

**THÈSE**

Présentée par

**Jamal FTOUNI**

En vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ LILLE 1**

**Etude de l'activité catalytique de nanoparticules métalliques supportées en réacteur microfluidique de taille caractéristique micronique : Application en oxydation sélective**

Soutenance le 5 Novembre 2012, devant le jury composé de :

Claude DE BELLEFON	DR HDR, CPE Lyon	Rapporteur
Catherine PINEL	DR HDR, IRCE-Lyon	Rapporteur
Patrick MAESTRO	DR HDR, LOF Rhodia / Université Bordeaux 1	
Pascal FONGARLAND	Professeur, Université Lyon 1	
Edmond PAYEN	Professeur, Université Lille 1	
Christian ROLANDO	DR HDR, Université Lille 1	
Jean-Sébastien GIRARDON	Maître de Conférences, Lille 1	
Maël PENHOAT	Maître de Conférences, Lille 1	

*A ma mère, mon père et mon frère...*

*Ce travail de thèse a été effectué à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), UMR 8181 et au laboratoire de Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique (MSAP), USR 3290, de l'Université Lille 1- Sciences et Technologies dans le cadre d'une bourse BDI-CNRS.*

*Je remercie le CNRS et la région de Nord Pas de Calais pour le financement de cette thèse, je remercie également la fédération Chevreul pour son aide financière complémentaire au projet dans le cadre du FEDER.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Lionel MONTAGNE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et Directeur de l'UCCS, et à Monsieur Franck DUMEIGNIL, Professeur à l'Université Lille 1, pour m'avoir accueilli dans l'équipe de valorisation de la biomasse à l'UCCS-Lille. Je remercie également Dr Caroline TOKARSKI pour m'avoir accueillie dans le MSAP.*

*Je suis très honoré et je remercie Monsieur Claude DE BELLEFON, Directeur de recherche à CPE Lyon et Madame Catherine PINEL, Directeur de recherche au CNRS d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Monsieur Patrick MAESTRO, Directeur du LOF-Rhodia et Monsieur Pascal FONGARLAND, Professeur de l'Université de Lyon 1 pour avoir examiné ce travail et d'accepter d'être membre du jury.*

*Je remercie mes directeurs de thèse Monsieur Edmond PAYEN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et Monsieur Christian ROLANDO, Directeur de recherche au CNRS et directeur adjoint scientifique de l'institut de chimie du CNRS. Je remercie également mes encadrants Monsieur Jean-Sébastien GIRARDON et Monsieur Maël PENHOAT, Maîtres de conférences à l'Université Lille 1. Ces personnes ont accepté de diriger ce travail de thèse et m'ont fait profiter de leurs compétences scientifiques. Je leur suis reconnaissant pour leur constante disponibilité, et pour les discussions fructueuses que nous avons eues au cours de nombreuses réunions.*

*Enfin, j'associe à mes remerciements toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette étude qui ont permis par leur sympathie, que ce travail soit réalisé dans une ambiance agréable.*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	9
<b><u>Chapitre I : Etat de l'art sur la synthèse, la caractérisation des nanoparticules d'or et les nouvelles voies de miniaturisation des procédés pour la catalyse</u></b>	
<b>1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'or</b>	14
1.1.Synthèse des nanoparticules d'or <i>via</i> le protocole Turkevich	15
1.1.1.Mécanisme de formation des nanoparticules d'or	15
1.1.2.Effet du rapport « H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> /Citrate de Sodium» dans la synthèse Turkevich	19
1.2.Les limites de la caractérisation des particules d'or par spectrométrie UV-Visible	22
1.3.Les limites pratiques de la microscopie électronique	28
1.4.Présentation de la technique DLS : Nouvel outil de caractérisation des nanoparticules	29
1.5.La technique SAX outil d'excellence pour la caractérisation du phénomène de formation des nanoparticules	30
1.5.1.Processus physiques et allure du spectre SAX	32
1.5.2.Région du préseuil et du XANES (X-Ray absorption Near Edge Structure)	33
<b>2. Introduction à la miniaturisation (Généralités)</b>	34
<b>3. L'intérêt de la miniaturisation des procédés</b>	35
3.1.Comparaison entre l'agitation mécanique classique et en milieu microfluidique	36
3.2.Contrôle de chaleur : vitesse de chauffage et de refroidissement	37
3.3.Augmentation du rendement et de la sélectivité des réactions organique en passant par le domaine microfluidique	39
3.4.Une sécurité accrue des microsystèmes	40
3.5.Les limites de la miniaturisation	40
3.5.1.La perte de charge	41
3.5.2.Nature du régime fluidique	42

<b>4. Synthèse des nanoparticules en microfluidique</b>	43
4.1.Effet du débit volumique total sur la taille des nanoparticules obtenues	43
<b>5. Applications des microsystèmes pour la catalyse</b>	47
5.1.Les différents types de fonctionnalisations des microréacteurs catalytiques	47
5.2.Influence du débit volumique sur le taux de conversion des réactions catalytiques en système microfluidique	50
<b>6. Les réactions catalytiques de type oxydation</b>	50
6.1.Les réactions d'oxydation des alcools	51
6.2.Relation entre les propriétés des nanoparticules d'or (taille) et leurs activités catalytiques	51
6.3.Désactivation des nanoparticules ou des catalyseurs à base d'or	53
<b>7. Conclusion du chapitre I</b>	54
<b>8. Références bibliographiques du chapitre I</b>	55
<b>9. Annexe du chapitre I : Méthodes de caractérisations</b>	61

## **Chapitre II : Synthèse et caractérisation des colloïdes d'or en mode batch**

<b>1. Préparation en mode ballon des solutions colloïdales d'or</b>	64
1.1.Protocole de Turkevich en utilisant le citrate de sodium	64
1.2.En deux étapes, en utilisant la méthode de <i>Brust</i>	66
<b>2. Caractérisation des solutions d'or colloïdales obtenues en mode batch</b>	67
2.1.Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-vis)	67
2.2.Détermination de la taille par la technique DLS (Dynamic Light Scattering)	69
2.3.Microscopie Electronique à Transmission (MET)	71
2.4.Mesure de la charge de surface des colloïdes (Mesure du potentiel Zêta)	74
<b>3. Conclusion : Influence du mode de préparation des nanoparticules en mode ballon</b>	76
<b>4. Références bibliographiques du chapitre II</b>	78
<b>5. Annexe du chapitre II : Protocoles expérimentaux de synthèse des particules d'or en mode ballon</b>	79

## **Chapitre III : Synthèse des colloïdes d'or de type Turkevich en système microfluidique**

<b>1. Le dispositif microfluidique utilisé pour la synthèse des nanoparticules d'or</b>	81
1.1. Description du montage	81
1.1.1. Caractéristiques techniques du pousse-seringue et des seringues	82
1.1.2. Caractéristiques des capillaires et des connectiques	84
<b>2. Les paramètres clés de la synthèse des nanoparticules en microfluidique</b>	86
2.1. Le débit volumique total (temps de réaction)	86
2.2. Le ratio molaire : Citrate de sodium/ H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub>	94
2.3. La variation de la température de réaction	97
<b>3. Vers une caractérisation <i>in-situ</i> de la formation des nanoparticules d'or en système microfluidique</b>	99
3.1. Description du montage expérimental	100
3.2. Caractérisation du réacteur de synthèse	101
3.3. Etude <i>in-situ</i> de la formation des solutions colloïdales d'or dans le système	103
3.4. Caractérisation des solutions colloïdales d'or obtenues en système microfluidique	106
<b>4. Comparaison entre les synthèses des colloïdes d'or en mode ballon et en système microfluidique</b>	107
<b>5. Conclusion du chapitre III</b>	110
<b>6. Références bibliographiques du chapitre III</b>	111
<b>7. Annexe du chapitre III</b>	113

## **Chapitre IV: Développement des microréacteurs catalytiques**

<b>1. Développement des microréacteurs catalytiques fonctionnalisés par des nanoparticules d'or</b>	115
1.1. Description des différentes stratégies adoptées	115
1.2. Préparation des microréacteurs 2D (Open tubular)	116
1.2.1. Activation de la surface interne du capillaire	116
1.2.2. Injection du réactif d'ancrage	117
1.2.2.1. Description des produits d'ancrage utilisés	117

1.2.2.2.Mode de préparation et injection	118
1.3.Préparation des microréacteurs 3D (Monolithe)	120
1.3.1.Etape de l'activation de la surface interne du capillaire	120
1.3.2.Etape d'injection du monomère et étape de polymérisation	120
1.4.Injection des colloïdes d'or dans les microcapillaires traités	124
1.4.1.Des colloïdes d'or de type Turkevich (préparées en mode ballon)	124
1.4.2.Des colloïdes d'or protégés par PVA ou PVP	127
<b>2. Caractérisation des microréacteurs</b>	130
2.1.Microscopie électronique à balayage (MEB) et EPMA	130
2.2.Quantification de la quantité d'or dans les microréacteurs catalytiques	136
<b>3. Conclusion du chapitre IV</b>	137
<b>4. Références bibliographiques du chapitre IV</b>	139
<b>5. Annexe du chapitre IV</b>	140
<b><u>Chapitre V : Tests catalytiques en microréacteurs</u></b>	
<b>1. Mesure de l'activité catalytique des microréacteurs</b>	144
<b>2. Montages catalytiques et résultats pour l'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	146
2.1.Description du montage catalytique biphasique	146
2.2.Résultats catalytiques des capillaires fonctionnalisés par des particules d'or	150
2.3.Discussions des résultats	156
2.4.Comparaison avec le mode batch	158
<b>3. Vers le développement du montage catalytique par une oxydation par oxygène</b>	163
3.1.Résultats catalytiques obtenus (Oxydation par O <sub>2</sub> )	166
<b>4. Conclusion du chapitre V</b>	166
<b>5. Références bibliographiques du chapitre V</b>	167
<b>6. Annexe du chapitre V</b>	169
<b>Conclusion générale et perspectives de la thèse</b>	170
<b>Résumé de la thèse</b>	174



## **Introduction générale**

## Introduction générale

L'or est un métal connu depuis l'origine des civilisations qui ne s'oxyde ni à l'air ni dans l'eau. Le fait qu'il préserve son éclat lui donne une propriété esthétique par toutes les cultures humaines, ce qui lui confère l'essentiel de sa valeur. Contrairement aux autres métaux, l'or jouissait jusqu'à ces dernières décennies d'une réputation de métal chimiquement peu actif. Du point de vue de la Catalyse, ce métal a longtemps été considéré comme inactif. C'est à la fin des années 1980 que le groupe japonais dirigé par le Pr *Haruta* mis en exergue les propriétés catalytiques spectaculaires, à très basse température ( $-70^{\circ}\text{C}$ ), de l'or sous sa forme divisée. Aucun autre métal n'est décrit comme ayant un tel pouvoir catalytique à si basse température. Depuis cette découverte et quelques applications commerciales, à titre d'exemple des dispositifs de purification de l'air au Japon au début des années 1990, la catalyse par l'or suscite des intérêts croissants à la fois dans le milieu universitaire et industriel. Ainsi, la récente littérature liée à la Catalyse rapporte un grand nombre d'études à la fois sur les méthodes de synthèse de l'or sous forme de nanoparticule (supportées ou non) et sur les réactions chimiques possibles avec cette phase active. Cette mise en avant des qualités de l'or à l'échelle submicronique et les efforts constants des communautés scientifiques à étudier et contrôler la matière sous sa forme la plus divisée possible est à corrélérer avec la miniaturisation des systèmes et procédés.

En effet, depuis la création des transistors à la fin de la deuxième guerre mondiale, l'explosion de l'informatique et de l'électronique embarquée, de nouveaux challenges technologiques sont apparus avec comme principale objectif la fabrication de système ou procédés à l'échelle nano/micrométrique. Ainsi, de nouveaux domaines scientifiques ont vu le jour comme la microfluidique. Celle-ci se définit comme la science et la technologie de systèmes manipulant des fluides et dont au moins l'une des dimensions caractéristiques est de l'ordre du micromètre. Ce domaine de recherche en pleine expansion, qui porte sur l'étude des phénomènes physiques (e.g. évaporation des liquides dans des canaux microfluidiques) et sur la mécanique des fluides dans les canaux micrométriques, contient aussi une dimension applicative. Ainsi en 2001, la *Technology Review* du Massachusetts Institute of Technology (MIT) a mentionné la *Microfluidique* comme l'une des « dix techniques émergentes qui vont changer le monde ».

Pour la Catalyse, il est possible de créer des microréacteurs basés sur des faisceaux de plusieurs centaines de microcanaux permettant de contrôler les systèmes à l'échelle micrométrique et d'atteindre des quantités de production macroscopiques. Le développement de microréacteurs catalytiques s'accélère aujourd'hui malgré les enjeux techniques associés et s'appuie sur un dynamisme fort de l'Europe avec la mise en place de premiers réseaux européens. En France, la maîtrise de la synthèse de nanoparticules d'or de taille et de géométrie contrôlées pour la Catalyse, ainsi que l'introduction de techniques microfluidiques pour contrôler les temps de contacts des différents réactifs sont deux champs disciplinaires actuellement dans une phase de développement rapide. Les technologies de microréacteurs représentent une opportunité offerte à l'industrie chimique de créer une véritable rupture technologique dans le domaine des procédés industriels tout en améliorant différents aspects liés à l'Hygiène-Sécurité-Environnement. C'est dans ce contexte que ce travail de thèse traite l'étude des systèmes microfluidique en catalyse hétérogène. Cette approche vient en rupture de précédents travaux de la littérature où la microfluidique est généralement traitée à travers différents phénomènes physiques tels que les phénomènes de mélange ou d'écoulement dans des canaux micrométriques.

Dans le cadre de la Fédération Chevreul (FR 2698) et avec l'appui du CNRS et de La Région Nord pas de Calais, les équipes de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181) et du laboratoire de Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique (MASP, USR 3290) ont proposé de mettre en commun leurs compétences pour le développement de microsystèmes fluidiques originaux pour d'une part la synthèse de nanoparticules d'or et d'autre part la conception de microréacteurs fonctionnalisés par ces particules d'or en vue d'application dans le domaine de la Catalyse.

Ce manuscrit, qui rapporte ces travaux, se divise en cinq chapitres. Le premier chapitre consiste en une synthèse de la littérature existante sur les différents domaines impliqués dans ce travail afin de disposer d'un état de l'art pour la mise au point de ces microréacteurs catalytiques à base de nanoparticules d'or. Dans le second chapitre sont reportées les synthèses de ces nanoparticules par des techniques classiques de préparation ainsi que leurs caractérisations par des techniques physiques d'analyse. Le dispositif microfluidique permettant la synthèse contrôlée de ces nanoparticules ainsi que leur caractérisation est ensuite détaillé dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre regroupe les protocoles de fabrication des microréacteurs catalytiques et

dans le dernier chapitre sont reportés les résultats d'évaluation de leur performance pour la réaction modèle d'oxydation de l'alcool benzylique.

**Chapitre I : Etat de l’art sur la synthèse,  
la caractérisation des nanoparticules d’or et  
les nouvelles voies de miniaturisation des procédés  
pour la catalyse**

## **1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d’or**

Le premier protocole de synthèse de nanoparticules d’or sous forme colloïdale fut décrit par *Turkevich et al* dans les années 1950 [1, 2]. Dans ce protocole, le citrate de sodium est mélangé au précurseur d’or ( $\text{HAuCl}_4$ ) à  $100^\circ\text{C}$  pour obtenir des particules d’une quinzaine de nanomètres.

Depuis, d’autres voies de synthèse ont été développées afin d’obtenir des nanoparticules d’or avec un contrôle accru en termes de stabilité, taille et de distribution de la taille des particules autour de la moyenne de taille. Pour ce faire, différents réducteurs (e.g. azacryptand) [3, 4] ainsi que des stabilisants PVA (polyvinyl alcohol) [5] ou PVP (Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)) [6] ont été utilisés.

En effet, la synthèse de particules d’or stabilisées par des thiols et réduite par du  $\text{NaBH}_4$  est largement décrite. Le premier protocole de ce type dans un solvant organique (Toluène), est décrit par *Brust et al* [4] en 1994 avec des nanoparticules sous forme colloïdale ayant une gamme de taille comprise entre 1 et 3 nm. D’autres synthèses réalisées également en solvant organique (Toluène) ont été développés en remplaçant les fonctions de protections thiols par des phényles, générant des particules d’or ayant une taille inférieure à 2 nm [7].

D’autres équipes ont développées différentes voies de synthèse non chimique des nanoparticules d’or. Ainsi, les travaux de *Vargas-Hernandez et al* [8] ont démontré qu’il est possible d’obtenir directement des nanoparticules par irradiation du précurseur d’or en micro-ondes (puissance entre 800-1000 W) et avec des durées d’exposition de 30 secondes à 9 minutes. L’inconvénient de ce mode de préparation rapide est son faible contrôle de la dispersion avec des tailles de particules allant de quelques nanomètres à plusieurs microns [8]. En couplant l’irradiation par microonde avec l’introduction d’un stabilisant (1-dodecanethiol) dans le milieu, une amélioration significative de la dispersion de taille est obtenue, démontrant ainsi l’importance de l’introduction des stabilisants lors de la synthèse des nanoparticules d’or [8].

D’autres travaux [9] mentionnent la réduction de l’or ionique ( $\text{Au}^{\text{III}+}$ ) via la photoactivation sous l’effet des rayonnements UV, en utilisant des longueurs d’onde de 365 et 254 nm et en présence d’agent stabilisant (PVA). Les particules obtenues possèdent une taille comprise entre 6 et 15 nm.

Bien qu’un grand nombre de travaux sur les modes de synthèse de nanoparticules d’or ait publié au cours des 50 dernières années. Le mode de préparation de type « Turkevich » est le plus usité [10], à cause de sa simplicité et de sa forte reproductibilité pour obtenir des suspensions colloïdales de nanoparticules d’or.

### **1.1. Synthèse des nanoparticules d’or via le protocole Turkevich**

Ce protocole se base sur l’utilisation du citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) pour ces propriétés réductrices et stabilisantes [1, 2]. Dans un premier temps une partie des molécules présentes dans le milieu réduit l’or ionique ( $\text{Au}^{+3}$ ) en or métallique ( $\text{Au}^0$ ), puis l’autre partie s’adsorbe à la surface des nanoparticules néoformées pour les stabiliser et éviter la création d’agglomérats [1]. Les particules obtenues présentent une taille moyenne de l’ordre de 15 nm [11-13].

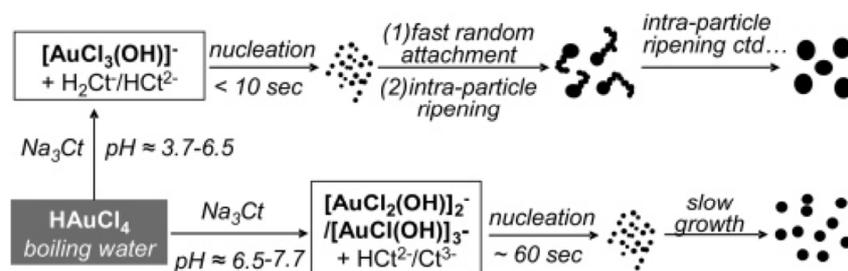
L’avantage de cette voie de synthèse est la présence de diverses conditions expérimentales qui pourront être modifiées et paramétriser afin de moduler les particules en terme de taille et forme avec une dispersion contrôlée [14, 15].

#### **1.1.1. Mécanisme de formation des nanoparticules d’or**

Bien que ce protocole soit largement décrit dans la littérature, peu de publications font état des différentes étapes et mécanismes de formation des particules d’or [16].

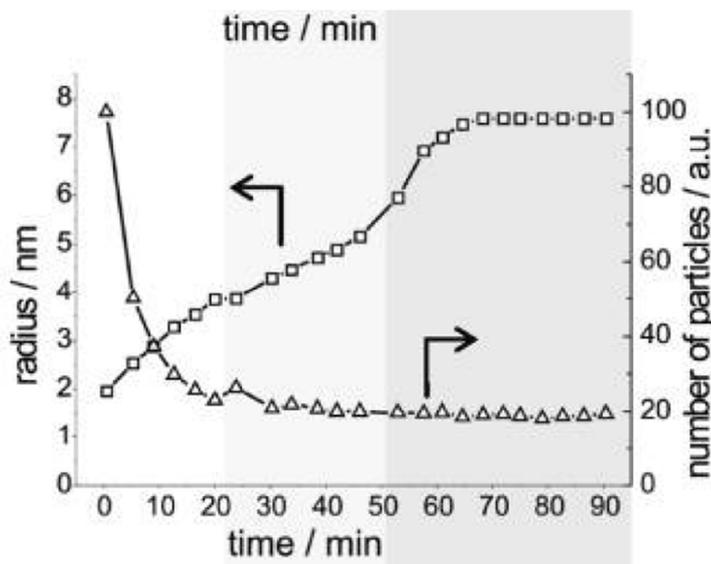
*Kimling et al* [17], ont proposé un mécanisme multi-étapes de réduction, qui consiste d’abord à une réduction rapide des ions  $\text{Au}^{\text{III}+}$  en atomes  $\text{Au}^0$  afin de constituer des clusters suivi par une étape d’assemblage en particules d’or polycristalline.

Dans leurs travaux *Ji et al* [18] montrent l’influence du pH ( $\text{pH} = 6,5-7,7$  ou  $< 6,5$ ) sur la taille des particules finales ainsi que sur le mécanisme de formation des particules. Ils proposent ainsi un mécanisme en trois étapes de formation des nanoparticules d’or, dépendant du pH du milieu réactionnel. Ce mécanisme (**Fig.1**) débute par une étape de nucléation rapide, suivie d’une étape de coalescence des nucléides (ou germination), et finalement par une étape de maturation inter-particulaire (croissance).



**Fig.1** Illustration schématique des deux mécanismes réactionnels possible lors de la synthèse des particules d’or en présence du citrate de sodium [18].

Les travaux de *Polte et al* [16] décrivent le mécanisme de formation des nanoparticules d’or de type Turkevich. Afin d’obtenir leurs conclusions, une étude spectroscopique *in situ* d’absorption X (XANES) couplée avec une étude par microscopie électronique à transmission a été menée (**Fig.2**).

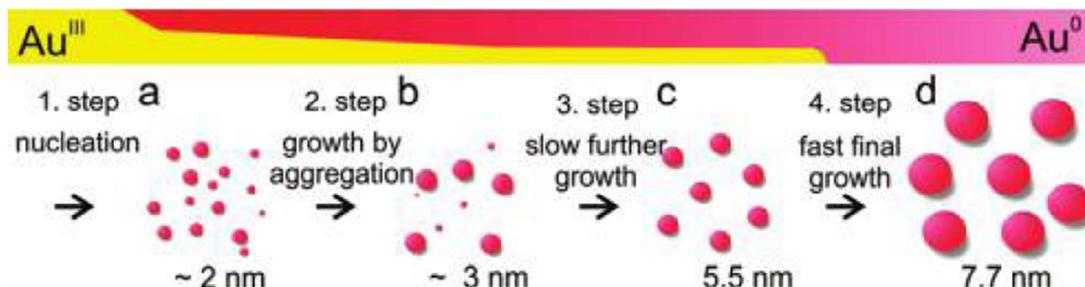


**Fig.2** Schéma décrivant la diminution du nombre des nanoparticules d’or formé lors de la réduction de l’ $Au^{III+}$  en  $Au^0$  sous l’effet du citrate de sodium et en fonction du temps sous une température de  $75^{\circ}C$ . Cette diminution est accompagnée par une augmentation du rayon (radius) des nanoparticules formées pour atteindre une taille moyenne finale de 15 nm [16] (Ces résultats sont obtenus à l’aide des deux techniques MET et XANES).

Ils en ont déduit que la formation des nanoparticules métalliques d’or se fait en trois phases. Dans leurs travaux la température utilisée est de  $85^{\circ}C$ . Ils décrivent une étape de nucléation rapide dans laquelle 20% du précurseur d’or est consommé dans les premières 60 secondes accompagné de la

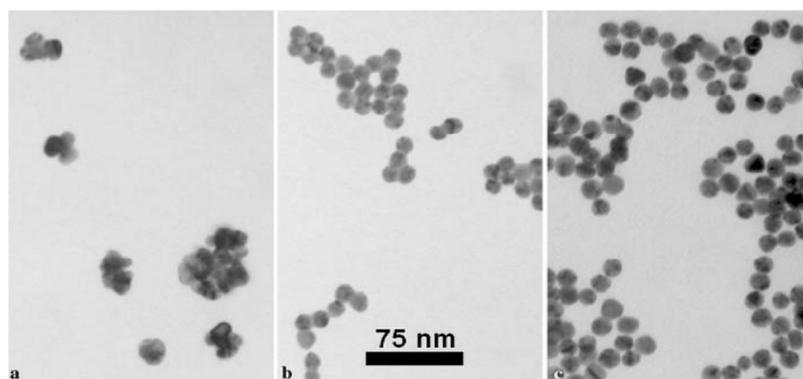
formation de particules d’or polydispersées de 4 nm (dispersion 45%). Ensuite une agglomération de ces particules pendant 20 minutes est observée pour obtenir des nanoparticules d’or de 8 nm avec une dispersion de 20%. Une étape de croissance de 10 minutes des nanoparticules est observée *via* une consommation continue du précurseur d’or pour obtenir des particules de 10 nm et une dispersion de 14%. Dans la troisième et dernière étape, une augmentation de la taille des nanoparticules est observée pour atteindre une taille finale de 15 nm, avec une dispersion de 10%. Durant ces trois phases, la diminution du nombre de particules s’accompagne d’une augmentation de leur volume (**Fig.2 et Fig.3**).

*(En définition, la dispersion est le reflet numérique de la distribution de la taille des particules autour de la moyenne de taille)*



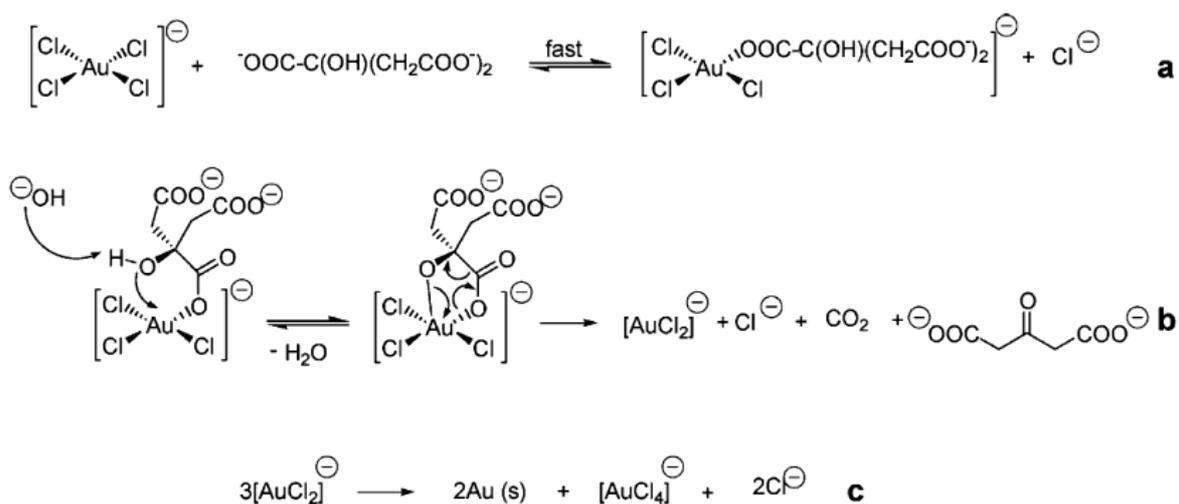
**Fig.3** Illustration qualitative des étapes de formation des nanoparticules d’or [16].

Rodriguez *et al* [19], ont également proposé une explication du phénomène de formation des particules d’or via le citrate de sodium. Cette explication est totalement contradictoire à celle proposé par Polte *et al.* [16]. Ces auteurs proposent que lors du phénomène de nucléation et de formation des nanoparticules d’or, le processus débute par une formation rapide de gros agglomérats de 100 nm, constitués de plusieurs petites particules d’or de taille comprise entre 5 et 10 nm. Au cours du temps, ces agglomérats se dispersent afin d’obtenir des nanoparticules finales d’une taille moyenne de 15 nm. Leur hypothèse est vérifiée par MET dont les clichés sont présentés dans la **Fig.4** [19].



**Fig.4** Clichés MET de la dispersion des agglomérats de nanoparticules d’or en fonction du temps (a) 5 minutes ; (b) 10 minutes ; (c) 12 minutes [37]

Dans leurs travaux, *Ojea-Jiménez et al* [20], décrivent les étapes de la réduction de l’or ionique ( $Au^{III+}$ ) en or métallique ( $Au^0$ ) sous l’effet du citrate de sodium en présence d’une source de chaleur. Selon ces auteurs le précurseur d’or sous forme  $HAuCl_4$  est d’abord réduit en complexe  $AuCl_2^-$  ( $Au^I$ ) en deux étapes (**Fig.5, réactions a et b**). Finalement, les espèces  $Au^I$  obtenues dans l’étape b forment un complexe avec les molécules de dicarboxyacétone présentes déjà dans la solution, ces molécules vont jouer un rôle primordial dans la formation des atomes  $Au^{(0)}$  et donc la formation des nanoparticules [20].



**Fig.5** Mécanisme réactionnelle de la formation des nanoparticules d’or métalliques, réduite sous l’effet du citrate de sodium [20].

En conclusion, différents mécanismes décrivant la synthèse des particules d’or en présence de citrate de sodium sont proposés dans la littérature, mais un mécanisme général ne peut être validé, probablement dû aux différences des conditions expérimentales utilisées dans ces travaux (températures, concentrations...) qui pourraient privilégier un mécanisme plutôt qu’un autre.

### **1.1.2. Effet du rapport « H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>/Citrate de Sodium » dans la synthèse Turkevich**

Un des avantages de la synthèse Turkevich est qu’il ne fait intervenir que deux espèces chimiques réactives : le précurseur d’or (H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>) et le citrate de sodium. Si techniquement le mélange est simple, la chimie qui se déroule à l’intérieur du milieu réactionnel est plus complexe.

En effet, la modification du ratio molaire « H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>/ Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> » est sûrement l’un des paramètres le plus influent sur les caractéristiques en terme de taille et de dispersion des nanoparticules d’or obtenues [11, 21, 22].

L’un des premiers travaux décrivant ce phénomène est celui de *Frens* en 1973 [23]. Dans ces travaux, la quantité de citrate de sodium a été variée en maintenant constante la quantité de précurseur d’or. Ainsi la plus petite taille de particules (16 nm) est obtenue avec un ratio molaire de « H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub> / Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> » de 0,38. L’augmentation du ratio molaire « H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>/ Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> » s’accompagne d’une croissance de taille des particules de 16 à 147 nm,

Dans les travaux de *Chunfang et al* [22], l’évolution de la taille des nanoparticules d’or est étudiée par rapport à la variation de concentration du précurseur d’or. Leurs résultats montrent (**Fig.6**) deux comportements chimiques distincts autour d’une valeur de ratio molaire « H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>/ Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> » de 0,2. Ainsi en augmentant le ratio molaire de 0,05 à 0,2, la taille des nanoparticules diminue de 14 à 11,9 nm. Puis en modifiant le ratio de 0,2 à 0,5, la taille augmente de 11,9 à 18 nm, ce dernier phénomène étant similaire à celui décrit par *Frens* [23].

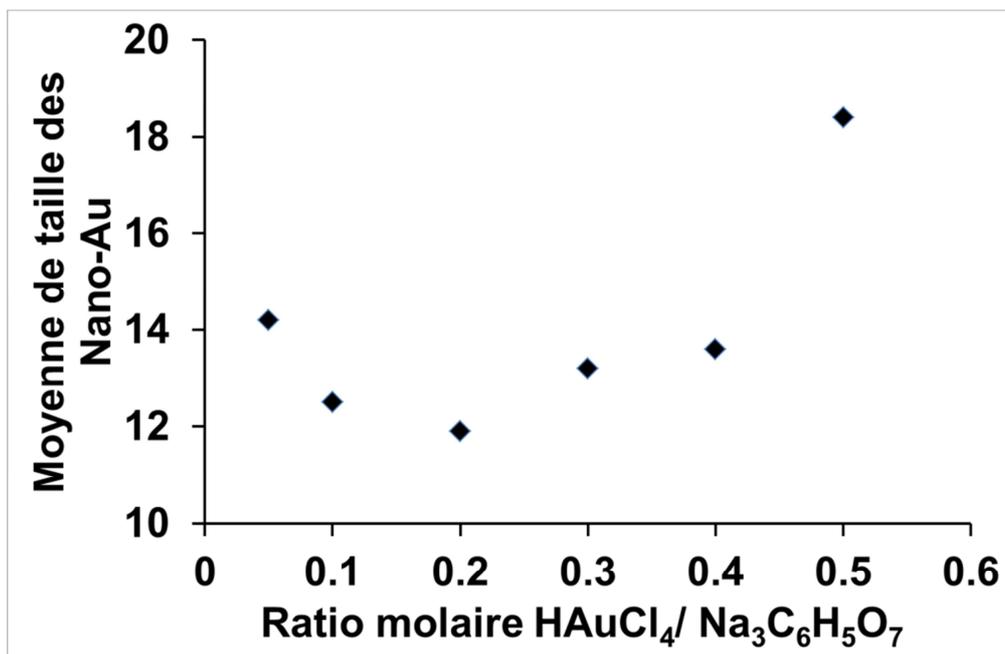


Fig.6 Effet du changement du ratio «  $\text{HAuCl}_4/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  » sur la taille des particules d’or obtenues [22].

Les mêmes conclusions sont tirées des travaux de Muangnapoh et al [21], la taille des nanoparticules d’or est minimale avec un ratio molaire «  $\text{HAuCl}_4/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  » de 0,2 (Fig.7).

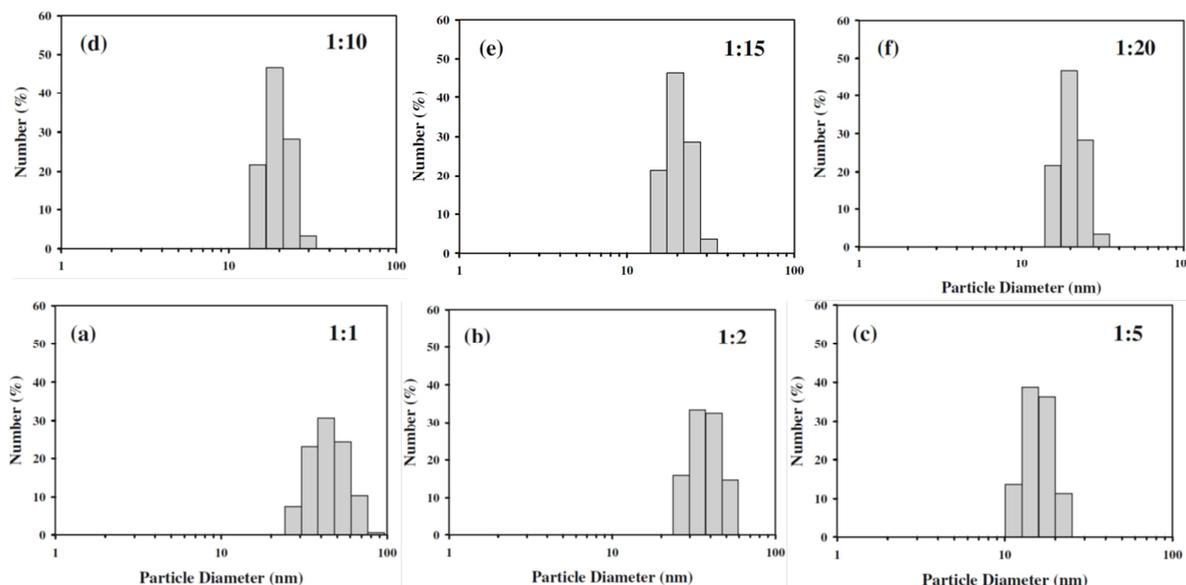
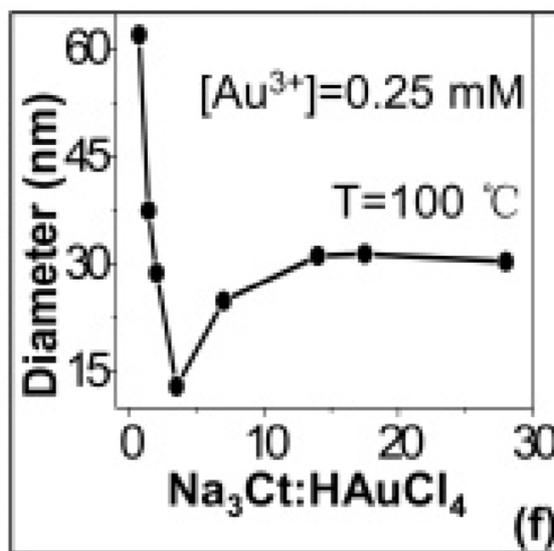


Fig.7 La distribution de taille des nanoparticules d’or, synthétiser en variant le ratio molaire de  $\text{HAuCl}_4/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  [21].

Ils constatent aussi qu’en diminuant le ratio «  $\text{HAuCl}_4 / \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  » en dessous de la valeur de 0,2, la taille des particules ré-augmente. D’après ces auteurs ce phénomène d’agglomération (**Fig.7**) serait favorisé par la neutralisation de la charge de surface des nanoparticules, due à l’adsorption d’une quantité excessive de citrate de sodium dans le milieu sur la surface des particules ce qui a pour effet de diminuer les forces attractives de *Van der Waals*, qui contrôlent la taille des particules [21]. Dans le cas opposé, pour des ratios supérieurs à 0,2, le manque de citrate utilisé dans la solution et donc la quantité adsorbée sur la surface des particules provoque la création d’agglomérats d’or [24].

Les travaux de *Ji et al* [18] confirment de façon indirecte ceux de *Muangnapoh et al* [21] et *Chufang et al* [22]. En effet au cours de leurs expériences, la taille des particules d’or est reliée au ratio molaire «  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 / \text{HAuCl}_4$  » (**Fig.8**) [18]. Ils trouvent qu’il existe un ratio spécifique-optimal de 3.5 pour obtenir des particules d’or de petite taille.

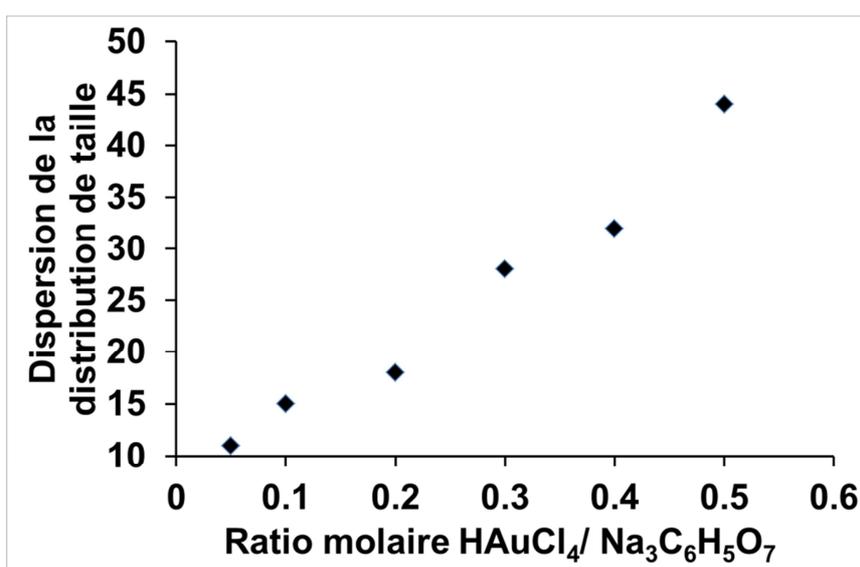


**Fig.8** Effet du changement du ratio «  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 / \text{HAuCl}_4$  » sur la taille des particules d’or obtenues [18].

A titre d’exemple, les travaux de *Sardar et al* [25] proposent l’illustration du phénomène reliant l’agent de stabilisation et la taille moyenne des colloïdes d’or. Ils présentent des particules d’or synthétisées en présence du 1-octadecanethiol (ODT) comme agent de protection. L’excès de l’ODT augmente tant la taille des particules d’or obtenues. Selon ces auteurs, l’augmentation de

l’agent de protection aboutit à une diminution de la cinétique de formation de ces particules ce qui augmente la taille des particules ainsi que la dispersion en taille.

Outre modifier la taille des particules, la variation du ratio «  $\text{HAuCl}_4 / \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  » a une influence sur la distribution en taille des particules d’or (**Fig.9**). En effet, une augmentation du ratio se caractérise par l’augmentation quasi linéaire de la dispersion en taille des particules d’or [22]. Plus précisément, en augmentant le ratio molaire de 0,1 à 0,5 la dispersion de taille évolue de 10% à 50 %.

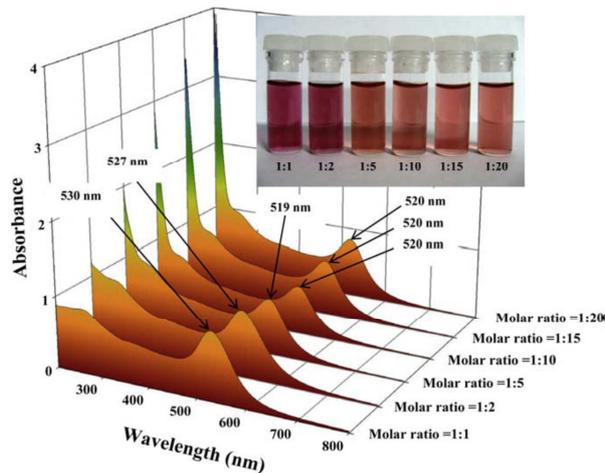


**Fig.9** Effet du ratio «  $\text{HAuCl}_4 / \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  » sur la dispersion de distribution de taille des particules d’or obtenues [22].

## 1.2. Les limites de la caractérisation des particules d’or par spectrométrie UV-Visible

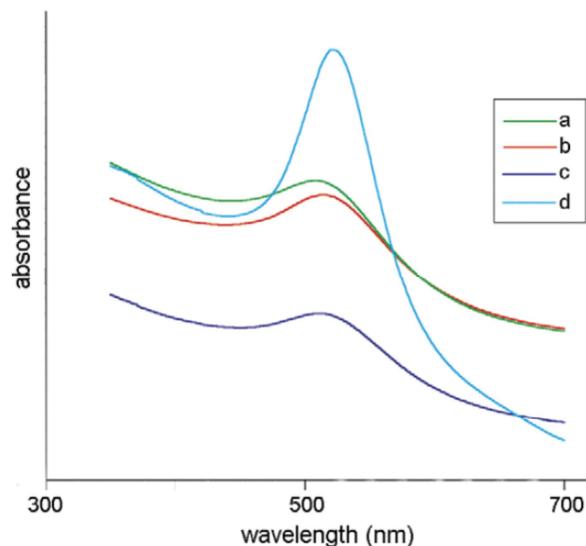
La spectroscopie UV-Vis est largement utilisée comme technique de caractérisation des solutions colloïdales d’or. Cette technique donne une indication qualitative de la présence de l’or à son état particulaire ( $\text{Au}^0$ ) ou ionique ( $\text{Au}^{n+}$ ), mais également une indication de la taille des particules d’or obtenue grâce au déplacement et à la largeur de la bande d’absorption à demi hauteur (*FWHM : Full width at half maximum*) [26].

Dans les travaux de *Muangnapoh et al* [21], un lien étroit est établi entre la variation de taille des particules d’or et la longueur d’onde d’absorption par UV-Visible. Plus les solutions contiennent des particules de grands diamètre plus la bande d’absorption se déplace vers les hautes longueurs d’onde (**Fig.10**).



**Fig.10** Variation de la longueur d’onde d’absorption (dans l’eau), en fonction du ratio ( $\text{HAuCl}_4 / \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) [21]

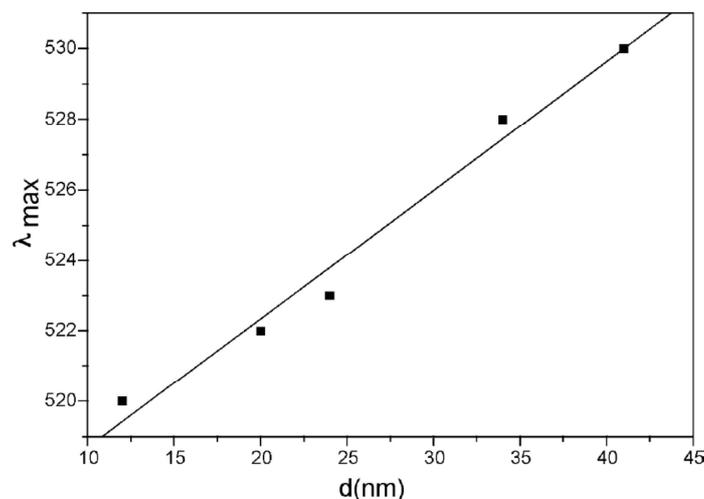
Dans les travaux de *Philip* [26], des particules d’or de différents diamètres sont caractérisées par spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure ci-dessous (**Fig.11**).



**Fig.11** Spectres UV-vis des colloïdes d’or (dans l’eau): (a) 3, (b) 4, (c) 6 et (d) 9 nm [26]

Différents lots de particules d’or ayant des moyennes de taille de 3, 4, 6 et 9 nm (mesurées par la technique DLS) ont été caractérisés en UV-Vis, leurs bandes d’absorptions sont observable à des valeurs respectives de 508, 512, 514, et 520 nm. Cette différence de position est expliquée par la dissimilitude de taille de ces particules [26]. De plus une différence au niveau de la largeur des bandes d’absorption (FWHM) est également observée. Plus le lot contient des nanoparticules de grande taille, plus la bande d’absorption est bien définie avec une faible largeur à mi-hauteur par rapport aux petites particules [26, 27].

