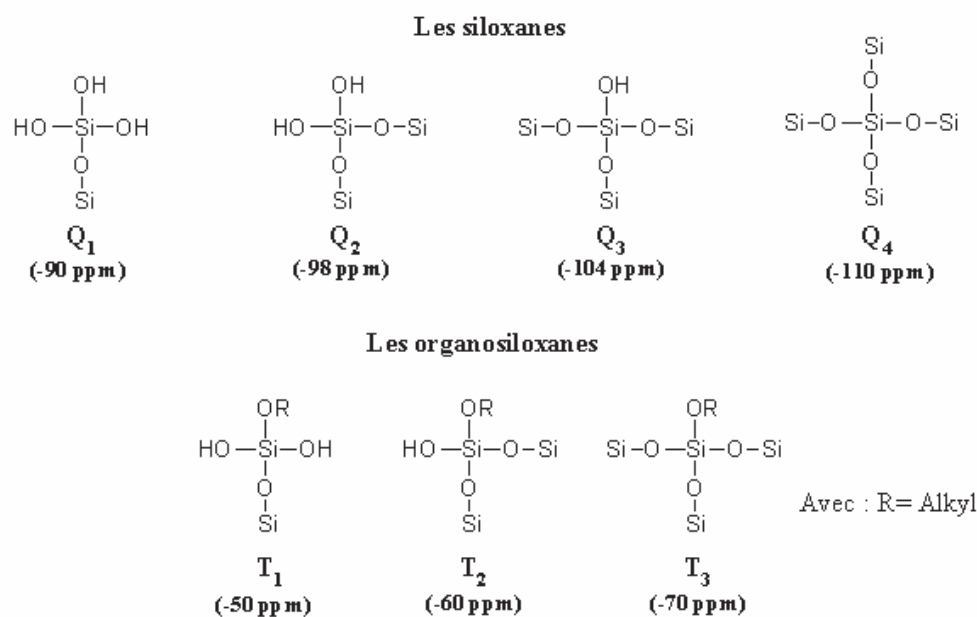
Les différents catalyseurs ont été analysés par DRX à l'IRCELYON. Le laboratoire est équipé de deux diffractomètres :

- Brucker (Siemens) D-5005 équipé d'un goniomètre de poudre automatique vertical. Les radiations sont émises grâce à une anticathode de cuivre  $Cu K_{\alpha (1+2)}$  sous une tension de 50 kV et un courant de 35 mA. Les diffractogrammes aux bas angles ( $2\theta$ ) sont enregistrés entre  $0,5^\circ$  et  $8^\circ$  et ceux aux grands angles sont analysés entre  $4^\circ$  et  $70^\circ$  avec des pas de  $0,02^\circ$  et un comptage d'une seconde par pas.
- Versatile Panalytical X'Pert Pro MPD Thêta-thêta avec un monochromateur (en graphite placé sur le faisceau diffracté devant le détecteur) et un porte-échantillon Anton Paar XRK 900°C. Ce diffractomètre permet la détermination de la taille moyenne des cristallites (NPs métalliques) en température et atmosphère contrôlées, c'est-à-dire une analyse « in situ ».

#### II.4. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Pour effectuer la caractérisation structurale de nos matériaux et identifier la nature du lien entre les greffons et la surface de la silice, nous avons utilisé la résonance magnétique nucléaire du silicium-29 (RMN- $^{29}Si$ ).

L'enregistrement des spectres se fait sous rotation à l'angle magique en utilisant une séquence de polarisation croisée  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP/MAS (Cross Polarization Magic Angle Spinning). Cette séquence consiste à transférer l'aimantation des protons sur le silicium, puis à enregistrer le spectre du silicium. Le signal obtenu dépend de la durée du transfert d'aimantation (temps de contact) et de la distance entre la source de protons et les noyaux  $^{29}\text{Si}$ . Il faut bien noter que le temps de contact joue un rôle primordial dans la discrimination des atomes qui portent les hydroxyles. Un des avantages de la séquence CP/MAS est d'augmenter le rapport signal sur bruit par un facteur 5 (le gain est égal au quotient des rapports gyromagnétiques entre  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$ , soit environ 5). Par contre, elle n'est pas quantitative car l'intensité dépend du temps de contact et de la proximité des protons. La RMN permet de mettre en évidence les différents types de silicium présents à la surface de la silice (siloxane ou organosiloxane) et, par la suite, de s'assurer de la réaction entre les greffons organiques (TPTAC ou MPTMS) et les silanols de surface. La figure 6 représente la nomenclature et le déplacement chimique des principaux signaux du spectre RMN.



**Figure 6: Nomenclature et déplacement chimique des espèces de Si caractérisées par RMN solide du silicium-29 - siloxanes et organosiloxanes.**

Les spectres RMN ont été obtenus sur un spectromètre DSX 400 (Bruker) équipé d'une sonde MAS 4 mm et localisé à l'IRCELYON. Les expériences de polarisation croisée  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  sont effectuées à 10 kHz avec un temps de contact de 5 ms et un délai de 10 s entre chaque scan.

Les déplacements chimiques du silicium-29 sont référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS ;  $\delta = 0$ ).

### II.5. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation physico-chimique des catalyseurs à l'échelle atomique. La structure de nos matériaux mésoporeux et leur morphologie (y compris l'arrangement de leurs canaux et leurs pores) peuvent être visualisées par cette technique. La répartition des NPs d'or supportées dans les canaux des silices et de leurs répliques carbonées, leur distribution en taille, leur taille moyenne, ainsi que leur forme et leur concentration sur le support ont été analysés par la microscopie.

Le principe de cette technique est basé sur l'envoi d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon à analyser. Ainsi, par l'utilisation de lentilles électromagnétiques, une partie plus ou moins grande de ces électrons peut être recombinaée pour former une image. Cette dernière dépend fortement des interactions électron-matière dont l'ampleur détermine plusieurs caractéristiques de la MET : la tension suffisamment élevée d'accélération des électrons (100 à 300 keV), l'opération dans un vide poussé ainsi que l'épaisseur de l'échantillon qui doit être très petite (inférieure à 100 nm). Ce dernier caractère agit fortement sur la résolution et le contraste de l'image résultante. Pour cela, il est nécessaire de travailler sur des échantillons minces afin que la quantité d'électrons transmis soit grande et que l'image soit de bonne qualité. Il faut bien signaler que la MET présente l'avantage d'analyser l'échantillon à la fois dans l'espace réel en mode image et dans l'espace réciproque en mode diffraction.

Du point de vue de l'appareillage, le microscope électronique à transmission pouvant atteindre des grossissements de  $10^3$  à  $10^6$ , il est formé essentiellement d'une optique d'éclairage (canon à électrons et lentille condensateur) et d'une série de lentilles permettant, en contrôlant la focalisation du faisceau d'électrons, la formation de l'image (lentilles objectif et de projection). La figure 7 schématise l'optique simplifiée d'un microscope électronique à transmission.



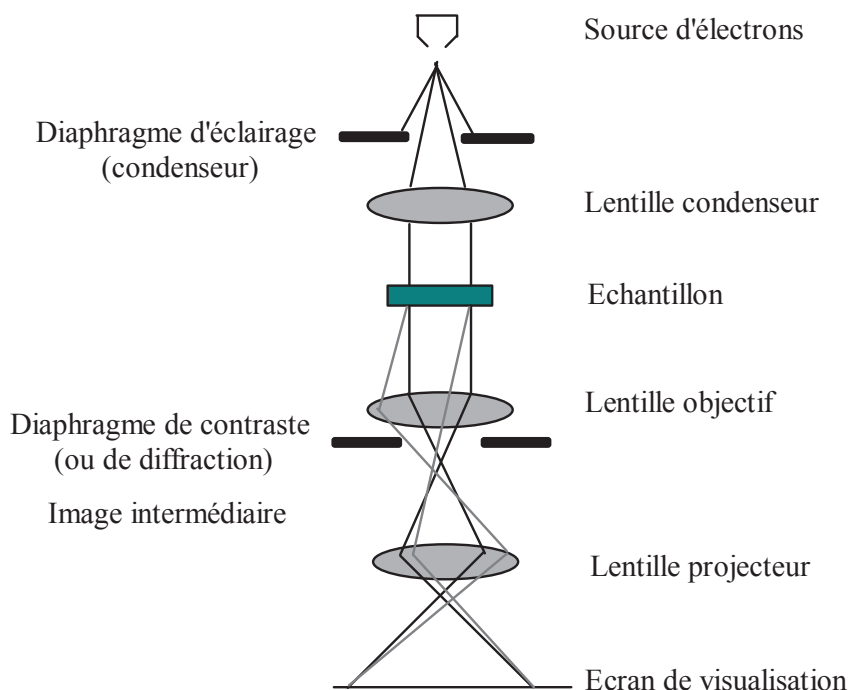


Figure 7: Optique simplifiée d'un microscope électronique à transmission.

Nos catalyseurs ont été analysés par un microscope électronique à transmission de marque JEOL 2010 localisé à l'IRCELYON. Celui-ci est équipé d'une source d'électrons de type cathode LaB6 avec une tension d'accélération de 200 kV. Il est équipé d'une caméra CDD pour prendre les photographies et d'un analyseur EDX Link ISIS d'Oxford Instrument pour le dosage chimique des éléments présents (Energy Dispersive X-ray analysis). Sa résolution spatiale est de 0,19 nm entre points et la limite de détection des NPs d'or sur les supports est de 0,7 nm.

Avant leur introduction dans le microscope, nos catalyseurs ont été soumis à deux modes de préparation : soit par dispersion dans l'éthanol, soit par coupe à l'ultramicrotome :

- La première méthode est appliquée aux catalyseurs  $Au_x/CMK-n$ . Ceux-ci ont été broyés et dispersés dans l'éthanol grâce aux ultrasons. Ensuite, une gouttelette du mélange est déposée sur la face en carbone de la grille de microscopie (formée d'une face en cuivre et une autre en carbone) à l'aide d'une micropipette. La grille est ensuite séchée à l'air pendant quelques minutes.
- Pour bien vérifier la localisation des NPs d'or à l'intérieur des canaux de la silice et non pas uniquement sur la surface externe du matériau, la méthode en coupe est

effectuée pour préparer les silices dopées. Cette méthode consiste à enrober le catalyseur dans une résine époxy « EPON ». Après polymérisation à l'étuve de cette dernière (60°C), le bloc catalyseur/résine obtenu est découpé (par un Ultramicrotome de marque Leica Ultracut UCT) en sections très fines dont la couleur dépend de l'épaisseur (normalement > 5 nm). L'échantillon est alors prêt pour être analysé par le microscope.

Le diamètre moyen des NPs d'or, leur distribution en taille et l'homogénéité de leur dispersion ont été estimés à partir des clichés MET en utilisant le logiciel de traitement d'images « Image J »<sup>14</sup>, avec un comptage minimal de 200 particules à partir de plusieurs clichés. La dispersion de l'or dans ces matériaux est calculée à partir de ces données en supposant une géométrie cuboctaédrique des nanoparticules d'or sur la base des modèles mathématiques établis par Van Hardeveld et coll.<sup>15</sup>.

## II.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) permet essentiellement d'identifier les espèces atomiques dans les premières couches superficielles du matériau, de doser les concentrations relatives de leurs différents constituants et de pouvoir préciser la nature des liaisons entre ces éléments ainsi que leurs degrés d'oxydation.

Le principe, illustré sur la figure 8, consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de photons X d'énergie  $h\gamma$ . Sous l'effet de cet impact, une émission d'électrons des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments a lieu. Ainsi, tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison ( $E_l$ ) inférieure à  $h\gamma$  peut être éjecté. Cette énergie de liaison est directement reliée à l'énergie cinétique ( $E_c$ ) mesurée, par la simple relation de conservation de l'énergie (équation II.6.1) :

$$E_l = h\gamma + E_c \text{ (équation II.6.1)}$$

Seuls les photoélectrons générés près de la surface, typiquement à des profondeurs inférieures à 10 nm, seront émis hors du solide et analysés, ce qui fait de l'XPS une technique d'analyse spécifique de la surface. Le signal obtenu est donc représentatif des premières couches

atomiques (2 - 10 nm). Connaissant  $h\nu$  et mesurant  $E_c$ , nous pouvons facilement représenter le spectre en  $E_1$  calculée qui est caractéristique d'un atome donné et donc identifier la nature chimique de l'élément correspondant. Il est important de signaler que tous les éléments chimiques peuvent être détectés à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène.

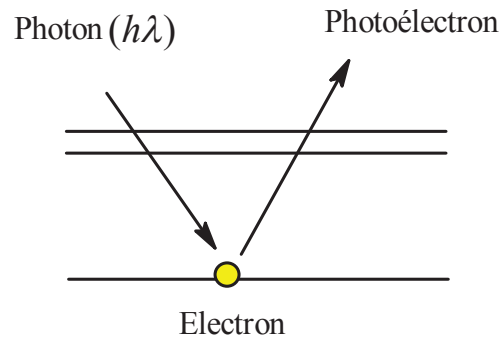


Figure 8: Processus d'excitation d'un niveau électronique dans l'analyse XPS.

De plus, l'intensité de photoélectrons émise  $I_A$  (aire du pic) permet de remonter à la concentration d'un élément A présent dans le composé. Celle-ci décroît exponentiellement avec la profondeur de l'atome excité et est liée à sa concentration  $N_A$  et à sa section efficace de photo-ionisation  $\sigma_A$  selon la relation (II.6.2) :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot \lambda_B \cdot T_B}{I_B \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A \cdot T_A} \quad (\text{équation II.6.2})$$

Avec :

$\sigma$  : section efficace de photo-ionisation,

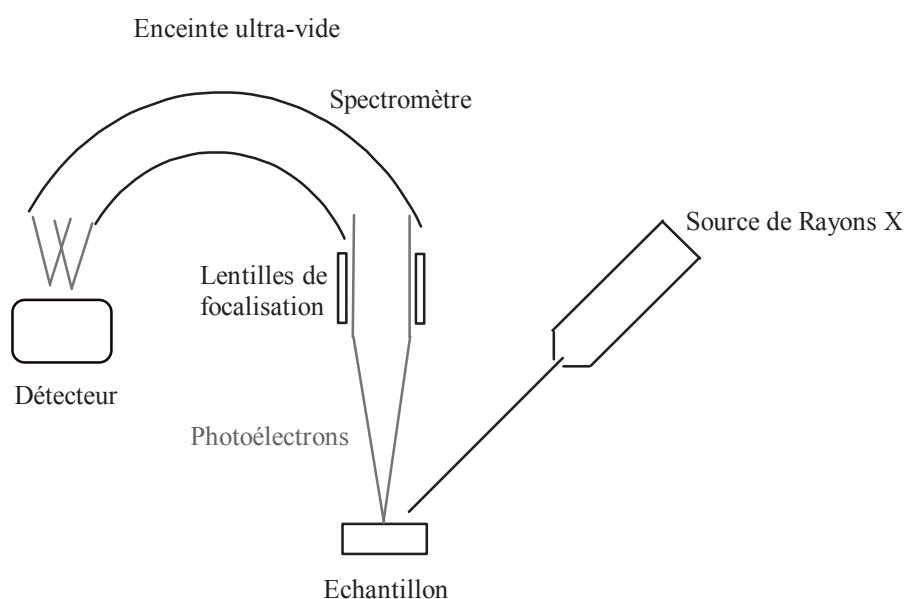
$\lambda$  : libre parcours moyen des électrons, fonction de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau,

T : fonction de transmission du spectromètre.

La troisième application de cette technique est la détermination de déplacements chimiques qui correspondent aux variations des énergies de liaison des niveaux de cœur de l'atome. Ce déplacement chimique permet par la suite d'accéder à l'état électronique de l'atome, la nature des liaisons chimiques qu'il effectue ainsi que son degré d'oxydation. Il peut aller de quelques dixièmes d'électronvolt à quelques électronvolts.

Concernant l'appareillage, l'appareil XPS, illustré dans la figure 9, est composé essentiellement de trois parties :

- 1- une chambre d'introduction et de préparation de l'échantillon avant l'analyse,
- 2- une chambre d'analyse équipée d'une source de rayons X et d'un analyseur en énergie de photoélectrons,
- 3- un système informatique.



**Figure 9: Schéma d'appareillage XPS.**

Nos échantillons ont été analysés à l'IRCELYON sur un spectromètre Axis Ultra DLD (avec un détecteur de marque Delay Line Detector) de Kratos Analytical. Il est équipé d'un porte-échantillon en indium et d'un analyseur hémisphérique avec une résolution de 0,7 eV pour une énergie de passage de 40 eV. La radiation monochromatique utilisée est la raie  $K\alpha$  de l'aluminium pour laquelle l'énergie d'analyse vaut 1486,6 eV avec une puissance de 150 W. Ainsi, tous les échantillons ont été préalablement neutralisés et la fente d'analyse utilisée est de  $(700 \times 300) \mu\text{m}^2$ . L'analyse est effectuée à température ambiante et sous ultra-vide ( $P < 10^{-9}$  mbar) pour limiter l'adsorption des polluants ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\dots$ ) et ne pas gêner le fonctionnement de la source de radiation et de l'analyseur.

Afin de corriger l'effet de charge, les valeurs d'énergie de liaison obtenues sont référencées soit par rapport à l'énergie de liaison de Si 2p (103,4 eV) soit à l'énergie de liaison de C 1s (284,6 eV).

### III. TESTS CATALYTIQUES

Les performances de chacun des catalyseurs préparés (moules et répliques) ont été systématiquement testées dans des réactions d'oxydation aérobie des alcènes lourds. Deux types d'alcènes ont été sélectionnés :

- Le cyclohexène,
- Le *trans*-stilbène.

Les réactions sont réalisées en phase liquide avec des compositions molaires et des conditions opératoires déjà optimisées par notre équipe<sup>9, 16, 17</sup>.

#### III.1. Protocole expérimental

Les tests catalytiques ont été réalisés dans des ballons chauffés à 70 ou 80°C (respectivement dans le cas de cyclohexène et de *trans*-stilbène) et surmontés d'un réfrigérant. Typiquement, 1 mmol du réactif (cyclohexène 99%, ALDRICH ou *trans*-stilbène 97%, AVOCADO) est dispersé dans 20 mL du solvant (méthylcyclohexane, 99%, ALDRICH). Ensuite, 0,05 mmol de l'initiateur radicalaire (9,1 µl de 5 - 6 M TBHP dans le décane, ALDRICH pour l'oxydation du cyclohexène<sup>18</sup>, 7 µl d'une solution de 70% d'hydroperoxyde de ter-butyl dans l'eau, *t*BuOOH, ALFA AESAR pour l'oxydation du *trans*-stilbène) et 0,002 mmol d'or supporté (sur la silice ou sur le carbone) sont introduits. La réaction d'oxydation résultante est effectuée sous agitation à 900 rpm à l'air à pression atmosphérique.

Des prélèvements de 0,15 mL de mélange ont été réalisés périodiquement afin de suivre l'évolution de la réaction. Pour cela, les échantillons sont analysés soit par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) soit par chromatographie en phase gaz (GC).

#### III.2. Chromatographie liquide à haute performance

Le principe de cette technique consiste à injecter l'échantillon à analyser dans une colonne remplie d'une phase stationnaire ayant une fine granulométrie. Selon l'affinité de chaque composé du mélange à cette phase, les produits commencent à être élués de la colonne par l'intermédiaire d'un solvant constituant la phase mobile. Ainsi, le terme affinité désigne la comptabilité de l'hydrophobicité entre la colonne et les molécules à séparer. Plus celles-ci ont d'affinité avec la phase stationnaire, plus elles mettront de temps à sortir de la colonne. Le

temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur correspond au temps de rétention.

Notre HPLC est de marque Perkin-Elmer Series 200. Elle est équipée d'une colonne de type Spheri-5 RP-18 (220 mm x 4,6 mm x 3  $\mu$ m) et d'un détecteur UV qui mesure l'absorbance du liquide qui sort de la colonne à une longueur d'onde égale à 250 nm. La phase mobile est constituée d'un mélange de deux solvants miscibles (acétonitrile/eau) dont la composition varie au cours de l'analyse (mode d'élution graduée).

### III.3. Chromatographie en phase gazeuse

Cette technique s'applique à des échantillons gazeux ou bien liquides susceptibles d'être vaporisés sans décomposition.

Elle est basée sur le même principe de séparation que l'HPLC excepté que la phase mobile est un gaz et que les composés à analyser sont sous forme volatile. L'échantillon est introduit en tête de la colonne par une microseringue pour se retrouver dans une chambre en amont de celle-ci, appelée injecteur. L'injecteur est traversé par un gaz porteur (phase mobile) et porté à une température suffisante pour volatiliser tous les composés du mélange. Une fois rendus volatils, les composés vont être emportés par le gaz vecteur à travers la colonne et se séparer les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire.

Notre GC est de marque Shimadzu GC-2014. Elle est équipée d'une colonne Equity TMS (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) attachée à un détecteur FID. Comme phase mobile, le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

### III.4. Identification et quantification des produits de la réaction par chromatographie et expression des performances catalytiques

Les composés du mélange réactionnel de l'oxydation du *trans*-stilbène ont été identifiés et quantifiés à différents moments de la réaction, soit par HPLC, soit par GC (pour l'analyse des produits d'oxydation du solvant méthylcyclohexane notamment). Les produits issus de la réaction d'oxydation du cyclohexène ont été analysés par GC.

Dans les 2 cas, un étalonnage des chromatographies est effectué afin de déterminer les temps de rétention et les coefficients de réponse de chacun des produits et réactifs qui permet de relier les aires des pics observés aux concentrations correspondantes (étalonnage externe). Les

quantités de réactif converti et de produits formés peuvent alors être calculées et les performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité) de nos matériaux évaluées. Elles sont définies comme suit :

- La conversion du réactif à l'instant t ( $X_t$ ) est le rapport entre la quantité de réactif convertie à l'instant t ( $n_t$ ) et la quantité de réactif initialement introduite ( $n_0$ ) (équation III.4.1) :

$$X_t(\%) = \frac{n_t(\text{réactif})}{n_0} \times 100 \quad (\text{équation III.4.1})$$

- Le rendement en un produit de la réaction ( $R_t$ ) est défini par le rapport entre la quantité de ce produit formé à un instant t et la quantité initiale de réactif, d'après l'équation ci-dessous (équation III.4.2) :

$$R_t(\%) = \frac{n_t(\text{produit})}{n_0} \times 100 \quad (\text{équation III.4.2})$$

- La sélectivité ( $S_t$ ) d'un catalyseur vis-à-vis d'un produit formé est définie par le rapport entre le rendement de ce produit à un instant t de la réaction et la conversion du réactif calculée à t (équation III.4.3) :

$$S_t(\%) = \frac{R_t(\text{produit})}{X_t} \times 100 \quad (\text{équation III.4.3})$$

- La vitesse initiale d'oxydation  $V_0$  est définie par le nombre de mole de réactif converti par seconde par gramme d'or total introduit, dans les premières heures de réaction (équation III.4.4) :

$$V_0(\text{mol} / \text{g}_{Au} / \text{s}) = n_t(\text{réactif}) / m_{Au} / t \quad (\text{équation III.4.4})$$

- Le turnover (TOF) de réaction est défini par le nombre de mole de réactif converti par heure par mole d'atomes d'or de surface (équation III.4.5) :

$$TOF(\text{h}^{-1}) = V_0 \times 196 / dx3600 \quad (\text{équation III.4.5})$$

d étant la dispersion calculée sur la base des observations MET (paragraphe II.5), 196 la masse moléculaire de l'or et 3600 le nombre de secondes dans une heure.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. D. Zhao, J. Sun, Q. Li and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 275-279.
2. R. Schmidt, M. Stöcker, D. Akporiaye, E. Heggelund Torstad and A. Olsen, *Micropor. Mater.*, 1995, **5**, 1-7.
3. N. D. Lysenko, A. V. Shvets and V. G. Il'in, *Theor. Exp. Chem.*, 2008, **44**, 195-199.
4. T. Kim, F. Kleitz, B. Paul and R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7601-7610.
5. C. Yang, M. Kalwei, F. Schüth and K. Chao., *Appl. Catal. A.*, 2003, **253**, 289-296.
6. C. Yang, P. Liu, Y. Ho, C. Chiu and K. Chao, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 275-280.
7. E. Rombi, M. G. Cutrufello, C. Cannas, M. Casu, D. Gazzoli, M. Occhiuzzi, R. Monacia and I. Ferinoia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 593-602.
8. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10712-10713.
9. P. Lignier, M. Comotti, F. Schüth, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2009, **141**, 355-360.
10. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603-619.
11. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309-319.
12. E. P. Barret, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373-380.
13. <http://www.icdd.com/>.
14. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
15. R. Van Hardeveld and F. Hartog, *Surf. Sci.*, 1969, **15**, 189-230.
16. V. Mendez, K. Guillois, S. Danièle, A. Tuel and V. Caps, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8457-8463.
17. P. Lignier, S. Mangematin, F. Morfin, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2008, **138**, 50-54.
18. M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J.-M. Basset, C. Thieuleux and V. Caps, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5361-5363.



## **CHAPITRE III : LES MATÉRIAUX MOULES -**

**$Au_x/SiO_2$**

<b>I. SILICES MÉSOPOREUSES BRUTES .....</b>	<b>93</b>
I.1. Analyse DRX .....	93
I.2. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote.....	95
I.3. Épaisseur des murs de silice.....	96
<b>II. SILICES MÉSOPOREUSES FONCTIONNALISÉES .....</b>	<b>97</b>
II.1. Nature de greffons.....	97
II.2. Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H- <sup>29</sup> Si CP/MAS.....	98
II.3. Caractérisation par DRX .....	100
<b>III. LES MOULES SILICIQUES À ARRANGEMENT HEXAGONAL : Au<sub>x</sub>/SBA-15</b>	<b>100</b>
.....	
III.1. Silices modifiées par TPTAC : Au <sub>x</sub> /SBA-15(TPTAC).....	101
III.1.1. Influence du taux de greffons (TPTAC).....	101
III.1.2. Influence du traitement thermique .....	103
III.2. Silices modifiées par MPTMS : Au <sub>x</sub> /SBA-15(MPTMS).....	104
III.2.1. Influence de la charge en or.....	104
III.2.2. Influence de la température de traitement .....	109
III.2.3. Influence de la nature du gaz pendant le traitement thermique .....	112
III.2.4. Compositions chimiques des moules Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS) et états d'oxydation de l'or par XPS.....	113
III.3. Conclusions .....	116
<b>IV. LES MOULES SILICIQUES À ARRANGEMENT CUBIQUE : Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) ET Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS).....</b>	<b>117</b>
IV.1. Moule de silice cubique à larges pores : Au <sub>2</sub> /KIT-6(MPTMS).....	117
IV.2. Moule de silice cubique à petits pores : Au <sub>2</sub> /MCM-48(MPTMS) .....	119

Ce chapitre a pour objectif d'optimiser, étape par étape, les conditions de préparation des solides moules Au<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> pour obtenir des NPs d'or de taille minimale et de dispersion maximale dans les canaux de silices mésoporeuses hexagonales et cubiques. Tout d'abord, les silices brutes ont été préparées et caractérisées ; puis une étude sur la modification de leur surface par les greffons adaptés (ammonium et thiol) a été réalisée. Pour obtenir les moules Au<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, la formation des NPs d'or dans les mésopores de différentes silices modifiées a été caractérisée et optimisée.

## I. SILICES MÉSOPOREUSES BRUTES

Afin d'avoir des répliques carbonées de structures variées, nous avons sélectionné trois silices mésoporeuses ayant deux arrangements de pores différents : hexagonal pour la SBA-15 et cubique pour MCM-48 et KIT-6. Les procédures de synthèse de ces silices ont été décrites dans la littérature. Comme nous l'avons signalé dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, la synthèse de la SBA-15 a été inspirée des travaux de Zhao et coll.<sup>1</sup> alors que celles de MCM-48 et KIT-6 ont été respectivement adaptées des procédures de synthèse de Schmidt et coll.<sup>2</sup> et Kim et coll.<sup>3</sup>. Avant de les fonctionnaliser, l'organisation des pores et les propriétés texturales ont été caractérisées par DRX et adsorption/désorption d'azote.

### I.1. Analyse DRX

L'excellente résolution des diffractogrammes DRX aux petits angles des silices SBA-15, KIT-6 et MCM-48 calcinées montre qu'elles possèdent un réseau de pores régulier et ordonné à longue distance (fig. 1). Les réflexions du matériau SBA-15 dans l'intervalle 0,6 - 2,5° (2θ) sont indexées (100), (110), (200) et (210) dans un réseau bidimensionnel hexagonal (groupe d'espace P6mm). Les trois pics (211), (220) et (321) de la silice KIT-6 pour 0,6° < 2θ < 2,5° sont caractéristiques d'une organisation cubique des pores selon une symétrie (Ia<sub>3</sub>d). La même organisation tridimensionnelle (cubique Ia<sub>3</sub>d) est observée pour la silice MCM-48, dont le diffractogramme est mieux résolu que celui de la KIT-6. Les deux pics de diffraction les plus intenses de la MCM-48 apparaissent à des valeurs de 2-thêta plus élevées (2,54° pour (211) et 2,96° pour (220)) que dans le cas de KIT-6, conséquence d'une maille élémentaire plus petite. De plus, des pics moins intenses sont détectés entre 3,6 et 5,5°, qui correspondent aux plans d'indices de Miller (321), (400), (420), (332), (422) et (431).

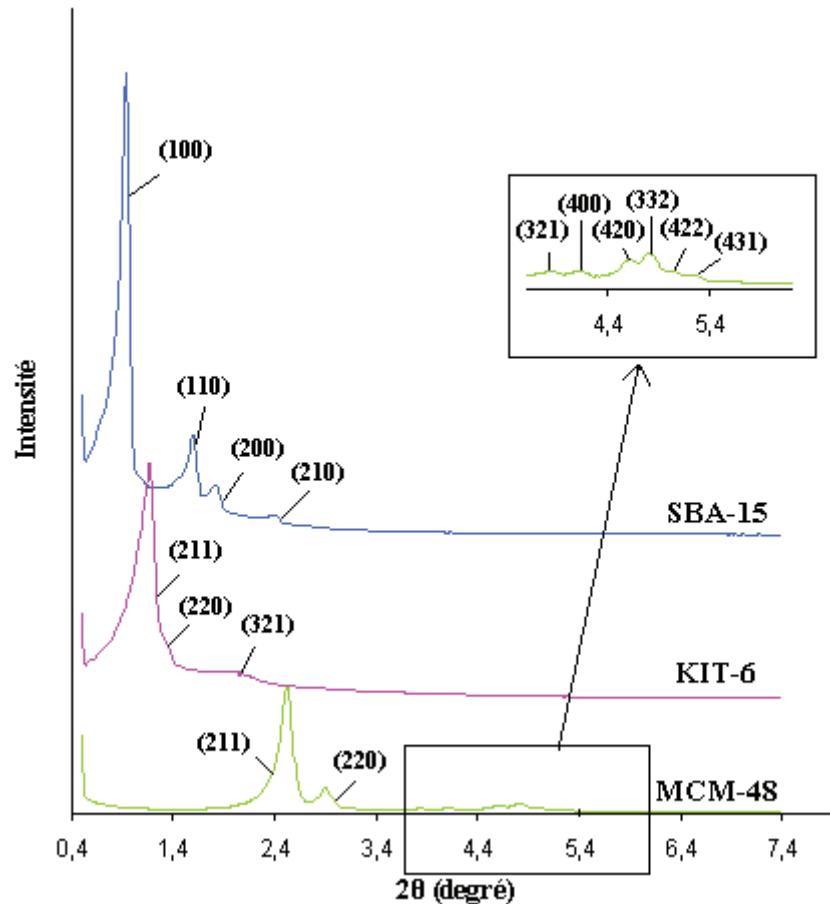


Figure 1: Diffractogrammes DRX aux petits angles des silices SBA-15, KIT-6 et MCM-48.

A partir de cette analyse, nous avons pu déterminer les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  et les paramètres de maille  $a_0$  pour les trois silices. Nous nous sommes basés sur la distance interréticulaire entre les plans (100) pour SBA-15 et les plans (211) pour KIT-6 et MCM-48 pour calculer les paramètres de maille correspondants. Le tableau 1 résume les résultats obtenus, dont les valeurs sont comparables à celles décrites dans la littérature<sup>4-6</sup>.

Tableau 1: Propriétés structurales des silices SBA-15, KIT-6 et MCM-48.

Silice	d (nm)	hkl	$a_0$ (nm)
SBA-15	9,6	100	11,1 <sup>a</sup>
KIT-6	7,5	211	18,5 <sup>b</sup>
MCM-48	3,5	211	8,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>: Symétrie hexagonale (P6mm) de la SBA-15  $\Rightarrow a_0 = 2/\sqrt{3} \cdot d_{100}$ ,

<sup>b</sup>: Symétrie cubique (Ia $_3$ d) des silices KIT-6 et MCM-48  $\Rightarrow a_0 = \sqrt{6} \cdot d_{211}$ .

## I.2. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote

Les propriétés texturales de nos silices ont été déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à basse température (77K). La figure 2 représente les isothermes caractéristiques des silices étudiées. Elles sont toutes de type (IV) selon la classification (IUPAC), ce qui confirme la mésoporosité de nos matériaux, déjà démontrée dans la littérature<sup>7-9</sup>. Les boucles d'hystérésis, qui apparaissent plus nettement dans les isothermes de SBA-15 et KIT-6, correspondent à une hystérésis de type H1. Les mésopores de nos matériaux siliciques sont donc uniformes en taille. Nous pouvons noter que le phénomène de condensation capillaire apparaît à une pression beaucoup plus basse ( $P/P_0 < 0,2$ ) pour la silice MCM-48 que pour les silices SBA-15 et KIT-6 ( $0,5 < P/P_0 < 0,8$ ).

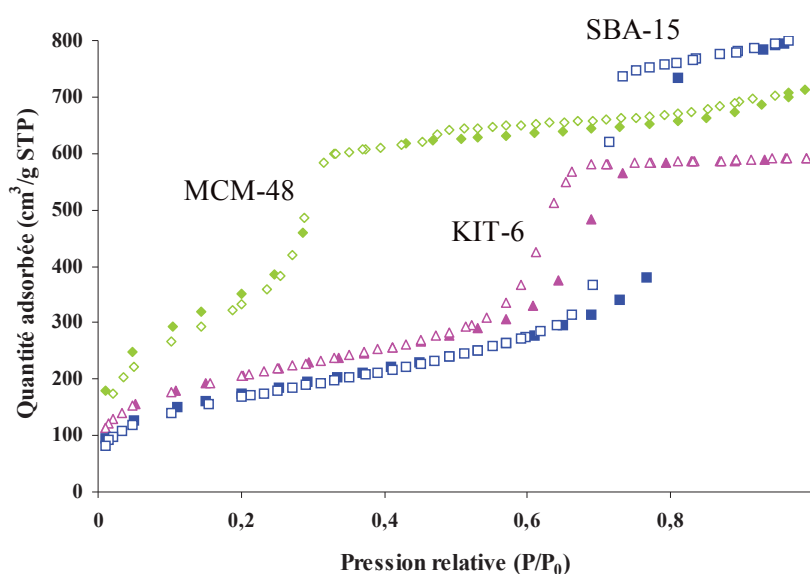


Figure 2: Courbes d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote (adsorption : remplie – désorption : vide) des silices SBA-15, KIT-6 et MCM-48.

La distribution en taille des pores, illustrée dans la figure 3, a été calculée par la méthode (BJH) en utilisant la branche de désorption de l'isotherme. La distribution est étroite pour la MCM-48 et centrée sur 2,2 nm. Les mésopores de la SBA-15 sont les plus larges avec un diamètre moyen égale à 6,9 nm. Une différence remarquable est observée au niveau de la taille des pores des réseaux siliciques à structure cubique (KIT-6 et MCM-48). En effet, le diamètre moyen des pores de la KIT-6 est de 5,5 nm alors que celui des pores de la MCM-48 vaut 2,2 nm.

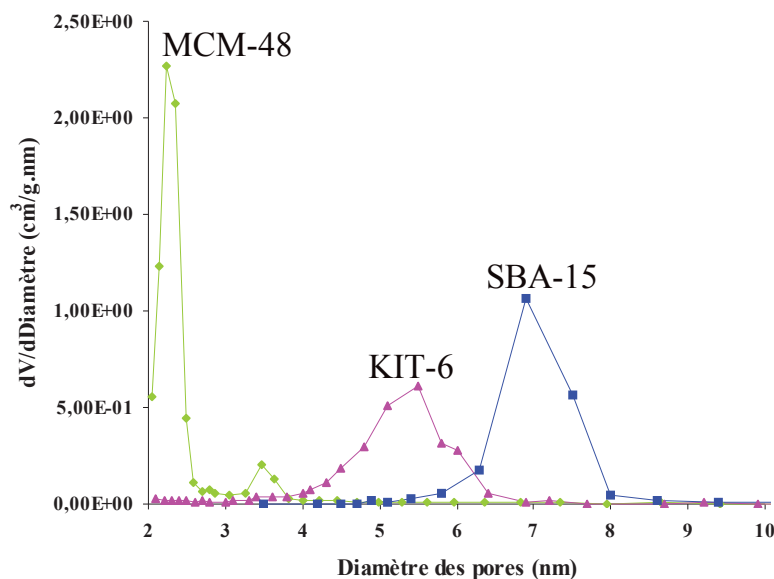


Figure 3: Distribution (BJH) des tailles de pores des silices SBA-15, KIT-6 et MCM-48.

D'autre part, nos silices ont une surface spécifique élevée (624-1318 m<sup>2</sup>/g) (tableau 2) donc elles sont potentiellement de bons supports pour la dispersion des NPs d'or. Le tableau 2, qui résume les propriétés texturales de nos silices, montre que SBA-15 et KIT-6 ont des mésopores et des micropores contrairement à la MCM-48 qui est formée uniquement des mésopores. La mésoporosité de nos matériaux représente un volume de 0,82, 0,98 et 1,2 cm<sup>3</sup>/g respectivement pour KIT-6, MCM-48, et SBA-15.

Tableau 2: Propriétés texturales des silices SBA-15, KIT-6 et MCM-48.

Silice	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> (BJH) (nm)	V <sub>micro</sub> (t-plot) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>més</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
SBA-15	624	6,9	0,03	1,2
KIT-6	729	5,5	0,05	0,82
MCM-48	1318	2,2	0	0,98

### I.3. Épaisseur des murs de silice

Par association des résultats des techniques de diffraction et d'adsorption/désorption d'azote, nous pouvons estimer l'épaisseur des murs de silice amorphe, désignée par « e ». Dans le cas de la symétrie hexagonale (SBA-15 - P6mm), celle-ci est la différence entre le paramètre de maille et le diamètre du pore ( $e = a_0 - d_p$ ) alors que le calcul est différent pour la symétrie cubique (KIT-6, MCM-48 - I<sub>a3</sub>d). Dans ce cas, elle est égale à la différence entre la moitié du paramètre de maille et le diamètre du pore ( $e = a_0/2 - d_p$ ). Le tableau 3 montre les valeurs de

l'épaisseur des murs pour les trois silices considérées. Cette épaisseur est très mince pour la MCM-48 ( $e = 1,6$  nm), ce qui explique la fragilité de sa structure<sup>10</sup> en comparaison avec SBA-15 ( $e = 4,2$  nm) et KIT-6 ( $e = 3,75$  nm).

**Tableau 3: Paramètres structuraux des silices mésoporeuses obtenus par association DRX-Adsorption/désorption d'azote.**

Silice	$a_0$ – DRX (nm)	$d_p$ - BJH (nm)	$e$ (nm)
SBA-15	11,1	6,9	4,2
KIT-6	18,5	5,5	3,75
MCM-48	8,5	2,2	1,6

## II. SILICES MÉSOPOREUSES FONCTIONNALISÉES

### II.1. Nature de greffons

La formation de NPs d'or directement dans les canaux de la silice pure est compliquée pour deux raisons : (i) manque de sites convenables à l'adsorption des anions  $AuCl_4^-$  à la surface de la silice chargée négativement (point isoélectrique aux environs de 2) et (ii) possibilité de dissolution de la silice dans des conditions de pH basique (utilisées dans les méthodes d'échange ionique directe et de dépôt-précipitation)<sup>11</sup>. Une méthode alternative consiste à introduire l'or anionique après une modification de la surface silicique par une molécule organique<sup>12, 13</sup>. Dans le cadre de notre thèse, deux types de greffons (fig. 4) ont été choisis pour fonctionnaliser nos silices :

- Le chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium (désigné par TPTAC). Il est composé d'une extrémité ammonium et d'une autre triméthoxysilane.
- Le mercaptopropyl-triméthoxysilane (désigné par MPTMS). Il est formé d'une extrémité thiol et d'une autre triméthoxysilane.

Les extrémités « ammonium » et « thiol » servent à retenir les NPs d'or tandis que les triméthoxysilanes vont se condenser avec les groupes silanols de la surface du matériau.

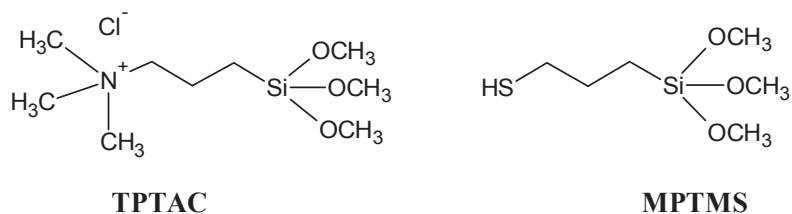


Figure 4: Structures chimiques des greffons TPTAC et MPTMS.

## II.2. Caractérisation par RMN $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ CP/MAS

La réaction de greffage entre les molécules de greffons et la surface de la silice a été suivie en utilisant la résonance magnétique nucléaire du silicium-29. Cette technique a été largement utilisée pour suivre et quantifier les modifications des surfaces de silice car elle est très sensible à la présence d'oxygène dans la première sphère de coordination des atomes de silicium<sup>14</sup>. Nos spectres, illustrés dans les figures 5 et 6, sont enregistrés sous rotation à l'angle magique en Polarisation Croisée ( $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP/MAS). Cette technique n'est pas directement quantitative mais permet d'identifier la nature du lien entre le greffon et la silice. En accord avec Lipmaa<sup>15</sup>, le spectre RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP/MAS de SBA-15 pure se compose de trois signaux à -90, -100 et -110 ppm qui correspondent aux espèces Q<sup>2</sup> [Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], Q<sup>3</sup> [Si(OSi)<sub>3</sub>(OH)] et Q<sup>4</sup> [Si(OSi)<sub>4</sub>]. Après greffage, l'intensité des signaux Q<sup>2</sup> et Q<sup>3</sup> des silanols de surface diminue ce qui indique une réaction entre les groupements méthoxy des molécules organiques et ces silanols. Dans le cas du greffage de TPTAC sur SBA-15 (n(TPTAC)/n(SiO<sub>2</sub>) = 0,45), nous observons de nouvelles raies T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> qui apparaissent respectivement aux déplacements chimiques -46, -55 et -64 ppm et qui correspondent aux différentes configurations des molécules TPTAC sur la surface de SBA-15<sup>13</sup> : T<sup>1</sup> [R-Si(OSi)(OH)<sub>2</sub>], T<sup>2</sup> [R-Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)] et T<sup>3</sup> [R-Si(OSi)<sub>3</sub>] avec R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>. Bien que la méthode de Polarisation Croisée (CP/MAS) utilisée ne soit pas directement quantitative, l'intensité de raies des organosiloxanes nous permet d'estimer un bon couvremment de la surface silique par les groupements TPTAC. Quant à SBA-15 greffée par les molécules MPTMS (n(MPTMS)/n(SiO<sub>2</sub>) = 0,08), les pics caractéristiques de la présence des organosiloxanes ne sont pas importants<sup>16</sup>. Néanmoins, nous pouvons confirmer la réalisation du greffage à partir du pic T<sup>2</sup> à -53 ppm qui reflète l'existence de la configuration [R-Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)] avec R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SH (fig. 5).



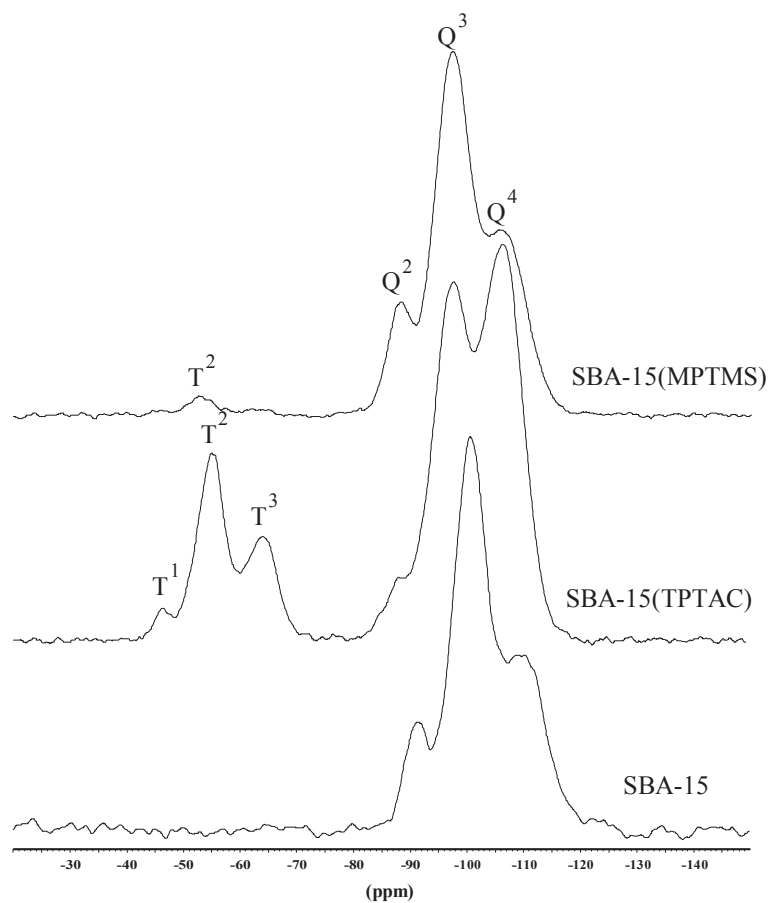


Figure 5: Spectres RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP/MAS des silices SBA-15, SBA-15(TPTAC) et SBA-15(MPTMS).

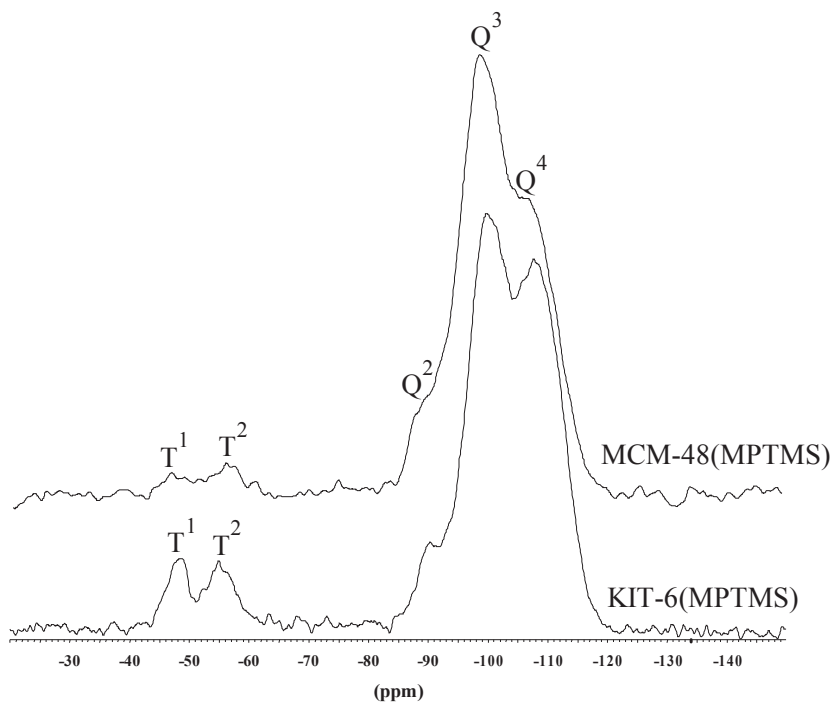


Figure 6: Spectres RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP/MAS des silices KIT-6(MPTMS) et MCM-48(MPTMS).

En revanche, la fonctionnalisation de la KIT-6 par les molécules MPTMS montre la présence de deux types d'organosiloxanes [R-Si(OSi)(OH)<sub>2</sub>] et [R-Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)] qui sont représentés respectivement par les pics T<sup>1</sup> (à -49 ppm) et T<sup>2</sup> (à -55 ppm). Enfin, des signaux très faibles à -47 ppm (T<sup>1</sup>) et -56 ppm (T<sup>2</sup>) ont été observés dans le spectre RMN <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si CP/MAS de MCM-48 modifiée par MPTMS (fig. 6).

### II.3. Caractérisation par DRX

L'influence de la fonctionnalisation de la silice sur sa structure a été étudiée uniquement sur la SBA-15. Les diffractogrammes DRX de la SBA-15 fonctionnalisée que ce soit par TPTAC ou MPTMS (fig. 7) montrent que l'existence des molécules organiques à la surface ne modifie pas l'arrangement périodique des mésopores. Donc, la structure hexagonale est conservée après greffage. Quant aux paramètres structuraux, on observe une légère augmentation du paramètre de maille après fonctionnalisation par rapport au matériau d'origine ( $a_0 = 11,1$  nm). En effet, le paramètre de maille de la SBA-15(TPTAC) vaut 11,3 nm alors que celui de la SBA-15(MPTMS) est égal à 11,5 nm.