Cette variation de la position de la bande d’absorption en fonction de la taille des nanoparticules, est également observée par *You et al.* [28]. Ces auteurs montrent une relation linéaire (**Fig.12**) entre le positionnement de la bande d’absorption et la taille des nanoparticules d’or, en allant d’une position de 520 nm pour des particules de 12 nm vers une position à 530 nm pour celles des 40 nm.



**Fig.12** Relation entre le diamètre des colloïdes d’or (dans l’eau) et la valeur de la bande plasmon [28].

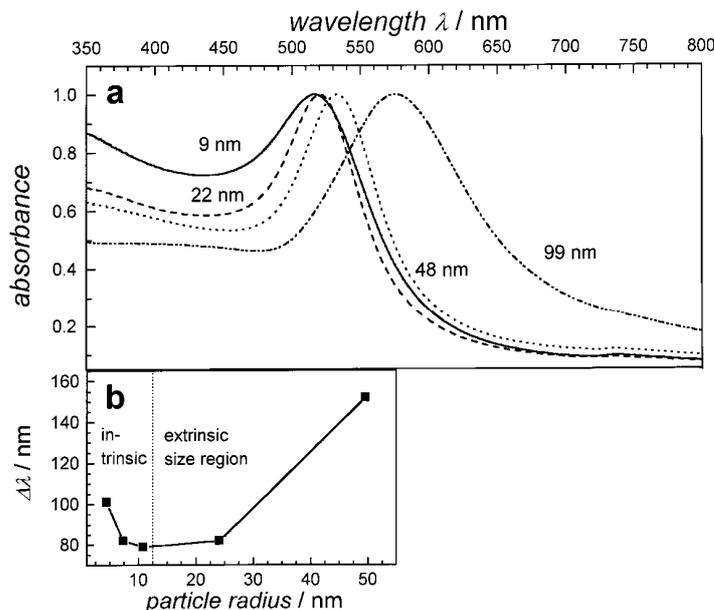
*Kimling et al* [17] démontrent aussi la relation entre la position de la bande d’absorption et la taille des nanoparticules d’or. Néanmoins ces auteurs observent de plus importantes variations pour des nanoparticules de taille supérieures à 20-30 nm. De plus, ces auteurs mentionnent qu’au-dessous d’un diamètre de 20 nm, il n’y a plus de corrélation entre la position de la bande d’adsorption et la taille des particules [17].

La détermination de la taille des nanoparticules d’or par spectroscopie UV-Visible, est également discutée par *Basu et al* [29]. Leurs résultats, reportés **Tableau 1**, confirment ceux de *Kimling et al* [17], il n’y a pas de corrélation importante entre la position de la bande d’absorption et la taille de la particule pour un diamètre inférieur à 20 nm.

No.	Volume de H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> 10 <sup>-2</sup> M (μL)	Volume de citrate (1 wt%) (μL)	Couleur	λ max (nm)	Taille de particule (nm)
A	1250	2000	Rouge foncé	518	8
B	1250	1300	Rouge	520	13
C	1250	1000	Rouge	522	16
D	1250	875	Rouge	526	20
E	1250	625	Rosé-rouge	529	32
F	1250	400	Rosé	534	35

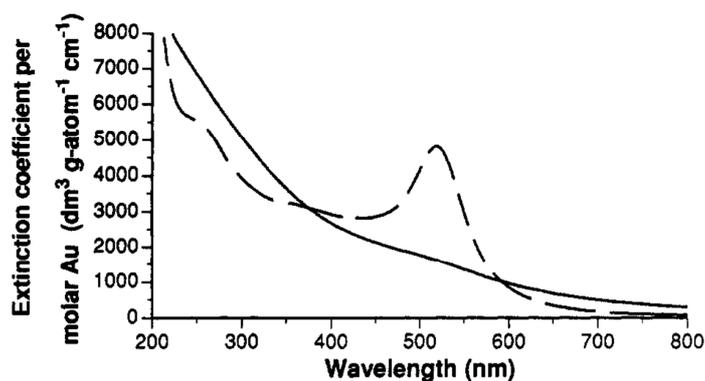
**Tableau 1** Variation de la longueur d’onde d’absorption des nanoparticules d’or (dans l’eau) en fonction de la taille des nanoparticules d’or [29].

Ces dernières observations sont confirmées par les travaux de *Link et El-Sayed* [27], (**Fig.13**). En effet, ils mentionnent que les positions des bandes d’absorption des particules ayant des diamètres inférieurs à 20 nm, ne peuvent être directement corrélés à la taille des particules. Par contre ils stipulent que la largeur à mi-hauteur de la bande d’absorption est reliée à la taille des particules d’or (**Fig.13**). Ils démontrent que la largeur de la bande d’absorption des particules d’or augmente avec la diminution du diamètre des particules pour des diamètres inférieurs à 20 nm (nommé partie intrinsèque). Ce même phénomène est observé pour des diamètres supérieurs à 20 nm (partie extrinsèque), où ils observent un comportement similaire, plus les particules ont un diamètre élevé, plus la largeur de la bande d’absorption augmente également.



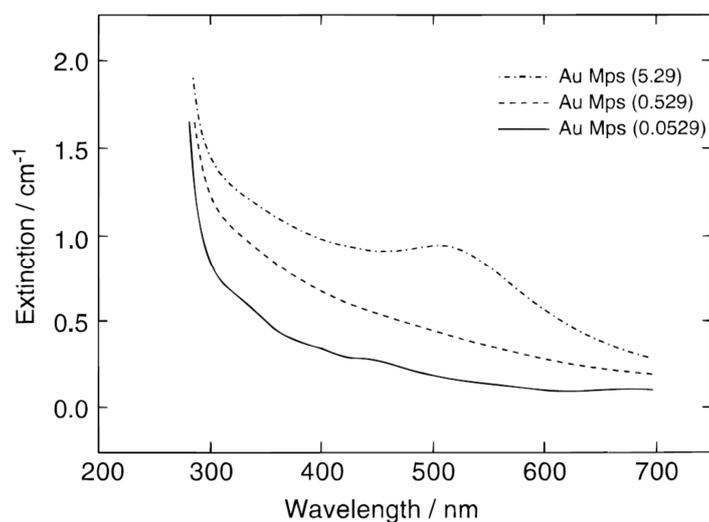
**Fig.13** (a) Les bandes plasmon des colloïdes d’or sphériques de différentes tailles (dans l’eau).  
 (b) La relation entre le déplacement de la bande plasmon et le rayon des particules d’or [27].

Duff *et al* [30] comparent par spectroscopie UV-Visible des particules d’or de type Turkevich ayant une taille de 17 nm à des particules de 1.5 nm obtenue par le protocole de Brust [4]. Les spectres UV/Visible (Fig.14) montrent une bande d’absorption vers 530 nm bien définie dans le cas des type Turkevich (trait discontinu, la bande à 270 nm est caractéristique de l’or ionique  $\text{Au}^{3+}/\text{HauCl}_4$ ). Par contre aucune bande d’absorption n’est observée sur le spectre (trait continu) correspondant aux particules d’or ayant un diamètre de 1,5 nm.



**Fig. 14** Spectres UV-vis des colloïdes de type Turkevich présenté trait continu ainsi que des colloïdes réduites par  $\text{NaBH}_4$  présenté en trait discontinu (dans l’eau) [30].

Des conclusions similaires sont tirées par *Buining et al* [31]. Ainsi dans leurs travaux, ils analysent par spectroscopie UV-visible (**Fig.15**) des particules d’or obtenues par réduction avec  $\text{NaBH}_4$  et stabilisées par du  $\gamma$ -mercaptopropyl-triméthoxysilane (MPS). La taille est modulée par modification de la quantité d’agent stabilisant ajoutée.



**Fig.15** Spectres UV-visibles des nanoparticules d’or ayant différentes moyennes de taille comprise entre 3 et 5 nm pour le « AuMps (5.29) » et inférieure à 2 nm pour le « Au Mps (0.529) » (l’eau est utilisé comme solvant) [31]

Par microscopie électronique à transmission (MET), ils observent des particules de 3 à 5 nm pour l’échantillon « Au Mps – 5.29 » qui est caractérisé par une bande d’absorption UV-visible à 520 nm. Par contre pour les particules d’or « Au Mps – 0.529 », dont la taille déterminé par MET n’excède pas 2 nm, aucune bande d’absorption n’est visible [31].

(La référence « Au Mps – 0.0529 » correspond un complexe « Au- MPS-Chlorure », qui lui aussi ne présente aucune bande d’absorption caractéristique)

L’exposé des résultats précédents montre que l’étude de nanoparticules en solution par spectroscopie UV-visible est représentative des propriétés optiques originales du métal « Au » sous forme nanométrique [32, 33]. Lorsqu’une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d’onde est beaucoup plus grande que la taille des particules :  $\lambda \gg \emptyset$  particules, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ et oscillent collectivement. Lorsque la fréquence de l’onde incidente correspond à la fréquence

propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface. Cette résonance a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l’or, le cuivre et l’argent, d’où la coloration particulière de ces nanoparticules [34].

La fréquence de résonance de plasmon dépend de la nature du métal, de la taille de la particule et de sa forme ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant et des interactions inter-particules [34].

Un autre effet de la diminution de la taille des particules est visualisable sur l’allure de la bande plasmon en spectroscopie UV : c’est la largeur de la bande plasmon à mi-hauteur. En effet, dans la gamme de particule d’or ayant une taille inférieure à 20 nm la largeur de la bande plasmon est inversement proportionnelle au rayon des particules, et donc quand la taille des particules d’or diminuent la largeur de la bande plasmon augmente et devient inobservable [27].

En conclusion, la technique UV-Vis est une technique utile pour nous renseigner sur la taille des nanoparticules d’or obtenues, mais son application reste limitée aux particules dont la moyenne de taille est inférieure à 3 nm.

### **1.3. Les limites pratiques de la microscopie électronique**

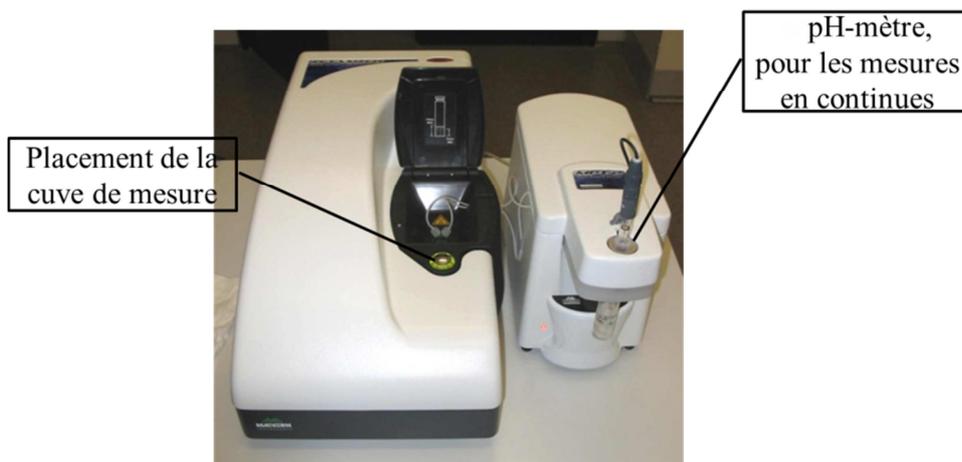
La microscopie électronique est la technique d’excellence pour caractériser la morphologie d’un grand nombre de micro et nano-objet. La MET est utilisée pour son pouvoir de résolution très élevée qui permet l’observation des particules submicroniques.

Cette technique nécessite le plus souvent une étape de préparation qui est relativement longue et pendant laquelle l’échantillon peut évoluer (création d’agrégats de particules par exemple).

Une nouvelle approche pour caractériser les nanoparticules devient de plus en plus routinière dans les laboratoires pour déterminer la taille des particules en suspension. Il s’agit de la technique de la diffusion quasi-élastique de la lumière plus commodément intitulée DLS pour Dynamic Light Scattering.

#### **1.4. Présentation de la technique DLS : Nouvel outil de caractérisation des nanoparticules**

La technique DLS (Dynamic Light Scattering) est une technique de caractérisation relativement récente qui est de plus en plus répandue dans les laboratoires de recherche spécialisés dans les nanotechnologies. Cette technique permet d’accéder à la distribution de taille des nanoparticules en suspension (**Fig.16**).



***Fig.16** Image du Nanosizer utilisée pour mesurer la taille des colloïdes d’or.*

Lors de la mise en œuvre de cette technique, la solution colloïdale est éclairée par un faisceau lumineux monochromatique (LASER). Une partie de cette lumière qui est diffusée par les particules est alors détectée par un photomultiplicateur. Le mouvement brownien au sein de la solution bouleverse constamment les distances entre les particules. Le déplacement des particules engendre alors des fluctuations au niveau des interactions constructives et destructives de la lumière diffusée. Le traitement de ces fluctuations par un corrélateur numérique permet d’obtenir une fonction d’autocorrélation du signal qui représente la probabilité pour une particule de se trouver à un instant «  $t + dt$  » au même point de l’espace qu’à l’instant «  $t$  ». Plus une particule est petite, plus cette probabilité est faible. Inversement, la probabilité augmente avec la taille des particules (**Fig.17**).

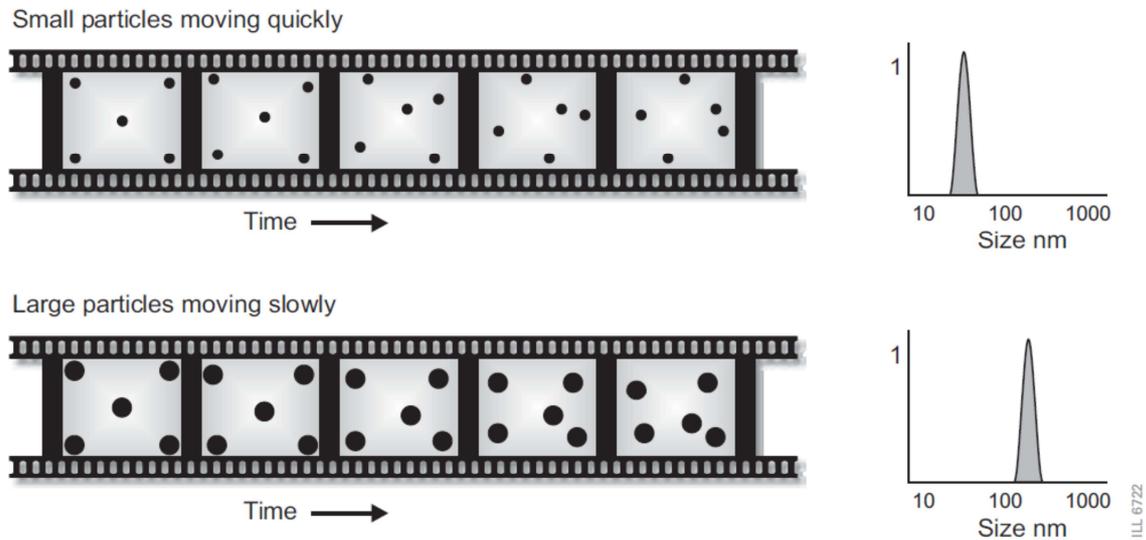


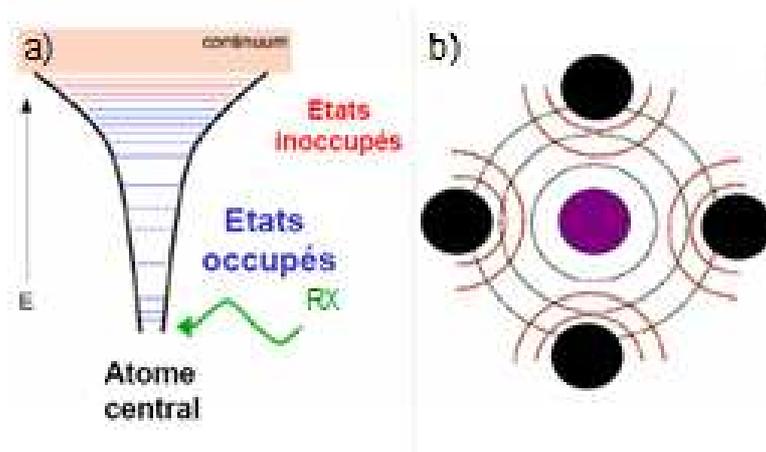
Fig.17 Schéma illustratif de la technique DLS pour déterminer la taille des colloïdes [35].

### 1.5. La technique SAX outil d’excellence pour la caractérisation des nanoparticules

La technique SAX est une méthode de caractérisation parfaitement adaptée pour la caractérisation des matériaux submicroniques ayant une échelle inférieure à 100 nm. Cette technique permet également une caractérisation in-situ qualitative aussi que quantitative du phénomène de formation des matériaux submicroniques.

Le SAX (Spectroscopie d’Adsorption X) est une technique spectroscopique spécifique d’un élément chimique donné, appelé atome absorbeur. Cette spectroscopie est basée sur l’effet photoélectrique et correspond à l’excitation des électrons des niveaux de cœur (K, L ou M) par absorption de photons d’énergie  $h\nu$  (Fig.18.a), ce qui génère des photoélectrons.

Ces derniers sont diffusés par les atomes voisins avant de revenir à l’atome absorbeur (Fig.18.b). Il y a alors interférence entre l’onde sortante et l’onde rétrodiffusée, ce qui est à l’origine des oscillations EXAFS sur le spectre d’absorption.



**Fig. 18 :** *a) Représentation schématique de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome absorbant dans un état au-dessus du niveau de Fermi par effet photoélectrique. b) L'onde associée au photoélectron se propage (bleu) puis elle est rétrodiffusée par les atomes voisins de l'atome absorbant ce qui produit des interférences entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée [36].*

Le spectre SAX est obtenu en mesurant le coefficient d'absorption des rayons X en fonction de l'énergie des photons X incidents (E). Ce coefficient d'absorption peut être mesuré de manière directe (en transmission) ou indirecte (fluorescence) (**Fig. 19**).

En mode transmission, le coefficient d'absorption se calcule (**Equation 1**) en utilisant la loi de Beer-Lambert ( $I_0$  et  $I_t$  sont respectivement l'intensité du faisceau incident et du faisceau transmis)

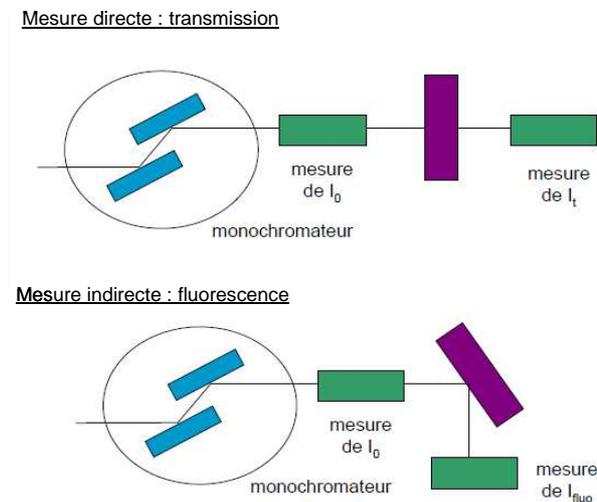
$$\text{Équation 1 : } \mu(E) = \ln \frac{I_0}{I_t}$$

Pour des échantillons faiblement concentrés on préfère utiliser un second mode de détection : la fluorescence X.

Ce mode de détection consiste à compter le nombre de photons résultants de la désexcitation radiative de l'atome de cœur ionisé par effet photoélectrique.

Ce phénomène est directement proportionnel (**Equation 2**) au signal d'absorption et le coefficient d'absorption est alors égal au rapport de  $I_{\text{fluo}}$  (intensité de la fluorescence) par  $I_0$  :

Équation 2: 
$$\mu(E) = \frac{I_{\text{fluo}}}{I_0}$$

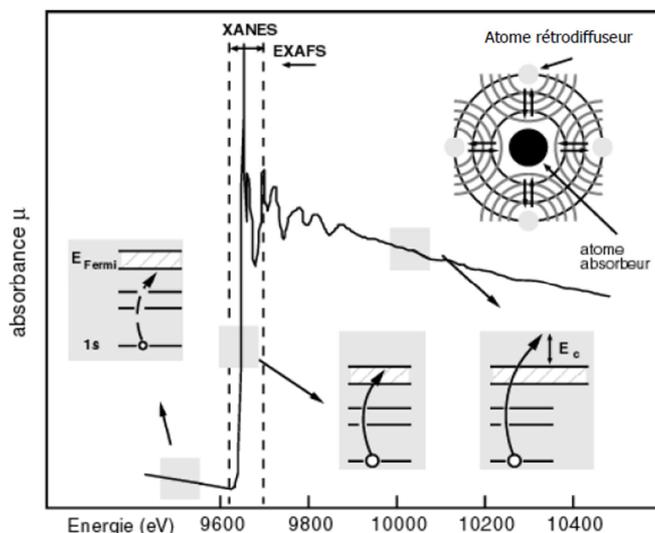


**Fig. 19** Mesure du coefficient d’absorption en spectroscopie d’absorption X par transmission et par fluorescence [37].

### 1.5.1. Processus physiques et allure du spectre SAX

La **Fig.20** montre que pour un spectre SAX trois régions peuvent être distinguées : La région préseuil, la région XANES et la région EXAFS. Ces différentes régions reflètent les différents processus physiques se produisant lors de l’excitation des électrons de cœur de l’atome absorbeur.

Dans cette description on parlera uniquement des régions préseuil et XANES sans parler de la région EXAFS voir que dans nos mesures expérimentales cette zone n’est pas pris en considération, et on s’est limité sur la région XANES.



**Fig.20** Différentes régions d’un spectre EXAFS avec les processus électroniques associés. Exemple du spectre du Zn au seuil [36].

### 1.5.2. Région du préseuil et du XANES (X-Ray absorption Near Edge Structure)

La première région correspond à la zone du préseuil située à une énergie inférieure de 20 eV à l’énergie du seuil ( $E_0$ ). Dans cette zone, l’énergie des photons incidents est insuffisante pour permettre l’excitation des électrons de cœur de l’atome absorbeur. Le coefficient d’absorption mesuré est dû à d’autres couches électroniques de l’atome absorbeur ou aux autres éléments de l’échantillon. Cette zone ne renferme aucune information structurale mais elle est utilisée pour l’extraction des oscillations EXAFS au cours de la normalisation des données.

La seconde région centrée sur le seuil d’absorption et comprise dans l’intervalle [ $E_0 - 20$  eV ;  $E_0 + 100$ eV] est dénommée **XANES** (**X-Ray Absorption Near Edge Structure**). Elle est caractérisée par une augmentation brutale du coefficient d’absorption au seuil d’absorption d’énergie  $E_0$  (**Fig.20**).

En dessous du seuil d’absorption, l’énergie des photons incidents augmente et les électrons de cœur sont éjectés vers des états vides situés juste au-dessous du niveau de Fermi (les premiers niveaux non liants ou faiblement antiliants). Cette transition obéit aux règles de sélection de transitions dipolaires ( $\Delta J = 0, \Delta l = \pm 1$ ). Ainsi pour un seuil K (éjection d’un électron 1s) le niveau d’arrivé sera constitué par des orbitales atomiques de type p.

Lorsque l'énergie des photons incidents dépasse  $E_0$  l'électron de cœur devient un photo-électron. Ce dernier possède une faible énergie cinétique  $E_c$  (donc un libre parcours moyen élevé). Il peut alors être rétrodiffusé par des atomes localisés à très grande distance mais surtout il sera diffusé plusieurs fois par les proches voisins de l'atome adsorbeur. Cette région nous renseigne sur la structure et la symétrie du site de l'atome adsorbeur.

## **2. Introduction à la miniaturisation (Généralités)**

Le début des années 2000, est marqué par le développement des systèmes miniaturisés. Ces microsystèmes sont par définition, des systèmes ayant au moins une dimension micrométrique inférieure à l'échelle du millimètre. Les débuts de cette technologie étaient ciblés sur la création de nouveaux instruments dans le domaine de la microélectronique en développant des capteurs, des actionneurs ainsi que d'autres composants liés à ce domaine. Dernièrement, cette technologie de miniaturisation a été stimulée par le développement de microréacteurs ou microcanaux dans le domaine du génie de procédés et de l'industrie chimique [38].

On désigne comme microsystème fluide un microsystème utilisant ou véhiculant des fluides liquides, gazeux, mono ou polyphasiques. Ces microsystèmes connaissent un essor considérable depuis quelques années car ils permettent l'accès à de nouvelles applications où la miniaturisation des systèmes est un facteur primordial.

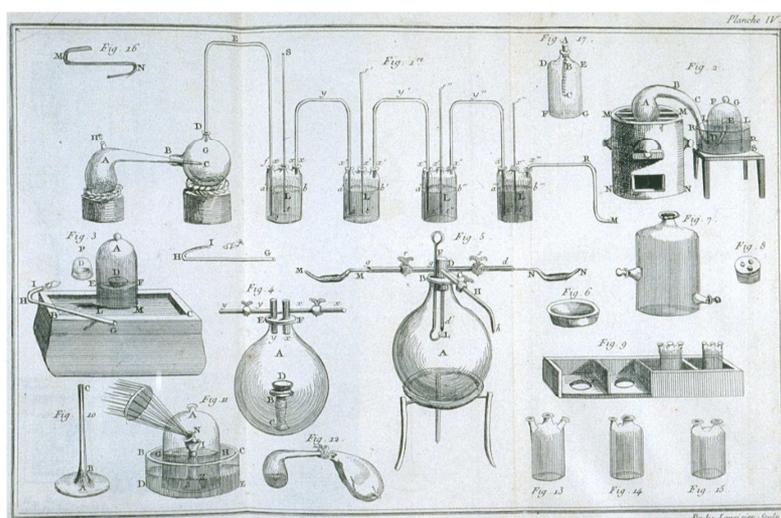
De plus, grâce aux techniques de gravure sur silicium, développées dans les années 1980 pour la microélectronique, les coûts de production de tels systèmes ont diminué par rapport aux procédés classiques. Cette technique permet la réalisation simultanée d'un grand nombre de microsystèmes identiques, sur le même support de silicium. Ce facteur est déterminant dans les applications industrielles nécessitant des fabrications en série.

L'architecture des systèmes industriels chimiques est en général très normalisée. De telles infrastructures contiennent des réacteurs, des séparateurs, des échangeurs, des mélangeurs et de multiples systèmes de contrôle et de régulation. Cependant, l'utilisation d'un procédé reste rigide, fixe (non-mobile), et nécessite des normes de sécurité accrues. Une solution serait de remplacer ces grosses unités d'exploitation par des microstructures efficaces, sécurisée et ayant une mobilité facile.

Aujourd’hui, les microréacteurs sont conçus pour des systèmes à écoulement continu avec des tailles de canaux s’étalant de 10 à 500  $\mu\text{m}$  et sont capables d’introduire de nouvelles applications et dans différents domaines tels que la chimie grâce à leur petite taille, véhiculant ainsi de petites quantités de liquide.

### 3. L’intérêt de la miniaturisation des procédés

Depuis plusieurs centaines d’années, les chimistes utilisent des équipements standards pour leurs synthèses. Les verreries qui ont servies à Wöhler [39] (1800-1882, considéré comme le pionnier de la chimie organique) pour synthétiser l’urée (Fig.21), n’ont pas évolué de façon significatives par rapport à celles utilisées par le groupe de Woodward [40] qui dans les années 1970 a synthétisé la vitamine B<sub>12</sub>, ou même des verreries utilisées aujourd’hui quel que soit dans le domaine de : chimie fine, pharmaceutique ou autres [41].



**Fig.21** Verreries du 19<sup>ème</sup> siècle destinées à la synthèse chimique

De même les synthèses chimiques conventionnelles, ont toujours un succès importants dans le domaine de la Recherche et la Production Chimique, mais elles peuvent poser un problème important : elles sont peu économes en matière et/ou coût et dans certains cas dangereuses. Cela pose un problème dans nos temps où les matières premières deviennent de plus en plus rares et chères. C’est pour cela, que certains nouveaux modes de synthèse et préparation par des procédés miniaturisés émergent [42].

Ainsi l’intérêt des dimensions des capillaires utilisés lors des synthèses en système microfluidique, offrent divers avantages, ce qui aura un effet positif sur les rendements et la sélectivité de certaines réactions chimiques par rapport aux voies classiques utilisées depuis diverses années, accompagnés d’une plus grande sécurisation [43].

### **3.1. Comparaison entre l’agitation mécanique classique et en milieu microfluidique**

Afin d’exécuter des réactions chimiques à haut rendement et sélectivité, le transfert de chaleur doit être soigneusement contrôlé, c’est pour cela qu’une agitation mécanique est nécessaire pour les réactions chimiques en réacteur batch classique (ballon de synthèse en verre).

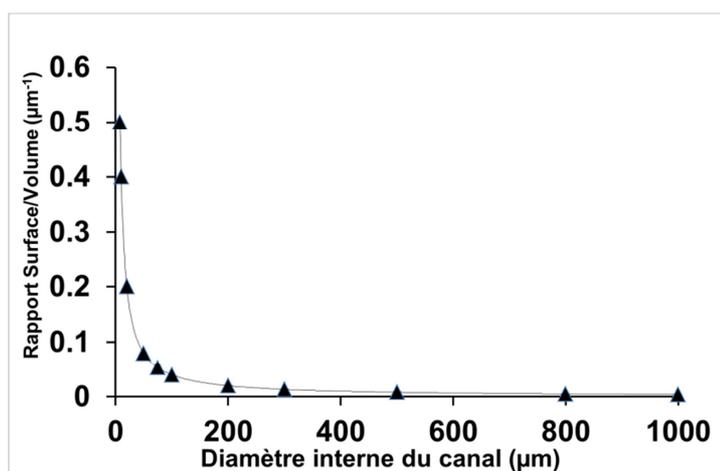
Néanmoins une agitation mécanique peut entraîner une turbulence ainsi qu’un phénomène de mélange aléatoire, causant une mauvaise ou même au final une absence d’homogénéité dans le milieu réactionnel ou dans certaines zones du milieu réactionnel [44, 45]. En effet, différentes études ont montré qu’un léger changement dans la géométrie de la verrerie utilisée (le milieu réactionnel) ou des conditions d’agitation (vitesse, nombre de tours par minutes ou la forme du barreau d’agitation utilisé) peut influencer considérablement sur l’effet de l’agitation ainsi que son efficacité. Cette inhomogénéité au niveau de l’agitation peut causer des zones inertes non agitées qui peuvent durer jusqu’à plusieurs heures [46].

Une mauvaise agitation, qui se traduit par un mauvais transfert de chaleur ainsi qu’une inhomogénéité de répartition de chaleur, a pour conséquence une faible reproductibilité des réactions chimiques ainsi que des faibles rendements [47, 48].

Dans les travaux de *Suga et al* [47], la réaction de *Friedel-Crafts* est effectuée dans un ballon de synthèse classique, ainsi que dans un capillaire ayant un diamètre interne de 25  $\mu\text{m}$ . Les résultats montrent des rendements de 70% en ballon contre 95% dans le cas du capillaire [47].

Les microréacteurs à écoulement continu permettent un mélange rapide et homogène grâce à leurs petites dimensions. Ces microréacteurs peuvent réaliser un mélange complet en quelques microsecondes, comparé à plusieurs secondes voire même minutes dans le cas des réacteurs de diamètre supérieur 500  $\mu\text{m}$  et verreries classiques [49]. A titre d’exemple, les dimensions réduites des microréacteurs permettent de créer un mélange rapide diffusionnel après un court délai de 100  $\mu\text{s}$  [50].

Un tel mélange se produit grâce au ratio « surface/volume » qui est de  $300\text{ cm}^{-1}$  dans le cas des microréacteurs, comparé aux verreries et réacteurs classiques qui présentent des ratios compris entre 1 et  $4\text{ cm}^{-1}$  (**Fig.22**). Ces valeurs du ratio surface-volume influencent également sur le transfert de chaleur dans le milieu réactionnel [51, 52].

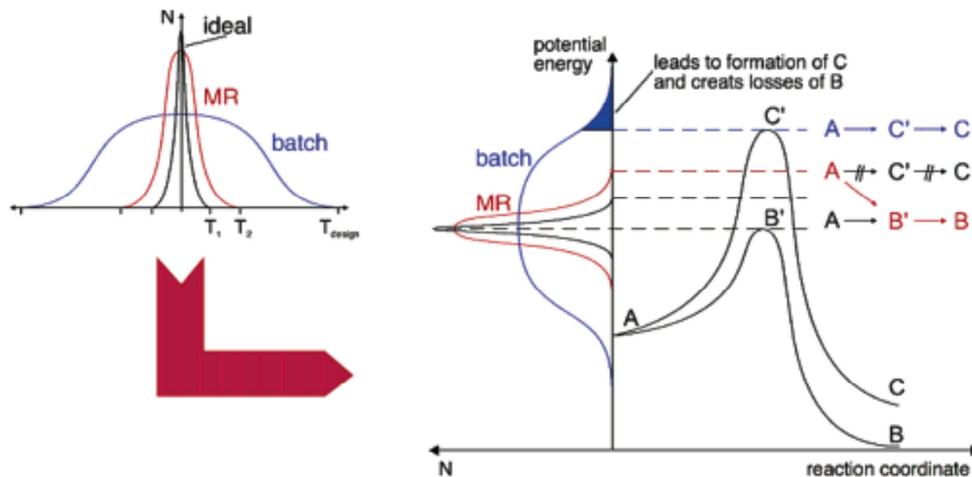


*Fig.22 Evolution du rapport surface/volume en fonction des dimensions des canaux*

### 3.2. Contrôle de chaleur : vitesse de chauffage et de refroidissement

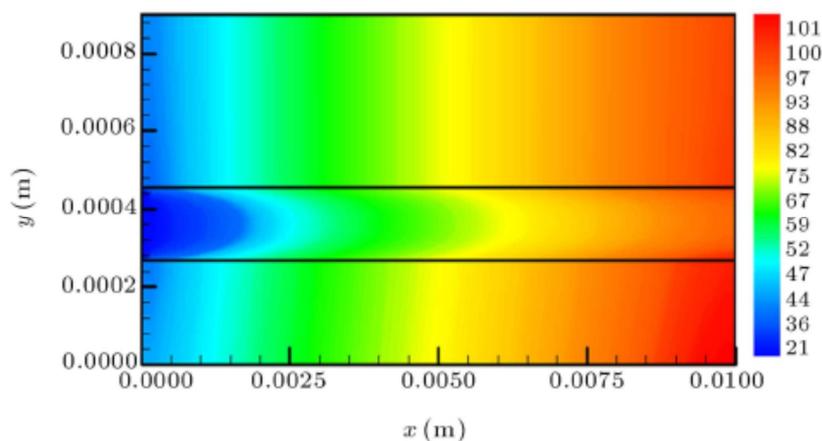
La vitesse de chauffage et de refroidissement d'une réaction chimique est une condition importante qui, si elle n'est pas contrôlée, peut conduire : soit à des réactions très lentes si cette réaction a besoin de chaleur, ou au contraire des réactions explosives si ces réactions ont besoin d'un refroidissement immédiat après des étapes de chauffage massives [53].

La **Fig.23** montre une comparaison entre la distribution de température en ballon de synthèse classique et dans un microréacteur. A gauche (**Fig.23**), on trouve que dans un ballon la distribution de chaleur est large, ce qui veut dire que les températures désirées ne sont pas atteintes avec une grande précision, comparé à une distribution de chaleur idéale et mieux ciblée dans le cas des microréacteurs. Cette large distribution de chaleur (dans le cas des réacteurs ou verreries classiques) peut conduire à des réactions chimiques secondaires indésirables (**Fig.23 à droite**), par contre la distribution de température étroite dans le cas d'un microréacteur limite les réactions « indésirables ». Cette augmentation et diminution rapide de la quantité de chaleur dans le cas d'un microréacteur est toujours dû au ratio « surface/volume » [54].



**Fig.23** A gauche, une comparaison entre les différents types de distribution de température : Une distribution de température idéale en noir, dans un microréacteur en rouge et en bleu la distribution dans les verreries ou réacteurs classiques. A droite, la large distribution de température en réacteur classique (bleue foncée) permet une production de produit indésirable « C », par contre la distribution de température étroite en microréacteur limite la réaction afin d’obtenir le produit cible « B » [54].

Le coefficient de transfert de chaleur au sein des microcanaux est élevé et se traduit physiquement par un transfert de chaleur extrêmement rapide. La représentation graphique de la distribution locale de température au sein des microcanaux (**Fig.24**) permet d’apprécier ce type d’échange de chaleur rapide [55].



**Fig.24** Distribution locale de température dans le plan x/y dans le cas d’un capillaire cylindrique ayant un diamètre interne de 190  $\mu\text{m}$  (un diamètre similaire à celui utilisé dans la partie expérimentale) [55].

Un passage de 20 à 300°C pour un liquide dans un capillaire de diamètre interne de 200 µm peut s’achever en 0,5 sec. (En se servant d’un débit volumique de 30 µl/min) ce qui est très court par rapport au même phénomène dans les systèmes de synthèse classiques [56].

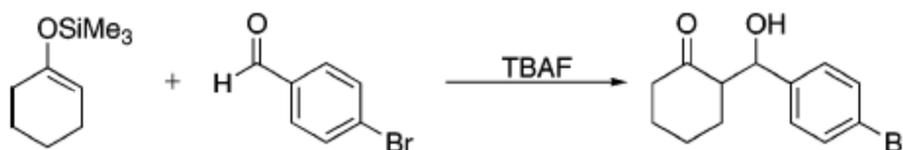
Cette caractéristique s’avère particulièrement intéressante en chimie pour le contrôle de réactions très exothermiques en condition isothermales. Par opposition avec les réacteurs classiques cette approche permet d’éviter la formation de points chaud au sein du mélange réactionnel en assurant une homogénéité de répartition de chaleur en flux laminaire et ainsi d’éviter l’apparition de réactions parasites et améliorer la sélectivité chimique [54].

### 3.3. Augmentation du rendement et de la sélectivité des réactions organiques en passant par le domaine microfluidique

Grâce au transfert de chaleur rapide ainsi que le mélange proche du parfait dans le cas d’un microréacteur, les réactions chimiques peuvent se faire en une vitesse plus importante et dans des durées plus courtes qu’en réaction par voie classique. Ce phénomène est accompagné par une augmentation des rendements ainsi qu’une sélectivité plus importante [57].

Dans certaines réactions en chimie organique la différence de temps de réaction peut avoir des conséquences importantes, c’est ce que le groupe de *Haswell* a démontré [53].

En effet, pour accomplir la réaction entre l’aldéhyde et le silyl éther en présence du tétrabutyl ammonium fluoride (*TBAF*) (**Réaction 2**) une durée longue de 24 heures est demandée lors de l’utilisation des voies de synthèses classiques, par contre en microréacteur cette réaction est achevée dans 20 minutes [53].



**Réaction 2** La réaction d’Aldol, pour obtenir une conversion totale 24 heures sont nécessaires en mode ballon, par contre en microréacteur 20 minutes sont suffisantes [53]

Cette diminution du temps de réaction est accompagnée par une augmentation du rendement ainsi que de la sélectivité, qui provienne du meilleur contrôle de la température ainsi que le meilleur mélange comparé aux conditions et contrôles thermiques de cette réaction en ballon de synthèse classique [58-60].

### **3.4. Une sécurité accrue des microsystèmes**

Les propriétés uniques du transfert de chaleur en microcapillaire permettent aux réactions, qu’elles soient mieux contrôlées par rapport aux voies traditionnelles. Certains effets négatifs des réactions chimiques exothermiques peuvent être minimisés, afin d’obtenir des procédés plus sécurisés et plus efficaces [61].

En même temps, les petits volumes utilisés associés à la rapidité des réactions en microcapillaires, permettent aux systèmes microfluidiques d’être un choix parfait pour les réactions chimiques dangereuses [53] : mentionnons la réaction de « Fluoration » qui nécessite l’ajout du  $F_2$  pour produire le HF. Les voies microfluidiques sont parfaitement adaptées à cette réaction à haute toxicité [62].

Dans cette réaction les liquides circulent dans des microréacteurs fabriqués en nickel (Diamètre interne de 500  $\mu\text{m}$ ) à l’aide d’un pousse-seringue, et le  $F_2$  est envoyé à l’aide d’un courant de  $N_2$ . L’avantage par ce passage en système microfluidique est la diminution des temps de résidence utilisés, ainsi que la diminution des volumes de ces produits dangereux et à haute toxicité, ce qui rend ce mode de synthèse plus sécurisée [53].

### **3.5. Les limites de la miniaturisation**

Les microréacteurs chimiques sont souvent limités par les lois physiques de l’hydrodynamique. La réduction des dimensions caractéristiques entraîne inévitablement une augmentation importante des pertes de charges causées par le frottement intérieur qui se produit surtout avec les liquides, et exercées sur les pompes ou pousse seringues utilisées pour véhiculer ces liquides. Les conséquences physiques des écoulements microfluidiques sur la perte de charge sont parmi les plus importantes. En effet, plus le diamètre de la conduite est petit et plus la perte de charge est importante. Néanmoins pour des échelles supérieures à 200  $\mu\text{m}$ , la perte de charge est quasiment négligeable même à des hauts débits volumiques [38].

Il existe donc des dimensions critiques pour que ces pertes de charge soient acceptables, ainsi que des débits volumiques qu’il faut éviter d’atteindre, afin de ne pas exercer des forces trop élevées sur les pousses seringues utilisés ou même les systèmes microfluidiques utilisés [38].

La miniaturisation se heurte également aux problèmes liés à l’étanchéité du microsystème, si les dimensions des microcanaux sont trop petites, il sera d’autant plus difficile de les lier entre eux, dans ce cas on se heurte aux limites techniques [38].

Pour une utilisation continue des microréacteurs, adaptée à la production industrielle, le passage des réactifs organiques et la formation de résidus chimiques d’une réaction entraînera une contamination progressive des microcanaux. Ils auront donc une durée de fonctionnement limitée qui peut varier selon les produits utilisés, il sera nécessaire alors d’instaurer un cycle de remplacement des microréacteurs [38].

### **3.5.1. La perte de charge**

Les pertes de charges sont causées par le frottement intérieur qui se produit dans les liquides. Il se rencontre dans les conduites lisses aussi bien que dans les conduites rugueuses entre deux points séparés par une longueur  $L$ , dans une conduite cylindrique de diamètre  $d$  apparaît une perte de pression  $\Delta P$  exprimée sous la forme suivante :

$$\Delta P = \lambda \times \frac{\rho \times v_m^2}{2} \times \frac{L}{d}$$

Avec :

$\rho$  = masse volumique du fluide,  $v_m$  = vitesse moyenne,  $d$  = diamètre de la conduite

$L$  : Longueur de la conduite ;  $\Delta P$  : Perte de charge (Pa)

$\lambda$  : Coefficient de perte de charge linéaire. En régime laminaire :  $\lambda = \frac{64}{Re}$

Les conséquences physiques des écoulements microfluidiques sur la perte de charge sont parmi les plus importantes. La **Fig.25** représente l’évolution de la perte de charge en fonction du débit volumique au sein d’un microcanal cylindrique de diamètre interne variable et d’une longueur fixée de 1 mètre. On y constate que pour un diamètre interne inférieur à 75  $\mu\text{m}$ , l’augmentation

de la perte de charge devient excessive et limite ainsi l’utilisation des débits volumiques même très faible de l’ordre de quelques nanolitres par minute.

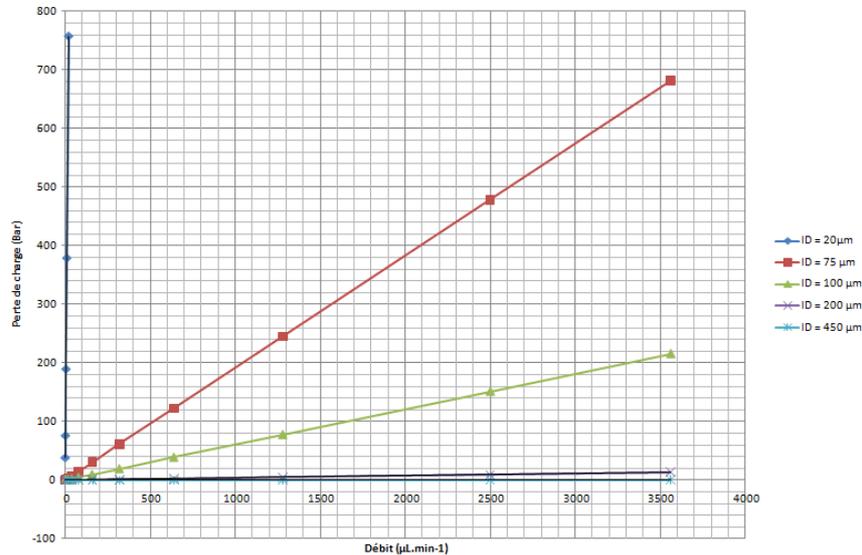


Fig.25 Evolution de la perte de charge pour l’eau en fonction du débit et du diamètre interne d’un microcanal cylindrique de longueur 1 mètre.

### 3.5.2. Nature du régime fluide

L’un des paramètres clef pour la compréhension des systèmes microfluidiques est le nombre sans dimension de Reynolds. Ce nombre caractérise l’écoulement en comparant les effets d’inertie aux effets visqueux :

$$Re = \frac{\rho \times v_m \times d}{\eta}$$

Avec :

$\rho$  = masse volumique du fluide,  $v_m$  = vitesse moyenne,  $d$  = diamètre de la conduite

$\eta$  = viscosité dynamique du fluide,  $\nu$  = viscosité cinématique

Compte tenu des faibles diamètres des microcanaux, les effets de paroi deviennent très importants ainsi que les forces associées aux fluides utilisés. Ces valeurs traduisent des forces visqueuses très supérieures aux forces d’inertie et ainsi l’application d’un régime laminaire ( $Re < 2000$ ) sur toute la longueur du dispositif microfluidique.

Dans nos travaux, les nombres de Reynolds calculés sont très faible ( $10^{-6} < Re < 250$ ) à cause des débits relativement faibles ( $< 80 \mu\text{lmin}$ ) ainsi que le diamètre des capillaires utilisés ( $200 \mu\text{m}$ ).

#### **4. Synthèse des nanoparticules en microfluidique**

Les nanoparticules sont synthétisées en laboratoire majoritairement en mode batch (ballon de synthèse classique) et en petites quantités, ce qui est convenable pour la recherche et pour l’étude de leurs propriétés physico-chimiques.

Cependant, la synthèse en ballon classique de ces nanomatériaux, souffre d’une mauvaise reproductibilité, contrôle de taille et distribution de taille entre les différentes synthèses faites [63]. Ainsi le passage en domaine microfluidique est un choix optimal pour diminuer la polydispersion des nanoparticules et pour obtenir des particules plus homogène en taille et en bonne reproductibilité [64].

Ce résultat est dû au phénomène de mélangeage homogène des solutions en microcapillaire, comparé à un mélange hétérogène en batch [63]. Ce phénomène est accompagné par un meilleur contrôle de température et du transport de chaleur, ce qui résulte en un meilleur contrôle des différentes étapes de la synthèse des nanoparticules (*nucléation, maturation et croissance*) [64].

##### **4.1. Effet du débit volumique total sur la taille des nanoparticules obtenues**

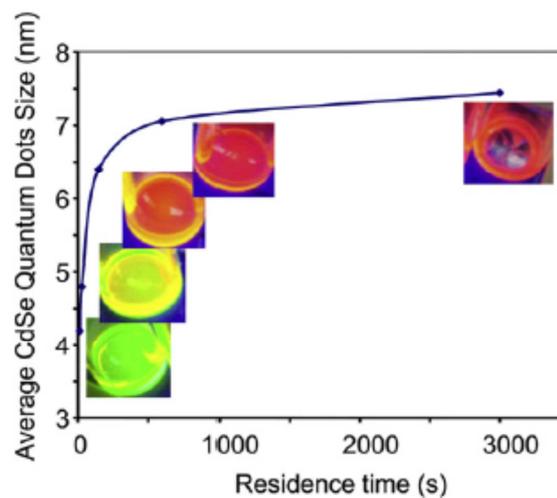
L’un des avantages les plus importants en passant en microcapillaire, est le contrôle des étapes de nucléation, de maturation et de croissance: étapes fondamentales dans la formation des nanoparticules [65].

Ce contrôle, couplé par les autres avantages des systèmes microfluidiques (contrôle de température, contrôle de vitesse de chauffage et de refroidissement), permet d’obtenir des nanoparticules mieux maîtrisées qu’en réacteur classique, au niveau de la forme, la taille, ainsi que de la dispersion.

Les travaux de *Marre et al* ont démontré que les débits volumiques utilisées influencent radicalement la taille des nanoparticules finales obtenues [63].

Des nanoparticules semi-conductrices (*Quantum-Dots*), sont synthétisées sous haute pression et température. Les débits volumiques utilisés sont variés afin d’étudier l’effet de cette modification sur la taille finale des particules.

Des plus petites nanoparticules (< 3 nm) de « CdSe » sont obtenues à des débits élevés et donc des temps de résidence faible (< 500 secondes). Par contre, des plus grosses particules sont obtenues à des débits faibles et donc des temps de résidence plus importants (> 500 secondes) (*Fig.26*) [63].



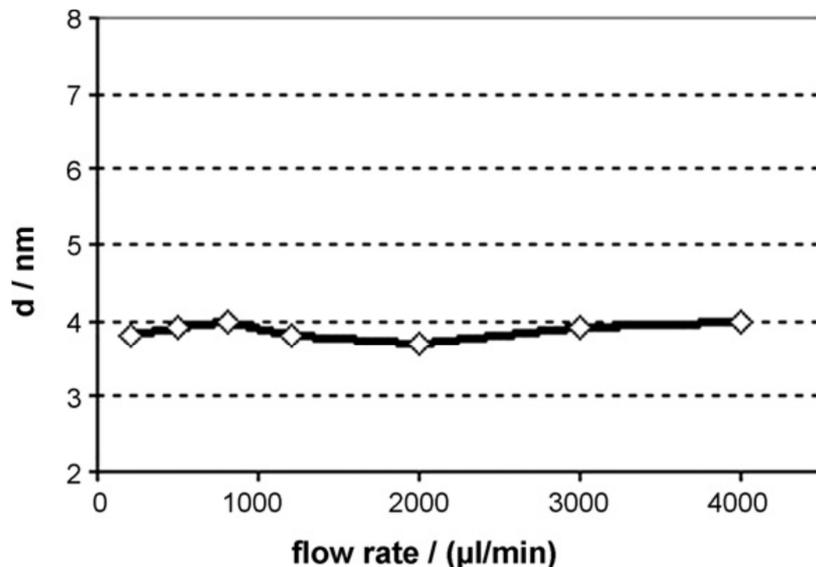
*Fig.26* Effet du temps de résidence sur la taille des particules de CdSe obtenues en système microfluidique [63].

Dans les travaux de *Wagner et al*, des nanoparticules d’or et d’argents sont synthétisées en système microfluidique, en réduisant les sels d’or ou d’argent avec le  $\text{NaBH}_4$  [66].

La synthèse des nanoparticules d’or est faite en variant le débit volumique, pour visualiser l’effet de cette modification sur la taille des particules obtenues. Cependant ces auteurs montrent que l’hypothèse proposée par *Samuel et al* [63], concernant la relation entre la taille et le débit volumique utilisé, n’est pas valable dans ce type de synthèse.

Selon *Wagner et al*, la taille moyenne des nanoparticules d’or obtenues n’a pas varié en fonction des différents débits utilisés, et donc il n’y a pas d’influence du débit sur la taille des particules d’or obtenues, le diamètre moyen des particules d’or obtenues est quasi-stable avec une moyenne de taille autour de 4 nm (*Fig.27*) [66].

Cette observation suggère que dans ce cas, les conditions de nucléation et de maturation sont indépendantes des modifications expérimentales faites (variation du temps de résidence) [66].



*Fig.27 Synthèse des nanoparticules d’or en réduisant le sel d’or avec le  $\text{NaBH}_4$  et à différents débits [66].*

Par contre, une variation de la taille moyenne des nanoparticules d’or préparées en réduisant le  $\text{HAuCl}_4$  avec l’acide ascorbique est visualisée en variant le débit. Les plus petites particules de 24 nm sont obtenues à un débit de 8000  $\mu\text{l}/\text{minute}$  ce qui correspond à un temps de résidence de 0,06 seconde (dans leur système), des plus grosses particules de 35 nm sont obtenues en se servant d’un débit plus lent de 100  $\mu\text{l}/\text{minute}$  et un temps de résidence de 1,02 seconde. Mais cette variation de taille est considérée minime si l’on compare à la grande variation de débit et de temps de résidence ; ainsi une diminution de taille de 30% est obtenue pour une augmentation de 95% en débit (ou temps de résidence) [67].

Par conséquent, dans ce cas et à haut débit, le système microfluidique en présence de l’acide ascorbique, favorise le phénomène de nucléation des particules par rapport au phénomène de croissance de ces noyaux métalliques. Ceci, conduit à une augmentation du nombre des particules d’or de petites tailles [1].

En d’autres termes, des débits volumiques plus élevés semblent soutenir une phase de nucléation plus courte par rapport au temps de croissance, ce qui est favorable à une distribution de taille étroite couplée à une moyenne de taille plus petite [64].

Cette hypothèse est en accord avec le mécanisme de grossissement des nanoparticules d’or proposé par *Polte et al* (**Chapitre I ; 1.1.1.**), selon laquelle le phénomène de nucléation se déroule en premier temps en créant des petites particules d’or, cette étape de nucléation est suivie par une consommation des particules ainsi qu’un rassemblement et d’un grossissement des particules d’or obtenues dans l’étape de maturation [16].

Si la synthèse des nanoparticules métalliques en système microfluidique présente des gros avantages, l’une des problématiques les plus importantes est la possibilité de leurs adsorptions (chimisorption ou physisorption) à la surface interne de ces capillaires, qui pourra être très grande par rapport au volume interne des microréacteurs.

Quoi qu’il en soit, l’objectif est d’éviter tout type d’adsorption et d’assurer le transport de toutes les substances, les nanoparticules, à travers les réacteurs dû à l’imperfection des microcanaux utilisés [68].

La surface de silicium utilisé pour fabriquer les réacteurs, est hydrophile. Elle est composée des groupements  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si-OH}$  [69]. Cette caractéristique du microcapillaire peut être utilisée, en ajustant le pH des solutions qui circulent dans le système microfluidique à 10, ceci conduit à une déprotonation complète des groupes  $\text{Si-OH}$  de surface qui devient négativement chargée. Les particules d’or protégées et stabilisées par le citrate ont une charge de surface négative qui restera stable même à ce pH (10), ainsi elles se repoussent de la surface par répulsion électrostatique. On n’aura donc pas d’adsorption des particules d’or sur la surface interne des microcapillaires [68].

Afin de vérifier cette hypothèse, des solutions colloïdales de nanoparticules d’or (12 nm) ont été injectées en microréacteur et puis récupérées afin de les comparer aux solutions mères. Ces tests ont été faits à différents débits volumiques, l’étude par UV-Visible a montré une faible adsorption de ces colloïdes à des faibles débits et donc des longs temps de contact (2,5% à 5  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) et pas d’adsorption à fort débit (50  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) et donc à des faibles temps de contacts [68].

## **5. Applications des microsystèmes pour la catalyse**

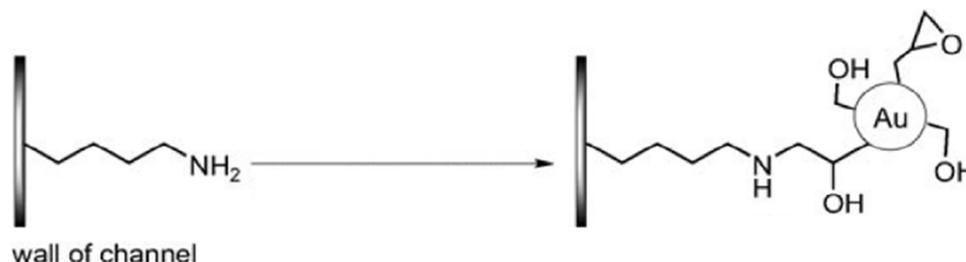
Comme illustré précédemment, les avantages de la miniaturisation font que les réacteurs microfluidiques se développent dans de nouveaux domaines, tel que la séparation des protéines pour la biologie [70] ou encore pour certaines réactions catalytiques comme des réactions d’hydrogénations [71-73] et d’oxydations [74-76].

A titre d’exemple, *Akiyama et al*, ont développé un microréacteur microfluidique fonctionnalisé par des nanoparticules métalliques de palladium immobilisées pour des réactions catalytiques d’hydrogénation. Ils constatent que les substrats réactifs utilisés sont convertis en un temps court (deux minutes) et avec des taux de conversion supérieurs de 10% par rapport à la même réaction faite en batch classique [77].

### **5.1. Les différents types de fonctionnalisations des microréacteurs catalytiques**

Le point le plus crucial pour créer des microréacteurs réactifs en catalyse est leur fonctionnalisation : c'est-à-dire la mise en place de la phase active. Différents types de fonctionnalisation des microréacteurs sont décrites dans la littérature. Pour les microréacteurs fonctionnalisés par des nanoparticules d’or, la méthodologie la plus décrite consiste à les déposer sur une surface préalablement fonctionnalisée par des molécules ayant des fonctions d’amines (NH<sub>2</sub>), thiols (SH) ou des groupements cyano (CN) en raison de la forte affinité de l’or pour ces fonctions [78,79].

*Wang et al* [74], utilisent des microréacteurs fonctionnalisés par des nanoparticules d’or pour des réactions catalytiques de type oxydation et en présence de l’oxygène gazeux. Afin d’obtenir ces microréacteurs un traitement des capillaires est effectué par introduction d’un polymère silylé ayant une terminaison fonctionnelle aminée à partir de laquelle ce polymère est utilisé pour créer un point d’accrochage entre les nanoparticules d’or et la surface interne du capillaire (**Fig.28**).

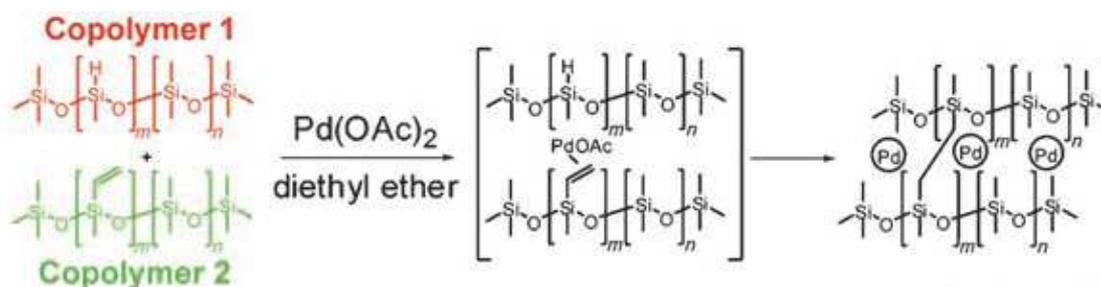


**Fig.28** Accrochage des nanoparticules d’or sur la surface interne du microcapillaire fonctionnalisé [74].

D’autres types d’accrochages sont adoptés pour fixer des nanoparticules d’or sur une surface. Ainsi dans les travaux de *Connolly et al* [70], des particules d’or sont accrochées sur des monolithes poreux occupant le volume interne du capillaire, cette stratégie adoptée augmente la surface interne du capillaire utilisé. Les travaux de *Connolly* ont démontré cela, en comparant entre un capillaire vierge et un autre fonctionnalisé par des nanoparticules d’or. Dans ces travaux une quantification des nanoparticules d’or fixées est faite par EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry ou Analyse dispersive en énergie).

D’autres types de nanoparticules métalliques, ainsi que de types de fonctionnalisations sont également utilisés. Les travaux de *Trapp et al*, consistaient à développer des microréacteurs fonctionnalisés par des nanoparticules métalliques de types palladium (*Pd*), afin d’effectuer des réactions d’hydrogénations. Pour accrocher ces nanoparticules sur la surface interne du capillaire, une matrice de type polydiméthylsiloxane (**Fig.29**) est utilisée pour enrober les nanoparticules métalliques ainsi que pour les greffer à l’intérieur du microcapillaire [71].

Pour cela un co-polymère de type méthylvinylsiloxane–diméthylsiloxane (contenant 4.5% de  $(Si(O)(CH_3)(CH=CH_2))$ ) est injecté dans le capillaire, afin que les ions palladium ( $Pd^{2+}$ ) se combine sur les fonctions vinyle. Ensuite, un autre co-polymère, l’Hydridométhylsiloxane – Diméthylsiloxane (contenant 25.7 % des groupements  $(Si(O)(CH_3)H)$ ), l’ajouté de ce co-polymère réduira les ions palladium ( $Pd^{2+}$ ) en particules métalliques ( $Pd^0$ ), ainsi il se réticulera avec l’autre copolymère afin de former une matrice de stabilisation pour les particules générées (**Fig.29**). Selon *Trapp*, la taille des nanoparticules de palladium obtenues est dépendante du ratio des deux co-polymères utilisés pour générer la matrice [71].

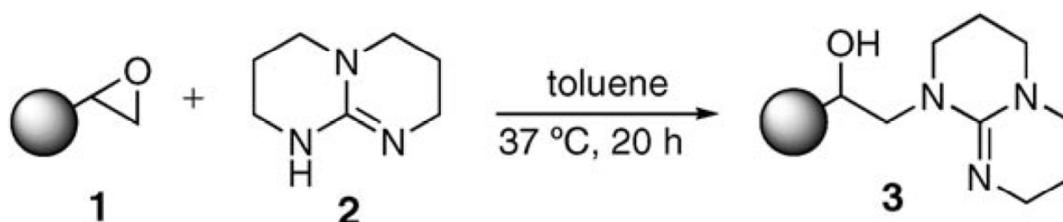


**Fig.29** Préparation des nanoparticules de Pd enrobées par une matrice « Polydiméthylsiloxane » [71].

Dans les travaux de *Bolton et al*, des nanoparticules de type palladium sont utilisées pour constituer des microréacteurs, utilisés dans la réaction de « Suzuki–Miyaura » [80].

Pour que ces nanoparticules soient ancrées, des matériaux monolithiques de types GMA-co-EDMA [*poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate)*] sont utilisés [81]. Sur la surface de ces monolithes, des pores seront créés sur lesquelles les nanoparticules métalliques seront implantées, ce type de colonne est utilisé comme colonne chromatographique dans le domaine de la protéomique (Séparation des protéines).

D’autres types de microréacteurs sont développés, en insérant des résines à l’intérieur des microcapillaires. Dans ces travaux, ces résines catalytiquement actives sont obtenues en faisant réagir le « 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]undec-3-ene » (2) avec l’époxyde (1) pour obtenir la résine AO-TBD (**Réaction 2**). La formation de cette résine est synthétisée *in-situ* à l’intérieur du capillaire développé [82].

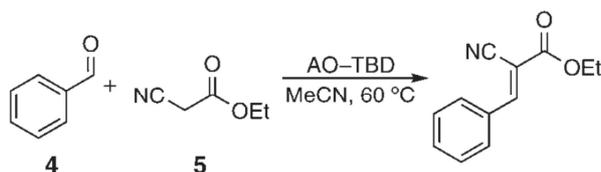


**Réaction 2** Préparation de la résine AO-TBD[82].

## 5.2. Influence du débit volumique sur le taux de conversion des réactions catalytiques en système microfluidique

Dans les travaux de *Wang et al*, des microréacteurs fonctionnalisés par des nanoparticules métalliques de types or (Au) sont réalisés, ces réacteurs sont utilisés dans des réactions d’oxydation des alcools en présence de l’oxygène ( $O_{2(g)}$ ). Selon *Wang*, le débit joue un rôle important dans le taux de conversion des réactions faites dans ce système. A haut débit volumique et donc à des petits temps de résidence ( $T_R$ ) les taux de conversion sont faibles, par contre à des faibles débits ( $T_R$  élevé) les taux de conversions de ces réactions sont plus importants [74].

La même hypothèse est trouvée par *Bogdan et al*, les réacteurs catalytiques sont utilisés dans la réaction de condensation entre le benzaldéhyde (**4**) et l’éthyle cyanoacétate (**5**) à 60°C (**Réaction 3**). En utilisant des hauts débits ( $T_R < 50$  secondes) dans leurs systèmes, des conversions de 70% sont obtenues. En se servant des débits plus lents ( $T_R > 150$  secondes) des conversions de 90% sont obtenues [82].



**Réaction 3** Réaction de condensation entre le benzaldéhyde et l’éthyle cyanoacétate [82].

## 6. Les réactions catalytiques de type oxydation

Au cours des dernières années, l’immense intérêt pour les propriétés chimiques et catalytiques de l’or s’est traduit par de nombreux travaux. Dans la partie suivante, une étude bibliographique sera menée afin de mieux comprendre l’effet catalytique de l’or dans les réactions catalytiques de type oxydation.

En 1987, *Haruta et al* sont les premiers à découvrir les propriétés d’oxydation par l’or divisé du CO à basses températures (inférieurs à l’ambiante). De part cette découverte, le métal or (Au) est depuis reconsidéré comme ayant un fort potentiel catalytique parmi les métaux nobles [83]. Ainsi des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont testés par *Haruta et al* pour des réactions d’oxydation du

méthanol, du formaldéhyde ou encore l’acide formique. Ces catalyseurs présentent une activité supérieure à celle de Pd /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais inférieure à celle du Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [84].

Au cours de ce travail seront présentés des résultats catalytiques concernant spécifiquement la réaction d’oxydation de l’alcool benzylique. Dans ce paragraphe sont regroupés quelques travaux tirés de la littérature pour avoir une vue de l’état de l’art de cette réaction catalysée.

### **6.1. Les réactions d’oxydations des alcools**

Dans leurs travaux *Hou et al* [85], ont préparé des colloïdes d’or (~ 3 nm) protégés par du PVP et ont testé leur réactivité pour la réaction d’oxydation de l’alcool benzylique. En présence d’oxygène et à température ambiante, l’or présentait après 7 heures un TOF (Turnover frequency en h<sup>-1</sup>) de 3,9 h<sup>-1</sup> avec une sélectivité de 100% en benzaldéhyde. En augmentant la température à 80°C, le TOF augmente pour atteindre une valeur de 14,3 h<sup>-1</sup>, mais le benzaldéhyde n’est plus le seul produit de réaction, des traces de benzylbenzoate sont également détectées.

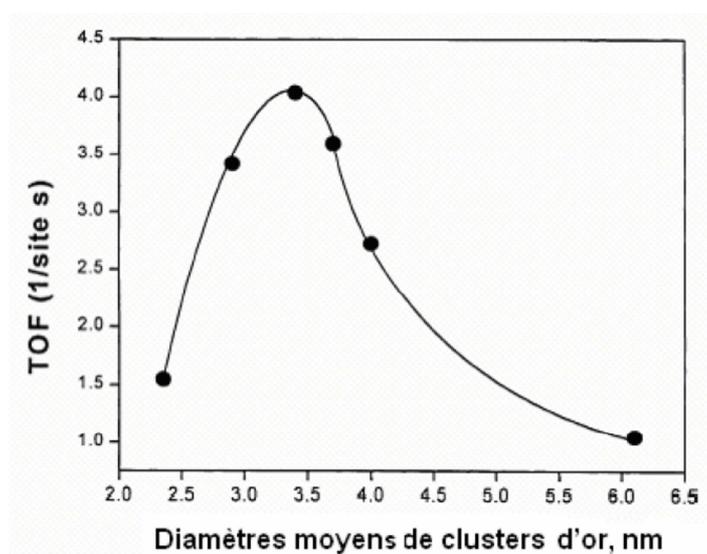
Dans les travaux de *Yuan et al*, [86] les mêmes types de nanoparticules en solution sont utilisées mais avec une taille bien supérieure de 7 nm. A température ambiante et sous air une conversion d’alcool benzylique de 83% est observée au bout de 4 heures, par contre la sélectivité est différente par rapport aux résultats obtenus par *Hou et al* [85]. Avec ces conditions la réaction est moins sélective avec formation d’acide benzoïque (81%), et de benzoate benzyle (19%).

Dans les travaux de *Ni et al* [87], des catalyseurs à base d’or déposé sur TiO<sub>2</sub> sont utilisés pour la réaction d’oxydation de l’alcool benzylique à 90°C en présence de peroxyde d’hydrogène comme agent oxydant. Dans ce cas, l’alcool benzylique est convertit à 99% avec une sélectivité de 85% pour l’acide benzoïque.

### **6.2. Relation entre les propriétés des nanoparticules d’or (taille) et leurs activités catalytiques**

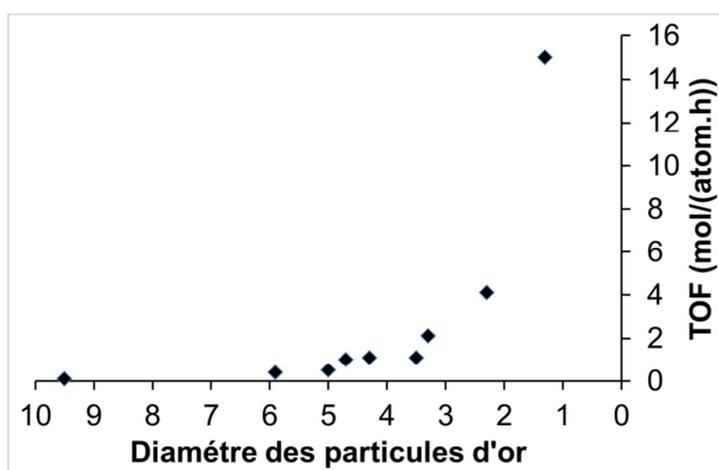
Certains travaux mettent en évidence la corrélation entre taille des particules et réactivité catalytiques. Ainsi les particules d’or ayant une taille inférieure à 5 nm présentent une activité importante dans les réactions d’oxydation de CO. *Valden et al* [88] ont étudié la cinétique de

l’oxydation de CO à basse température, et ont montré une bonne corrélation entre le TOF (*Turn Over Frequency*) et la taille des clusters d’or (**Fig.30**). Pour ces auteurs, il existe une taille optimale de 3,2 nm. Ils proposent que la sensibilité à la taille des particules d’or provienne du changement des propriétés électroniques des particules d’or avec leur taille.



**Fig.30** Variation de l’activité en oxydation du CO en fonction de la taille des clusters d’or [88].

Pour la réaction d’oxydation de l’alcool benzylique en benzaldéhyde le lien entre la taille des particules d’or et le taux de conversion a également été démontré [89]. Comme illustré (**Fig.31**) plus le diamètre des particules diminue, plus le TOF augmente.



**Fig.31** Relation entre le diamètre des particules d’or et le TOF (mol d’Alcool / (atome d’Au × h<sup>-1</sup>)) en réactions d’oxydation de l’alcool benzylique [89].

### **6.3. Désactivation des nanoparticules ou des catalyseurs à base d’or**

Différents catalyseurs à base de nanoparticules métalliques présentent en fonction du temps une forme de désactivation, l’or n’est pas une exception. Le soufre et le phosphore sont deux éléments qui possèdent une grande affinité pour l’or métallique, ainsi, les catalyseurs à base d’or s’empoisonnent lors d’une présence de gaz contenant l’un de ces deux éléments [90].

*Ruth et al* ont étudié l’effet de  $\text{SO}_2$  sur les catalyseurs à base d’or. La présence de  $\text{SO}_2$  empoisonne des catalyseurs «  $\text{Au/TiO}_2$  » d’une façon rapide, par contre elle n’a aucun effet sur le catalyseur à base de platine «  $\text{Pt/TiO}_2$  ». Il apparaît que dans les réactions catalytiques en phase liquide les catalyseurs à base d’or sont plus résistants que les catalyseurs à base de platine (Pt) [91].

En même temps, les halogènes présentent une grande affinité pour l’or, comme le chlore, ce qui peut empoisonner le catalyseur. Dans ce cas, cette désactivation du catalyseur se produit principalement dans l’étape de préparation qui utilise le précurseur d’or «  $\text{HAuCl}_4$  » [90] ; d’autres précurseurs existent (e.g.  $\text{HAu(OH)}_4$ ).

D’autres parts, on peut avoir un frittage des nanoparticules d’or induisant une désactivation due à la maturation d’Ostwald. Ce phénomène commence à se présenter à partir d’une température de  $0,4T_{\text{fusion de l’or}}$  (la Température de fusion de l’or est de  $1068\text{ }^\circ\text{C}$ ). Cette désactivation peut être facilitée par différents facteurs ; ainsi, la température de fusion des particules submicroniques d’or est largement inférieure à celle de l’or massif, ce qui peut induire un frittage à des températures moins élevées. D’autre part la présence du chlore (Cl), qui peut se présenter comme impureté provenant du précurseur ( $\text{HAuCl}_4$ ), facilite le grossissement des particules [90].

Cependant, le phénomène de grossissement des particules peut être retardé et donc on peut contrôler la taille des particules d’or, en les déposants sur des supports. Enfin le dépôt de carbone ou de graphite sur la surface des particules, peut influencer sur l’activité catalytique des catalyseurs [90].

## **7. Conclusion du chapitre I**

Dans ce premier chapitre, un récapitulatif des différentes études bibliographiques traitant les diverses parties de ce travail de thèse ont été rassemblées.

Dans la première partie de ce chapitre, la synthèse des particules d’or, leur différente méthode de caractérisation (UV, DLS, MET, SAX...) ainsi que leur phénomène de formation ont été traités. Dans cette même partie la discussion a été ciblée sur le protocole nommé Turkevich, en étudiant le phénomène de formation de ce type de particule et en se focalisant sur l’effet des modifications des conditions expérimentales sur les propriétés physico-chimiques de ces colloïdes (surtout en terme de taille). Dans la deuxième partie, après introduire les systèmes dits microfluidiques, les avantages offerts par ces nouveaux microsystemes ainsi que l’intérêt de la miniaturisation ont été présentés. L’avantage du passage des systèmes de synthèse classiques vers ces nouveaux systèmes dans la chimie, quelle que soit organique ou même synthèse des matériaux submicroniques, ont été également présentés.

Les différentes stratégies consacrées au développement des réacteurs de dimensions micrométriques dédiés à la catalyse sont décrites dans la quatrième partie de ce chapitre. Dans la dernière et cinquième partie les propriétés catalytiques de l’or submicronique ont été présentés ainsi que la relation entre leur taille et leur propriété catalytique dans des réactions de type oxydation.

Ce chapitre présente une introduction sur les différentes parties de ce travail de thèse vis-à-vis de la littérature. Ainsi, la partie traitant la synthèse des nanoparticules d’or et celle qui décrit les avantages des systèmes miniaturisés seront utilisées pour expliquer ensuite les résultats et phénomènes obtenus en synthèse des colloïdes d’or *via* le système microfluidique développé. De l’autre côté, la partie traitant les réacteurs de dimensions microniques et les propriétés catalytiques des catalyseurs à base d’or seront utilisés pour introduire un nouveau type de microréacteur développé pendant cette thèse et tester en premier temps dans la réaction modèle d’oxydation de l’alcool benzylique en se servant du peroxyde d’hydrogène comme oxydant.

## 8. Références bibliographiques du chapitre I

1. Turkevich, J., Stevenson, P., Hillier, J., The formation of colloidal gold. *J. Phys. Chem.*, 1953. 57: p. 670-3.
2. Turkevich, J., Stevenson, P., Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.*, 1951. No. 11: p. 55-75.
3. Lee, K.Y., Hwang, J., Wook, Y., Kim, J., Han, S-W., *One-step synthesis of gold nanoparticles using azacryptand and their applications in SERS and catalysis*. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007. **316**(2): p. 476-481.
4. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D., Whyman, R., *Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994(7): p. 801-2.
5. Lignier, P., Comotti, M., Schuth, F., Rousset, J-L., Caps, V., *Effect of the titania morphology on the Au/TiO<sub>2</sub>-catalyzed aerobic epoxidation of stilbene*. *Catal. Today*, 2009. **141**(3-4): p. 355-360.
6. Grace, A.N., Pandian, K., *One pot synthesis of polymer protected gold nanoparticles and nanoprisms in glycerol*. *Colloids Surf., A*, 2006. **290**(1-3): p. 138-142.
7. Qian, H., Zhu, Y., Jin, R., *Size-focusing synthesis, optical and electrochemical properties of monodisperse Au<sub>38</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>24</sub> nanoclusters*. *ACS Nano*, 2009. **3**(11): p. 3795-3803.
8. Vargas-Hernandez, C., Mariscal, M., Esparza, R., Yacamán, M., *A synthesis route of gold nanoparticles without using a reducing agent*. *Appl. Phys. Lett.*, 2010. **96**(21): p. 213115/1-213115/3.
9. Seoudi, R., *Effect of polyvinyl alcohol molecular weight and UV-photoactivation on the size of gold nanoparticle*. *Phys. B (Amsterdam, Neth.)*, 2008. **403**(23-24): p. 4236-4240.
10. Contado, C., Argazzi, R., *Size sorting of citrate reduced gold nanoparticles by sedimentation field-flow fractionation*. *J. Chromatogr., A*, 2009. **1216**(52): p. 9088-9098.
11. Nguyen, D.T., Kim, D-J., So, M., Kim, K-S., *Experimental measurements of gold nanoparticle nucleation and growth by citrate reduction of HAuCl<sub>4</sub>*. *Adv. Powder Technol.*, 2010. **21**(2): p. 111-118.
12. Wangoo, N., Bhasin, K., Boro, R., Suri, C., *Facile synthesis and functionalization of water-soluble gold nanoparticles for a bioprobe*. *Anal. Chim. Acta*, 2008. **610**(1): p. 142-148.
13. Uppal, M., Kafizas, A., Lim, T., Parkin, I., *The extended time evolution size decrease of gold nanoparticles formed by the Turkevich method*. *New J. Chem.*, 2010. **34**(7): p. 1401-1407.
14. Sau, T.K., Murphy, C., *Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004. **126**(28): p. 8648-8649.
15. Sivaraman, S.K., Kumar, S., Santhanam, V., *Monodisperse sub-10 nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevich method - The role of chloroauric acid*. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011. **361**(2): p. 543-547.
16. Polte, J., Torsten Ahner, T., Delissen, F., Sokolov, S., Emmerling, F., Thunemann, A., Kraehnert, R., *Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010. **132**(4): p. 1296-1301.

17. Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H., Plech, A., *Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(32): p. 15700-15707.
18. Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W., Peng, X., *Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate*. J. Am. Chem. Soc., 2007. **129**(45): p. 13939-13948.
19. Rodriguez-Gonzalez, B., Mulvanay, P., Liz-Marzan, L., *An electrochemical model for gold colloid formation via citrate reduction*. Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.), 2007. **221**(3): p. 415-426.
20. Ojea-Jimenez, I., Romero, F., Bastus, N., Puentes, V., *Small gold nanoparticles synthesized with sodium citrate and heavy water: insights into the reaction mechanism*. J. Phys. Chem. C, 2010. **114**(4): p. 1800-1804.
21. Muangnapoh, T., Sano, N., Yusa, S-I., Viriya-empikul, N., Charinpanitkul, T., *Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method*. Current Applied Physics, 2010. **10**(2): p. 708-714.
22. Li, C., Li, D., Wan, G., Xu, J., Hou, W., *Facile synthesis of concentrated gold nanoparticles with low size-distribution in water: temperature and pH controls*. Nanoscale Res Lett, 2011. **6**(1): p. 440.
23. Frens, G., *Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions*. Nature (London), Phys. Sci., 1973. **241**(105): p. 20-2.
24. Henglein, A., Giersig, A., *Formation of colloidal silver nanoparticles. Capping action of citrate*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(44): p. 9533-9539.
25. Sardar, R., Shumaker-Parry, S., *Spectroscopic and microscopic investigation of gold nanoparticle formation: ligand and temperature effects on rate and particle size*. J. Am. Chem. Soc., 2011. **133**(21): p. 8179-8190.
26. Philip, D., *Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles*. Spectrochim. Acta, Part A, 2008. **71A**(1): p. 80-85.
27. Link, S., El-Sayed, M., *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nano-dots and nano-rods*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(40): p. 8410-8426.
28. He, Y., Liu, S., Kong, L., Liu, Z., *A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering*. Spectrochim. Acta, Part A, 2005. **61A**(13-14): p. 2861-2866.
29. Basu, S., Gosh, S., Kundu, S., Panigrahi, S., Paraharaj, S., Pande, S., Jana, S., Pal, T., *Biomolecule induced nanoparticle aggregation: Effect of particle size on interparticle coupling*. J. Colloid Interface Sci., 2007. **313**(2): p. 724-734.
30. Duff, D.G., Baiker, A., Edwards, P., *A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation*. Langmuir, 1993. **9**(9): p. 2301-9.
31. Buining, P., Humbel, B., Philipse, A., Verkleij, A., *Preparation of functional silane-stabilized gold colloids in the (sub)nanometer size range*. Langmuir, 1997. **13**(15): p. 3921-3926.
32. Siegel, J., Lyutakov, O., Rybka, V., Kolska, Z., Svorcik, V., *Properties of gold nanostructures sputtered on glass*. Nanoscale Res. Lett., 2011. **6**(1): p. 96, 9 pp.
33. Scaffardi, L.B., Pellegrini, N., de Sanctis, O., Tocho, J., *Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy*. Nanotechnology, 2005. **16**(1): p. 158-163.

34. Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L., Schatz, G., *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**(3): p. 668-677.
35. Zetasizer Nano Series - User Manuel, I., July 2004.
36. D’après le cours de Pr Jean-Louis Bantignies, LCC- Université Montpellier 2.
37. A.Tougerti, *Thèse : Elaboration de catalytiseurs MoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : une approche science des surfaces en phase aqueuse*. 2010. (2010PA066137)
38. Ladeveze, F., *Thèse : Microréacteurs en synthèse chimique : Role de l’hydrodynamique et effets de la miniaturisation*. 2005. (2005INPT017G)
39. Wöhler, F.G.d.O.C.D.u.H., Berlin, 1848).
40. Woodward, R.B., *The total synthesis of vitamin B 12*. Pure Appl Chem, 1973. **33**(1): p. 145-77.
41. Roberge, D.M., Ducry, L., Bieler, N., Cretton, P., Zimmermann, B., *Microreactor technology: a revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries*. Chem. Eng. Technol., 2005. **28**(3): p. 318-323.
42. Anastas, P.T., Kirchhoff, M., *Origins, current status, and future challenges of green chemistry*. Acc. Chem. Res., 2002. **35**(9): p. 686-694.
43. Bayer, T., Jenck, J., Matlosz, M., *IMPULSE - A new approach to process design*. Chem. Eng. Technol., 2005. **28**(4): p. 431-438.
44. Taghavi-Moghadam, S., Kleeman, A., Golbig, K., *Microreaction technology as a novel approach to drug design, process development and reliability*. Org. Process Res. Dev., 2001. **5**(6): p. 652-658.
45. Baldyga, J., Pohorecki, R., *Turbulent micromixing in chemical reactors - a review*. Chem. Eng. J. (Lausanne), 1995. **58**(2): p. 183-95.
46. Alvarez, M.M., Arratia, P., Muzzio, F., *Laminar mixing in eccentric stirred tank systems*. Can. J. Chem. Eng., 2002. **80**(4): p. 546-557.
47. Suga, S., Nagaki, A., Yoshida, J-I., *Highly selective Friedel-Crafts monoalkylation using micromixing*. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.), 2003(3): p. 354-355.
48. Nagaki, A., Toqai, M., Suga, S., Mae, K., Yoshida, J., *Control of extremely fast competitive consecutive reactions using micromixing. selective Friedel-Crafts aminoalkylation*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(33): p. 11666-11675.
49. Jaehnisch, K., Hessel, V., Lowe, H., Baerns, M., *Chemistry in microstructured reactors*. Angew. Chem., Int. Ed., 2004. **43**(4): p. 406-446.
50. Lee, C.-Y., Chang, C.-L., Wang, Y.-N., Fu, L.-M., *Microfluidic mixing: a review*. Int. J. Mol. Sci., 2011. **12**: p. 3263-3287.
51. Bayer, T., Himmler, K., *Mixing and organic chemistry*. Chem. Eng. Technol., 2005. **28**(3): p. 285-289.
52. Hessel, V., Lowe, H., Stange, T., *Micro chemical processing at IMM--from pioneering work to customer-specific services*. Lab Chip, 2002. **2**(1): p. 14N-21N.
53. Mason, B., Price, K., Steinbacher, J., Bogdan, A., McQuade, D., *Greener approaches to organic synthesis using microreactor technology*. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), 2007. **107**(6): p. 2300-2318.
54. Schwalbe, T., Autze, V., Hohmann, M., Stirner, W., *Novel innovation systems for a cellular approach to continuous process chemistry from discovery to market*. Org. Process Res. Dev., 2004. **8**(3): p. 440-454.

55. Kockmann, N., *Transport phenomena in micro process engineering*. Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 2008(ISBN 978-3-540-74616-4).
56. Zhao, C.X., He, L., Qiao, S.Z., Middelberg, A.P.J., *Nanoparticle synthesis in microreactors*. Chem. Eng. Sci., 2011. **66**(7): p. 1463-1479.
57. Watts, P., Haswell, S., *The application of micro reactors for organic synthesis*. Chem. Soc. Rev., 2005. **34**(3): p. 235-246.
58. Skelton, V., Greenway, G., Haswell, S., Styring, P., Morgan, D., Warrington, B., Wong, S., *The generation of concentration gradients using electroosmotic flow in micro reactors allowing stereoselective chemical synthesis*. Analyst (Cambridge, U. K.), 2001. **126**(1): p. 11-13.
59. Kawaguchi, T., Miyata, H., Ataka, K., Mae, K., Yoshida, J.-I., *Room-temperature Swern oxidations by using a microscale flow system*. Angew. Chem., Int. Ed., 2005. **44**(16): p. 2413-2416.
60. Becker, H., Locascio, L., *Polymer microfluidic devices*. Talanta, 2002. **56**(2): p. 267-287.
61. Anderson, N.G., *Practical use of continuous processing in developing and Scaling up laboratory processes*. Org. Process Res. Dev., 2001. **5**(6): p. 613-621.
62. Chambers, R., Spink, R., *Microreactors for elemental fluorine*. Chem. Commun. (Cambridge), 1999(10): p. 883-884.
63. Marre, S., Baek, J., Park, J., Bawendi, M., Jensen, K., *High-pressure/high-temperature microreactors for nanostructure synthesis*. Jala, 2009. **14**(6): p. 367-373.
64. DeMello, J., DeMello, A., *Microscale reactors: nanoscale products*. Lab Chip, 2004. **4**(2): p. 11N-15N.
65. Koehler, J., Abahmane, L., Wagner, J., Albert, J., Mayer, G., *Preparation of metal nanoparticles with varied composition for catalytical applications in microreactors*. Chem. Eng. Sci., 2008. **63**(20): p. 5048-5055.
66. Wagner, J., Tshikhudo, T., Kohler, J., *Microfluidic generation of metal nanoparticles by borohydride reduction*. Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.), 2008. **135**(Suppl. 1): p. S104-S109.
67. Wagner, J., Kohler, J., *Continuous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor*. Nano Lett., 2005. **5**(4): p. 685-691.
68. Wagner, J., Kirner, T., Mayer, G., Albert, J., Kohler, J., *Generation of metal nanoparticles in a microchannel reactor*. Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.), 2004. **101**(1-3): p. 251-260.
69. Wasserman, S.R., Tao, Y.-T., Whitesides, G., *Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates*. Langmuir, 1989. **5**(4): p. 1074-87.
70. Connolly, D., Twamley, B., Paull, B., *High-capacity gold nanoparticle functionalised polymer monoliths*. Chem Commun (Camb), 2010. **46**(12): p. 2109-11.
71. Trapp, O., Weber, S., Bauch, S., Hofstadt, W., *High-throughput screening of catalysts by combining reaction and analysis*. Angew. Chem., Int. Ed., 2007. **46**(38): p. 7307-7310.
72. Irfan, M., Glasnov, T., Kappe, C.O., *Heterogeneous catalytic hydrogenation reactions in continuous-flow reactors*. ChemSusChem, 2011. **4**(3): p.300-316.
73. Bakker, J. J. W., Zieverink, M. M. P., Reintjens, R. W. E. G., Kapteijn, F., Moulijn, J. A. and Kreutzer, M. T., *Heterogeneously Catalyzed Continuous-Flow Hydrogenation Using Segmented Flow in Capillary Columns*. ChemCatChem, 2011. **3**(7): p. 1155-1157.

74. Wang, N., Matsumoto, T., Ueno, M., Miyamura, H., Kobayashi, S., *A Gold-immobilized microchannel flow reactor for oxidation of alcohols with molecular oxygen*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009. **48**(26): p. 4744-4746, S4744/1-S4744/4.
75. Thakur, D., Tiggelaar, R., Hoang, T., Gardeniers, J., Lefferts, L., Seshan, K., *Ruthenium catalyst on carbon nanofiber support layers for use in silicon-based structured microreactors, Part I: Preparation and characterization*. *Appl.Catal.B-Environ.*, 2011. **102**(1-2): 232-242.
76. Bogdan, A., McQuade, T., *A biphasic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones using a simplified packed-bed microreactor*. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009. **5**(17).
77. Kobayashi, J., Mori, Y., Okamoto, K., Akiyama, R., Ueno, M., Kitamori, T., Kobayashi, S., , *A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions*. *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2004. **304**(5675): p. 1305-1308.
78. Grabar, K.C., Freeman, R.G., Hommer, M., Natan, M., , *Preparation and characterization of Au colloid monolayers*. *Anal. Chem.*, 1995. **67**(4): p. 735-43.
79. Gillespie, E., Connolly, D., Nesterenko, P., Paull, B., *On-column titration and investigation of metal complex formation for aminopolycarboxylate functionalised monoliths using scanning contactless conductivity detection*. *J Sep Sci*, 2009. **32**(15-16): p. 2659-67.
80. Bolton, K., Canty, A., Deverell, J., Guijt, R., Hilder, E., Rodemann, T., Smith, J., *Macroporous monolith supports for continuous flow capillary microreactors*. *Tetrahedron Lett.*, 2006. **47**(52): p. 9321-9324.
81. Svec, F., Frechet, J.M., *Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media*. *Anal. Chem.*, 1992. **64**(7): p. 820-2.
82. Bogdan, A., Mason, B., Sylvester, K., McQuade, T., *Improving solid-supported catalyst productivity by using simplified packed-bed microreactors*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007. **46**(10): p. 1698-1701.
83. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N., *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C*. *Chem. Lett.*, 1987(2): p. 405-8.
84. Haruta, M., Ueda, A., Tsubota, S., Torres Sanchez, R.M., *Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalysts*. *Catal. Today*, 1996. **29**(1-4): p. 443-447.
85. Hou, W., Dehm, N., Scott, R., *Alcohol oxidations in aqueous solutions using Au, Pd, and bimetallic AuPd nanoparticle catalysts*. *J. Catal.*, 2008. **253**(1): p. 22-27.
86. Yuan, Y., Yan, N., Dyson P.J., *pH-Sensitive Gold nanoparticle catalysts for the aerobic oxidation of alcohols*. *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)*, 2011. **50**(21): p. 11069-11074.
87. Ni, J., Yu, W-J., He, L., Sun, H., Cao, Y., He, H-Y., Fan, K-N., *A green and efficient oxidation of alcohols by supported gold catalysts using aqueous H2O2 under organic solvent-free conditions*. *Green Chem.*, 2009. **11**(6): p. 756-759.
88. Valden, M., Lai, X., Goodman, D.W., *Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties*. *Science (Washington, D. C.)*, 1998. **281**(5383): p. 1647-1650.
89. Tsunoyama, H., Sakurai, H., Tsukuda, T., *Size effect on the catalysis of gold clusters dispersed in water for aerobic oxidation of alcohol*. *Chem. Phys. Lett.*, 2006. **429**(4-6): p. 528-532.