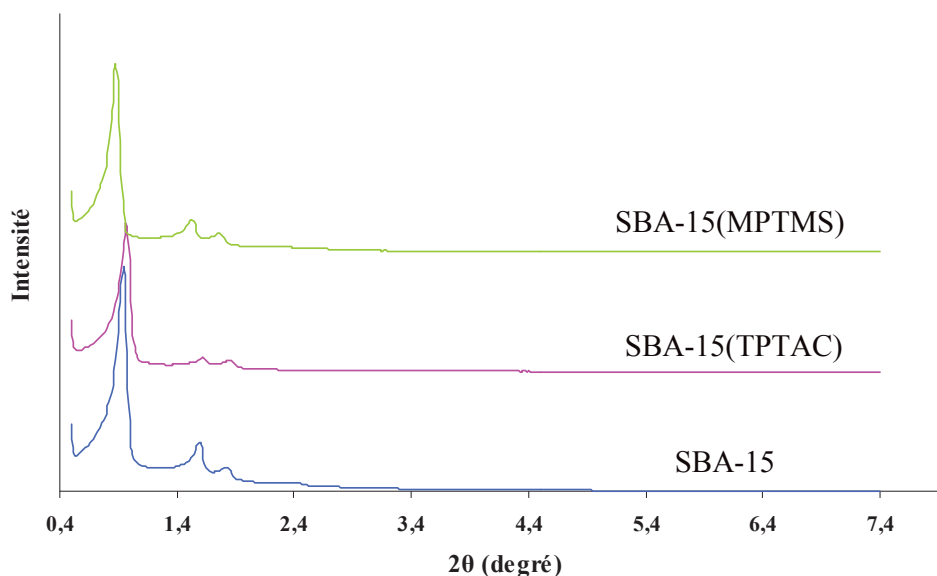


Figure 7: Diffractogrammes DRX de la SBA-15, SBA-15(TPTAC) et SBA-15(MPTMS).

## III. LES MOULES SILICIQUES À ARRANGEMENT HEXAGONAL : Au<sub>x</sub>/SBA-15

L'incorporation de l'or a été optimisée sur la silice SBA-15 et les conditions optimales résultantes ont été utilisées ultérieurement pour la synthèse des solides moules à structure

cubique « Au/KIT-6 » et « Au/MCM-48 ». Pour choisir le greffon le plus adapté, nous avons tout d'abord étudié l'effet de la nature des greffons sur la dispersion et la taille des NPs d'or. Donc, nous présenterons dans cette partie les différentes études effectuées pour préparer les matériaux moules « Au<sub>x</sub>/SBA-15 » après avoir modifié la surface silicique soit par les molécules TPTAC soit par MPTMS (x = charge en or introduite en pourcentage massique théorique).

### III.1. Silices modifiées par TPTAC : Au<sub>x</sub>/SBA-15(TPTAC)

Le taux de greffons TPTAC nécessaire pour retenir un maximum de petites NPs d'or dans les canaux de la SBA-15 a tout d'abord été déterminé par l'étude des clichés MET des matériaux synthétisés. Ensuite, l'étude de l'effet d'un traitement thermique sur la mobilité et la coalescence des NPs a été effectuée en utilisant la même technique de caractérisation.

#### III.1.1. Influence du taux de greffons (TPTAC)

Dans cette partie, les matériaux Au<sub>x</sub>/SBA-15(TPTAC) utilisés sont chargés à 0,3% en masse théorique d'or (x = 0,3). Trois échantillons obtenus avec différents taux de TPTAC ont été préparés. Les valeurs théoriques des taux de greffage sont résumées dans le tableau 4. Elles sont données sous forme du rapport molaire « greffons/silice » et de la densité totale de greffage. Par définition, la densité de greffage est la quantité de greffons (en molécule) qui couvre l'unité de surface de SiO<sub>2</sub> (nm<sup>2</sup>). Elle est dite totale quand toute la quantité de greffons utilisée est liée à la surface silicique.

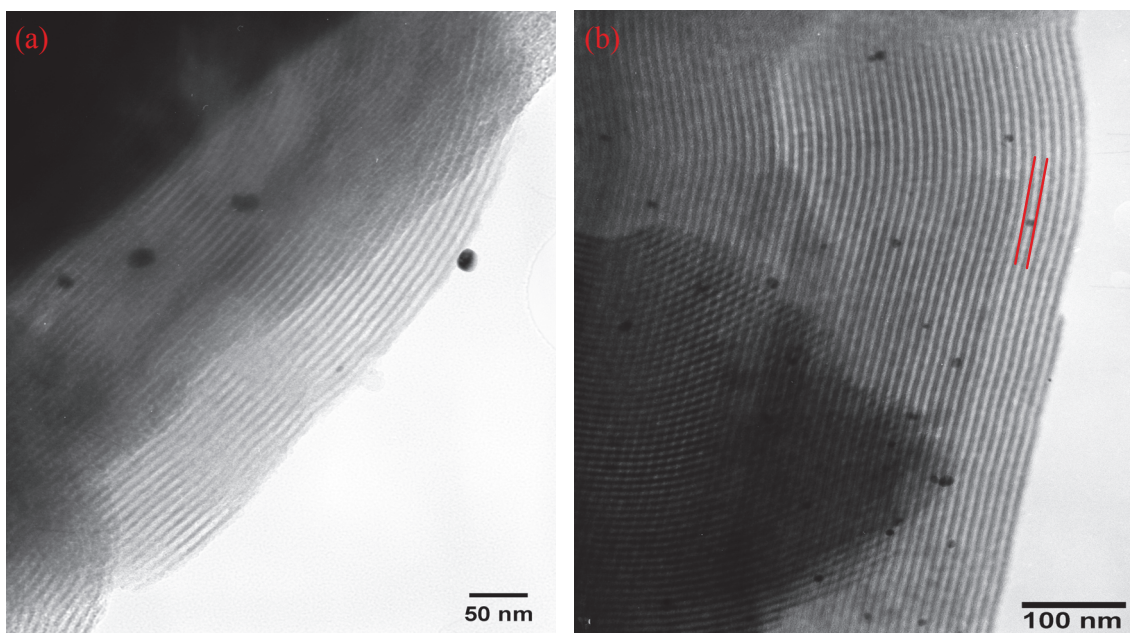
Tableau 4: Variation du taux de greffage de TPTAC dans Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(TPTAC).

Echantillon de Au <sub>0,3</sub> /SBA-15(TPTAC)	r = n(TPTAC)/n(SiO <sub>2</sub> )	densité totale de greffage (molécules (TPTAC)/nm <sup>2</sup> (SiO <sub>2</sub> ))
A	0,45	6,9
B	1	17,2
C	2	33,7

Pour les échantillons A et B, les clichés MET montrent que les canaux de la SBA-15 sont vides et que des grosses particules d'or sont localisées à la surface des agrégats siliciques (fig. 8 - a). Par contre les photos MET de l'échantillon C montrent que la majorité des particules d'or sont petites et localisées dans les mésopores de la SBA-15 sans aucune modification de sa structure périodique (fig. 8 - b). La forme de ces particules semble être sphérique avec un

diamètre moyen de  $6,0 \pm 1,8$  nm. Cette valeur est comparable au diamètre des pores de la SBA-15 ( $d_p = 6,9$  nm) (fig. 9), ce qui semblerait montrer que la taille des particules d'or est contrôlée par la porosité de la silice fonctionnalisée.

La différence des résultats obtenus sur les échantillons A, B et C peut être expliquée par le fait que la quantité des greffons introduite dans A et B (densité totale = 6,9 et 17,2 molécules (TPTAC)/nm<sup>2</sup> (SiO<sub>2</sub>) respectivement pour A et B) n'a couvert que la surface externe de la SBA-15, et qu'elle n'était pas suffisante pour tapisser l'intérieur des pores. Ainsi, l'échange ionique entre les ions Cl<sup>-</sup> de TPTAC et les ions auriques (probablement sous la forme [AuCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> vu la concentration de l'acide chloraurique utilisée et l'étude de spéciation présentée dans le chapitre I) n'a été réalisé qu'à la surface de la silice et n'a pas permis d'introduire l'or à l'intérieur des canaux. Le cas est différent pour l'échantillon C où le taux élevé de greffons introduits (densité totale = 33,7 molécules (TPTAC)/nm<sup>2</sup> (SiO<sub>2</sub>)) est adapté pour fonctionnaliser les pores de manière homogène, conduisant par la suite à une bonne dispersion de l'or dans les canaux siliciques. Il apparaît donc qu'un rapport molaire  $n(\text{TPTAC})/n(\text{SiO}_2) = 2$  soit nécessaire pour introduire l'or et le disperser de manière homogène dans les canaux. C'est ce taux de greffons (TPTAC) que nous garderons dans la suite de notre étude.



**Figure 8:** Clichés MET des solides Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(TPTAC) ayant des densités totales de greffage égales à :  
(a) 6,9 molécules (TPTAC)/nm<sup>2</sup> (SiO<sub>2</sub>) (échantillon A) et (b) 33,7 molécules (TPTAC)/nm<sup>2</sup> (SiO<sub>2</sub>) (échantillon C).

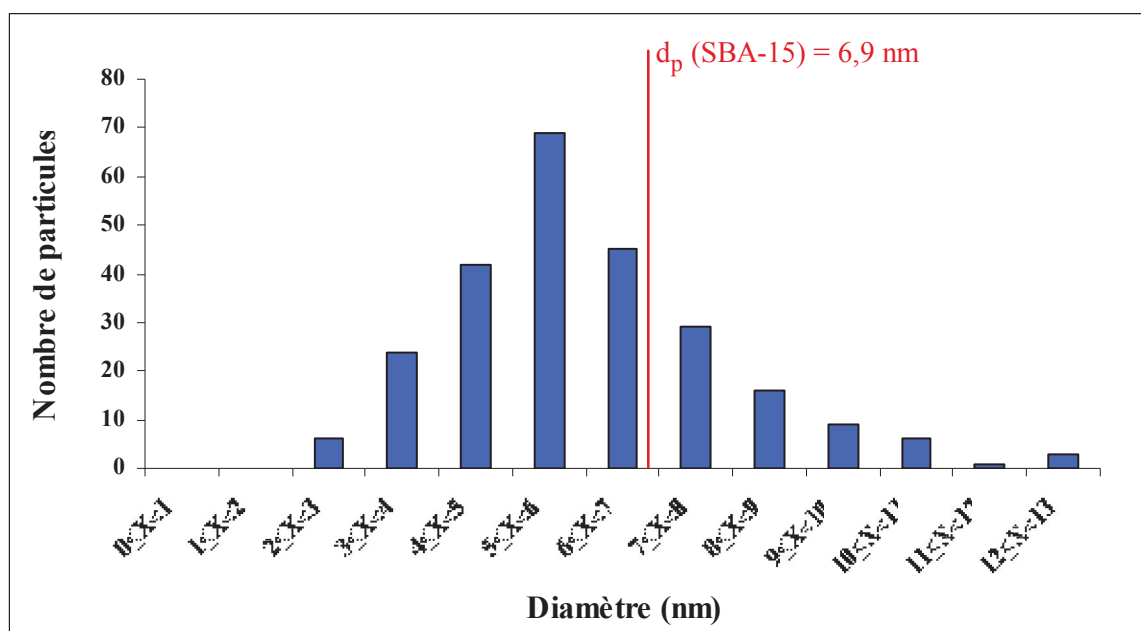


Figure 9: Distribution en taille des NPs d'or dans le solide  $Au_{0,3}/SBA-15(TPTAC)$ , échantillon C.

### III.1.2. Influence du traitement thermique

Contrairement à l'avis de Yang et coll.<sup>12</sup>, les NPs d'or de nos catalyseurs  $Au_x/SBA-15(TPTAC)$  ont été formées après réduction chimique par  $NaBH_4$  sans aucune intervention d'une réduction thermique sous  $H_2$ . La formation des NPs d'or peut être visualisée avant toute caractérisation par le virement de la couleur du solide au rose, indiquant une réduction des ions  $Au^{3+}$  par  $NaBH_4$ . Nous avons quand même appliqué sur des catalyseurs  $Au_3/SBA-15(TPTAC)$  une réduction thermique à  $550^\circ C$  sous  $H_2$ . Contrairement aux catalyseurs laissés à  $T^\circ amb$  (fig. 10 – a), la caractérisation MET des catalyseurs traités thermiquement (fig. 10 - b) montre des agrégats d'or qui peuvent se former dans la direction des canaux de la SBA-15 par migration et coalescence de deux, voire plusieurs particules, dans le même pore. Il est aussi possible qu'une particule cristallise dans plusieurs pores adjacents via la porosité dans les murs siliciques, comme cela a été prouvé pour différents oxydes dans la SBA-15<sup>17</sup>. En conclusion, nous pouvons dire que les catalyseurs d'or  $Au_3/SBA-15(TPTAC)$  ne sont pas stables à haute température.

Comparé aux matériaux à faible pourcentage d'or ( $x = 0,3$ ,  $d_{Au} = 6,0 \pm 1,8$  nm) (fig. 8 - b), les particules des catalyseurs à forte charge en or ( $x = 3$ ) (fig. 10 – a) restent localisées dans les canaux avec une taille moyenne légèrement plus grosse ( $d_{Au} = 6,5$  nm) et une proportion en grosses particules, donc une distribution en taille, plus importante.

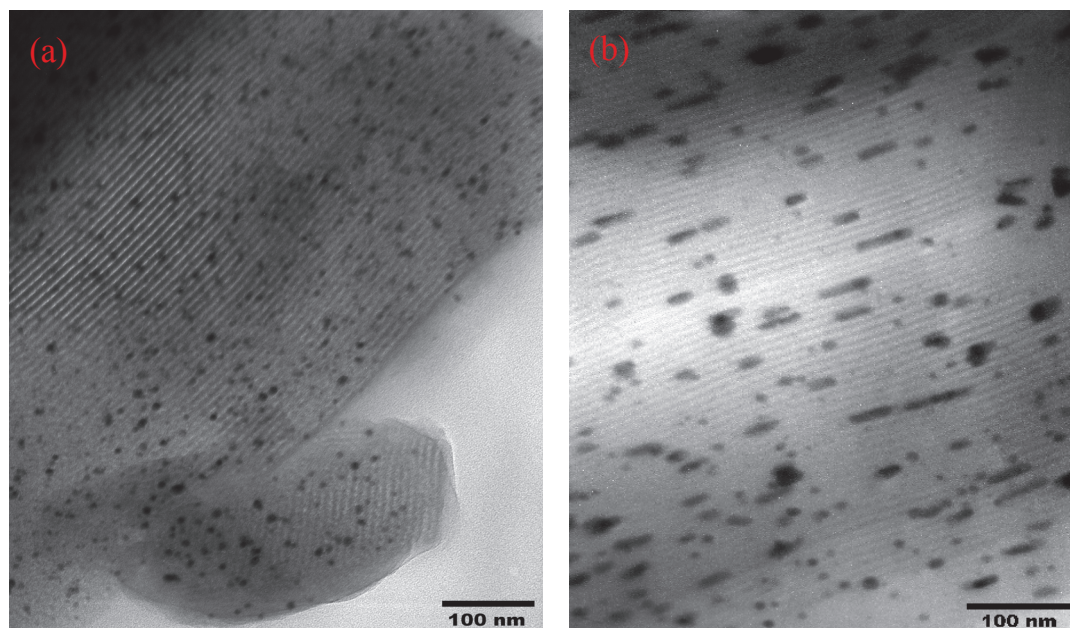


Figure 10: Clichés MET des solides Au<sub>3</sub>SBA-15(TPTAC) : (a) T°amb et (b) chauffé à 550°C sous H<sub>2</sub>.

### III.2. Silices modifiées par MPTMS : Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS)

Plusieurs paramètres ont été étudiés lors de la préparation des solides Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS) : la charge en or et la température ainsi que la nature du gaz du traitement thermique. En effet, tous ces paramètres peuvent avoir un effet sur la migration et la croissance des particules d'or dans la SBA-15 et, par la suite, modifier la taille des NPs.

#### III.2.1. Influence de la charge en or

##### III.2.1.1. Dosage de la quantité d'or par analyse chimique

Des solides Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS) ont été préparés avec trois charges en or théoriques différentes ( $x = 0,3, 1$  et  $2$ ). Les pourcentages d'or effectivement présent dans ces solides après traitement thermique sous air soit à 300°C soit à 550°C ont été dosés par analyse chimique et sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5: Quantité d'or présente dans les différents catalyseurs Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS).

Moule	T°calcination (°C)	% Au théorique (en masse)	% Au expérimental (en masse)
Au <sub>0,3</sub> /SBA-15(MPTMS)	300	0,3	0,32
	550	0,3	0,3
Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS)	300	1	0,97
	550	1	1,08
Au <sub>2</sub> /SBA-15(MPTMS)	300	2	1,9
	550	2	2

Pour tous les solides, la quantité d'or déterminée par analyse chimique est quasiment égale à celle introduite théoriquement dans la SBA-15 fonctionnalisée par MPTMS. Ceci peut être interprété par la capacité du thiol à retenir le précurseur d'or (AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>) via une forte liaison covalente Au-S. Un transfert de charge entre les atomes S et Au a récemment été montré par Kuang et coll.<sup>18</sup>. L'introduction d'or en présence de MPTMS provoque une complexation immédiate des ions [AuCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> avec le groupement thiol pour former des complexes Au<sup>δ+</sup>-thiolate<sup>19</sup>.

### III.2.1.2. Effet de la charge en or et de la température de calcination par caractérisation MET

Les clichés MET et la distribution en taille des NPs d'or de toute la gamme des catalyseurs Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS) préparés sont illustrés respectivement dans les figures 11 et 12. Les diamètres moyens de ces NPs, dérivés des distributions de tailles, sont aussi résumés dans le tableau 6.

Quelle que soit la température de calcination et le taux de charge en or, l'arrangement hexagonal de la SBA-15 est préservé. Ainsi, la présence des particules d'or dans ses canaux, même en forte charge (x = 2, pour les fig. 11 - e et 11 - f), n'a pas d'effet négatif sur la régularité de sa structure. Ce qui attire l'attention dans toutes les photos est l'absence des grosses particules et la dispersion homogène de l'or sous forme de petites particules. Cette homogénéité est confirmée par les faibles valeurs de l'écart-type sur le diamètre moyen des NPs d'or qui ne dépassent pas le nanomètre (< 0,8 nm) (tableau 6) ; la distribution en taille des particules est en effet étroite pour les trois charges (fig. 12). Ces petites particules, dont la majorité ont une forme sphérique, sont localisées dans les mésopores du solide et plus précisément à côté des murs siliciques fonctionnalisés par les groupements thiols. Ceci montre une nouvelle fois l'affinité élevée des atomes de soufre avec l'or. Plusieurs particules, éloignées d'une faible distance, peuvent être visualisées dans le même mésopore ou bien dans deux mésopores adjacents séparées par le mur de la SBA-15 sans aucune tendance à former des agrégats. Nous pouvons donc conclure sur la grande stabilité de ces particules d'or dûe à la présence des groupements thiols. Cette interaction avec le soufre permet de limiter leur mobilité et donc d'empêcher la formation des grosses particules de forme allongée observées dans le cas du solide Au<sub>3</sub>/SBA-15(TPTAC) traité à 550°C (fig. 10 – b).

En comparant les catalyseurs chauffés à 300°C, on remarque une légère variation du diamètre moyen des particules avec la charge en or. Contrairement aux résultats attendus, la taille est un peu plus grande pour le faible taux en or ( $x = 0,3$ ) ( $d_{Au} = 2,1 \pm 0,5$  nm) par rapport aux deux échantillons ayant une charge plus élevée ( $d_{Au} = 1,5 \pm 0,3$  nm pour  $x = 1$  et  $d_{Au} = 1,1 \pm 0,2$  nm pour  $x = 2$ ). De même pour les matériaux chauffés à 550°C, la taille est un peu plus élevée pour  $x = 0,3$  ( $d_{Au} = 3 \pm 0,6$  nm) par rapport aux deux autres qui ont le même diamètre ( $d_{Au} = 2,1$  nm). Cette différence reste dans la marge d'incertitude causée soit par l'appareillage soit par le comptage des particules (effectivement, il est difficile de compter les très petites particules  $< 1$  nm car le contraste sur les images n'est pas toujours suffisant). Pour les matériaux chargés à 2% d'or, les NPs restent plus petites que celles préparées par Rombi et coll.<sup>16</sup> qui ont obtenu des particules d'or de l'ordre de 3,4 nm pour  $T^\circ = 300^\circ\text{C}$  et de 4,9 nm pour  $T^\circ = 560^\circ\text{C}$ .



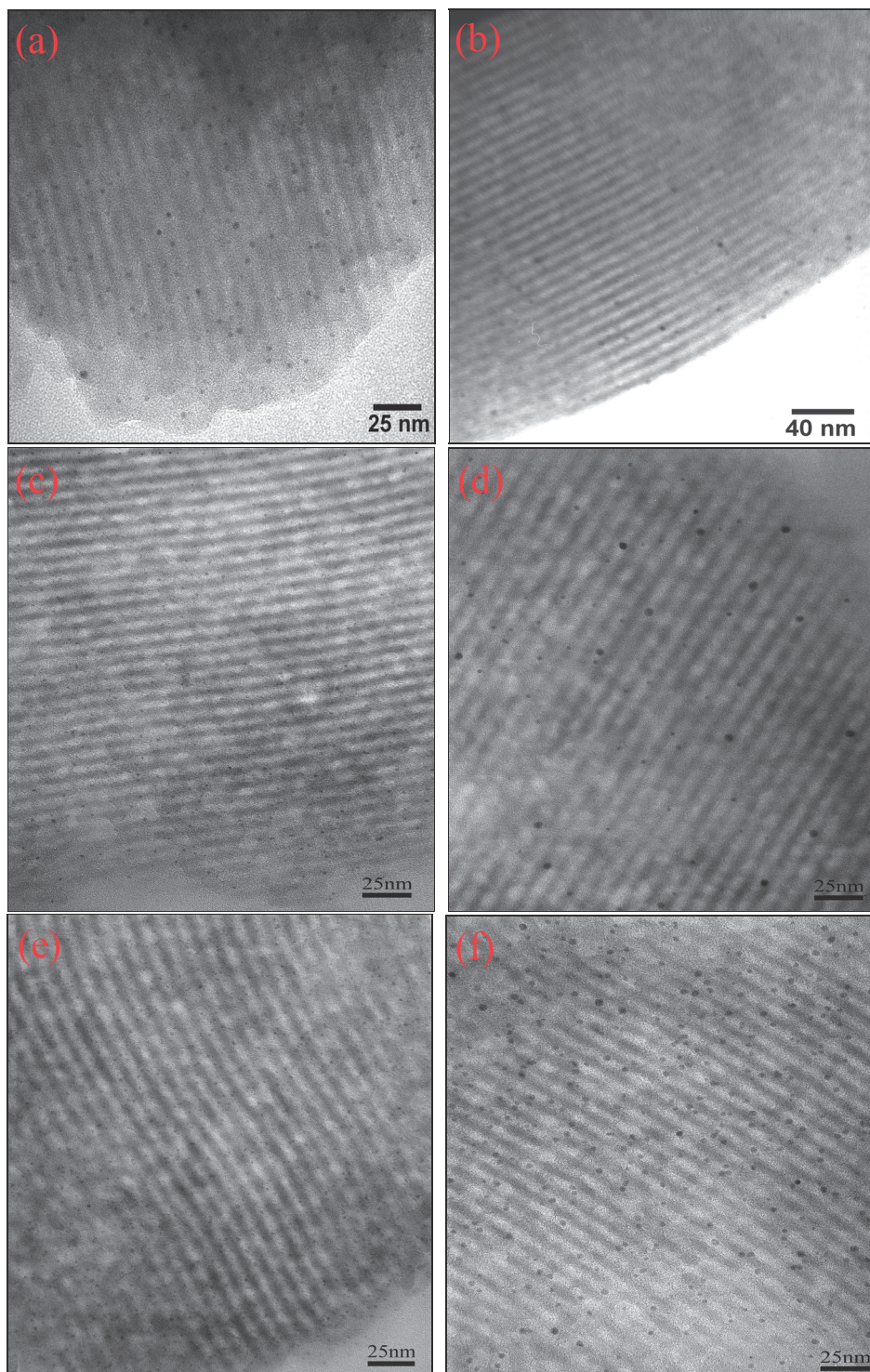


Figure 11: Clichés MET de  $Au_{0.3}/SBA-15(MPTMS)$  chauffé à 300°C/air (a), à 550°C/air (b),  $Au_1/SBA-15(MPTMS)$  chauffé à 300°C/air (c), à 550°C/air (d),  $Au_2/SBA-15(MPTMS)$  chauffé à 300°C/air (e), à 550°C/air (f).

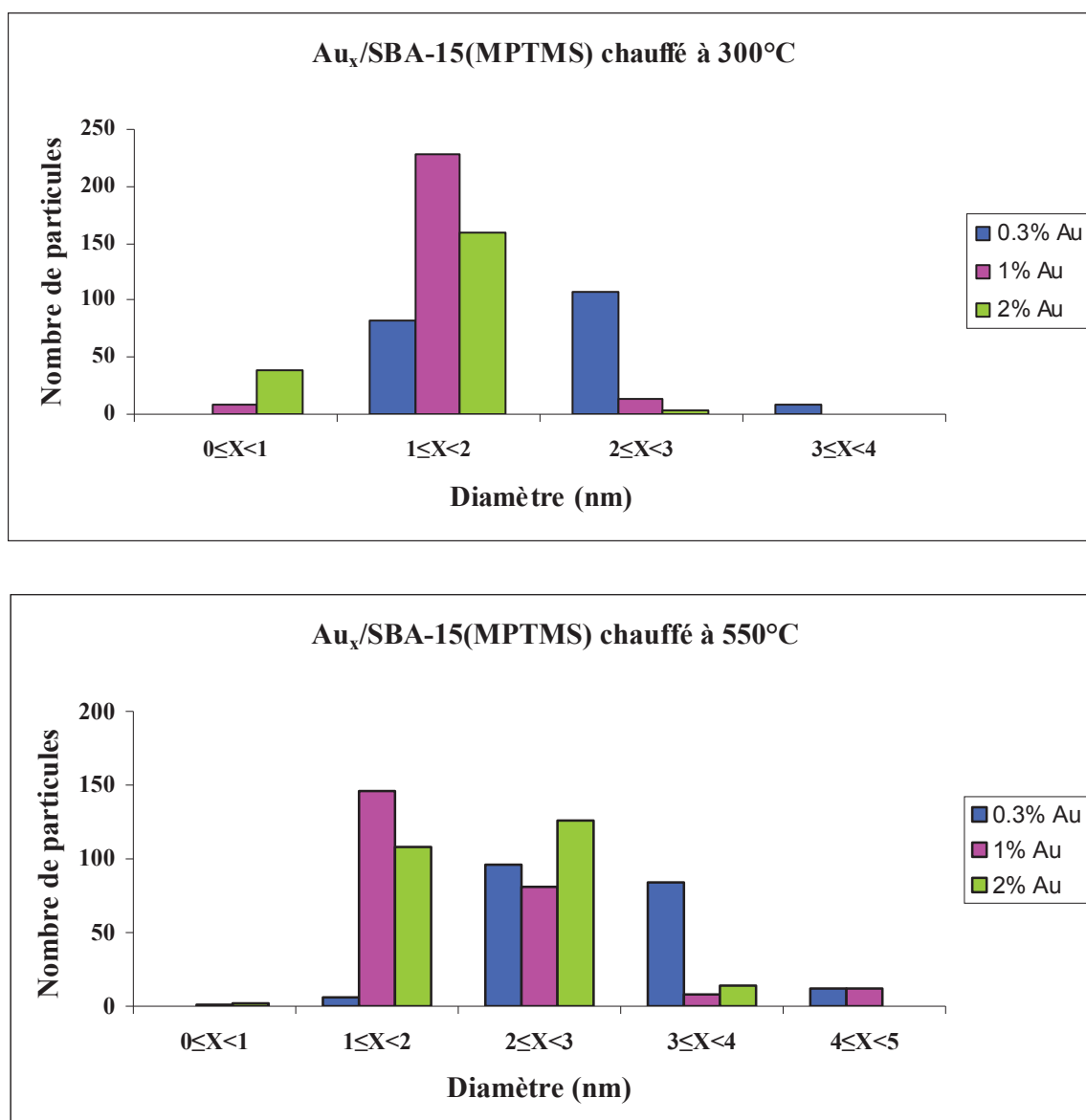


Figure 12: Distribution en tailles des NPs d'or dans les solides Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS) chauffés soit à 300°C soit à 550°C avec x = 0,3, 1 et 2.

Tableau 6: Diamètre moyen des NPs d'or calculé à partir des distributions des tailles pour les solides Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS).

Moule	T° calcination (°C)	d <sub>Au</sub> - MET (nm)
Au <sub>0,3</sub> /SBA-15(MPTMS)	300	2,1 ± 0,5
	550	3 ± 0,6
Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS)	300	1,5 ± 0,3
	550	2,1 ± 0,8
Au <sub>2</sub> /SBA-15(MPTMS)	300	1,1 ± 0,2
	550	2,1 ± 0,5

Concernant l'évolution de la taille avec la température de calcination, on peut noter que la distribution en taille est légèrement plus large pour les catalyseurs traités à 550°C où nous observons la présence de particules d'or ayant un diamètre compris entre 4 et 5 nm pour  $x = 0,3$  et 1 alors que le traitement à température plus basse (300°C) aboutit au maximum à des particules de diamètre compris entre 3 et 4 nm pour  $x = 0,3$ . On peut parler d'une augmentation non significative de la taille des particules d'or en augmentant la température de 300°C à 550°C. Les particules d'or possèdent donc une stabilité thermique exceptionnelle dans cette gamme de températures et leur taille, qui n'excède pas 3 nm en moyenne, reste bien inférieure à celle obtenue avec TPTAC ( $d_{Au} - MET = 6$  nm) non traité thermiquement. Ceci est expliqué par la forte interaction Au-S par rapport à celle Au-N empêchant ainsi la migration et par la suite le frittage des NPs dans la silice modifiée par MPTMS. Il est donc clair qu'avec MPTMS la taille des particules n'est pas dictée par l'ouverture des pores de la SBA-15 ( $d_p = 6,9$  nm) mais uniquement par la température de traitement. Pour cela, nous avons décidé d'aller plus loin dans l'étude de l'effet de la température en chauffant les solides à des températures supérieures à 550°C. Le paragraphe suivant est donc consacré à décrire cet effet.

### III.2.2. Influence de la température de traitement

Contrairement aux solides préparés avec TPTAC, ceux préparés avec MPTMS nécessitent un traitement thermique pour que les particules d'or soient formées. L'augmentation de la température de traitement a certainement une influence que ce soit sur l'organisation des pores de la SBA-15 ou bien sur la taille des particules d'or formées dans les pores<sup>20, 21</sup>. Afin d'étudier cette influence, nous avons suivi l'évolution des diffractogrammes DRX des solides Au/SBA-15(MPTMS) chargés à 1% d'or et traités in situ sous air à des températures comprises entre 300°C et 900°C.

Une information immédiate sur la présence de particules d'or dans les solides Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS) peut être obtenue à partir de la couleur de poudre. Après une simple réduction chimique, la couleur blanche du solide indique l'absence de particules d'or à température ambiante. Cette conclusion est confirmée par MET (fig. 13) et DRX (fig. 14). La réduction chimique par le citrate de sodium et NaBH<sub>4</sub> n'est donc pas suffisante pour réduire l'or de Au<sup>δ+</sup> à Au<sup>0</sup>. Il est donc nécessaire de soumettre les échantillons à un traitement thermique. Après réduction thermique à des températures comprises entre 300 et 900°C, la couleur rose obtenue

prouve la formation de particules d'or. Cette couleur devient de plus en plus foncée avec l'augmentation de la température.

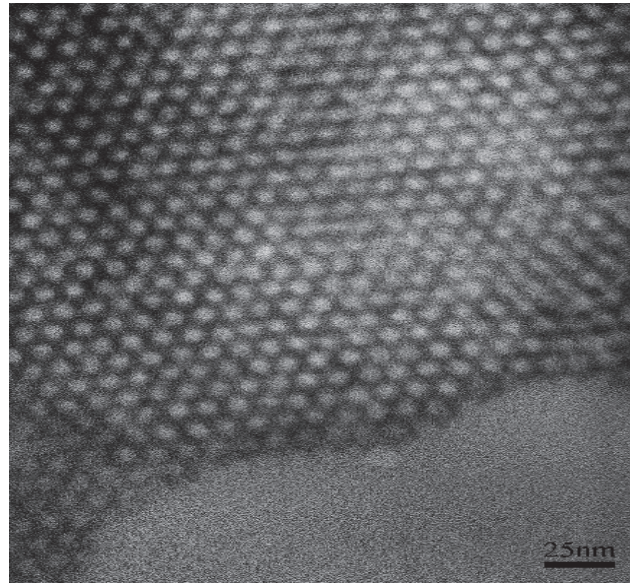


Figure 13: Cliché MET de  $Au_1/SBA-15(MPTMS)$  non calciné.

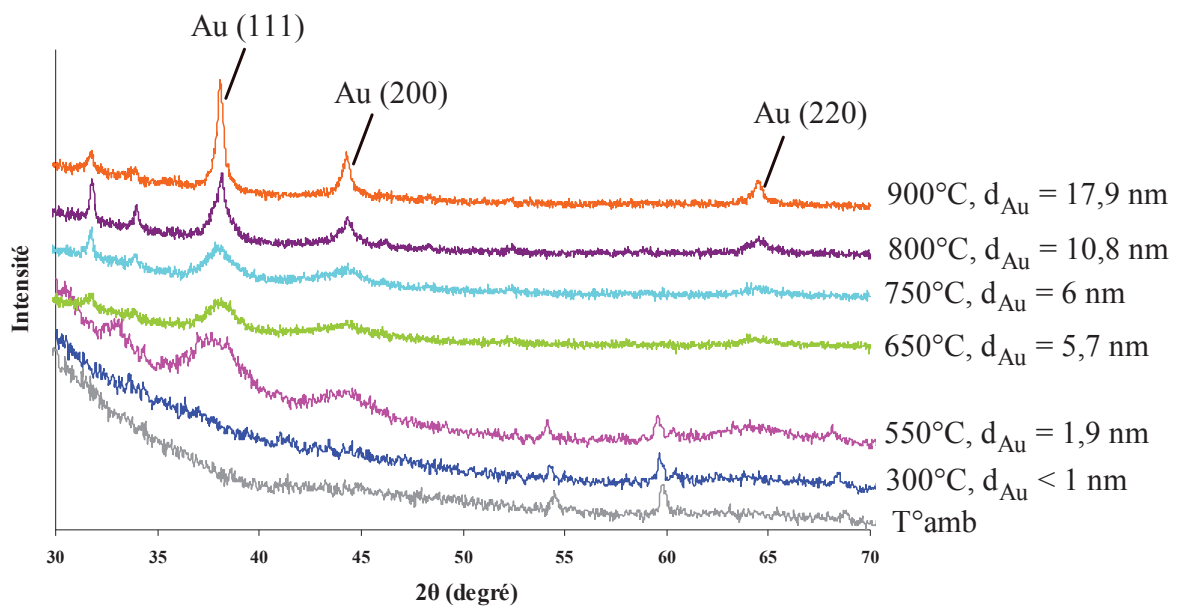


Figure 14: Évolution de la taille des cristallites d'or dans  $Au_1/SBA-15(MPTMS)$  en fonction de la température de calcination.

Les diffractogrammes DRX aux petits angles, représentés dans la figure 15, nous permettent de vérifier l'arrangement du réseau silicique dans les solides  $Au_1/SBA-15(MPTMS)$  à haute température (650 – 900°C). Les pics (100), (110), (200) caractéristiques de l'arrangement hexagonal des mésopores sont observés pour des températures allant jusqu'à 800°C, montrant

ainsi la stabilité et la régularité du système poreux périodique de la SBA-15 pendant l'activation thermique. Par contre, on observe un effondrement de la structure hexagonale dans des conditions thermiques élevées et aucun pic n'est observé pour le diffractogramme du solide calciné à 900°C. Ces résultats sont contradictoires avec ceux décrits par Yin et coll.<sup>20</sup> où une déformation de la structure 2-D de SBA-15 apparaissait dès 500°C.

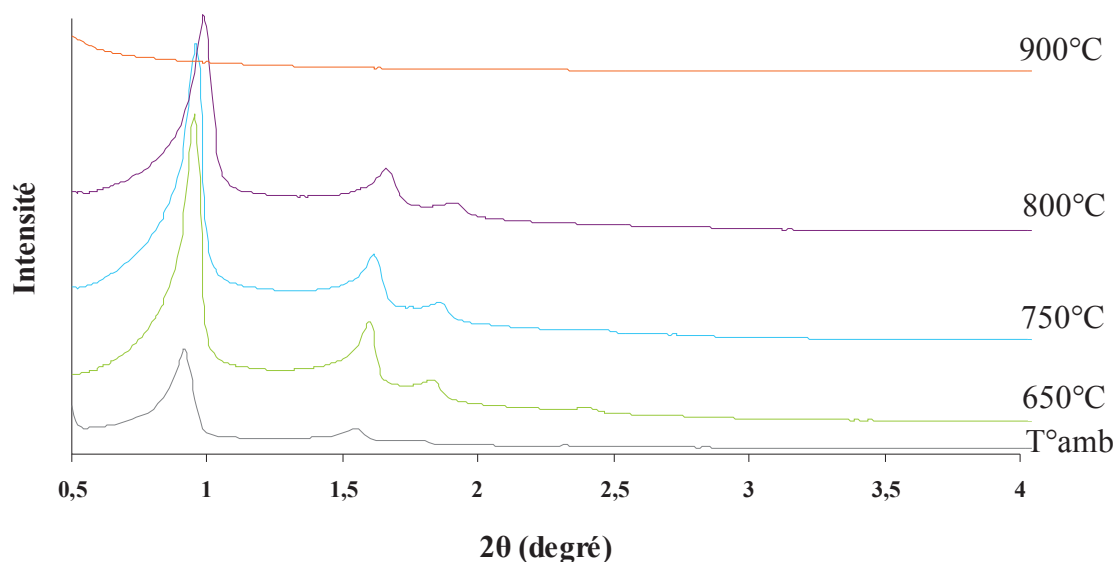


Figure 15: Diffractogrammes des solides Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS) traités à différentes températures.

Les diffractogrammes DRX enregistrés aux grands angles peuvent détecter la présence ou non de cristallites d'or à partir des raies caractéristiques Au(111), Au(200) et Au(220) (fig. 14). A température ambiante, aucune raie n'est observée, traduisant l'absence de particules d'or avec une taille et cristallinité suffisantes pour être détectées. A 300°C, la raie Au(111) apparaît vers  $2\theta \sim 38^\circ$  mais elle est très peu intense et large. Elle indique néanmoins que les particules d'or commencent à se former dans le solide. A partir de 550°C, les pics caractéristiques des cristallites d'or apparaissent clairement. Ils deviennent de plus en plus fins et intenses avec l'augmentation de la température de calcination, ce qui indique que les cristallites d'or deviennent de plus en plus grosses avec la température de traitement. A partir des diffractogrammes, nous avons estimé la taille des particules par la méthode de Rietveld (pour T° amb, 300 et 550°C) et Debye-Scherrer (pour 650°C < T° < 900°C) (fig. 14). Si à 300°C la taille des cristallites d'or ne dépasse pas le nanomètre, elle peut atteindre 17,9 nm à 900°C.

Pour les trois premiers diffractogrammes ( $T^{\circ}$  amb, 300 et 550°C), nous observons des pics parasites à  $\sim 54,5^{\circ}$  et  $60^{\circ}$  dus au porte échantillon en céramique. A partir de 650°C, nous pouvons distinguer l'apparition de pics à  $\sim 31,8^{\circ}$  et  $34^{\circ}$  attribués à la formation de cristobalite dans les murs amorphes de SiO<sub>2</sub>. Ce début d'organisation cristalline de la silice est provoqué par le chauffage à haute température ainsi que par la présence des cristallites d'or qui peuvent réduire la température seuil de cristallisation de la silice ( $T^{\circ}$  de cristallisation de la silice en absence d'or = 1300°C)<sup>22</sup>. Par contre, la grande majorité de la silice reste amorphe avec un pic large caractéristique à  $2\theta \sim 22,5^{\circ}$ .

### III.2.3. Influence de la nature du gaz pendant le traitement thermique

Outre la température de chauffage, la nature du gaz circulant à travers le solide contenant l'or peut aussi jouer un rôle sur la réduction et la croissance des particules<sup>21, 23</sup>, notamment en présence de chlore. L'hydrogène peut être préférable à l'air pour le traitement thermique des catalyseurs d'or car il est capable d'éliminer les ions chlorure sous forme de HCl et donc de minimiser la coalescence des particules<sup>24</sup>. Nous avons alors chauffé Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS) à 300°C sous H<sub>2</sub> et estimé la taille et la répartition des particules par MET. La caractérisation MET (fig.16) montre la formation de particules d'or mais la dispersion n'est pas homogène dans un grain de SBA-15, ce qui n'était pas le cas lors d'une calcination sous air (fig. 11 – c). A titre d'exemple, nous remarquons des centaines de particules dans la fig. 16 – a alors que seules quelques-unes apparaissent dans la figure 16 – b. Ceci signifie que le traitement à 300°C sous H<sub>2</sub> n'est pas suffisant pour réduire toute la quantité d'or présente. Néanmoins, la taille des particules obtenues est assez petite, de l'ordre de  $(1,2 \pm 0,3 \text{ nm})$  et elle est comparable à celle des particules formées sous air ( $d_{\text{Au}} - \text{MET} = 1,5 \pm 0,3 \text{ nm}$ ). Vu que la quantité d'or réduite thermiquement sous air est plus importante et que la différence en taille n'est pas significative, tous les moules préparés ont été chauffés sous air.

La faible différence de dispersion de l'or obtenue par traitement thermique sous H<sub>2</sub> et sous air suggère une interaction entre l'or et le soufre suffisamment forte pour surpasser l'effet de la mobilité des atomes d'or induit par le chlore. Celle-ci sera caractérisée dans le paragraphe suivant.

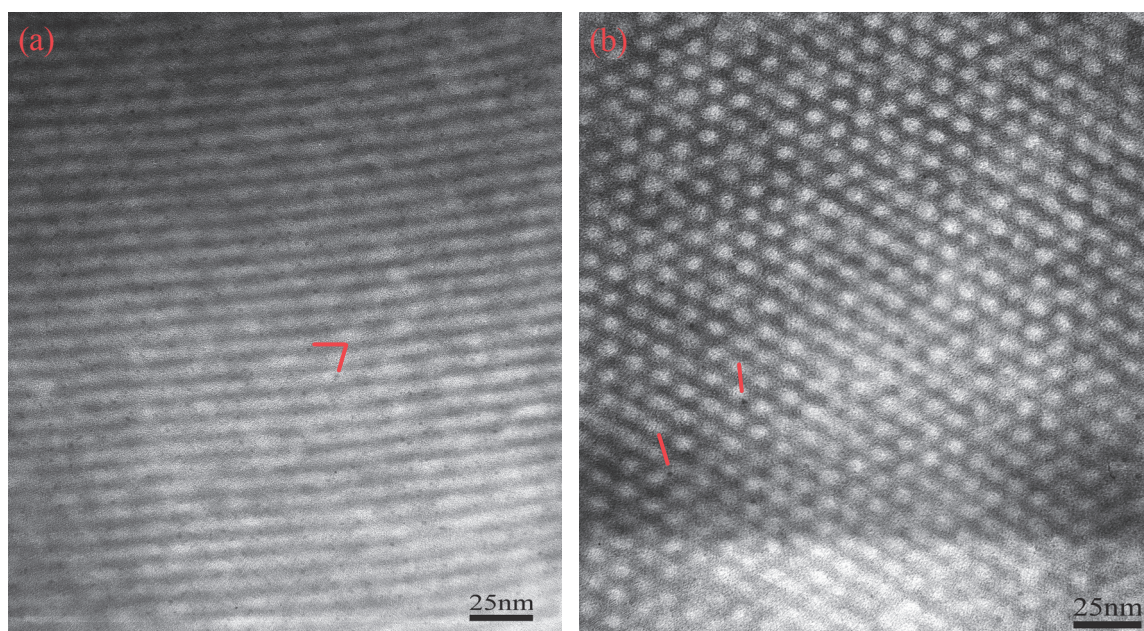


Figure 16: Clichés MET du solide Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS) chauffé à 300°/H<sub>2</sub> : (a) zone d'accumulation des NPs d'or, (b) présence de quelques NPs.

#### III.2.4. Compositions chimiques des moules Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS) et états d'oxydation de l'or par XPS

Toujours sur des solides Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS), une analyse quantitative et qualitative des espèces superficielles a été effectuée par XPS. Trois échantillons, dont un est laissé sans traitement thermique et les deux autres sont calcinés à 300°C et 550°C, ont été analysés afin de déterminer leurs compositions chimiques de surface (données en pourcentage atomique) ainsi que leurs environnements chimiques et leurs degrés d'oxydation.

Le tableau 7 résume les pourcentages atomiques des différents éléments chimiques (Au, Si, O, C, S, Na) qui sont détectés à la surface des matériaux. Nous remarquons qu'une augmentation de la température aboutit à une diminution du taux d'or superficiel et par la suite du rapport Au/Si. Cette diminution est interprétée par l'augmentation du nombre de particules formées au fur et à mesure que la température croît. Le calcul du rapport O/Si montre qu'il reste à peu près constant (il passe de 2,35 à T°amb à 2,37 à 550°C). Donc, l'augmentation du pourcentage atomique des éléments O et Si est interprétée par la diminution des autres éléments, et en particulier le carbone. Conformément à la littérature<sup>16</sup>, nous observons que le taux du soufre, initialement égal à 0,48% à température ambiante, décroît à 0,20% à 300°C puis devient nul à 550°C. L'analyse XPS montre donc que le solide chauffé à 550 °C ne contient plus de soufre. En ce qui concerne les autres éléments chimiques C et Na qui

proviennent respectivement des greffons (MPTMS) et de l'agent réducteur (citrate de Na), ils subissent une dégradation progressive avec la température mais ne disparaissent pas complètement à 550°C.

**Tableau 7: Compositions chimiques de surface, mesurées par XPS, de Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS) en fonction de la température de calcination.**

Moule	Au (% at)	Si (% at)	O (% at)	C (% at)	S (% at)	Na (% at)	Au/Si
Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS), T°amb	0,15	27,45	64,55	6,42	0,48	0,94	5,5 x 10 <sup>-3</sup>
Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS), 300°C/air	0,11	27,59	67,38	3,95	0,20	0,78	4,0 x 10 <sup>-3</sup>
Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS), 550°C/air	0,08	29,20	69,37	1,12	-	0,22	2,7 x 10 <sup>-3</sup>

Quant à l'énergie de liaison dont la valeur nous permet d'estimer l'état d'oxydation d'un élément désiré et son environnement chimique, elle est déterminée par XPS en prenant la silice (Si 2p) comme référence interne (103,4 eV). La figure 17 représente les spectres XPS des niveaux de coeur de l'or Au 4f pour les échantillons calcinés à différentes températures alors que le tableau 8 résume les énergies de liaison de tous les éléments présents parmi lesquels l'or et le soufre nous intéressent plus particulièrement.

Pour Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS) non calciné (séché à 120°C), l'énergie de liaison du niveau de coeur Au 4f<sub>7/2</sub> à 84,4 eV (fig. 17) est supérieure à l'énergie de liaison de Au 4f<sub>7/2</sub> dans Au<sup>0</sup> (84,0 eV). A l'inverse, l'énergie de liaison du niveau de coeur S 2s à 227,9 eV (tableau 8) est inférieure à l'énergie de liaison de S 2s dans le soufre élémentaire (229,0 - 229,2 eV). Elle est cependant légèrement plus haute que celle de S 2s dans un alkylthiol du type HSCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)C(O)OH (227,1 eV)<sup>25</sup>. Ceci indique que le soufre est en interaction avec un élément de plus basse électronégativité (sur l'échelle de Pauling) que le soufre (2,580) mais de plus haute électronégativité que l'hydrogène (2,220), comme le carbone (2,550). L'électronégativité de l'or (2,540) étant proche de celle du carbone, une liaison polarisée entre un soufre riche en électrons (δ<sup>-</sup>) et un or appauvri en électrons (δ<sup>+</sup>) est plausible et en accord avec des travaux récents<sup>18, 19</sup>. Ceci est également compatible avec l'ampleur du déplacement des niveaux de coeur de l'or (+0,4 eV) qui traduit une interaction avec un élément de plus faible électronégativité que le chlore (3,160), celui-ci induisant un déplacement de +0,6 eV des niveaux 4f de l'or dans AuCl<sup>26</sup>.



D'autre part, la calcination déplace les niveaux de coeur de l'or vers les plus basses énergies (Au 4f<sub>7/2</sub> à 83,5 eV à 300°C et 83,3 eV à 550°C) et les niveaux de coeur du soufre vers les plus hautes énergies (S 2s à 233,0 eV à 300°C), ce qui correspond à une réduction (thermique) de l'or vers l'état métallique (Au<sup>0</sup>)<sup>16</sup> et une oxydation du soufre (formation de sulfates). Ainsi, la liaison entre le soufre et l'or est probablement rompue dès 300°C. Alors que le greffon semble totalement dégradé à 550°C (perte du signal du soufre en XPS et baisse significative du taux de carbone), la faible augmentation de taille des NPs d'or entre 300 et 550°C peut être attribuée :

- 1) À la forte interaction de l'or avec un composant du matériau qui lui transfère des électrons. Dans le matériau calciné à 300°C, les niveaux Au 4f<sub>7/2</sub> (à 83,5 eV) sont en effet déplacés de -0,5 eV par rapport à leur énergie de liaison dans Au<sup>0</sup>, indiquant un or riche en électrons. Ceci a été observé dans des colloïdes d'or stabilisés par des octyl-silanes et -siloxanes<sup>27</sup> et dans des NPs d'or supportées sur des oxydes de titane et a été attribué à une forte interaction électronique entre la particule et le support<sup>28, 29</sup>.
- 2) À l'absence de chlore dans les échantillons (absence du signal du chlore en XPS), même avant traitement thermique, qui suggère que la réduction au citrate de sodium a partiellement réduit l'or (Au<sup>3+</sup> → Au<sup>+</sup>) en éliminant notamment les ligands chlorés.