90. Cortie, M.B., Van der Lingen, E., *Catalytic gold nano-particles*. Mater. Forum, 2002. **26**: p. 1-14.
91. Ruth, K., Hayes, M., Burch, R., Tsubota, S., Haruta, M., *The effects of SO<sub>2</sub> on the oxidation of CO and propane on supported Pt and Au catalysts*. Appl. Catal., B, 2000. **24**(3,4): p. L133-L138.

## **9. Annexe du chapitre I : Méthodes de caractérisations**

### **1. Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)**

Les mesures spectroscopiques UV-visible sont effectuées à l’aide d’un spectrophotomètre PERKIN ELMER LAMBDA 650 S. Les solutions sont analysées dans une cuve en Quartz de marque SUPRASIL® HELLMA-QS d’une épaisseur de 10 mm. Les mesures sont faites entre les longueurs d’ondes de 200 à 900 nm, avec des pas de 1 nm

### **2. Microscopie électronique à transmission (MET)**

Au cours de ce travail, certaines solutions contenant des nanoparticules sont caractérisées par Microscopie Electronique en Transmission (MET FEI Tecnai G2-20 twin). L’étude statistique de la taille des particules dans les échantillons est faite sur plusieurs centaines de particules par échantillon en se servant du logiciel « Visilog 6.5 », qui permet d’obtenir la moyenne de tailles des particules ainsi que l’erreur relative absolue.

### **3. Dynamic light scattering (DLS) et mesure du potentiel zêta**

Le diamètre moyen des nanoparticules est mesuré grâce à un Zêtasizer nano ZS (Malvern –UK), les mesures sont effectuées à une température de 25°C et avec un angle de diffusion de 173 °. La gamme de taille détectable par ce type d’instrument est compris entre 0,4 nm et 6 µm, avec une erreur de mesure inférieur à 1% (donnée fournisseur).

Le potentiel zêta des nano-émulsions a été également mesuré par le même Zêtasizer Nano ZS. La solution de colloïdes est soumise à un champ électrique qui va déplacer les particules vers les électrodes de charge opposée avec une vitesse proportionnelle à l’intensité du potentiel zêta. Cette vitesse de déplacement est mesurée par un anémomètre doppler laser. Le décalage de fréquence et de phase d’un faisceau laser incident engendré par les particules en mouvement permet de déterminer la mobilité des particules. A partir de la viscosité de la phase continue, la mobilité est convertie en potentiel zêta.

#### **4. Microscopie électronique à balayage (MEB) et EPMA**

Le microscope utilisé dans ces travaux pour obtenir les images ainsi que pour la caractérisation des microréacteurs par technique EPMA (Electron Probe MicroAnalysis) est un microscope électronique à balayage Hitachi S4700.

#### **5. Chromatographie**

La chromatographie utilisée pour caractériser les produits obtenus lors des tests catalytiques est une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (ThermoFinnigan POLARIS-Q TRACE GC).

## **Chapitre II : Synthèse et caractérisation des colloïdes d'or en mode batch (ballon classique)**

## **1. Préparation en mode ballon des solutions colloïdales d'or**

Dans cette partie, on va décrire les différents protocoles utilisés pour synthétiser des solutions colloïdales d'or en mode ballon. Les deux protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail présentent des différences majeures que ce soit au niveau de la méthodologie utilisée pour les synthétiser, des caractéristiques des particules finales obtenues, à savoir leurs tailles ou encore de la protection organique utilisée pour les enrober.

### **1.1. Protocole de Turkevich en utilisant le citrate de sodium**

Comme déjà décrit précédemment dans la partie bibliographique, le protocole de Turkevich est l'un des premiers protocoles qui a été mis au point pour la synthèse des solutions colloïdales d'or et également l'un des protocoles les plus utilisés à l'heure actuelle [1, 2].

Ce protocole possède différents avantages : la facilité expérimentale, la bonne reproductibilité et la stabilité des colloïdes générés dans le temps. Dans ce protocole, le réducteur utilisé (le citrate de sodium) joue un double rôle : (i) il est le réducteur qui servira à réduire l'or ionique ( $\text{Au}^{3+}$ ) provenant du précurseur d'or (dans notre cas c'est le  $\text{HAuCl}_4$ ) en or métallique ( $\text{Au}^0$ ), et (ii) il sert également à protéger les particules obtenues pour empêcher la création d'agglomérats formés par un rassemblement de plusieurs particules d'or.

Selon la littérature, ce protocole permet d'obtenir des solutions colloïdales d'or avec un ordre de taille centré autour de 15 nm en utilisant les conditions standards. La modification du ratio Citrate de Na/  $\text{HAuCl}_4$  permettent de générer une gamme de taille plus étendue pour atteindre plusieurs dizaines de nanomètres [3, 4].

Ce protocole consiste à chauffer jusqu'à l'ébullition 210 ml d'eau distillée, sur lequel un volume de 25 ml de solution de  $\text{HAuCl}_4$  ( $5,4 \cdot 10^{-3}$  M) est ajouté, puis la température du mélange est ajustée jusqu'à la température d'ébullition, ensuite on ajoute rapidement une solution de citrate de sodium concentrée (10 g/L ;  $34 \cdot 10^{-3}$  M), le ratio molaire Citrate de Na/ $\text{HAuCl}_4$  est de 3,15. Le mélange est maintenu ensuite sous reflux à 100 °C sous-agitation (à 400 tr/min) pendant 30 minutes.

Ensuite, le ballon est enlevé du bain d'huile, puis est (i) laissé la température descendre lentement à température ambiante, ou (ii) plongé dans de l'eau froide à une température de 5 °C afin d'accélérer la descente en température (ou phase de « Quench »).

Pendant la synthèse un changement de couleur progressif est observé au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Dans les premières 10 minutes, le mélange maintient la couleur jaune-claire provenant du précurseur d'or ionique ( $\text{Au}^{3+}$ ), après une dizaine de minutes la couleur devient noire, en passant par le rouge foncé en se terminant finalement par la solution colloïdale finale ayant une couleur rouge-vin (**Fig.1**).



*Fig.1 Solution colloïdale d'or synthétisée en utilisant le protocole de Turkevich.*

Le pH a été mesuré et suivi durant la synthèse. Au début de la réaction le pH de la solution est acide (vers 2,5) provenant du précurseur d'or utilisé, après l'ajout du citrate de sodium le pH passe vers 5,7, et à la fin de la synthèse le pH de la solution colloïdale finale est de 6,5.

Il est à noter, que différentes précautions sont à prendre en considération afin de maintenir la qualité de la solution colloïdale finale obtenue, ainsi que la reproductibilité des expériences.

D'abord, il faut éviter d'utiliser les objets en métal (spatule) en manipulant le précurseur solide ( $\text{HAuCl}_4$ ), et donc, il faudra les remplacer par des objets inertes en plastique. En effet, un contact avec les zones métalliques peut déclencher la réduction du précurseur d'or.

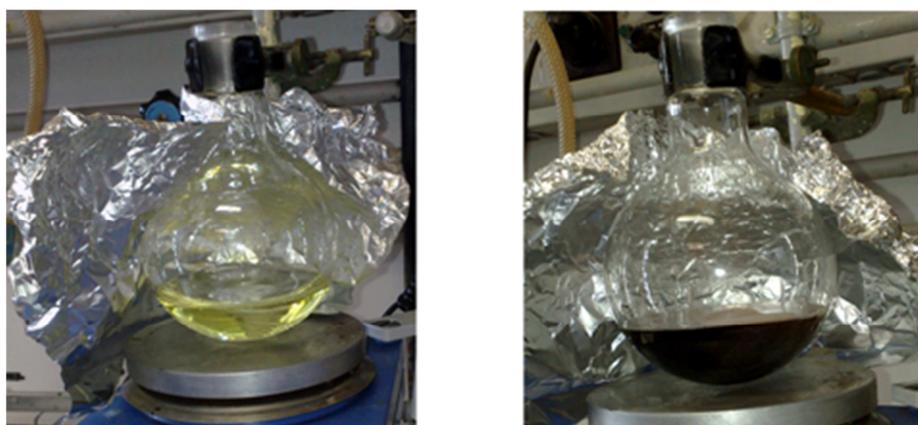
Pendant la préparation de la solution colloïdale, le récipient utilisé pour la synthèse (Ballon en verre) doit être protégé de la lumière solaire: les rayons solaires déclenchent également la réduction de l'or ionique ( $\text{HAuCl}_4/\text{Au}^{3+}$ ) en or métallique ( $\text{Au}^0$ ) [5].

### **1.2. En deux étapes, en utilisant la méthode de *Brust***

Ce protocole présente comme point commun l'utilisation de l'eau comme solvant. En effet, les polymères qui seront utilisés dans ce protocole (PVA : Alcool polyvinylique ou PVP : Polyvinylpyrrolidone) sont connus pour leurs solubilités dans l'eau, ensuite le mélange de précurseur d'or et de polymère sera réduit par l'ajout de  $\text{NaBH}_4$ ; l'un des premiers à avoir utilisé  $\text{NaBH}_4$  comme réducteur est *Brust* en 1994 [6].

Dans ce protocole, 25 ml d'une solution de précurseur d'or de concentration ( $5,4 \cdot 10^{-3}$  M) est ajoutée sur 224 ml d'eau distillée et à température ambiante. Ensuite, tout en agitant, une quantité de PVA ou PVP est ajoutée en respectant un ratio PVA/Au ou PVP/Au = 1,5 (mg/mg), ce mélange est maintenu sous agitation continue pendant 3 heures, enfin le réducteur utilisé, le  $\text{NaBH}_4$ , est ajouté (une solution de 1 ml) en respectant le ratio Au/ $\text{NaBH}_4$  = 0,2 (mol/mol) [7].

Lors de l'ajout du réducteur la transformation de la couleur jaune provenant du précurseur d'or vers la couleur marron-sombre est instantanée (**Fig.2**), indiquant la génération et l'obtention des colloïdes d'or à leurs états métalliques ( $\text{Au}^0$ ).



**Fig.2** Photographie du mélange réactionnel ; A gauche : la solution du précurseur d'or + PVA / A droite : La solution d'or colloïdale obtenue après l'ajout du réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ).

## **2. Caractérisation des solutions d'or colloïdales obtenues en mode batch**

Les différentes solutions colloïdales d'or sont analysées par différentes techniques afin : (i) d'observer si le précurseur d'or utilisé ( $\text{HAuCl}_4$ ) est totalement consommé et (ii) de déterminer la taille des particules d'or colloïdales ( $\text{Au}^0$ ). La description des différentes méthodes de caractérisations utilisées dans ce travail sont décrits dans l'**Annexe 1, p.59**.

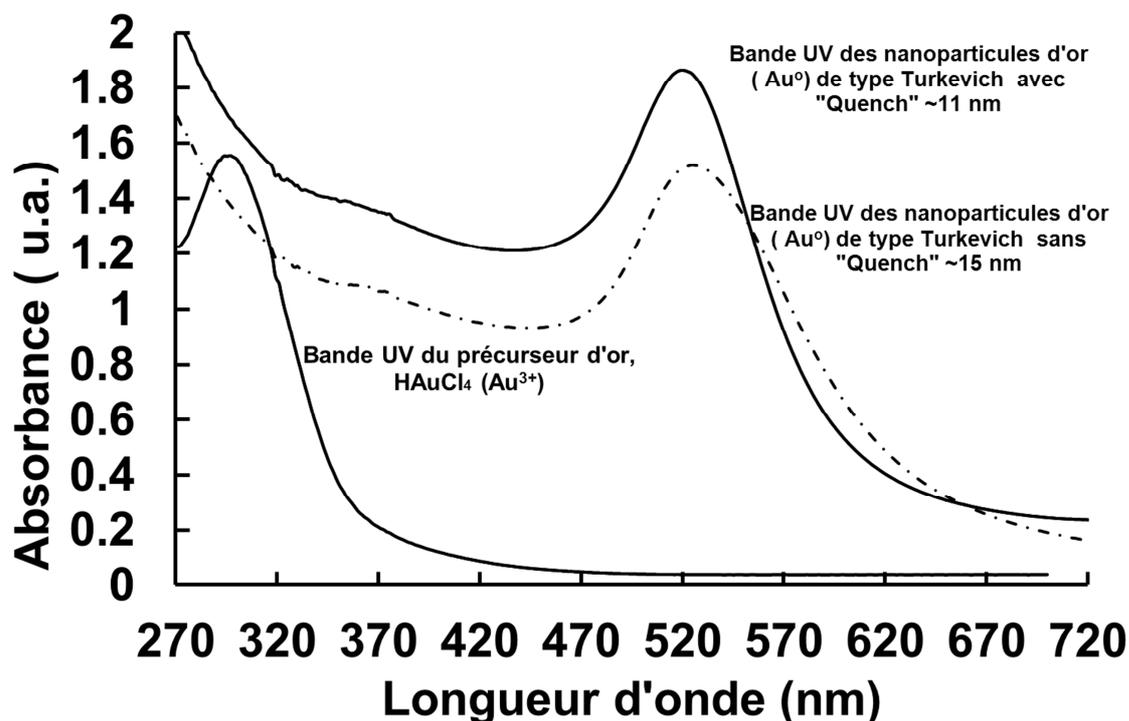
### **2.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-vis)**

Cette méthode de caractérisation est adéquate pour caractériser les solutions colloïdales d'or obtenues. En effet, le seuil de détection de l'or ionique utilisé ( $\text{HAuCl}_4$ ) comme réactif est très bas ( $< 5.4.10^{-8}$  M) et donc sa détection en spectroscopie UV-vis est toujours possible même à très faible concentration.

La bande d'absorption de l'or ionique ( $\text{HAuCl}_4/\text{Au}^{3+}$ ) est une bande très intense présente vers 270 nm, alors que la bande plasmon des nanoparticules colloïdales d'or ( $\text{Au}^0$ ) de type Turkevich est vers 520 nm (**Fig.3**) (les valeurs données sont obtenues en se servant de l'eau comme solvant) [8].

La position de la bande UV des colloïdes d'or n'est pas fixe et stable, elle est influencée principalement par la taille des colloïdes obtenus. Cette bande se déplace et augmente pour atteindre des valeurs supérieures à 520 nm, quand la taille des colloïdes croît [4], comme discuté dans le **chapitre I - partie 1.2**.

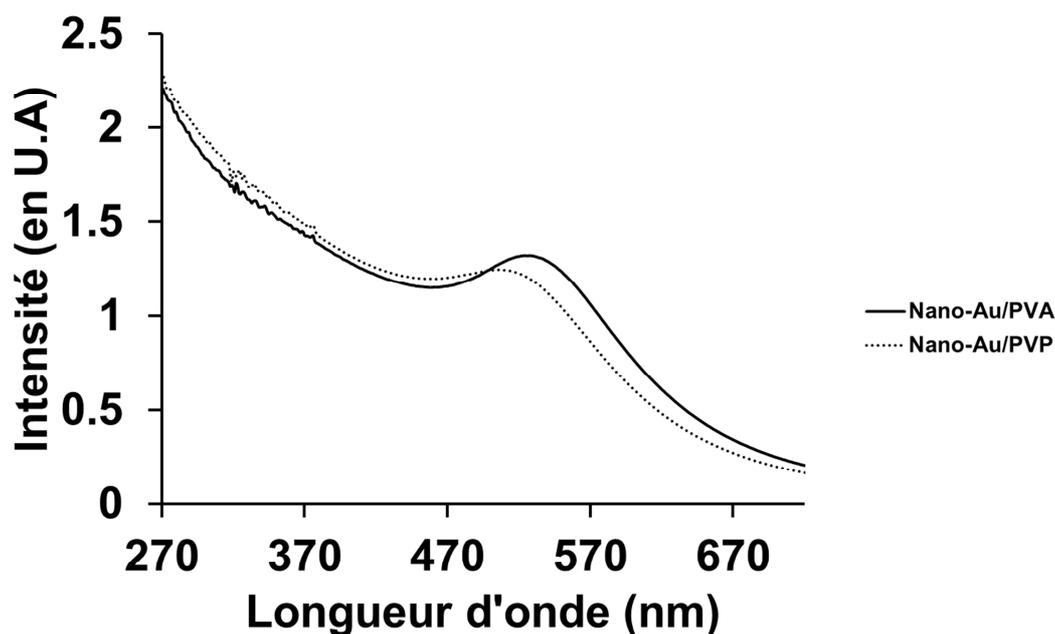
Comme mentionné précédemment, lors de la préparation de la solution colloïdale d'or de type Turkevich, une étape de descente rapide de la température (ou Quench) en fin de réaction a été ajoutée, afin d'évaluer son effet sur la taille des particules obtenues. La caractérisation en UV-Vis de ces deux échantillons a été réalisée afin de comparer ces deux lots (**Fig. 3**).



**Fig.3** Spectre UV présentant la bande du précurseur d'or utilisé ( $\text{HAuCl}_4(\text{aq.})$ ) ainsi que la bande des colloïdes d'or de type Turkevich avec et sans Quench.

Dans la **Fig.3** On visualise une différence au niveau de la position des bandes plasmoniques de surface obtenues. Ainsi, la bande plasmon correspondant aux colloïdes Turkevich issues de la préparation avec « Quench » présente une bande de plasmon de 523 nm, comparé à 528 nm pour le protocole sans étape de « Quench ». Cette différence est due à la différence de taille entre ces deux types de colloïdes [8]. Dans la partie suivante les résultats de mesure de taille obtenus avec les différentes techniques.

L'intensité des bandes plasmoniques des colloïdes d'or, générées par  $\text{NaBH}_4$  et protégées par le PVA ou PVP est moins élevée que celle des particules de type Turkevich, de plus la largeur de la bande plasmon (*FWHM* : *full width at half maximum*) est plus importante, (**Fig.4**) ceci est due à la taille de ces particules qui sont inférieures à 5 nm [9].



*Fig.4 Spectres UV des colloïdes d'or protégées par le PVA (et PVP) et réduite par le  $\text{NaBH}_4$ .*

Dans cette partie les différentes solutions de particules d'or préparées ont été caractérisées en spectroscopie UV-Visible, afin de confirmer la présence des particules d'or ( $\text{Au}^0$ ). Pour les colloïdes de type Turkevich, on ne détecte aucune trace du précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4$ ) utilisé au début de la synthèse, confirmant une réduction complète par le citrate de sodium, c'est également le cas pour les particules de type Au/PVA et Au/PVP.

Les résultats de spectroscopie UV-Vis seront confirmés par analyse DLS, ci-dessous.

## 2.2. Détermination de la taille par la technique DLS (Dynamic Light Scattering)

La technique DLS a été employée pour déterminer la taille des nanoparticules d'or directement après la synthèse pour éviter tout phénomène de vieillissement ou une possibilité d'agrégation des colloïdes d'or produites. Cette méthode a été couplée à la Microscopie Electronique à Transmission (MET) afin de confirmer les résultats obtenus.

La taille des nanoparticules obtenues par le protocole Turkevich s'étend sur une gamme de taille relativement large entre 9 et 45 nm comme le montre la **Fig.5** avec une moyenne de taille de l'ordre de 15 nm. Pour le protocole Turkevich modifié dans lequel la synthèse de la solution

colloïdale a été arrêtée par descente rapide en température (Quench) dans de l'eau froide à 5 °C, la distribution de taille glisse vers des tailles inférieures avec une moyenne de taille de 11 nm.

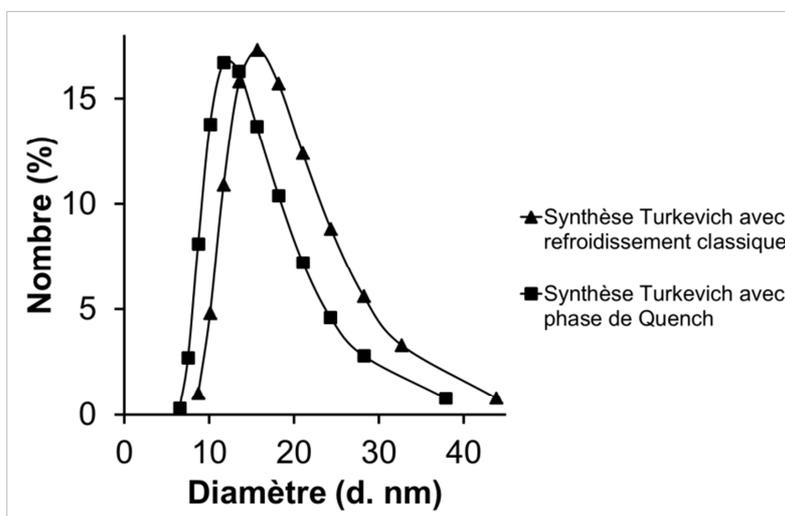


Fig.5 Distribution de taille des colloïdes d'or mesurée par DLS de type Turkevich produites par un refroidissement classique (i) et refroidissement rapide (ii) ou phase « Quench ».

Concernant les particules obtenues par la méthode Brust :  $\text{NaBH}_4$ /PVA (ou PVP), celles-ci possèdent une taille moyenne nettement plus inférieure (Fig.6), avec une moyenne de taille comprise entre 2 et 3 nm, en accord avec la littérature [7, 10].

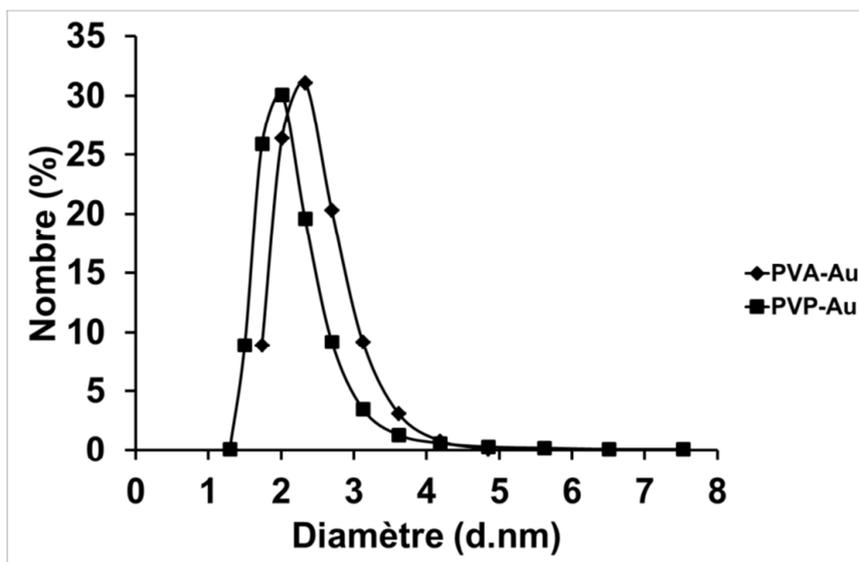


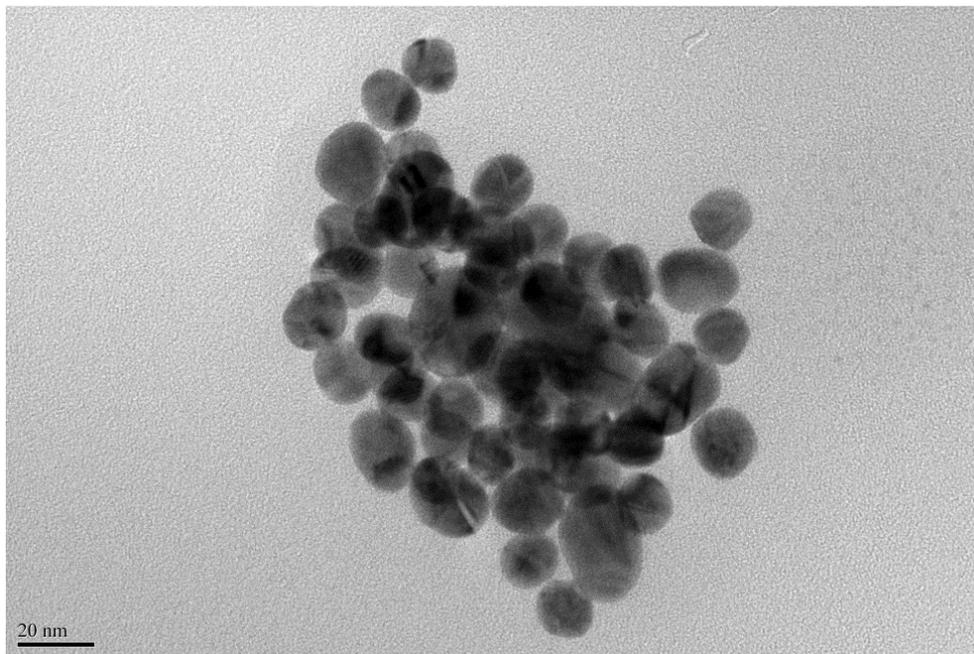
Fig.6 Distribution de taille des colloïdes d'or obtenus par réduction au  $\text{NaBH}_4$  et protégés par PVA ou PVP.

### **2.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)**

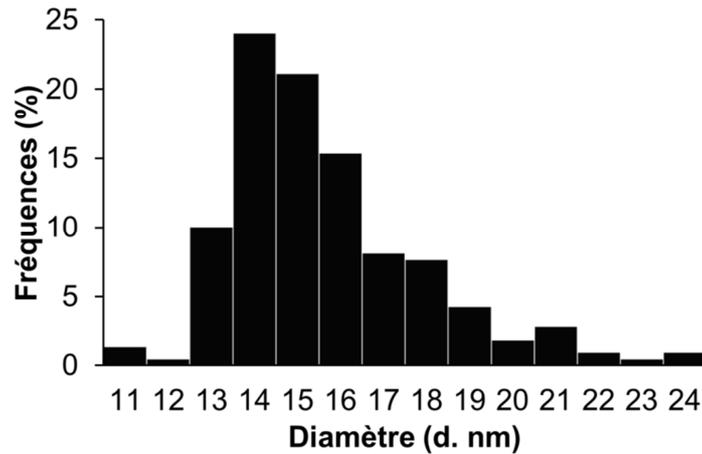
Afin de confirmer les résultats de tailles obtenus par DLS, des mesures supplémentaires ont été menées en se servant de la microscopie électronique à transmission (MET), avec ces mesures les deux types de particules ont été traités et un comptage statistique de la distribution de la taille de ces colloïdes a été réalisé (**Annexe 1**).

Le clichée de MET ci-dessous correspond aux particules d'or de type Turkevich (**Fig.7**), il montre une certaine homogénéité de taille de ces particules. Afin d'établir la distribution statistique, des mesures de taille ont été faites sur plus de 200 particules et l'histogramme a été reporté dans la **Fig.8**.

La moyenne de taille de ces colloïdes est de  $16,2 \pm 2,2$  nm, ce qui est proche à la moyenne de taille mesurée à l'aide de la technique DLS ( $\sim 15$  nm) et à ce qui est décrit dans la littérature [**3, 4, 11**].



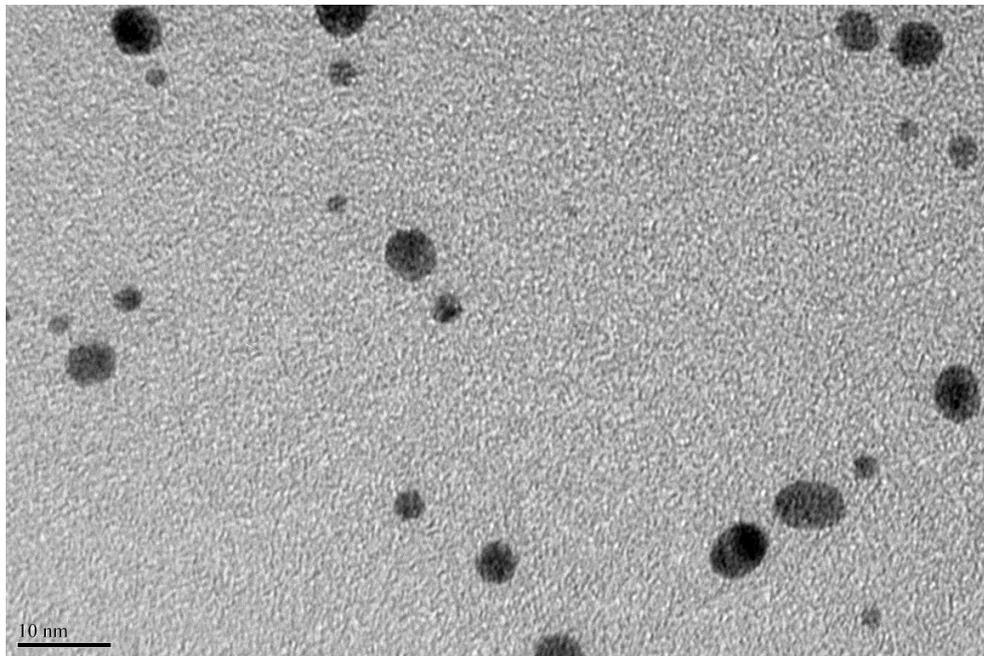
*Fig.7 Image MET des colloïdes d'or synthétisés à l'aide du protocole Turkevich classique.*



**Fig.8** Comptage statistique (images MET) de la taille des colloïdes d'or synthétisés à l'aide du protocole Turkevich classique.

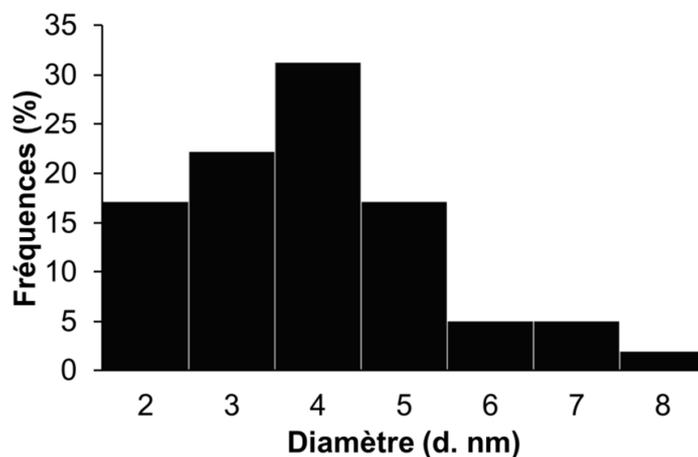
La même étude a été menée sur les colloïdes d'or protégés par le PVA (ou PVP) et réduits par le  $\text{NaBH}_4$ . Les résultats sont reportés dans les **Fig.9** et **Fig.11**.

L'image (**Fig.9**) confirme que les particules d'or protégées par le PVA et PVP présentent des moyennes de taille nettement plus petite que dans le cas des particules d'or de type Turkevich avec une moyenne de taille de  $4,1 \pm 1,5$  nm pour les Nano-Au/PVA.



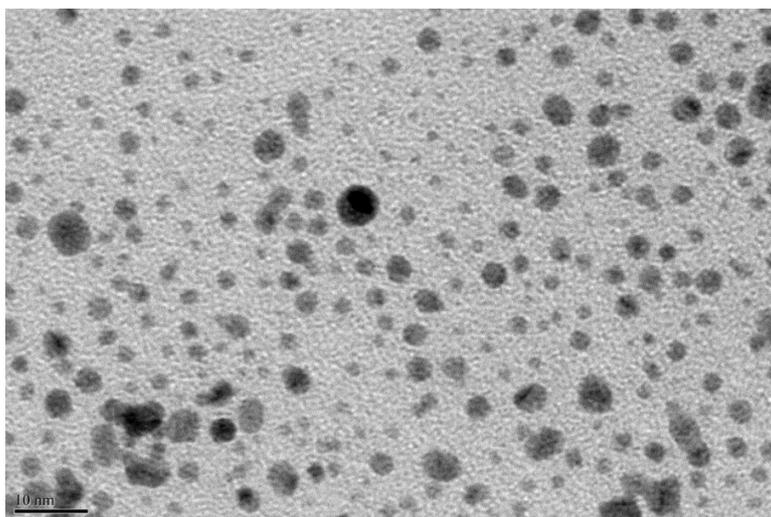
**Fig.9** Image MET des particules d'or réduites par  $\text{NaBH}_4$  et protégées par PVA.

La distribution de la taille de ces particules (**Fig.9**) est moins étendue que celle des particules d'or de type Turkevich, avec 2-8 nm comparant à 11-24 nm (**Fig.8**) dans le cas des particules Turkevich (valeurs obtenues en MET).



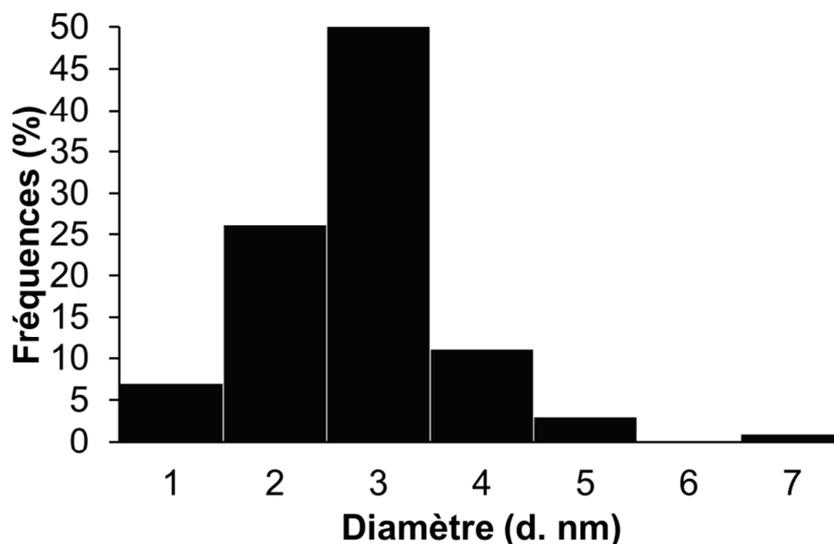
**Fig.10** Comptage statistique (images MET) de la taille des colloïdes d'or Au/PVA.

Les particules d'or protégées par le PVP et réduites avec le  $\text{NaBH}_4$ , présentent une moyenne de taille légèrement inférieure à celle de l'Au/PVA. Cette différence de taille a été déjà observée avec la technique DLS et également en observant les bandes plasmons de ces particules (**Fig.4** et **Fig.6**). Ces particules d'or possèdent une moyenne de taille de  $3,0 \pm 0,9$  nm (**Fig.11**).



**Fig.11** Image MET des particules d'or réduites par  $\text{NaBH}_4$  et protégées par PVP.

L'étude statistique montre que 50% des particules ont une taille de 3 nm (**Fig.12**).



*Fig.12* Comptage statistique (images MET) de la taille des colloïdes d'or Au/PVP.

Les clichés de MET obtenus pour les colloïdes de type Turkevich, et les particules réduites par  $\text{NaBH}_4$  confirment les mesures obtenus par la technique DLS.

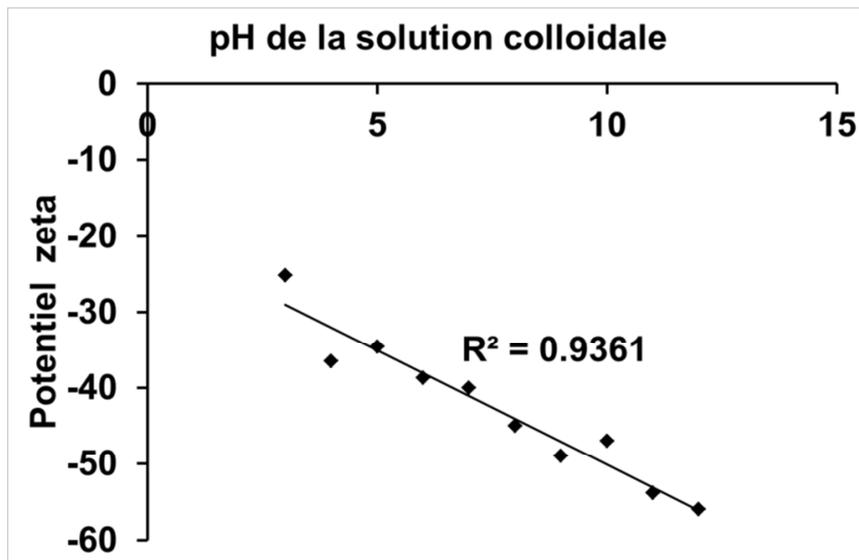
Quelle que soit les modes de préparation les valeurs observées par MET sont légèrement supérieur à celle déduites des analyses DLS. Cette légère augmentation peut être expliquée par la maturation de ces particules en fonction du temps. En effet, la mesure de la taille des particules par la technique DLS se fait directement après la synthèse, contrairement aux mesures réalisées en MET.

#### **2.4. Mesure de la charge de surface des colloïdes (Mesure du potentiel Zêta)**

Le potentiel zêta caractérise la charge de surface des colloïdes en solution. Il ne correspond cependant pas à la charge réelle de la surface du colloïde, mais à celle qu'il acquiert en solution. On note que le potentiel zêta est indépendant de la taille des particules. Le potentiel zêta est souvent mesuré pour prédire la stabilité des particules en suspension. L'intensité de la force de répulsion électrostatique est en effet liée au potentiel zêta : plus les particules ont un potentiel zêta élevé (en valeur absolue), plus elles vont se repousser et moins elles vont avoir tendance à s'agréger. La valeur du potentiel zêta est influencée par le pH de la solution et donc la charge de surface de ce type de colloïdes, l'effet du pH est important sur les colloïdes d'or de

type Turkevich à cause du citrate de sodium qui est ionique et chargé naturellement négativement [12, 13]. Le potentiel zêta des particules d'or de type Turkevich, a été mesuré en variant le pH de la solution, la **Fig.13** montre que le potentiel zêta varie en fonction du pH de -55 mV à pH = 12 pour atteindre les -25 mV à pH = 3.

Une étude sur la stabilité des particules protégées par du citrate de sodium a été menée afin de connaître les limites de stabilité de ces particules en fonction du pH, en modifiant le pH avec ajout des solutions de soude (NaOH) ou d'acide chlorhydrique (HCl), afin d'atteindre les pH désirés. Les colloïdes d'or Turkevich, sont restés stables uniquement dans la gamme de pH compris entre 5 et 12, en dehors de cette gamme de pH les particules se détruisent et sédimentent.



*Fig.13 Effet du pH sur le potentiel zêta des colloïdes d'or de type Turkevich.*

Ce phénomène n'est pas observé dans le cas des particules protégées par PVA ou PVP. En variant le pH de la solution, le potentiel zêta de ces particules est maintenue stable avec une valeur de -5 mV quel que soit la valeur du pH. Cette valeur stable peut être expliquée par le fait que les polymères utilisés sont neutres [13]. En plus, la présence de la couche de polymère contribue également à diminuer le potentiel zêta puisque la barrière stérique des longues chaînes de PVA ou PVP entraîne l'éloignement du plan de glissement par rapport à surface de la particule d'or [14]. Etant donné le faible potentiel zêta des nanoparticules, ce sont principalement les forces de répulsion stérique dues aux polymères greffés, et non les forces de répulsion électrostatique entre les surfaces des colloïdes d'or qui permettent de contrebalancer

les forces d'attraction inter-particulaires de Van der Waals, évitant ainsi l'agrégation des particules [14].

### 3. Conclusion : Influence du mode de préparation des nanoparticules en mode ballon

Entre ces deux protocoles de synthèse en mode ballon, un point commun existe qui est l'utilisation de l'eau comme solvant, mais les caractéristiques des nanoparticules obtenues sont néanmoins nombreuses comme illustré dans le tableau ci-dessous :

	<b>Méthode de préparation →</b>	Turkevich	NaBH <sub>4</sub> /PVA, PVP
	<b>Solvant</b>	Eau	
	<b>Réducteur</b>	Citrate de sodium	NaBH <sub>4</sub>
	<b>Protection</b>	Citrate de sodium	PVA ou PVP
	<b>Température</b>	100°C	Ambiante
	<b>Temps de réduction</b>	30 min	Réduction immédiate
	<b>Couleur</b>	Vin-rouge	Marron foncé
	<b>Taille</b>	15 nm (DLS) 16 nm (MET)	2-3nm (DLS) 3-4 nm (MET)
	<b>Potentiel zêta</b>	- 45 mV à pH = 6,5	- 5 mV stable à tous pH
	<b>pH de la solution finale</b>	~ 6,5	~ 3
<b>Stabilité</b>	Gamme de pH entre 5 et 9	A toutes valeurs de pH	

Une différence importante concerne la protection organique qui enrobe les deux types de particules : le citrate de sodium, utilisé dans le protocole Turkevich comme réducteur et agent stabilisant, est moins encombrant par rapport au PVA ou PVP utilisés pour protéger les particules d'or réduite par le NaBH<sub>4</sub> [15]. Cette différence influe sur la charge de surface de ces deux types de particules, les particules synthétisées par le protocole Turkevich présentent une charge de

surface nettement plus importante et plus négative dans sa solution (de l'ordre de - 45 mV) que celle des particules protégées par PVA (- 5 mV). De plus, la modulation de la charge de surface des colloïdes de type Turkevich est possible en variant le pH de la solution, alors que pour les colloïdes protégés par PVA/PVP la charge demeure stable. Cet effet est dû au fort encombrement de la protection organique non-ionique autour des particules d'or (Au/PVA et Au/PVP) comparativement à la protection du citrate de sodium ionique et moins encombrante dans le cas des particules de type Turkevich [13, 14].

Les pH des solutions colloïdales finales présentent également des différences. En effet, le pH des solutions colloïdales de type Turkevich est de 6,5, par rapport au pH des solutions colloïdales Au/PVA et Au/PVP qui est de l'ordre de 3. Si les particules d'or de type Turkevich présentent différents avantages par rapport à l'encombrement par la protection organique, celle présente l'inconvénient d'être instables dans des solutions fortement alcalines ou acides. En effet, les particules protégées par le citrate de sodium s'agrègent rapidement en conditions fortement acides ou basiques et ensuite elles sédimentent. Comparativement ces particules protégées par du PVA ou PVP, qui restent stables même sous ces conditions extrêmes et pour de longues durées.

#### 4. Références bibliographiques du chapitre II

1. Turkevich, J., Stevenson, P., Hillier, J., The formation of colloidal gold. *J. Phys. Chem.*, 1953. **57**: p. 670-3.
2. Turkevich, J., Stevenson, P., Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.*, 1951. No. 11: p. 55-75.
3. Wangoo, N., Bhasin, K., Boro, R., Suri, C., *Facile synthesis and functionalization of water-soluble gold nanoparticles for a bioprobe*. *Anal. Chim. Acta*, 2008. **610**(1): p. 142-148.
4. Nguyen, D.T., Kim, D-J., So, M., Kim, K-S., *Experimental measurements of gold nanoparticle nucleation and growth by citrate reduction of HAuCl<sub>4</sub>*. *Adv. Powder Technol.*, 2010. **21**(2): p. 111-118.
5. Zanella, R., Louis, C., *Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples*. *Catal. Today*, 2005. **107-108**: p. 768-777.
6. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D., Whyman, R., *Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994(7): p. 801-2.
7. Lignier, P., Comotti, M., Schuth, F., Rousset, J-L., Caps, V., *Effect of the titania morphology on the Au/TiO<sub>2</sub>-catalyzed aerobic epoxidation of stilbene*. *Catal. Today*, 2009. **141**(3-4): p. 355-360.
8. Basu, S., Gosh, S., Kundu, S., Panigrahi, S., Paraharaj, S., Pande, S., Jana, S., Pal, T., *Biomolecule induced nanoparticle aggregation: Effect of particle size on interparticle coupling*. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007. **313**(2): p. 724-734.
9. Duff, D.G., Baiker, A., Edwards, P., *A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation*. *Langmuir*, 1993. **9**(9): p. 2301-2309.
10. Villa, A., Wang, D., Su, D. S., Prati, L., *Gold sols as catalysts for glycerol oxidation: the role of stabilizer*. *ChemCatChem*, 2009. **1**(4): p. 510-514.
11. Uppal, M., Kafizas, A., Lim, T., Parkin, I., *The extended time evolution size decrease of gold nanoparticles formed by the Turkevich method*. *New J. Chem.*, 2010. **34**(7): p. 1401-1407.
12. Rance, G., Khlobystov, A., *Nanoparticle-nanotube electrostatic interactions in solution: the effect of pH and ionic strength*. *Phys Chem Chem Phys*, 2010. **12**(36): p. 10775-80.
13. Boyer, C., Whittaker, M., Chuah, K., Liu, J., Davis, T., *Modulation of the surface charge on polymer-stabilized gold nanoparticles by the application of an external stimulus*. *Langmuir*, 2010. **26**(4): p. 2721-2730.
14. Goutayer, M., *Thèse : Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo*. 2008. (2008PA066452)
15. Astruc, D., *Nanoparticles and catalysis*. 2008. 640 pp.

## **6. Annexe du chapitre II : Protocoles expérimentaux de synthèse des particules d'or en mode ballon**

### **Synthèse des particules d'or par le protocole Turkevich (Citrates de Sodium)**

210 ml d'eau distillée sont chauffés jusqu'à ébullition, dans l'étape suivante un volume de 25 ml de solution de  $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$  ( $5,4 \cdot 10^{-3}$  M) est ajouté, puis la température du mélange est ajustée jusqu'à la température d'ébullition. Ensuite, on ajoute rapidement une solution de citrate de sodium concentrée (10 g/L ;  $34 \cdot 10^{-3}$  M). Le mélange est maintenu sous reflux à 100 °C et sous-agitation (à 400 tr/min) pendant 30 minutes. Ensuite, le ballon est enlevé du bain d'huile, puis est (i) laissé retourner lentement à température ambiante, ou (ii) plongé dans de l'eau froide à une température de 5 °C afin d'accélérer la descente en température.

### **Synthèse des particules d'or par le protocole Brust (réduction par $\text{NaBH}_4$ )**

25 ml d'une solution de précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ ) de concentration  $5,4 \cdot 10^{-3}$  M est ajoutée sur 224 ml d'eau distillée et à température ambiante. Ensuite, tout en agitant (à 400 tr/min) une quantité de PVA ou PVP est ajoutée en respectant un ratio PVA/Au ou PVP/Au = 1,5 (mg/mg) ce qui correspond à 14.3 mg, le mélange est maintenu sous agitation continue pendant 3 heures, enfin le réducteur utilisé, le  $\text{NaBH}_4$  est ajouté (une solution de 1 ml) en respectant le ratio Au/ $\text{NaBH}_4$  = 0,2 (mol/mol), ce qui correspond à 21 mg de  $\text{NaBH}_4$  /1ml d'eau.

## **Chapitre III : Synthèse des colloïdes d’or de type Turkevich en système microfluidique**

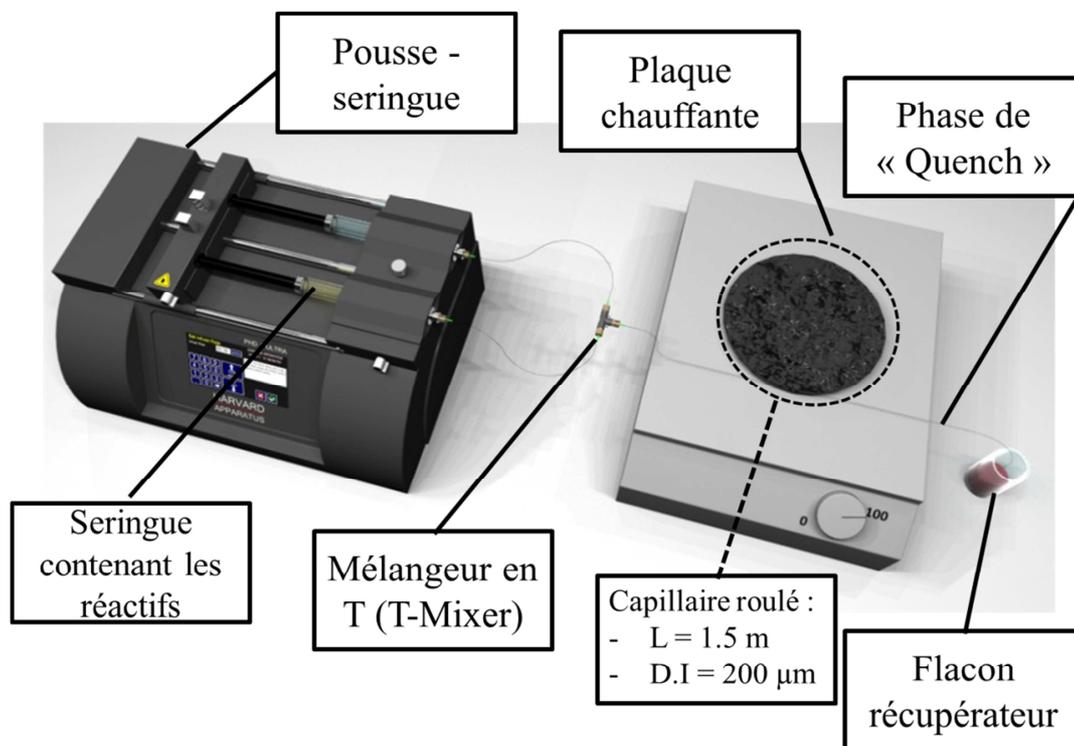
## **1. Le dispositif microfluidique utilisé pour la synthèse des nanoparticules d'or**

L'étude bibliographique exposée en **chapitre I** présente les avantages de la miniaturisation des systèmes et procédés. Pour rappel, à l'échelle microfluidique, les diffusions de chaleur et de matières sont optimales, les temps de réaction finement paramétrables, ceci offrent la possibilité d'un contrôle accru des paramètres de réactions. Ainsi l'étude exposée dans ce chapitre est un exemple de ces possibilités offertes par la miniaturisation des systèmes à travers d'une réaction de synthèse de nanoparticules d'or. Il est proposé l'adaptation de la synthèse de nanoparticules d'or selon le protocole de Turkevich [1, 2] réalisée en verrerie de laboratoire vers une synthèse en conditions microfluidiques à l'aide d'un dispositif spécifique présenté dans ce chapitre. Ce protocole de synthèse a été choisi d'une part en raison de sa simplicité et d'autre part en raison de la taille des nanoparticules souvent décrite dans la littérature comme étant d'une quinzaine de nanomètres [3-5]. Ce protocole possède également un avantage, c'est la lenteur de la cinétique de réduction du précurseur d'or sous l'effet du citrate de sodium, ce qui rend ce protocole plus contrôlable que d'autres protocoles où la réduction est plus rapide (réduction avec le  $\text{NaBH}_4$ ) [6]. Il sera montré qu'avec un meilleur contrôle des paramètres de réactions à l'échelle microfluidique des particules aux caractéristiques jamais décrites dans la littérature, ont été obtenues.

### **1.1. Description du montage**

Cette étude commence par la description du dispositif développé (**Fig.1**) pour synthétiser les nanoparticules. Le montage est ainsi constitué de deux seringues en verre contenant les réactifs utilisés pour la synthèse, à savoir dans une première seringue la solution contenant le précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4$ ) et dans la deuxième la solution de citrate de sodium (servant d'agent réducteur et stabilisant pour la réaction). Les solutions réactives sont mélangées à l'aide d'un mélangeur en T (T-mixer) et transportées dans des capillaires de silice fondue ayant un diamètre interne de 200  $\mu\text{m}$ . Les seringues sont pressées de façon précise et stable à l'aide d'un pousse-seringue programmable. La température de réaction est contrôlée à l'aide d'une plaque chauffante sur laquelle 1,5 m de capillaire enroulés sont fixés à l'aide d'un ruban adhésif thermique. La température de la plaque chauffante est vérifiée à l'aide d'un thermomètre Infra-Rouge tout au long de la synthèse afin de s'assurer que la température ne dérive pas. En sortie de la zone de

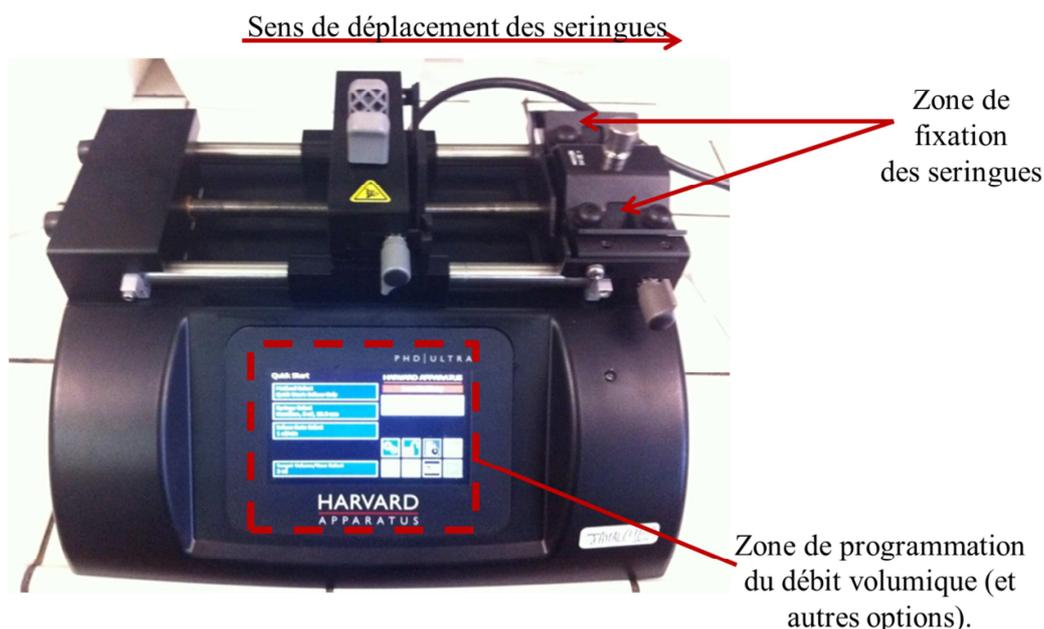
chauffage, c'est à dire à partir du bord de la plaque chauffante, 30 cm de capillaire servent de zone de « Quench » [7] jusqu'au flacon récupérateur (**Chapitre I, p.37**)



*Fig.1 Représentation 3D du système microfluidique développé pour synthétiser des colloïdes d'or de type Turkevich*

### 1.1.1. Caractéristiques techniques du pousse-seringue et des seringues

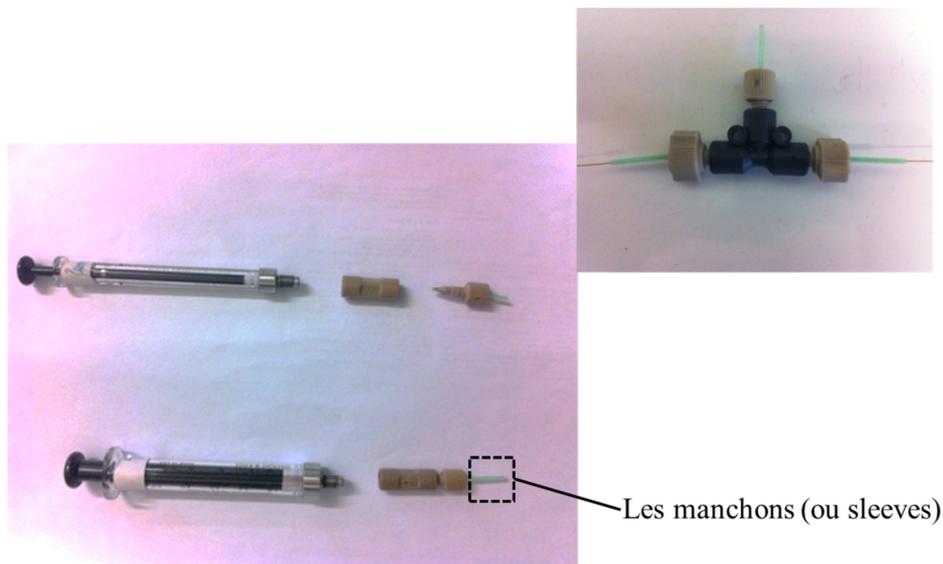
Le pousse-seringue est un « PHD Ultra » commercialisé par la société Harvard Apparatus (**Fig.2**). Les pousse-seringues Harvard sont modulables et programmables. Une vis sans fin tourne autour de son axe pour faire avancer le système et pousser le piston de la seringue, la rotation de la vis est constante et dépendante du débit volumique choisi. Cet appareil autorise une poussée jusqu'à 34 kg de charge en ligne (donnée constructeur), avec un débit de fonctionnement de 220 ml/minute.



*Fig.2 Pousse-seringue « PHD Ultra » utilisé pour la synthèse des colloïdes d'or de type Turkevich dans le système microfluidique développé*

Pour l'étude mentionnée dans ce travail, et afin d'éviter un contact entre les objets métalliques et le précurseur d'or utilisé ( $\text{HAuCl}_4$ ), ce qui déclencherait sa réduction incontrôlée (passage de  $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ ), l'utilisation de seringues en verre, chimiquement inactives mais fragiles est nécessaire (**Fig. 3**, Hamilton glass syringes, Gastight, 1001 et 1005C). En utilisant des capillaires de diamètre supérieur à 100  $\mu\text{m}$  provoquant une faible perte de charge (**Chapitre I, p.41**), les seringues en verre présentent une limitation intrinsèque liée au débit volumique maximal applicable sans rupture (seringues 1 ml = 40  $\mu\text{l}/\text{minute}$  maximum et 50  $\mu\text{l}/\text{minute}$  pour les seringues de 5 ml). Ainsi, les débits volumiques totaux attendus avec ce type de seringue sont relativement faibles comparés aux débits possibles dans les mêmes conditions avec des seringues en Inox ( $\gg 100 \mu\text{l}/\text{minute}$  par seringue).

Par conséquent l'utilisation du pousse-seringue est restreinte à certains débits volumiques. Cette gamme est comprise de 0,1 à 50  $\mu\text{l}/\text{minute}$  par seringue pour un volume de seringue en verre de 1 et 5 ml.



**Fig.3** A gauche : Les seringues en verre utilisées dans notre système microfluidique (en haut seringue de volume de 1 ml / et en bas  $V = 5$  ml) et les connectiques en PEEK utilisés pour relier les seringues au capillaires utilisés ainsi que les manchons (ou sleeves). A droite : Le T-mixer utilisé dans le système microfluidique développé.

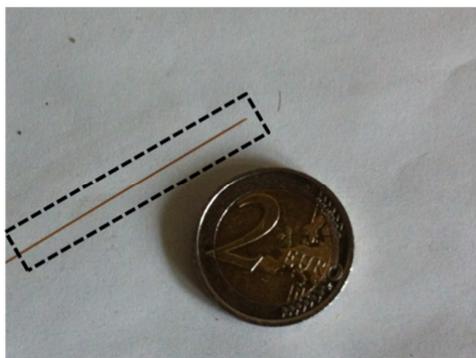
Pour déterminer les erreurs sur les débits volumiques réels, il est indispensable d'étalonner régulièrement le pousse-seringue. La procédure choisie consiste à pousser les seringues contenant de l'eau déminéralisée à température ambiante pendant un temps déterminé avec des débits volumiques identiques à ceux des expériences. La masse d'eau recueillie est vérifiée par rapport à celle attendue.

La pression maximale que ces seringues peuvent atteindre est d'environ 14 bar (donnée fournisseur). Les pressions ou débits mentionnés au-dessus (autorisés par le fournisseur) permettent de minimiser les risques de fuite (à travers le piston) ou d'endommagement des seringues.

### 1.1.2. Caractéristiques des capillaires et des connectiques

Pour la synthèse des nanoparticules en système microfluidique, des capillaires de silice fondue flexibles (Flexible fused silica capillary tubing) fournis par Polymicro (TSP200350) sont utilisés (**Fig.4**). Ces capillaires sont enrobés d'une couche de polyimide pour conférer une certaine flexibilité. Pour nos expériences ces capillaires sont enroulés (cercle ayant un diamètre

de 7 cm) et déposés sur une plaque chauffante. Les capillaires utilisés peuvent être chauffés jusqu'à 350°C (donnée fournisseur). Ils possèdent un diamètre externe de 350 µm et un diamètre interne de 200 µm.



**Fig.4** Un échantillon du capillaire de silice utilisé pour synthétiser les colloïdes d'or en système microfluidique (diamètre externe 350 µm ; diamètre interne : 200 µm).

Les connectiques utilisées (**Fig.3**) pour joindre les seringues aux capillaires sont en « PEEK » (Polyétheréthercétone), qui est un polymère thermoplastique capable de résister à des températures importantes (~350 °C) et également stable en présence d'acides ou bases en fortes concentrations. Ce matériau est également chimiquement inerte vis-à-vis du H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>.

Le mélangeur en T utilisé (P-727 PEEK Tee) présente un volume interne de 0,57 µl, le diamètre de la cavité est de 0,5 mm. Pour connecter les capillaires micrométriques aux connectiques fabriquées en « PEEK », des manchons (PEEK Tubing Sleeves F-242x, couleur verte, **Fig.3**) sont utilisés, afin d'assurer une bonne étanchéité, ces manchons présentent un diamètre interne de 395 µm ainsi qu'un diamètre externe de 1/16 de pouce. Lors du vissage dans la connectique, le manchon se resserre par pression autour du capillaire et assure ainsi un bon maintien du capillaire au sein de la connectique.

## **2. Les paramètres clefs de la synthèse des nanoparticules en microfluidique**

Dans cette partie est discutée l'étude des conditions expérimentales à l'échelle microfluidique, à savoir l'influence du temps de réaction, des quantités de réactifs et de la température sont étudiés. Cette définition des paramètres optimaux repose sur la caractérisation des particules obtenues.

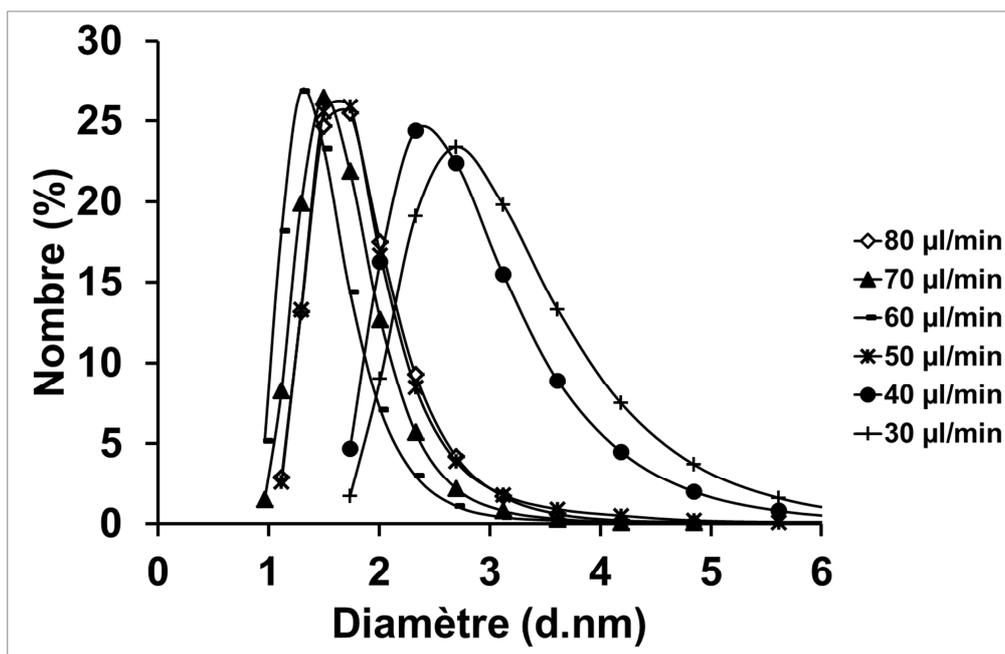
### **2.1. Le débit volumique total (temps de réaction)**

Le débit volumique total en sortie du mélangeur, correspond à la somme des débits volumiques d'injection des solutions contrôlés à l'aide du pousse-seringue. A iso-longueur de capillaire, la variation du débit volumique entraîne une variation du temps de résidence ( $T_R$ ) du liquide sur la plaque chauffante et donc par conséquent du temps de réaction.

Les concentrations des solutions aqueuses injectées sont pour le précurseur d'or  $[HAuCl_4] = 5,4 \cdot 10^{-3}$  M (première seringue) et pour le [citrate de sodium] = 5 g/L ( $17 \cdot 10^{-3}$  M) (dans la seconde seringue). Dans ces premières expériences, le ratio molaire « Citrate de Na/ $HAuCl_4$  » a été fixé à 3,15 proche de la valeur optimum décrite dans la littérature pour des synthèses en verrerie classiques [3, 8-10]. Il est à noter, que les ratios entre le précurseur d'or et le réducteur ont été maintenus fixe comme dans le cas de la synthèse en mode classique, mais les solutions utilisées (dans les seringues) sont 10 fois plus concentrées. Une synthèse en mode batch a été faite en se servant des mêmes concentrations, mais elle a abouti à un gel noir. Ainsi pour faire cette synthèse en mode classique il faut être dans un milieu dilué.

Il a été possible d'obtenir des solutions de nanoparticules d'or avec des spécificités en différentes termes de tailles en faisant varier le temps de résidence. La **Fig.5** donne la distribution de taille en fonction de la taille, mesurée par la technique DLS pour différents débits volumiques de solution.

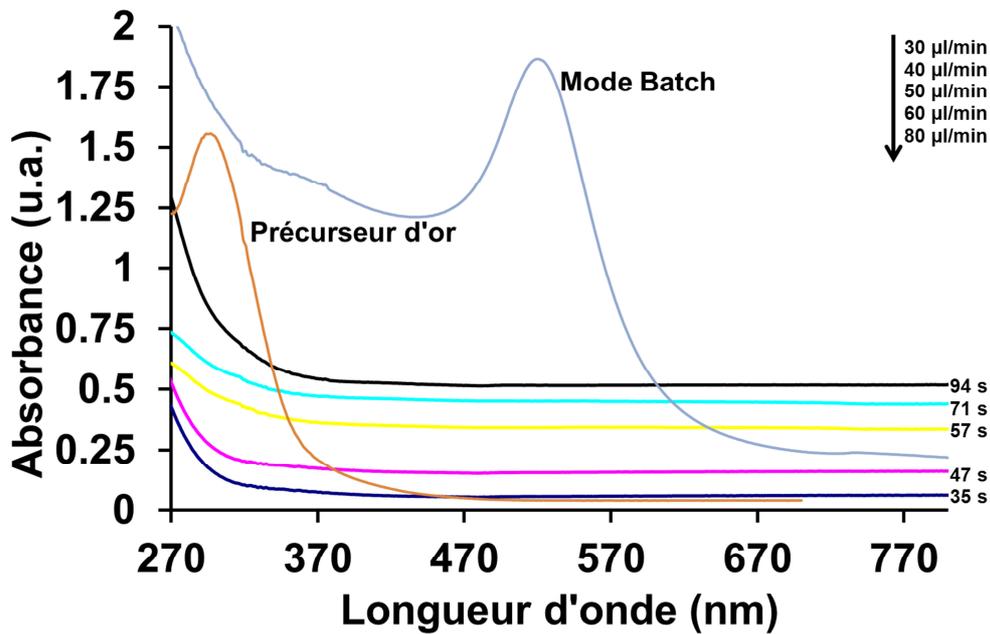
On remarque d'abord que le protocole de Turkevich transposé en milieu microfluidique permet d'obtenir une diminution des tailles des particules d'or significatives par rapport à ce qui est observé en verrerie classique (**Chapitre II**).



**Fig.5** Distributions de tailles (mesurées par la technique DLS) des colloïdes d'or obtenus en fonction des débits volumiques utilisés.

Ainsi à faible débit volumique 30 et 40 µl/minute ( $T_R = 94$  et 70 secondes), les particules obtenues ont un diamètre compris entre 1,7 nm et 5,6 nm avec des maxima de tailles respectifs à 2,2 et 2,9 nm. A contrario, pour des débits volumiques plus importants, de l'ordre de 50, 60, 70 et 80 µl/min, correspondant respectivement à des temps de résidence de 56, 47, 40 et 35 s., la répartition des tailles est plus étroite et centrée entre 1 et 2 nm.

Une étude par spectroscopie UV-Visible a confirmé ces résultats, comme le montre la **Fig.6** dans laquelle sont reportés : les spectres UV-Vis des solutions d'or obtenue par voie microfluidique en fonction du temps de résidence, le spectre d'une solution de nanoparticules d'or obtenues selon le protocole Turkevich (en verrerie classique) et le spectre de référence d'une solution de précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4/\text{Au}^{3+}$ ).

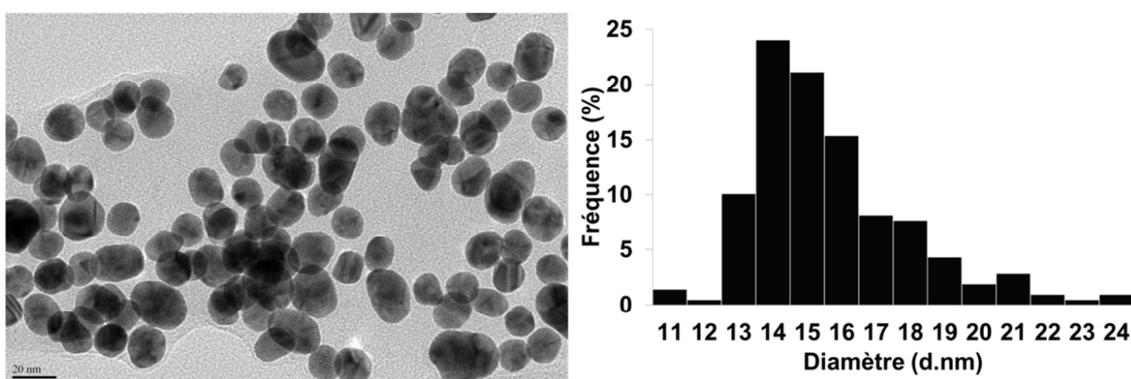


*Fig.6 Spectres UV-Vis des solutions colloïdales d'or Turkevich obtenus en mode « batch », à différents débits volumiques (soit différents temps de résidence) en système microfluidique et du précurseur d'or [ $10^{-6}M$ ]*

Les particules d'or obtenues en verrerie classique selon le protocole de Turkevich possèdent un diamètre moyen d'une quinzaine de nanomètre, caractérisée par une bande d'absorption en spectroscopie UV-Visible (dû à l'effet de résonance de plasmon de surface, **chapitre I**) qui est située vers 520 nm. Le spectre de la solution contenant le précurseur d'or ( $\text{HAuCl}_4/\text{Au}^{3+}$ ) présente une bande d'absorption située vers 300 nm, ce qui est conforme à la littérature [11].

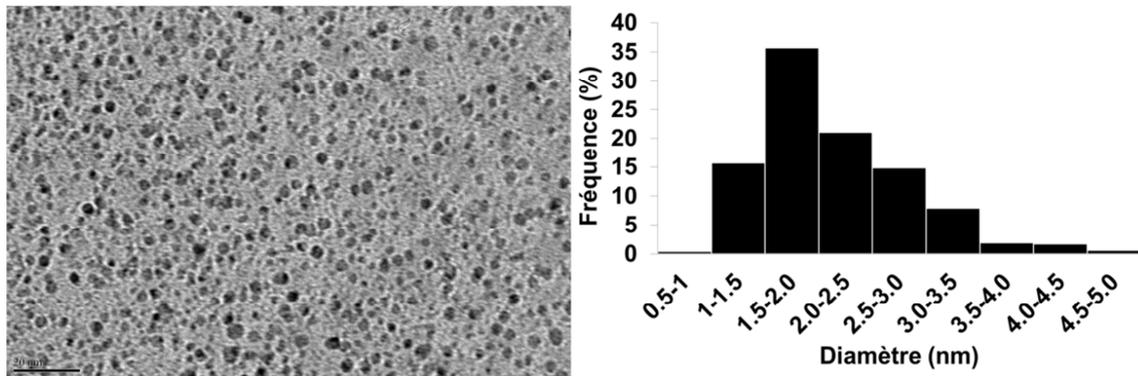
Ces bandes ne sont pas observées pour les solutions obtenues par voie microfluidique. Il peut donc en déduire que le précurseur d'or est complètement réduit en or métallique, ceci se justifiant par l'absence de la bande d'absorption attribuable au précurseur d'or. Par ailleurs l'absence de la bande de résonance plasmon valide les observations précédemment obtenues par la technique DLS, quant à la taille des particules. En effet, comme mentionné dans le **chapitre I**, les particules d'or ayant une taille inférieure à 3 nm, ne présentent pas de bande plasmon en spectroscopie UV-vis [11, 12].

Afin de confirmer l'ordre de taille, jamais décrit auparavant pour des particules obtenues par la réduction de  $\text{HAuCl}_4$  par le citrate de sodium, une étude par microscopie électronique à transmission couplée à la technique SAED (Selected Area Electron Diffraction) est réalisée. Deux échantillons sont analysés, un provenant de la solution de particules réalisée en verrerie classique et le second de la solution obtenue par voie microfluidique après un temps de résidence sur la zone chauffée de 47 s. (soit un débit volumique de  $60 \mu\text{l}/\text{min}$ ). Les échantillons sont déposés sur la grille d'analyse directement après synthèse, puis laissés sécher pendant 1 heure à température ambiante avant d'être introduit dans le microscope électronique à transmission. Aucun traitement de type filtration ou centrifugation n'est effectué sur les solutions colloïdales. Un cliché représentatif de l'analyse de l'échantillon provenant de la solution réalisée en verrerie classique est donné en **Fig.7**. Ce cliché montre un ensemble de particules sphériques dont la répartition est donnée après comptage. Les particules présentent un diamètre moyen de  $16,2 \pm 2,2$  nm, ce qui explique l'apparition d'une bande plasmon caractéristique après analyse spectroscopique UV-Visible.



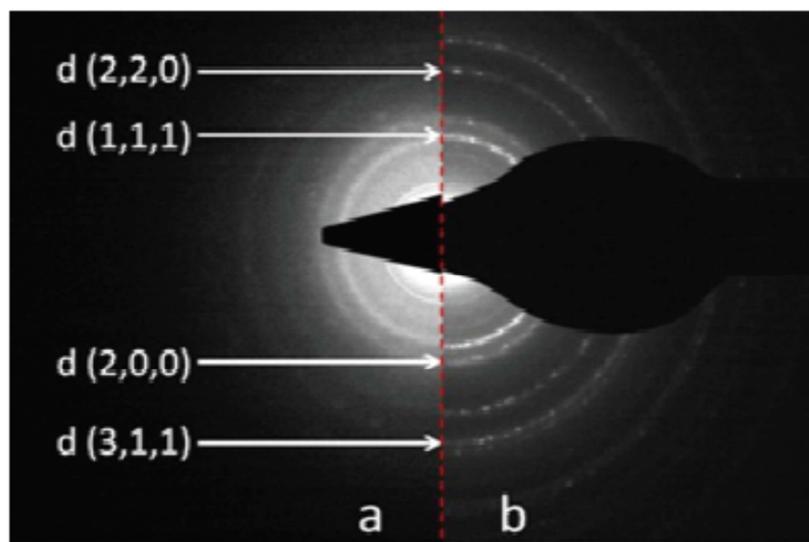
**Fig.7** Particules d'or de type Turkevich obtenues par mode Batch ainsi que leur distribution de taille mesurée en MET.

Le cliché obtenu après analyse de l'échantillon obtenu à l'aide du microsystème est montré en **Fig.8**. Ce cliché montre un ensemble homogène de nanoparticules dont le diamètre moyen déterminé après comptage est de  $2,0 \pm 0,5$  nm. Cette observation confirme l'obtention de particules de très faible diamètre par réduction du précurseur d'or avec du citrate de sodium en système microfluidique, et démontre pourquoi aucune bande d'absorption n'est observable par spectroscopie UV-Vis.



**Fig.8** Particules d'or de type Turkevich obtenues à l'aide du système microfluidique chauffé à 100°C à un débit volumique de 60  $\mu\text{l}/\text{minute}$  ainsi que leurs distributions de taille mesurée en MET.

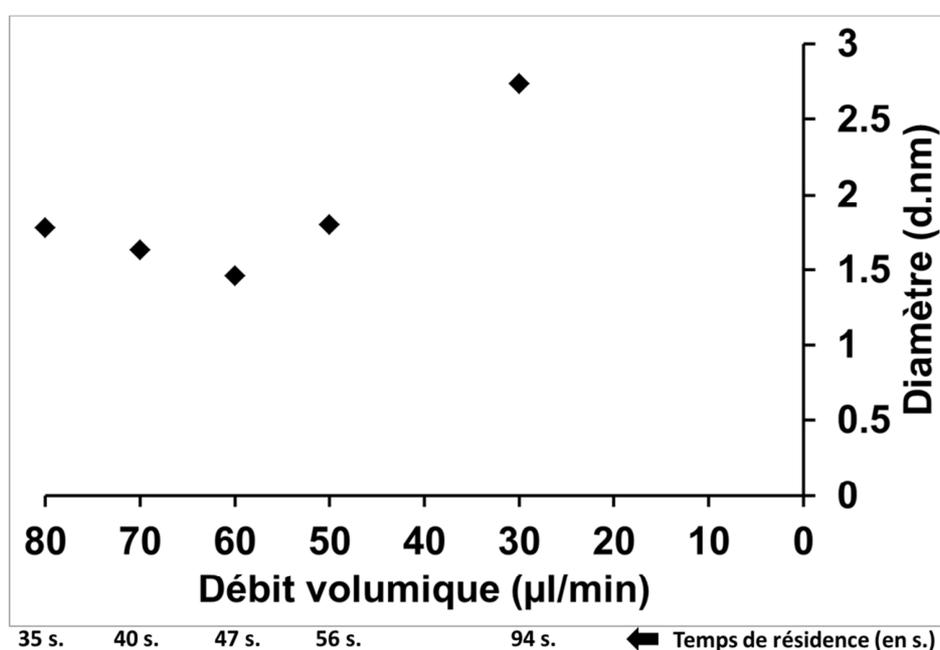
La technique SAED a ensuite été utilisée afin de déterminer la forme cristallographique des colloïdes d'or obtenus, en modes batch et en système microfluidique. Ainsi, d'après les diffractogrammes présentés en **Fig.9**, la structure des particules issues d'un mode de synthèse par voie microfluidique (partie a) et classique (partie b) présente des anneaux de diffraction à 2,4, 2,1, 1,5 et 1,3 Å correspondant aux plan-d (111), (200), (220) et (331) caractéristiques d'une structure cristalline cubique face centrée (CFC).



**Fig.9** Modèle SAED des colloïdes d'or obtenus en système microfluidique (a) et en mode ballon (b).

Le cliché SAED (a) correspondant aux colloïdes obtenus par système microfluidique, diffuse plus. Cela est dû à la taille plus petite des particules d'or, en comparaison avec la représentation SAED (b) correspondant aux colloïdes d'or Turkevich obtenu on mode classique, ayant une taille 10 fois plus importante.

Afin de prendre en compte la similitude de dispersion en taille des particules, il a été décidé d'avoir comme approche méthodologique pour caractériser l'ensemble des particules de calculer leur moyenne de taille. La **Fig.10** donne le diamètre moyen des nanoparticules en fonction du débit volumique utilisé lors de leur préparation. On observe d'abord une décroissance de la taille avec la diminution du débit jusqu'à un débit de 60  $\mu\text{l}/\text{minute}$  (**Fig.10**).



**Fig.10** Taille moyenne des colloïdes d'or obtenus en fonction du débit volumique

Pour des valeurs de débit volumique inférieures à 60  $\mu\text{l}/\text{minute}$  (augmentation de temps de résidence de la réaction au dessus de 56 s.) la taille moyenne des particules d'or générées augmente alors. Pour un débit volumique de 50  $\mu\text{l}/\text{minute}$  ( $T_R$  de 56 secondes) la taille moyenne des particules est de 1,8 nm. En diminuant le débit volumique à 40 puis 30  $\mu\text{l}/\text{minute}$  ( $T_R$  de 70 puis 94 secondes) la taille moyenne des particules d'or croît avec le temps de résidence pour atteindre les 2,74 nm. Les résultats obtenus montrent une relation étroite entre le débit volumique (temps de résidence) et la taille moyenne des particules obtenues.

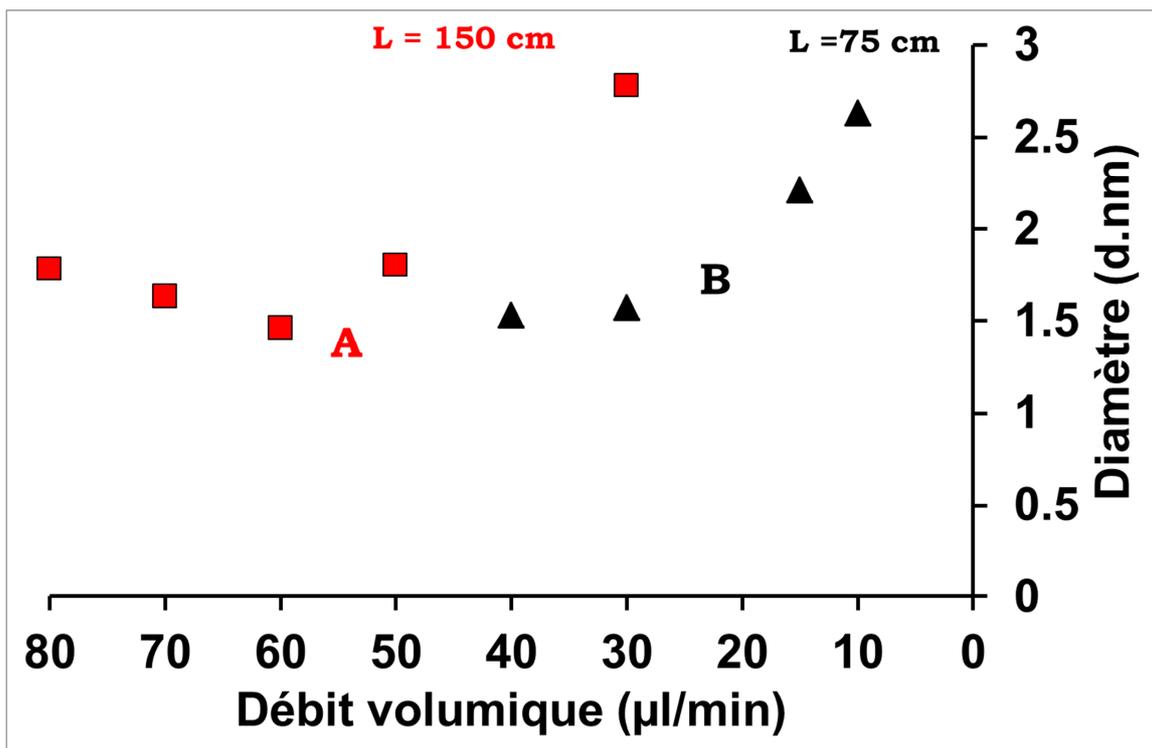
Un tel phénomène a déjà été décrit par *Marre et al.* [13]. En effet dans leurs travaux, ces auteurs ont synthétisés des nanoparticules de CdSe (Quantum dots) à l'aide d'un système microfluidique. Une relation entre la taille de leurs particules et le temps de résidence a été établi. En effet, en se servant des faibles temps de résidence, des plus petites particules de CdSe ont été obtenues. Cette observation se retrouve chez *Wagner et al.* [14], dans le cas de synthèses de particules d'or en présence d'acide ascorbique. L'utilisation de faibles débits a conduit à des particules d'un diamètre de 35 nm contre des particules de 24 nm en se servant du plus fort débit volumique. Selon ces auteurs, cette différence de taille est due aux cinétiques de réaction des différentes étapes constituant le phénomène de la formation de ces colloïdes. Ainsi à hauts débits volumiques (faibles temps de résidence) on favoriserait l'étape de nucléation au détriment de celle de maturation ; cela aboutirait à un nombre plus important de particule d'or de petites tailles. L'explication proposée par *Wagner et al* [14], s'appuie sur le mécanisme de formation des particules d'or proposé par *Polte et al* [15]. Ces auteurs expliquent que les particules d'or sont formées au cours de trois étapes principales : nucléation, maturation et croissance. Dans ce mécanisme proposé, la taille des particules d'or augmente principalement durant les étapes de maturation et grossissement. Ainsi le déroulement de la formation des particules dans le protocole Turkevich classique commence par l'obtention des nucléis d'environ ~2 nm puis mûrent pour atteindre un diamètre de 3 nm et grossissent pour atteindre la taille finale de 15 nm usuellement caractérisée [3-5].

Pour confirmer cette approche et valider le temps de résidence comme paramètre fondamental, des synthèses additionnelles dans les mêmes conditions de température et de concentrations des réactifs ont été réalisées avec des capillaires de même nature et diamètre interne (200  $\mu\text{m}$ ), mais ayant différentes longueurs, à savoir deux fois plus courtes (75 cm) et deux fois plus longues (300 cm). L'approche de l'étude restant identiques, les mêmes débits volumiques ont été utilisés, les temps de résidences étant respectivement associés sont divisés ou multipliés par deux par rapport au capillaire de 150 cm.

Les expériences réalisées avec le capillaire de 300 cm n'ont pas pu être exploitées probablement pour cause de formation de bouchons à l'intérieur du capillaire ne permettant pas de récupérer de solution finale et provoquant une rupture du capillaire.

Le graphique reporté en **Fig.11** reporte les tailles moyennes des particules obtenues dans le capillaire de référence de 150 cm et celles obtenues avec l'utilisation du capillaire de 75 cm. Il est remarquable que pour les deux cas la relation entre débits volumiques et moyenne des tailles des particules est similaire. Ainsi, plus les débits volumiques sont lents, plus les particules formées présentent des diamètres plus grands.

Dans le cas de l'utilisation du capillaire de 150 cm, la taille moyenne estimée au point d'inflexion (A), correspond à une valeur de taille moyenne de 1.4 nm pour un débit volumique théorique de 54  $\mu\text{l}/\text{minute}$  ( $T_R$  de 52 s.). Pour le capillaire de 75 cm, un point d'inflexion similaire est observé (point B ; 1,6 nm) pour un débit volumique de 24  $\mu\text{l}/\text{minute}$  ( $T_R$  de 56 s.). Cette comparaison laisse supposer que pour la gamme de débits volumiques utilisée il n'y a pas de variation du régime fluïdique et donc qu'il n'influe pas sur la formation des particules d'or.



**Fig.11** Moyenne de taille des colloïdes d'or obtenues en fonction des débits volumiques utilisés dans les colonnes ayant une longueur de 75 et 150 cm. Les points marqués (A et B) correspondent aux valeurs de taille au niveau des points d'inflexion entre la population des particules ayant une taille faible et ceux ayant une taille plus importante, dépendement du débit volumique utilisé.

La moyenne de taille des particules obtenues à temps de résidence égal pour les synthèses menées avec les deux capillaires de différents longueurs sont reportés **Tableau 1**. Ainsi, un temps de résidence de 35 s. est obtenu pour un débit de 40  $\mu\text{l}/\text{minute}$  dans le cas du capillaire de 75 cm et de 80  $\mu\text{l}/\text{minute}$  pour celui de 150 cm. De même, un temps de résidence de 47 s est attendu pour des débits de 30  $\mu\text{l}/\text{minute}$  et 60  $\mu\text{l}/\text{minute}$  respectivement pour les expériences dans les capillaires de 75 et 150 cm. Ainsi, à un temps de résidence de 35 et 47 secondes on trouve que la moyenne de taille obtenue est identique. Pourtant ces temps de résidence ont été obtenus avec des débits volumiques différents à cause de la différence de longueur de ces capillaires.

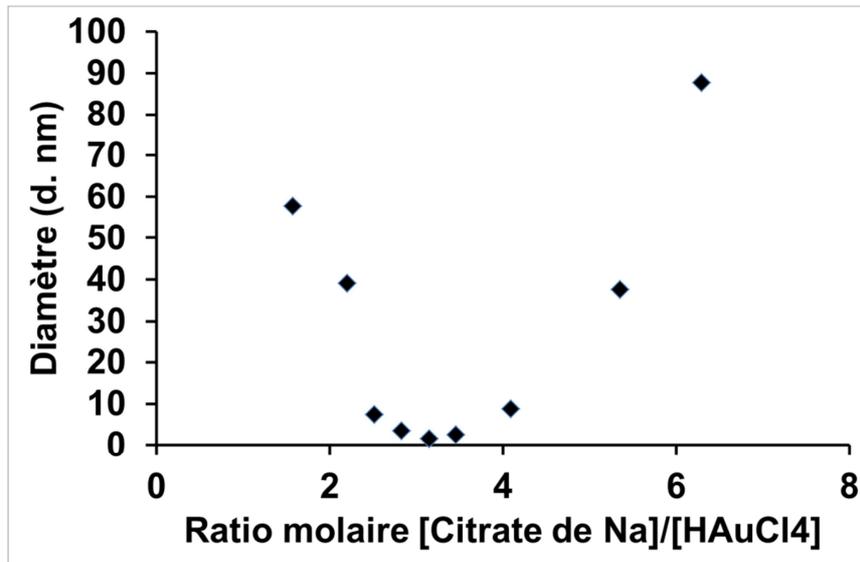
<b>L(cm)</b> <b>T<sub>R</sub> (s.)</b>	<b>75</b>	<b>150</b>
<b>35</b>	1,53	1,62
<b>47</b>	1,57	1,46

***Tableau 1** Taille moyenne des particules d'or obtenus en système microfluidique en fonction du temps de résidence et de la longueur du capillaire de synthèse utilisé.*

La conclusion de cette comparaison montre que des particules ayant des tailles moyennes similaires sont obtenues pour des temps de résidence identiques, indépendamment des débits volumiques utilisés.

## **2.2. Le ratio molaire : Citrate de sodium/HAuCl<sub>4</sub>**

Dès 1973, *Frens* [16] fut l'un des premiers auteurs à avoir discuté de ce paramètre de synthèse. Depuis différentes études sont venues enrichir la littérature [3, 8-10]. Il a été décidé dans ce travail de montrer qu'à l'échelle microfluidique, la valeur du ratio qui permet un contrôle de la taille des particules d'or obtenues. La méthodologie a consisté à (i) fixer le débit volumique à 60  $\mu\text{l}/\text{min}$ , (ii) la température à 100°C, (iii) la concentration de la solution contenant le précurseur d'or HAuCl<sub>4</sub> à  $5,4 \cdot 10^{-3}$  mol/l (comme pour les expériences précédentes) et de modifier uniquement la concentration de citrate de sodium afin de d'obtenir divers ratio molaires « Citrate de Na/HAuCl<sub>4</sub> ». Les moyennes de tailles des particules obtenues (par DLS) sont présentées en fonction du ratio molaire de synthèse dans la **Fig.12**.



*Fig.12 Relation entre le ratio molaire « Citrate de sodium /HAuCl<sub>4</sub> » et le diamètre des colloïdes obtenu.*

La **Fig.12** montre une variation importante de la taille des particules lorsque le rapport molaire des réactifs change. Il s'avère que la taille moyenne des particules caractérisée par DLS diminue progressivement avec la diminution du ratio molaire de 6,50 à 3,15 pour atteindre une taille minimum moyenne de 1,5 nm. Pour une diminution des ratios molaires « Citrate de Na/HAuCl<sub>4</sub> » dans la gamme 3,15 – 1,60, une augmentation de la taille moyenne des particules est observée de 1,5 nm à 60 nm. (Les concentrations des solutions de citrate de sodium correspondant aux ratios molaires mentionnés sont illustrées dans l'annexe 3)

Ces résultats expérimentaux ont été confrontés à ceux de *Ji et al.* [10] (Synthèse en verrerie classique) au travers du graphique en **Fig.13**. On observe également la même évolution de la taille de particules en fonction du rapport 3,15 – 3,5 et montre l'existence d'un ratio « optimum » pour l'obtention de particules de petits diamètres. Les tailles moyennes minimales sont obtenues avec un ratio de 3,5 pour le système classique et 3,15 pour le système microfluidique. Cependant ce dernier permet d'obtenir des tailles moyennes nettement plus petites de 1,5 nm comparée à 13 nm pour la synthèse classique [10].