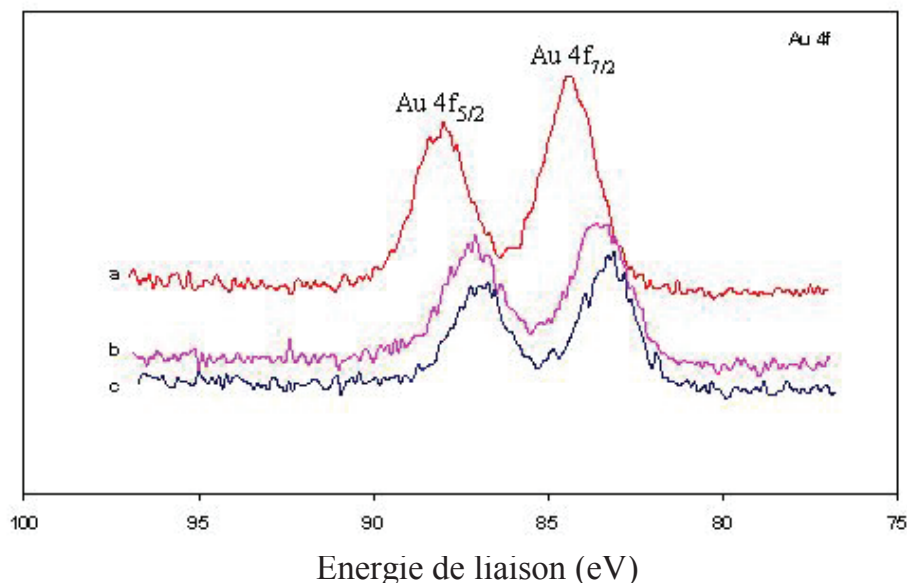


Figure 17: Signal XPS Au 4f des échantillons Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS) soumis à différentes températures : (a) T°amb, (b) 300°C/air et (c) 550°C/air.

**Tableau 8: Évolution de l'énergie de liaison (déterminée par XPS) des différents éléments chimiques du solide Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS) en fonction de la température de calcination.**

Moule	Si 2p	Au 4f <sub>7/2</sub>	O 1s	S 2s	Na 1s	C 1s
Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS), T°amb	103,4	84,4	532,8	227,9	1072,3	285,0
Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS), 300°C/air	103,4	83,5	532,8	233,0	1071,9	284,7
Au <sub>1</sub> /SBA-15(MPTMS), 550°C/air	103,4	83,3	532,8	-	1071,7	284,4

### III.3. Conclusions

La mésoporosité et l'arrangement périodique des pores de nos différentes silices (SBA-15 hexagonale, KIT-6 et MCM-48 cubiques) ont été caractérisés. Leurs paramètres texturaux et structuraux ( $a_0$ ,  $d_p$ ,  $e$ ,  $S_{BET}$ ...) ont aussi été déterminés. Un recouvrement de la surface des pores a été réalisé en utilisant deux types de greffons, ammonium (TPTAC) et thiol (MPTMS), à un taux de greffage greffon/silice respectif = 2 et 0,08. Pour les faibles teneurs ( $x = 0,3$ ), l'incorporation d'or dans la SBA-15 fonctionnalisée par TPTAC conduit à des NPs d'or dont le diamètre moyen ( $d_{Au} - MET = 6,0 \pm 1,8$  nm) est comparable au diamètre de pore de la silice ( $d_p = 6,9$  nm). Ainsi, nous en avons conclu que la taille des particules d'or dans SBA-15(TPTAC) est contrôlée par l'ouverture des pores de la silice. En revanche, lorsque la SBA-15 est fonctionnalisée par FPTMS, les NPs d'or pour l'échantillon calciné à 300°C/air et chargé à 0,3% sont très petites ( $d_{Au} - MET = 2,1 \pm 0,5$ ). Les études en température ont montré que leur taille n'est plus contrôlée par la porosité de la silice mais par la température du traitement thermique. Par conséquent, les molécules organiques FPTMS sont plus appropriées que les greffons TPTAC pour disperser des petites particules d'or dans les canaux de la SBA-15.

Avec le greffon FPTMS, la charge massique en or n'a pas beaucoup d'influence sur la bonne dispersion des NPs. Comme une charge en or élevée est préférable pour les applications catalytiques (plus la charge est élevée, moins on introduit de catalyseur dans le système réactionnel), nous avons choisi  $x = 2$  (2% d'or en poids dans la silice) pour préparer par la suite nos catalyseurs moules. De même, nous avons choisi un traitement thermique sous air à 300°C, qui aboutit à des NPs d'or légèrement plus petites qu'à 550°C.

#### IV. LES MOULES SILICIQUES À ARRANGEMENT CUBIQUE : Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) ET Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS)

Après optimisation des conditions de préparation des matériaux moules hexagonaux Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS) ( $x = 2$ ,  $T^\circ = 300^\circ\text{C}/\text{air}$ ), nous avons synthétisé des moules siliciques Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) et Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS) ayant le même arrangement cubique ( $Ia_3d$ ) mais des diamètres de pores différents (5,5 nm pour KIT-6 et 2,2 nm pour MCM-48) (tableau 2). Deux techniques de caractérisation (DRX et MET) ont été utilisées pour les caractériser.

##### IV.1. Moule de silice cubique à larges pores : Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS)

D'après les conditions optimales choisies, nous avons préparé un seul échantillon du moule Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) calciné à 300°C et dopé à 2% d'or massique théorique. Cette charge d'or est estimée expérimentalement à 1,74% à partir de l'analyse chimique.

La comparaison des diffractogrammes DRX aux petits angles de la silice KIT-6 et des moules Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) montre que ni l'introduction de l'or ni le traitement thermique à 300°C ne modifie la régularité de l'arrangement des mésopores du solide (fig. 18).

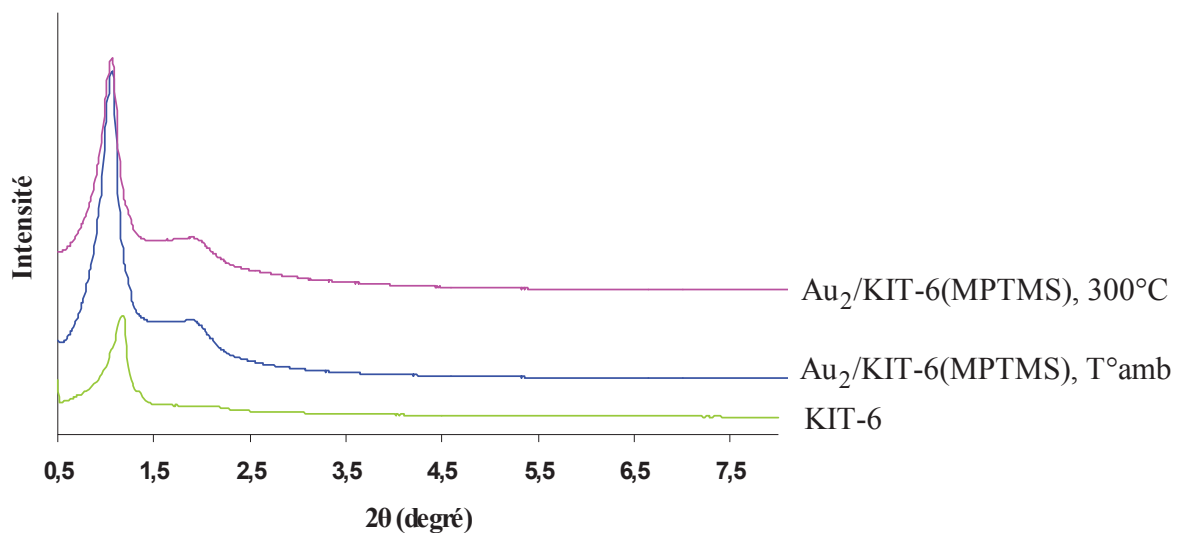


Figure 18: Diffractogrammes DRX aux petits angles de KIT-6 pure et des moules Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) : non calciné et calciné à 300°C.

La présence et la taille des cristallites d'or ont été estimées à partir des diffractogrammes DRX aux grands angles (fig.19). Outre un pic large vers  $2\theta \sim 23^\circ$ , dû à la silice amorphe, aucun pic caractéristique de l'or n'est observé sur le solide non calciné, confirmant que l'or

métallique cristallin ne peut être pas formé sans traitement thermique. Préalablement, nous avons pu conclure à l'absence de particules d'or métallique, comme pour la SBA-15, par la couleur blanche de la poudre après « réduction » chimique. Celle-ci est devenue rose après un chauffage à 300°C, et la présence de cristallites d'or a été confirmée par l'apparition de la raie Au(111) à  $2\theta \sim 38,4^\circ$  sur le diffractogramme. La méthode de Rietveld a alors permis d'estimer la taille moyenne des NPs d'or dans Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) traité à 300°C sous air à 1,2 nm.

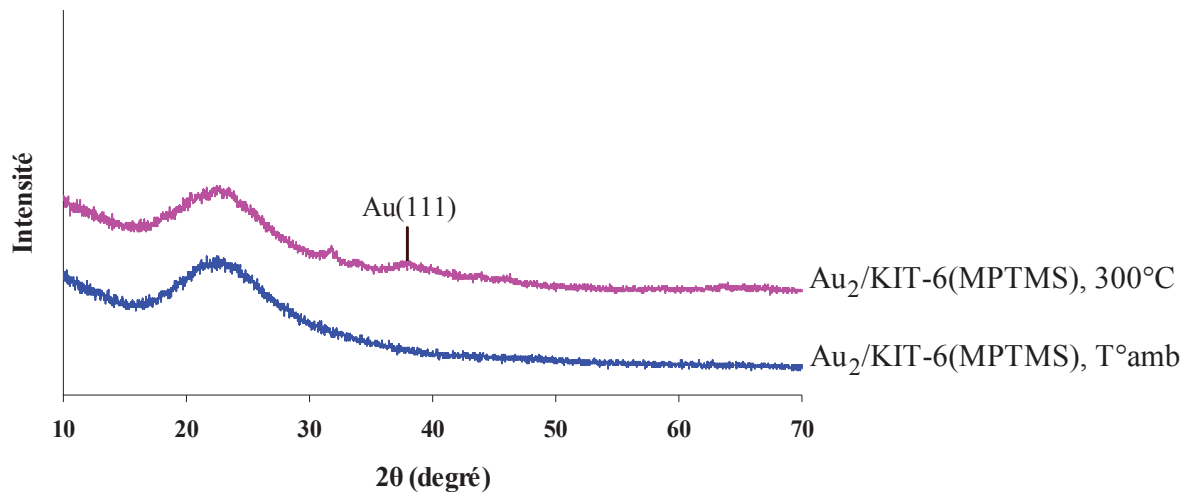


Figure 19: Diffractogrammes DRX aux grands angles des moules Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) non calciné et calciné à 300°C.

La dispersion des particules d'or dans le moule Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) traité à 300°C sous air a été vérifiée par MET. Le cliché, représenté dans la figure 20, montre une bonne dispersion des particules d'or dans les mésopores de KIT-6. Comme dans le cas de SBA-15, ces particules ont une taille très petite et uniforme et elles sont localisées dans les canaux, proches des murs où les groupements thiols sont greffés. Leur distribution en taille est assez étroite (fig. 21) et leur diamètre moyen est estimé à  $1,4 \pm 0,3$  nm.

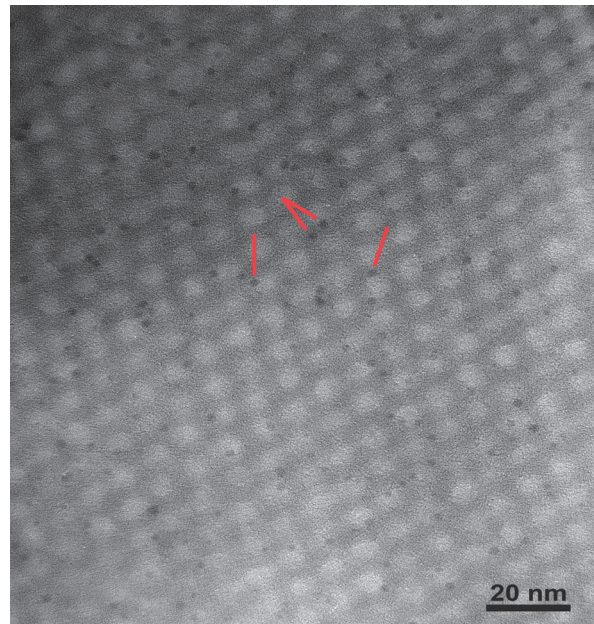


Figure 20: Cliché MET du moule Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) calciné à 300°C/air.

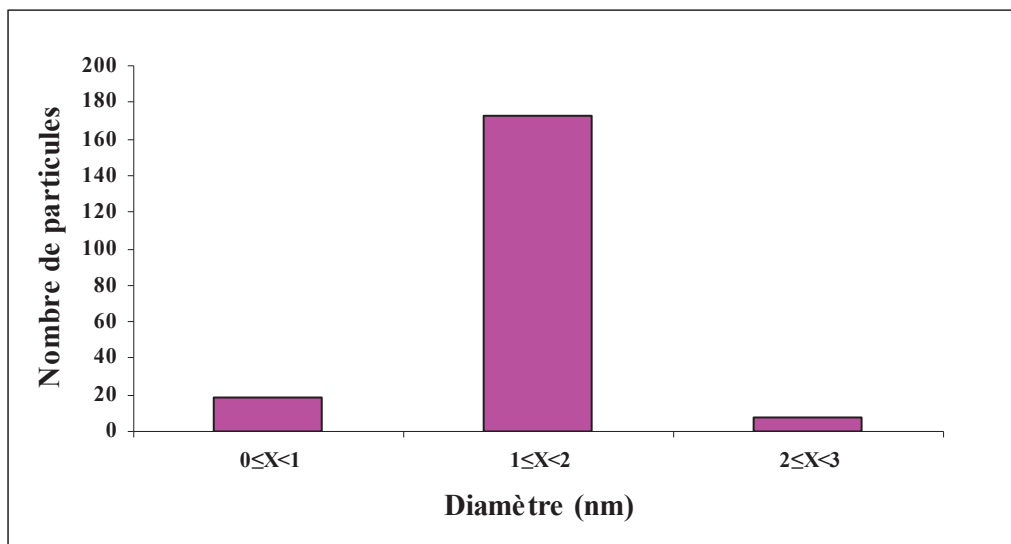
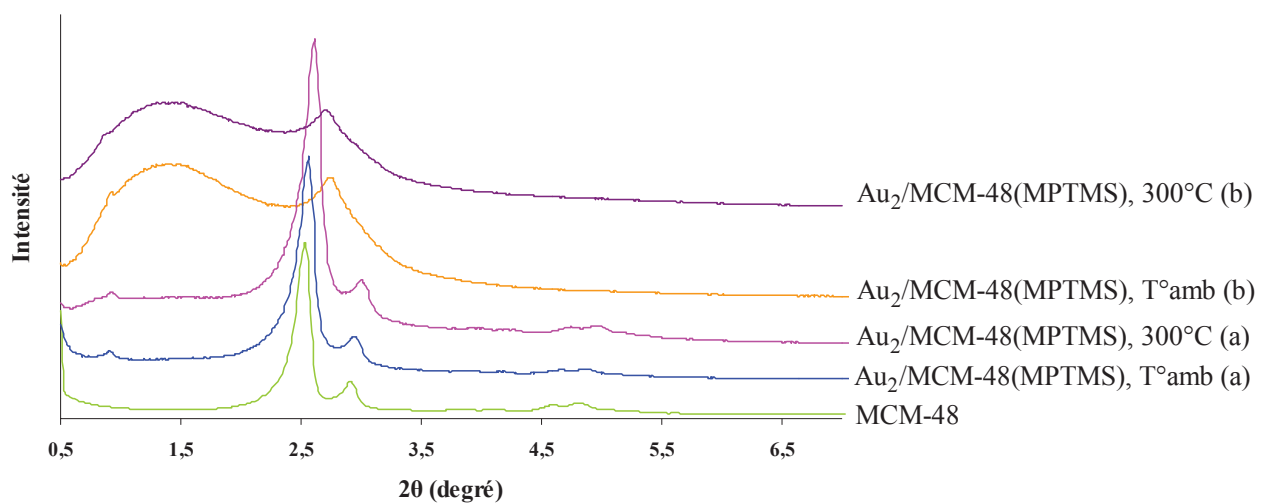


Figure 21: Distribution en taille des NPs d'or dispersées dans Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) calciné à 300°C/air.

#### IV.2. Moule de silice cubique à petits pores : Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS)

Deux types de moules Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS) ont été préparés. La seule différence entre les deux est la température à laquelle l'or est incorporé dans la silice. Nous désignons par Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS) (a) et Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS) (b) respectivement les solides dans lesquels l'or est introduit à température ambiante et à 80°C. Après calcination à 300°C/air des moules récupérés, le dosage de la quantité d'or par analyse chimique donne 1,71% en poids dans Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C (a) et 1,92% dans Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C (b).

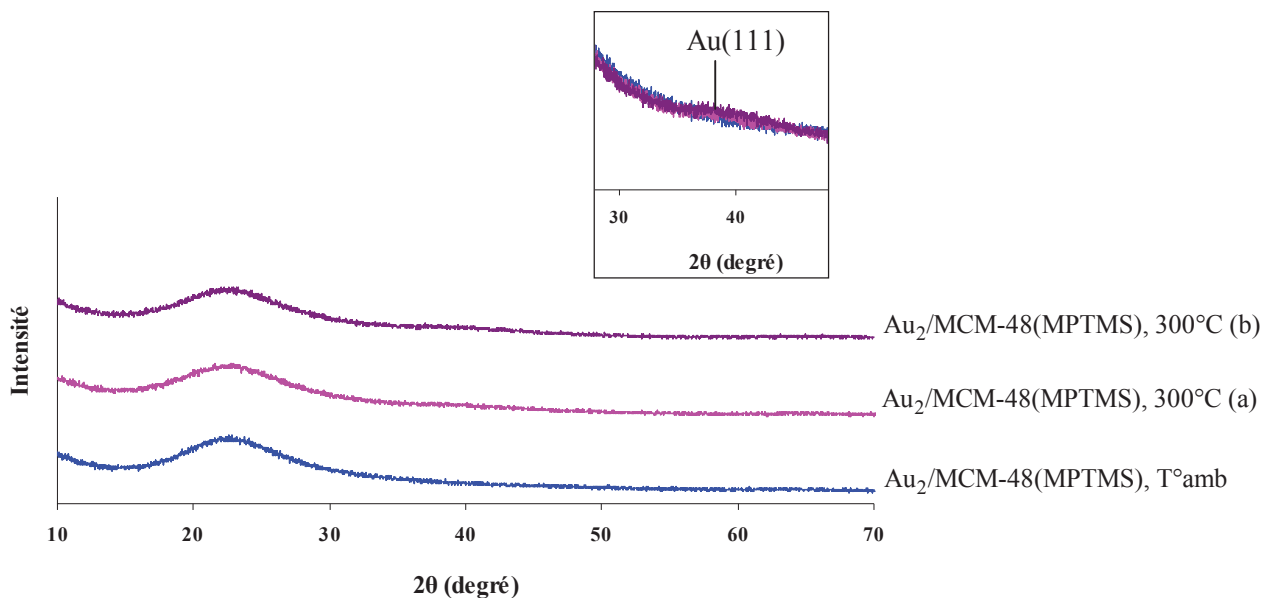
Comme le montrent les diffractogrammes DRX de la figure 22, lorsque l'or est introduit dans la MCM-48 à haute température (80°C), la structure cubique (Ia<sub>3</sub>d) du moule est pratiquement détruite (diffractogrammes (b)). L'effondrement de la structure de la MCM-48 dans l'eau à 80°C confirme son instabilité hydrothermale<sup>10</sup>. En effet, notre solide possède des murs siliciques amorphes dont l'épaisseur ( $e = 1,6$  nm) est beaucoup plus petite que celle des autres matériaux comme SBA-15 ou KIT-6, ce qui le rend plus fragile. Par contre, le dopage du solide à température ambiante permet de préserver la périodicité à longue distance du système poreux de la MCM-48. La régularité du système poreux de la MCM-48 est conservée après traitement thermique à 300°C/air (Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C (a)).



**Figure 22: Diffractogrammes DRX aux petits angles de MCM-48 pure et des moules Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS) dans lesquels l'or est introduit soit à T°amb: non calciné (Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), T°amb (a)) et calciné à 300°C/air (Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C (a)) soit à 80°C : non calciné (Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), T°amb (b)) et calciné à 300°C/air (Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C(b)).**

L'enregistrement des diffractogrammes aux grands angles (fig. 23) montre que les particules d'or ne sont pas encore formées avant calcination du solide vu qu'aucune réflexion caractéristique n'est observée pour cet échantillon (Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), T°amb). Par contre, après calcination à 300°C et quelle que soit la température à laquelle l'or a été introduit (T°amb ou 80°C), un pic large Au(111) d'intensité très faible est observé à  $2\theta \sim 38,5^\circ$  (Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C (a) et Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C (b)). La présence de ce pic indique la formation de cristallites d'or dont la taille, calculée par la méthode de Rietveld, reste inférieure à 1 nm dans les deux solides. Ce résultat n'est pas surprenant pour le solide dopé à température ambiante car il confirme les données déjà obtenues sur des silices SBA-15 fonctionnalisées par des groupements thiol. En revanche, la formation de très petites NPs d'or ( $< 1$  nm) dans la MCM-48 partiellement effondrée (Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C

(b)) est assez inattendue. La limitation de l'agrégation pourrait être le résultat du piégeage des particules dans les murs siliciques, empêchant ainsi leur frittage. Des résultats similaires ont été obtenus par Yin et coll.<sup>20</sup>, qui sont parvenus à obtenir des particules d'or dispersées dans SBA-15 avec un diamètre compris entre 4 et 8 nm déterminé par MET bien que la structure de la silice était complètement effondrée.



**Figure 23: Diffractogrammes DRX aux grands angles des moules Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS) non calciné et calciné à 300°C après préparation soit à T°amb : Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C (a), soit à 80°C : Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C (b).**

L'effondrement de la structure cubique de la MCM-48 lorsqu'on introduit l'or à 80°C est aussi confirmé par la microscopie électronique. Si l'introduction de l'or à température ambiante permet de visualiser l'organisation structurale (fig. 24 – a), seule une phase amorphe est détectée lorsque l'or est incorporé à plus haute température (80°C) (fig. 24 – b). Dans les deux cas, la répartition des particules d'or est assez étroite et aucune agrégation n'est signalée. Dans la MCM-48 structurée comme dans les autres types de silice (SBA-15 et KIT-6), ces petites particules sont localisées dans les mésopores, à côté des murs de la silice dont la surface est modifiée par MPTMS. Elles ne semblent pas occuper tout l'espace des mésopores de la silice ( $d_p - BJH = 2,2$  nm).

Quelle que soit la température d'introduction de l'or, nous observons une distribution en taille des particules similaire et assez étroite (fig. 25), ce qui indique une homogénéité élevée avec un diamètre qui ne dépasse pas 3 nm. Le diamètre moyen fait  $1,1 \pm 0,3$  nm que ce soit dans la

silice structurée ou non. Vu que la distribution en taille des NPs est étroite, il n'est pas surprenant d'avoir une valeur du diamètre moyen obtenue par MET quasiment égale à celle calculée par DRX.

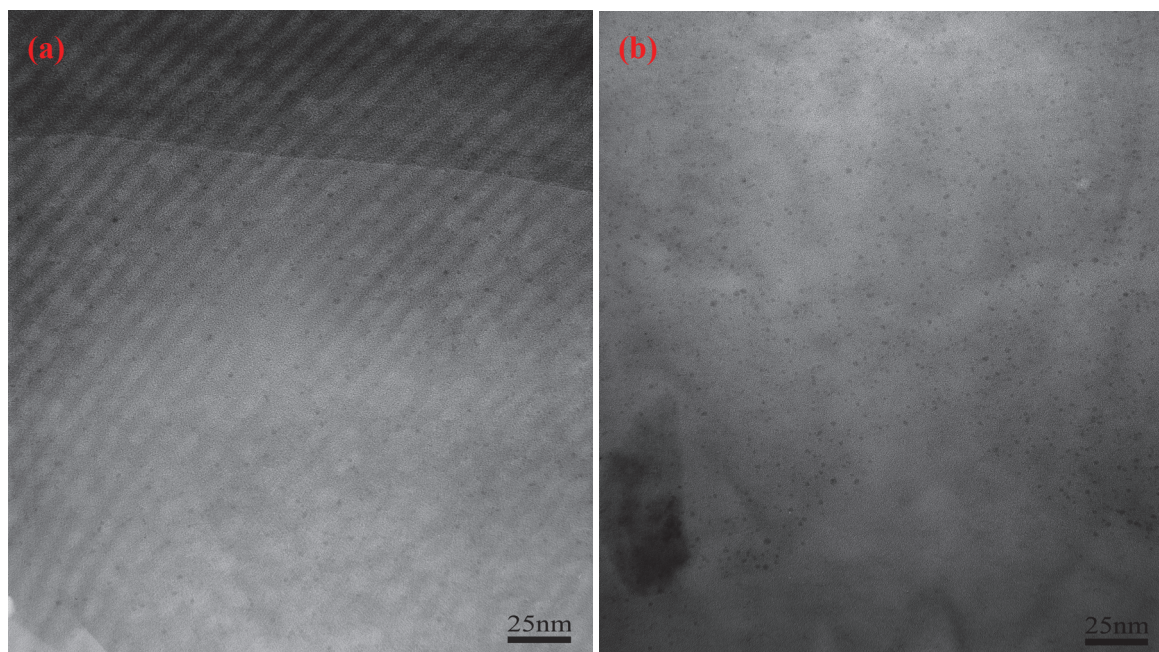


Figure 24: Clichés MET des moules  $Au_2/MCM-48(MPTMS)$  calcinés à  $300^\circ C$  après incorporation de l'or soit à  $T^\circ amb$  (a), soit à  $80^\circ C$  (b).

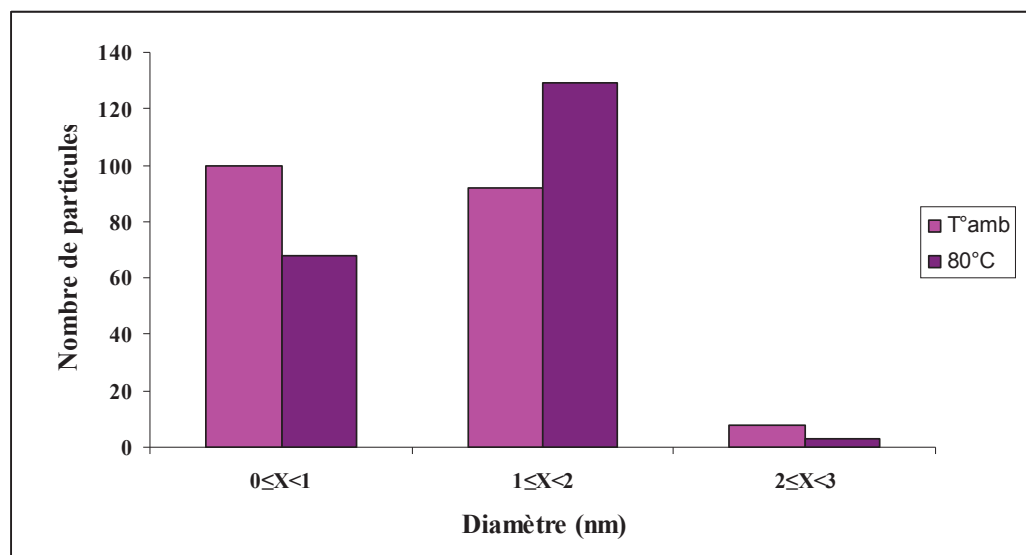


Figure 25: Distribution en taille des nanoparticules d'or présentes dans les moules  $Au_2/MCM-48(MPTMS)$  calcinés à  $300^\circ C$  après incorporation de l'or à  $T^\circ amb$  ou à  $80^\circ C$ .



Du fait que la mésoporosité de la MCM-48 est conservée quand l'or est introduit sans chauffage, nous avons gardé ce protocole expérimental pour préparer le moule Au<sub>2</sub>/MCM-48 ultérieurement utilisé dans nos études (réplication et évaluation catalytique).

Les valeurs du diamètre moyen des particules d'or obtenues par MET et DRX sur SBA-15(MPTMS), KIT-6(MPTMS) et MCM-48(MPTMS) sont comparées dans le tableau 9 ci-dessous. Le diamètre des particules d'or déterminé par MET dans Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) traité à 300°C/air ( $d_{\text{Au}} - \text{MET} = 1,1 \pm 0,2$  nm) est légèrement inférieur à celui des NPs du moule Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) ( $d_{\text{Au}} - \text{MET} = 1,4 \pm 0,3$  nm) tandis qu'il est égal à celui des NPs du moule Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS) ( $d_{\text{Au}} - \text{MET} = 1,1 \pm 0,3$  nm). Cette valeur devient par ailleurs comparable à celle du moule Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) estimée par DRX ( $d_{\text{Au}} - \text{DRX} = 1,2$  nm). Nous pouvons conclure que les valeurs obtenues par l'intermédiaire de ces deux techniques sont comparables et que la taille des NPs d'or ne dépend que du protocole expérimental utilisé et de la température de calcination, mais pas de la structure et du diamètre des pores du support.

**Tableau 9: Comparaison des diamètres des NPs mesurés par DRX et MET.**

Moule	$d_{\text{Au}} - \text{MET}$ (nm)	$d_{\text{Au}} - \text{DRX}$ (nm)
<b>Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS), 300°C/air</b>	1,1 ± 0,2	-
<b>Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS), 300°C/air</b>	1,4 ± 0,3	1,2
<b>Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS), 300°C/air</b>	1,1 ± 0,3	< 1

Lorsque la petite taille des particules d'or ne permettra pas l'estimation de leur diamètre par DRX (comme dans Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) traité à 300°C/air), nous utiliserons les données de MET pour effectuer des comparaisons.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. D. Zhao, J. Sun, Q. Li and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 275-279.
2. R. Schmidt, M. Stöcker, D. Akporiaye, E. Heggelund Torstad and A. Olsen, *Micropor. Mater.*, 1995, **5**, 1-7.
3. T. Kim, F. Kleitz, B. Paul and R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7601-7610.
4. M. Chatterjee, Y. Ikushima, Y. Hakuta and H. Kawanami, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 1580-1590.
5. A. B. Fuertes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **67**, 273-281.
6. K. Soni, B. S. Rana, A. K. Sinha, A. Bhaumik, M. Nandi, M. Kumar and G. M. Dhar, *Appl. Catal. B*, 2009, **90**, 55-63.
7. M. Impéror-Clerc, P. Davidson and A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11925-11933.
8. P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, *Langmuir*, 2000, **16**, 2419-2423.
9. B. R. Jermy, D.-R. Cho, K. V. Bineesh, S.-Y. Kim and D.-W. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **115**, 281-292.
10. V. Meynen, P. Cool and E. F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, **125**, 170-223.
11. K.-J. Chao, M.-H. Cheng, Y.-F. Ho and P.-H. Liu, *Catal. Today*, 2004, **97**, 49-53.
12. C.-M. Yang, M. Kalwei, F. Schüth and K.-J. Chao, *Appl. Catal. A*, 2003, **254**, 289-296.
13. C.-M. Yang, P.-H. Liu, Y.-F. Ho, C.-Y. Chiu and K.-J. Chao, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 275-280.
14. A. Tuel, H. Hommel, A. P. Legrand, Y. Chevallier and J. C. Morawski, *Colloids and Surfaces*, 1990, **45**, 413-426.
15. E. Lipmaa, M. Magi, A. Samson, G. Engelhardt and A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4889-4893.
16. E. Rombi, M. G. Cutrufello, C. Cannas, M. Casu, D. Gazzoli, M. Occhiuzzi, R. Monacia and I. Ferinoia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 593-602.
17. M. Imperor-Clerc, D. Bazin, M.-D. Appay, P. Beaunier and A. Davidson, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 1813-1821.
18. X. Kuang, X. Wang and G. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 6546-6553.
19. P. Wu, P. Bai, Z. Lei, K. P. Loh and X. S. Zhao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **141**, 222-230.
20. H. Yin, Z. Ma, H. Zhu, M. Chi and S. Dai, *Appl. Catal. A*, 2010, **386**, 147-156.
21. R. Zanella and C. Louis, *Catal. Today*, 2005, **107-108**, 768-777.
22. N. Perkas, V. G. Pol, S. V. Pol and A. Gedanken, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **6**, 293-296.
23. R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio and R. Touroude, *J. Catal.*, 2004, **223**, 328-339.
24. M. Haruta, *CATTECH*, 2002, **6**, 102-115.
25. P. Llopiz and J.-C. Maire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1979, **11-12**, 457-462.
26. H. Kitagawa, N. Kojima and T. Nakajima, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 3121-3125.
27. M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J.-M. Basset, C. Thieuleux and V. Caps, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5361-5363.
28. W. F. Egelhoff, *Surf. Sci. Rep.*, 1987, **6**, 253-415.
29. S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli and S. Galvagno, *Appl. Catal. B*, 2001, **34**, 277-285.

**CHAPITRE IV : LES MATÉRIAUX RÉPLIQUES -  
 $Au_x/CMK-n$**

<b>I. RÉPLIQUES CARBONÉES PURES.....</b>	<b>126</b>
I.1. Analyse DRX .....	126
I.2. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote.....	128
I.3. Diamètres des pores et épaisseurs des murs carbonés.....	129
<b>II. RÉPLIQUES CARBONÉES À ARRANGEMENT HEXAGONAL : Au<sub>x</sub>/CMK-3..</b>	<b>130</b>
II.1. Répliques des moules siliciques Au <sub>x</sub> /SBA-15(TPTAC) : Au <sub>x</sub> /CMK-3(TPTAC) .....	130
II.1.1. NPs d'or préalablement formées dans le moule.....	131
II.1.2. NPs d'or formées pendant la pyrolyse.....	133
II.2. Répliques des moules siliciques Au <sub>x</sub> /SBA-15(MPTMS) : Au <sub>x</sub> /CMK-3(MPTMS)....	135
II.2.1. Caractérisation de la réplique Au <sub>0,3</sub> /CMK-3(MPTMS) par MET .....	135
II.2.2. Influence de la température de pyrolyse .....	138
II.3. Conclusions.....	146
<b>III. RÉPLIQUES CARBONÉES À ARRANGEMENT CUBIQUE : Au<sub>x</sub>/CMK-8 ET Au<sub>x</sub>/CMK-1 .....</b>	<b>147</b>
III.1. Répliques carbonées à larges pores : Au <sub>2</sub> /CMK-8(MPTMS).....	147
III.2. Répliques carbonées à petits pores : Au <sub>2</sub> /CMK-1(MPTMS) .....	150

Les carbones de type CMK-n ont été obtenus par réplification des silices chargées en or. Une étude récente avait en effet montré qu'il était possible de préparer des carbones contenant des nanoparticules de cobalt en répliquant une MCM-48 dans laquelle les particules avaient préalablement formées<sup>1</sup>. Après l'optimisation de la préparation des silices pures et celles contenant des NPs d'or, leurs répliques carbonées CMK-n (n = 1, 3 et 8) ont été synthétisées en utilisant la méthode de nanocasting. Nous avons tout d'abord déterminé les propriétés structurales et texturales des carbones purs. Ensuite, nous avons tenté d'optimiser la dispersion des particules d'or dans des matrices carbonées de différentes structures : hexagonale et cubique. Pour les caractériser, nous avons utilisé principalement deux techniques de caractérisation : DRX et MET.

## I. RÉPLIQUES CARBONÉES PURES

Toutes nos répliques carbonées mésoporeuses CMK-n ont été préparées en se basant sur la procédure de synthèse de Ryoo et coll.<sup>2</sup>, décrite dans la partie expérimentale de cette thèse. Parmi celles-ci, nous pouvons distinguer deux arrangements de mésopores différents : hexagonal pour CMK-3 et cubique pour CMK-8 et CMK-1. CMK-3 est obtenu à partir de la réplification de SBA-15 alors que CMK-8 et CMK-1 sont respectivement les répliques de KIT-6 et MCM-48. Avant de les doper par l'or, les caractéristiques physico-chimiques des carbones purs, pyrolysés à 900°C sous N<sub>2</sub>, ont été évaluées à l'aide de deux techniques : DRX et Isotherme d'adsorption/désorption d'azote.

### I.1. Analyse DRX

La figure 1 représente les diffractogrammes de toutes les répliques carbonées obtenues à partir des moules siliciques en absence d'or. Les pics observés sont caractéristiques de solides dans lesquels les pores sont réguliers et ordonnés. Ceux du carbone CMK-3 apparaissent entre 1° et 2,1° (2θ) et sont attribués aux plans réticulaires d'indices de Miller (100), (110), (200) ; ceci confirme que le carbone CMK-3 admet le même arrangement hexagonal des mésopores que son moule SBA-15 (symétrie P6mm). La réplique CMK-8 conserve aussi la même structure cubique que son moule KIT-6 (groupe d'espace Ia<sub>3</sub>d), représentée par les pics (211) et (220) observés respectivement à 2θ égal à 1,24° et 1,46°. Quant à CMK-1, un nouveau pic apparaît à 2θ égal à 1,7° par rapport à CMK-8, correspondant à la réflexion des plans réticulaires (110). La présence de ce pic indique que la symétrie de la réplique (I4<sub>1</sub>32) est différente de celle du moule MCM-48 (Ia<sub>3</sub>d), mais aussi différente de celle de la réplique CMK-8 (Ia<sub>3</sub>d).

Cette transformation a eu lieu pendant l'étape de dissolution du réseau silicique (MCM-48). Elle est rendue facile par le fait que la porosité de la MCM-48 est constituée d'une paire de canaux indépendants (absence de microporosité dans les murs)<sup>3, 4</sup>. La situation est différente pour les répliques CMK-3 et CMK-8. Les micropores, dont la présence dans les murs siliciques des matériaux SBA-15 et KIT-6 peut être confirmée par l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote (voir chapitre III – tableau 2), vont interconnecter les mésopores entre eux, assurer la stabilité des carbones et, par la suite, conserver la symétrie structurale lors de l'élimination de la silice<sup>5, 6</sup>.

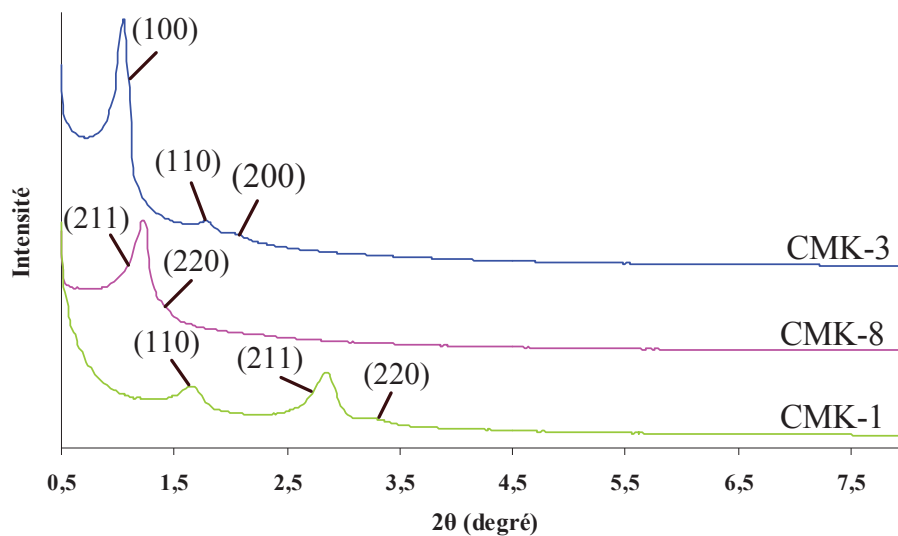


Figure 1: Diffractogrammes DRX aux petits angles des carbones purs : CMK-3, CMK-8 et CMK-1.

Les paramètres de maille des réseaux carbonés CMK-3, CMK-8 et CMK-1 sont calculés respectivement à partir des distances interréticulaires (100), (211) et (110) (tableau 1). Ces valeurs sont plus petites que celles obtenues sur leurs moules respectifs 11,1, 18,5 et 8,5 nm respectivement pour SBA-15, KIT-6 et MCM-48 (voir chapitre III - tableau 1). Cette diminution, de l'ordre de (1 - 1,5 nm), est due à la contraction de la structure sous l'effet du traitement thermique appliqué à haute température (900°C) pour élaborer le carbone.

Tableau 1: Propriétés structurales des répliques carbonées CMK-n avec n =1, 3 et 8.

Carbone	d (nm)	hkl	a <sub>0</sub> (nm)
CMK-3	8,4	100	9,6 <sup>a</sup>
CMK-8	7,2	211	17,6 <sup>b</sup>
CMK-1	5,3	110	7,5 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> : Symétrie hexagonale (P6mm) du CMK-3  $\Rightarrow a_0 = 2/\sqrt{3}.d_{100}$ ,

<sup>b</sup> : Symétrie cubique (Ia<sub>3</sub>d) du CMK-8  $\Rightarrow a_0 = \sqrt{6}.d_{211}$ ,

<sup>c</sup> : Symétrie cubique (I4<sub>1</sub>32) du CMK-1  $\Rightarrow a_0 = \sqrt{2}.d_{110}$ .

## I.2. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote

Comme pour les moules, toutes les courbes d'isotherme d'adsorption/désorption d'azote des carbones représentent des solides mésoporeux vu qu'elles sont de type IV selon la classification IUPAC (fig. 2). Les branches d'adsorption et de désorption d'azote indiquent que les quantités de gaz (N<sub>2</sub>) adsorbée et désorbée à la surface de nos carbones ne sont pas équivalentes et donc des boucles d'hystérésis apparaissent. Celles-ci, qui reflètent la différence entre la condensation capillaire (adsorption) et l'évaporation (désorption), sont de type H1. Pour CMK-3 et CMK-8, ces boucles sont observées à des pressions relatives ( $P/P_0$ ) comprises entre 0,4 et 1. Pour le carbone CMK-1, un faible point d'inflexion est observé à des pressions relatives plus basses ( $P/P_0 < 0,2$ ), correspondant à des mésopores de petite taille, comme il a été montré précédemment pour son moule MCM-48.

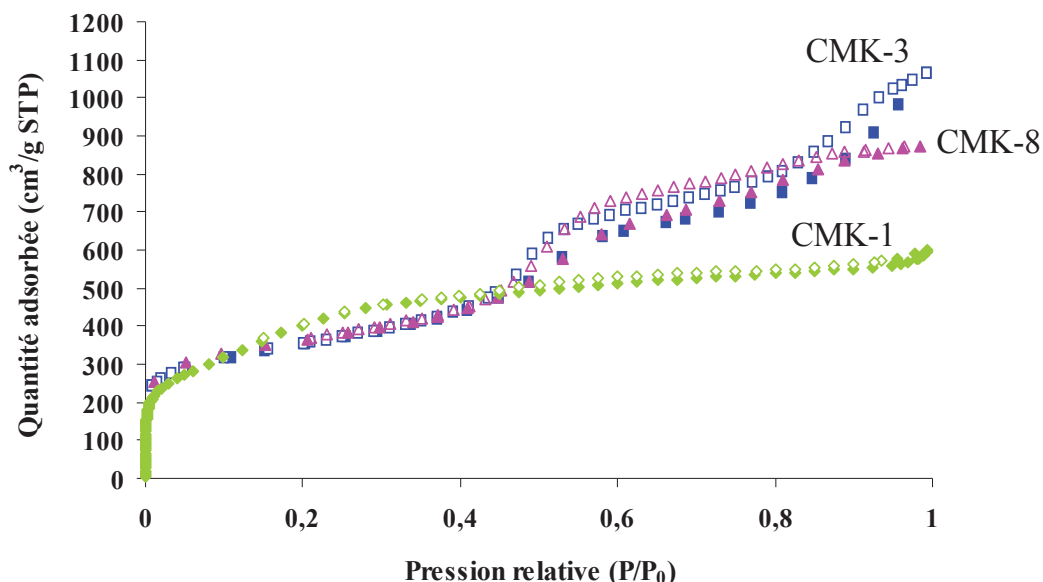


Figure 2: Courbes d'isotherme d'adsorption/désorption d'azote (adsorption : remplie, désorption : vide) des répliques carbonées CMK-n avec n = 1, 3 et 8.

Les propriétés texturales ( $S_{\text{BET}}$ ,  $d_p$ ,  $V_{\text{més}}$  et  $V_{\text{micro}}$ ) de tous les carbones mésoporeux CMK-n sont résumées dans le tableau 2. Conformément à la littérature<sup>7-9</sup>, les carbones sont caractérisés par des surfaces spécifiques élevées calculées par BET (1217 – 1666 m<sup>2</sup>/g). Ces surfaces surpassent celles des moules siliciques respectifs ( $S_{\text{BET}} = 624, 729$  et 1318 m<sup>2</sup>/g pour SBA-15, KIT-6 et MCM-48, respectivement, voir chapitre III – tableau 2), car la densité du carbone est plus faible que celle de la silice et des pores supplémentaires peuvent être créés pendant la pyrolyse<sup>5</sup>. Le volume microporeux de la réplique CMK-3 ( $V_{\text{micro}}$  (t-plot) = 0,03

cm<sup>3</sup>/g) est identique à celui du moule SBA-15 d'origine (voir chapitre III – tableau 2). Par contre, des micropores supplémentaires sont formés dans les répliques CMK-8 (0,08 cm<sup>3</sup>/g) et CMK-1 (0,16 cm<sup>3</sup>/g) par rapport à leurs silices de départ (0,05 cm<sup>3</sup>/g pour KIT-6 et 0 cm<sup>3</sup>/g pour MCM-48). Comme nous l'avons signalé, la formation de micropores dans les murs carbonés s'effectue soit pendant la carbonisation totale du sucrose à haute température, soit lors de la dissolution de la silice dans HF<sup>3</sup>. En outre, la mésoporosité de ces carbones est confirmée par des volumes mésoporeux importants (0,55 – 1,51 cm<sup>3</sup>/g).

La taille des mésopores de nos carbones est inférieure à 4 nm. CMK-1, de structure cubique (I4<sub>1</sub>32), a le diamètre de pores le plus petit ( $d_p = 2,9$  nm). CMK-8, également de structure cubique mais avec une autre symétrie (Ia<sub>3</sub>d), admet des pores plus larges ( $d_p = 4$  nm). Le diamètre des pores du carbone hexagonal CMK-3 (P6mm -  $d_p = 3,9$  nm) est comparable à celui de CMK-8 cubique (Ia<sub>3</sub>d).

**Tableau 2: Propriétés texturales des carbones purs déterminées à partir d'isotherme d'adsorption/désorption d'azote.**

Carbone	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> - BJH (nm)	V <sub>micro</sub> (t-plot) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>méso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
CMK-3	1217	3,9	0,03	1,51
CMK-8	1243	4	0,08	1,18
CMK-1	1666	2,9	0,16	0,55

### I.3. Diamètres des pores et épaisseurs des murs carbonés

Comme dans le cas des moules siliciques, l'épaisseur des murs carbonés des répliques peut être déterminée en utilisant les résultats obtenus par DRX et adsorption/désorption d'azote. Le tableau ci-dessous compare le diamètre des pores et l'épaisseur des murs pour les répliques carbonées et leurs moules respectifs (tableau 3).

Les carbones étant obtenus par réplification de silices mésoporeuses, l'épaisseur des murs de la silice de départ doit correspondre à la taille de pore du carbone. Pour CMK-3 et CMK-8, cette hypothèse est parfaitement vérifiée. En effet, ils possèdent des diamètres de pore dont les valeurs ( $d_p = 3,9$  nm pour CMK-3 et 4 nm pour CMK-8) sont comparables à celles des épaisseurs des murs de leurs moules siliciques ( $e = 4,2$  nm pour SBA-15 et 3,75 nm pour KIT-6), avec une différence qui ne dépasse pas 0,3 nm. Le cas est différent pour CMK-1 où le diamètre des mésopores ( $d_p = 2,9$  nm) vaut presque le double de l'épaisseur du mur de son moule MCM-48 ( $e = 1,6$  nm) et l'épaisseur du mur de CMK-1 ( $e = 0,85$  nm) vaut moins de la



moitié du diamètre du pore de son moule ( $d_p = 2,2$  nm). Ceci est dû à l'étape de pyrolyse qui provoque des fortes contractions du volume carboné<sup>3</sup>.

**Tableau 3: Comparaison des paramètres structuraux ( $d_p$  et  $e$ ) des répliques carbonées et leurs moules.**

CMK-n	Réplique carbonée			Moule silicique		
	$a_0$ – DRX (nm)	$d_p$ - BJH (nm)	$e_{\text{CMK-n}}$ (nm)	SiO <sub>2</sub>	$d_p$ - BJH (nm)	$e_{\text{moule}}$ (nm)
CMK-3	9,6	3,9 <sup>a</sup>	5,7	SBA-15	6,9	4,2
CMK-8	17,6	4 <sup>b</sup>	4,8	KIT-6	5,5	3,75
CMK-1	7,5	2,9 <sup>b</sup>	0,85	MCM-48	2,2	1,6

<sup>a</sup> : Symétrie hexagonale (P6mm) du CMK-3  $\Rightarrow e = a_0 - d_p$ ,

<sup>b</sup> : Symétrie cubique (Ia<sub>3</sub>d) du CMK-8 et (I4<sub>1</sub>32) du CMK-1  $\Rightarrow e = a_0/2 - d_p$ .

## II. RÉPLIQUES CARBONÉES À ARRANGEMENT HEXAGONAL : Au<sub>x</sub>/CMK-3

Deux types de moules (Au<sub>x</sub>/SBA-15(TPTAC) et Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS)), dans lesquels la surface de silice SBA-15 est modifiée par deux greffons différents, ont été répliqués par la méthode de nanocasting. Sauf mention du contraire, les moules Au<sub>x</sub>/SBA-15(TPTAC) ne subissent aucune calcination avant imprégnation, ils sont simplement séchés à l'air à température ambiante. Donc que leurs répliques sont, par défaut, faites en présence des greffons dans les pores. L'or, initialement présent sous forme Au<sup>0</sup> ou Au<sup>δ+</sup> dans les mésopores de la SBA-15, va se retrouver emprisonné dans le réseau carboné lors de la pyrolyse. L'évolution de la taille des particules d'or, de leur dispersion et de leur localisation lors du passage du réseau silicique Au<sub>x</sub>/SBA-15 à la matrice carbonée Au<sub>x</sub>/CMK-3 a été évaluée en changeant certaines conditions expérimentales : nature des greffons, omission de l'étape de réduction chimique de l'or (dans le cas des moules au TPTAC), températures de réduction thermique et de pyrolyse (dans les cas des moules au MPTMS).

### II.1. Répliques des moules siliciques Au<sub>x</sub>/SBA-15(TPTAC) : Au<sub>x</sub>/CMK-3(TPTAC)

Avec TPTAC, seuls les moules Au<sub>x</sub>/SBA-15(TPTAC) chargés à 0,3% d'or ont été utilisés. Les répliques de ces moules sont donc désignées par la suite par Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC). Deux façons de réduire les ions Au<sup>3+</sup> ont été appliquées lors de la réplification de ces systèmes :

- Réduction chimique préalable par NaBH<sub>4</sub> dans la SBA-15,
- Réduction simultanée avec la carbonisation du sucre.

### II.1.1. NPs d'or préalablement formées dans le moule

Le traitement chimique par NaBH<sub>4</sub> est effectué dans le moule silicique afin de réduire l'or à l'état métallique. La formation de la matrice carbonée par pyrolyse à 900°C sous N<sub>2</sub>, est donc réalisée en présence des NPs d'or préalablement formées. La détermination de la quantité massique d'or par analyse chimique a montré la présence de 0,5% d'or dans la réplique carbonée alors que la teneur était estimée à 0,18% dans le matériau moule Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(TPTAC).

La caractérisation par DRX montre que la périodicité des mésopores du CMK-3 n'est influencée ni par la présence des greffons, ni par celle de l'or. En effet, les réflexions dans le diffractogramme DRX de Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC) sont intenses et étroites (fig. 3), ce qui indique que le solide est bien structuré et que la pyrolyse à 900°C est complète. Comme pour celui du CMK-3 obtenu à partir de la silice non fonctionnalisée et non dopée par l'or (fig. 1), ce diffractogramme montre la présence des trois raies (100), (110) et (200) à  $1^\circ < 2\theta < 2,5^\circ$  qui correspondent à l'arrangement hexagonal de groupe d'espace (P6mm). Ainsi, la présence de greffons TPTAC et des particules d'or dans les pores n'influe pas sur la structuration de la matrice carbonée pendant la pyrolyse.

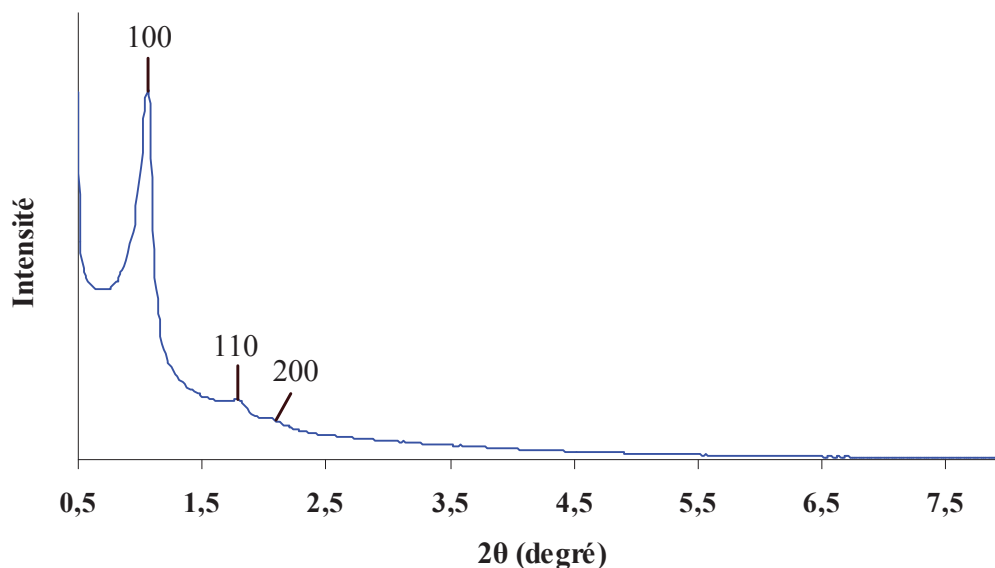


Figure 3: Diffractogramme DRX aux petits angles pour la réplique Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC).

A cause de la faible quantité d'or dispersée dans le carbone (0,5% en poids par analyse chimique), les pics caractéristiques de cristallites d'or n'ont pas pu être détectés et, par la

suite, leur taille n'a pas pu être calculée. Nous avons donc utilisé la microscopie électronique dont les images en modes direct et inverse sont illustrées dans la figure 4. Alors que les particules d'or étaient dispersées dans les pores de la silice (voir chapitre III - fig. 8 – b), elles sont maintenant localisées dans les murs du carbone (représentés par les canaux sombres dans le cliché direct (fig. 4 - a), et les canaux clairs dans le cliché inverse (fig. 4 – b)). Leur taille moyenne ( $d_{Au} = 7,2 \pm 3,9$  nm) est comparable à celle observée dans le moule ( $d_{Au} = 6,0 \pm 1,8$  nm). Ainsi, la majorité des particules montre une excellente stabilité thermique dans la matrice carbonée après chauffage à 900°C alors que nous avons mis en évidence leur coalescence dans la silice après chauffage sous H<sub>2</sub> à 550°C (voir chapitre III - fig. 10 – b). Ceci peut sans aucun doute être attribué au fait que les particules d'or sont partiellement, voire entièrement englobées par du carbone. Alors que la présence des mésopores dans la silice ne limitait pas l'agrégation des particules, l'introduction du carbone dans ces mésopores pourrait isoler physiquement ces particules en limitant leur migration.

La distribution en taille des NPs d'or dans le carbone obtenu à partir de la silice modifiée par TPTAC montre une hétérogénéité en taille avec un écart-type de 3,9 nm. Quelques grosses particules ayant un diamètre supérieur à 10 nm et pouvant atteindre 35 nm sont également observées dans le solide Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC), mais elles sont localisées à l'extérieur du réseau carboné (fig. 5).

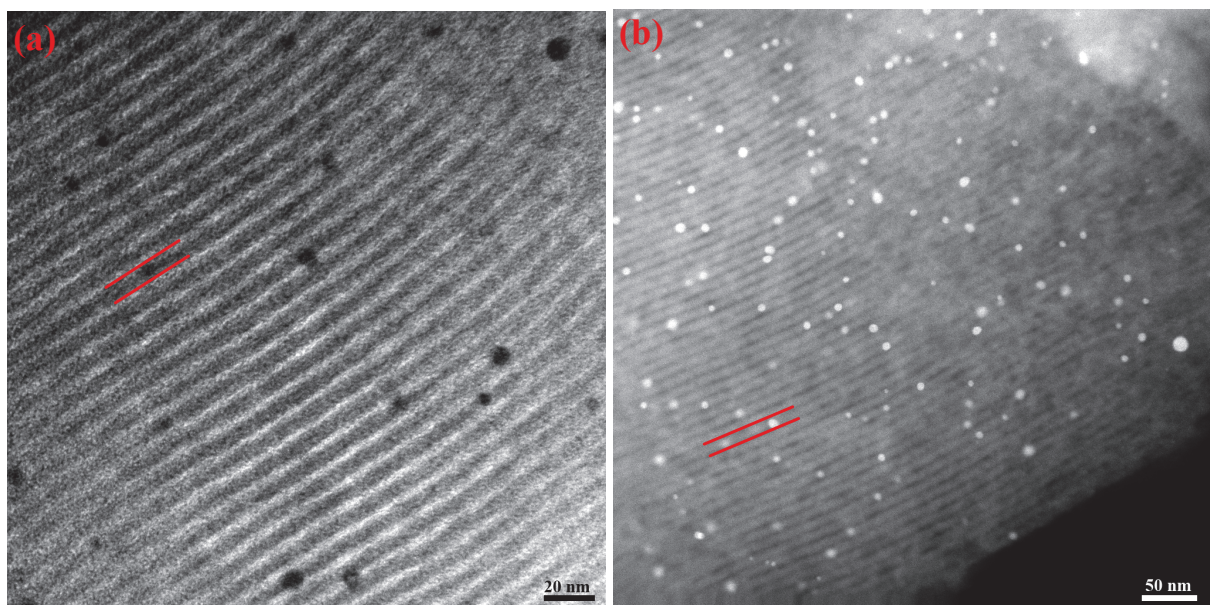


Figure 4: Images (MET) directe (a) et inverse (b) de la réplique carbonée Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC).

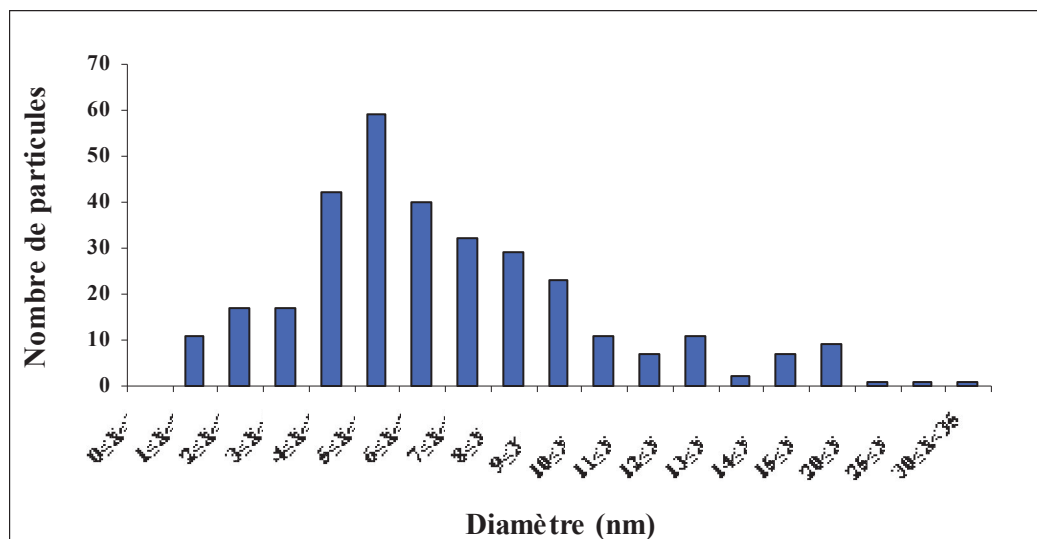


Figure 5: Distribution en taille déterminée par MET des NPs d'or dans Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC).

### II.1.2. NPs d'or formées pendant la pyrolyse

Dans le but d'étudier la possibilité de réduire l'or pendant l'étape de pyrolyse du CMK-3, nous sommes partis d'un moule SBA-15 modifié par TPTAC et chargé à 0,3% d'or sous forme ionique. Ce moule n'a pas donc subi de réduction chimique par NaBH<sub>4</sub>. Le dosage, par analyse chimique, de la quantité d'or présente dans Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC) a montré l'existence de 0,26% d'or dans le solide. Cette valeur vaut seulement la moitié de la valeur obtenue en effectuant préalablement la réduction de l'or dans la silice (0,5%). Cette différence de teneur en or peut être expliquée par une perte des contre-ions [AuCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> pendant les étapes d'imprégnation de sucrose. En effet, les ions sulfates, provenant de l'acide sulfurique dans lequel le sucrose est dissous, sont introduits dans un rapport molaire  $n\text{SO}_4^{2-} / n[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^- = 60$ . Vu que le nombre de moles de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> existant dans le milieu est 60 fois supérieur à celui de [AuCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, un échange ionique NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est plus favorable qu'un échange ionique NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/[AuCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> provoquant ainsi une diminution de pourcentage d'or dans le moule silice et la réplique carbone résultante.

L'analyse structurale du matériau résultant montre que la formation des NPs d'or pendant la pyrolyse à 900°C sous N<sub>2</sub> ne gêne pas la structuration du réseau carboné. Comme dans le cas de la réplique du moule contenant préalablement les NPs d'or, la présence de réflexions (100), (110) et (200) fines et bien résolues à  $1^\circ < 2\theta < 2,5^\circ$  dans les diffractogrammes de RX (fig. 6) montre que le système poreux du CMK-3 est bien structuré et que l'arrangement hexagonal à longue distance est conservé dans le groupe d'espace P6mm. Cette régularité de

la structure a été confirmée par microscopie électronique ; le cliché (fig. 7 - a) nous permet de distinguer facilement la périodicité des canaux correspondant aux mésopores (clairs) et aux murs en carbone (sombres). Concernant les NPs d'or, des agrégats de grosse taille sont observés à la surface du support carboné (fig. 7 - b). Ceux-ci ont une taille qui peut dépasser 230 nm. Néanmoins dans certains endroits, nous pouvons détecter la présence de quelques petites particules englobées dans la matrice carbonée (fig. 7 - a). Le diamètre de ces dernières est estimé entre 2 et 5 nm.

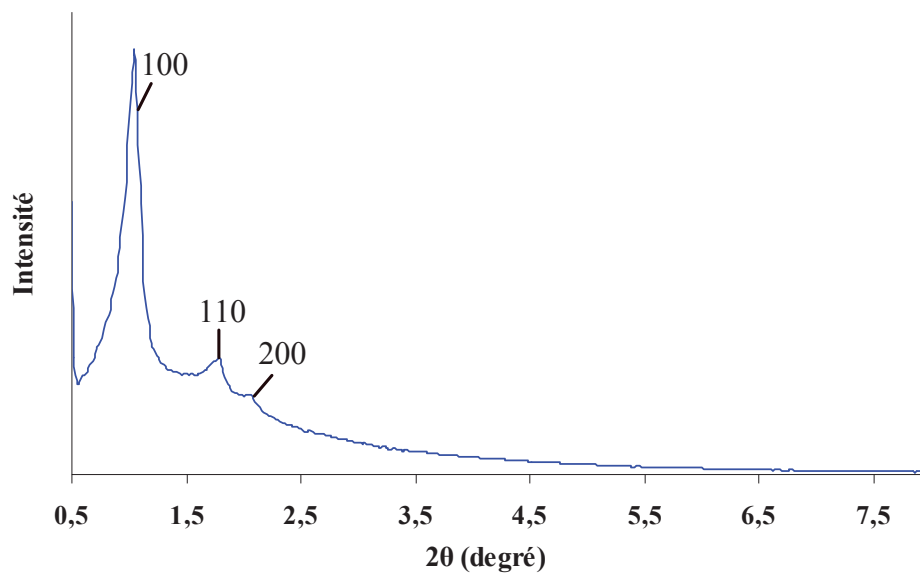


Figure 6: Diffractogrammes DRX aux petits angles de la réplique Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC) dans laquelle la réduction de l'or est effectuée pendant la pyrolyse à 900°C/N<sub>2</sub>.

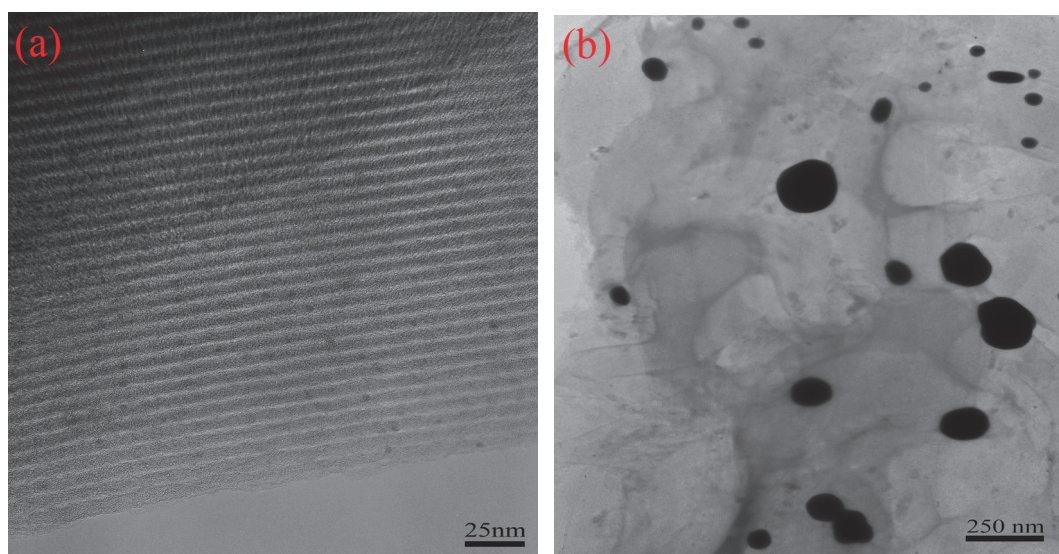


Figure 7: Clichés MET de la réplique Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC) dans laquelle la réduction de l'or est effectuée pendant la pyrolyse à 900°C/N<sub>2</sub>.

En conclusion, l'introduction du carbone dans les mésopores de la silice fonctionnalisée par TPTAC n'a pas permis d'emprisonner toutes les particules d'or dans le réseau lors de sa formation à haute température (900°C). Nous observons la coalescence de l'or et la formation de grosses particules à la surface du carbone. Vu que la température de fusion de l'or décroît très vite avec la taille des NPs<sup>10</sup>, il se pourrait que l'or fonde durant la pyrolyse avant la complète structuration du carbone, ne rencontrant ainsi que peu d'obstacle à la migration et coalescence.

Par contre, nous avons montré que, lorsque les NPs sont préalablement formées dans le moule modifié par TPTAC, la réplique pourra limiter leur agglomération lors du chauffage à 900°C. Ceci peut être attribué à l'application du traitement NaBH<sub>4</sub> qui, par la réduction chimique de l'or dans SBA-15(TPTAC), permet de minimiser la teneur en chlore, qui favorise la mobilité et la coalescence des particules d'or lors de traitements thermiques, dans le matériau. L'application de cette dernière procédure de synthèse ayant permis d'élaborer de petites NPs d'or bien réparties dans le réseau carboné à une teneur en or raisonnable (0,5%), elle constitue donc la méthode préférable pour préparer les répliques Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC).

## **II.2. Répliques des moules siliciques Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS) : Au<sub>x</sub>/CMK-3(MPTMS)**

La deuxième voie de synthèse des solides Au<sub>x</sub>/CMK-3 consiste à faire la réplique des moules Au<sub>x</sub>/SBA-15 modifiés par MPTMS. Nous avons choisi deux moules dopés à deux charges massiques en or différentes ( $x = 0,3$  et  $2$ ) pour réaliser cette étude. La réplique de SBA-15(MPTMS) contenant 0,3% d'or était nécessaire pour pouvoir comparer les carbones préparés par l'intermédiaire de deux moules fonctionnalisés différemment (TPTAC et MPTMS). Puisque  $x = 2$  était la quantité optimale d'or choisie pour doper SBA-15(MPTMS), les moules Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) ont servi pour optimiser la température de pyrolyse lors de la formation du réseau carboné CMK-3. Notons que Au<sub>x</sub>/CMK-3(MPTMS) désigne les répliques obtenues à partir des moules Au<sub>x</sub>/SBA-15(MPTMS).

### **II.2.1. Caractérisation de la réplique Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(MPTMS) par MET**

La réplique Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(MPTMS) est synthétisée à 900°C sous N<sub>2</sub> à partir du moule Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(MPTMS) traité à 300°C sous air. Selon l'analyse chimique, elle contient 0,36% d'or en poids. Nous nous sommes servis de la microscopie MET pour caractériser cette réplique carbonée. Cette technique confirme l'excellente structuration du CMK-3 et la

périodicité parfaite des canaux et des murs carbonés (fig. 8). Ainsi, les greffons résiduels, ainsi que les particules d'or présentes dans la silice, ne semblent pas perturber la répllication et la formation du réseau carboné.

Quant à la dispersion des NPs d'or, la situation est similaire pour les carbones obtenus à partir des silices fonctionnalisées par MPTMS et TPTAC. En effet, une bonne répartition des petites particules d'or dans la réplique Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(MPTMS) est aussi obtenue. D'après la figure 8, elles semblent emprisonnées dans l'épaisseur du mur carboné tout en restant isolées les unes des autres, que ce soit pour celles qui existent dans le même pore ou dans deux pores adjacents. Leur diamètre moyen, qui vaut  $3,7 \pm 0,8$  nm, est légèrement supérieur à celui mesuré dans le moule Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(MPTMS) calciné à 300°C ( $2,1 \pm 0,5$  nm). La haute température de pyrolyse et le traitement par l'acide HF (utilisé pour dissoudre la silice) ne conduisent donc qu'à un grossissement limité des NPs d'or pendant la répllication. En comparant leur taille avec l'épaisseur du mur carboné (5,7 nm) (tableau 3), nous pouvons conclure qu'une particule d'or n'occupe qu'une partie du canal carboné.

Cependant, contrairement à la réplique Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(TPTAC) obtenue à partir de la silice modifiée par TPTAC, la réplique Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(MPTMS) est caractérisée par une excellente homogénéité en taille des NPs d'or, avec un écart type de 0,8 nm. La distribution en taille, représentée dans la figure 9, est assez étroite et on peut remarquer l'absence significative de particules de grosse taille. Le diamètre maximal des particules est égal à 7 nm alors qu'il peut atteindre 35 nm lorsque la réplique est effectuée en partant d'une silice fonctionnalisée par TPTAC. Ceci met une nouvelle fois en évidence la plus forte interaction de la particule d'or avec la surface de SBA-15 fonctionnalisée par des groupements thiols par rapport à la surface fonctionnalisée par des ammoniums, en accord avec les études sur la stabilisation de sols d'or par des ligands thiol et ammonium<sup>11</sup>.

En conclusion, la répllication d'une silice modifiée par MPTMS est préférable à celle d'une silice modifiée par TPTAC car la première nous permet d'élaborer des solides contenant des particules de taille plus homogène et plus petite.

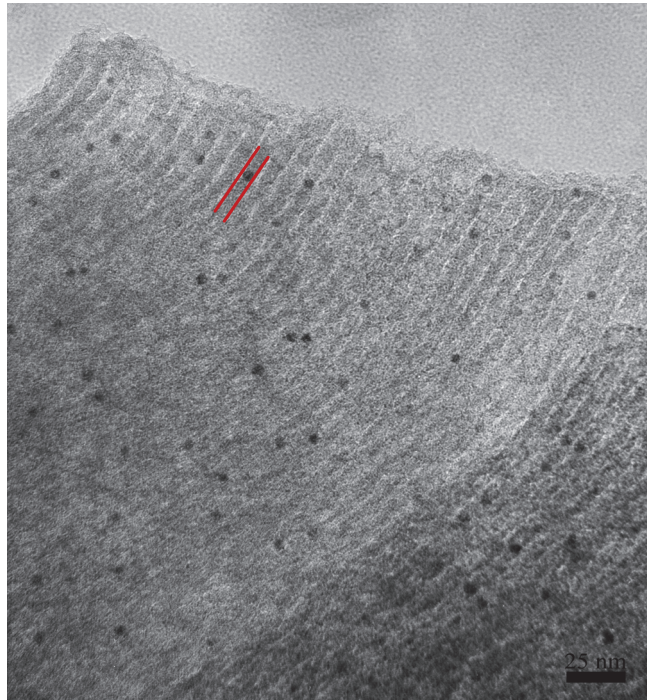


Figure 8: Cliché MET de la réplique Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(MPTMS).

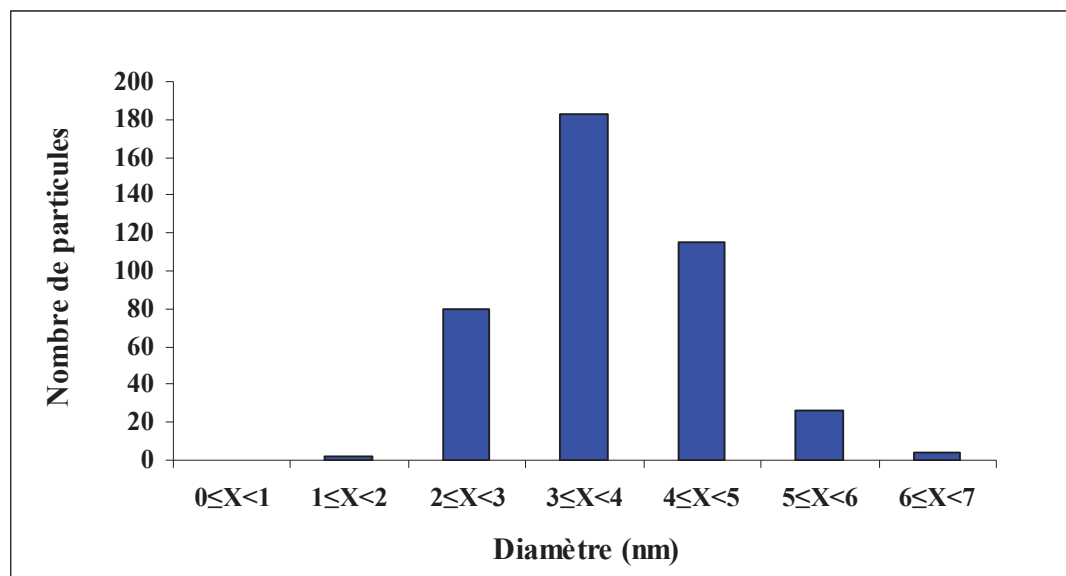


Figure 9: Distribution en taille des NPs d'or dans la réplique Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(MPTMS).

Ainsi, l'étude de l'influence de la température de pyrolyse pendant la réplique a été faite en partant des moules modifiés par MPTMS et possédant la charge maximale en or (2% en charge massique théorique).



## II.2.2. Influence de la température de pyrolyse

Dans le but d'étudier l'effet de la température de carbonisation sur la formation du réseau carboné et l'évolution de la taille des particules d'or dans la réplique carbonée par rapport à celle existant dans son moule silicique, nous avons préparé six échantillons Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS). Nous sommes partis de deux moules siliciques différents Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) chargés théoriquement à 2% en or, modifiés par MPTMS, et calcinés soit à 300°C soit à 550°C. Pour chacun des moules, trois répliques carbonées ont été obtenues par pyrolyse sous azote à des températures de 600, 750 et 900°C. Trois techniques de caractérisation physico-chimiques (analyse chimique, DRX et MET) ont été utilisées pour caractériser les répliques préparées.

### II.2.2.1. Dosage de la quantité d'or par analyse chimique

La quantité d'or présente dans la matrice carbonée Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) des 3 échantillons pyrolysés à 600, 750 et 900°C a été déterminée par analyse chimique et les résultats sont résumés dans le tableau 4. Alors que les moules calcinés à 300 et 550°C sont dopés respectivement par 1,9 et 2% d'or dosés par analyse chimique (voir chapitre III – tableau 5), les pourcentages d'or massiques existant dans les répliques carbonées varient entre 2,4 et 3,1% dûe à la faible densité du carbone par rapport à la silice (voir paragraphe I.2.) et à la contraction de la structure silicique sous l'effet du traitement thermique (voir paragraphe I.1.) et à la présence de greffons résiduels, limitant le volume de carbone. En comparant le pourcentage d'or dans les échantillons pyrolysés à 600 et 900°C, nous observons que le taux d'or obtenu est plus important à 900°C. Ceci peut suggérer que la décomposition du sucrose (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) n'est pas terminée à 600°C et que le produit de pyrolyse continue de perdre en masse, par exemple par perte d'oxygène, et en densité, par création de liaisons C-C<sup>12</sup>.

**Tableau 4: Pourcentage massique d'or présent dans la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) pyrolysée à différentes températures (600, 750 et 900°C).**

Moule	Réplique carbonée, T°pyrolyse	% Au expérimental (en masse)
Au <sub>2</sub> /SBA-15(MPTMS), 300°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS),600°C	2,4
	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS),750°C	3
	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS),900°C	2,9
Au <sub>2</sub> /SBA-15(MPTMS), 550°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS),600°C	2,6
	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS),750°C	2,1
	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS),900°C	3,1

### II.2.2.2. Caractérisation par DRX

La structure du CMK-3 et la taille des NPs d'or dans les différents échantillons préparés ont été déterminées par DRX. Les diffractogrammes sont donc enregistrés aux petits et grands angles et sont représentés dans les figures 10 à 13.

Quelle que soit la température de calcination (300 ou 550°C) du moule de départ Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS), l'organisation structurale des répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) est conservée pour les trois températures de pyrolyse sélectionnées (600, 750 et 900°C). Nous avons montré la formation du réseau carboné à 900°C (à partir du moule Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(MPTMS), paragraphe 2.2.1.); une structuration complète du CMK-3 est également possible en effectuant la carbonisation à des températures plus basses (600 et 750°C). La bonne résolution des diffractogrammes DRX enregistrés aux petits angles constitue une preuve de l'arrangement ordonné à longue distance du système poreux de toutes les répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) (fig. 10 et 11). En effet, les pics observés à  $1^\circ < 2\theta < 2,5^\circ$ , qui correspondent aux réflexions (100), (110) et (200), sont bien résolus et montrent que les mésopores sont ordonnés selon une structure hexagonale de symétrie P6mm. Nous avons montré précédemment que la structure hexagonale du réseau silicique s'effondrait à 900°C sous air (voir chapitre III - fig. 15). Malgré cela, le réseau carboné reste très bien structuré à cette température. En fait, la présence de carbone dans les pores empêche l'effondrement de la structure silicique à haute température et le composite Silice/Carbone obtenu est stable jusqu'à 900°C. La dissolution de la silice permet donc de récupérer une réplique bien structurée.

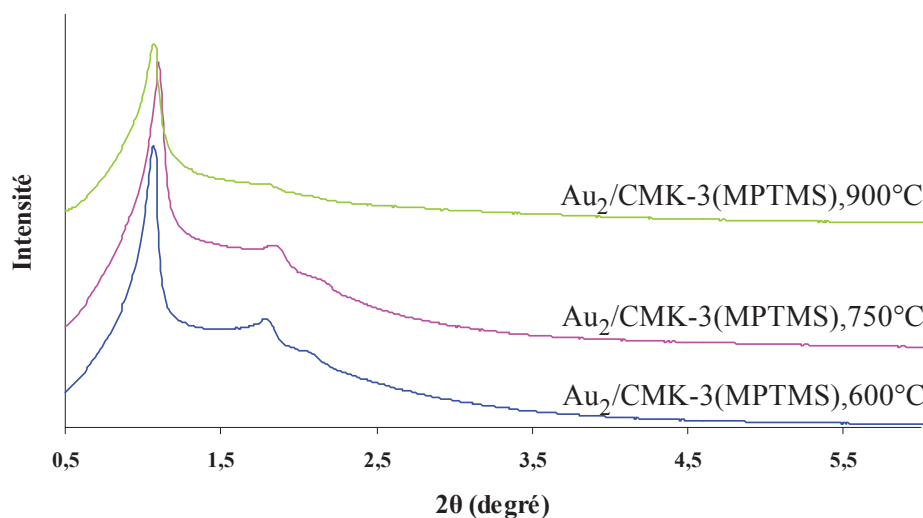
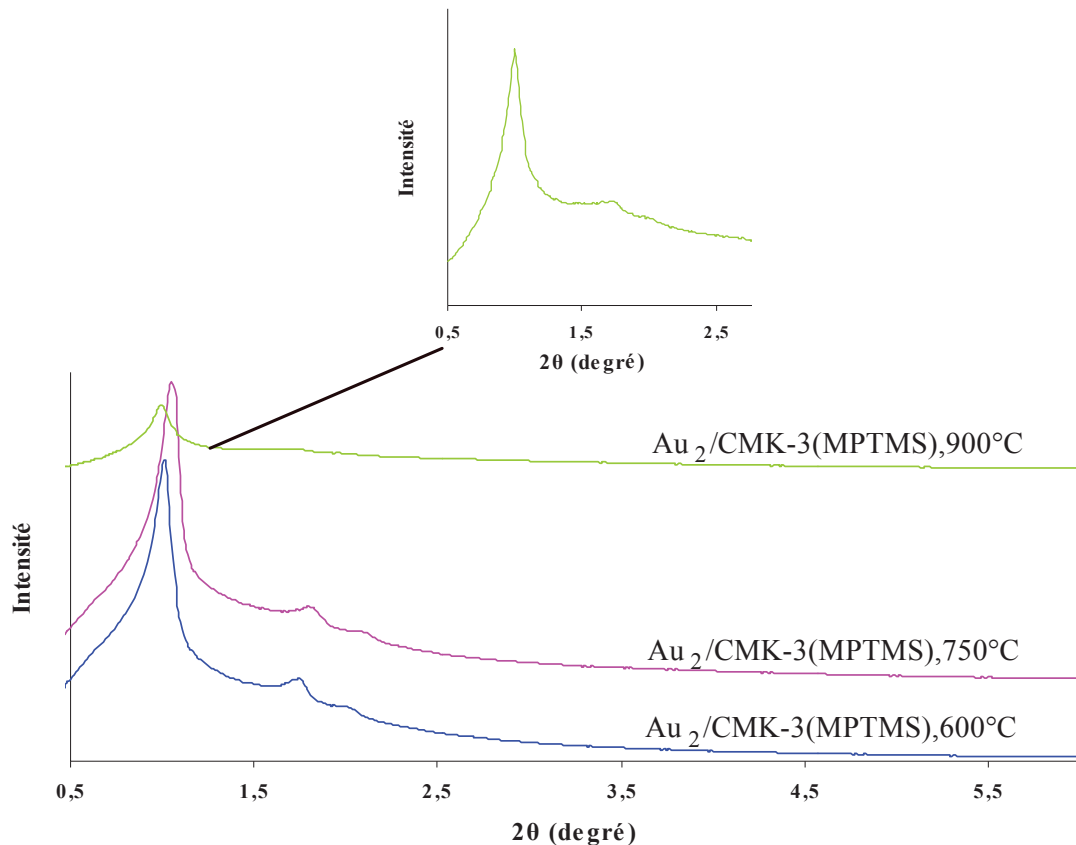


Figure 10: Diffractogrammes aux petits angles des répliques carbonées Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) obtenues à partir du moule Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) calciné à 300°C et pyrolysées à différentes température (600, 750 et 900°C).



**Figure 11:** Diffractogrammes aux petits angles des répliques carbonées Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) obtenues à partir du moule Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) calciné à 550°C et pyrolysées à différentes température (600, 750 et 900°C).

Les résultats précédents montrent que la structure hexagonale peut être obtenue en faisant la pyrolyse à des températures comprises entre 600 et 900°C. Contrairement à ce qui est décrit par Xing et coll.<sup>12</sup>, la pyrolyse à basse température (600°C) et le traitement par HF n'influent pas sur l'organisation du matériau carboné. L'évolution de la taille des NPs d'or en fonction de cette température constitue le paramètre essentiel qui va nous permettre de préciser sa valeur optimale dans la réplification de nos matériaux moules.

Les diffractogrammes DRX aux grands angles prouvent la présence des cristallites d'or dans les répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) (fig. 12 et 13). Les réflexions caractéristiques Au(111), Au(200) et Au(220) sont observées respectivement à  $2\theta \sim 38,2^\circ$ ,  $44,4^\circ$  et  $64,9^\circ$ . A partir de la raie Au(111), nous avons calculé la taille des cristallites d'or selon la méthode de Debye-Scherrer. En partant du moule calciné à 300°C, la taille des cristallites d'or augmente avec la température de pyrolyse. Cette augmentation n'est pas significative en passant de 600°C ( $d_{Au} = 3,5$  nm) à 750°C ( $d_{Au} = 4,2$  nm) alors qu'elle devient plus importante en chauffant à 900°C

( $d_{Au} = 17$  nm) prouvant ainsi la formation d'agrégats à cette température (fig. 12). Concernant les répliques obtenues à partir du moule calciné à 550°C, des NPs d'or de tailles égales à 8,8 et 7 nm ont été obtenues en effectuant la carbonisation respectivement à 600°C et 750°C. Comme dans le cas de la silice calcinée à 300°C, des grosses particules ont été aussi formées en chauffant à 900°C ( $d_{Au} = 13$  nm) (fig. 13). Ce phénomène est attribué au point de fusion de l'or qui est particulièrement bas pour un métal précieux (1064°C). Dans ces conditions, le fait que des cristallites d'or de 4,2 nm peuvent être stabilisées à 750°C, dans le cas de la réplification du moule calciné à 300°C, traduit une nouvelle fois la forte interaction entre les particules d'or et le support silice et les limitations de mobilité induites par l'absence de chlore et la présence de carbone dans les pores du moule.

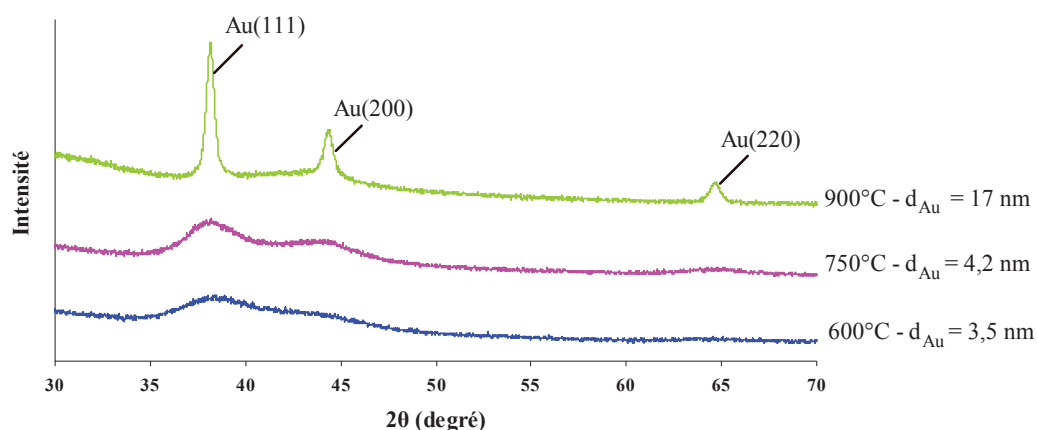


Figure 12: Diffractogrammes aux grands angles des répliques carbonées Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) obtenues à partir du moule Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) calciné à 300°C et pyrolysées à différentes température (600, 750 et 900°C).

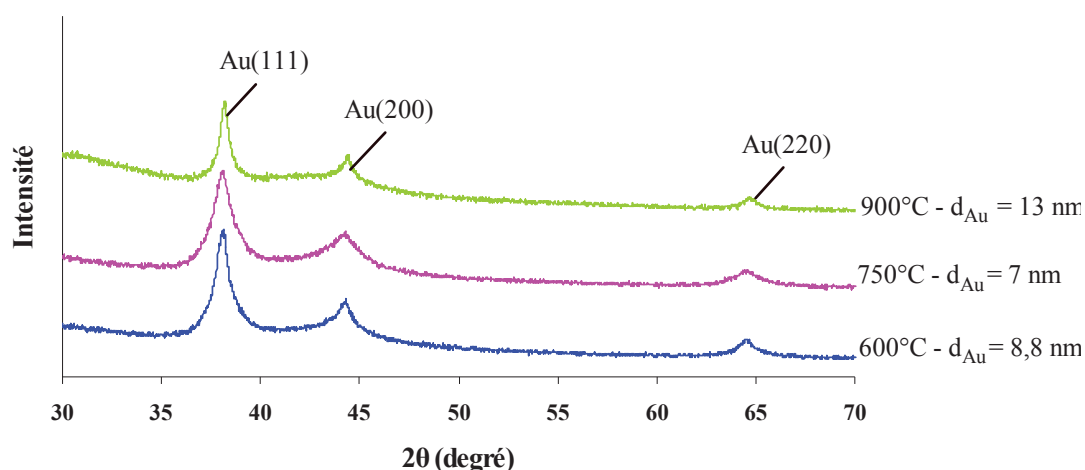


Figure 13: Diffractogrammes aux grands angles des répliques carbonées Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) pyrolysées à différentes température (600, 750 et 900°C) et obtenues à partir du moule Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) calciné à 550°C.

Du point de vue de la taille des particules d'or, il semble donc plus efficace de partir d'un moule calciné à 300°C et d'effectuer la pyrolyse à une température comprise entre 600 et 750°C. En effet, quel que soit le moule utilisé, les particules sont plus grosses lorsque la pyrolyse est effectuée à 900°C. Pour confirmer cette conclusion, nous avons également utilisé la microscopie MET.

### II.2.2.3. Caractérisation par MET

Pour toutes les répliques carbonées Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) préparées, un carbone bien structuré est facilement identifié à partir des clichés MET (fig. 14), à l'exception de la réplique obtenue à 600°C à partir du moule calciné à 550°C (fig. 14 - d). L'organisation structurale du carbone n'est pas observée mais la mauvaise qualité des clichés est attribuée à un problème dans le réglage du microscope. En effet, pour ce matériau, nous avons pu montrer sans aucun doute sa structure hexagonale à partir de l'excellente résolution du diffractogramme DRX (fig. 11).

En partant du moule traité à 300°C/air, les répliques effectuées à 600 et 750°C (fig. 14 - a et b) montrent une dispersion très fine des particules d'or qui sont englobées partiellement - voire entièrement - par le carbone. La majorité de ces particules semblent enfouies dans la matrice carbonée sans pour autant occuper la totalité de l'épaisseur des murs. Par contre la pyrolyse à 900°C conduit à la formation de grosses particules, une seule particule pouvant couvrir plusieurs canaux (entre mésopores et carbone) (fig. 14 - c). Cette réplique contient des NPs non uniformes ni en taille ni en forme, où nous pouvons distinguer des particules de forme sphérique, allongée... La situation est identique pour la réplique effectuée à 900°C à partir du moule calciné à 550°C (fig. 14 - f), dans laquelle nous remarquons également une coalescence des NPs par rapport aux répliques chauffées à 600 et 750°C (fig. 14 - d et e).

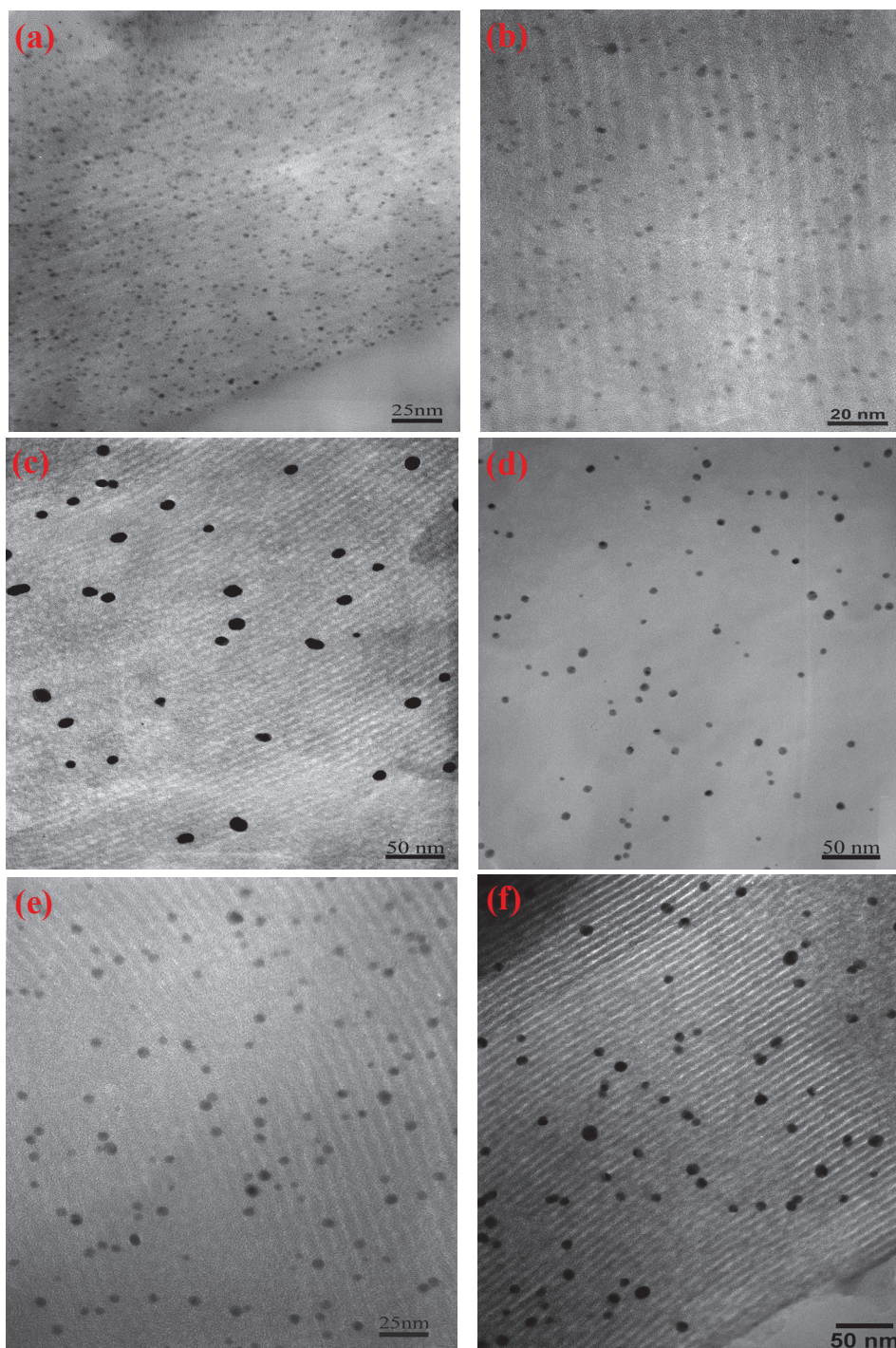


Figure 14: Clichés MET des répliques carbonées Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) obtenues à partir des moules Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) calcinés à 300°C (a-c) ou 550°C (d-f) pour des températures de pyrolyse de 600°C (a,d), 750°C (b,e) et 900°C (c,f).

Quelle que soit la température de calcination du moule silicique (300 ou 550°C), la distribution en taille des NPs d'or dans les répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) obtenues à 900°C est large. Dans ces répliques, on peut observer des grosses particules dont la taille atteint 35 nm dans le cas où le moule est calciné à 300°C. Ceci met en évidence un effet de la charge en or sur la croissance des particules pendant la pyrolyse. La taille moyenne des NPs d'or

obtenues par réplification (à 900°C) de Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(MPTMS) calciné à 300°C n'était que  $3,7 \pm 0,8$  nm et aucune particule supérieure à 7 nm n'avait été observée (voir paragraphe II.2.1.). Ainsi, une plus forte charge en or favorise la coalescence lors de la pyrolyse à 900°C alors que les plus petites particules étaient justement observées pour les plus fortes charges en or dans les moules calcinés à 300°C (voir chapitre III – tableau 6).

Pour les températures de pyrolyse de 600 et 750°C, la distribution en taille est beaucoup plus étroite, notamment pour les répliques du moule calciné à 300°C où les particules d'or ne dépassent pas 4 nm (fig. 15).

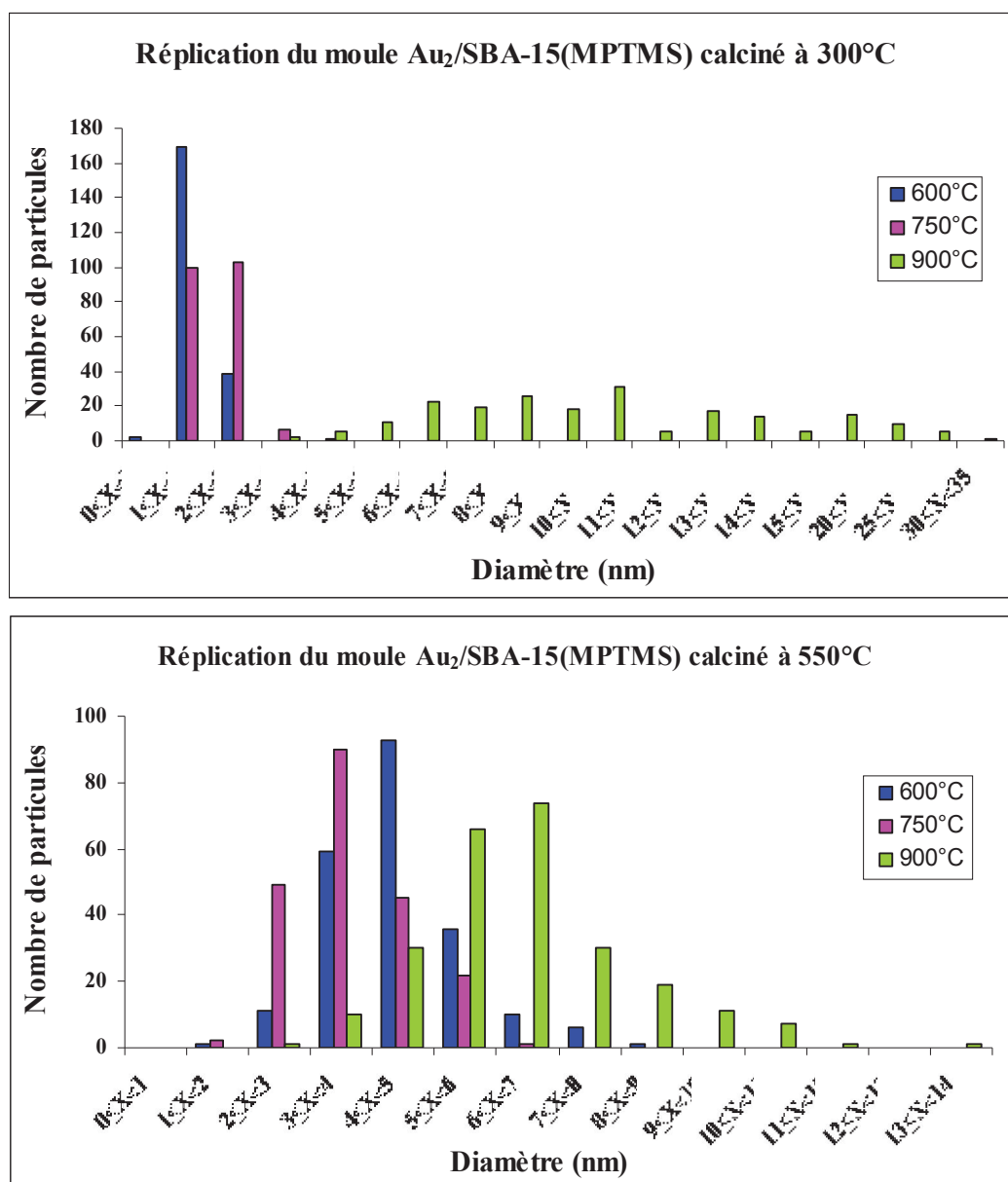


Figure 15: Distribution en taille des répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) pyrolysées à différentes températures (600, 750 et 900°C) et obtenues à partir des moules Au<sub>2</sub>/SBA-15(MPTMS) calcinés à 300 et 550°C.