Cette évolution de la taille a été discutée par *Muangnapoh et al.* [8]. Selon ces auteurs, l'excès du citrate de sodium (par rapport à la quantité utilisé pour obtenir le ratio 3,15) conduit à

l'augmentation de la taille des particules d'or par agglomération. Ce phénomène provient de la neutralisation de la charge de surface des particules par adsorption d'une quantité excessive de citrate de sodium présente dans le milieu réactionnel. Cette neutralisation superficielle diminue les forces de répulsion de type Van der Waals, qui contrôlent la taille des particules d'or.

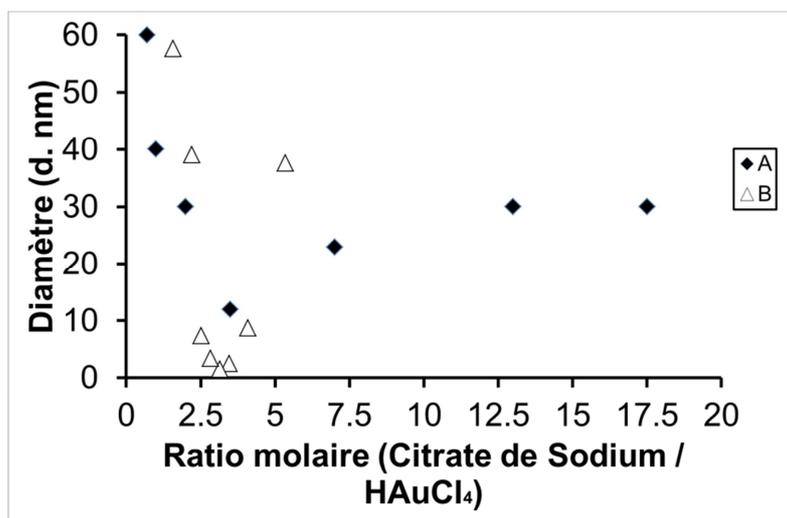


Fig.13 Effet du ratio molaire sur la moyenne de taille des particules d'or générées. A : résultats issus de la littérature [10], B : résultats expérimentaux de l'étude.

A l'inverse la diminution de la taille des particules en cas de léger déficit du citrate de sodium (par rapport à la quantité utilisé pour obtenir le ratio 3,15), peut être expliquée par une diminution de la couche protectrice (le citrate de sodium) en surface des particules ce qui empêche l'agrégation des particules en raison de la répulsion entre elles, ce type d'évolution a également été observé par *Sardar et al* [17]. Dans ces travaux, des particules d'or étaient synthétisées avec l'1-octadecanethiol (ODT) comme agent de protection. Selon ces auteurs, l'augmentation de l'agent de protection à isoconcentration d'Or aboutit à une diminution de la vitesse de la cinétique de formation des particules d'or ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des particules autour d'une distribution en taille élargie.

### 2.3. Variation de la température de réaction

Contrairement à certains protocoles de formation de particules d'or comme dans le cas de réduction du précurseur d'or  $\text{HAuCl}_4$  par  $\text{NaBH}_4$  [18], la formation des particules par réduction du précurseur d'or par le citrate de sodium nécessitent une activation thermique [1, 2]. Ainsi, les particules de type Turkevich sont obtenues par chauffage à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.

Des auteurs [9, 10, 15] ont par ailleurs mentionné l'importance de la température sur les étapes principales de formation des particules d'or (nucléation, maturation et croissance). Par conséquent l'effet de la température a été étudié par notre système microfluidique. Deux séries de synthèse ont été effectuées à débits volumiques de 30 et  $60\ \mu\text{l}/\text{minute}$  avec un ratio « citrate de sodium/ $\text{HAuCl}_4$  » de 3,15, dans un capillaire de 150 cm. Ces deux débits volumiques ont été sélectionnés car ils permettent l'obtention de particules de diamètres distincts de  $\sim 3\ \text{nm}$  et  $1,8\ \text{nm}$  (Fig.14) par réaction à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

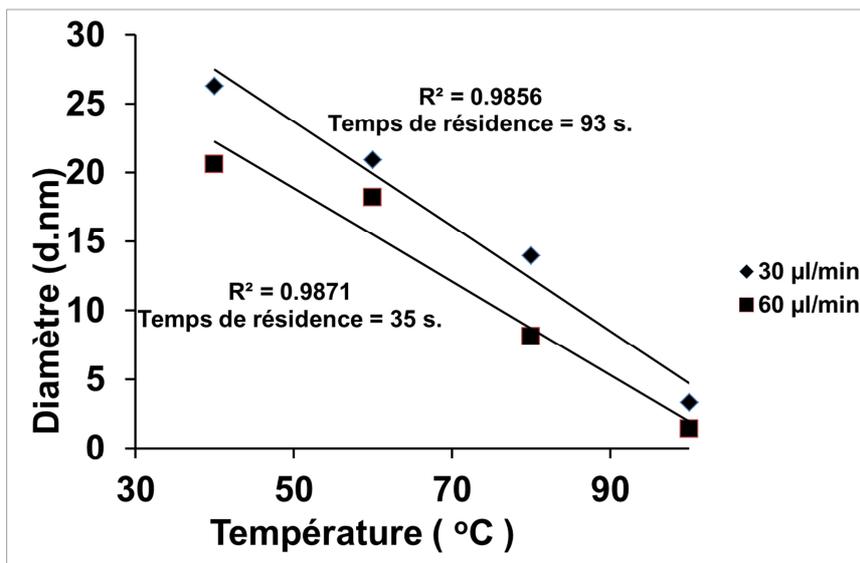


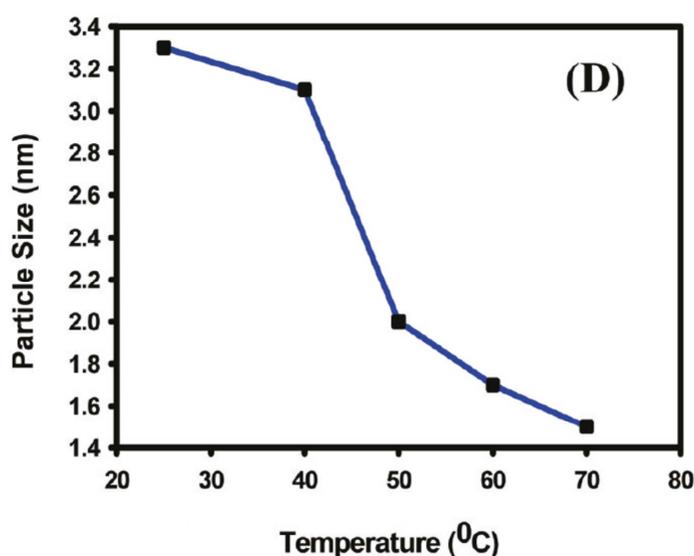
Fig.14 Relation entre la température de réaction et la taille des colloïdes d'or obtenue à l'aide du protocole Turkevich et à l'aide du système microfluidique.

Pour ces deux débits, 4 températures ont été sélectionnées ( $40, 60, 80, 100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Sur la Fig.14 sont reportées les moyennes de tailles des particules (obtenues par DLS) en fonction de ces températures pour les deux débits volumiques sélectionnés. La première analyse des résultats confirme les observations relative à l'influence du temps de résidence sur la taille des particules obtenues décrite au chapitre III 2.1 (Fig.5 et Fig.10). A iso-température, des particules d'un plus grand diamètre sont générées en se servant d'un débit volumique inférieur ( $30\ \mu\text{l}/\text{min}$ ). D'autre

part dans les deux cas l'augmentation de la température pour les deux débits volumiques choisis, provoque une diminution de la taille des particules de 20 nm à 60 °C pour atteindre quelques nanomètres à 100°C.

Il doit ici être mentionné que les solutions obtenues à 40°C, quel que soit le débit volumique utilisé, se dégradent après quelques heures (Les mesures de tailles avec la technique DLS ont été effectuées avant cette dégradation). Un phénomène de sédimentation est observé, ce qui traduit une instabilité des particules néoformées.

Ces observations sont en accord avec les travaux de *Sardar et al.* [17] portant sur des synthèses similaires avec comme agent réducteur le 9-borabicyclo-[3.3.1]nonane, comme le montre la Fig.15.



*Fig.15 Relation entre la taille des particules d'or et la température utilisée pendant la synthèse des nanoparticules réduites par le 9-borabicyclo-[3.3.1]nonane [17].*

Selon ces auteurs, lors d'une synthèse à basse température (25 - 40°C), les particules se forment de façon lente sous l'effet de l'agent réducteur ce qui aboutit à des particules de plus grande taille. A des températures moyennement élevées (50-60°C) l'étape de nucléation serait cinétiquement favorisée par rapport aux étapes de maturation et de croissance. Au final, un plus grand nombre de nucléides est créé pour former au final un plus grand nombre de particules avec

des diamètres plus petits. A haute température, les trois étapes de nucléation, maturation et croissance se déroulent de façon simultanée et rapide (en quelques millisecondes) permettant d'obtenir des particules d'une taille encore inférieure. Ce phénomène à haute température est similaire au phénomène de réduction de l'or ionique sous l'effet du NaBH<sub>4</sub> [6], ce qui conduit à l'obtention de particules d'or présentant une petite taille (~ 3 nm) [18, 19].

Le comportement linéaire observé sur les tailles de particules dans la gamme 60 - 100°C vérifie la théorie de LaMer [20, 21] (équation 1) dans laquelle il est mentionnée que le diamètre des particules obtenue est inversement proportionnelle à la température utilisée lors de la synthèse:

$$d = \frac{4\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (\text{Équation 1})$$

$V_m$  est le volume molaire d'un crystal d'or,  $\gamma$  est l'énergie de surface par unité de surface et  $S$  la valeur de la supersaturation (le ratio de la concentration de la solution sur la concentration de solution à équilibre), la valeur de la supersaturation est tirée au moment où les nucléis commencent à se former en quantité importante par une unité de temps [20].

### **3. Vers une caractérisation *in-situ* de la formation des nanoparticules d'or en système microfluidique**

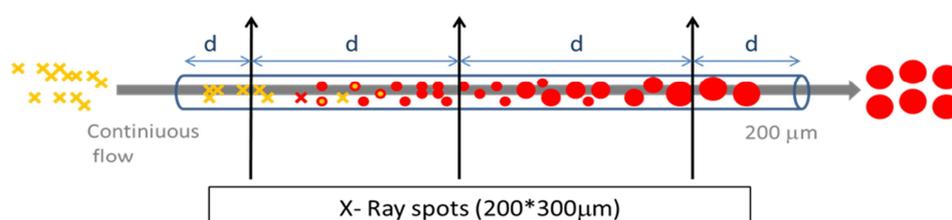
Malgré les différentes études développées pour étudier le phénomène de formation des particules d'or [15] et l'évolution au niveau des techniques de caractérisation, les mécanismes réels de la formation de ces nanomatériaux en système microfluidique restent flous, en raison de l'échelle de temps relativement court pour étudier le déroulement des étapes de nucléation et de croissance.

Différents techniques peuvent être utilisées afin d'étudier la genèse de ces colloïdes d'or en système microfluidique. Les techniques spectroscopiques (i.e. UV) pourront être des techniques intéressantes et faisables pour une caractérisation *in-situ*, cependant des barrières techniques en bloquent l'utilisation dans notre système microfluidique, mentionnons l'épaisseur des capillaires utilisés qui est de 75  $\mu\text{m}$  (Silice + couche de polyimide) qui rend impossible toute observation directe à travers la paroi avec les techniques de spectroscopies classiques. Une alternative couteuse pourrait reposer sur le développement de puces microfluidique dédiées, fabriquées en

silice fondue, pour lesquelles l'excellente transmittance optique du matériau permettrait une mesure spectroscopique *in-situ* par les différentes méthodes énoncées ci-dessus. Des dispositifs de ce type ont déjà été développés dans la littérature [13, 22, 23].

La seule méthode qui semble permettre cette étude est la méthode spectroscopique SAX qui doit permettre de suivre la formation des nanoparticules d'or Turkevich en système microfluidique de la formation des nucléides, jusqu'à leur état final ( $\text{Au}^0$ ) suivant l'hypothèse exposé en **Fig.16**.

Dans ce but un projet préliminaire reposant uniquement sur la faisabilité a été soumis au comité d'évaluation scientifique du synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) à Saclay.



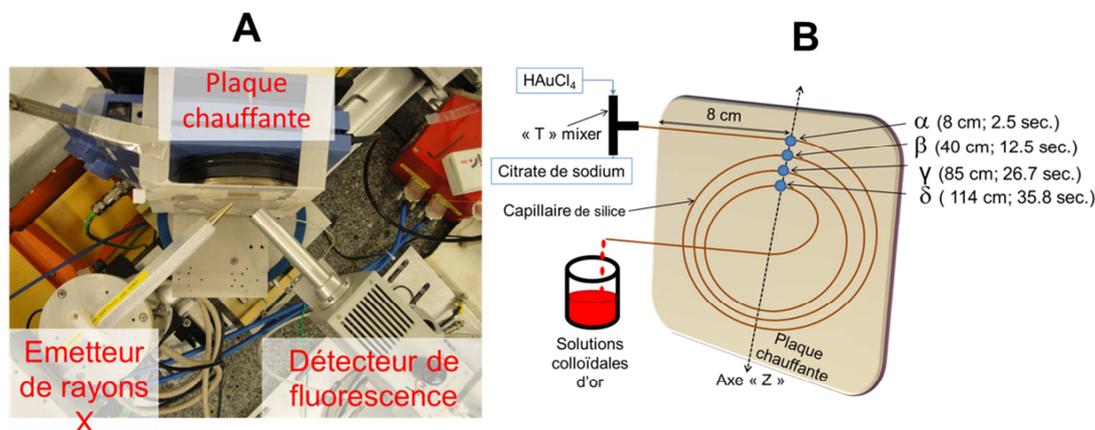
**Fig.16** Présentation schématique

Durant la période de 24 heures allouée, l'étude a consisté à utiliser le montage expérimental et de l'adapter sur la chambre d'analyse SAX. Le but de ce travail préliminaire est de vérifier s'il est possible de caractériser les espèces d'or à l'intérieur du montage en fonctionnement.

### 3.1. Description du montage expérimental

Ce montage expérimental est présenté sur la **Fig.17**, il est similaire à celui utilisé en laboratoire, la configuration de la chambre d'échantillonnages pour les analyses en mode fluorescence nous a conduit à mettre la plaque chauffante verticalement afin de pouvoir détecter le centre des capillaires de silice à l'aide des rayons X incidents. Sur la plaque chauffante une plaque d'aluminium ayant une épaisseur de quelques millimètres a été déposée afin d'assurer l'homogénéisation thermique sur toute la surface utilisée. L'évolution de la température a été suivie par un thermocouple. Le capillaire micrométrique de synthèse (ayant un diamètre interne de 200  $\mu\text{m}$ ) a été enroulé afin d'avoir plusieurs points de ciblage suivant l'axe « Z » (**Fig.17, A**). De cette façon on est capable de suivre la formation des colloïdes d'or en fonction du temps, chaque point fixé ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ) correspondant à un certain temps de résidence (**Fig.17, B**). Cette

opération nous permettra de suivre en temps réel l'avancement du processus de formation des colloïdes d'or à l'intérieur des capillaires du système microfluidique (**Fig.16**).

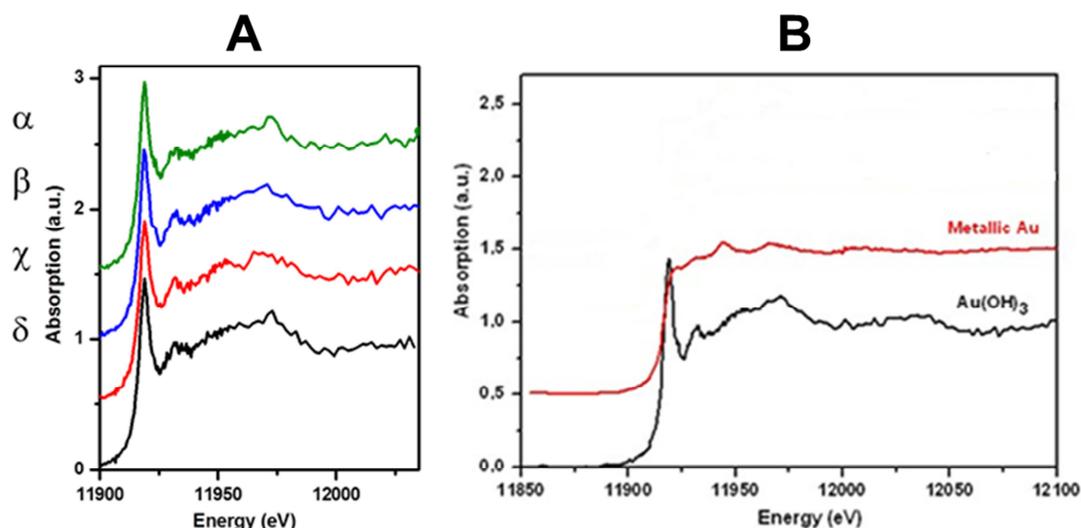


**Fig.17** Montage expérimental développé pour détecter le processus de formation des colloïdes d'or dans le système microfluidique à l'intérieur des capillaires. A : La sonde d'émission des rayons X ainsi que le détecteur de fluorescence. B : Le capillaire de silice roulé de façon à mesurer en différents points suivant l'axe « Z » selon les valeurs de temps de résidence correspondant en se servant d'un débit volumique de 60 µl/minute.

### 3.2. Caractérisation du réacteur de synthèse

Dans cette première expérience les deux seringues en verre ont été chargées. La première par la solution de précurseur d'or ( $[HAuCl_4] = 5,4 \cdot 10^{-3} M$ ) et la deuxième uniquement par de l'eau, dans cette expérience le débit volumique utilisé est de 60 µl/min, ainsi la température de la plaque chauffante a été fixée à 100°C. Le but de cette étape est de (i) pouvoir détecter la solution de précurseur d'or aux différents points ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) à l'intérieur du capillaire, et (ii) de vérifier si le rayonnement du synchrotron peut à lui seul réduire l'or ionique ( $Au^{3+}$ ) en or métallique ( $Au^0$ ) en l'absence du réducteur (citrate de sodium).

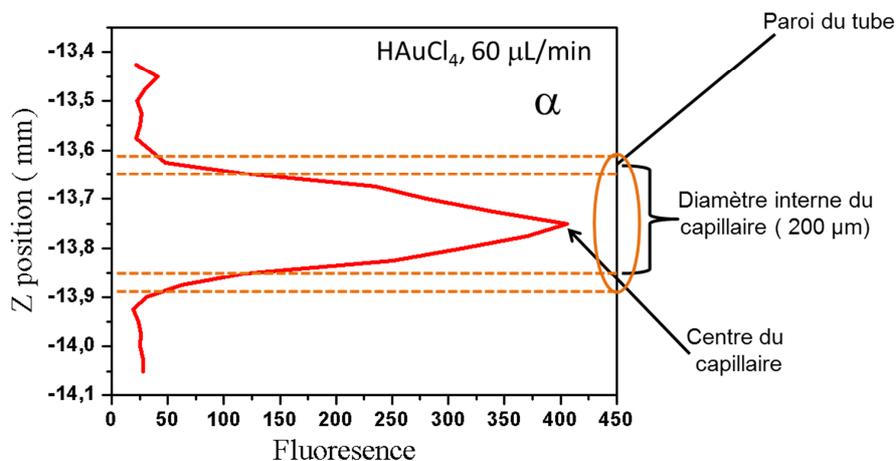
La première démarche est d'obtenir les spectres de références des espèces attendues à l'intérieur du capillaire. Dans ce but, une feuille d'or ( $Au^0$ ) est analysée ainsi qu'un échantillon de solide  $Au(OH)_3$  pastillé, les spectres obtenus sont exposés dans la **Fig.18,B**.



**Fig.18 A** :Bandes spectroscopiques obtenues en techniques XANES en analysant les points  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  pendant l'injection du précurseur d'or seul dans les capillaires et B pour les bandes de références de l'or ionique ( $\text{Au}^{3+}$ ) et métallique ( $\text{Au}^0$ ).

Ensuite l'expérience a proprement dite peut commencer. Les spectres obtenus sur les différents points ciblés ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) sont reportés sur la **Fig.18,A**. Ils sont semblables et similaire à la référence  $\text{Au}^{3+}$  **Fig.18,B**. Ceci indique que l'or ionique injecté dans notre système microfluidique n'est pas réduit en or métallique sous le rayonnement du synchrotron et sous l'effet de la température. D'autre part cette étude montre que le montage expérimental développé est validé, en permettant de détecter la solution d'or ionique ( $\text{Au}^{3+}$ ) à l'intérieur du volume interne du capillaire de silice de notre système microfluidique, au niveau des différents points d'analyse fixés.

Une démarche complémentaire est effectuée pour montrer la faisabilité d'analyse de la répartition des espèces à l'intérieur du microtube permise par la fenêtre d'analyse de  $50 \times 50 \mu\text{m}$ . Ainsi il était possible de suivre l'évolution de l'intensité de la raie caractéristique des ions  $\text{Au}^{3+}$  selon une section du tube au point  $\alpha$  pour un débit volumique de  $60 \mu\text{l}/\text{minute}$ . Le profil obtenu (**Fig.19**) montre que la distribution de concentration de l'espèce aurique est homogène. Il n'y a pas de gradient de concentration sur la section visée.

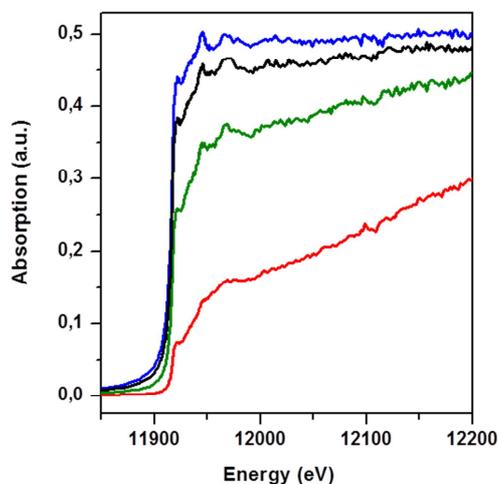


**Fig.19** L'analyse de la fluorescence de l'espèce  $Au^{3+}$  en fonction de la position selon l'axe z (transversal) à l'intérieur du capillaire au point  $\alpha$  (débit de 60  $\mu\text{L}/\text{min}$ ).

### 3.3. Etude *in-situ* de la formation des solutions colloïdales d'or dans le système

Après la validation du montage expérimental, durant les quelques heures d'expérience restant une première tentative de caractérisation du mécanisme de formation des colloïdes d'or à l'intérieur du système microfluidique est essayée. Les deux seringues sont remplies par les solutions de précurseur d'or ( $[HAuCl_4] = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) ainsi que de citrate de sodium ( $[Citrate \text{ de } Na] = 5 \text{ g/L} ; 17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) et le mélange (précurseur d'or + réducteur) à l'intérieur du capillaire est chauffé sur la plaque à 100°C.

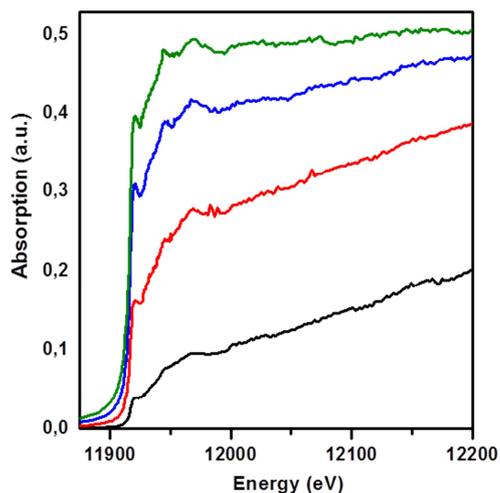
L'unique point de mesure qui a été étudié, correspond à une longueur de 8 cm après le point de début de la zone de chauffage (point d'analyse  $\alpha$ , **Fig.17,B**), qui correspond à un temps de résidence de 2,5 secondes avec un débit volumique de 60  $\mu\text{l}/\text{minute}$ . Les spectres (non normalisés) sont collectés toutes les 20 minutes (durée de chaque mesure) (**Fig.20**), où il est observé une augmentation du saut d'absorption des raies correspondant aux solutions d'or et dès le début de l'expérience avant d'atteindre un état stable après 60 minutes de temps d'expérience.



*Fig.20 Les spectres XANES obtenus en analysant le point  $\alpha$  en synthétisant les colloïdes d'or en système microfluidique en se servant d'un débit volumique de 60  $\mu$ l/minute.*

Malgré une faible qualité des spectres, la comparaison avec les spectres de références (**Fig.18,B**), montre que l'espèce majoritaire est de l'or métallique et dès les premières secondes de l'expérience (au point  $\alpha$ ). L'augmentation globale d'intensité en fonction du temps d'enregistrement des spectres, peut être attribuée à l'accrochage des particules d'or sur les parois interne du capillaire de synthèse. Après lavage du capillaire et nouvelle analyse au même point, aucune adsorption n'est visiblement existante, ce qui pose l'hypothèse d'un accrochage faible de l'or.

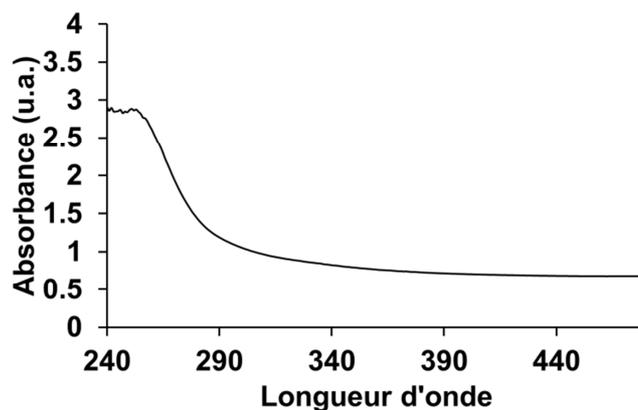
Le même phénomène a été observé à un débit volumique à 30  $\mu$ l/minute comme le montre les spectres collectés eux aussi toutes les 20 minutes au point d'analyse  $\alpha$  qui correspond à un temps de réaction de 5 s. ( $T_R = 94$  s.) (**Fig.21**).



**Fig.21** Les spectres XANES obtenus en analysant le point  $\alpha$  tout en synthétisant les colloïdes d'or en système microfluidique en se servant d'un débit de 30  $\mu\text{l}/\text{min}$

Ces premières tentatives de caractérisation « in situ » de la formation des nanoparticules en régime microfluidique se sont montrées infructueuses. En effet le peu de résultats obtenus dû aux manques d'expériences complémentaires ne permettent pas de tirer des interprétations claires. En effet, l'obtention d'une réduction totale et d'une accumulation de la quantité d'or dès les premiers instants de réaction semble peu rationnelle avec les résultats précédemment obtenus.

Une synthèse des nanoparticules d'or par système microfluidique a été faite en se servant d'un capillaire ayant une longueur de 30 cm (20  $\mu\text{m}$  pour le diamètre interne), en se servant d'un débit volumique de 60  $\mu\text{l}/\text{minute}$  ( $T_R = 9,5$  s.). Le but de cette expérience est de visualiser si le précurseur d'or peut être réduit complètement sous ces conditions expérimentales après un écoulement d'un temps de résidence de 9 secondes. La solution résultante (**Fig.22**) a été caractérisée par spectroscopie UV-Vis qui montre la présence de la bande d'absorption de l'or ionique ( $\text{Au}^{3+}$ ) à 270 nm. La présence de cette bande montre que le précurseur d'or existe toujours en solution, et donc sa réduction n'est pas encore terminée. Le résultat obtenu semble contradictoire avec celui obtenu avec la technique XANES, ce qui laisse supposer que la réduction totale de l'or ionique visualisée en XANES a été assistée par le rayonnement.

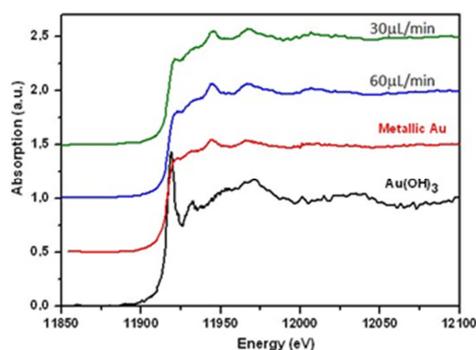


**Fig.22** Analyse en UV-Vis de la solution d'or obtenue en se servant d'un capillaire ayant une longueur de 30 cm, avec un temps de résidence de 9 secondes.

L'hypothèse la plus probable est qu'une réduction rapide et une accumulation d'or sous l'effet du rayonnement ait lieu. Il s'agirait d'un phénomène communément appelé sous l'anglicisme « Beam Line Induced Reaction ». Une expérience annexe, qui n'a pu être menée faute de temps, aurait été de vérifier l'influence de rayonnement synchrotron en faisant passer les réactifs ( $\text{HAuCl}_4$  et citrate de sodium) dans le capillaire à température ambiante.

### 3.4. Caractérisation des solutions colloïdales d'or finales obtenues en système microfluidique

Cette partie du travail consiste à caractériser par XANES les solutions colloïdales obtenues préalablement à l'aide du système microfluidique en les comparant avec les spectres de références ( $\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Au}^0$ ) déjà présentés (**Fig.19.B** et **Fig.23**).



**Fig.23** Bandes spectroscopiques obtenues par XANES pour les colloïdes d'or synthétisés en système microfluidique (spectres bleu : à 60 µl/minute et vert : à 30 µl/minute) en les comparant avec les bandes de références de l'or ionique ( $\text{Au}^{3+}$ ) et métallique ( $\text{Au}^0$ ) (couleurs rouge et noir)

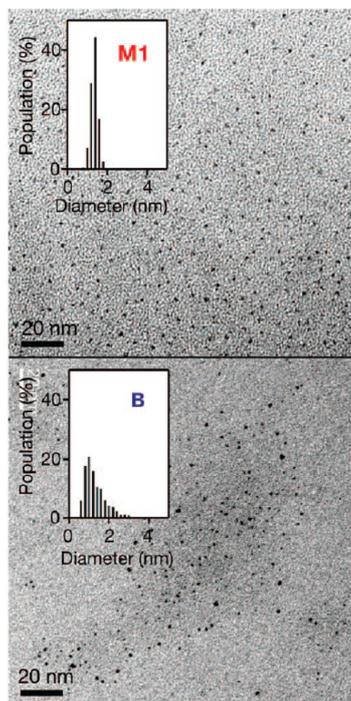
La spectroscopie UV-Vis n'a pas permis de mettre en évidence les colloïdes d'or en raison de leur taille inférieure à 3 nm (**Chapitre III ; Fig.6**). Les mesures à l'aide de la technique XANES ont pour objectif de mettre en évidence l'obtention de colloïdes d'or métallique (Au<sup>0</sup>) par synthèse microfluidique.

Les deux solutions de colloïdes d'or de type Turkevich ont été synthétisées dans le système microfluidique à 30 et 60 µl/minute (ratio 3,15 ; 100°C et en se servant d'un capillaire ayant une longueur de 150 cm et 200 µm pour le diamètre interne). Ces deux débits volumiques correspondent aux débits volumiques pour lesquels ont été obtenu des colloïdes de taille moyenne respectivement la plus grande et la plus petite (3 nm et 1,5 nm).

Les spectres de ces solutions sont reportés sur la **Fig.23** (en bleu et vert). La comparaison avec les deux spectres de références (en rouge et noir) permet de conclure que les colloïdes obtenus sont totalement réduits en état métallique (Au<sup>0</sup>), même avec des temps de résidence très courts (allant de 47 à 94 secondes) par rapport à quelques dizaines de minutes nécessaires en mode de synthèse classique (en ballon).

#### **4. Comparaison entre les synthèses des colloïdes d'or en mode ballon et en système microfluidique**

Dans les travaux de *Tsunoyama et al* [24], des particules d'or protégées par PVP et réduite par NaBH<sub>4</sub> ont été synthétisées par les deux voies : ballon et en système microfluidique. L'objectif final de son travail consiste à étudier les particules d'or générées en catalyse dans la réaction d'oxydation de l'alcool *p-hydroxybenzylique*. Dans les deux cas une moyenne de taille inférieure à 2 nm est obtenue, par contre l'avantage du passage en système microfluidique avec ce mode de synthèse repose sur la monodispersion de taille des colloïdes obtenus, par rapport à une dispersion de taille des particules plus étendue en mode de synthèse classique (**Fig.24**).



**Fig.24** Comparaison de la distribution de taille entre les particules d'or générées par le  $\text{NaBH}_4$  et protégées par le PVP en mode « batch » classique (B) et en système microfluidique (M1), visualisé par la technique MET [24].

Dans notre étude *via* la technique XANES (**Partie 3 de ce chapitre**), nous nous sommes aperçu que la réduction de l'or ionique ( $\text{Au}^{3+}$ ) en or métallique ( $\text{Au}^0$ ) démarre après un temps de résidence court de 2,5 secondes (à un débit volumique de  $60 \mu\text{l}/\text{min}$ ) ce qui est très court par rapport à la méthode de synthèse classique en mode ballon. En effet, dans les travaux de *Polte et al*, la conversion de l'or ionique en or métallique sous l'effet du citrate de sodium et en chauffant à  $75^\circ\text{C}$  a été suivie. Dans ces travaux un temps de réaction supérieur à 20 minutes a été nécessaire avant de commencer à observer la réduction de l'or ionique. De plus, pendant ce temps les nucléis d'or possédaient déjà une moyenne de taille supérieure à 8 nm [15]. D'où l'intérêt du passage en système microfluidique qui grâce à son meilleur contrôle du mélange et du transfert thermique lors de l'étape de chauffage et de refroidissement, nous a permis de réduire le temps de nucléation à quelques secondes au lieu de plusieurs minutes, et donc a permis de raccourcir la durée de déroulement des différentes étapes permettant l'obtention de ces colloïdes (nucléation, maturation et croissance) .

Selon la littérature, un autre facteur favoriserait l'obtention de petites particules d'or de type Turkevich, ceci repose sur l'ordre d'ajout des solutions utilisées. Il semble en effet, que changer l'ordre d'ajout des solutions (précurseur d'or et citrate de sodium) dans le protocole Turkevich a une grande influence sur la taille des particules finales. En effet, dans le protocole original le précurseur d'or est chauffé à 100°C et puis le citrate de sodium est ensuite ajouté. Dans les travaux de *Sivaraman et al* [25] l'ordre d'ajout de ces solutions a été inversé, la solution de citrate de sodium a été d'abord menée jusqu'à la température d'ébullition suivie par l'ajout de la solution de précurseur d'or. Ce changement a conduit à l'obtention des particules d'or ayant une moyenne de taille de 5 nm, ces particules sont les plus petites particules d'or de type Turkevich synthétisées en mode batch. Dans nos travaux, à l'aide du système microfluidique les deux solutions sont mélangées ensemble, ainsi le mélange est mené rapidement en quelques secondes à la température d'ébullition.

Selon *Sivaraman et al*, le produit responsable à la réduction du précurseur d'or utilisé n'est pas le citrate de sodium lui-même mais plutôt l'acide acétonedicarboxylique, [2,25] qui est obtenu en chauffant à ébullition le citrate de sodium en présence d'oxygène, ce produit réagit instantanément sur le précurseur d'or en le réduisant en or métallique. Le chauffage préalable du citrate de sodium à 100°C dans les travaux de *Sivaraman et al*, a donc résulté en l'obtention de l'acide acétonedicarboxylique qui a ensuite réagit sur la solution de précurseur ajouté. La réaction rapide de l'acide acétonedicarboxylique diminue la durée des étapes de nucléation et de maturation et générant ainsi des particules d'or présentant une plus petite taille sont obtenues. Pour le moment aucune étude n'a été faite *via* la technique XANES afin de déterminer le temps nécessaire pour réduire l'or ionique ( $\text{HAuCl}_4$ ) sous l'effet de l'acide acétonedicarboxylique.

Dans le système microfluidique, la température d'ébullition est rapidement atteinte (**Voire chapitre I, p.39**) ce qui hypothétiquement permettrait de générer rapidement l'acide acétonedicarboxylique, le mélange de ce produit par diffusion avec le précurseur d'or sous des conditions parfaites de contrôle de température permettrait de diminuer considérablement la durée des étapes de nucléation et de maturation qui ensuite entraîne la formation de particules d'or de plus petites tailles. Ce phénomène est similaire à celui obtenu par la réduction rapide du précurseur d'or sous l'effet du  $\text{NaBH}_4$ , avec lequel une gamme de taille similaire est obtenue.

## **5. Conclusion du chapitre III**

Ce chapitre a montré que la synthèse des nanoparticules d'or dans le système microfluidique offre différents avantages. Ainsi, les tailles des particules obtenues dans ce système sont jusqu'à 10 fois plus petites qu'en mode de synthèse classique. En système microfluidique 30 secondes (temps de résidence) sont suffisantes pour obtenir les particules d'or par rapport à plus de 20 minutes en mode de synthèse classique [15]. Le dernier avantage offert par le passage dans ce mode de synthèse repose sur la concentration des solutions finales obtenues, les solutions d'or obtenues sont jusqu'à 10 fois plus concentrée qu'en mode de synthèse classique en mode ballon. Cependant cette technique ne permet pas de produire de grandes quantités des solutions par rapport à la synthèse en mode classique (réacteur en batch). Afin de pouvoir défier cet inconvénient il serait intéressant de concevoir un système microfluidique présentant différents capillaires utilisés en parallèles afin d'augmenter les quantités de produit obtenues.

Dans ce travail, l'étude de l'effet des divers paramètres de la réaction (débit volumique, concentration des réactifs, longueur de capillaire et température de synthèse) a été étudié et a permis d'optimiser la production de particules aux caractéristiques souhaitées (i.e. petite taille et homodispersés). Les résultats obtenus ont été ensuite expliqués en tenant compte des facteurs influençant la réactivité, et comparés avec la littérature traitant le sujet de la synthèse des particules d'or en mode ballon. Ces résultats, sont corrélables et conformes à la littérature tout en apportant de nouvelles conclusions.

Une étude préliminaire du phénomène de la formation des colloïdes d'or dans le système microfluidique a été réalisée à l'aide de la spectroscopie SAX. Le montage expérimental développé a été validé. Les premiers résultats peu concluants nécessitent des études supplémentaires par spectroscopie SAX afin de compléter la caractérisation de la genèse de ces nanoparticules de façon *in situ*.

## 6. Références bibliographiques du chapitre III

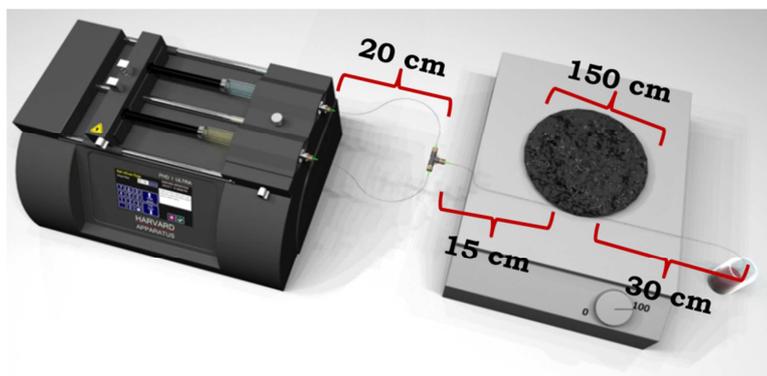
1. Turkevich, J., Stevenson, P., Hillier, J., *The formation of colloidal gold*. J. Phys. Chem., 1953. **57**: p. 670-3.
2. Turkevich, J., Stevenson, P., Hillier, J., *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discuss. Faraday Soc., 1951. **No. 11**: p. 55-75.
3. Nguyen, D.T., Kim, D-J., So, M., Kim, K-S., *Experimental measurements of gold nanoparticle nucleation and growth by citrate reduction of HAuCl<sub>4</sub>*. Adv. Powder Technol., 2010. **21**(2): p. 111-118.
4. Uppal, M., Kafizas, A., Lim, T., Parkin, I., *The extended time evolution size decrease of gold nanoparticles formed by the Turkevich method*. New J. Chem., 2010. **34**(7): p. 1401-1407.
5. Wangoo, N., Bhasin, K., Boro, R., Suri, C., *Facile synthesis and functionalization of water-soluble gold nanoparticles for a bioprobe*. Anal. Chim. Acta, 2008. **610**(1): p. 142-148.
6. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D., Whyman, R., *Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994(7): p. 801-802.
7. Zhao, C.X., He, L., Qiao, S.Z., Middelberg, A.P.J., *Nanoparticle synthesis in microreactors*. Chem. Eng. Sci., 2011. **66**(7): p. 1463-1479.
8. Muangnapoh, T., Sano, N., Yusa, S-I., Viriya-empikul, N., Charinpanitkul, T., *Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method*. Current Applied Physics, 2010. **10**(2): p. 708-714.
9. Li, C., Li, D., Wan, G., Xu, J., Hou, W., *Facile synthesis of concentrated gold nanoparticles with low size-distribution in water: temperature and pH controls*. Nanoscale Res Lett, 2011. **6**(1): p. 440.
10. Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W., Peng, X., *Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate*. J. Am. Chem. Soc., 2007. **129**(45): p. 13939-13948.
11. Duff, D.G., Baiket, A., Edwards, P., *A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation*. Langmuir, 1993. **9**(9): p. 2301-9.
12. Buining, P., Humbel, B., Philipse, A., Verkleij, A., *Preparation of functional silane-stabilized gold colloids in the (sub)nanometer size range*. Langmuir, 1997. **13**(15): p. 3921-3926.
13. Marre, S., Baek, J., Park, J., Bawendi, M., Jensen, K., *High-pressure/high-temperature microreactors for nanostructure synthesis*. Jala, 2009. **14**(6): p. 367-373.
14. Wagner, J., Kohler, J., *Continuous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor*. Nano Lett., 2005. **5**(4): p. 685-691.
15. Polte, J., Torsten Ahner, T., Delissen, F., Sokolov, S., Emmerling, F., Thunemann, A., Kraehnert, R., *Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation*. J. Am. Chem. Soc., 2010. **132**(4): p. 1296-1301.
16. Tsunoyama, H., Sakurai, H., Tsukuda, T., *Size effect on the catalysis of gold clusters dispersed in water for aerobic oxidation of alcohol*. Chem. Phys. Lett., 2006. **429**(4-6): p. 528-532.
17. Sardar, R., Shumaker-Parry, S., *Spectroscopic and microscopic investigation of gold nanoparticle formation: ligand and temperature effects on rate and particle size*. J. Am. Chem. Soc., 2011. **133**(21): p. 8179-8190.

18. Lignier, P., Comotti, M., Schuth, F., Rousset, J-L., Caps, V., *Effect of the titania morphology on the Au/TiO<sub>2</sub>-catalyzed aerobic epoxidation of stilbene*. Catal. Today, 2009. **141**(3-4): p. 355-360.
19. Villa, A., Wang, D., Su, D. S., Prati, L. *Gold sols as catalysts for glycerol oxidation: the role of stabilizer*. ChemCatChem, 2009. **1**(4): p. 510-514.
20. Park, J., Joo, J., Kwon, S., Jang, Y., Hyeon, T., *Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals*. Angewandte Chemie, International Edition, 2007. **46**(25): p. 4630-4660.
21. Privman, V., Goia, D., Park, J., Matijevic, E., *Mechanism of formation of monodispersed colloids by aggregation of nanosize precursors*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **213**(1): p. 36-45.
22. Wagner, J., Tshikhudo, T., Kohler, J., *Microfluidic generation of metal nanoparticles by borohydride reduction*. Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.), 2008. **135**(Suppl. 1): p. S104-S109.
23. Ahmadi, A., Devlin, K., Najjaran, H., Holzman, J., Hoorfar, M., *In situ characterization of microdroplet interfacial properties in digital microfluidic systems*. Lab Chip, 2010. **10**(11): p. 1429-1435.
24. Tsunoyama, H., Ichikuni, N., Sakurai, H., Tsukuda, T., *Effect of electronic structures of Au clusters stabilized by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) on aerobic oxidation catalysis*. J. Am. Chem. Soc., 2009. **131**(20): p. 7086-7093.
25. Sivaraman, S.K., Kumar, S., Santhanam, V., *Monodisperse sub-10 nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevich method - The role of chloroauric acid*. J. Colloid Interface Sci., 2011. **361**(2): p. 543-547.

## 7. Annexe du chapitre III

### Système microfluidiques :

Les concentrations des solutions aqueuses contenues dans les seringues du système microfluidique sont : Seringue 1 :  $[\text{HAuCl}_4] = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et S2 :  $[\text{Citrate de sodium}] = 5 \text{ g/L}$  ( $17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ). Les capillaires utilisés dans ce montage microfluidique possède un diamètre interne de  $200 \mu\text{m}$ . La longueur est mentionnée dans la figure ci-dessous.



### Les concentrations des solutions de citrate de sodium ajoutées correspondant aux ratios mentionnés (Voire Ch. III : partie 2.2)

[Citrate de Na] en g/L	10,0	8,5	6,5	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5	2,5
[Citrate de Na] en M.	0,034	0,028	0,022	0,0187	0,017	0,015	0,013	0,0114	0,008
Ratio [Citrate de Na/HAuCl <sub>4</sub> ]	6,30	5,35	4,09	3,46	3,15	2,83	2,52	2,20	1,57

## **Chapitre IV : Développement des microréacteurs catalytiques**

## 1. Développement des microréacteurs catalytiques fonctionnalisés par des nanoparticules d'or

Dans cette partie, les différentes stratégies adoptées pour développer les microréacteurs catalytiques fonctionnalisés par des nanoparticules d'or seront décrites. Le but final consiste à les utiliser pour des réactions catalytiques en flux continu afin de profiter des avantages de l'échelle micrométrique offrant un chemin diffusionnel réduit ainsi qu'un transfert de chaleur rapide due à l'augmentation du ratio surface/volume de ces microcanaux [1-3].

### 1.1. Description des différentes stratégies adoptées

Deux stratégies de fonctionnalisation des nanoparticules d'or ont été adoptées :

- La dispersion 2D ou Open tubular (**Fig.1, gauche**) : pour cette stratégie les particules d'or sont déposées uniquement sur la paroi interne des capillaires micrométriques.
- La dispersion 3D ou Monolithe (**Fig.1, droite**) : les nanoparticules d'or sont déposées dans les microcapillaires sur la surface d'un polymère synthétisé *in-situ*, occupant toute l'espace interne du capillaire.