La réplique du moule calciné à 300°C aboutit à des répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) pour lesquelles le diamètre moyen des NPs d'or, mesuré sur les clichés MET, est de  $1,7 \pm 0,3$  nm à 600°C et  $2,0 \pm 0,5$  nm à 750°C. Ces diamètres sont donc plus petits que ceux des mêmes répliques obtenues à partir du moule calciné à 550°C ( $d_{Au} = 4,5 \pm 1,0$  nm à 600°C et  $3,7 \pm 1,0$  nm à 750°C). En ce qui concerne Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) obtenu à 900°C, on obtient des diamètres moyens plus élevés :  $d_{Au} = 11 \pm 5$  nm pour la réplique de la silice calcinée à 300°C et  $6,5 \pm 1,6$  nm pour celle de la silice calcinée à 550°C. Les écart-types de ces répliques (5 et 1,6 nm) confirment l'hétérogénéité en taille des NPs d'or particulièrement pour celles dans la réplique du moule calciné à 300°C (tableau 5).

**Tableau 5: Diamètre moyen des particules d'or calculé par MET et DRX pour les répliques carbonées Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) obtenues à partir des moules calcinés à 300 et 550°C et pyrolysées à différentes températures (600, 750 et 900°C).**

Moule	Réplique carbonée, T°pyrolyse	$d_{Au}$ - MET (nm)	$d_{Au}$ - DRX (nm)
Au <sub>2</sub> /SBA-15(MPTMS), 300°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS), 600°C	$1,7 \pm 0,3$	3,5
	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS), 750°C	$2 \pm 0,5$	4,2
	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS), 900°C	$11 \pm 5$	17
Au <sub>2</sub> /SBA-15(MPTMS), 550°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS), 600°C	$4,5 \pm 1$	8,8
	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS), 750°C	$3,7 \pm 1$	7
	Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS), 900°C	$6,5 \pm 1,6$	13

Pour toutes ces répliques carbonées hautement chargées en or, les particules sont systématiquement plus grosses que dans leurs moules respectifs ( $d_{Au} - MET = 1,1 \pm 0,2$  nm pour la silice traitée à 300°C/air et  $2,1 \pm 0,5$  nm pour celle traitée à 550°C/air) (voir chapitre III – tableau 6), mais à des degrés différents. Cette différence en taille devient plus importante en augmentant la température de pyrolyse du carbone. Nous avons montré précédemment qu'avec la silice à faible teneur en or modifiée par TPTAC ou MPTMS, la taille des particules d'or dans la réplique carbonée pyrolysée à 900°C était sensiblement conservée. En revanche, pour la silice modifiée par MPTMS et contenant une concentration élevée en très petites NPs d'or, la pyrolyse à 900°C conduit systématiquement à un fort grossissement de la taille. Il apparaît donc que les petites particules d'or sont moins stables à haute température et que la forte charge en or accélère ce phénomène d'instabilité. Pour l'or, Buffat et Borel ont en effet montré que le point de fusion pouvait décroître de plus de 350°C lorsque la taille des particules passait de 5 à 2 nm<sup>10</sup>. Dans ces conditions, les petites particules présentes dans la



silice modifiée par MPTMS peuvent fondre et coalescer avant pyrolyse totale du sucrose à 900°C. Nous pouvons donc conclure que, pour les répliques des silices chargées en or, le contrôle de la taille des NPs d'or dans les moules n'a pas une influence significative sur la taille des NPs dans les répliques carbonées, à l'inverse de la température de pyrolyse.

En comparant les diamètres obtenus à partir de DRX et MET, nous trouvons une différence des valeurs remarquable qui peut varier entre 1,8 et 6,5 nm. Cette différence est plus significative quand la distribution en taille des NPs d'or dans l'échantillon est plus large. Ceci provient de la variation du principe de calcul entre MET et DRX. Bien que les grosses particules d'or n'ont pas une influence majeure sur l'estimation du diamètre moyen calculé par MET, elles affectent significativement la valeur du diamètre calculé par DRX, qui est de ce fait pondéré par rapport au volume des cristallites (voir annexe II). Néanmoins, l'ordre de la taille des particules dans les répliques carbonées reste le même en appliquant ces deux techniques de caractérisation.

### II.3. Conclusions

Les propriétés structurales et texturales des carbones CMK-n ( $n = 1, 3$  et  $8$ ) ont été déterminées en absence d'or. Après incorporation de l'or dans la silice Au<sub>x</sub>/SBA-15 modifiée soit par TPTAC soit par MPTMS, nous avons étudié l'évolution de la taille des particules et de la structure du réseau carboné lors de la réplification. Quelle que soit la nature du greffon dans les pores de SBA-15, l'organisation structurale du carbone obtenu est conservée.

Quelle que soit la nature du greffon (TPTAC ou MPTMS), la réplification à 900°C/N<sub>2</sub> de silices faiblement chargées (0,3% d'or en poids) ne modifie pas la taille des particules de manière significative. Les particules d'or restent plus grosses dans Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(TPTAC) ( $d_{Au} - MET = 7,2 \pm 3,9$  nm) que dans Au<sub>0,3</sub>/CMK-3(MPTMS) ( $d_{Au} - MET = 3,7 \pm 0,8$  nm), de même qu'elles l'étaient dans les moules respectifs ( $d_{Au} - MET = 6,0 \pm 1,8$  nm pour Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(TPTAC) et  $2,1 \pm 0,5$  nm pour Au<sub>0,3</sub>/SBA-15(MPTMS) calciné à 300°C). La distribution en taille est aussi plus large et donc moins homogène dans les répliques du moule fonctionnalisé par TPTAC. En conclusion, la réplification du moule faiblement chargé en or fonctionnalisé par MPTMS est préférable car elle conduit à des particules d'or plus petites et plus uniformes.

En revanche, nous observons un fort grossissement des particules lorsque l'on part du moule modifié par MPTMS et chargé à 2%. Nous avons ensuite montré que les températures de

pyrolyse élevées (900°C) favorisaient la coalescence de l'or dans les répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS). Pour le moule calciné à 300°C, l'augmentation de la température de pyrolyse de 600 à 750°C a peu d'influence sur la taille moyenne des particules. Ainsi, pour assurer une meilleure structuration du réseau carboné, nous avons donc choisi 750°C comme température de pyrolyse optimale des répliques. De plus, les répliques carbonées obtenues à 600 et 750°C à partir du moule calciné à 300°C contiennent des particules plus petites et plus homogènes que si on part du moule calciné à 550°C. Pour préparer les carbones à symétrie cubique, nous avons alors suivi les conditions optimales suivantes : (i) utilisation d'un moule silicique dopé à 2% d'or et calciné à 300°C et (ii) formation du réseau carboné à 750°C/N<sub>2</sub>.

### **III. RÉPLIQUES CARBONÉES À ARRANGEMENT CUBIQUE : Au<sub>x</sub>/CMK-8 ET Au<sub>x</sub>/CMK-1**

Après préparation des moules siliciques Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) et Au<sub>2</sub>/MCM-48(MPTMS) traités thermiquement à 300°C/air, leurs répliques carbonées respectives Au<sub>2</sub>/CMK-8(MPTMS) et Au<sub>2</sub>/CMK-1(MPTMS) ont été synthétisées tout en effectuant la carbonisation du sucre à 750°C/N<sub>2</sub>. La caractérisation de ces répliques a été systématiquement effectuée par DRX et MET.

#### **III.1. Répliques carbonées à larges pores : Au<sub>2</sub>/CMK-8(MPTMS)**

La quantité d'or contenue dans la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-8(MPTMS) a été dosée par analyse chimique. Elle est estimée à 1,75% en masse, ce qui est une valeur comparable à celle obtenue sur son moule Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) (1,74%). En comparant avec la réplique carbonée pure (fig. 1), la présence d'or dans CMK-8 ne modifie pas l'arrangement ordonné de ses mésopores. Les pics (211) et (220), qui apparaissent respectivement à  $2\theta \sim 1,1$  et  $2,1^\circ$ , prouvent que le système poreux de ce carbone est toujours organisé selon une structure cubique de symétrie (Ia<sub>3</sub>d) (fig. 16). Les étapes de synthèse suivies pour passer du moule Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) à la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-8(MPTMS) ne gênent donc en rien la bonne structuration du CMK-8.

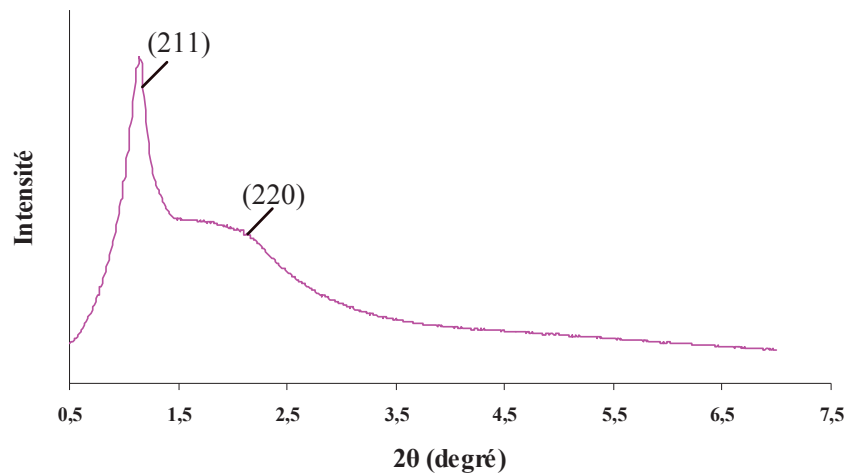


Figure 16: Diffractogrammes DRX aux petits angles de la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-8(MPTMS).

L'enregistrement des diffractogrammes DRX aux grands angles nous a permis de mettre en évidence la présence de cristallites d'or dans le solide (fig. 17). Les pics larges Au(111) ( $2\theta \sim 38,7^\circ$ ) et Au(200) ( $2\theta \sim 44,6^\circ$ ) caractéristiques de ces cristallites suggèrent que la taille des NPs est assez petite. L'application de la méthode de Rietveld montre que les particules ont exactement la même taille que celles dans le moule ( $d_{Au} = 1,2$  nm). Ceci prouve que les particules d'or sont parfaitement emprisonnées par la matrice carbonée, ce qui a empêché leur grossissement.

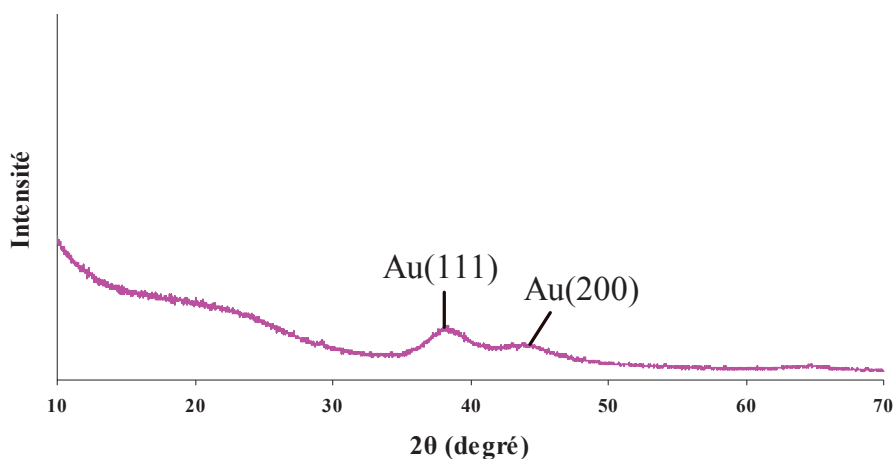


Figure 17: Diffractogrammes aux grands angles de la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-8(MPTMS).

Comme dans les répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS), les NPs d'or sont bien localisées dans la matrice carbonée du CMK-8. Malgré la forte densité en NPs observée dans le cliché MET (fig.

18), nous remarquons que la majorité des particules restent isolées les unes des autres et qu'aucune grosse particule n'est formée. Les particules de cette réplique sont relativement uniformes en taille (distribution en taille étroite) et ont un diamètre compris entre 1 et 3 nm (fig. 19). Cette distribution est comparable à celle du moule Au<sub>2</sub>/KIT-6(MPTMS) (voir chapitre III - fig. 21) avec un diamètre moyen de  $1,5 \pm 0,3$  nm. La microscopie confirme donc la stabilité de la taille des NPs d'or, préalablement démontrée par DRX, en passant du moule ( $d_{Au} - MET = 1,4 \pm 0,3$  nm) à la réplique. En comparant les diamètres calculés par MET et DRX, nous trouvons que les valeurs sont cohérentes et la différence ne dépasse pas 0,2 nm.

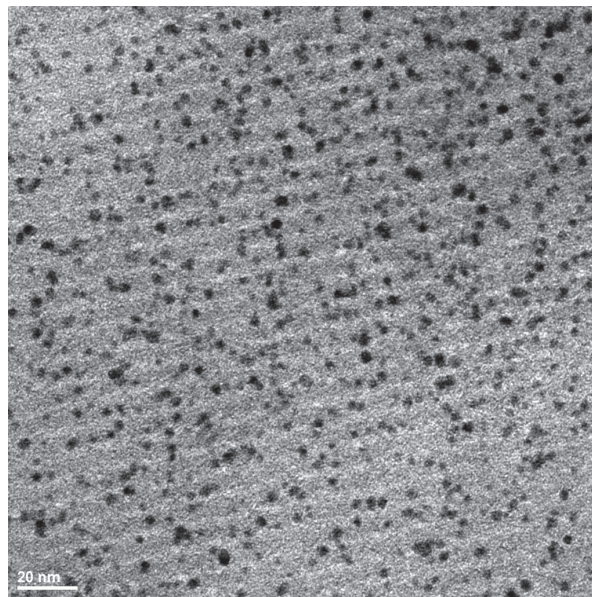


Figure 18: Cliché MET de la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-8(MPTMS).

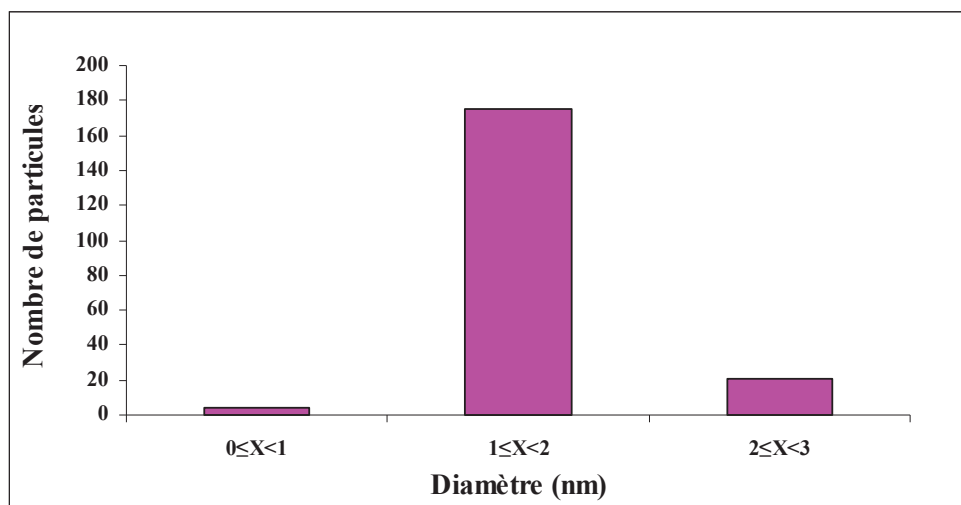


Figure 19: Distribution en taille des NPs d'or dans la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-8(MPTMS).

### III.2. Répliques carbonées à petits pores : Au<sub>2</sub>/CMK-1(MPTMS)

En partant du moule contenant 1,71% d'or déterminé par analyse chimique, la réplique carbonée correspondante possède une teneur en or de 3%.

La structuration mésoporeuse de CMK-1 selon une symétrie cubique (I4<sub>1</sub>32), déjà obtenue en absence d'or (fig. 1), n'est pas aussi régulière en présence d'or. Comme le montre le diffractogramme de Au<sub>2</sub>/CMK-1(MPTMS) (fig. 20), malgré que les réflexions des plans réticulaires (211) et (220) détectées respectivement à  $2\theta \sim 2,9$  et  $3,4^\circ$ , le pic (110) caractéristique de la symétrie (I4<sub>1</sub>32), n'est pas observé à  $2\theta \sim 1,7^\circ$  comme en absence d'or. Une explication serait que les particules d'or peuvent bloquer la mobilité de la paire de canaux carbonés initialement séparés par le mur silicique empêchant ainsi la transformation de symétrie de (Ia<sub>3</sub>d) vers (I4<sub>1</sub>32) du CMK-1 comme on l'observe en absence d'or. La phase amorphe du mur carboné est exprimée par le pic détecté à  $2\theta \sim 24,5^\circ$  enregistré dans le diffractogramme aux petits angles (fig. 21).

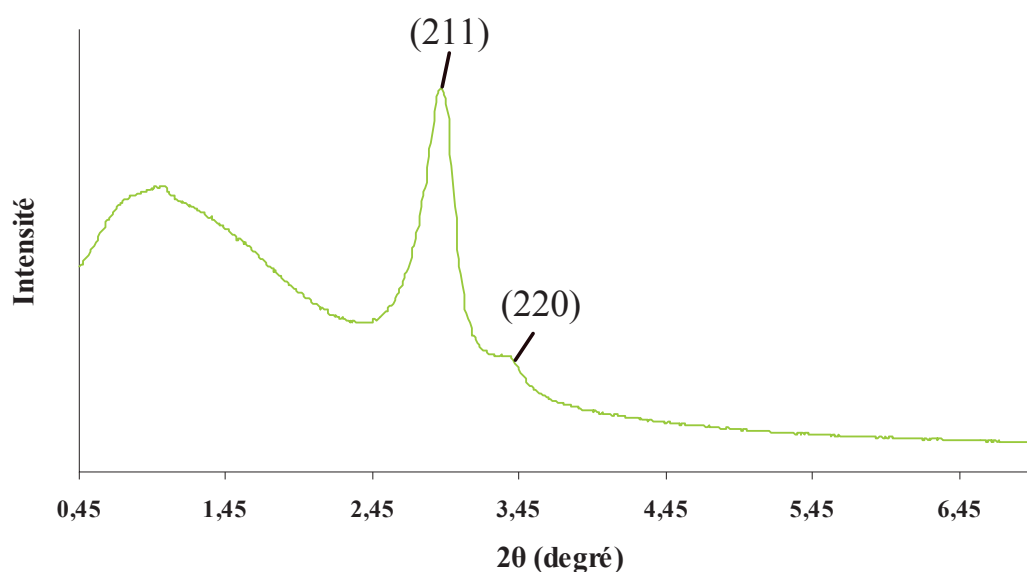


Figure 20: Diffractogrammes DRX aux petits angles de la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-1(MPTMS).

La caractérisation DRX de l'échantillon Au<sub>2</sub>/CMK-1(MPTMS) prouve aussi la présence de cristallites d'or dans le réseau carboné. Aux grands angles, le diffractogramme montre l'apparition des pics caractéristiques à l'or : Au(111), Au(200) et Au(220) situés respectivement à  $2\theta$  égal à  $38,5$ ,  $44,6$  et  $65^\circ$  (fig. 21). Leur taille approximative est estimée entre 1,8 et 2 nm en utilisant la méthode de Rietveld. En comparaison avec les NPs d'or dans

le moule correspondant ( $d_{Au} - DRX < 1 \text{ nm}$ ) (voir chapitre III – fig. 23), nous pouvons en conclure que, contrairement à la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-8(MPTMS), les particules ont grossi de l'ordre de 1 nm pendant la réplification.

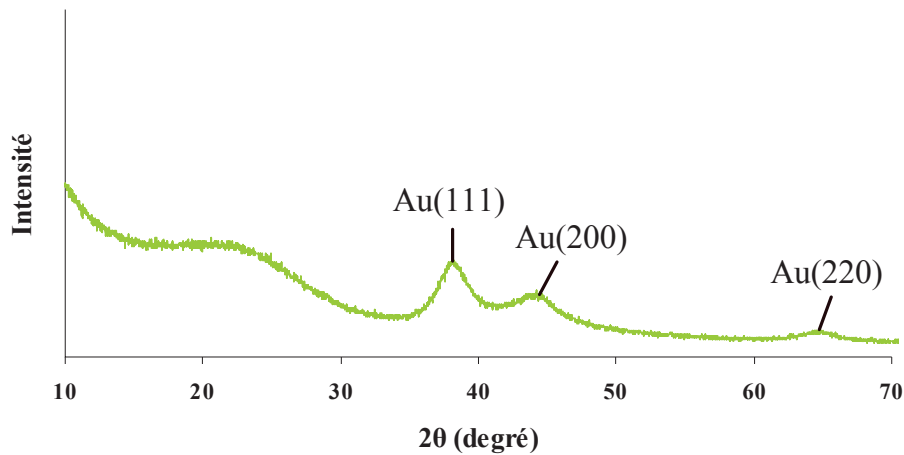


Figure 21: Diffractogrammes aux grands angles de la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-1(MPTMS).

L'organisation structurale du réseau carbonée obtenu est confirmée par microscopie électronique. Comme dans le moule correspondant, on observe une alternance de bandes claires (mésopores) et sombres (murs carbonés) parallèles (fig. 22). Conformément aux autres répliques, les NPs d'or sont localisées dans l'épaisseur des murs du carbone. Néanmoins, elles ne paraissent pas limitées par la matrice carbonée et elles peuvent même dépasser dans les mésopores. Ceci est confirmé par la valeur moyenne de leur taille ( $1,9 \pm 0,5 \text{ nm}$ ) qui correspond au double de l'épaisseur du mur de CMK-1 ( $e = 0,85 \text{ nm}$ ) (tableau 3). Cette taille moyenne est supérieure à celle des particules d'or dispersées dans le moule ( $d_{Au} - MET = 1,1 \pm 0,3 \text{ nm}$ ), ce qui indique une nouvelle fois qu'un léger grossissement des particules d'or a eu lieu pendant la réplification.

La distribution en taille montre que les particules d'or dans la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-1(MPTMS) ont une taille uniforme qui est exprimée par un écart-type de 0,5 nm (fig. 23). La majorité des NPs ont un diamètre compris entre 1 et 2 nm. Les plus grosses particules observées ont un diamètre qui ne dépasse pas 4 nm contre 3 nm comme diamètre maximal détecté dans le moule.

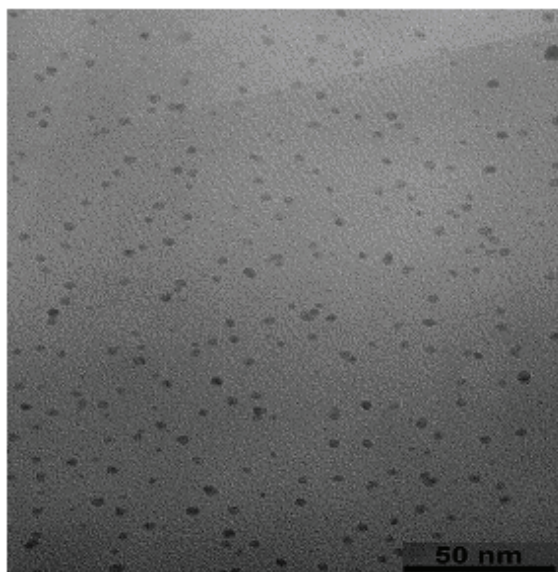


Figure 22: Cliché MET de la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-1(MPTMS).

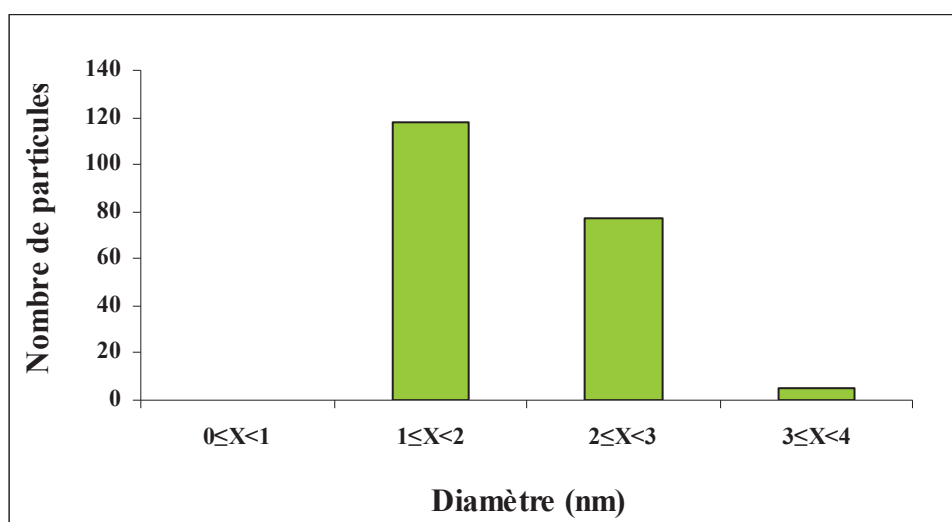


Figure 23: Distribution en taille des NPs d'or dans la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-1(MPTMS).

Ainsi, quelle que soit la dimensionnalité de la silice de départ (2-D ou 3-D), nous avons pu préparer par réplique des petites particules d'or supportées sur du carbone avec une très haute dispersion et une bonne stabilité.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. S. M. Holmes, P. Foran, E. P. L. Roberts and J. M. Newton, *Chem. Commun.*, 2005, 1912-1913.
2. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10712-10713.
3. R. Ryoo, S. Hoon Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7743–7746.
4. L. A. Solovyov, V. I. Zaikovskii, A. N. Shmakov, O. V. Belousov and R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* 2002, **106**, 12198-12202.
5. A.-H. Lu and F. Schüth, *C. R. Chimie*, 2005, **8**, 609-620.
6. A.-H. Lu and F. Schüth, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1793-1805.
7. R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 677-681.
8. L. Xing, J. Huang, S. Wu, H. Wang, K. Song, H. Xu, Z. Wang and Q. Kan, *Carbon*, 2007, **45**, 220-222.
9. K. Xia, Q. Gao, S. Song, C. Wu, J. Jiang, J. Hu and L. Gao, *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 116-123.
10. P. Buffat and J. P. Borel, *Phys. Rev. A*, 1976, **13**, 2287-2298.
11. B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 935-942.
12. R. Xing, Y. Liu, Y. Wang, L. Chen, H. Wu, Y. Jiang, M. He and P. Wu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, **105**, 41-48.



**CHAPITRE V : ÉVALUATION CATALYTIQUE DES  
MOULES ET DE LEURS RÉPLIQUES CARBONÉES  
EN OXYDATION AÉROBIE DES ALCÈNES LOURDS**

<b>I. DESCRIPTION DU SYSTÈME.....</b>	<b>155</b>
I.1. Compositions du milieu réactionnel.....	155
I.2. Produits oxygénés formés.....	156
<b>II. PERFORMANCES CATALYTIQUES DES MOULES SILICIQUES .....</b>	<b>157</b>
II.1. Description des catalyseurs testés.....	157
II.2. Oxydation aérobie du cyclohexène.....	158
II.2.1. Effet de la taille des NPs d'or.....	158
II.2.2. Effet de la structure de la silice.....	165
II.3. Oxydation aérobie du <i>trans</i> -stilbène.....	167
II.3.1. Effet de la taille des NPs.....	167
II.3.2. Effet de la structure de la silice.....	170
<b>III. PERFORMANCES CATALYTIQUES DES RÉPLIQUES CARBONÉES.....</b>	<b>171</b>
III.1. Description des catalyseurs testés.....	172
III.2. Oxydation du cyclohexène.....	173
III.2.1. Effet de la taille des NPs.....	173
III.2.2. Effet de la structure du carbone.....	176
III.3. Oxydation du <i>trans</i> -stilbène.....	178
III.3.1. Effet de la taille des NPs.....	178
III.3.2. Effet de la structure du carbone.....	181
<b>IV. CONCLUSIONS .....</b>	<b>183</b>

Du point de vue du matériau, nous avons montré qu'il était possible de préparer des systèmes carbonés CMK-n contenant des NPs d'or, en répliquant une silice mésoporeuse dans laquelle les particules avaient préalablement été formées. Les particules d'or supportées sur des supports oxydes ou carbone étant d'excellents catalyseurs dans diverses réactions d'oxydation aérobie en phase liquide<sup>1-3</sup>, nous avons décidé d'évaluer nos matériaux Au/SiO<sub>2</sub> et Au/C dans l'oxydation aérobie des alcènes lourds. En effet, nos matériaux possèdent toutes les qualités requises pour être actifs catalytiquement<sup>4-6</sup>: bonne dispersion des NPs d'or au sein du support, taille inférieure à 5 nm<sup>7</sup>, haute dispersion des systèmes pulvérulents Au/C dans le milieu réactionnel... Parmi les alcènes lourds envisageables, nous avons choisi le cyclohexène et le *trans*-stilbène qui sont des molécules types pour l'application catalytique de ces oxydations<sup>8-11</sup> et qui présentent des tailles et réactivités différentes.

## I. DESCRIPTION DU SYSTÈME

Pour tous les tests catalytiques, nous nous sommes basés sur les compositions et les conditions réactionnelles préalablement optimisées au sein de notre équipe pour l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène en phase liquide<sup>12, 13</sup> catalysée par les particules d'or. Les détails expérimentaux sont exposés dans le chapitre II et les produits oxygénés formés sont analysés soit par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) soit par chromatographie en phase gazeuse (GC).

### I.1. Compositions du milieu réactionnel

Le système d'oxydation aérobie utilisé est composé d'un alcène lourd, soit le cyclohexène soit le *trans*-stilbène. Vu que le méthylcyclohexane (MCH) a donné les meilleurs résultats parmi une gamme des solvants testés, il a été choisi comme solvant de notre système (dans un rapport molaire MCH/alcène de 155)<sup>13</sup>. Celui-ci est capable de dissoudre l'alcène et possède une propriété unique causée par son intervention dans le cycle catalytique. En effet, il peut créer, à l'air, l'espèce radicalaire active (le peroxy de méthylcyclohexyle) qui va oxyder l'alcène<sup>14</sup> (voir chapitre I - fig. 10). Du fait que le mécanisme réactionnel proposé est radicalaire, un initiateur radicalaire est exigé, que l'on a choisi, comme étant l'hydroperoxyde de tertio butyle (*t*BuOOH)<sup>13</sup>. Il est utilisé en quantité catalytique (5% molaire par rapport à l'alcène). Quant au catalyseur, les moules Au/SiO<sub>2</sub> et les répliques Au/CMK-n (n = 1, 3 et 8) ont été tous les deux évalués à charge en or constante (0,2% molaire par rapport à l'alcène). Ainsi, la masse de catalyseur introduite dépend de sa charge en or.

## I.2. Produits oxygénés formés

Dans le cas de l'oxydation du cyclohexène (1), les produits oxygénés attendus sont le cyclohexèn-1-one (2), le cyclohexèn-1-ol (3) et le méthylcyclohexanol (4) qui provient de l'oxydation du MCH. Il est important de signaler que des traces de l'époxyde de cyclohexène (5) peuvent être aussi détectées. Les configurations moléculaires de tous ces produits sont illustrées dans la figure ci-dessous (fig. 1).

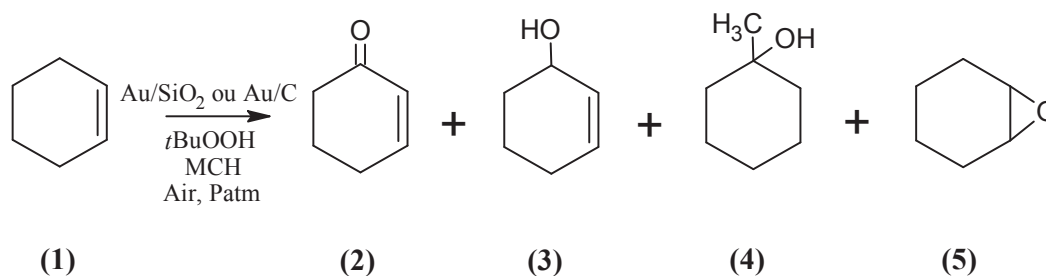


Figure 1: Oxydation aérobie du cyclohexène en présence des catalyseurs d'or supporté (Au/SiO<sub>2</sub> ou Au/C).

La situation est différente pour l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène (1), qui ne possède pas d'hydrogène allylique, dans laquelle le produit majoritaire obtenu est son époxyde (2). Le méthylcyclohexanol (6), issu de l'oxydation du solvant, est également formé, en quantité quasi-stoechiométrique. D'autres produits oxygénés, dont les structures moléculaires sont représentées dans la figure 2, peuvent être formés à partir du stilbène : benzaldéhyde (3), déoxybenzoïne (4), benzyl (5).

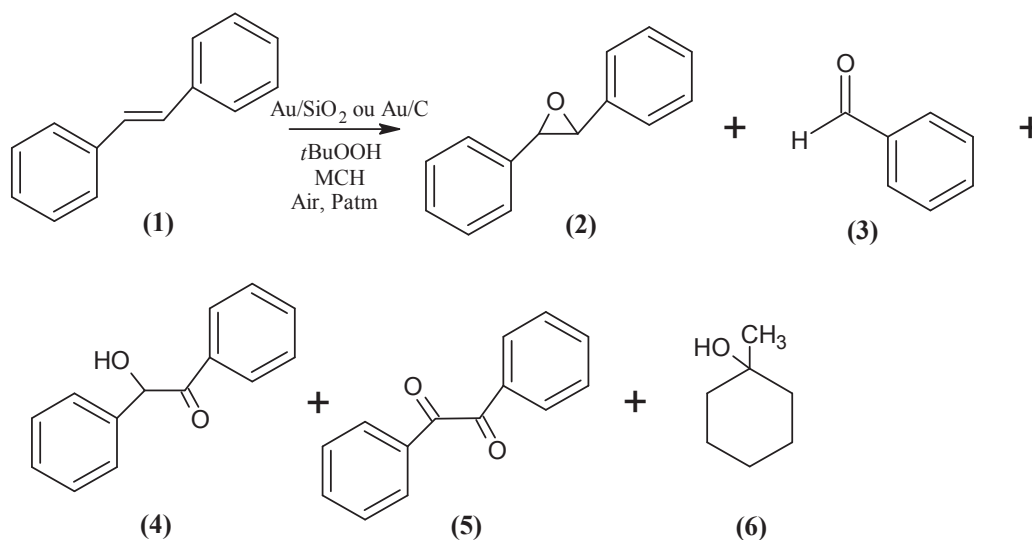


Figure 2: Oxydation aérobie du *trans*-stilbène en présence des catalyseurs d'or supportés (Au/SiO<sub>2</sub> ou Au/C).

## II. PERFORMANCES CATALYTIQUES DES MOULES SILICIQUES

Seuls les moules siliciques modifiés par MPTMS ont été testés en tant que catalyseurs. L'évaluation catalytique de ces moules dans l'oxydation aérobie du cyclohexène et du *trans*-stilbène a été effectuée en se basant sur deux paramètres pouvant affecter leurs performances catalytiques : (i) l'influence de la taille des NPs d'or dispersées dans les mésopores et (ii) l'effet de la dimensionnalité de la structure poreuse des matériaux.

### II.1. Description des catalyseurs testés

Pour les réactions d'oxydation aérobie, nous avons sélectionné des silices de structures variées (la SBA-15 hexagonale et les KIT-6 et MCM-48 cubiques), dopées avec des teneurs en or différentes (0,3, 1 et 2%) et traitées thermiquement soit à 300°C sous air ou H<sub>2</sub> soit à 550°C sous air. Le pourcentage d'or dans ces matériaux n'a pas d'influence directe sur l'activité catalytique du fait qu'on introduit toujours la même quantité molaire d'or (2 μmol pour 1 mmol de réactif, soit 0,2% molaire) dans le mélange réactionnel. Nous avons donc supposé en première instance que, pour une silice de même dimensionnalité, l'activité catalytique était gouvernée essentiellement par la taille des NPs d'or formées dans les pores de la silice. Les systèmes catalytiques testés ainsi que leurs différentes caractéristiques sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1: Propriétés des catalyseurs Au<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (x = 0,3, 1 et 2) utilisés dans l'oxydation aérobie du cyclohexène et du *trans*-stilbène.

Catalyseur	Conditions de traitement	% d'or par analyse chimique (en masse)	d <sub>Au</sub> - MET (nm)
Au <sub>0,3</sub> /SBA-15	300°C/air	0,32	2,1 ± 0,5
Au <sub>1</sub> /SBA-15		0,97	1,5 ± 0,3
Au <sub>2</sub> /SBA-15		1,9	1,1 ± 0,2
Au <sub>0,3</sub> /SBA-15	550°C/air	0,3	3,0 ± 0,6
Au <sub>1</sub> /SBA-15		1,08	2,1 ± 0,8
Au <sub>2</sub> /SBA-15		2	2,1 ± 0,5
Au <sub>1</sub> /SBA-15	T°amb	0,98	x
Au <sub>1</sub> /SBA-15	300°C/H <sub>2</sub>	0,79	1,2 ± 0,3
Au <sub>2</sub> /KIT-6	300°C/air	1,74	1,4 ± 0,3
Au <sub>2</sub> /MCM-48	300°C/air	1,71	1,1 ± 0,3

Tous les moules siliciques possèdent donc des particules d'or dont la taille moyenne maximale, qui ne dépasse pas 3 nm, reste dans l'intervalle de taille optimale ( $d_{Au} < 5 \text{ nm}$ )<sup>15, 16</sup> pour la catalyse.

## II.2. Oxydation aérobie du cyclohexène

### II.2.1. Effet de la taille des NPs d'or

Les silices mésoporeuses dopées par l'or et traitées thermiquement montrent une activité catalytique modérée dans l'oxydation du cyclohexène à l'air (fig. 3, 4 et 5 – b). Pour ces catalyseurs, les conversions varient entre 37 et 60% après 24 h de réaction (tableau 2). Elles sont néanmoins au minimum 7 fois supérieures au rapport molaire *t*BuOOH/cyclohexène initialement introduit (5% *t*BuOOH par rapport à l'alcène), ce qui montre que l'oxygène de l'air est impliqué dans la réaction et est l'oxydant principal. Conformément aux études précédentes<sup>1</sup>, l'oxydation du cyclohexène en présence de nos catalyseurs d'or supportés conduit majoritairement à la formation de la cétone (cyclohexèn-1-one) (20 – 30%) et de l'alcool (cyclohexèn-1-ol) (4 – 7%) alors que l'époxyde n'apparaît qu'à l'état de traces.

Un autre produit oxygéné est également observé au cours de la réaction. Il a été identifié comme étant le méthylcyclohexanol, qui provient de l'oxydation du solvant (MCH). En effet selon le mécanisme réactionnel proposé, l'époxydation est propagée par un radical alkyle tertiaire produit par abstraction d'un atome d'hydrogène sur la molécule de méthylcyclohexane<sup>14</sup>. Après réaction de ce radical avec l'oxygène moléculaire puis du radical peroxy formé avec une molécule de cyclohexène, les différents produits d'oxydation ainsi que le méthylcyclohexanol sont obtenus (voir chapitre I – fig. 10). Les profils de réaction montrent que la cinétique de production de méthylcyclohexanol suit effectivement celle de la cyclohexèn-1-one et qu'ils sont tous les deux produits en quantité quasi-équimolaire sur la majorité des catalyseurs. Le rendement peut atteindre 31% au bout de 24 h pour le catalyseur Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 300°C/air.

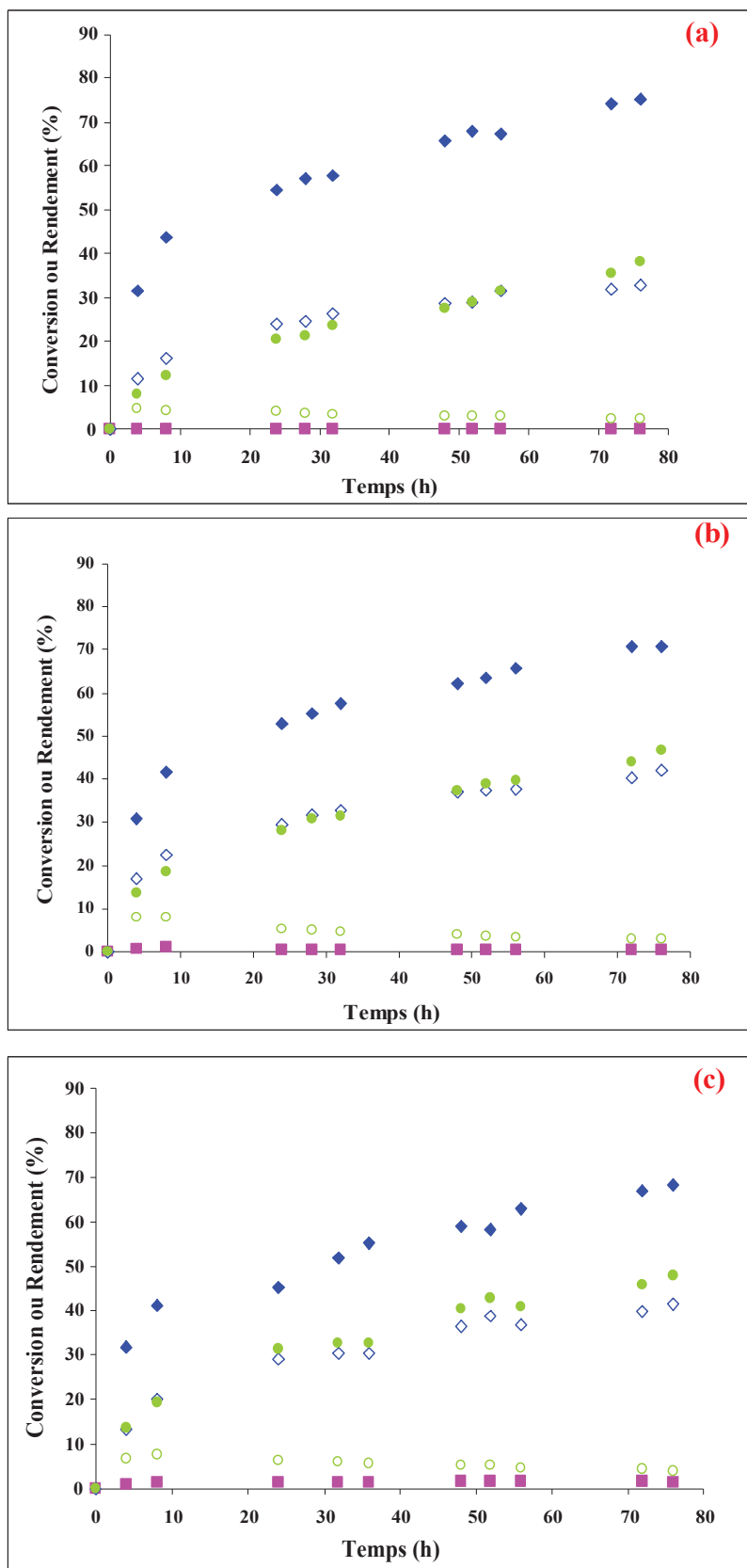


Figure 3: Évolution de la conversion du cyclohexène (◆) et des rendements en cyclohexèn-1-one (◇), cyclohexèn-1-ol (○), méthylcyclohexanol (●) et époxyde (■) sur des catalyseurs Au/SBA-15 chargés à 0,3% (a), 1% (b) et 2% (c) en or et traités à 300°C/air.

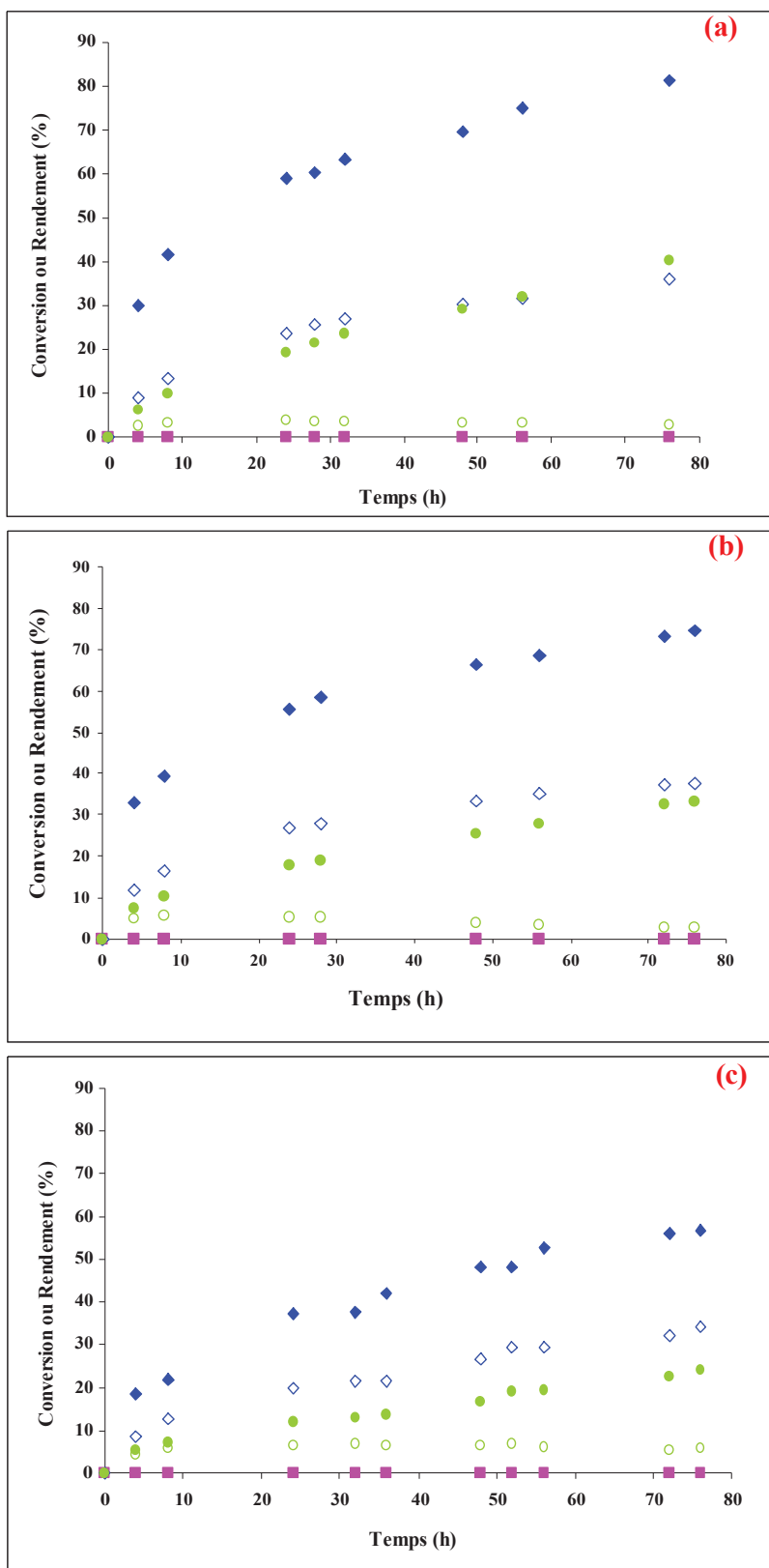


Figure 4: Évolution de la conversion du cyclohexène (◆) et des rendements en cyclohexèn-1-one (◇), cyclohexèn-1-ol (○), méthylcyclohexanol (●) et époxyde (■) sur des catalyseurs Au/SBA-15 chargés à 0,3% (a), 1% (b) et 2% (c) et traités à 550°C/air.



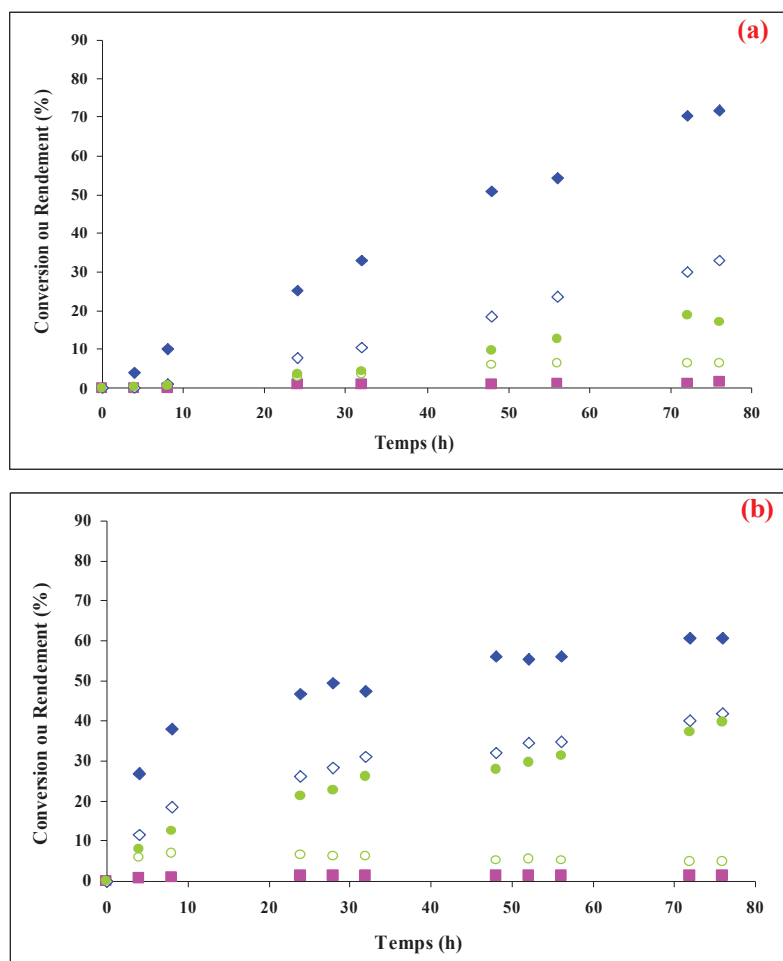


Figure 5: Évolution de la conversion du cyclohexène (◆) et des rendements en cyclohexène-1-one (◇), cyclohexène-1-ol (○), méthylcyclohexanol (●) et époxyde (■) sur des catalyseurs Au/SBA-15 chargés à 1% et non traité thermiquement (a) ou traité à 300°C/H<sub>2</sub> (b).

Le suivi de la conversion ne permet pas de mettre en évidence une nette influence de la taille des particules sur l'activité. Pour les catalyseurs calcinés à 300°C et contrairement à ce que nous attendions, nous remarquons une légère diminution de la conversion avec la taille des NPs. En effet, la quantité de cyclohexène convertie passe de 55 à 45% (tableau 2) pour des tailles de particules d'or respectivement égales à 2,1 (dans Au<sub>0,3</sub>/SBA-15) et 1,1 nm (dans Au<sub>2</sub>/SBA-15) (tableau 1). Nous observons la même évolution pour les catalyseurs calcinés à 550°C : la conversion diminue de 59% pour des NPs de 3 nm à 37% pour des NPs de 2,1 nm (tableaux 1 et 2). Il est intéressant de noter que les catalyseurs Au<sub>1</sub>/SBA-15 et Au<sub>2</sub>/SBA-15, qui possèdent la même taille moyenne de particules (2,1 nm) et des distributions en taille comparables (voir chapitre III – fig. 12), conduisent à des conversions de cyclohexène différentes (56 et 37% respectivement) au bout de 24 heures. Ainsi, quelle que soit la température de calcination, les catalyseurs les plus chargés en or (2%) sont dans les deux cas

les moins actifs. Au niveau des rendements en produits formés, les catalyseurs chargés à 0,3 et 1% montrent une augmentation de la production avec la diminution de la taille des particules, et ce quelle que soit la température de calcination. Ces augmentations de rendements étant accompagnées de légères baisses de conversion, la sélectivité (rapport rendement/conversion) est plus grande sur les plus petites particules des Au<sub>1</sub>/SBA-15, à des taux de conversion cependant plus faibles. De façon générale, la sélectivité augmente quand la conversion diminue, que ce soit pour les catalyseurs calcinés à 300°C ou à 550°C. La sélectivité maximale est obtenue avec le catalyseur Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 300°C (78%), c'est-à-dire sur les plus petites particules d'or (1,1 nm). Les rendements maximum (meilleures associations conversion-sélectivité) sont obtenus de façon similaire avec Au<sub>1</sub>/SBA-15 et Au<sub>2</sub>/SBA-15 calcinés à 300°C, qui possèdent les plus petites particules d'or de la série (1,5 et 1,1 nm respectivement).

A taille de particule identique (2,1 nm), Au<sub>1</sub>/SBA-15 calciné à 550°C conduit à une conversion à peine supérieure à celle obtenue sur Au<sub>0,3</sub>/SBA-15 calciné à 300°C, associée à une sélectivité plus élevée. Ceci peut être dû au fait qu'à 300°C des molécules organiques (MPTMS) sont encore présentes dans les pores de la silice et pourraient engendrer des réactions parasites non-sélectives. A l'exception de Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 550°C, les vitesses initiales (désignées par V<sub>0</sub> et définies par le nombre de mole de réactif converti par seconde par gramme d'or total introduit) de l'oxydation en présence de tous les catalyseurs traités thermiquement sous air sont comparables. Celles-ci étant obtenues sur différentes dispersions d'or (43% pour les particules de 3 nm à 84% pour les particules de 1,1 nm), les turnovers (définis comme le nombre de mole de réactif converti par heure par mole d'atomes d'or de surface et calculés par TOF (h<sup>-1</sup>) = (V<sub>0</sub> x 196/d) x 3600, d étant la dispersion) diminuent avec la taille de particules. Ainsi, dans cette réaction impliquant un alcène lourd, les plus « grosses » particules d'or, dans la gamme 1,1 - 3 nm, sont intrinsèquement les plus actives. C'est l'inverse de la tendance observée sur des systèmes colloïdaux Au : PVP pour l'oxydation aérobie d'alcools en phase aqueuse<sup>17</sup>. Ceci peut suggérer des mécanismes réactionnels différents. Il se peut que l'étape limitante, qui est généralement la production de l'espèce active d'oxygène, implique des molécules différentes dont l'activation est favorisée par des sites différents. Il se peut qu'à l'inverse des molécules d'eau, les molécules de méthylcyclohexane plus encombrantes soient adsorbées préférentiellement sur les faces des particules qui sont plus nombreuses dans les particules les plus grosses. Par ailleurs, une

tendance similaire a été trouvée dans cette gamme de taille dans l'oxydation du monoxyde de carbone en phase gaz<sup>18, 19</sup>.

Tableau 2: Propriétés catalytiques de différents catalyseurs Au<sub>x</sub>/SBA-15 (x = 0,3, 1 et 2) dans l'oxydation aérobie du cyclohexène.

Catalyseur	Traitement thermique (°C)	Conv. de cyclohexène (%) <sup>a</sup>	Rendement (%) <sup>a</sup>		Sélectivité (%) <sup>a,b</sup>	V <sub>0</sub> (mol <sub>cyclohexène</sub> /g <sub>Au.S</sub> )	TOF (h <sup>-1</sup> )
			Cyclohexèn-1-one	Cyclohexèn-1-ol			
Au <sub>0,3</sub> /SBA-15		55	24	4	51	5,3 x 10 <sup>-5</sup>	64
Au <sub>1</sub> /SBA-15	300°C/air	53	30	5,4	66	5,1 x 10 <sup>-5</sup>	49
Au <sub>2</sub> /SBA-15		45	29	6,2	78	5,3 x 10 <sup>-5</sup>	45
Au <sub>0,3</sub> /SBA-15		59	24	3,9	46	5,1 x 10 <sup>-5</sup>	84
Au <sub>1</sub> /SBA-15	550°C/air	56	27	5,5	58	5,6 x 10 <sup>-5</sup>	68
Au <sub>2</sub> /SBA-15		37	20	6,5	71	3,1 x 10 <sup>-5</sup>	38
Au <sub>1</sub> /SBA-15	T°amb	25	7,9	3,1	43	0,7 x 10 <sup>-5</sup>	13
Au <sub>1</sub> /SBA-15	300°C/H <sub>2</sub>	47	26	6,5	69	4,6 x 10 <sup>-5</sup>	40

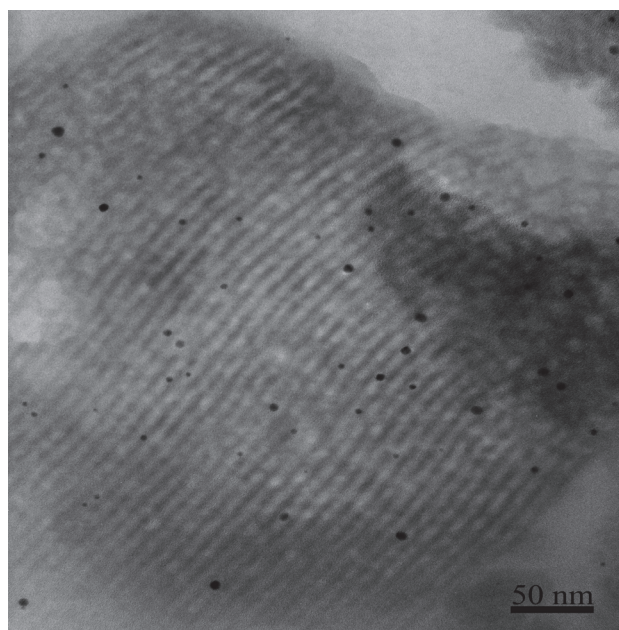
<sup>a</sup>: Conversion, rendements et sélectivité (cyclohexèn-1-one + cyclohexèn-1-ol) à 24 h,

<sup>b</sup>: Sélectivité définie comme le rendement en produits/conversion de cyclohexène.

Quant au catalyseur traité sous H<sub>2</sub> (d<sub>Au</sub> = 1,2 nm), il apparaît légèrement moins actif (V<sub>0</sub> = 4,6 x 10<sup>-5</sup> mol<sub>cyclohexène</sub>/g<sub>Au.S</sub>) et moins sélectif que le catalyseur Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 300°C sous air (V<sub>0</sub> = 5,3 x 10<sup>-5</sup> mol<sub>cyclohexène</sub>/g<sub>Au.S</sub>) et contenant des NPs de taille comparable (d<sub>Au</sub> = 1,1 nm). Vu que la quantité d'or introduite dans le milieu réactionnel est basée sur les résultats obtenus par analyse chimique, elle comprend l'or métallique mais également l'or éventuellement présent à l'état cationique. Or différentes études ont montré que l'activité de l'or supporté sur oxyde de titane et sur alumine en catalyse d'oxydation augmentait avec l'augmentation de la quantité d'or métallique<sup>20-22</sup>. Comme nous avons montré que l'or était incomplètement réduit dans la silice traitée à 300°C sous H<sub>2</sub> (voir chapitre III – paragraphe III.2.3); ceci peut expliquer la plus faible activité de ce catalyseur par rapport à celui traité sous air.

Concernant Au<sub>1</sub>/SBA-15 non traité thermiquement, on observe une évolution linéaire de la conversion du cyclohexène avec le temps (fig. 5 - a) avec une vitesse initiale faible (V<sub>0</sub> = 0,7 x 10<sup>-5</sup> mol<sub>cyclohexène</sub>/g<sub>Au.S</sub>) qui est attribuée à des limitations diffusionnelles liées à la présence

des groupements fonctionnels de surface (MPTMS) non dégagés. Les rendements en produits formés varient aussi de manière linéaire, après une étape initiale où ils restent à zéro pendant plusieurs heures de réaction. Cette étape est interprétée par l'absence de NPs d'or dans ce catalyseur au départ de la réaction (voir chapitre III – paragraphe III.2.2). Une réduction in situ de l'or a lieu au fur et à mesure du déroulement de la réaction à 80°C sous air. Cette réduction se traduit par un changement de couleur du catalyseur du blanc vers le rose, la couleur devenant de plus en plus foncée avec le temps. La formation in situ des particules d'or lors de l'oxydation du cyclohexène a été confirmée par MET (fig. 6). On observe, après réaction, des particules dans les mésopores de la SBA-15, mais avec une taille moins uniforme que dans les catalyseurs traités thermiquement (écart-type = 1,1 nm). Leur diamètre moyen est de  $3,5 \pm 1,1$  nm ; les particules d'or sont donc plus grosses que celles formées préalablement dans les catalyseurs traités thermiquement ( $d_{Au}$  - MET maximal observé =  $3,0 \pm 0,6$  nm pour  $Au_{0,3}/SBA-15$  calciné à 550°C). De plus, par rapport à ces derniers catalyseurs (voir chapitre III – fig. 12), la distribution en taille est légèrement plus large avec quelques grosses particules jusqu'à 7 nm (fig. 7).



**Figure 6: Cliché MET des NPs d'or réduites in situ pendant l'oxydation aérobie du cyclohexène en présence du catalyseur  $Au_1/SBA-15$  non traité thermiquement.**

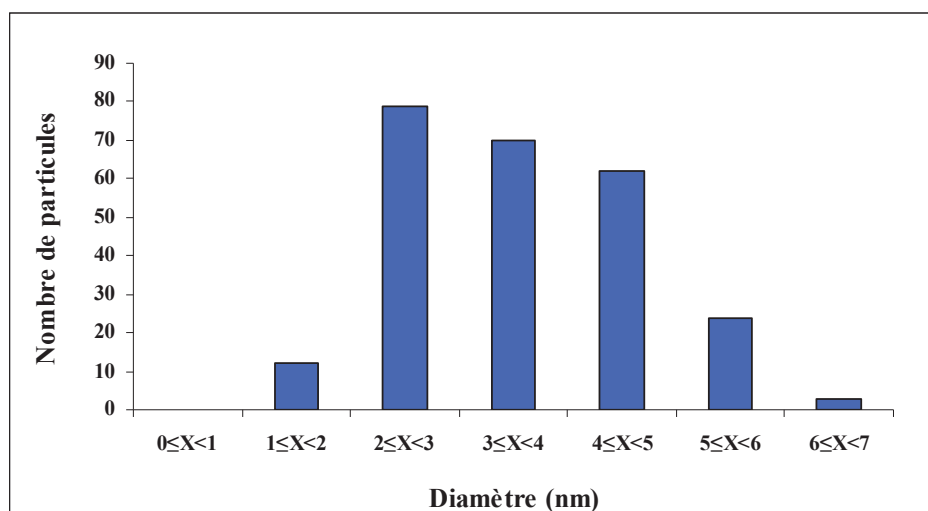


Figure 7: Distribution en taille des NPs d'or réduites in situ pendant l'oxydation aérobie du cyclohexène en présence du catalyseur Au<sub>1</sub>/SBA-15 non traité thermiquement.

Les conversions du cyclohexène atteignent 45 – 60% après 24 h avec les catalyseurs traités thermiquement (sauf Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 550°C) pour lesquels les diamètres sont compris entre 1,1 et 3 nm. En revanche, Au<sub>1</sub>/SBA-15 non traité contient des particules d'or plus grosses ( $3,5 \pm 1,1$  nm), formées en cours de réaction dans des pores initialement plus encombrés, et conduit à une conversion du cyclohexène moins importante. Celle-ci ne dépasse pas 26% au bout de 24 h de réaction.

### II.2.2. Effet de la structure de la silice

Par rapport au réseau bidimensionnel de la silice SBA-15, la nature tridimensionnelle des silices KIT-6 et MCM-48 doit favoriser le transfert des réactifs vers les sites actifs<sup>23</sup> et limiter les problèmes de diffusion. En effet, dans un pore monodimensionnel, une particule dont la taille est voisine de celle du pore bouche ce dernier et empêche donc les réactifs d'accéder aux particules situées plus à l'intérieur du pore. La situation est différente pour une structure poreuse tridimensionnelle dans laquelle il existe plusieurs chemins d'accès à une particule. En partant de cette hypothèse, nous avons comparé l'activité catalytique des solides Au/SBA-15 à structure 2-D hexagonale avec celle de solides à structure poreuse 3-D cubique Au/KIT-6 et Au/MCM-48.

L'oxydation aérobie du cyclohexène a ainsi été effectuée sur Au<sub>2</sub>/KIT-6 et Au<sub>2</sub>/MCM-48 calcinés à 300°C et contenant respectivement 1,74 et 1,71% d'or par analyse chimique (tableau 1).

Ces matériaux ayant une structure cubique similaire (Ia<sub>3</sub>d), ils présentent des performances catalytiques très comparables (fig. 8). Après 24 h de réaction, le moule Au<sub>2</sub>/KIT-6 conduit à une conversion en cyclohexène (47,2%) et un rendement en cyclohexèn-1-one (24,2%) légèrement plus élevés que le moule Au<sub>2</sub>/MCM-48 (conversion en cyclohexène = 42,9% et rendement en cyclohexèn-1-one = 22,1%). Ceci peut être expliqué par la différence des diamètres de pores entre la KIT-6 ( $d_p - BJH = 5,5$  nm) et la MCM-48 ( $d_p - BJH = 2,2$  nm), un grand diamètre facilitant la diffusion de cyclohexène vers les particules d'or. L'existence de micropores dans les murs du moule KIT-6 ( $V_{micro} = 0,05$  cm<sup>3</sup>/g) (voir chapitre III – tableau 2) pourrait également contribuer à cette légère différence d'activité.

Les performances catalytiques des moules à structure cubique ont été comparées avec celle d'un catalyseur à structure hexagonale. Nous avons choisi Au<sub>1</sub>/SBA-15 calciné à 300°C/air car il possède des particules d'or de diamètre similaire ( $d_{Au} - MET = 1,5 \pm 0,3$  nm) à celui des matériaux cubiques (tableau 1). Comme indiqué dans la figure 8, nous n'observons pas une différence significative de l'activité catalytique des moules à structure hexagonale et cubique. Ceci confirme que la taille des NPs d'or dans le moule bidimensionnel est inférieure au diamètre des mésopores, ce qui ne conduit pas à leur bouchage et, par suite, n'affaiblit pas la performance catalytique de ce matériau.

La quantité de cyclohexène convertie (~ 53%) ainsi que la production de cyclohexèn-1-one (~ 30%) obtenues avec le moule à structure hexagonale (Au<sub>1</sub>/SBA-15) sont en fait légèrement supérieures à celles obtenues avec les moules cubiques (conversion en cyclohexène ~ 43 – 47%, rendement en cyclohexèn-1-one ~ 22 - 24%) mais cette variation ne dépasse pas (6 – 10%) en conversion et (6 – 8%) en rendement de cétone. Comme l'accessibilité aux particules d'or n'est pas reliée à la dimensionnalité, ceci peut être interprété, soit par le plus grand diamètre de pores de la SBA-15 ( $d_p - BJH = 6,9$  nm), soit par son volume mésoporeux qui est plus important ( $V_{mésop} = 1,2$  cm<sup>3</sup>/g) que celui de la KIT-6 ( $V_{mésop} = 0,82$  cm<sup>3</sup>/g) et de la MCM-48 ( $V_{mésop} = 0,98$  cm<sup>3</sup>/g). Ce volume mésoporeux plus important pourrait aboutir à une répartition plus importante des NPs d'or (qui sont présentes en faible densité) dans des mésopores différents et donc faciliter l'accessibilité à ces NPs. Ceci se traduit par une vitesse initiale de d'oxydation aérobie du cyclohexène supérieure avec le catalyseur Au<sub>1</sub>/SBA-15 à structure hexagonale (tableau 3). En présence des moules cubiques, quel que soit le catalyseur utilisé, la réaction débute avec des vitesses similaires, de  $3,7 \times 10^{-5}$  mol<sub>cyclohexène</sub>/g<sub>Au</sub>.s en moyenne.

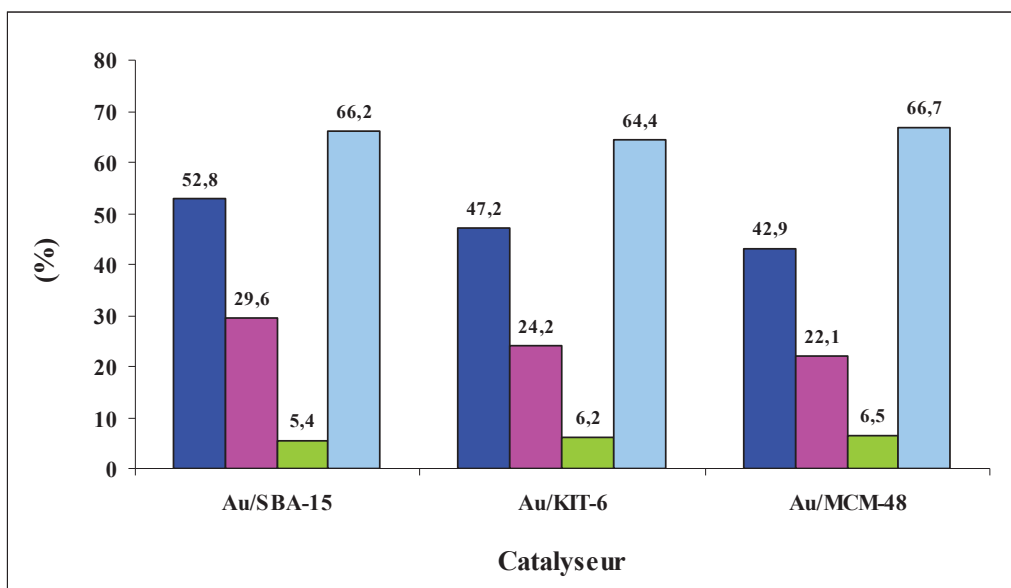


Figure 8: Conversion du cyclohexène (■), rendements en cyclohexèn-1-one (■) et cyclohexèn-1-ol (■) et sélectivité en produits (cyclohexèn-1-one + cyclohexèn-1-ol) (■) après 24 h de réaction dans l'oxydation aérobie du cyclohexène en présence de catalyseurs de différentes structures calcinés à 300°C/air : hexagonale pour Au<sub>1</sub>/SBA-15 et cubique pour Au<sub>2</sub>/KIT-6 et Au<sub>2</sub>/MCM-48.

Quant à la sélectivité, il apparaît que les deux structures ont des sélectivités similaires. Elle est estimée à ~ 66% pour Au<sub>1</sub>/SBA-15 et Au<sub>2</sub>/MCM-48. Elle est un peu inférieure, de l'ordre de 2%, dans le cas du moule Au<sub>2</sub>/KIT-6 (~ 64%) (fig. 8).

Tableau 3: Vitesses initiales d'oxydation aérobie du cyclohexène sur les catalyseurs Au<sub>1</sub>/SBA-15, Au<sub>2</sub>/KIT-6 et Au<sub>2</sub>/MCM-48 calcinés à 300°C/air.

Catalyseur	V <sub>0</sub> (mol <sub>cyclohexène</sub> /g <sub>Au</sub> .s)	TOF (h <sup>-1</sup> )
Au <sub>1</sub> /SBA-15	5,1 x 10 <sup>-5</sup>	49
Au <sub>2</sub> /KIT-6	3,5 x 10 <sup>-5</sup>	32
Au <sub>2</sub> /MCM-48	3,9 x 10 <sup>-5</sup>	33

### II.3. Oxydation aérobie du *trans*-stilbène

#### II.3.1. Effet de la taille des NPs

Conformément à la littérature<sup>8, 9</sup>, le produit majoritaire obtenu sur nos catalyseurs dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène est l'époxyde. Des traces des autres produits oxygénés (benzaldéhyde, déoxybenzoïne et benzyl) sont également détectées par analyse. Comme dans le cas de l'oxydation aérobie du cyclohexène, le méthylcyclohexane intervient dans le cycle

catalytique, ce qui explique la formation de méthylcyclohexanol, avec un rendement maximal qui atteint 21% après 24 h sur Au<sub>1</sub>/SBA-15 calciné à 300°C.

Quel que soit le catalyseur Au/SBA-15 utilisé, les courbes de la conversion du *trans*-stilbène et de la quantité d'époxyde formée ont les mêmes profils d'évolution au cours du temps (fig. 9). Pour les catalyseurs Au/SBA-15 calcinés à 300°C, nous remarquons que la conversion du *trans*-stilbène augmente progressivement, à un temps de réaction donné, lorsque la taille des NPs d'or diminue. En effet après 24 h de réaction (tableau 4), la conversion passe de 15% pour les NPs d'or de 2,1 nm (Au<sub>0,3</sub>/SBA-15) à 29% pour celles de 1,5 nm (Au<sub>1</sub>/SBA-15) et 33% pour celles dont la taille est égale à 1,1 nm (Au<sub>2</sub>/SBA-15). Nous observons la même évolution pour la production de l'époxyde, le rendement à 24 h passant de 0 à 21% lorsque le diamètre des particules d'or décroît de 2,1 à 1,1 nm (tableau 4). Pour les catalyseurs Au/SBA-15 calcinés à 550°C, la taille des NPs d'or affecte peu la conversion du *trans*-stilbène. La différence ne dépasse pas 3% lorsque le diamètre varie de 3 nm (Au<sub>0,3</sub>/SBA-15) à 2,1 nm (Au<sub>1</sub>/SBA-15 et Au<sub>2</sub>/SBA-15). En ce qui concerne le rendement en époxyde, il passe de 8% pour Au<sub>0,3</sub>/SBA-15 à 24% pour Au<sub>2</sub>/SBA-15.

La sélectivité en époxyde dépend donc fortement du diamètre des NPs réparties à la surface du catalyseur. Si elle est pratiquement nulle pour les NPs de 2,1 nm (Au<sub>0,3</sub>/SBA-15 calciné à 300°C), elle atteint 63% pour des particules de 1,1 nm (Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 300°C) après 24 h d'oxydation. A une température de calcination donnée, les plus petites particules d'or sont donc les plus sélectives, comme dans l'oxydation aérobie du cyclohexène. Cependant, parmi tous les catalyseurs, Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 550°C semble le plus sélectif (68%). Celui-ci contient, comme Au<sub>0,3</sub>/SBA-15 calciné à 300°C, des particules d'or de 2,1 nm. La taille des particules n'est donc pas le seul critère qui gouverne la sélectivité. La température de calcination du moule semble jouer un rôle critique dans l'époxydation aérobie du stilbène sur l'or, qui est plus important que celui observé précédemment dans l'oxydation aérobie du cyclohexène. En effet, les résidus des molécules organiques (MPTMS) encore présents dans les pores après calcination à 300°C peuvent non seulement générer des réactions parasites expliquant ainsi la faible sélectivité de Au<sub>0,3</sub>/SBA-15 calciné à 300°C mais également réduire l'accessibilité aux particules d'or, induisant une faible activité (TOF = 16 h<sup>-1</sup>).

Par ailleurs, pour tous nos catalyseurs, les vitesses initiales d'oxydation aérobie du *trans*-stilbène sont inférieures à celles mesurées avec le cyclohexène. Cette différence systématique s'affiche également au niveau des performances catalytiques (conversion et rendement) des



catalyseurs (tableaux 2 et 4). A titre d'exemple, pour Au<sub>0,3</sub>/SBA-15 calciné à 550°C, la conversion en cyclohexène à 24 h vaut 59% alors que celle de *trans*-stilbène n'est que de 33%. La production en produits oxygénés est également plus importante avec le cyclohexène (rendement en cyclohexèn-1-one + cyclohexèn-1-ol = 28%) qu'avec le *trans*-stilbène (rendement en époxyde = 8%). Cependant, comme pour l'oxydation aérobie du cyclohexène, les particules de 3 nm présentes dans ce catalyseur sont les plus actives intrinsèquement dans l'oxydation aérobie du stilbène, parmi toute la série Au<sub>x</sub>/SBA-15. Le TOF de 25 h<sup>-1</sup> (tableau 4) est semblable à celui observé sur le catalyseur de référence Au/TiO<sub>2</sub> distribué par le World Gold Council<sup>8</sup>.

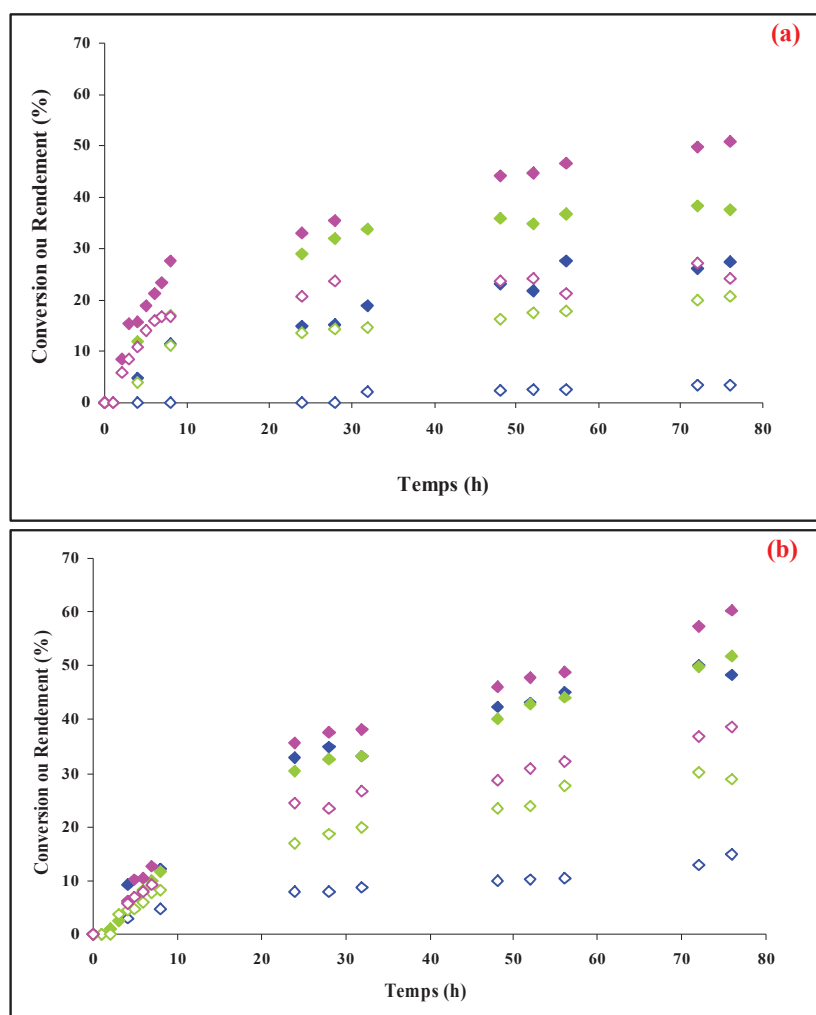


Figure 9: Évolution de la conversion du *trans*-stilbène (◆) et du rendement en oxyde de *trans*-stilbène (◇) sur des catalyseurs Au<sub>x</sub>/SBA-15 calcinés à 300°C (a) ou 550°C (b) et chargés à 0,3% (◆), 1% (◇) et 2% (◇).

En conclusion, il semble que, comme dans l'oxydation du cyclohexène, l'oxydation du *trans*-stilbène est plus sélective sur les plus petites particules mais que les plus grosses particules de la série (3 nm) sont intrinsèquement les plus actives. De plus, les catalyseurs étudiés sont plus actifs pour oxyder le cyclohexène que le *trans*-stilbène. Les sites actifs (qui sont les atomes d'or) étant situés à l'intérieur de pores, la réaction est certainement limitée par la diffusion des réactifs et des produits. De par son encombrement, la molécule de *trans*-stilbène a plus de difficultés à diffuser dans les pores, ce qui pourrait expliquer les différences observées avec une molécule plus petite comme le cyclohexène, non seulement au niveau de l'activité mais également au niveau de l'effet de la température de calcination qui contrôle notamment l'état d'encombrement des pores. Ainsi, le catalyseur mésostructuré le plus productif, Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 550°C (24% d'époxyde en 24 h), est à peine aussi efficace que le catalyseur de référence du World Gold Council (28% d'époxyde en 24 h) et bien moins efficace que le catalyseur optimisé Au/SiO<sub>2</sub> (60% d'époxyde en 24 h)<sup>8</sup> dans l'époxydation aérobie du stilbène.

Tableau 4: Propriétés catalytiques de différents catalyseurs Au<sub>x</sub>/SBA-15 (x = 0,3, 1 et 2) dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène.

Catalyseur	Traitement thermique (°C)	Conv. de <i>trans</i> -stilbène (%) <sup>a</sup>	Rendement en époxyde (%) <sup>a</sup>	Sélectivité (%) <sup>a,b</sup>	V <sub>0</sub> (mol <sub><i>trans</i>-stilbène</sub> / g <sub>Au</sub> ·s)	TOF (h <sup>-1</sup> )
Au <sub>0,3</sub> /SBA-15		15	0	0	1,3 x 10 <sup>-5</sup>	16
Au <sub>1</sub> /SBA-15	300°C/air	29	14	47	2,0 x 10 <sup>-5</sup>	19
Au <sub>2</sub> /SBA-15		33	21	63	2,5 x 10 <sup>-5</sup>	21
Au <sub>0,3</sub> /SBA-15		33	8	24	1,5 x 10 <sup>-5</sup>	25
Au <sub>1</sub> /SBA-15	550°C/air	30	17	56	1,2 x 10 <sup>-5</sup>	15
Au <sub>2</sub> /SBA-15		36	24	68	1,6 x 10 <sup>-5</sup>	19

<sup>a</sup>: Conversion, rendement et sélectivité en époxyde à 24 h,

<sup>b</sup>: Sélectivité définie comme le rendement en époxyde/conversion de *trans*-stilbène.

### II.3.2. Effet de la structure de la silice

Contrairement à l'oxydation du cyclohexène, le solide bidimensionnel Au<sub>1</sub>/SBA-15 semble moins actif dans l'oxydation du *trans*-stilbène que les moules tridimensionnels. Les conversions de *trans*-stilbène obtenues sur ces catalyseurs sont 6 – 8% supérieures à celle observée sur le solide 2-D ; la production en époxyde est également plus importante (fig. 10). La molécule de *trans*-stilbène, plus grande que celle de cyclohexène, pourrait avoir plus de difficulté à contourner les nanoparticules d'or existant à l'entrée d'un pore monodimensionnel.

Elle rencontre plus de limitations diffusionnelles que la molécule de cyclohexène dans ces milieux confinés. Ainsi, l'oxydation aérobie du stilbène bénéficie de la présence d'un réseau 3-D sur le catalyseur.

Les moules possédant un arrangement mésoporeux tridimensionnel présentent quant à eux des conversions en *trans*-stilbène similaires (fig. 10). Les NPs d'or ayant une taille comparable dans les deux solides ( $d_{Au} - MET = 1,4 \pm 0,3$  nm pour Au<sub>2</sub>/KIT-6 et  $1,1 \pm 0,3$  nm pour Au<sub>2</sub>/MCM-48), on peut conclure que la différence de diamètre des pores ( $d_p - BJH = 5,5$  nm pour KIT-6 et 2,2 nm pour MCM-48) n'agit donc pas sur la conversion à 24 heures. La situation est différente pour le rendement en époxyde et donc la sélectivité. En effet, Au<sub>2</sub>/MCM-48 semble plus sélectif que Au<sub>2</sub>/KIT-6 (sélectivités respectives de 51 et 41%) et produit donc plus d'époxyde à 24 h. Au<sub>2</sub>/MCM-48 est également plus sélectif que Au<sub>1</sub>/SBA-15 (47%).

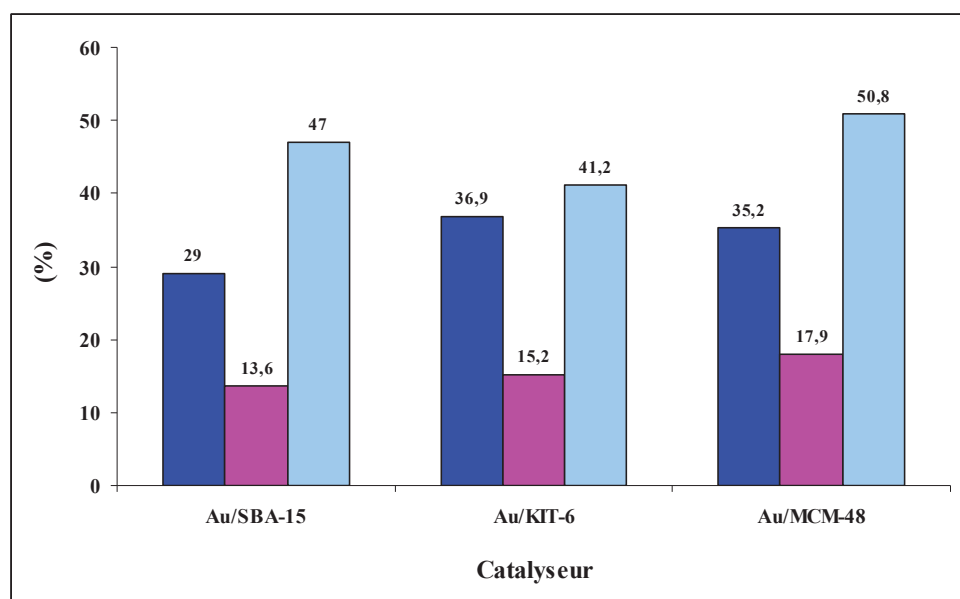


Figure 10: Conversion (■), rendement en époxyde (■) et sélectivité en époxyde (■) après 24 h de réaction dans l'oxydation du *trans*-stilbène en présence de catalyseurs de différentes structures calcinés à 300°C/air : hexagonale pour Au<sub>1</sub>/SBA-15 et cubique pour Au<sub>2</sub>/KIT-6 et Au<sub>2</sub>/MCM-48.

### III. PERFORMANCES CATALYTIQUES DES RÉPLIQUES CARBONÉES

Les réactions ont été effectuées sur des répliques Au/CMK-n obtenues exclusivement à partir de moules fonctionnalisés par MPTMS, pour lesquelles les NPs d'or encapsulées ont une taille plus petite que dans les répliques obtenues à partir des silices modifiées par TPTAC.

Comme pour les moules, les répliques carbonées ont été testées en oxydation aérobie du cyclohexène et du *trans*-stilbène en phase liquide. L'étude a porté en particulier sur l'influence de la taille des NPs d'or dispersées dans la matrice carbonée et de la dimensionnalité du système poreux du carbone sur les performances catalytiques.

### III.1. Description des catalyseurs testés

Pour l'évaluation catalytique, nous avons choisi les répliques carbonées chargées à 2% en or. L'effet de la taille des NPs d'or dispersées dans la matrice carbonée sur la performance catalytique a été étudié sur les répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3 obtenues à partir de moules traités soit à 300°C/air, soit à 550°C/air. Ces carbones contiennent en effet des particules d'or de tailles différentes, car ils ont été obtenus à différentes températures de pyrolyse (600, 750 et 900°C). Trois carbones ayant des arrangements poreux différents (hexagonal pour CMK-3 et cubique pour CMK-8 et CMK-1) ont été utilisés pour déterminer l'influence de la structure du support sur l'accessibilité des réactifs aux sites catalytiques. Le tableau 5 résume les catalyseurs testés ainsi que leurs différentes propriétés.

Tableau 5: Propriétés des catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-n (n = 1, 3 et 8) appliqués à l'oxydation aérobie du cyclohexène et de *trans*-stilbène.

Moule, T° de calcination	Réplique carbonée, T° pyrolyse	% d'or par analyse chimique (en masse)	d <sub>Au</sub> - MET (nm)
Au <sub>2</sub> /SBA-15, 300°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 600°C	2,4	1,7 ± 0,3
	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 750°C	3,0	2,0 ± 0,5
	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 900°C	2,9	11 ± 5
Au <sub>2</sub> /SBA-15, 550°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 600°C	2,6	4,5 ± 1,0
	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 750°C	2,1	3,7 ± 1,0
	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 900°C	3,1	6,5 ± 1,6
Au <sub>2</sub> /KIT-6, 300°C	Au <sub>2</sub> /CMK-8, 750°C	1,75	1,5 ± 0,3
Au <sub>2</sub> /MCM-48, 300°C	Au <sub>2</sub> /CMK-1, 750°C	3,0	1,9 ± 0,5

La majorité des particules d'or possèdent une taille optimale (< 5 nm) pour être actives en catalyse<sup>16</sup>. Les échantillons Au/CMK-3 traités à 900°C/N<sub>2</sub> constituent des exceptions car leurs particules ont une taille légèrement supérieure à la taille optimale. Elles peuvent néanmoins présenter une certaine activité vu que leur diamètre moyen maximal n'est pas excessivement élevé (6,5 – 11 nm)<sup>4, 24</sup>.

## III.2. Oxydation du cyclohexène

### III.2.1. Effet de la taille des NPs

Nous observons expérimentalement que les catalyseurs Au/CMK-3 sont bien mieux dispersés dans le milieu réactionnel que les catalyseurs Au/SBA-15, qui forment un dépôt sur les parois du ballon. Malgré cela, les NPs d'or supportées sur silice semblent plus efficaces pour oxyder le cyclohexène que celles supportées sur carbone (tableaux 2 et 6). Le paramètre « dispersion » du catalyseur pulvérulent dans le milieu réactionnel liquide ne paraît donc pas constituer un critère d'amélioration de l'activité catalytique de nos catalyseurs.

Quel que soit le catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3 testé, la conversion en cyclohexène est comprise entre 10 et 35% après 24 h de la réaction alors qu'elle varie entre 37 et 45% avec les catalyseurs Au<sub>2</sub>/SBA-15 et qu'elle peut atteindre 60% sur des particules d'or de 3 nm dans Au<sub>0,3</sub>/SBA-15 calciné à 550°C (tableau 2). De plus, le rendement en cyclohexèn-1-one ne dépasse pas 12% et celui en cyclohexèn-1-ol 5,3% (fig. 11). Si on compare ces résultats avec ceux obtenus sur les NPs d'or supportées sur SBA-15 (rendement maximal en cyclohexèn-1-one = 29,6% et en cyclohexèn-1-ol = 6,5% sur Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 300°C), nous remarquons que le rendement en alcool est comparable tandis que celui en cétone vaut moins que la moitié. Parmi les produits oxygénés formés, nous trouvons également le méthylcyclohexanol, qui provient de l'oxydation du solvant, mais avec un rendement inférieur à 5% au bout de 24 h de réaction.

Nous avons ensuite comparé un catalyseur moule et une réplique carbonée possédant des particules d'or de tailles similaires pour estimer l'influence de la nature du support sur les performances catalytiques en phase liquide<sup>25</sup>. A titre d'exemple, la comparaison a été effectuée sur les catalyseurs Au<sub>0,3</sub>/SBA-15 calciné à 300°C et Au<sub>2</sub>/CMK-3, 750°C (réplique du moule calciné à 300°C), qui possèdent tous deux des particules d'or d'un diamètre moyen proche de 2 nm. Les résultats montrent que la quantité de cyclohexène convertie et le rendement en cétone obtenu après 24 h sur la silice (55% et 24%, respectivement) sont bien supérieurs à ceux obtenus sur le carbone (35% et 12%, respectivement). Les tailles de particules étant similaires, nous pouvons en conclure que, soit les particules sont plus accessibles dans la silice que dans le carbone, soit le support n'est pas inerte et influence la réaction. Nous avons déjà montré par MET que les particules d'or, qui sont localisées à l'origine dans les mésopores de la silice, se retrouvent englobées dans les murs de la réplique.

Ainsi, la différence d'activité entre les moules et les répliques pourrait bien s'expliquer simplement par le recouvrement partiel des particules par le carbone.

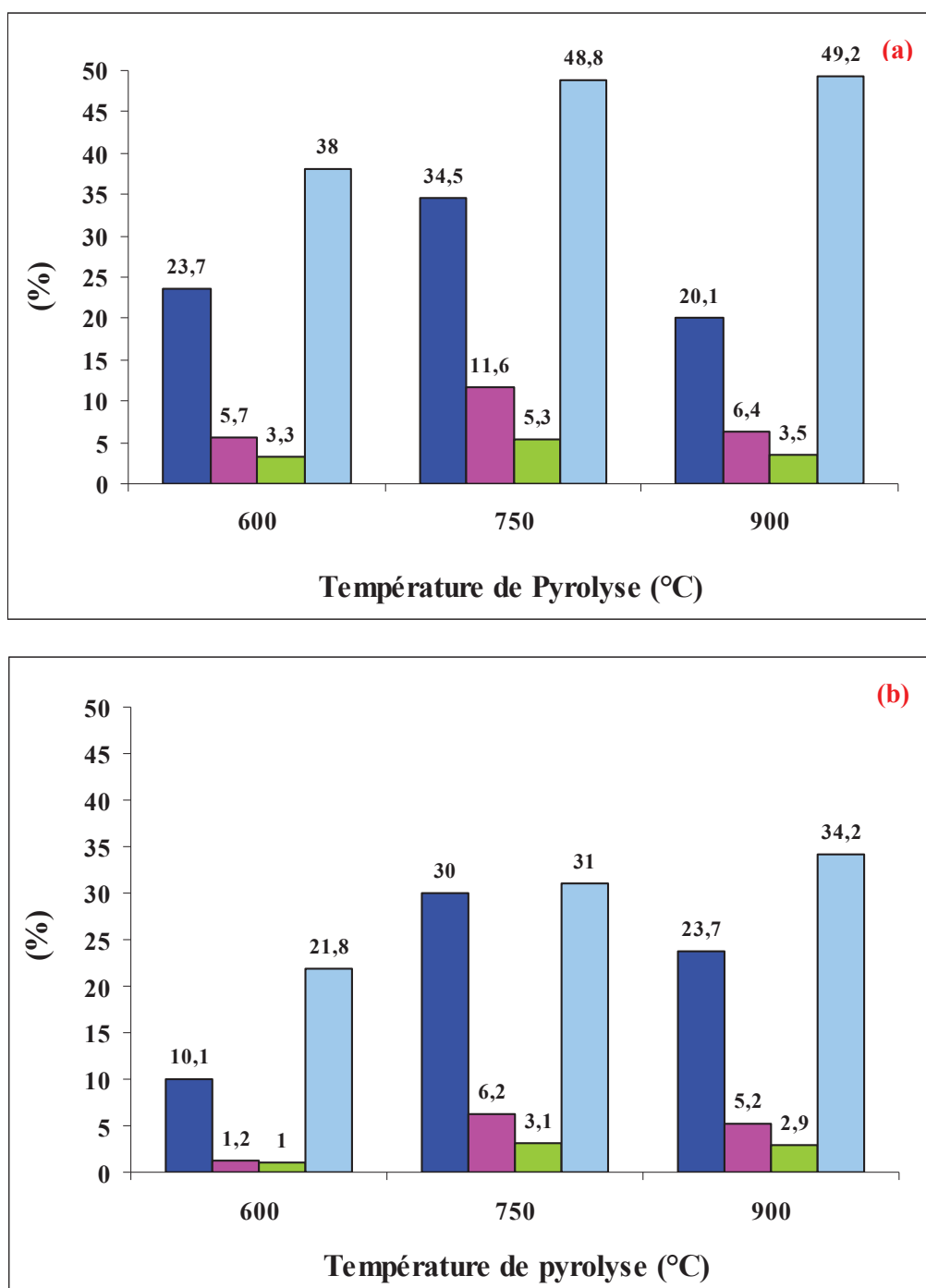


Figure 11: Conversion du cyclohexène (■), rendements en cyclohexèn-1-one (■) et cyclohexèn-1-ol (■) et sélectivité en produits (cyclohexèn-1-one + cyclohexèn-1-ol) (■) après 24 h de réaction sur des catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 pyrolysés à différentes températures (600, 750 et 900°C) et obtenus à partir des moules Au<sub>2</sub>/SBA-15 traités à 300°C (a) et 550°C (b).

La comparaison des répliques issues du moule calciné à 300°C montre que la meilleure performance catalytique (conversion = 35% et rendement en produits oxygénés = 17%,  $V_0 = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{cyclohexène}}/\text{g}_{\text{Au}} \cdot \text{s}$ ) est obtenue lorsque la pyrolyse est effectuée à 750°C (fig. 11 - a et tableau 6). Le diamètre moyen des particules d'or est de  $2,0 \pm 0,5 \text{ nm}$  ; il est donc compris entre ceux des répliques pyrolysées à 600°C ( $1,7 \pm 0,3 \text{ nm}$ ) et 900°C ( $11 \pm 5 \text{ nm}$ ). De même, pour le moule calciné à 550°C, il semblerait que la réplique obtenue à 750°C soit la plus active avec une conversion en cyclohexène de 30%, un rendement en produits oxygénés de 9,3% et une vitesse initiale  $V_0 = 2,9 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{cyclohexène}}/\text{g}_{\text{Au}} \cdot \text{s}$  (fig. 11 - b et tableau 6). L'activité intrinsèque de ce catalyseur, qui contient des particules d'or de 3,7 nm, est la plus importante (TOF =  $57 \text{ h}^{-1}$ ) de toutes les répliques ; elle est supérieure à celle du moule d'origine (TOF =  $38 \text{ h}^{-1}$ ). Par ailleurs, les plus petites particules d'or sont les moins actives (TOF =  $12 \text{ h}^{-1}$ ), alors que les plus grosses particules d'or, de 11 nm, présentent une activité intrinsèque similaire aux particules de 6,5 et 2 nm (TOF entre 31 et  $37 \text{ h}^{-1}$ ). Les particules de 4,5 nm présentes dans la réplique de Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 550°C pyrolysée à 600°C sont, quant à elles, aussi peu actives que les particules de 1,7 nm présentes dans la réplique de Au<sub>2</sub>/SBA-15 calciné à 300°C pyrolysée à 600°C, suggérant un possible effet de la température de pyrolyse.

Nous pouvons donc conclure de cette étude que, pour les catalyseurs de type Au/CMK-3, ni les très petites particules d'or, ni les très grosses sont efficaces pour catalyser l'oxydation aérobie du cyclohexène en phase liquide. En effet, les petites particules sont difficilement accessibles car elles sont partiellement, voire totalement enfouies dans le carbone, alors que les grosses particules conduisent à des faibles conversions à cause de la faible dispersion de leurs atomes d'or. Ainsi, la préparation des catalyseurs Au/CMK-3 par nanocasting nécessite d'optimiser la taille de particules de manière à ce que ces dernières soient suffisamment petites pour être efficaces, mais aussi suffisamment grosses pour ne pas être entièrement enfouies dans le réseau carboné.

Quant à la sélectivité en produits oxygénés, nous observons qu'elle est plus importante sur les répliques obtenues à partir des moules calcinés à 300°C et que, quelle que soit la température de calcination du moule, elle augmente avec la température de pyrolyse (fig. 11). Elle atteint 49% sur les répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3 pyrolysées à 750 et 900°C des moules calcinés à 300°C. Elle est donc similaire sur des particules d'or de 2 nm que sur des particules de 11 nm. Elle reste nettement inférieure aux sélectivités observées sur les moules Au<sub>2</sub>/SBA-15 de départ (tableau 2).

Tableau 6: Vitesses initiales de l'oxydation aérobie du cyclohexène effectuée en présence des catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 pyrolysés à différentes températures (600, 750 et 900°C) et obtenus à partir des moules calcinés à 300 ou 550°C et TOF.

Moule, T° de calcination	Réplique carbonée, T° pyrolyse	V <sub>0</sub> (mol <sub>cyclohexène</sub> /g <sub>Au</sub> ·s)	TOF (h <sup>-1</sup> )
Au <sub>2</sub> /SBA-15, 300°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 600°C	1,1 x 10 <sup>-5</sup>	12
	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 750°C	2,6 x 10 <sup>-5</sup>	31
	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 900°C	0,68 x 10 <sup>-5</sup>	37
Au <sub>2</sub> /SBA-15, 550°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 600°C	0,6 x 10 <sup>-5</sup>	14
	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 750°C	2,9 x 10 <sup>-5</sup>	57
	Au <sub>2</sub> /CMK-3, 900°C	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	32

### III.2.2. Effet de la structure du carbone

Quelle que soit l'organisation des mésopores, les répliques carbonées semblent moins actives et moins sélectives dans l'oxydation aérobie du cyclohexène que les moules siliciques de même dimensionnalité (fig. 8 et 12). A titre d'exemple, Au<sub>2</sub>/CMK-8 convertit 31% du cyclohexène en produisant 16% de cyclohexène-1-ol et cyclohexène-1-one après 24 h de la réaction, alors qu'avec le moule Au<sub>2</sub>/KIT-6 correspondant, dont les mésopores possèdent la même structure cubique (Ia<sub>3d</sub>), la conversion peut atteindre 47% et le rendement en cyclohexène-1-ol et cyclohexène-1-one 30%.