L'objectif consiste à évaluer l'activité catalytique de ces deux stratégies d'immobilisation. En effet, certains écarts en termes d'activité catalytique pourraient provenir de la différence de quantité de particules d'or immobilisées selon la dispersion envisagée (2D ou 3D), ou encore par la nature de la liaison permettant l'immobilisation au support [4].



**Fig.1** Représentation schématique des deux voies adoptées pour immobiliser les particules d'or au sein des microcapillaires ; Gauche : 2D ou Open tubular et droite : 3D ou Monolithe (les sphères rouges représentent les nanoparticules d'or).

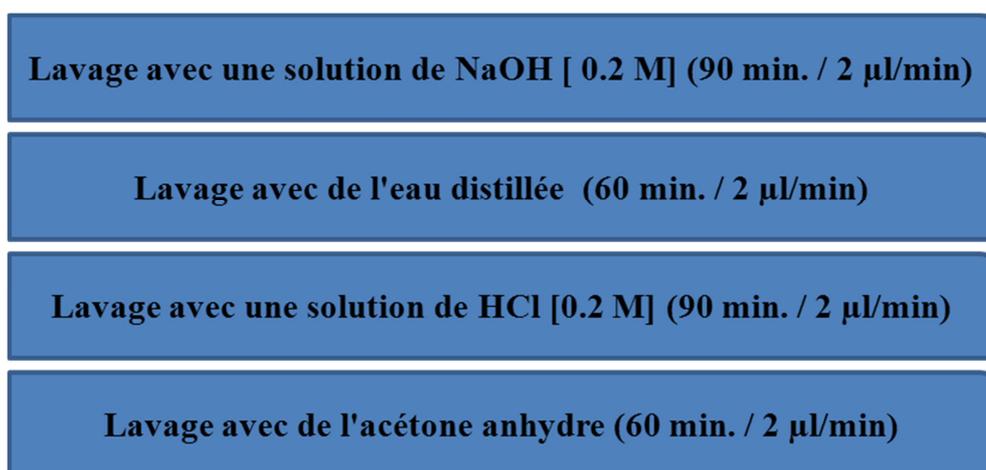
## 1.2. Préparation des microréacteurs 2D (Open tubular)

Pour cette stratégie, les lots de nanoparticules d'or synthétisées (**Chapitre II**) par différentes méthodes seront greffés sur la paroi interne des microcapillaires. Afin d'atteindre ce but, un protocole expérimental de plusieurs étapes a été développé.

Ce protocole est constitué de quatre étapes principales : (i) Activation de la surface interne du capillaire, (ii) injection du réactif organique utilisé pour créer les sites d'accrochage, (iii) La dernière étape consiste à injecter les colloïdes d'or dans le capillaire traité afin de les immobiliser.

### 1.2.1. Activation de la surface interne du capillaire

La première étape consiste à injecter dans les capillaires et à l'aide des seringues une solution de soude (NaOH) de concentration [0,2 M] pendant 90 minutes, suivie par de l'eau distillée pour une durée de 60 min, une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration [0,2 M] pour 90 minutes , puis on termine par de l'acétone anhydre pendant une durée de 60 minutes afin d'éliminer toute trace d'eau. Le débit volumique utilisé lors des injections de ces solutions est de 2  $\mu\text{l}/\text{min}$ , l'injection des solutions se fait à température ambiante. Enfin, le capillaire activé est déposé à l'étuve à 85°C et pour 12 heures [5, 6]. La **Fig.2** ci-dessous récapitule les opérations de cette étape.



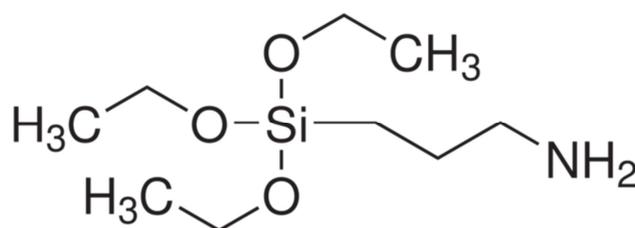
**Fig.2** Récapitulatif des étapes expérimentales utilisées pour l'activation de la surface interne du capillaire.

### 1.2.2. Injection du réactif d'ancrage

Cette étape consiste à injecter un réactif d'ancrage destiné à accrocher les nanoparticules d'or sur la paroi interne du microcapillaire. Deux produits ont été utilisés : l'Aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et le 3-(Mercaptopropyl)triéthoxysilane (MPTES)

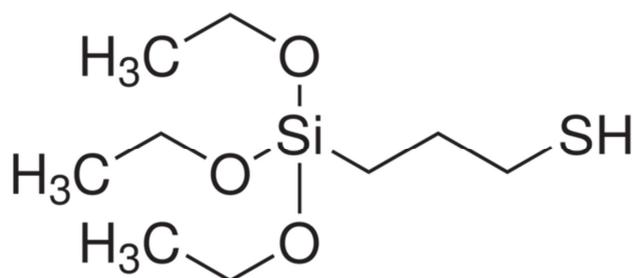
#### 1.2.2.1. Description des produits d'ancrage utilisés

L'Aminopropyltriéthoxysilane (désigné par APTES) (**Fig.3**) possède un pKa de 11 [7] et est largement utilisé pour accrocher les particules d'or sur les supports. Son groupement silane s'accroche fortement sur les substrats de silicone ou de verre (silice). Sa terminaison fonctionnelle de type amine ( $\text{NH}_2$ ) passe en fonction amine protonée ( $\text{NH}_3^+$ ) à un pH compris entre 6-7 qui permettra l'accrochage des nanoparticules d'or par interactions électrostatiques fortes entre les fonctions amines ( $\text{NH}_3^+$ ) chargées positivement et les particules d'or chargées négativement [8, 9]. Les fonctions amines sont totalement protonées à un pH de 6 et neutre au-dessus d'un pH de 9,5 [8]. Cette fonction forme également des liaisons fortes avec les fonctions de type carboxyle [10].



**Fig.3** Formule semi-développée de l'Aminopropyltriéthoxysilane (ou APTES)

Le mercaptopropyltriéthoxysilane (désigné par MPTES) (**Fig.4**), possède un pKa de 10,2 [11]. Il possède une terminaison thiol (SH) qui constitue une fonction très active qui permet l'accrochage par liaisons covalentes fortes aux nanoparticules d'or [12]. Ce produit a été choisi car il présente une grande similitude géométrique avec l'APTES, surtout au niveau de la longueur de la liaison chimique entre la fonction terminale (SH ou  $\text{NH}_2$ ) et la fonction silane qui est identique.



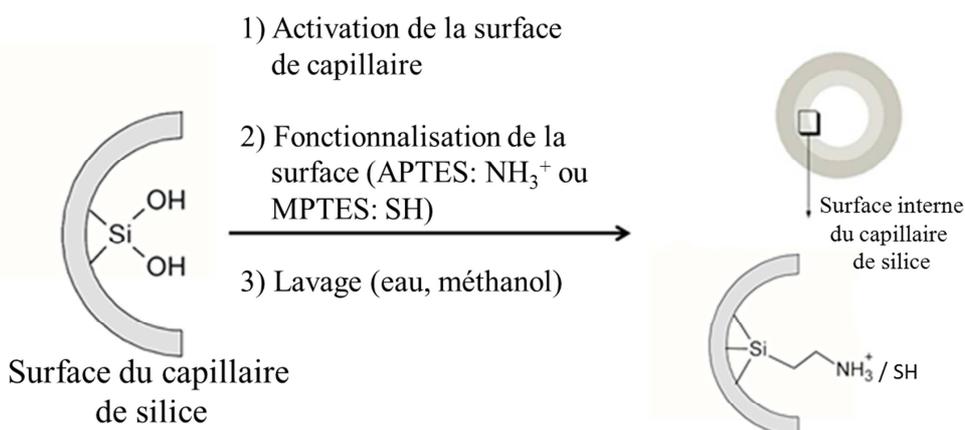
*Fig.4* Formule semi-développée du Mercaptopropyltriethoxysilane (MPTES)

#### 1.2.2.2. Mode de préparation et injection

Des solutions contenant les réactifs d'ancrage ont été préparées dans de l'acétone anhydre à une concentration de 0,15 M. Ces solutions sont ensuite injectées dans les capillaires à l'aide des seringues en verre en utilisant des débits volumiques de 1  $\mu$ l/minute pendant une durée de 10 heures, cette injection se fait à température ambiante.

Dans le cas de l'APTES l'utilisation de l'acétone anhydre est impératif, pour éviter le bouchage du capillaire. En effet, pendant nos expériences l'utilisation de l'acétone non-anhydre a provoqué la formation d'un gel en solution, qui a bouché le capillaire au cours du temps (moins que 24 heures). Ce phénomène peut être expliqué par la formation d'un sel d'ammonium en présence d'eau qui est peu soluble dans l'acétone ou par la réaction de condensation de l'APTES [13].

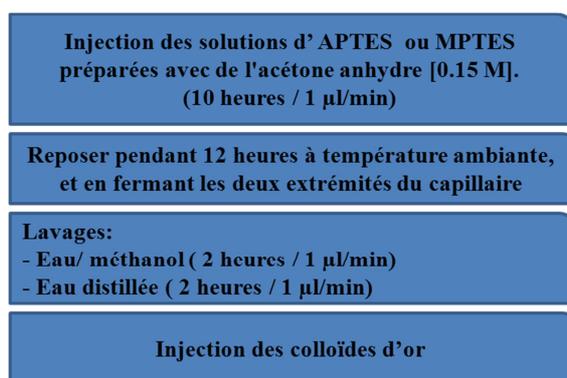
Après injection du produit organique les deux extrémités du capillaire doivent être fermées pour empêcher la sortie du produit liquide injecté ou encore l'évaporation du solvant utilisé (acétone). Ensuite, ces capillaires sont déposés à température ambiante pour une durée de 12 heures afin de permettre à l'agent d'ancrage silylé de réagir avec la surface de silice activée.



**Fig.5** Récapitulatif de la fonctionnalisation de surface de silice activée du microcapillaire par l'APTES ou MPTES (stratégie 2D ou Open tubular)

Après 12 heures à température ambiante, les capillaires vont subir des lavages successifs avec une solution eau/méthanol (1:1) puis par une solution d'eau distillée à un débit volumique de 1  $\mu\text{l}/\text{minute}$  pendant 2 heures pour chaque solution. Le deuxième lavage avec de l'eau distillée a été effectué afin d'éliminer les traces de méthanol présentent dans le capillaire après le premier lavage. En effet, pendant nos expériences on a observé que les particules d'or (e.g.Turkevich) présentaient une instabilité en présence du méthanol. Enfin, après les différents lavages, on passe à l'étape d'injection des nanoparticules d'or dans les capillaires traités.

Les différentes étapes mentionnées précédemment sont détaillées dans les **Fig.5** et **Fig.6**.



**Fig.6** Etape d'injection des produits d'ancrage dans les capillaires activés (Stratégie 2D ou Open tubular)

### **1.3. Préparation des microréacteurs 3D (Monolithe)**

Afin de préparer les microréacteurs 3D (ou monolithe), une autre série de capillaire de silice présentant à l'extérieur une couche de Téflon transparente aux UV est utilisée. Dans cette partie une étape d'irradiation sous rayonnement UV pour la synthèse du polymère à l'intérieur du capillaire est nécessaire et requiert le remplacement de la couche de polyimide initialement utilisée en dispersion 2D par un matériau transparent aux rayonnements de longueur d'onde inférieurs à 400 nm. La transmittance du Téflon et des polymères fluorés étant élevée jusqu'à 250 nm nous avons opté pour ce type de capillaire, néanmoins le choix en terme de diamètre interne est limité à 50, 75 et 100  $\mu\text{m}$ . D'autre part, la résistance mécanique des capillaires couverts par les polymères fluorés (en Téflon) semblent plus faible que celle des capillaires couverts de polyimide. Ces capillaires s'avèrent moins flexible que les capillaires utilisés pour développer les microréacteurs 2D. Dans cette fonctionnalisation 3D, les nanoparticules d'or seront greffées dans le volume interne des capillaires développés.

Ce protocole de préparation comporte cinq étapes principales : (i) Activation de la surface interne du capillaire, (ii) injection du produit organique utilisé pour la création du monolithe, (iii) polymérisation sous rayonnement UV, (iiii) modification fonctionnelle du monolithe afin de permettre l'ancrage des particules d'or (iiiiii) l'ancrage des particules d'or dans le microréacteur sur la surface du monolithe fonctionnalisé.

#### **1.3.1. Etape d'activation de la surface interne du capillaire**

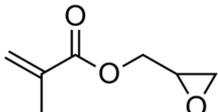
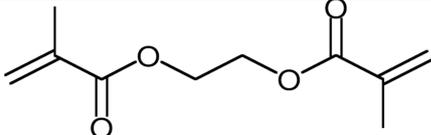
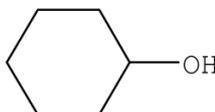
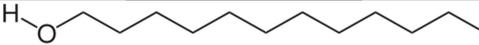
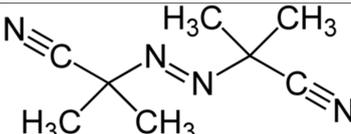
L'étape d'activation des capillaires est similaire à celle mentionnée dans la partie précédente (**Chapitre II, 1.2.1**).

#### **1.3.2. Etape d'injection du monomère et étape de polymérisation**

Après activation de la paroi interne du capillaire, l'étape suivante consiste à injecter dans les capillaires le monomère organique destiné à la formation d'un polymère poreux dans le volume interne du capillaire.

La solution de monomère injectée dans le capillaire est constituée de : 15% massique de Glucidyl méthacrylate (désigné par GMA = monomère), 5% massique d'Éthylène glycol diméthylacrylate (désigné par EDMA = agent réticulant), 72% massique de cyclohexanol (agent

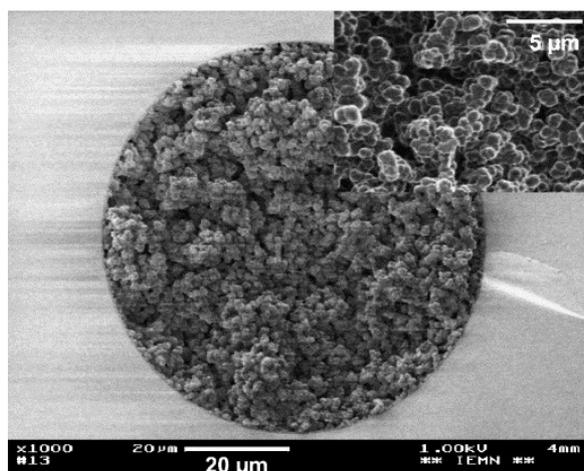
porogène), 7,5% dodécanol (agent porogène) et 0,5% de 2,2 Azobis (2-méthyl-propionitrile) (désigné par AIBN = précurseur radicalaire) comme initiateur de polymérisation (**Tableau1**).

Nom du produit utilisé	Formule semi-développée
Glucidyl methacrylate (GMA)	
Ethylène glycol diméthylacrylate (EDMA)	
Cyclohexanol	
Dodécanol	
2,2 Azobis (2-méthyl-propionitrile) (AIBN)	

**Tableau1** Formules semi-développées des produits utilisés pour préparer la solution du monomère (GMA)

Le mélange est ensuite mis sous sonification pendant 15 minutes à température ambiante, sous une fréquence de 35 kHz, afin d'établir une homogénéisation complète de la solution.

La solution préparée est ensuite injectée dans le capillaire activé à l'aide d'une seringue en utilisant un débit volumique faible de 0,3 µl/minute et pendant 2 heures. Ensuite, les deux extrémités du capillaire sont fermées et le capillaire est placé sous irradiation UV (longueur d'onde de 360 nm) pendant 15 minutes afin d'obtenir finalement une phase monolithe de poly-GMA (**Fig.7**) [5].



*Fig.7 Image MEB d'un monolithe poly-GMA développé à l'intérieur du capillaire micrométrique [5].*

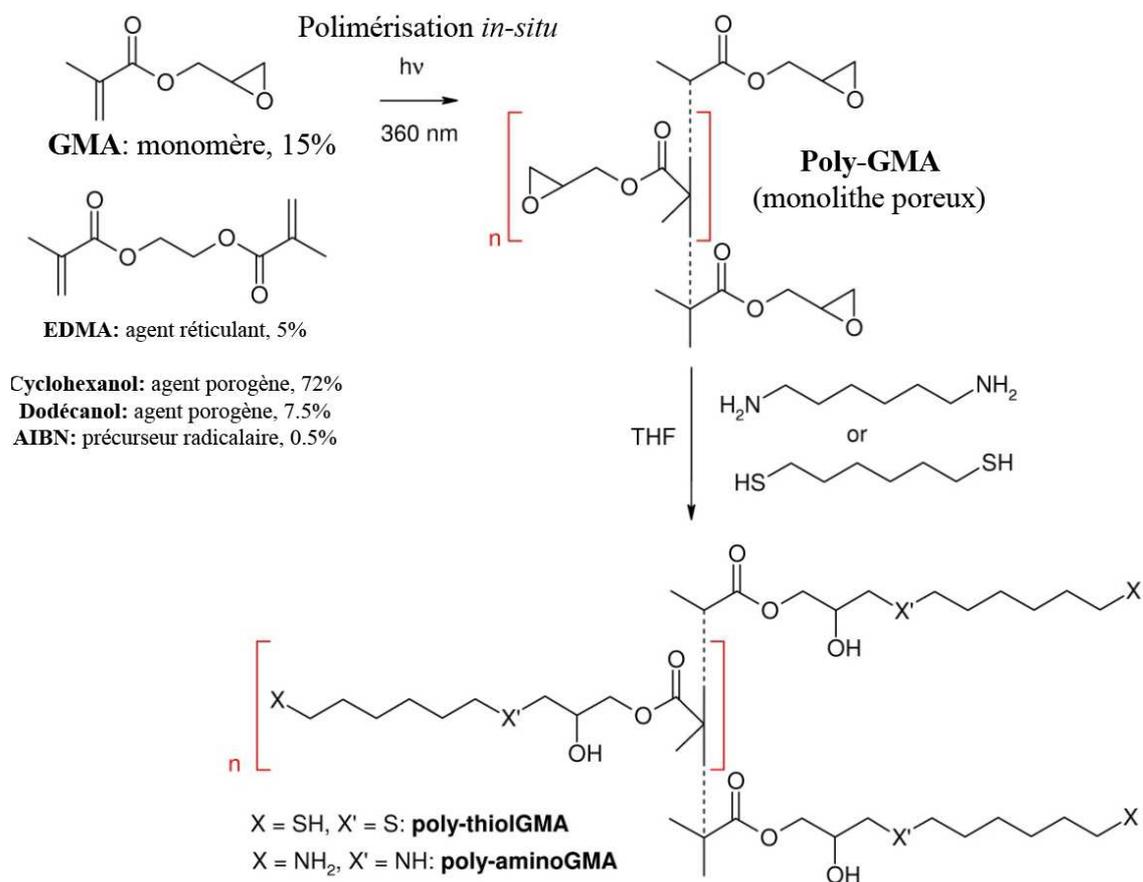
Après synthèse du polymère, des lavages avec différentes solutions ont été réalisés : un premier avec un mélange eau/méthanol (1:1) suivi par un deuxième lavage à l'eau distillée sur une durée de 2 heures à un débit volumique constant de 0,3  $\mu\text{l}/\text{minute}$ . Enfin, le capillaire a été placé à l'étuve pendant 12 heures à une température de 85 °C.

L'étape suivante consiste à créer des sites d'accrochage sur le monolithe afin de fixer les particules d'or. Pour cette étape de fonctionnalisation, deux réactifs organiques ont été utilisés : L'hexanediamine et l'hexanedithiol.

Les réactifs de fonctionnalisation utilisés ici, l'hexanediamine ( $\text{pK}_a = 11$ ) et l'hexanedithiol ( $\text{pK}_a = 10,2$ ) présentent les mêmes fonctions chimiques thiols (-SH) et amines (-NH<sub>2</sub>) que celles utilisées dans le cas des microréacteurs 2D (**Chapitre II, 1.2.2.1**), afin d'exploiter les mêmes modes d'immobilisation que ceux précédemment étudiés [14, 15]. La structure symétrique de ces composés permet à la fois, d'un côté, d'ouvrir la fonction époxyde située au bout de chaîne sur le «poly-GMA» par substitution nucléophile (**Fig.8**) et ainsi de présenter de l'autre côté la deuxième fonction (-SH ou -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) qui permettra d'accrocher les particules d'or sur le monolithe [15].

Pour préparer ces solutions ayant une concentration de  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M, l'acétone anhydre a été également utilisée comme solvant en raison de son évaporation facile à température ambiante.

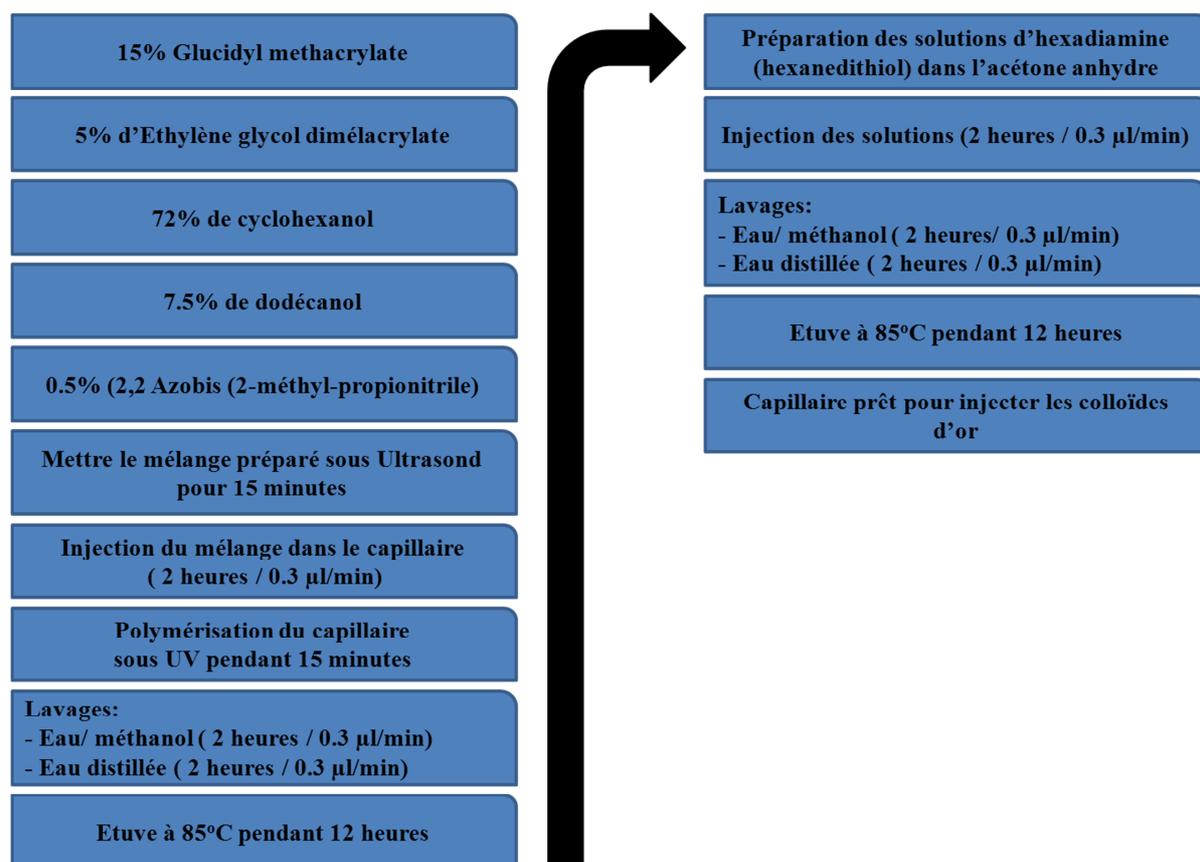
L'injection est effectuée à l'aide d'une seringue en verre avec un débit volumique constant de 0,3 µl/minute pendant 2 heures.



**Fig.8** Représentation des différentes étapes expérimentales utilisées pour développer le Poly-GMA fonctionnalisé par les fonctions amines ou thiols à l'intérieur des capillaires micrométriques 3D.

Cette étape a été suivie de deux lavages avec (i) un mélange l'eau/méthanol (1 :1) et (ii) avec de l'eau distillée pendant 120 minutes en utilisant toujours le même débit volumique constant de 0,3 µl/minute. Ces capillaires sont ensuite placés à l'étuve pendant une durée de 12 heures à 85°C.

Toutes les étapes de traitement sont détaillées et illustrées dans le tableau récapitulatif ci-dessous (**Tableau 2**).



**Tableau 2** Schéma récapitulatif des différentes étapes de préparation du monolithe pour la stratégie 3D afin de permettre l'accroche des colloïdes d'or.

#### 1.4. Injection des colloïdes d'or dans les microcapillaires traités

Afin de développer les deux types de microréacteurs catalytiques, différents types de nanoparticules d'or ont été utilisées.

##### 1.4.1. Des colloïdes d'or de type Turkevich (préparées en mode ballon)

Ce type de colloïdes déjà décrit dans le **Chapitre II**, présente une moyenne de taille de 15 nm, leur stabilité dépend de la gamme de pH utilisée. Ces particules sont stables entre pH 4 et 10 ; mais au-delà de cette gamme de pH ces particules ainsi que leurs protections organiques se détruisent au bout de quelques minutes en laissant des agrégats qui sédimentent rapidement.

L'accrochage de ces particules dans les capillaires traités sur les fonctions amine ou thiols se fait facilement grâce aux interactions fortes entre ces fonctions et les particules d'or (**Fig.9**). En effet,

à ces valeurs de pH les fonctions ( $\text{NH}_3^+$  et SH) réagissent et forment des liaisons avec les particules d'or [9].

Pour les fonctions amines, le degré de protonation dépend principalement du pH du milieu et du  $\text{pK}_{1/2}$  de la fonction amine (proche de 8 selon *Bhat et al.* [9]). Ainsi, à un pH inférieur au  $\text{pK}_{1/2}$  les fonctions amines sont chargées positivement, ce qui provoquera l'adsorption électrostatique des particules d'or chargées négativement. A un pH proche de la valeur de  $\text{pK}_{1/2}$ , les fonctions amines sont partiellement protonées et la charge de surface (positive) diminue avec l'augmentation du pH. A une valeur de pH supérieur à  $\text{pK}_{1/2}$ , les fonctions amines sont totalement déprotonées et il en résulte une surface neutre qui ne permet pas l'adsorption (par liaisons électrostatiques) des particules d'or chargées négativement [16]. Selon ces mêmes chercheurs, la zone de pH optimale est comprise entre 5-7 [9]. Les particules sont instables aux pH extrêmes. Ainsi, il est impératif d'éliminer l'excès de réactif d'ancrage utilisé pour la fonctionnalisation avant l'ajout des particules d'or.

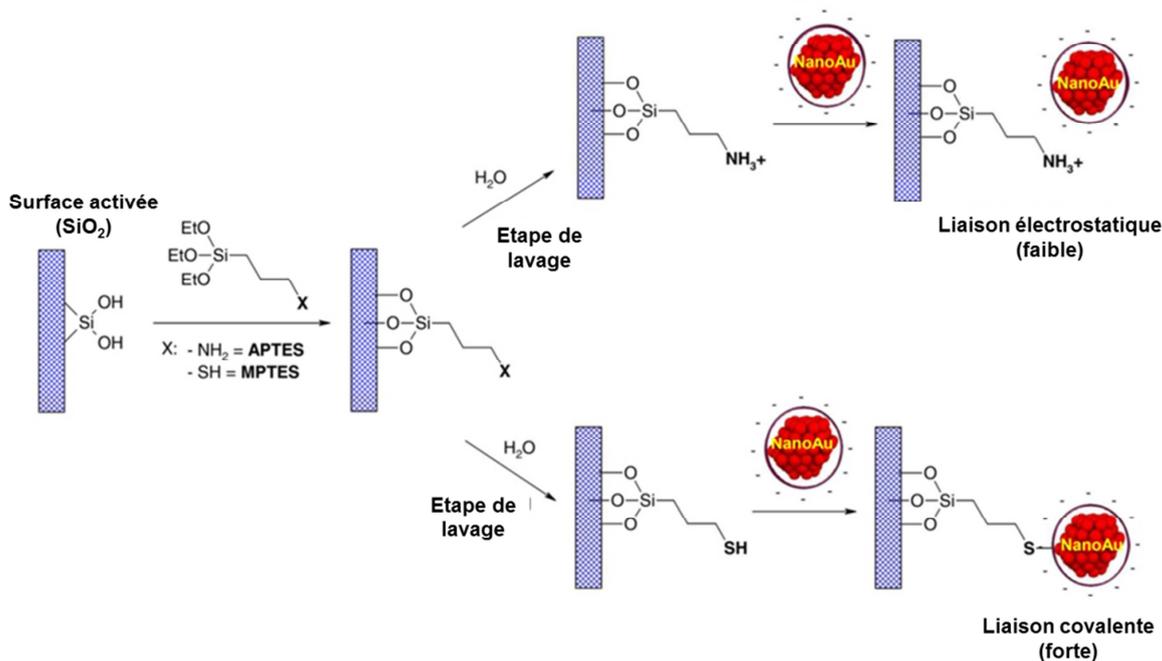


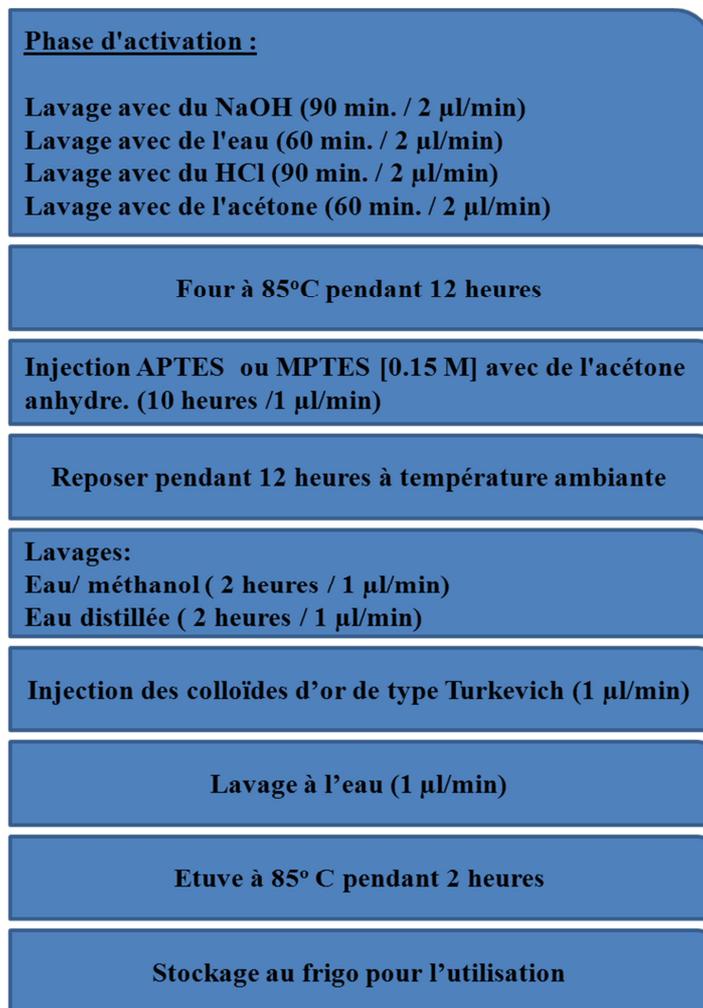
Fig.9 Accrochage des particules d'or injectées sur les supports fonctionnalisés, par l'APTES et le MPTES.

Lors de l'injection des solutions d'or colloïdales de type Turkevich (ayant une couleur rouge) dans le microréacteur traité par les fonctions amines ou thiols, une solution non colorée est collectée en sortie du capillaire indiquant l'accrochage total des nanoparticules d'or. Afin de confirmer cette hypothèse les solutions récupérées en sortie de capillaire sont analysées par spectroscopie UV-vis (le seuil de détection du spectrophotomètre utilisé est  $5,4 \cdot 10^{-8}$  M pour les solutions d'or de type Turkevich/Au<sup>0</sup>). L'étape d'injection des colloïdes d'or de type Turkevich est stoppée quand la solution en sortie passe au rouge indiquant que la surface du capillaire est saturée. Un lavage avec de l'eau distillée et à un débit volumique stable de 1 µl/minute est ensuite réalisé afin de confirmer le bon greffage des particules greffées dans les capillaires. Enfin, le capillaire est mis à l'étuve pendant 2 heures et à une température de 85°C.

Lors de l'utilisation de ce type de microréacteur dans le test catalytique (en injectant le produit + base (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) + eau), une solution rouge et noire est sortie de ce microréacteur provenant vraisemblablement du décrochage des nanoparticules d'or agglomérées en milieu basique. En effet, un test a été fait dans lequel 2 mg de carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) est ajoutée sur 10 ml de solution colloïdale (Turkevich), la sédimentation des colloïdes sous forme d'un solide noir est rapide et s'opère en quelques secondes. Afin de comprendre mieux le phénomène qui s'est déroulé, des analyses en technique XPS ont été faites sur le solide récupéré, mais les spectres obtenus sont inexploitable. Néanmoins, ce phénomène semblerait caractéristique d'une agglomération des particules en milieu basique ou fortement ionique conduisant ainsi à une forte sédimentation. Ce phénomène a été étudié dans le **Chapitre II, partie 2.4**. . Afin de résoudre cette problématique la température du traitement du microréacteur développé après l'étape d'injection des particules d'or, a été augmentée jusqu'à 150°C, afin de calciner la protection organique (citrate de sodium) adsorbée autour de ces particules, une température supérieure à 150 °C rend le capillaire de silice fragile. Après ce traitement et lors du test catalytique aucun produit résultant de la destruction ou décrochage des particules d'or n'est obtenu en sortie de capillaire.

Dans leurs travaux, *Zhu et al* ont montré que la quantité d'or déposée sur les supports traités augmente en fonction du temps d'immersion. Ainsi, lors de l'injection des particules d'or, des débits très faibles ont été utilisés pour augmenter le temps de résidence (de contact) dans le capillaire traité [16].

Dans le **Tableau 3** ci-dessous les différentes étapes de préparation des microréacteurs (2D/open tubular) ainsi que l'étape d'injection des colloïdes d'or de type Turkevich sont illustrées.



**Tableau 3** Les différentes étapes de préparation des microréacteurs (open tubular) ainsi que l'étape d'injection des colloïdes (de type Turkevich).

La méthodologie utilisée pour injecter les colloïdes dans les deux types de microréacteurs (2D et 3D) est similaire et ne présente aucune différence sauf au niveau du débit volumique utilisé qui est de 0.3 µl/minute dans le cas des microréacteurs 3D.

#### 1.4.2. Des colloïdes d'or protégées par du PVA ou PVP

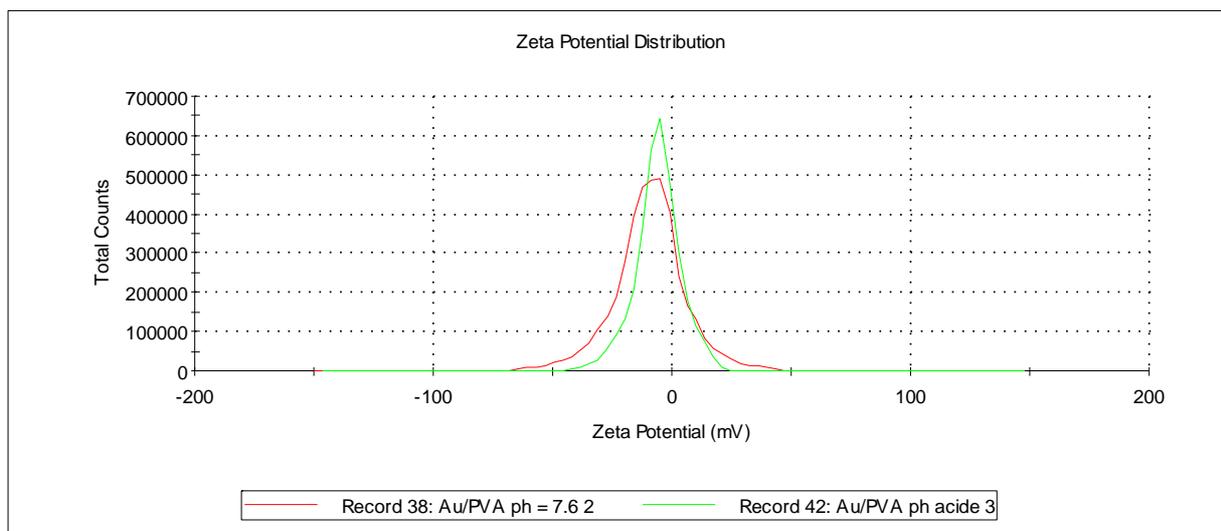
L'injection de ce type de solutions colloïdales présente un certain nombre de difficultés liées à la protection des colloïdes par des polymères encombrant à la surface (PVA ou PVP) qui diminuent leurs interactions avec les fonctions d'ancrage thiols et amines. En plus, à cause du pH

des solutions colloïdales en fin de synthèse qui est acide (pH mesuré de 2,5 pour Au/PVP et par rapport aux solutions de particules d'or de type Turkevich ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  M), qui présente un pH proche de 7.

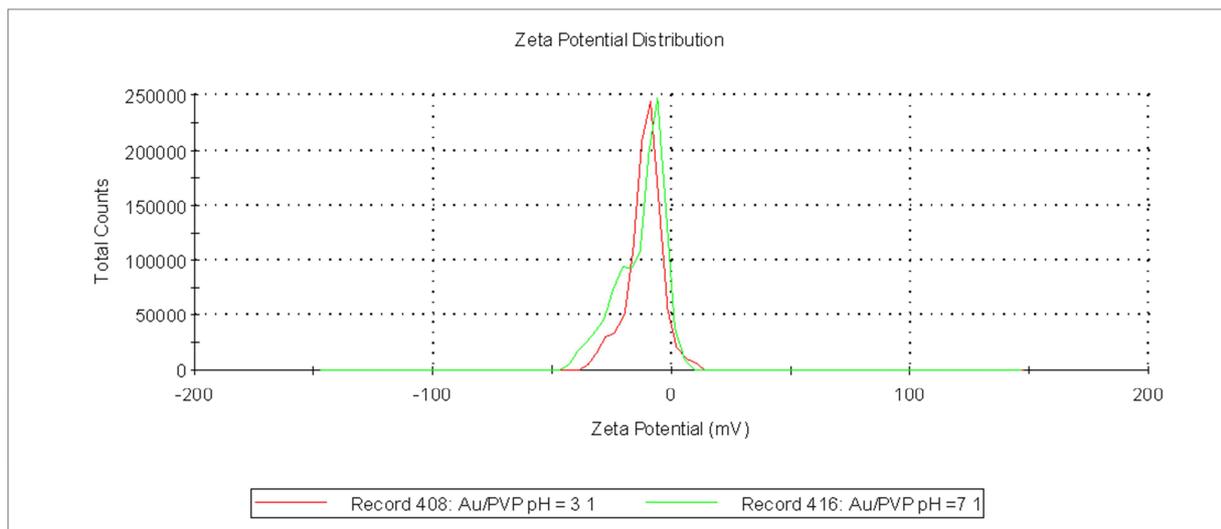
Dans un premier temps, la même méthode d'introduction que pour les colloïdes de type Turkevich a été utilisée et les solutions colloïdales de types Au/PVA (et Au/PVP) ont été injectées directement après synthèse (pH de solution : 2,5). Cette fois, la solution en sortie est colorée (marron-sombre), similaire à celle injecté dans le microréacteur traité, ce qui indique qu'aucun accrochage ne s'est déroulé (ou une très faible quantité des colloïdes ont été accrochés). Des modifications ont été apportées au protocole expérimental utilisé afin de répondre à ce problème. Le pH des solutions colloïdales (Au/PVA ou PVP) a été amené à un pH similaire à celui des solutions colloïdales de type Turkevich (6-7). Cette modification du pH est réalisée par ajout d'une solution de soude ( $[\text{NaOH}] = 1 \text{ M}$ ). Cette modification du pH du milieu n'a pas influencé les caractéristiques des particules. En effet, la taille ainsi que le potentiel zêta de ces particules ont été mesurés après le changement du pH, ils ne sont pas modifiés comme le montrent, les **Fig.10** et **Fig.11**.

Ces solutions modifiées ont ensuite été injectées dans les capillaires traités avec de l'APTES et MPTES. La solution de sortie du capillaire est incolore au début d'injection confirmant un accrochage au sein du capillaire mais au bout de quelques heures, le liquide ressortant change de couleur et repasse à la couleur sombre-marron indiquant que les sites d'accrochages créent à l'intérieur des capillaires micrométriques sont tous occupés. Le microréacteur est ensuite déposé à l'étuve à 150°C et pendant 30 minutes.

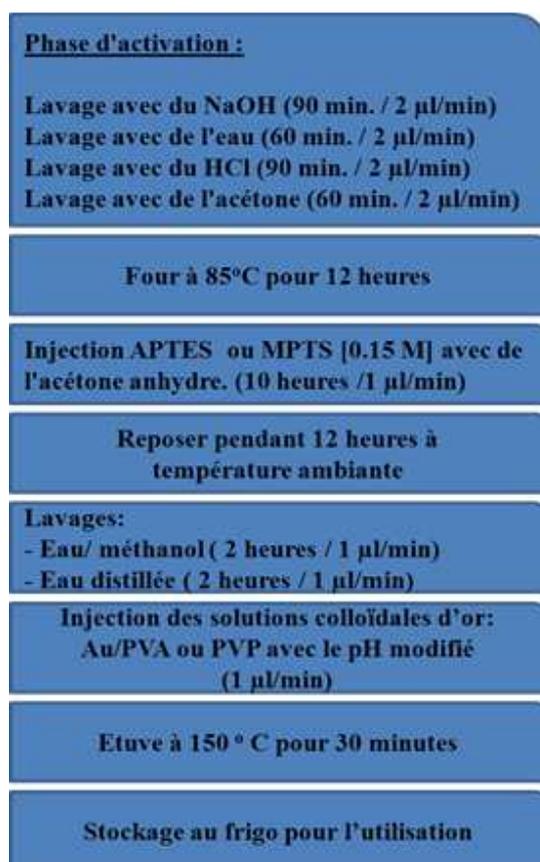
Les différentes étapes décrites ci-dessus sont détaillés dans le **Tableau 4**.



**Fig.10** Potential zeta des particules d'or Au/PVA avant et après modification du pH, où on voit qu'elle est stable et ne change pas en variant la valeur du pH



**Fig.11** Potential zeta des particules d'or Au/PVP avant et après modification du pH, où on voit qu'elle est stable et ne change pas en variant la valeur du pH.



**Tableau 4** Différentes étapes de la préparation des microréacteurs 2D en utilisant les colloïdes de types Au/PVA ou Au/PVP.

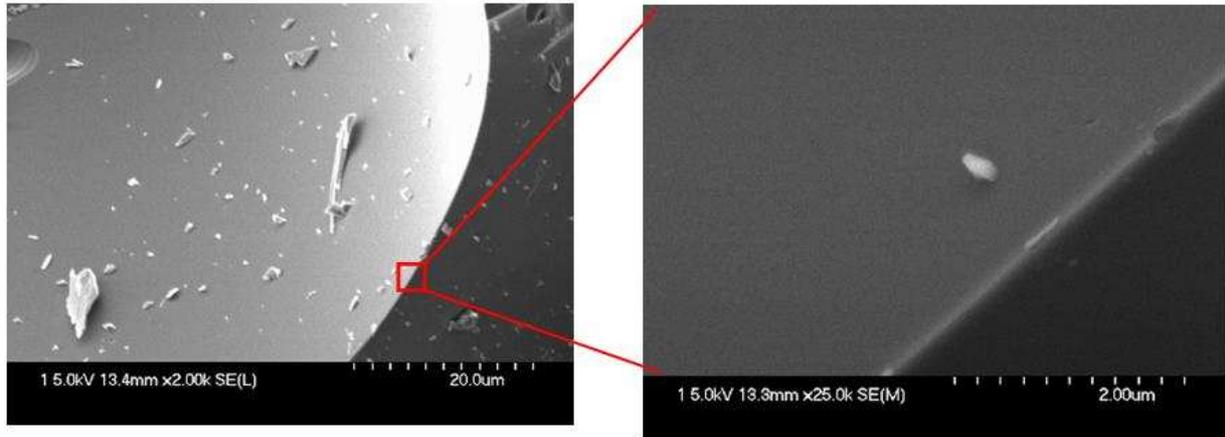
## 2. Caractérisation des microréacteurs

Les microréacteurs ainsi fonctionnalisés par les différents lots de particules d'or, ont subis différents types de caractérisations afin de confirmer l'accrochage des nanoparticules, de leurs natures et de leurs quantités à l'intérieur des capillaires.