En comparant les répliques cubiques ayant des tailles des pores différentes, nous observons que la performance catalytique du catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-8 (conversion = 31% et rendement en cétone + alcool = 16% après 24 h de la réaction) est légèrement supérieure à celle du catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-1 (conversion = 24% et rendement en cétone + alcool = 15%). Ceci est imputable à la différence des diamètres de pores entre les deux répliques (d<sub>p</sub> – BJH = 4 nm pour CMK-8 et 2,9 nm pour CMK-1) (voir chapitre IV – tableau 3), qui facilite la diffusion du cyclohexène vers les NPs d'or partiellement englobées dans les murs carbonés, au détriment cependant de la sélectivité.

A l'inverse des silices, les répliques à structures cubiques sont plus efficaces que la réplique hexagonale Au<sub>2</sub>/CMK-3,600°C. Contenant des NPs d'or de taille moyenne (d<sub>Au</sub> – MET = 1,7 ± 0,3 nm) comparable à celles de Au<sub>2</sub>/CMK-8 et Au<sub>2</sub>/CMK-1 (d<sub>Au</sub> – MET = 1,5 ± 0,3 et 1,9 ± 0,5 nm respectivement), Au<sub>2</sub>/CMK-3,600°C conduit à une conversion en cyclohexène (24%) quasiment égale à celle obtenue avec Au<sub>2</sub>/CMK-1 (23,8%) mais à un rendement en produits



oxygénés (9%) plus faible (contre 15% pour Au<sub>2</sub>/CMK-1). Elle conduit par ailleurs à des rendements et conversions inférieurs à ceux obtenus sur Au<sub>2</sub>/CMK-8, avec des écarts de 7% et 8% respectivement. Bien que dans les deux types de matériaux les NPs d'or soient englobées dans les murs carbonés, nous pouvons conclure que l'accessibilité du cyclohexène aux NPs est plus importante dans les répliques 3-D que dans la réplique 2-D. Ceci a été confirmé par les vitesses initiales obtenues sur ces catalyseurs (tableau 7). La vitesse initiale de réaction semble en effet plus rapide sur les matériaux tridimensionnels et pratiquement indépendante du diamètre de pore ( $V_0 \sim 48 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{cyclohexène}}/\text{g}_{\text{Au}}\cdot\text{s}$ ). Cette vitesse est au moins 4 fois plus importante que celle obtenue avec la réplique à structure hexagonale. En plus, les matériaux cubiques sont plus sélectifs que le matériau hexagonal pour former les produits oxygénés du cyclohexène (38% sur Au<sub>2</sub>/CMK-3 contre 61% sur Au<sub>2</sub>/CMK-1). Les performances de Au<sub>2</sub>/CMK-8 (figure 12) sont même comparables à celles de Au<sub>2</sub>/CMK-3, 750°C obtenue à partir du moule calciné à 300°C (figure 11 - a), qui est le catalyseur le plus productif de la série, avec un rendement en (cyclohexèn-1-one + cyclohexèn-1-ol) de 17%. Avec des TOF de 46 – 55 h<sup>-1</sup>, l'activité intrinsèque des matériaux cubiques reste cependant supérieure à celle des matériaux hexagonaux (tableau 7).

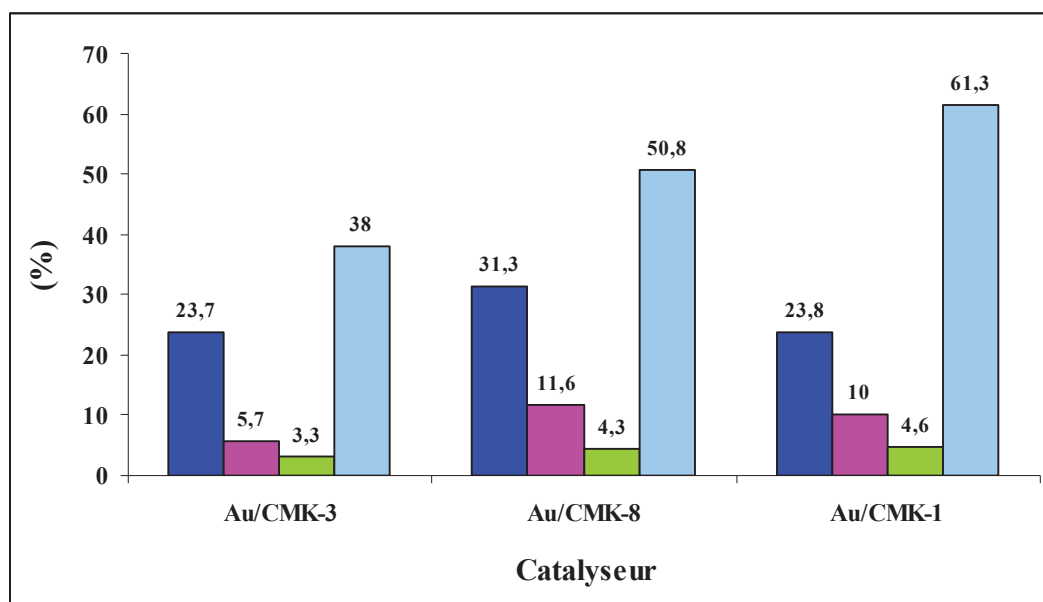


Figure 12: Conversion du cyclohexène (■), rendements en cyclohexèn-1-one (■) et cyclohexèn-1-ol (■) et sélectivité en produits (cyclohexèn-1-one + cyclohexèn-1-ol) (■) après 24 h de réaction dans l'oxydation du cyclohexène en présence de répliques de différentes structures : hexagonale pour Au<sub>1</sub>/CMK-3 pyrolysée à 600°C/N<sub>2</sub>, cubique (Ia<sub>3d</sub>) pour Au<sub>2</sub>/CMK-8 et cubique (I4<sub>132</sub>) pour Au<sub>2</sub>/CMK-1 pyrolysées à 750°C/N<sub>2</sub> et obtenues à partir de moules calcinés à 300°C/air.

Contrairement aux moules siliciques, nous avons mis en évidence une influence de la dimensionnalité de la réplique carbonée dans l'oxydation aérobie du cyclohexène, dans laquelle l'utilisation de carbones 3-D est préférable.

**Tableau 7: Vitesses initiales et TOF dans l'oxydation aérobie du cyclohexène catalysée par Au<sub>2</sub>/CMK-3 (pyrolysées à 600°C et 750°C), Au<sub>2</sub>/CMK-8 et Au<sub>2</sub>/CMK-1.**

Catalyseur	V <sub>0</sub> (mol <sub>cyclohexène</sub> /g <sub>Au</sub> ·s)	TOF (h <sup>-1</sup> )
Au <sub>2</sub> /CMK-3,600°C	1,1 x 10 <sup>-5</sup>	12
Au <sub>2</sub> /CMK-3,750°C	2,6 x 10 <sup>-5</sup>	31
Au <sub>2</sub> /CMK-8	4,8 x 10 <sup>-5</sup>	46
Au <sub>2</sub> /CMK-1	4,7 x 10 <sup>-5</sup>	55

### III.3. Oxydation du *trans*-stilbène

#### III.3.1. Effet de la taille des NPs

Les répliques carbonées sont également actives dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène mais leurs performances sont plus faibles que dans l'oxydation du cyclohexène (fig. 11 et 13). Ceci confirme l'importance des phénomènes de diffusion, liés à la taille importante de la molécule de *trans*-stilbène, et qui avait déjà été observée sur les moules siliciques. Tandis que la conversion maximale du cyclohexène après 24 h de réaction atteint 35% sur la réplique de la silice calcinée à 300°C Au<sub>2</sub>/CMK-3,750°C, elle ne dépasse pas 27% dans l'oxydation du *trans*-stilbène. De même, en comparant séparément chaque réplique dans les deux réactions, nous trouvons que la quantité de cyclohexène convertie est toujours plus importante que celle de *trans*-stilbène (sauf avec la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-3,600°C du moule calciné à 550° où la conversion du cyclohexène (10%) est légèrement inférieure à celle du *trans*-stilbène (13%)). Quelle que soit la réplique utilisée, le rendement en produits oxygénés (cyclohexèn-1-one + cyclohexèn-1-ol) est (légèrement) supérieur à celui en époxyde de *trans*-stilbène. A titre d'exemple, pour la réplique du moule calciné à 300°C Au<sub>2</sub>/CMK-3,750°C, la quantité en produits oxygénés issus de l'oxydation du cyclohexène vaut 17% alors qu'elle ne vaut que 8,5% avec le *trans*-stilbène.

Lorsque l'on part du moule calciné à 300°C (fig. 13 – a), nous remarquons que la réplique contenant des NPs d'or de taille moyenne (Au<sub>2</sub>/CMK-3,750°C – d<sub>Au</sub> - MET = 2,0 ± 0,5 nm) possède la plus haute performance catalytique (conversion ~ 27%, rendement = 8,5%) par rapport aux deux autres répliques pyrolysées à 600°C (d<sub>Au</sub> - MET = 1,7 ± 0,3 nm) et 900°C (d<sub>Au</sub> - MET = 11 ± 5 nm). La même tendance est observée lorsque l'on part de la silice

calcinée à 550°C (figure 13 - b) ; la réplique obtenue à 750°C, qui possède des NPs de diamètre moyen ( $3,7 \pm 1,0$  nm), présente également les meilleures performances catalytiques. Ainsi, comme dans l'oxydation du cyclohexène, la pyrolyse à 750°C produit les catalyseurs les plus performants pour l'oxydation du stilbène. Il semble que, comme pour l'oxydation du cyclohexène sur Au<sub>2</sub>/CMK-3, et comme pour les oxydations aérobie sur les moules siliciques, les particules d'or sont plus productives dans les catalyseurs mésostructurés lorsqu'elles possèdent un diamètre modéré, de l'ordre de 2,0 - 3,7 nm.

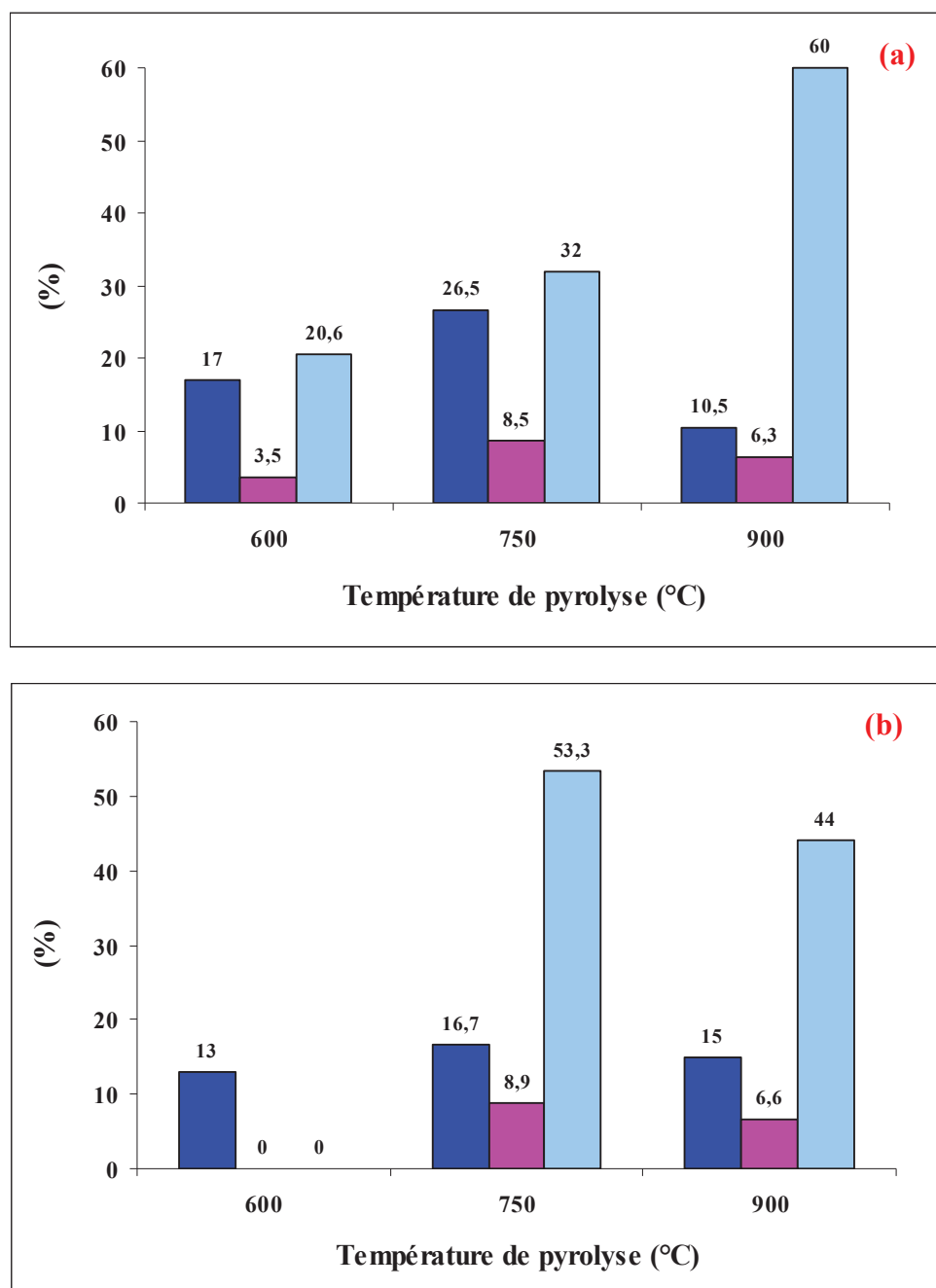


Figure 13: Conversion (■), rendement en époxyde (■) et sélectivité en époxyde (■) après 24 h dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène en présence de catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 traités à différentes températures de pyrolyse (600, 750 et 900°C) et obtenus à partir des moules Au<sub>2</sub>/SBA-15 traités à 300°C (a) et 550°C (b).

Si on compare nos résultats avec ceux obtenus par Lignier et coll.<sup>26</sup> sur des catalyseurs Au/C ( $d_{Au} - MET = 3,0 \pm 0,2$  nm) préparés par dépôt colloïdal, on voit que l'activité de nos catalyseurs en oxydation du *trans*-stilbène est faible, et ce malgré la petite taille des particules. Si ces auteurs obtiennent 70 - 90% de conversion de *trans*-stilbène et 50 - 70% de rendement en époxyde après 24 h de réaction, nos catalyseurs Au/CMK-3, bien qu'ils contiennent des particules de taille comparable pour certains ( $d_{Au} - MET = 3 \pm 1$  nm pour les répliques pyrolysées à 750°C), n'aboutissent qu'au maximum à 27% de conversion et 9% de rendement en époxyde. Comme nous l'avons souligné précédemment, la méthode de synthèse utilisée fait que les sites catalytiques sont moins accessibles, les particules étant encapsulées dans la matrice carbonée. Des valeurs maximales de conversion obtenues, nous pouvons aussi conclure que les répliques sont moins actives que leurs moules siliciques correspondants (tableau 4), pour lesquels 36% du *trans*-stilbène peuvent être convertis avec un rendement de 24% en époxyde.

Concernant la sélectivité de nos catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 vis-à-vis de la production de l'époxyde, elle semble dépendre plus de la température de pyrolyse que de la taille des particules d'or, comme dans l'oxydation du cyclohexène. Elle atteint une valeur maximale de 60% avec le catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3,900°C. Si on compare des catalyseurs à iso-conversion, on remarque qu'ils sont souvent plus sélectifs dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène que dans celle du cyclohexène. Ceci est attribué à l'absence de possibilité d'oxydation allylique sur la molécule de *trans*-stilbène.

Comme on peut le voir dans le tableau 8, il apparaît que la réaction est plus rapide ( $V_0 = 1,4 \times 10^{-5}$  mol<sub>*trans*-stilbène</sub> /g<sub>Au</sub>.s) lorsqu'on utilise la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-3,750°C, obtenue à partir du moule calciné à 300°C et contenant les NPs d'or d'une taille moyenne de  $2,0 \pm 0,5$  nm. De même, pour les répliques de la silice calcinée à 550°C, la pyrolyse à 750°C donne la vitesse initiale la plus importante. En partant de la même réplique, donc exactement de la même taille de particules présentes, nous constatons à nouveau que les répliques sont plus actives dans l'oxydation du cyclohexène que dans celle du *trans*-stilbène (tableau 6), les vitesses initiales étant plus importantes dans la première réaction (à l'exception de la réplique du moule calciné à 550°, Au<sub>2</sub>/CMK-3,600°). Il semble cependant que l'activité intrinsèque des Au<sub>2</sub>/CMK-3 soit moins influencée par la température de pyrolyse et la taille de particule dans l'oxydation du stilbène que dans l'oxydation du cyclohexène, avec des TOF tous compris entre 17 et 22 h<sup>-1</sup>.

Seul Au<sub>2</sub>/CMK-3,600°C issu de Au<sub>2</sub>/SBA-15,300°C fait exception, ce qui souligne à nouveau la faible activité/accessibilité des toutes petites particules d'or (1,7 nm) confinées dans ces carbones obtenus par pyrolyse à 600°C.

**Tableau 8: Vitesses initiales et TOF des réactions d'oxydation aérobie du *trans*-stilbène effectuées en présence des catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 pyrolysés à différentes températures (600, 750 et 900°C) et obtenus à partir des moules calcinés à 300 ou 550°C.**

Moule, T° de calcination	Réplique carbonée, T° pyrolyse	V <sub>0</sub> (mol <sub><i>trans</i>-stilbène</sub> / g <sub>Au</sub> ·s)	TOF (h <sup>-1</sup> )
Au <sub>2</sub> /SBA-15,300°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3,600°C	0,6 x 10 <sup>-5</sup>	6
	Au <sub>2</sub> /CMK-3,750°C	1,4 x 10 <sup>-5</sup>	17
	Au <sub>2</sub> /CMK-3,900°C	0,4 x 10 <sup>-5</sup>	22
Au <sub>2</sub> /SBA-15,550°C	Au <sub>2</sub> /CMK-3,600°C	0,9 x 10 <sup>-5</sup>	20
	Au <sub>2</sub> /CMK-3,750°C	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	20
	Au <sub>2</sub> /CMK-3,900°C	0,7 x 10 <sup>-5</sup>	22

### III.3.2. Effet de la structure du carbone

L'oxydation aérobie du *trans*-stilbène en présence de catalyseurs supportés sur carbone est légèrement affectée par la dimensionnalité du support utilisé. En effet, en présence de la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-3,600°C bidimensionnelle, les quantités du *trans*-stilbène converti et d'époxyde formé sont respectivement de 17% et 3,5%. Avec les répliques tridimensionnelles Au<sub>2</sub>/CMK-8 et Au<sub>2</sub>/CMK-1, dont les NPs d'or ont des diamètres moyens comparables (1,5 ± 0,3 nm et 1,9 ± 0,5 nm respectivement), les valeurs de conversions n'augmentent que légèrement par rapport à la structuration 2-D mais les rendements en époxyde augmentent fortement, du fait d'une plus grande sélectivité (fig. 14).

En comparant les répliques 3-D, nous observons que la conversion en *trans*-stilbène sur Au<sub>2</sub>/CMK-8 est légèrement supérieure que celle obtenue en présence de la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-1. La sélectivité en revanche est fortement favorisée par l'utilisation de Au<sub>2</sub>/CMK-1, avec une sélectivité qui peut atteindre 42% dans l'oxydation du *trans*-stilbène contre 21% et 24% respectivement pour Au<sub>2</sub>/CMK-3 et Au<sub>2</sub>/CMK-8. Ainsi, la productivité de Au<sub>2</sub>/CMK-1 (9,7%) dépasse la productivité maximale de la série des Au<sub>2</sub>/CMK-3 bidimensionnels (8,9%), obtenue sur Au<sub>2</sub>/CMK-3,750°C issu de Au<sub>2</sub>/SBA-15,550°C (figure 13 – b). La productivité des catalyseurs carbones 3-D reste cependant inférieure à celle obtenue sur les moules siliciques dont ils sont issus, malgré les tailles de particules d'or identiques.

Conformément aux autres tests catalytiques, quelle que soit la dimensionnalité du catalyseur, nous remarquons que l'encombrement de la molécule du *trans*-stilbène par rapport à celle du cyclohexène influe sur les performances de nos matériaux. A titre d'exemple, Au<sub>2</sub>/CMK-8 convertit 24% de *trans*-stilbène contre 31% de cyclohexène avec des rendements respectifs en produits oxygénés de 5,8% et 16%.

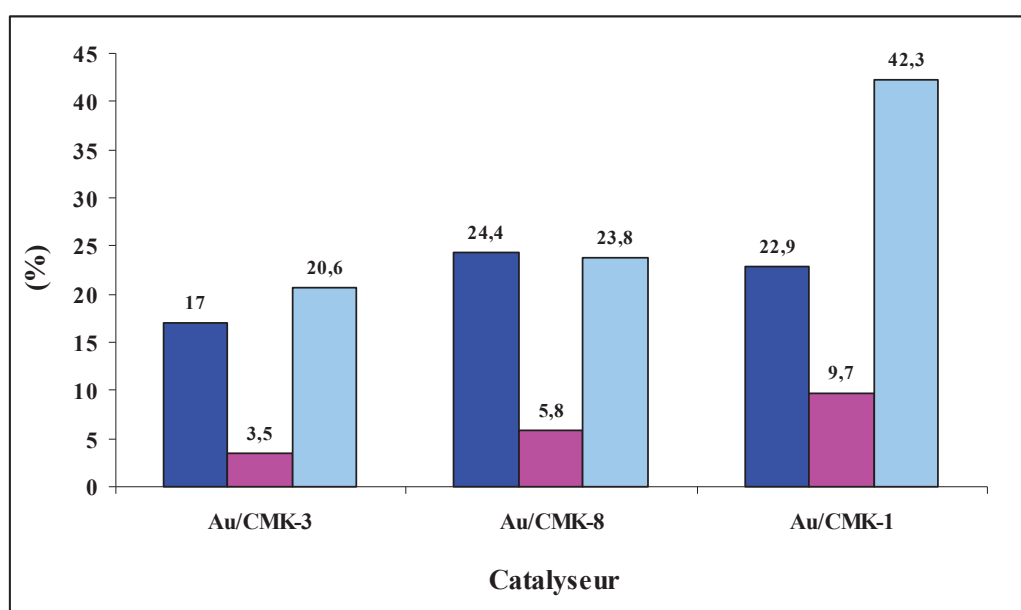


Figure 14: Conversion (■), rendement en époxyde (■) et sélectivité en époxyde (■) après 24 h de l'oxydation du *trans*-stilbène en présence des répliques de différentes structures : hexagonale pour Au<sub>2</sub>/CMK-3 pyrolysée à 600°C/N<sub>2</sub>, cubique (Ia3d) pour Au<sub>2</sub>/CMK-8 et cubique (I4<sub>1</sub>32) pour Au<sub>2</sub>/CMK-1 pyrolysées à 750°C/N<sub>2</sub> et obtenues à partir des moules calcinés à 300°C/air.

L'effet de taille de la molécule est clairement mis en évidence par la différence des vitesses initiales de réaction (tableaux 7 et 9). Avec le *trans*-stilbène, la réaction est 6 fois moins rapide qu'avec le cyclohexène pour les répliques à structure cubique. Si dans l'oxydation du *trans*-stilbène, la vitesse initiale de la réaction ne dépasse pas  $0,8 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{trans-stilbène}}/\text{g}_{\text{Au-S}}$ , elle peut atteindre  $4,8 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{cyclohexène}}/\text{g}_{\text{Au-S}}$  dans l'oxydation du cyclohexène.

Comme l'indique le tableau 9, les vitesses initiales dans l'oxydation du *trans*-stilbène ne sont pas très différentes d'un solide à l'autre. Elles sont identiques pour Au<sub>2</sub>/CMK-3 bidimensionnel ( $0,6 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{trans-stilbène}}/\text{g}_{\text{Au-S}}$ ) et Au<sub>2</sub>/CMK-1 tridimensionnel. Si les TOF restent par ailleurs inférieurs à ceux obtenus sur la série des Au<sub>2</sub>/CMK-3 bidimensionnels (tableau 8), la productivité de Au<sub>2</sub>/CMK-1 (nombre de moles d'époxyde formé en 24 h) est supérieure à toutes les autres de la série. La productivité de Au<sub>2</sub>/CMK-8 dans l'oxydation du cyclohexène (figure 12) était quant à elle proche du maximum (figure 11 – a), suggérant que

la tridimensionnalité du réseau carboné est favorable à la sélectivité des particules d'or contenues dans ces répliques.

**Tableau 9: Vitesses initiales et TOF de l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène catalysée par Au<sub>2</sub>/CMK-3, Au<sub>2</sub>/CMK-8 et Au<sub>2</sub>/CMK-1**

Catalyseur	V <sub>0</sub> (mol <sub><i>trans</i>-stilbène</sub> /g <sub>Au</sub> ·s)	TOF (h <sup>-1</sup> )
Au <sub>2</sub> /CMK-3	0,6 x 10 <sup>-5</sup>	6
Au <sub>2</sub> /CMK-8	0,8 x 10 <sup>-5</sup>	7
Au <sub>2</sub> /CMK-1	0,6 x 10 <sup>-5</sup>	6

#### IV. CONCLUSIONS

Les nanoparticules d'or supportées sur les silices mésoporeuses ainsi que leurs répliques correspondantes préparées par nanocasting ont été évaluées comme catalyseurs dans l'oxydation aérobie du cyclohexène et du *trans*-stilbène en phase liquide. Quel que soit le catalyseur testé (Au/SiO<sub>2</sub> ou Au/C), les produits oxygénés majoritaires formés sont le cyclohexèn-1-one et le cyclohexèn-1-ol pour le cyclohexène et l'époxyde de *trans*-stilbène pour le *trans*-stilbène. Les moules et leurs répliques sont tous deux plus actifs dans l'oxydation du cyclohexène que dans l'oxydation du *trans*-stilbène. Cette différence d'activité est interprétée par la taille plus importante du *trans*-stilbène, qui limite sa diffusion vers les sites catalytiques confinés.

Quelle que soit la molécule oxydée, les meilleures performances sont obtenues, dans les matériaux 2-D, avec des NPs d'or de taille moyenne (2,0 - 3,7 nm) qui combinent une bonne sélectivité et une activité intrinsèque optimum; les résultats sont moins intéressants lorsque les particules sont très petites ou trop grosses, dûs respectivement à des problèmes d'accessibilité et d'activité intrinsèque et/ ou sélectivité faibles. En présence des moules siliciques, la dimensionnalité du matériau n'affecte que faiblement les performances catalytiques des NPs d'or. Sur les répliques carbonées, les performances catalytiques sont réduites et les vitesses initiales d'oxydation du cyclohexène peuvent être améliorées par l'utilisation de répliques 3-D. Cet effet de la structure de la réplique devient moins important dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène mais le réseau 3-D de CMK-1 permet cependant d'améliorer la sélectivité des toutes petites particules d'or confinées dans le carbone mésostructuré qui deviennent les plus

productives de la série pour la formation de l'époxyde, comme pour la formation de cyclohexèn-1-one et le cyclohexèn-1-ol.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. M. D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin and C. J. Kiely, *Nature*, 2005, **437**, 1132-1135.
2. J. Hu, L. Chen, K. Zhu, A. Suchopar and R. Richards, *Catal. Today*, 2007, **122**, 277-283.
3. J. Huang, Y. Wang, J. Zheng, W.-L. Dai and K. Fan, *Appl. Catal. B*, 2011, **103**, 343-350.
4. T. Benkó, A. Beck, O. Geszti, R. Katona, A. Tungler, K. Frey, L. Guzzi and Z. Schay, *Appl. Catal. A*, 2010, **388**, 31-36.
5. C. Bianchi, F. Porta, L. Prati and M. Rossi, *Top. Catal.*, 2000, **13**, 231-236.
6. M. Haruta, *CATTECH*, 2002, **6**, 102-115.
7. M. Haruta, *Gold Bull.*, 2004, **37**, 27-36.
8. D. Gajan, K. Guillois, P. Delichère, J.-M. Basset, J. P. Candy, V. Caps, C. Copéret, A. Lesage and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14667-14669.
9. M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J.-M. Basset, C. Thieuleux and V. Caps, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5361-5363.
10. Y. Zhang, J. Zhao, L. He, D. Zhao and S. Zhang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, **94**, 159-165.
11. R. Zavoianu, R. Ionescu, O. D. Pavel, R. Bîrjega and E. Angelescu, *Appl. Clay Sci.*, 2011, **52**, 1-10.
12. P. Lignier, M. Comotti, F. Schüth, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2009, **141**, 355-360.
13. P. Lignier, S. Mangematin, F. Morfin, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2008, **138**, 50-54.
14. V. Mendez, K. Guillois, S. Danièle, A. Tuel and V. Caps, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8457-8463.
15. R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov and H.-J. Freund, *Gold Bull.*, 2004, **37**, 72-124.
16. J. Ni, W.-J. Yu, H. S. L. He, Y. Cao, H.-Y. He and K.-N. Fan, *Green Chem.*, 2009, **11**, 756-759.
17. H. Tsunoyama, H. Sakurai and T. Tsukuda, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **429**, 528-532.
18. M. Valden, S. Pak, X. Lai and D. W. Goodman, *Catal. Lett.*, 1998, **56**, 7-10.
19. M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman, *Science*, 1998, **281**, 1647-1650.
20. R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. R. Henry and C. Louis, *J. Catal.*, 2004, **222**, 357-367.
21. C. K. Costello, J. Guzman, J. H. Yang, Y. M. Wang, M. C. Kung, B. C. Gates and H. H. Kung, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12529-12536.
22. V. Schwartz, D. R. Mullins, W. Yan, B. Chen, S. Dai and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15782-15790.
23. B. S. Uphade, T. Akita, T. Nakamura and M. Haruta, *J. Catal.*, 2002, **209**, 331-340.
24. V. Mendez, V. Caps and S. Danièle, *Chem. Commun.*, 2009, 3116-3118.
25. P. Lignier, F. Morfin, S. Mangematin, L. Massin, J.-L. Rousset and V. Caps, *Chem. Commun.*, 2007, 186-188.
26. P. Lignier, *Oxydation sélective du stilbène par l'oxygène moléculaire en présence de nanoparticules d'or supportées*, 2008, **Thèse Université Claude Bernard de Lyon**.

**CHAPITRE VI : ACCESSIBILITÉ AUX  
NANOPARTICULES D'OR DANS LES RÉPLIQUES**

**Au/CMK-3**

---

<b>I. NANOPARTICULES D'OR SUPPORTÉES SUR CMK-3 PAR DÉPÔT COLLOÏDAL .....</b>	<b>187</b>
I.1. Propriétés physico-chimiques .....	187
I.2. Évaluation des performances catalytiques .....	190
I.2.1. Oxydation aérobie du cyclohexène .....	191
I.2.2. Oxydation aérobie du <i>trans</i> -stilbène .....	192
<b>II. NANOPARTICULES DE PLATINE SUPPORTÉES SUR CMK-3 PAR NANOCASTING .....</b>	<b>194</b>
II.1. Propriétés physico-chimiques .....	194
II.2. Chimisorption d'hydrogène sur Pt <sub>2</sub> /CMK-3 .....	198
<b>III. CONCLUSIONS .....</b>	<b>201</b>

Dans le but de comprendre si la faible activité catalytique des NPs d'or contenues dans les répliques carbonées Au/CMK-n provient de leur encapsulation dans la matrice carbonée, nous avons préparé deux autres catalyseurs : (i) Au/CMK-3 où les particules d'or sont dispersées par dépôt colloïdal sur un carbone CMK-3 et (ii) Pt/CMK-3 en utilisant la méthode de synthèse (nanocasting) utilisée pour l'or. Après synthèse et caractérisation, Au/CMK-3 a été testé en oxydation aérobie des alcènes lourds (cyclohexène et *trans*-stilbène) en phase liquide et ses performances ont été comparées avec celles d'un catalyseur obtenu par réplification. Quant à Pt/CMK-3, il a été utilisé pour chimisorber de l'hydrogène et estimer l'accessibilité des particules métalliques aux gaz.

## I. NANOPARTICULES D'OR SUPPORTÉES SUR CMK-3 PAR DÉPÔT COLLOÏDAL

Des NPs d'or préformées en suspension colloïdale et stabilisées par l'alcool polyvinylique (PVA) ont été déposées sur un carbone mésoporeux CMK-3 pur, préparé par réplification d'une silice SBA-15 avec une température de pyrolyse de 900°C/N<sub>2</sub>. Les détails expérimentaux (compositions chimiques et protocole expérimental) de la synthèse de ce matériau ont été décrits dans le 2<sup>ème</sup> chapitre (paragraphe I.4)<sup>1</sup>. Nous nous sommes basés systématiquement sur les techniques d'analyse chimique, DRX et MET pour déterminer les propriétés physico-chimiques de ce matériau.

### I.1. Propriétés physico-chimiques

La quantité d'or déposée sur CMK-3 a été déterminée par analyse chimique. Elle est estimée à 1,89% par rapport aux 2% en masse d'or introduits théoriquement, ce qui montre que plus de 94% de l'or contenu dans le système colloïdal est effectivement déposé sur le carbone, la perte en or ne dépassant pas 6% en masse.

Comme le montre la figure 1, l'arrangement du système poreux est parfaitement conservé après l'immobilisation de l'or à la surface du carbone. La présence des réflexions (100), (110) et (200) après dépôt montre que l'arrangement de la structure selon une symétrie hexagonale (P6mm) n'est pas détruit. Quelle que soit la méthode de préparation des matériaux Au/CMK-3, nanocasting (voir chapitre IV – fig. 10) ou dépôt colloïdal, le support reste très bien structuré.

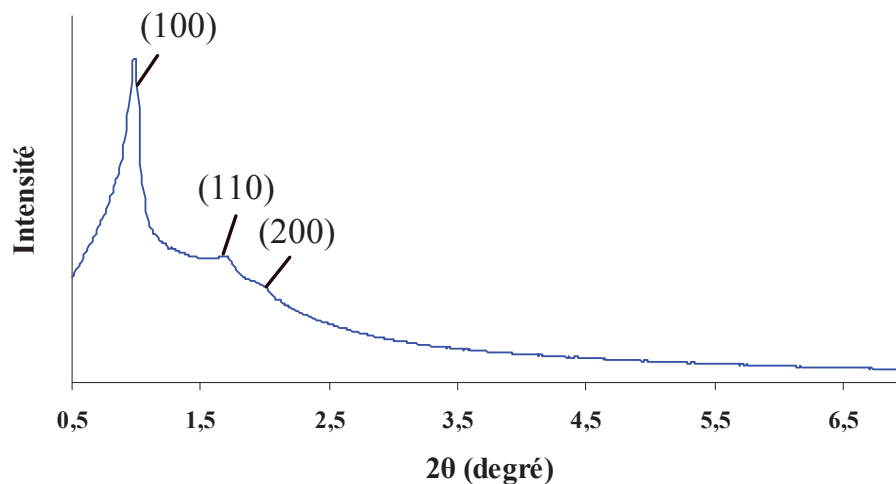


Figure 1: Diffractogrammes DRX aux petits angles du catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par dépôt colloïdal.

La présence de cristallites d'or est mise en évidence par les réflexions caractéristiques Au(111), Au(200) et Au(220) entre 35 et 70° (2θ) (fig. 2). Celles-ci apparaissent respectivement à 2θ = 38,4, 44,5 et 64,7°. En fait, le signal DRX entre 30 et 70° contient aussi une contribution du support CMK-3. Pour calculer correctement la taille des particules par la méthode de Rietveld, il est nécessaire de soustraire cette contribution. Cette taille est finalement estimée à 1,7 nm sur le diffractogramme corrigé, ce qui confirme l'absence d'agrégation du colloïde pendant le dépôt.

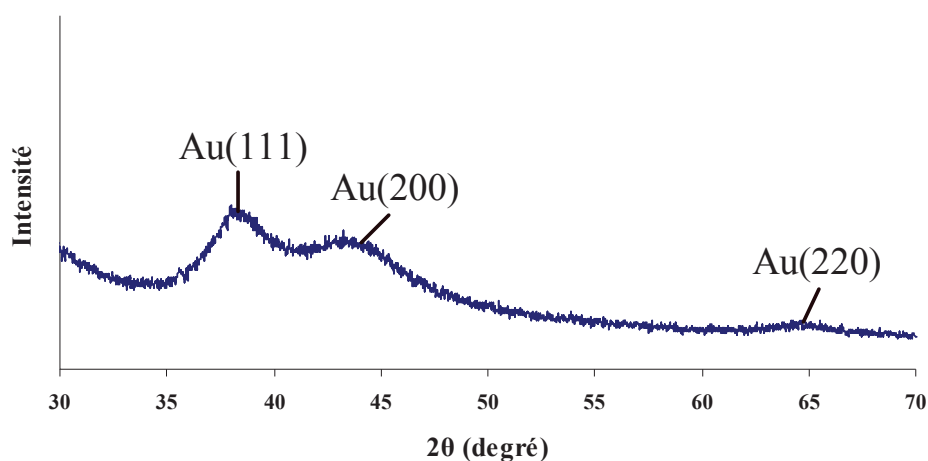


Figure 2: Diffractogrammes DRX aux grands angles des NPs d'or déposées sur CMK-3 par dépôt colloïdal.

La répartition des NPs d'or à la surface du carbone a également été caractérisée par microscopie électronique (fig. 3). Le cliché MET montre que les particules de petite taille dominant, mais qu'il existe néanmoins aussi quelques grosses particules. Contrairement aux répliques carbonées dans lesquelles la majorité des NPs d'or sont encapsulées dans la matrice carbonée (voir chapitre IV – fig. 14), les particules d'or obtenues par dépôt colloïdal sont localisées dans les mésopores, en accord avec les résultats de Liu et coll.<sup>2</sup> sur le dépôt de NPs d'or colloïdales sur une silice mésoporeuse (SBA-15). D'autre part, la figure 3 montre que la majorité des particules reste proche de la surface du carbone et ne pénètre pas profondément dans les mésopores. En conséquence, l'accès des réactifs à ces particules devrait être beaucoup plus facile que dans les répliques obtenues par nanocasting.

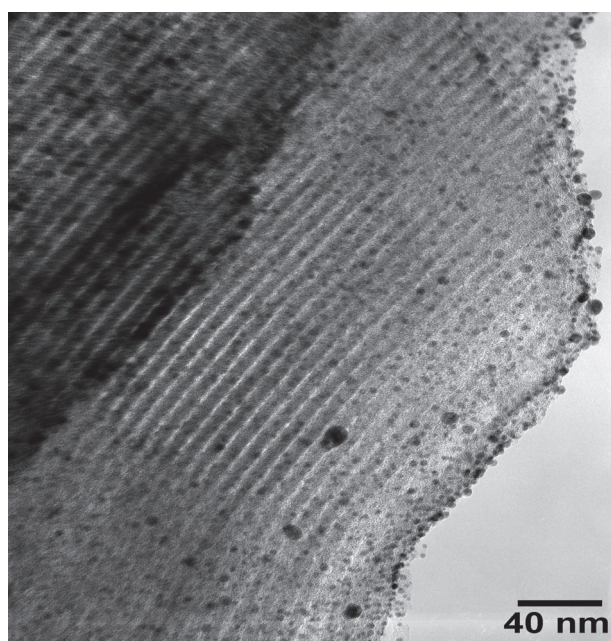


Figure 3: Cliché MET du catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par dépôt colloïdal.

La distribution en taille des particules d'or est relativement étroite et la plupart d'entre elles ont un diamètre compris entre 1 et 2 nm (fig. 4). Le diamètre moyen de ces particules est de  $1,7 \pm 0,4$  nm, ce qui est équivalent à celui calculé par DRX. Cette taille est inférieure à celle décrite dans la littérature ( $d_{Au} = 5 - 8$  nm)<sup>3,4</sup> pour des catalyseurs préparés selon la même voie de synthèse. Avec un écart-type de 0,4 nm, nous pouvons considérer que la taille des NPs d'or supportées est homogène. Cette distribution en taille ainsi que le diamètre moyen des NPs sont comparables à ceux des répliques carbonées Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS) pyrolysées à 600°C ( $d_{Au} - MET = 1,7 \pm 0,3$  nm) et 750°C ( $d_{Au} - MET = 2,0 \pm 0,5$  nm) et obtenues à partir de la silice calcinée à 300°C/air (voir chapitre IV – fig.15 et tableau 5).

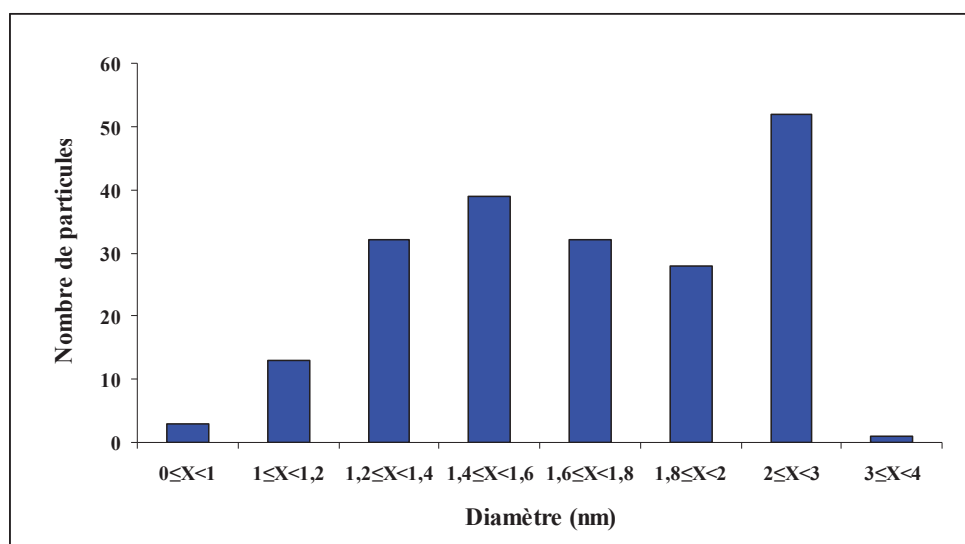


Figure 4: Distribution en taille des particules d'or déposées sur CMK-3 par dépôt colloïdal.

### I.2. Évaluation des performances catalytiques

Nous avons supposé que la faible activité catalytique dans l'oxydation aérobie des alcènes lourds (cyclohexène et *trans*-stilbène) des petites particules d'or (< 2 nm) dans nos répliques carbonées était dûe en partie à l'encapsulation des NPs d'or dans les murs de carbone, qui fait qu'elles sont peu accessibles aux réactifs. Nous avons évalué cette hypothèse en comparant nos catalyseurs préparés par nanocasting avec un catalyseur obtenu par dépôt colloïdal. Afin de se concentrer sur l'influence de la méthode de préparation, il est nécessaire de choisir une réplique contenant des particules d'or de taille comparable avec celles obtenues par dépôt colloïdal. La réplique Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS),600°C du moule calciné à 300°C/air semble la plus adaptée car elle possède des NPs de diamètre moyen ( $d_{Au} - MET = 1,7 \pm 0,3$  nm) équivalent à celles préparées par dépôt colloïdal ( $d_{Au} - MET = 1,7 \pm 0,4$  nm) (tableau 1).

**Tableau 1: Propriétés des catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 dans l'oxydation aérobie du cyclohexène et du *trans*-stilbène et préparés par deux méthodes de synthèse différentes : dépôt colloïdal et nanocasting.**

Catalyseur	Méthode de préparation	% d'or par analyse chimique (en masse)	$d_{Au} - MET$ (nm)
Au <sub>2</sub> /CMK-3	dépôt colloïdal	1,89	$1,7 \pm 0,4$
Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS),600°C	nanocasting à partir de la silice calcinée à 300°C/air	2,4	$1,7 \pm 0,3$

Le catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3 obtenu par dépôt colloïdal a donc été évalué dans l'oxydation aérobie du cyclohexène et du *trans*-stilbène en phase liquide en utilisant les mêmes compositions et conditions expérimentales que pour les répliques carbonées.

### I.2.1. Oxydation aérobie du cyclohexène

Pour une même taille de NPs d'or, le catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par dépôt colloïdal paraît plus actif que la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS),600°C dans l'oxydation aérobie du cyclohexène (fig. 5). Après 24 h de la réaction, la conversion en cyclohexène est 1,6 fois plus grande lorsque le catalyseur est obtenu par dépôt colloïdal (40%) que par nanocasting (24%). De même, le dépôt colloïdal conduit à une quantité de produits oxygénés (cyclohexèn-1-one + cyclohexèn-1-ol) 3 fois supérieure à celle du nanocasting (27% contre 9% de rendement obtenu en présence de la réplique). Du fait la nature du support et la taille des particules d'or sont similaires dans les deux catalyseurs, nous pouvons expliquer cette différence d'activité catalytique par une différence d'accessibilité des sites catalytiques aux réactifs. Cette accessibilité est évidemment plus importante lorsque les particules d'or ne sont pas enfouies dans les murs et sont dispersées à la surface du carbone par dépôt colloïdal.

Elle se traduit également par une vitesse initiale de conversion du cyclohexène supérieure. La vitesse initiale est en effet  $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{cyclohexène}}/\text{g}_{\text{Au}}\cdot\text{s}$  sur le catalyseur issu du dépôt colloïdal alors qu'elle n'atteint que  $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{cyclohexène}}/\text{g}_{\text{Au}}\cdot\text{s}$  sur la réplique carbonée (tableau 2). L'oxydation aérobie du cyclohexène est donc 3,4 fois plus rapide en présence du catalyseur obtenu par dépôt colloïdal, suggérant que les performances catalytiques des NPs d'or dans les répliques carbonées sont en effet masquées par la présence d'une couche de carbone.

De plus, Au<sub>2</sub>/CMK-3 obtenu par dépôt colloïdal est plus sélectif (sélectivité = 69%) vis-à-vis de la formation des produits oxygénés (cyclohexèn-1-one et cyclohexèn-1-ol) que la réplique carbonée (sélectivité = 38%). Cette différence de sélectivité est importante, l'écart net entre les deux catalyseurs atteignant 30% (fig. 5). Ainsi, l'oxydation aérobie sélective du cyclohexène est nettement plus efficace sur le catalyseur préparé par dépôt colloïdal. Les NPs d'or sont plus productives lorsqu'elles ne sont pas enfouies dans la matrice de carbone.



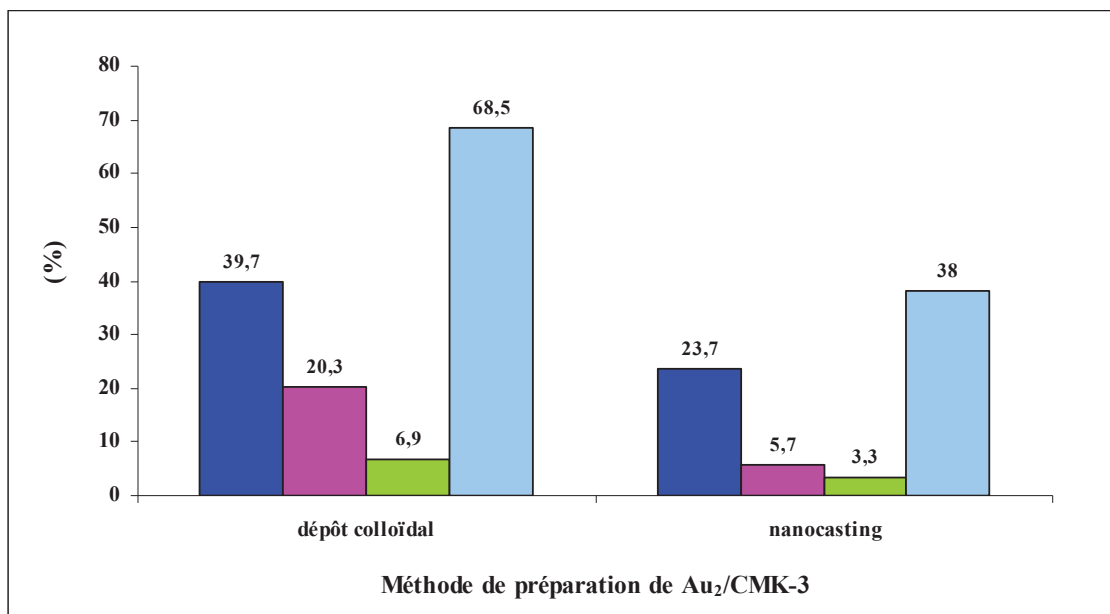


Figure 5: Conversion de cyclohexène (■), rendements en cyclohexèn-1-one (■) et cyclohexèn-1-ol (■) et sélectivité en (cyclohexèn-1-one et cyclohexèn-1-ol) (■) après 24 h de réaction dans l'oxydation du cyclohexène sur des catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparés par dépôt colloïdal et par nanocasting.

Tableau 2: Vitesses initiales des oxydations aérobies du cyclohexène effectuées en présence des catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparés par deux méthodes de synthèse différentes : dépôt colloïdal et nanocasting.

Catalyseur	Méthode de préparation	V <sub>0</sub> (mol <sub>cyclohexène</sub> /g <sub>Au</sub> ·s)
Au <sub>2</sub> /CMK-3	dépôt colloïdal	3,9 x 10 <sup>-5</sup>
Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS),600°C	nanocasting à partir de la silice calcinée à 300°C/air	1,1 x 10 <sup>-5</sup>

### I.2.2. Oxydation aérobie du *trans*-stilbène

Nous observons les mêmes différences entre les catalyseurs préparés par dépôt colloïdal et nanocasting dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène. Sur le catalyseur préparé par dépôt colloïdal, la conversion de l'alcène à 24 h (30%) et la vitesse initiale de réaction ( $V_0 = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{trans-stilbène}}/\text{g}_{\text{Au}} \cdot \text{s}$ ) sont respectivement 1,7 et 2,4 fois plus élevées que sur la réplique Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS),600°C (fig. 6 et tableau 3). La sélectivité en époxyde (67%) étant également plus importante que celle de la réplique carbonée (21%), le rendement en époxyde à 24 h (20%) est 5,8 fois plus élevé sur le catalyseur obtenu par dépôt colloïdal.

En comparant ces valeurs avec celles obtenues dans l'oxydation aérobie du cyclohexène, nous voyons que Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par dépôt colloïdal présente des sélectivités similaires dans

les deux oxydations, de l'ordre de 68%. Il est cependant légèrement plus actif dans l'oxydation du cyclohexène avec une conversion du cyclohexène de 40% en 24 h et une vitesse initiale ( $V_0 = 3,9 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{cyclohexène}}/\text{g}_{\text{Au}}\cdot\text{s}$ ) 2,7 fois plus élevée que dans l'oxydation du *trans*-stilbène. Au<sub>2</sub>/CMK-3 issu du dépôt colloïdal est donc plus productif dans l'oxydation sélective du cyclohexène que dans l'oxydation du *trans*-stilbène.

Même si le dépôt colloïdal conduit à une répartition des NPs d'or essentiellement en surface du carbone, nous avons vu par MET que certaines particules entraînent dans les canaux. La présence de ces particules, dont l'accès nécessite la diffusion des réactifs dans le mésopore, pourrait expliquer la différence d'activité observée dans les oxydations du cyclohexène et du *trans*-stilbène dont la taille des substrats est différente.

La différence entre les deux oxydations est encore plus prononcée sur les répliques. Ceci suggère que, dans les répliques carbonées, le chemin d'accès aux particules d'or est encore plus sélectif par rapport à la taille du substrat, ce qui est cohérent avec la localisation des NPs d'or dans les murs microporeux du carbone.

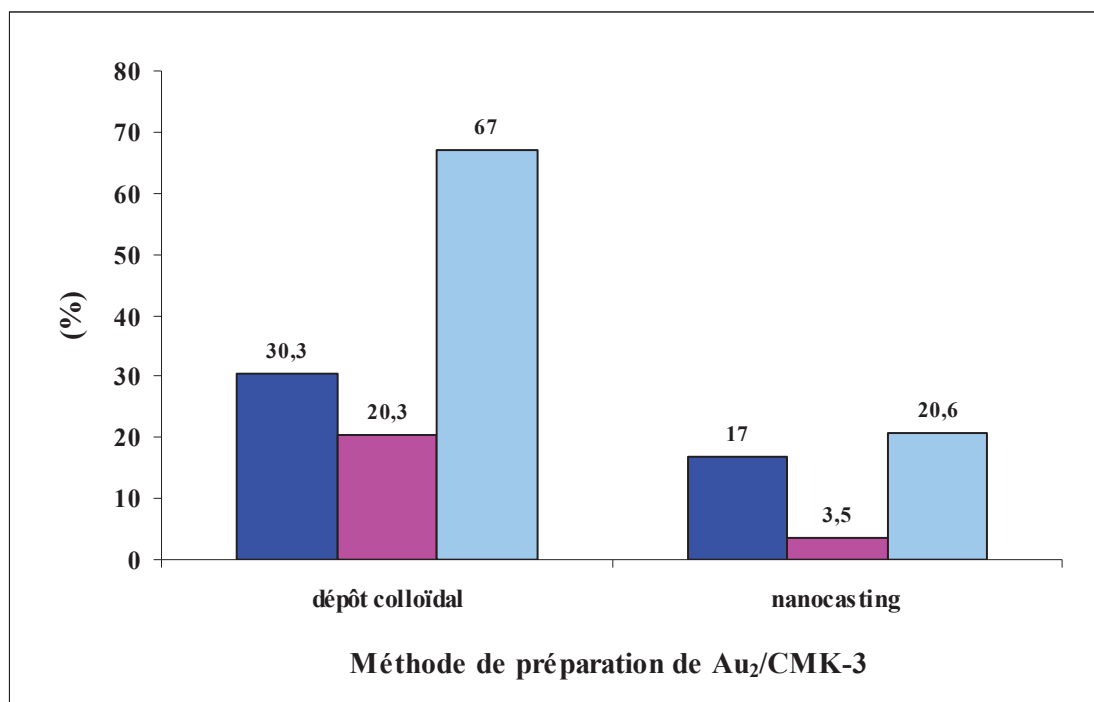


Figure 6: Conversion de *trans*-stilbène (■), rendement en époxyde de *trans*-stilbène (■) et sélectivité en époxyde (■) issues de l'oxydation du *trans*-stilbène à 24 h en présence des catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparées par dépôt colloïdal et nanocasting.

Tableau 3: Vitesses initiales des réactions d'oxydation aérobie du *trans*-stilbène effectuées en présence des catalyseurs Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparés par dépôt colloïdal et nanocasting.

Catalyseur	Méthode de préparation	V <sub>0</sub> (mol <sub>trans-stilbène</sub> /g <sub>Au</sub> ·s)
Au <sub>2</sub> /CMK-3	dépôt colloïdal	14,3 x 10 <sup>-6</sup>
Au <sub>2</sub> /CMK-3(MPTMS),600°C	nanocasting à partir de la silice calcinée à 300°C/air	6 x 10 <sup>-6</sup>

En appliquant la méthode de nanocasting, la migration des particules d'or et, par suite, leur coalescence avec le temps sont limitées vu qu'elles sont emprisonnées dans la matrice carbonée. Malgré leur meilleure stabilité, il apparaît que cette encapsulation masque leur activité catalytique que ce soit dans l'oxydation aérobie du cyclohexène ou dans celle du *trans*-stilbène. Nous l'avons clairement montré en comparant l'activité des catalyseurs avec celle d'un solide obtenu par dépôt colloïdal, où la majorité des particules est sur la surface extérieure du carbone. Il apparaît donc essentiel de connaître la surface métallique réellement accessible aux réactifs pour comparer les catalyseurs entre eux.

## II. NANOPARTICULES DE PLATINE SUPPORTÉES SUR CMK-3 PAR NANOCASTING

L'or étant incapable d'adsorber fortement des quantités mesurables de molécules à sa surface<sup>5</sup>, nous avons préparé un catalyseur Pt/CMK-3 en utilisant la méthode de nanocasting. Contrairement à l'or, le platine est un métal connu pour sa forte capacité d'adsorption des molécules d'hydrogène sur sa surface. Des modèles de chimisorption d'hydrogène ont été établis qui permettent de relier le volume d'hydrogène chimisorbé mesuré à la surface métallique accessible (stoechiométrie 1 : 1). En comparant ces données aux tailles de particules de Pt obtenues par MET, la fraction accessible des atomes de surface peut être déterminée.

### II.1. Propriétés physico-chimiques

Le matériau Pt<sub>2</sub>/CMK-3 a été préparé en faisant la réplique du moule Pt<sub>2</sub>/SBA-15 modifié par MPTMS et calciné à 550°C/H<sub>2</sub>. Nous avons suivi exactement les mêmes procédures de synthèse que celles appliquées pour obtenir les NPs d'or supportées sur CMK-3 après

pyrolyse à 750°C/N<sub>2</sub>. L'analyse chimique montre que le moule contient 0,98% en masse de platine alors qu'on visait 2% théorique. Cette valeur expérimentale, qui vaut à peu près la moitié de celle obtenue avec l'or (1,9 – 2%, voir chapitre III – tableau 5) pourrait s'expliquer par des différences d'interactions entre les atomes de soufre des greffons MPTMS et les deux métaux. En conséquence, la quantité de platine dans la réplique Pt<sub>2</sub>/CMK-3, égale à 1,78%, est également inférieure à la quantité d'or présente dans les répliques Au<sub>2</sub>/CMK-3 (2,1%, dans le cas de la réplique obtenue à 750°C/N<sub>2</sub> – 3,1%) (voir chapitre IV – tableau 4).

Comme dans le cas de l'or (voir chapitre III – fig. 15), l'introduction du platine dans la SBA-15 fonctionnalisée par MPTMS et les différentes étapes de traitement chimique (par citrate de sodium et borohydrure de sodium) et thermique (550°C/H<sub>2</sub>) ne modifient pas l'organisation structurale. L'arrangement des pores du moule Pt<sub>2</sub>/SBA-15 selon la structure hexagonale (P6mm) est mis en évidence par les pics de diffraction caractéristiques (100), (110) et (200) dans l'intervalle [0,5° – 2°] (fig. 7). L'excellente résolution du diffractogramme de la SBA-15 est encore observée pour sa réplique carbonée CMK-3. La présence des mêmes réflexions montre que le matériau carboné a gardé l'organisation hexagonale du moule silicique selon une symétrie (P6mm). Donc nous pouvons conclure qu'en présence de platine, la pyrolyse à haute température (750°C/N<sub>2</sub>) conduit à l'obtention d'une réplique carbonée parfaitement structurée.

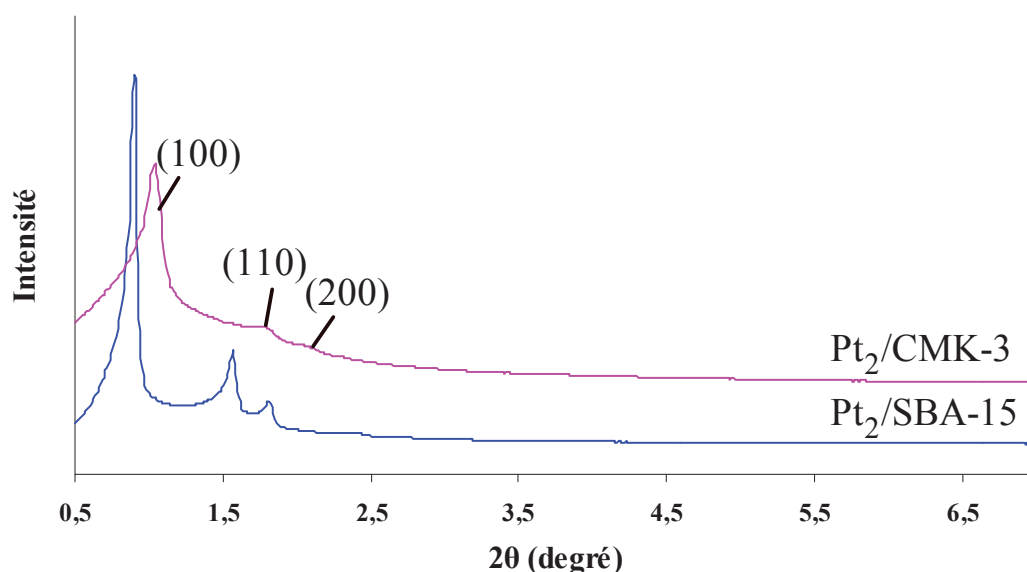


Figure 7: Diffractogrammes DRX aux petits angles du moule Pt<sub>2</sub>/SBA-15 et de sa réplique Pt<sub>2</sub>/CMK-3.

Concernant la caractérisation DRX des cristallites de platine dans le moule Pt<sub>2</sub>/SBA-15, nous ne sommes pas arrivés à détecter les réflexions caractéristiques du réseau cubiques à faces centrées du platine. Ceci peut être interprété soit par l'absence de cristallites dans la silice, soit par l'existence de particules de platine de très petite taille (fig. 8). Il se pourrait aussi que le platine soit encore sous forme ionique et que le chauffage à 550°C/H<sub>2</sub> ne soit pas suffisant pour former les particules de platine.

Quant à la réplique Pt<sub>2</sub>/CMK-3, l'enregistrement DRX aux grands angles montre les réflexions Pt(111), Pt(200) et Pt(220) respectivement à 2θ égal à 39,7, 46,2 et 67,5° caractéristiques du platine métallique. Les pics de diffraction du platine n'ont pas pu être simulés en utilisant une raie unique. Chaque signal est en fait constitué de deux raies, traduisant la présence de deux populations de particules au sein du carbone. L'application de la méthode de Rietveld avec deux populations de particules donne un diamètre moyen de 13,2 nm pour les grosses particules et un diamètre de 2,2 nm pour les plus petites (tableau 4).

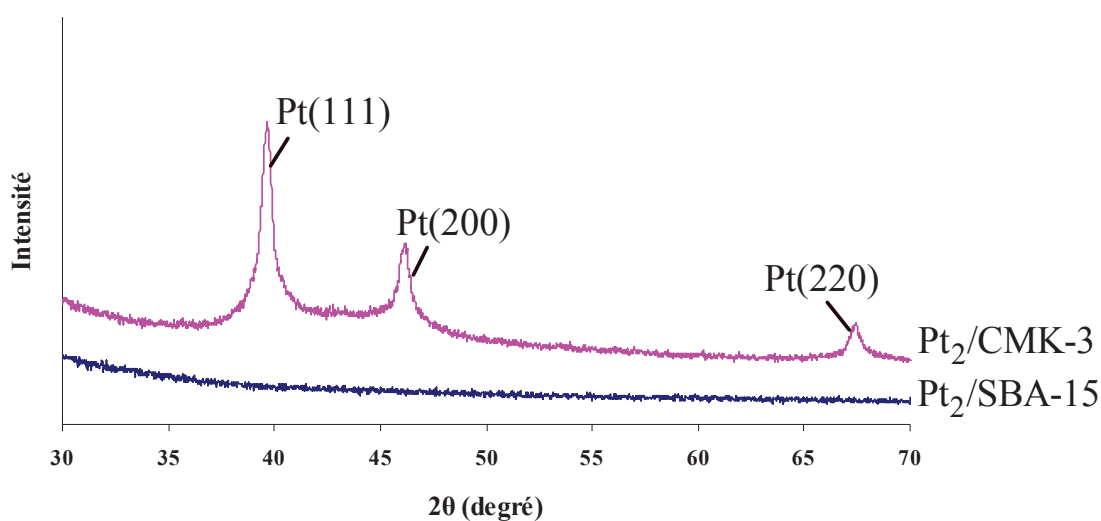


Figure 8: Diffractogrammes DRX aux grands angles des NPs d'or supportées sur SBA-15 et CMK-3 par nanocasting.

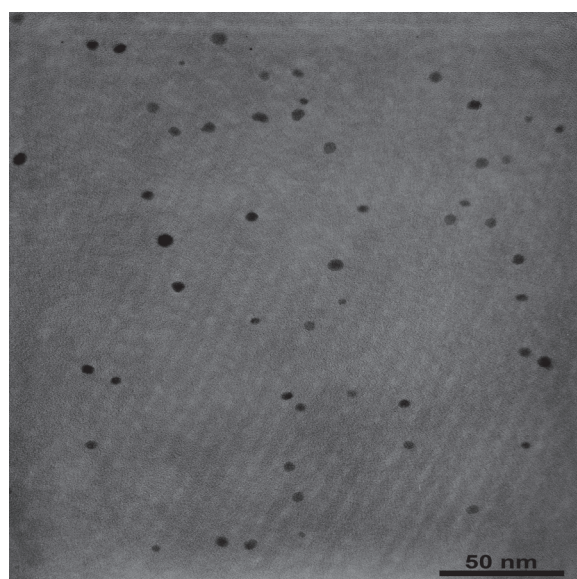
A partir des diamètres, nous avons pu estimer le nombre d'atomes de platine dans les particules en supposant que les particules sont sphériques (approximation simple du modèle cuboctaédrique). Ainsi, les grosses particules comptent en moyenne 81200 atomes de platine alors que les petites en contiennent 410. Au niveau massique, presque la moitié (~ 48%) de la quantité de platine est présente dans la réplique sous forme de grosses particules (~ 52% sous forme de petites particules). Par contre, plus de 99,5% en nombre sont des petites particules. Les proportions de surface sont peu différentes avec 86,3% d'atomes constituant la surface

des petites particules par rapport au nombre d'atomes total de platine de surface et 13,7% d'atomes constituant la surface des grosses particules (tableau 4).

**Tableau 4: Taille et distribution des grosses et des petites particules de platine dans la réplique Pt<sub>2</sub>/CMK-3.**

	Grosses particules de Pt	Petites particules de Pt
<b>d<sub>Pt</sub> (nm)</b>	13,2	2,2
<b>Nombre d'atomes de Pt/particule</b>	81200	410
<b>Pourcentage des particules en masse (%)</b>	48	52
<b>Pourcentage des particules en nombre (%)</b>	0,5	99,5
<b>Pourcentage des atomes de Pt superficiels de grosses ou de petites particules par rapport au nombre total d'atomes de Pt superficiels (%)</b>	13,7	86,3

L'organisation structurale du réseau carboné est confirmée par la microscopie électronique. En effet, le cliché MET, représenté dans la figure 9, montre la présence des canaux parallèles qui forment alternativement les mésopores et les murs du carbone. On peut distinguer des particules de platine de taille non uniforme, essentiellement localisées dans l'épaisseur des murs carbonés. La distribution en taille de ces particules dispersées dans CMK-3 montre une certaine hétérogénéité avec un écart type de 1,5 nm (fig. 10). Leur diamètre moyen est estimé à  $3,3 \pm 1,5$  nm.



**Figure 9: Cliché MET du catalyseur Pt<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par nanocasting.**

Conformément à l'analyse DRX, cette distribution révèle que la majorité des particules sont de petite taille avec un diamètre compris entre 2 et 3 nm ( $d_{Au} - DRX = 2,2$  nm pour les petites particules). Nous observons également la présence de grosses particules dont le diamètre peut atteindre 12 - 13 nm. Par rapport au nombre de particules de platine comptées (200 particules), les particules de diamètre inférieur à 8 nm constituent 98,5% du total alors que les grosses particules de diamètre supérieur à 10 nm n'en représentent que 1,5%.

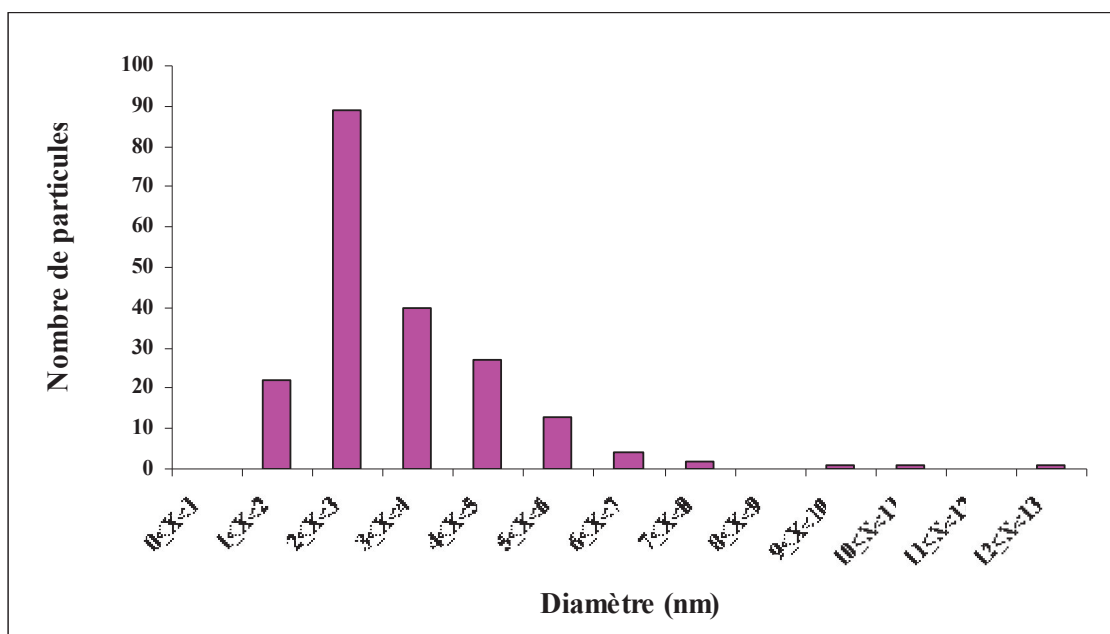


Figure 10: Distribution en taille des nanoparticules de platine dispersées dans la réplique Pt<sub>2</sub>/CMK-3.

La réplique Pt<sub>2</sub>/CMK-3 a été préparée pour estimer la proportion d'atomes de platine capables de chimisorber l'hydrogène et, par comparaison, modéliser l'enfouissement des petites particules d'or dans les répliques. Pour cela, il était impératif que les particules de platine aient une taille similaire à celle de l'or dans les catalyseurs Au/CMK-3. Malgré la présence de grosses particules dans la réplique Pt<sub>2</sub>/CMK-3, nous avons vu, par DRX, que plus de 86% des particules de platine avaient une taille de l'ordre de 2,2 nm, tout à fait comparable à celles des NPs d'or dans les catalyseurs que nous avons préparés.

## II.2. Chimisorption d'hydrogène sur Pt<sub>2</sub>/CMK-3

La quantité d'hydrogène adsorbée à la surface des NPs de platine est mesurée à l'IRCELYON sur un appareil classique de volumétrie. Les valeurs sont prises à 35°C sous une pression qui varie entre 0 et 600 mbar. Un traitement de l'échantillon (Pt<sub>2</sub>/CMK-3) est préalablement

réalisé avant la chimisorption d'hydrogène. Le catalyseur est réduit sous hydrogène à 350°C pendant 3 h puis désorbé sous vide à la même température ( $P < 10^{-3}$  mbar) pendant 12 h. Ce prétraitement est nécessaire pour avoir une surface métallique propre dépourvue d'autres molécules ( $O_2$ ,  $H_2O$ ...) et pour compléter la réduction des ions  $Pt^{4+}$  résiduels.

Pour caractériser cet échantillon à base de platine, nous avons appliqué la méthode de la double adsorption<sup>6</sup>. La première adsorption regroupe la quantité d'hydrogène fortement adsorbée sur la phase métallique (chimisorbée → adsorption irréversible) et la quantité d'hydrogène faiblement adsorbée (physisorbée → adsorption réversible). Une désorption par pompage sous vide est ensuite effectuée pour éliminer l'hydrogène physisorbé et donc seul l'hydrogène chimisorbé sur les NPs de platine reste adsorbé. Cette quantité d'hydrogène chimisorbée est celle qui nous intéresse car c'est elle qui est liée à la phase active accessible.

D'après les isothermes obtenues (fig. 11), la quantité (totale ou physisorbée) d'hydrogène adsorbé est obtenue par extrapolation à pression nulle de la partie linéaire de l'isotherme à haute pression<sup>6, 7</sup>. La différence entre les deux courbes d'isotherme aboutit au volume d'hydrogène fortement adsorbé ( $V_{H_2}$  chimisorbé = 4  $cm^3/g_{Pt}$ ) par les atomes de platine superficiels. Le tableau 5 résume les mesures obtenues à partir de cette analyse.

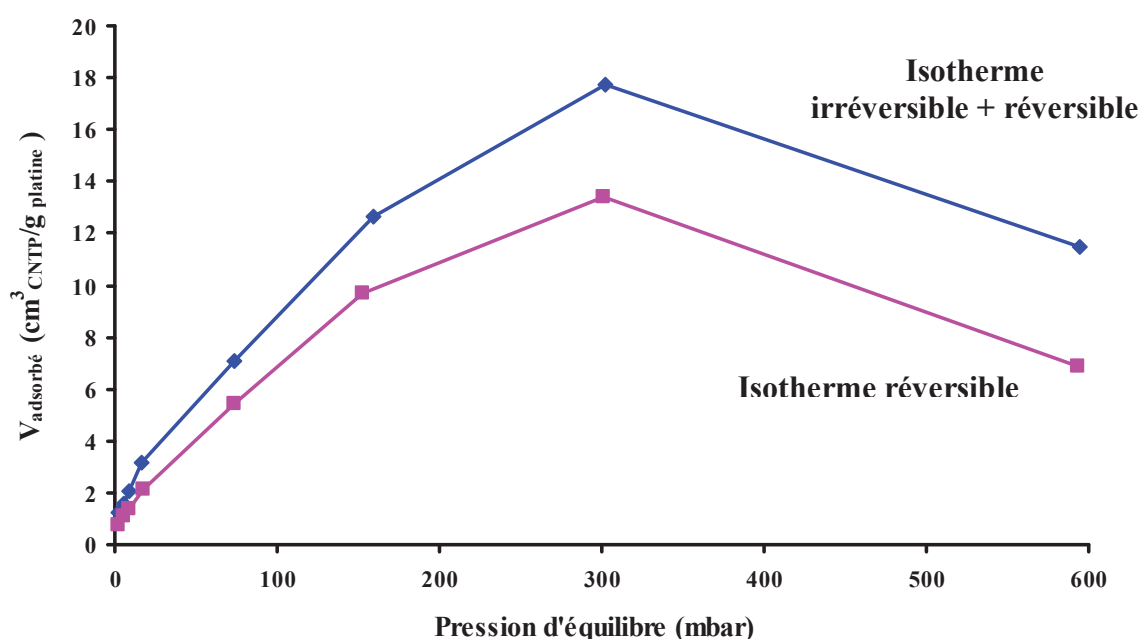


Figure 11: Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur les NPs de platine dispersées dans la réplique  $Pt_2/CMK-3$ .



La stoechiométrie de chimisorption, qui correspond au rapport du nombre d'atomes d'hydrogène chimisorbé sur le nombre d'atomes de platine superficiel ( $N_{\text{H}} \text{ chimisorbé} / N_{\text{Pt}} \text{ superficiel}$ ), a une valeur égale à 1 (tableau 5). En effet, pour un atome de platine accessible, seul un atome d'hydrogène peut être fortement adsorbé. Vu que la quantité d'hydrogène chimisorbé est proportionnelle à la quantité de platine superficiel accessible et que le rapport  $N_{\text{H}} \text{ chimisorbé} / N_{\text{Pt}} \text{ total}$  n'est que de 0,035 ( $\ll 1$ ), nous pouvons conclure à une très faible accessibilité aux NPs de platine enfouies dans la matrice carbonée.

Plus précisément, seuls 3,5% des atomes de Pt sont accessibles aux molécules d'hydrogène. En considérant un modèle cuboctaédrique, ceci correspond à la dispersion ( $d = N_{\text{Pt}} \text{ superficiel} / N_{\text{Pt}} \text{ total}$ ) de particules de 32 nm dans lesquelles 3,5% des atomes sont en surface. Or, dans des particules moyennes de 3,3 nm (MET, fig. 10), 40% des atomes de platine sont en surface. Ainsi, moins de 10% de ces atomes de surface sont accessibles au gaz.

**Tableau 5: Caractéristiques d'adsorption d'hydrogène des NPs de platine dispersées dans la réplique Pt<sub>2</sub>/CMK-3.**

<b>V<sub>H2</sub> chimisorbé (cm<sup>3</sup><sub>CNTP</sub>/g<sub>Pt</sub>)</b>	4
<b>N<sub>H</sub> chimisorbé/N<sub>Pt</sub> total</b>	0,035
<b>Stoechiométrie de chimisorption (mol<sub>H</sub>/mol<sub>Pt</sub> superficiel)</b>	1
<b>Dispersion (%)</b>	3,48

Les résultats de chimisorption d'hydrogène sur les NPs de platine supportées sur CMK-3 valident notre hypothèse sur la non-accessibilité des NPs d'or dans les répliques Au<sub>2</sub>/CMK-n (n = 1, 3 et 8) préparées par nanocasting. En effet, si seulement une fraction de la surface des particules de Pt est accessible à une molécule aussi petite que l'hydrogène, il est fort probable que les NPs d'or de taille semblable ne soient pas plus accessibles aux molécules impliquées dans la réaction catalytique (méthylcyclohexane, *t*BuOOH, oxygène, cyclohexène ou *trans*-stilbène), limitant ainsi le processus catalytique.

### III. CONCLUSIONS

Les propriétés physico-chimiques des solides Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par dépôt colloïdal et Pt<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par nanocasting ont été déterminées par analyse chimique, DRX et MET.

Le dépôt colloïdal conduit à des petites NPs d'or ( $d_{Au} - MET = 1,7 \pm 0,4$  nm) supportées sur CMK-3 et localisées essentiellement à la surface du carbone. Ces particules sont plus actives que celles du catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS),600°C ( $d_{Au} - MET = 1,7 \pm 0,3$  nm) préparé par nanocasting dans l'oxydation aérobie du cyclohexène et du *trans*-stilbène. En remplaçant l'or par le platine, nous avons préparé le catalyseur Pt<sub>2</sub>/CMK-3 dans lequel la majeure partie des particules métalliques a un diamètre voisin de 2,2 nm. La chimisorption d'hydrogène a montré que seule une très faible fraction du platine de surface, de l'ordre de 10%, était accessible, la plupart des particules étant enfouies dans les murs carbonés de la réplique. Ainsi, nous en avons déduit que les petites NPs d'or préparées par nanocasting étaient caractérisées par une accessibilité réduite liée à leur encapsulation dans les murs carbonés. Ces problèmes d'accessibilité entraînent une diminution de leurs performances catalytiques vis-à-vis de NPs d'or plus accessibles préparées par une autre voie de synthèse.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. P. Lignier, M. Comotti, F. Schüth, J.-L. Rousset and V. Caps, *Catal. Today*, 2009, **141**, 355-360.
2. Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 13457-13461.
3. L. Prati and G. Martra, *Gold Bull.*, 1999, **32**, 96-101.
4. W. Chen, Y. Tang, J. Bao, Y. Gao, C. Liu, W. Xing and T. Lu, *J. Power Sources*, 2007, **167**, 315-318.
5. B. Hammer and J. K. Norskov, *Nature*, 1995, **376**, 238-240.
6. H. R. Aduriz, P. Bodnariuk, B. Coq and F. Figueras, *J. Catal.*, 1989, **119**, 97-107.
7. M. B. Palmer and M. A. Vannice, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1980, **30**, 205-216.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

Après avoir été considéré comme un métal noble inerte en catalyse pendant de très nombreuses années, des études récentes ont montré que l'or pouvait être très actif à condition qu'il soit divisé sous forme de très petites particules. En particulier, les nanoparticules d'or sont d'excellents catalyseurs dans l'oxydation aérobie des alcènes lourds comme le cyclohexène et le *trans*-stilbène. Ces réactions s'effectuent généralement en présence d'un solvant apolaire (comme le méthylcyclohexane) dans lequel les supports de type oxyde ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ...) se dispersent très mal. Pour améliorer la dispersion, nous avons considéré de développer une famille de catalyseurs dispersés sur des supports carbonés, plus compatibles avec le milieu réactionnel. Cependant, la littérature montre qu'il peut s'avérer difficile de contrôler la taille et la stabilité de nanoparticules d'or supportées sur du carbone. Pour pallier ces problèmes, nous avons choisi de préparer les catalyseurs en appliquant une nouvelle voie de synthèse, qui consiste à former les particules dans les pores d'une silice mésoporeuse et à les piéger dans la matrice du carbone mésoporeux CMK-n ( $n = 1, 3, 8$ ) lors de la réplique.

Trois types de silices de différentes structures (hexagonale SBA-15 et cubiques KIT-6 et MCM-48) ont été utilisées comme moules siliciques et leurs propriétés ont été optimisées. Avant de les doper par l'or :

- Leurs propriétés texturales et structurales ont été déterminées par DRX et adsorption/désorption d'azote.
- Leurs surfaces ont été fonctionnalisées par deux types de greffons : ammonium (TPTAC) et thiol (MPTMS). Quel que soit le type de greffon, nous avons obtenu un bon recouvrement de la surface des pores, qui a été confirmé par RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP/MAS.

Après l'introduction de l'or, la taille des nanoparticules obtenues est plus petite dans la SBA-15 modifiée par MPTMS et chauffée à 330 ou 550°C/air ( $d_{\text{Au}} < 3$  nm) que par TPTAC non calcinée ( $d_{\text{Au}} \sim 6$  nm). Le chauffage à haute température (550°C/ $\text{H}_2$ ) entraîne l'agrégation des particules d'or sur SBA-15(TPTAC), alors que leur taille ne dépasse pas 3 nm sur SBA-15(MPTMS) calciné à 550°C/air. Le traitement de ce dernier matériau sous  $\text{H}_2$ , ne modifie pas la taille des nanoparticules d'or formées de manière significative mais il ne permet pas non plus de réduire la totalité de l'or présent. Les études ont également montré que la dispersion des nanoparticules dans SBA-15(MPTMS) n'était pas affectée par la teneur en métal, du moins jusqu'à des teneurs de l'ordre de quelques pourcents. En outre, la silice SBA-

15 modifiée par MPTMS reste très bien structurée jusqu'à des températures de calcination de 800°C/air. L'évolution, en fonction de la température de calcination, de la taille des cristallites d'or dans la SBA-15 modifiée par MPTMS a été suivie par analyse DRX. Bien que les particules grossissent en augmentant la température de 300°C ( $d_{\text{Au}} < 1$  nm) à 900°C ( $d_{\text{Au}} = 17,9$  nm), elles présentent une stabilité thermique exceptionnelle jusqu'à 550°C. L'analyse XPS a montré que, dans le solide Au<sub>1</sub>/SBA-15(MPTMS), les particules d'or ne sont formées qu'après calcination à 300 ou 550°C, où les énergies de liaison du niveau de cœur Au 4f<sub>7/2</sub>, qui sont respectivement 83,5 et 83,3 eV, indiquent la présence d'or métallique en forte interaction avec la matrice silicique.

Outre la SBA-15, des petites particules d'or ont également été dispersées dans KIT-6(MPTMS) ( $d_{\text{Au}} \sim 1,4$  nm) et MCM-48(MPTMS) ( $d_{\text{Au}} \sim 1,1$  nm) par la même méthode de synthèse.

Comme pour les moules siliciques, les paramètres texturaux et structuraux des répliques carbonées brutes CMK-n ( $n = 1,3$  et 8) ont été déterminés. La réduction de l'or pendant la pyrolyse du précurseur du carbone a conduit à la coalescence des particules d'or. Celle-ci est très nettement limitée lorsque la réduction de l'or est effectuée dans le moule silicique préalablement à la pyrolyse. L'étude de l'influence de la température de pyrolyse a montré que l'organisation mésoporeuse du carbone était assurée entre 600 et 900°C/N<sub>2</sub>. Lorsque l'on part du moule calciné à 300°C/air, la taille des particules d'or augmente progressivement de 1,7 nm à 600°C à 11 nm à 900°C. A cette température, la distribution en taille des nanoparticules devient large. La température intermédiaire, de 750°C, produit des matériaux présentant une structuration du carbone marquée, associée à une taille de particules d'or adaptée à la catalyse.

Nous avons aussi pu préparer des particules d'or de petite taille dans des matrices carbonées de structure cubique pyrolysées à 750°C/N<sub>2</sub> ( $d_{\text{Au}} \sim 1,5$  nm pour Au<sub>2</sub>/CMK-8 et 1,9 nm pour Au<sub>2</sub>/CMK-1).

Les différents solides préparés Au/SiO<sub>2</sub> et Au/C ont ensuite été évalués dans l'oxydation aérobie en phase liquide du cyclohexène et du *trans*-stilbène. L'étude a focalisé principalement sur les effets de la taille des particules et la dimensionnalité du matériau. Quelle que soit la molécule choisie, les expériences ont montré que les moules siliciques étaient plus performants que les répliques carbonées correspondantes. Si l'activité catalytique des moules siliciques n'est que faiblement influencée par la taille des particules d'or et la

structuration de la silice, ces facteurs, dont l'un est contrôlé au travers de la température de pyrolyse, semblent avoir un effet plus important sur les propriétés catalytiques des répliques. En effet, quel que soit le moule de départ, les répliques pyrolysées à 750°C sont plus actives que celles obtenues à 600 et 900°C/N<sub>2</sub>. Nous en avons attribué les faibles performances catalytiques des très petites particules d'or obtenues à 600°C (< 2 nm) à leur manque d'accessibilité liée à leur localisation dans les murs carbonés. Ces faibles performances peuvent être légèrement améliorées par l'utilisation de répliques à architecture 3-D, qui conduit à des sélectivités plus importantes mais également, dans le cas du cyclohexène uniquement, à une vitesse initiale d'oxydation plus élevée.

Les performances catalytiques de Au<sub>2</sub>/CMK-3(MPTMS),600°C issu du moule calciné à 300°C/air ont été comparées avec celles d'un catalyseur Au/CMK-3, présentant les mêmes caractéristiques en or et carbone, à l'exception du fait que, dans ce matériau préparé par dépôt d'une solution colloïdale de particules d'or préformées sur un carbone mésoporeux préformé, toutes les particules sont théoriquement accessibles. Ce catalyseur présente une meilleure activité catalytique, aussi bien dans l'oxydation aérobie du cyclohexène que dans l'oxydation aérobie du *trans*-stilbène, ce qui conforte l'hypothèse que les très petites particules d'or obtenues par nanocasting sont essentiellement enfouies dans les murs carbonés des répliques, moins accessibles et donc moins actives. Le degré d'accessibilité de ces petites particules a été évalué par chimisorption d'hydrogène sur un catalyseur Pt/CMK-3 équivalent, préparé par une méthode identique. La très faible quantité d'hydrogène adsorbée sur les particules de platine confirme que ces dernières sont peu accessibles, moins de 10% des atomes de surface ayant réagi. Par analogie, nous en avons donc conclu qu'il en était de même pour les particules d'or dans les répliques carbonées.

Ainsi, les toutes petites particules d'or préparées par nanocasting sont caractérisées par une accessibilité réduite liée à leur encapsulation dans les murs du carbone mésoporeux. Si cette forte interaction avec la matrice carbonée limite leurs performances catalytiques (voir chapitre V), elle leur confère néanmoins une très bonne stabilité thermique (voir chapitre IV). Même si les performances catalytiques des répliques carbonées ne sont pas aussi intéressantes que nous l'avions espéré, il n'en demeure pas moins que ces matériaux innovants, ainsi que leurs moules de départ, permettent d'obtenir les particules d'or les plus petites et les plus stables jamais synthétisées par voie chimique.

Pour augmenter l'activité catalytique, des voies pour améliorer l'accessibilité aux particules peuvent être considérées. Une de ces voies consisterait à créer des micro ou des mésopores dans la réplique. Une autre voie consiste à partir de la réplique telle que nous l'avons préparée et à enlever une partie du carbone pour dégager les particules métalliques.

Les faibles performances catalytiques obtenues sur les répliques pyrolysées à 600°C/N<sub>2</sub> ont été attribuées essentiellement à de très petites particules partiellement, voire totalement enrobées par du carbone. Néanmoins, d'autres facteurs liés directement à la taille ou aux interactions avec le support peuvent aussi contribuer au manque d'activité. Ainsi, les propriétés de l'or pourraient être modifiées par un effet du champ électrique exercé par le carbone. Pour mettre en évidence cet effet, nous pourrions étudier l'effet des propriétés électriques du carbone en présence de particules d'or de petite taille.

Notre travail s'est limité à préparer des particules d'or hautement dispersées sur un seul type de support, à savoir les carbones mésoporeux. Néanmoins, la méthode mise au point dans cette thèse peut être aisément adaptée à la préparation de tout type de particules métalliques dispersées dans du carbone ou d'autres supports obtenus par réplification de moules mésostructurés.



## **ANNEXES**

## ANNEXE I. MÉTHODE DE RIETVELD

La méthode de Rietveld est la plus utilisée pour déterminer la taille de cristallites métalliques supportées, les autres méthodes comme Debye-Scherrer, Warreb-Averbach... étant souvent limitées pour différentes raisons : superposition des réflexions de différentes phases (métal et support), chevauchement des raies voisines comme (111) et (200) caractéristiques des cristallites cubiques à faces centrées de certains métaux (Au, Pt, Ni, Pd...) quand celles-ci sont petites.

En résumé, la méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme théorique pour s'approcher le plus possible du diffractogramme expérimental, qui doit être enregistré sur une grande plage angulaire et avec une bonne résolution. L'ajustement de ce diffractogramme est effectué en se basant sur plusieurs paramètres :

- les paramètres de maille,
- le taux de cristallinité,
- la forme du pied des pics,
- le facteur d'échelle,
- le décalage d'origine,
- le bruit de fond,
- la forme des pics (Gaussien ou Lorentzien).

La taille des cristallites est ensuite calculée à partir de la largeur à mi-hauteur de la contribution Lorentzienne à la fonction de modélisation du profil des raies. Les différents domaines d'application de cette méthode ont été décrits en détail par Young<sup>1</sup> ; néanmoins seule l'estimation de la taille des cristallites d'or supportées nous intéresse dans cette annexe.

Ci-dessous, nous montrons un exemple de diffractogrammes DRX expérimentaux et simulés par la méthode de Rietveld pour le catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par dépôt colloïdal (fig. 1 et 2). Les courbes en rouge représentent les diffractogrammes DRX obtenus expérimentalement, celles en noir correspondent aux diffractogrammes affinés et ajustés par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof. Les courbes bleues correspondent à la différence entre les diffractogrammes expérimental et simulé. La courbe verte, représentée dans la figure 1, correspond au diffractogramme expérimental du support CMK-3 seul, qui va

servir dans la suite de ligne de base. Après lissage et affinement Rietveld de ce dernier diffractogramme, les courbes en marron sont obtenues et vont être soustraites du diffractogramme expérimental. La courbe simulée a un profil plus proche de la courbe expérimentale (fig. 2) si on considère que les cristallites d'or sont anisotropes. La taille moyenne des cristallites d'or est finalement estimée à 1,7, 1,1 et 0,9 nm respectivement selon les raies Au(111), Au(200) et Au(220).

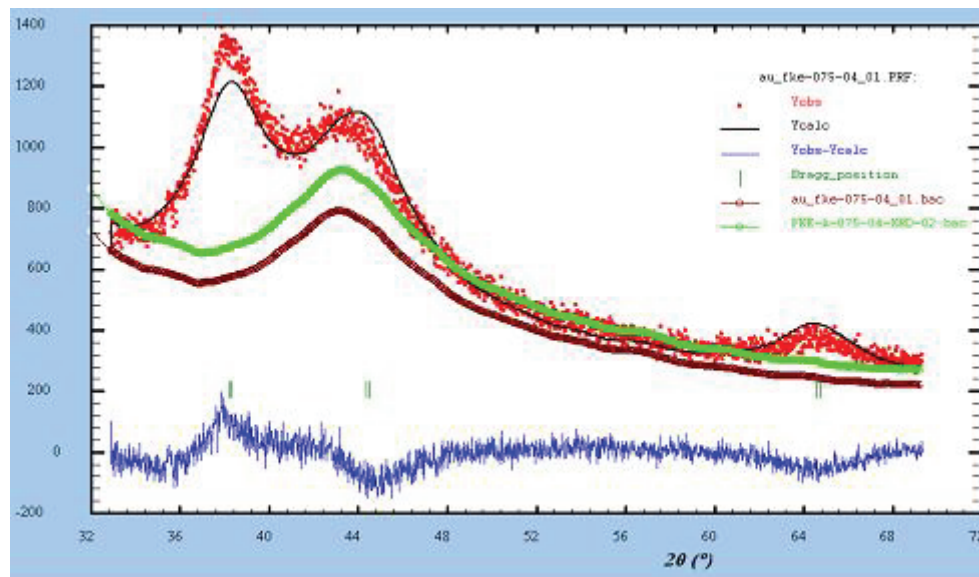


Figure 1: Comparaison des diffractogrammes expérimentaux et simulés du catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par dépôt colloïdal sans prendre en compte l'anisotropie de taille des cristallites d'or.

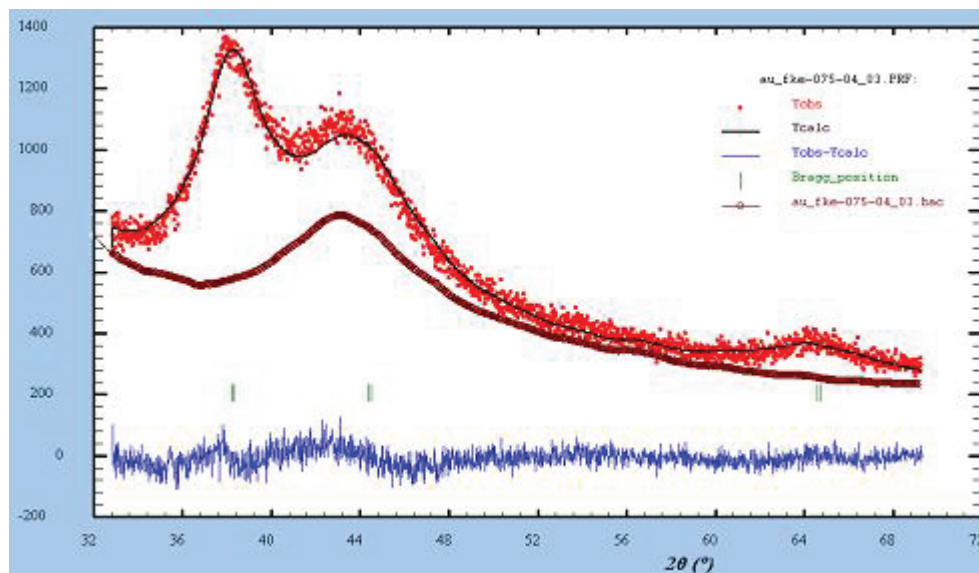


Figure 2: Comparaison des diffractogrammes expérimentaux et simulés du catalyseur Au<sub>2</sub>/CMK-3 préparé par dépôt colloïdal en tenant compte de l'anisotropie de taille des cristallites d'or.

1. R.A. Young, *The Rietveld Method*, IUCr Monographs on Crystallography, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993, 5, 298.

## **ANNEXE II. MESURE DE LA TAILLE DES PARTICULES D'OR PAR MET ET DRX**

MET et DRX sont largement utilisés pour déterminer le diamètre moyen ainsi que la distribution en taille des cristallites. Les valeurs de la taille moyenne obtenue varient en fonction du type de distribution choisi (distribution des particules en nombre, en surface et en volume). Le diamètre des particules d'or de nos échantillons, calculé par MET, est basé sur leur distribution en nombre. En effet, après comptage et mesure du diamètre de chaque particule, le diamètre moyen ( $d_{Au}$ ) correspondant est donc obtenu en appliquant la formule (équation II.1).

$$d_{Au} = \sum n_i d_i / \sum n_i \text{ (équation II.1)}$$

avec  $n_i$  désigne le nombre des particules comptées ayant un diamètre  $d_i$ .

Par contre, la détermination de la taille des particules par DRX est basée sur leur distribution en volume. En effet, le diamètre moyen des cristallites d'or est calculé en mesurant le volume de chaque particule sur le volume total des particules présentes (équation II.2).

$$d_{Au} = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3 \text{ (équation II.2)}$$

En appliquant deux types de distribution différents (en nombre et en volume), la valeur de la taille moyenne obtenue n'est pas identique. L'écart entre les valeurs résultantes devient plus important quand les particules sont hétérogènes en taille. Avec des échantillons contenant des particules de distribution étroite, les valeurs deviennent de plus en plus proches.

Pour illustrer l'impact du type de distribution utilisé sur le diamètre moyen estimé, on compare sur un exemple les diamètres moyens calculés à partir des distributions pondérées en nombre et en volume des NPs d'un même échantillon ( $Au_2/CMK-3(MPTMS), 900^\circ C$  du moule calciné à  $300^\circ C$ ). En comptant les diamètres de 200 particules sur les clichés MET, les distributions pondérées en nombre et en volume aboutissent à des tailles moyennes des particules qui font respectivement 11 nm et 19 nm. Cette dernière valeur est comparable à celle calculée à partir d'une autre technique DRX (17 nm) qui est basée également sur la distribution pondérée en volume.

## RÉSUMÉ

Des nanoparticules d'or dispersées dans un carbone mésoporeux CMK-n ( $n = 1,3$  et  $8$ ) ont été obtenues par une méthode originale qui consiste à répliquer des silices mésoporeuses dans lesquelles les particules d'or ont été préalablement formées. La taille des particules d'or est plus petite lorsque la surface de la silice est fonctionnalisée par un thiol (MPTMS) ( $d_{Au} \sim 2$  nm) que par un ammonium (TPTAC) ( $d_{Au} \sim 6$  nm). La taille des particules d'or dans les répliques peut être contrôlée à la fois par la température de calcination du moule et par la température de pyrolyse de la source de carbone. Bien que les répliques carbonées soient beaucoup mieux dispersées dans le milieu réactionnel apolaire que les moules siliciques correspondants, elles sont moins actives dans les oxydations aérobies du cyclohexène et du *trans*-stilbène en phase liquide. Les meilleures performances dans l'oxydation de ces deux molécules ont été obtenues sur les répliques pyrolysées à  $750^{\circ}\text{C}$  et contenant des particules d'or de taille moyenne d'environ 2 nm. Les très petites particules sont moins actives, probablement parce qu'elles sont complètement enrobées par du carbone, donc inaccessibles. Les performances catalytiques de nos répliques ont été comparées avec celles d'un catalyseur Au/CMK-3 préparé par dépôt colloïdal sur un carbone mésoporeux pré-formé. Les résultats montrent que nos catalyseurs sont beaucoup moins actifs que celui préparé par dépôt colloïdal, car la majorité des particules dans nos répliques sont recouvertes par du carbone. L'inaccessibilité des particules aux gaz a été confirmée par une mesure de chimisorption d'hydrogène sur un catalyseur Pt/CMK-3 préparé par une méthode identique.

**MOTS CLÉS :** Nanoparticules d'or, silices mésoporeuses, carbones mésoporeux, nanocasting, oxydation aérobie du cyclohexène, oxydation aérobie du *trans*-stilbène.

## ABSTRACT

Highly dispersed gold nanoparticles in ordered mesoporous carbons CMK-3 have been obtained by an original method which consists in replicating mesoporous SBA-15 silicas containing gold nanoparticles. The gold particle size is smaller when the silica surface is functionalized with a thiol (mercaptopropyl graft, MPTMS) ( $d_{Au} \sim 2$  nm) than with an ammonium (TPTAC) ( $d_{Au} \sim 6$  nm). The gold particle size in replicas can be controlled by both the calcination temperature of the silica template and the pyrolysis temperature of the carbon source. Although the carbon replicas are much better dispersed in non polar solvents than the corresponding silica templates, they are less active in the aerobic oxidations of cyclohexene and *trans*-stilbene in the liquid phase. The best performances in the oxidation of these two molecules have been obtained on replicas pyrolysed at  $750^{\circ}\text{C}$  and containing gold particles with an average size of about 2 nm. The very small particles are unexpectedly less active probably because they are completely coated by carbon, and thus inaccessible. The catalytic performances of our replicas have been compared with those of a Au/CMK-3 catalyst prepared by colloidal deposition onto a preformed mesoporous carbon replica. The results show that our catalysts are much less active than that prepared by colloidal deposition because the majority of particles in our replicas are covered by carbon. The inaccessibility of particles to gases has been confirmed by hydrogen chemisorption on a Pt/CMK-3 catalyst prepared by an identical method.

**KEY WORDS :** Gold nanoparticles, mesoporous silicas, mesoporous carbons, nanocasting, aerobic oxidation of cyclohexene, aerobic oxidation of *trans*-stilbene.