### 2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et EPMA

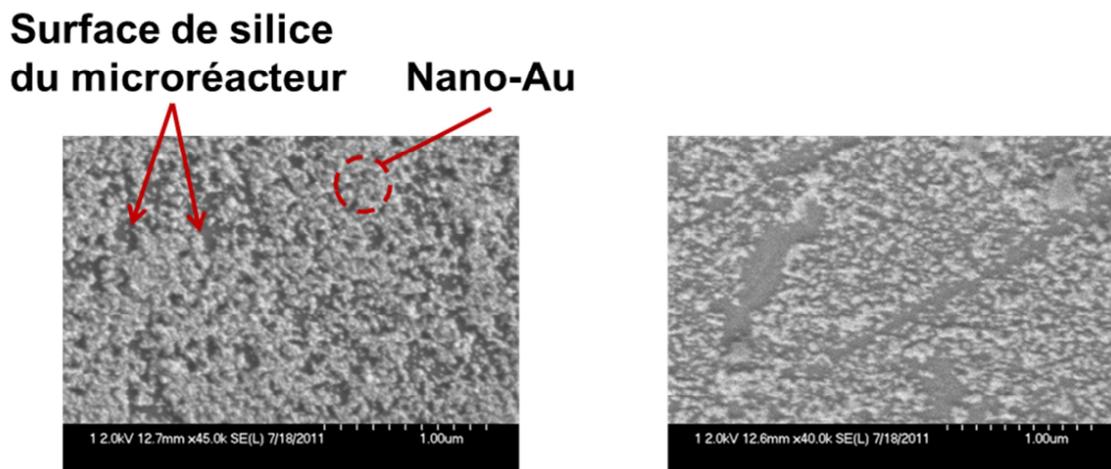
L'utilisation de cette technique nécessite une préparation de l'échantillon. Une étape préalable d'ouverture du capillaire dans le sens de la longueur est nécessaire afin d'observer le dépôt en surface interne. Pour cette raison, un scalpel de haute résistance et précision couplé avec des lames en carbone a été utilisé.

Un échantillon de référence (capillaire vierge non traité) a été d'abord préparé. D'après les clichés obtenus par la microscopie MEB et présentés dans la **Fig.12**, on observe la surface de silice de ce capillaire qui est lisse et sans dépôt (les petits débris observés sont de la silice provenant du capillaire vierge lors de l'étape de préparation de l'échantillon).



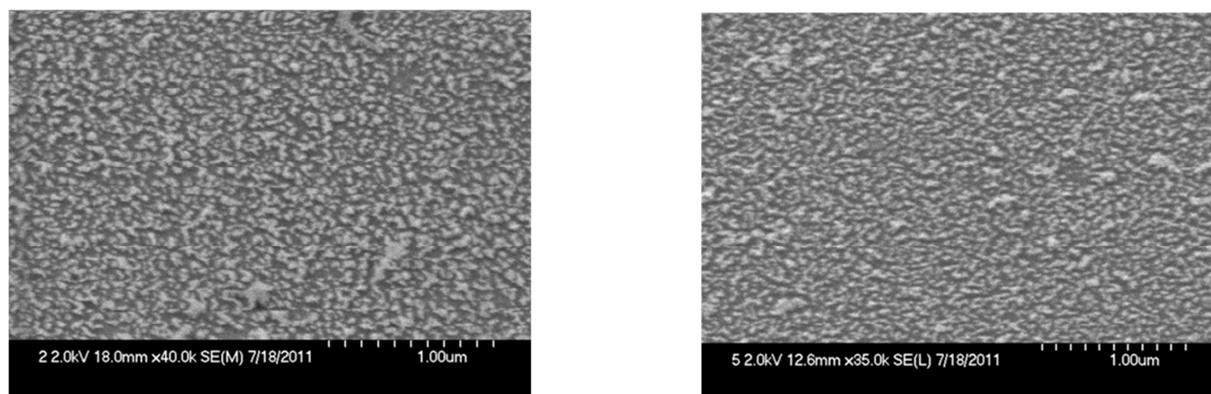
*Fig.12 Image MEB de la surface d'un capillaire de silice vierge sans aucun traitement chimique ou dopage des particules d'or*

La première étape de ce travail, est de démontrer la présence et l'homogénéité du dépôt formé par les nanoparticules d'or tout le long de la surface interne des microréacteurs. Dans la **Fig.13** sont présentés 2 clichés caractéristiques de l'entrée et de la sortie d'un microréacteur 2D présentant à la surface des fonctions amines (provenant de l'APTES), recouvert de particules d'or de type Turkevich. A gauche, la première extrémité du microréacteur (entrée) présente une couverture en particules d'or tout le long de la surface de façon quasi-homogène. A droite, pour l'autre extrémité du capillaire (sortie) on observe également un dépôt d'or en surface par contre on remarque une densité plus faible.



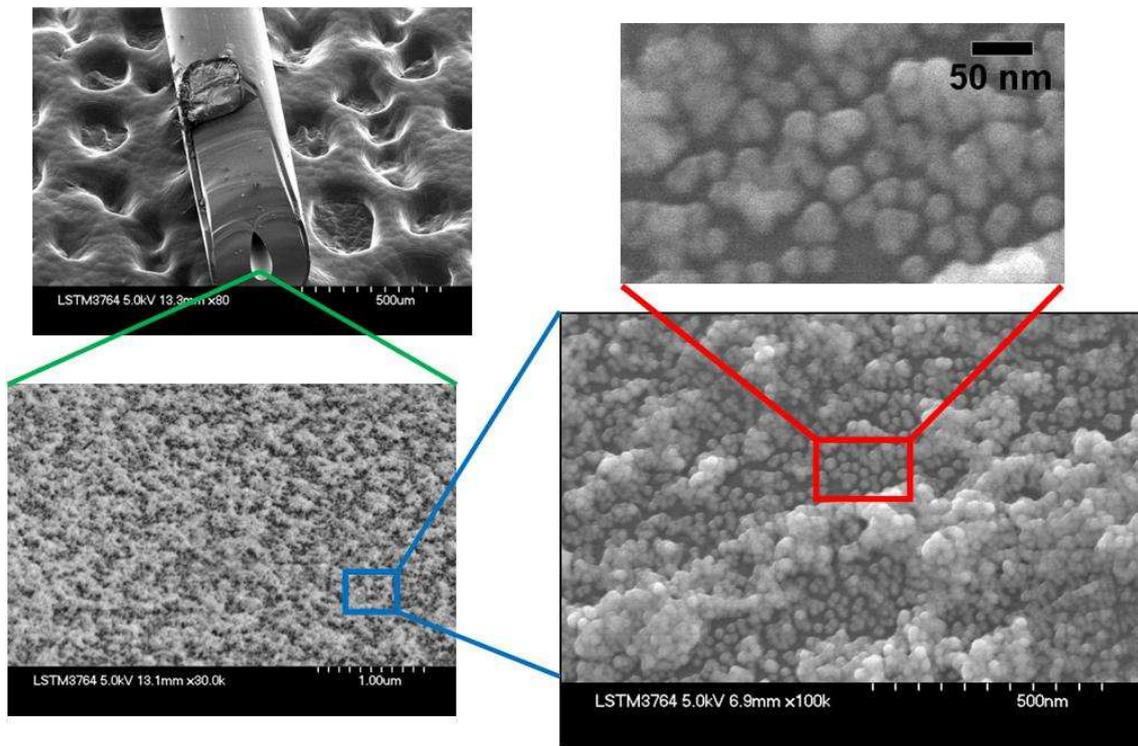
*Fig.13 Imagerie MEB des deux extrémités du capillaire « APTES/Au-Citrate » (gauche : entrée / droite : sortie)*

La **Fig.14**, représente la même étude pour un microréacteur 2D présentant des fonctions thiols (provenant du MPTES) en surface et recouvert de particules d'or de type Turkevich. On constate d'ailleurs que la charge en particules d'or est moins importante que dans le cas de la fonctionnalisation de surface à l'aide des fonctions amines (provenant de l'APTES). La comparaison des 2 clichés caractéristiques de chacun des extrémités présente une grande similitude en termes de dispersion et de charges des nanoparticules d'or en surface.



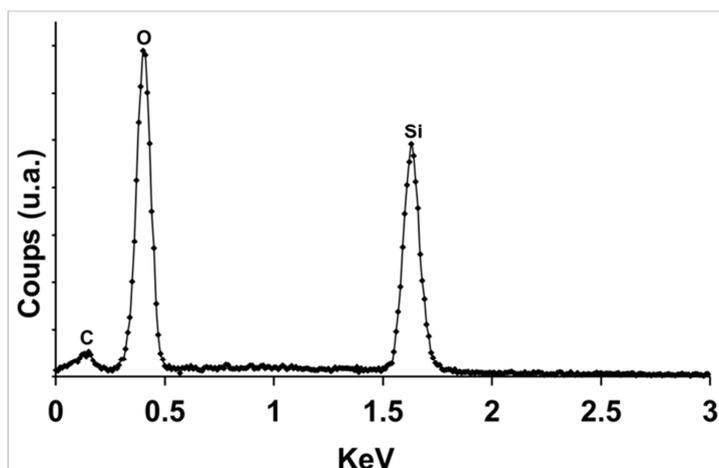
*Fig.14 Imagerie MEB des deux extrémités du capillaire « MPTES/Au-Citrate » (gauche : entrée / droite : sortie)*

La **Fig.15** montre une série de clichés de l'intérieur d'un capillaire fonctionnalisé par les nanoparticules d'or de type Turkevich classique (~ 15 nm) greffées par des fonctions amines provenant de l'APTES. Ces clichés montrent que le dépôt est hétérogène ; il est formé par un assemblage de couches de particules d'or ayant une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. La moyenne de taille de ces nanoparticules greffées sur la surface interne est d'environ 15 nm, ce qui implique que la taille des particules n'a pas évolué pendant l'étape de greffage.



*Fig.15 Surface interne d'un microréacteur (2D – APTES) fonctionnalisé par les particules d'or de type Turkevich.*

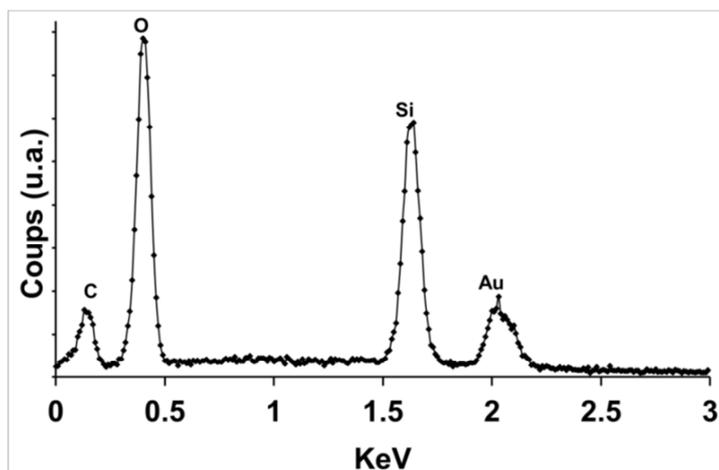
Afin d'accéder à la composition des éléments chimiques déposés sur la surface des supports, l'analyse semi-quantitative par EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) a été utilisée. Dans un premier temps, l'analyse de la surface d'un capillaire de silice vierge a été réalisée pour servir de référence (**Fig.16**).



*Fig.16 Analyse EPMA de la surface interne du microcapillaire vierge (intact)*

Dans ce cas, seules les raies caractéristiques de carbone, de l'oxygène et du silicium ont été observées, ces pics proviennent à la fois du canal de silice fondue ( $\text{SiO}_2$ ) qui est le constituant majoritaire du capillaire utilisé et à la fois du carbone et oxygène qui se présente dans le milieu ambiant.

L'analyse EPMA du microréacteur fonctionnalisé APTES/Au-Citrate montre bien le pic caractéristique de l'or provenant du greffage des particules en surface (**Fig.17**).

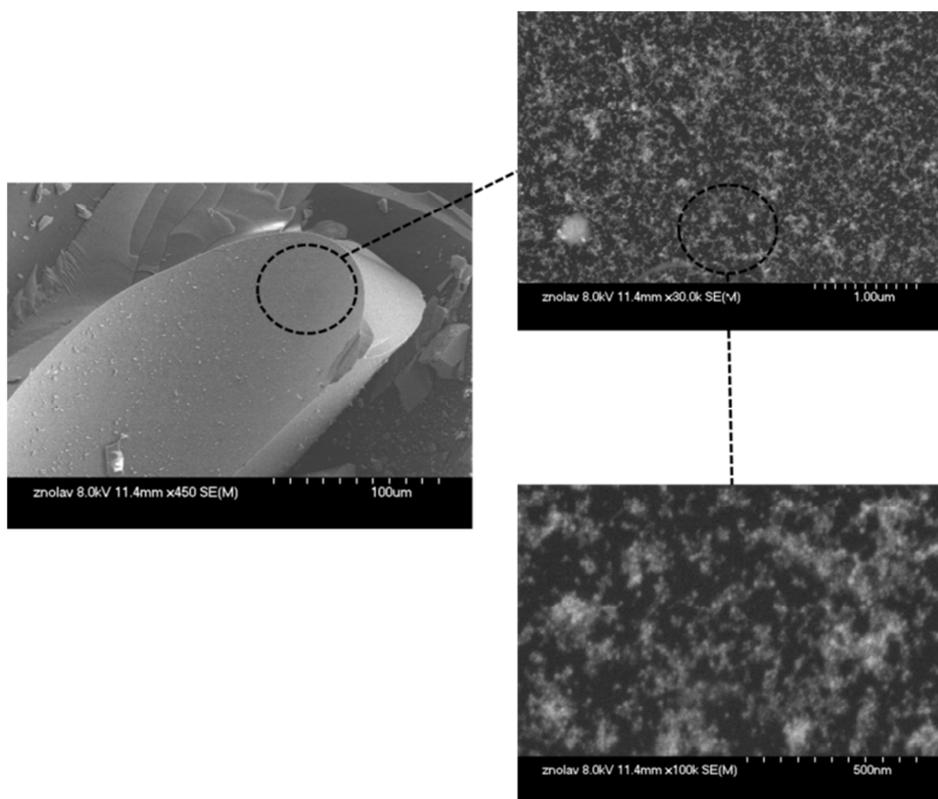


*Fig.17 Analyse EPMA de la surface interne du microcapillaire APTES/Au-Citrate*

Par rapport à l'intensité des pics de carbone et oxygène, on s'aperçoit également que dans le cas des microréacteurs fonctionnalisés ces pics sont plus intenses comparant aux mesures obtenues dans le cas du capillaire intact (**Fig.16**). Cette augmentation est caractéristique du réactif

organique de greffage utilisé pour immobiliser les colloïdes d'or à la surface du microréacteur (dans ce cas c'est l'APTES).

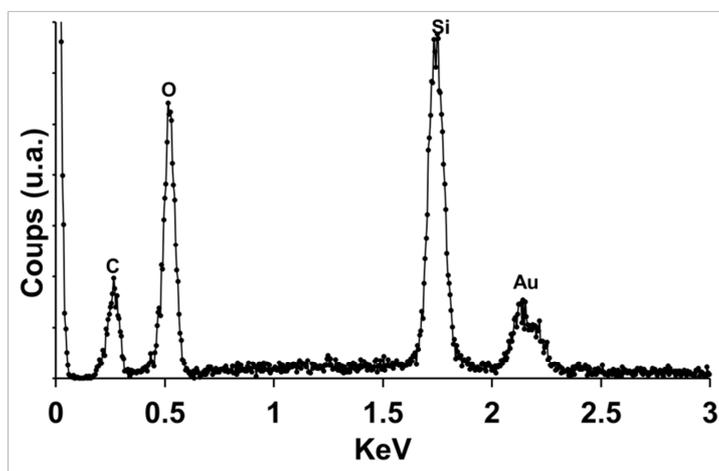
Pour les capillaires développés avec les particules de type Au-PVP, une caractérisation identique a été réalisée à l'aide de la technique MEB. Dans ce cas, la visualisation de ces particules est rendue plus difficile à cause de la taille des particules immobilisées qui est plus petite par rapport aux particules de type Turkevich (2 nm au lieu 15 nm). En effet, à ces dimensions, nous nous trouvons aux limites de mesure de la technique MEB. Les clichés correspondant sont présentés sur la **Fig.18**.



**Fig.18** Imagerie MEB de la surface interne du capillaire « MPTES/Au/PVP ».

Sur ces clichés, nous observons en surface un dépôt hétérogène correspondant aux particules d'or par comparaison avec la surface du capillaire de référence (**Fig.17**). La taille des particules semble similaire à la taille lors de l'injection des solutions colloïdales (< 5 nm), ce qui indique la non-évolution de la dimension de ces particules lors de leur greffage à l'intérieur du capillaire

traité (Fig. 21). L'analyse EPMA (Fig.22), confirme la nature du dépôt visualisé et la présence des particules d'or.



*Fig.22 Analyse EPMA de la surface interne des microcapillaires : MPTES/Au-PVP*

Dans ce cas, nous observons bien le pic caractéristique de l'or provenant du greffage des particules en surface, on s'aperçoit également des pics de carbone, oxygène et de silice, provenant de la surface du microréacteur et du milieu ambiant.

## 2.2. Quantification de la quantité d'or contenue dans les microréacteurs catalytiques

Afin de quantifier la quantité d'or greffée à l'intérieur des réacteurs catalytiques, un protocole expérimental a été développé. La première étape consiste à réduire en poudre le capillaire à l'aide d'un broyeur planétaire contenant des billes de zircon. La deuxième étape consiste ensuite à extraire l'or sous sa forme ionique ( $\text{Au}^{3+}$ ) en utilisant 6 ml l'eau-régale et en chauffant à  $150^{\circ}\text{C}$  pendant deux heures. Enfin le liquide obtenu est dilué dans 25 ml d'eau distillée, puis analysé par ICP-optique. Pour le microréacteur MPTES-Au/PVP (description dans le **Chapitre V**), la quantité d'or obtenu dans un microréacteur ayant une longueur de 100 cm et un diamètre interne de 200  $\mu\text{m}$  correspond à 1,25  $\mu\text{g}$  d'or ( $6,34 \cdot 10^{-9}$  moles d'Au) ce qui correspond à 0,0125  $\mu\text{g}$  d'or par cm de microréacteur ( $6,3 \cdot 10^{-11}$  moles d'Au par cm).

### **3. Conclusion du chapitre IV**

Dans ce chapitre les protocoles utilisés pour le développement des différents microréacteurs catalytiques ont été décrits. Dans ces travaux, divers types d'agents d'accrochage (APTES et MPTES) et de lots de particules d'or qu'on a synthétisés (Au/Citrate de sodium, Au/PVA et Au/PVP) ont été utilisés et greffés à l'intérieur des capillaires micrométriques.

L'adsorption des particules d'or sur un support est un processus extrêmement compliqué, dans lesquelles différentes conditions expérimentales pourront intervenir: le pH du milieu, la concentration des solutions, la température ainsi que le temps de contact entre les particules et le support.

Lors de l'injection des particules d'or de type Turkevich dans les microréacteurs traités, l'accrochage a eu lieu facilement par interaction électrostatique. L'étape d'accrochage s'est avérée plus compliquée dans le cas d'utilisation des nanoparticules protégées par PVA et PVP. Une modification du pH des solutions a été faite afin de permettre l'accrochage de ces colloïdes à l'intérieur des capillaires par les fonctions amines et thiols.

En effet, dans le cas de l'utilisation de l'APTES, les fonctions amines sont protonées ( $\text{NH}_3^+$ ) à des valeurs de pH acide, ce qui permet l'accrochage des particules d'or chargées négativement. Dans le cas des particules d'or Au/PVA et Au/PVA le pH a été augmenté afin d'atteindre un pH compris entre 6 et 7. En effet, à ces valeurs de pH l'accrochage a eu lieu, par création des liaisons électrostatiques entre les particules d'or et les fonctions amines protonées.

La caractérisation de la surface interne des microcapillaires par MEB et EPMA a permis de visualiser les nanoparticules d'or greffées ainsi que le recouvrement de la surface des capillaires après traitement et fonctionnalisation. La taille des particules après greffage a été également présentée, la taille de ces particules semble similaire à celle lors de l'injection. D'autre part nous avons pu quantifier la quantité d'or greffée à l'intérieur de ces microréacteurs a été également développé.

Dans ce travail, la caractérisation par MEB des microréacteurs 3D n'a pas été faite. La méthode classique de préparation de ces échantillons a conduit au craquage complet de ces capillaires micrométriques. Cette méthode s'est donc avérée non efficace pour avoir une coupe correcte afin

qu'elle soit visualisée en MEB. D'autres stratégies pourraient être envisagées en se servant d'un Laser dédiée à ces utilisations, mais cela pourrait modifier la structure du polymère ou des particules greffées à l'intérieur du volume du capillaire, à cause de la chaleur générée lors de la coupe.

#### 4. Références Bibliographiques du chapitre IV

1. Schwalbe, T., Autze, V., Hohmann, M., Stirner, W., *Novel innovation systems for a cellular approach to continuous process chemistry from discovery to market*. Org. Process Res. Dev., 2004. **8**(3): p. 440-454.
2. Kockmann, N., *Transport phenomena in micro process engineering*. Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 2008 (ISBN 978-3-540-74616-4).
3. Bayer, T., Jenck, J., Matlosz, M., *IMPULSE - A new approach to process design*. Chem. Eng. Technol., 2005. **28**(4): p. 431-438.
4. Ftouni, J., Girardon, J-S., Penhoat, M., Payen, E., Rolando, C., *Gold nanoparticle synthesis in microfluidic systems and immobilisation in microreactors designed for the catalysis of fine organic reactions*. Microsyst. Technol., 2012. **18**(2): p. 151-158.
5. Le Gac, S., Carlier, J., Camart, J-C., Olivé-Cren, C., Rolando, C., *Monoliths for microfluidic devices in proteomics*. J. Chromatogr., B Anal. Technol. Biomed. Life Sci., 2004. **808**(1): p. 3-14.
6. O'Mahony, T., Owens, V., Murrhly, J., Guihen, E., Holmes, J., Glennon, J., *Alkylthiol gold nanoparticles in open-tubular capillary electrochromatography*. J Chromatogr A, 2003. **1004**(1-2): p. 181-93.
7. Chiang, C.-H., Ishida, H., Koenig, J., *The structure of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces*. J. Colloid Interface Sci., 1980. **74**(2): p. 396-404.
8. Bhat, R., Fischer, D., Genzer, J., *Fabricating planar nanoparticle assemblies with number density gradients*. Langmuir, 2002. **18**(15): p. 5640-5643.
9. Bhat, R.R., Genzer, J., *Tuning the number density of nanoparticles by multivariant tailoring of attachment points on flat substrates*. Nanotechnology, 2007. **18**(2): p. 025301/1-025301/6.
10. Hsiao, V., Waldeisen, J., Zheng, Y., Lloyd, P., Bunning, T., Jun Huang, T., *Aminopropyltriethoxysilane (APTES)-functionalized nanoporous polymeric gratings: fabrication and application in biosensing*. J. Mater. Chem., 2007. **17**(46): p. 4896-4901.
11. Son, D., Wolosiuk, A., Braun, P., *Double direct templated hollow ZnS microspheres formed on chemically modified silica colloids*. Chem. Mater., 2009. **21**(4): p. 628-634.
12. Liu, F.K., Hsu, Y.T., Wu, C.H., *Open tubular capillary electrochromatography using capillaries coated with films of alkanethiol-self-assembled gold nanoparticle layers*. J. Chromatogr., A, 2005. **1083**(1-2): p. 205-214.
13. Pena-Alonso, R., Rubio, F., Rubio, J., Oteo, J.L., *Study of the hydrolysis and condensation of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy*. J. Mater. Sci., 2007. **42**(2): p. 595-603.
14. Alwael, H., Connolly, D., Clarke, P., Thompson, R., Twamley, B., O'Connor, B., Paull, B., *Pipette-tip selective extraction of glycoproteins with lectin modified gold nanoparticles on a polymer monolithic phase*. Analyst (Cambridge, U. K.), 2011. **136**(12): p. 2619-2628.
15. Xu, Y., Cao, Q., Svec, F., Fréchet, J.M., *Porous polymer monolithic column with surface-bound gold nanoparticles for the capture and separation of cysteine-containing peptides*. Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.), 2010. **82**(8): p. 3352-3358.
16. Zhu, T., Fu, X., Mu, T., Wang, J., Liu, Z., *pH-dependent adsorption of gold nanoparticles on p-aminothiophenol-modified gold substrates*. Langmuir, 1999. **15**(16): p. 5197-5199.

## 5. Annexe du chapitre IV

### **Préparation des microréacteurs 2D ou open tubular :**

Pour préparer ces microréacteurs, des capillaires de silice fournis par Polymicro ont été utilisés (TSP200350), la surface externe de ces capillaires est enrobée par une couche de polyimide (de couleur dorée) afin de donner la flexibilité à ce type de microréacteur. La longueur du capillaire utilisé est de 100 cm qui possède un diamètre interne de 200  $\mu\text{m}$  et un diamètre externe de 350  $\mu\text{m}$ .

**La première étape** de préparation consiste à injecter dans les capillaires et à l'aide des seringues une solution de soude  $[\text{NaOH}] = 0,2 \text{ M}$  pendant 90 minutes, suivie par de l'eau distillée pour une durée de 60 minutes, une solution d'acide chlorhydrique  $[\text{HCl}] = 0,2 \text{ M}$  pour 90 minutes, puis on termine par de l'acétone anhydre pendant 60 minutes afin d'éliminer toute trace d'eau. Le débit volumique utilisé lors des injections de ces solutions est de 2  $\mu\text{l}/\text{minute}$ , l'injection des solutions se fait à température ambiante. Enfin, le capillaire activé est déposé à l'étuve à 85°C et pour 12 heures.

Dans **la deuxième étape**, des solutions contenant les réactifs d'ancrage (APTES ou MPTES) ont été préparées dans de l'acétone anhydre à une concentration de 0,15 M. Ces solutions sont ensuite injectées dans les capillaires activés à un débit volumique de 1  $\mu\text{l}/\text{minute}$  pendant une durée de 10 heures, et à température ambiante. Après injection de l'agent d'ancrage les deux extrémités du capillaire sont fermées par du papier Parafilm, ensuite le capillaire est déposé à température ambiante, pour une durée de 12 heures. Après les 12 heures, les capillaires traités vont subir des lavages successifs (à T°C ambiante) avec une solution eau/méthanol (1:1) puis par une solution d'eau distillée à un débit volumique de 1  $\mu\text{l}/\text{minute}$  pendant 2 heures pour chaque solution.

Dans **la troisième étape** se déroule l'étape d'injection des particules d'or pour les greffer sur la surface interne du microcapillaire traitée. Dans le cas des deux types d'agent d'accrochage utilisés (APTES et MPTES) aucune modification sur le protocole d'injection des particules n'est faite et les particules d'or sont injectées à la même concentration obtenue lors de la synthèse en présenté dans le **Chapitre II** et en se servant d'un débit volumique de 1  $\mu\text{l}/\text{minute}$ . Dans le cas

des particules d'or de type Au/PVA ou Au/PVP une augmentation du pH de la solution mère (vers un pH compris entre 6 et 7) est impérative afin de pouvoir les greffer dans les microréacteurs traités.

Lors de l'injection des solutions d'or colloïdales (ayant une couleur rouge pour les particules de type Turkevich et marron sombre pour les Au/PVA et Au/PVP) dans le microréacteur traité par les fonctions amines ou thiols, une solution non colorée est collectée en sortie du capillaire indiquant l'accrochage total des nanoparticules d'or. L'étape d'injection des solutions de particules d'or est arrêtée au moment où les solutions (colorées) de particules d'or ressortent de l'autre bout du microcapillaire. Enfin le capillaire est mis à l'étude pendant 30 minutes et à 150°C.

### **Préparation des microréacteurs 3D ou Monolithe :**

Pour préparer ces microréacteurs, des capillaires de silice fournis par Polymicro ont été utilisés (TSH075375), la surface externe de ces capillaires est couverte par une couche de Téflon transparente aux UV ( $\lambda < 400$  nm). La longueur du capillaire utilisé est de 100 cm qui possède un diamètre interne de 75  $\mu\text{m}$  et un diamètre externe de 350  $\mu\text{m}$ . Ce type de capillaire est plus fragile que celui en stratégie 2D, voir qu'il n'est pas couvert par le polyimide.

**La première étape** consiste à injecter dans les capillaires et à l'aide des seringues une solution de soude  $[\text{NaOH}] = 0,2$  M pendant 90 minutes, suivie par de l'eau distillée pour une durée de 60 minutes, une solution d'acide chlorhydrique  $[\text{HCl}] = 0,2$  M pour 90 minutes, puis on termine par de l'acétone anhydre pendant 60 minutes afin d'éliminer toute trace d'eau. Le débit volumique utilisé lors des injections de ces solutions est de 2  $\mu\text{l}/\text{minute}$ , l'injection des solutions se fait à température ambiante. Enfin, le capillaire activé est déposé à l'étuve à 85°C et pour une durée de 12 heures.

Après activation de la paroi interne du capillaire, **la deuxième étape** consiste à injecter dans les capillaires le monomère organique destiné à la formation d'un polymère poreux dans le volume interne du capillaire. La solution de monomère injectée dans le capillaire est constituée de : 0,138 g de Glucidyl méthacrylate, 0,046 g d'Éthylène glycol diméthylacrylate, 0,68 g de

cyclohexanol, 0,07 g de dodécanol et 0,002 g de 2,2 Azobis(2-méthyl-propionitrile). Le mélange est ensuite mis sous sonification (fréquence 35 KHz) pendant 15 minutes et à température ambiante. La solution préparée est ensuite injectée dans le capillaire activé à l'aide d'une seringue en utilisant un débit volumique faible de 0,3 µl/minute et pendant 2 heures. Ensuite, les deux extrémités du capillaire sont fermées par du papier Parafilm, puis le capillaire est placé sous irradiation UV (longueur d'onde de 360 nm) pendant 15 minutes afin de générer le polymère à l'intérieur du volume interne du microcapillaire. Après synthèse du polymère, différents lavages ont été réalisés : un premier avec un mélange eau/méthanol (1:1) suivi par un deuxième lavage avec de l'eau distillée pour une durée de 2 heures à un débit volumique constant de 0,3 µl/minute. Enfin, le capillaire est placé à l'étuve à 85°C et pendant 12 heures.

La **troisième étape** consiste à injecter les réactifs de fonctionnalisation (l'héxanediamine ou l'héxanedithiol). Des solutions ayant une concentration de  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M ont été préparées en se servant de l'acétone anhydre comme solvant. Ensuite, ces solutions sont injectées à l'aide d'une seringue à un débit volumique constant de 0,3 µl/minute et pendant 2 heures. Cette étape est suivie par deux lavages avec (i) un mélange l'eau/méthanol (1:1) et (ii) avec de l'eau distillée pendant 120 minutes en utilisant toujours le même débit volumique constant de 0,3 µl/minute. Ces capillaires sont ensuite placés à l'étuve pendant 12 heures et à 85°C.

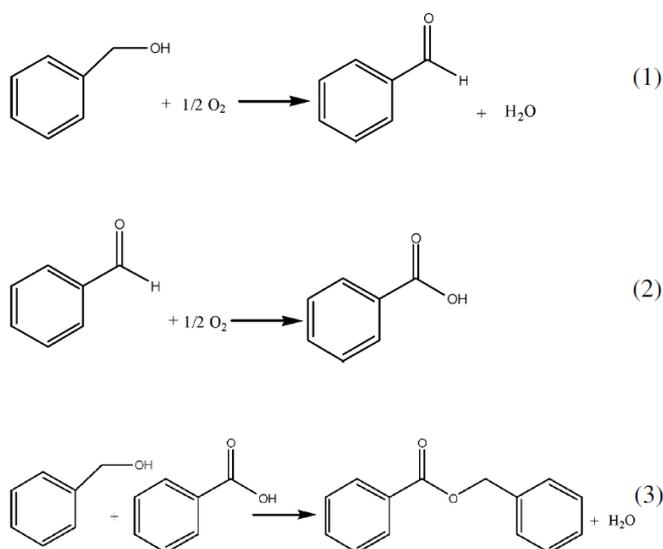
Dans la **quatrième étape** se déroule l'étape d'injection des particules d'or pour les greffer sur le volume interne du microcapillaire traitée. Dans le cas des deux types de microcapillaires (traités par l'héxanediamine ou l'héxanedithiol) aucune modification sur le protocole d'injection des particules n'est faite et les particules d'or sont injectées à la même concentration obtenue lors de la synthèse en présenté dans le **Chapitre II**. Dans le cas des particules d'or de type Au/PVA ou Au/PVP une augmentation du pH de la solution mère synthétisée (vers un pH compris entre 6 et 7) est impérative afin de pouvoir les greffer dans les microréacteurs traités. Lors de l'injection des solutions d'or colloïdales (ayant une couleur rouge pour les particules de type Turkevich et marron sombre pour les Au/PVA et Au/PVP) dans le microréacteur traité par les fonctions amines ou thiols, une solution non colorée est collectée en sortie du capillaire indiquant l'accrochage total des nanoparticules d'or. L'étape d'injection des solutions de particules d'or est arrêtée au moment où les solutions de particules d'or ressortent de l'autre bout du microcapillaire. Enfin le capillaire est mis à l'étude pendant 30 minutes et à 150°C.

## **Chapitre V : Tests catalytiques en microréacteurs**

## 1. Mesure de l'activité catalytique des microréacteurs

Cette partie met en exergue les propriétés catalytiques potentielles des divers microréacteurs décrits et caractérisés dans le **chapitre IV**. L'or étant connu pour ses propriétés oxydantes [1] des alcools en aldéhydes, cétones, esters, amides ou encore acides carboxyliques [2-4]. Nous avons choisi la réaction modèle d'oxydation de l'alcool benzylique pour évaluer les performances des réacteurs décrits dans le chapitre précédent.

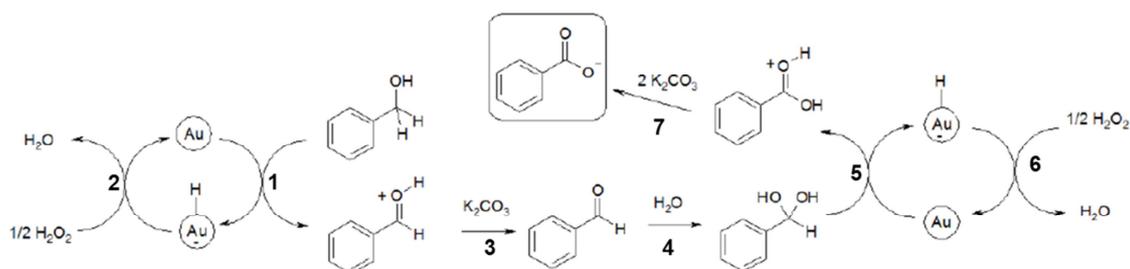
Cette réaction d'oxydation est décrite dans la littérature [5, 6], l'utilisation de catalyseurs à base d'or permet la transformation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde et/ou acide benzoïque. En présence de dioxygène, elle se déroule en trois étapes selon le schéma de la **Fig.1**. Dans la première étape l'alcool benzylique est oxydé en benzaldéhyde qui dans la deuxième étape est ensuite oxydé à son tour en acide benzoïque. Une troisième étape peut avoir lieu quand l'alcool benzylique et le benzaldéhyde interagissent pour donner le benzoate de benzyle en rejetant une molécule de H<sub>2</sub>O dans le milieu [7, 8]. Lorsque la réaction est menée sans solvant (produits purs), le benzoate de benzyle est présent en plus grande quantité.



**Fig.1** Mécanisme réactionnel, des trois étapes de l'oxydation de l'alcool benzylique sous l'effet des catalyseurs à base d'or et en présence de l'oxygène [9].

D'après les travaux de *Zope et al.* [10], l'oxydation des alcools en phase aqueuse sur des catalyseurs métalliques supportés est améliorée en conditions fortement alcalines. En effet, ces auteurs ont utilisé des molécules isotopiquement marquées ( $^{18}\text{O}_2$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) pour démontrer que les atomes d'oxygènes impliqués dans le mécanisme de réaction ne proviennent pas de l'oxygène moléculaire mais des ions hydroxydes. L'oxygène gazeux participe dans le cycle catalytique non pas en se dissociant dans le milieu mais en régénérant les ions hydroxyde formés par la décomposition catalytique de l'intermédiaire peroxyde.

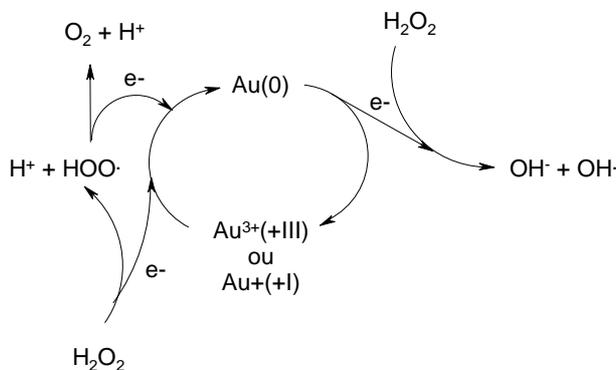
Lorsque cette transformation se déroule en présence d'un catalyseur à base d'or et que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène, le mécanisme réactionnel est constitué de 5 principales étapes (**Fig.2**) comme le montre les travaux de *Conte et al.* [11]. Dans un premier temps (étape 1) au contact de la phase active, un hydrure (H) provenant de l'alcool benzylique est arraché. L'intermédiaire réactionnel généré est ensuite déprotoné par la base  $\text{K}_2\text{CO}_3$  afin d'obtenir la molécule de benzaldéhyde (étape 3). Dans une troisième étape sous l'effet de l'eau présente dans le milieu, une molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  réagit avec le benzaldéhyde pour former un intermédiaire acétal (étape 4) qui, au contact de la phase active perd un hydrure (étape 5). S'ensuit une attaque basique qui aboutit à la formation de l'acide benzoïque (étape 7). Dans ce mécanisme proposé, l'eau oxygénée sert à régénérer l'or sous sa forme métallique (étapes 2 et 6).



**Fig.2** Mécanisme d'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque sous l'effet de l'or et en présence du peroxyde d'hydrogène [11].

D'autres travaux ont été menés par *Garcia et al.* [12], afin de déterminer le rôle de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans un tel cycle catalytique. D'après leur étude le mécanisme de régénération de l'or en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  serait plus complexe *via* la formation d'espèces de degré d'oxydation supérieures pour l'or ( $\text{Au}^+$  ou  $\text{Au}^{3+}$ ) (**Fig.3**). Dans un tel mécanisme, les espèces radicalaires générées  $\text{HOO}\cdot$  ou  $\text{HO}\cdot$  sont très réactives et donc peuvent être impliquées dans le mécanisme d'oxydation des alcools ou

encore de l'aldéhyde intermédiaire. Cette hypothèse rejoint d'autres travaux [13] dont la conclusion repose sur l'intervention du radical  $\text{HOO}\cdot$  dans le mécanisme d'oxydation des alcools.



**Fig.3** Mécanisme proposé par Garcia et al.

Dans ce travail l'étude de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en microréacteur fonctionnalisé à l'or est réalisée en utilisant comme agent oxydant le peroxyde d'hydrogène dans un premier temps puis le dioxygène gazeux ( $\text{O}_{2(\text{g})}$ )

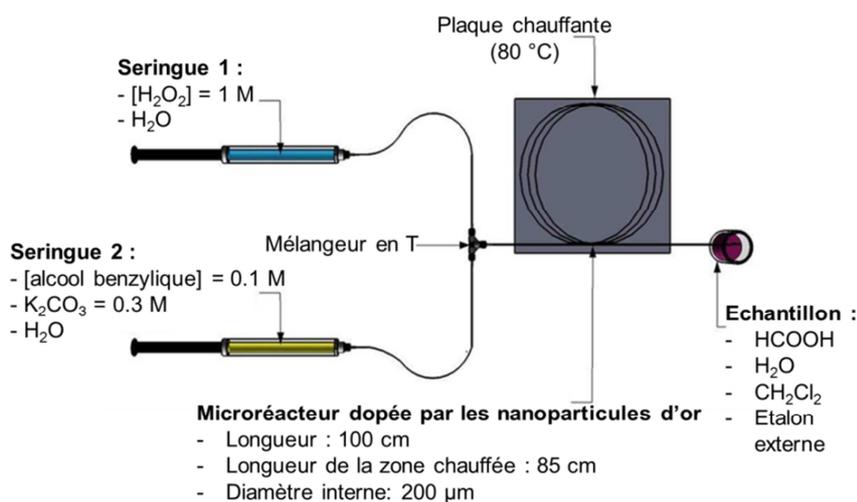
## 2. Montages catalytiques et résultats pour l'oxydation par $\text{H}_2\text{O}_2$

Cette partie comporte une description des deux types de montages catalytiques développés en fonction de l'agent oxydant. Le premier type « biphasique » (solide-liquide) repose sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène en phase liquide comme oxydant et de l'alcool benzylique en phase aqueuse alcaline. Le deuxième type « triphasique » (solide-liquide-gaz) repose sur l'utilisation du dioxygène gazeux comme agent oxydant, de l'alcool benzylique en phase aqueuse alcaline. Ce mélange réactif est transformé sur les nanoparticules d'or (phase active) greffées à l'intérieur du microréacteur.

### 2.1. Description du montage catalytique biphasique

Ce montage catalytique (**Fig.4**) est constitué de deux seringues, l'une (S1) contient le réactif ( $[\text{alcool benzylique}] = 0,1 \text{ M}$ ) ainsi que la base ( $[\text{K}_2\text{CO}_3] = 0,3 \text{ M}$ ) en phase aqueuse, l'autre seringue (S2) contient la solution d'oxydant ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ ). Les solutions de réactifs sont introduites indépendamment dans le microréacteur à l'aide de deux seringues installés sur deux pousses seringues distincts et ainsi d'utiliser deux débits volumiques différents sur chacune des deux voies (S1 =  $1 \mu\text{l}/\text{minute}$  et S2 =  $1,5 \mu\text{l}/\text{minute}$ ). Après le mélange des deux solutions dans le

mélangeur en T, la solution circule dans le microréacteur fonctionnalisé qui est déposé et collé par un ruban adhésif thermique sur une plaque chauffante stabilisée à 80°C. Seule une longueur de 85 cm du microréacteur est chauffée, correspondant à un temps de résidence du liquide de 640 secondes (~10 minutes) pour un débit volumique total de 2,5 µl/minute. Le ratio molaire « alcool benzylique/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> » est donc fixé à 1:15 pour la réaction. Les échantillons après test sont collectés sur plusieurs périodes successives de 30 minutes sans arrêt du microsysteme (run 1 : collection de l'échantillon de 0 à 30 minutes, run 2 : de 30 à 60 minutes, etc...). A chacune des solutions collectées en sortie du microréacteur est ajoutée une solution de dichlorométhane et d'acide formique contenant un étalon interne (acide 4-fluorobenzoïque). Après une seconde extraction au dichlorométhane suivi d'un séchage au MgSO<sub>4</sub>, l'échantillon est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.



**Fig.4** Montage catalytique « biphasique » développé pour l'oxydation de l'alcool benzylique en se servant du peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

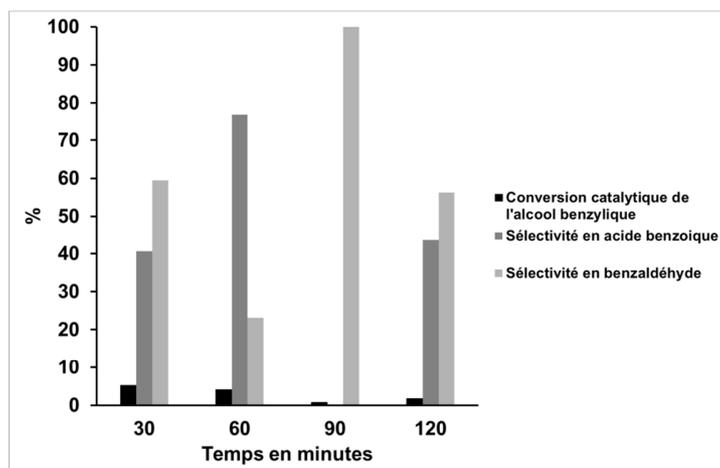
Seules les performances des microréacteurs « open tubular » (stratégie 2D), dont la préparation est décrite dans le **chapitre IV**, ont été évaluées dans cette partie. Cinq types différents des microréacteurs ont été comparés, à savoir :

1. APTES/Au-PVA : Dans ce microréacteur l'APTES est utilisé pour accrocher les particules d'or (~3 nm), obtenues après réduction par NaBH<sub>4</sub> et stabilisées par du PVA.

2. MPTES/Au-PVA : Dans ce microréacteur le MPTES est utilisé pour accrocher les particules d'or (~3 nm) obtenues après réduction par NaBH<sub>4</sub> et stabilisées par du PVA.
3. APTES/Au-PVP : Dans ce microréacteur l'APTES est utilisé pour accrocher les particules d'or (~3 nm) obtenues après réduction par NaBH<sub>4</sub> et stabilisées par du PVP.
4. MPTES/Au-PVP : Dans ce microréacteur le MPTES est utilisé pour accrocher les particules d'or (~3 nm) obtenues après réduction par NaBH<sub>4</sub> et stabilisées par de PVP.
5. MPTES/Au-Citrate : Dans ce microréacteur le MPTES est utilisé pour accrocher les particules d'or (~15 nm) obtenue après réduction et stabilisation par du citrate de sodium.

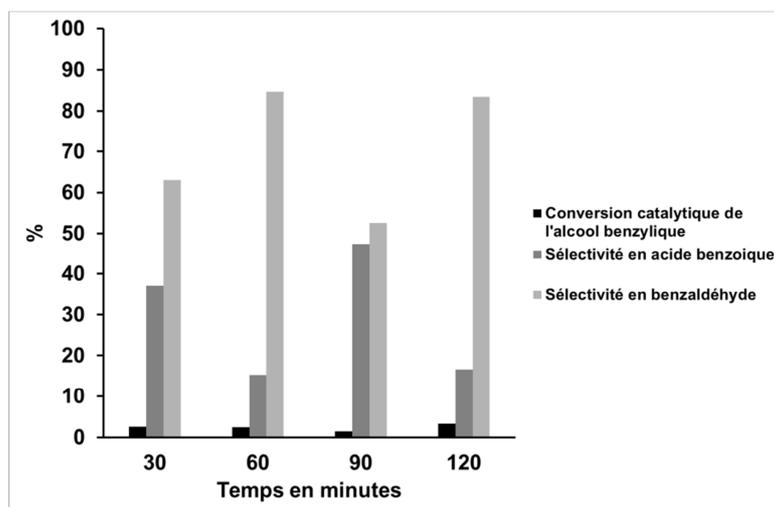
L'approche méthodologique consiste dans un premier temps à délimiter le taux de transformation qui ne serait pas due à la phase active aurique. Pour se faire une série de tests « blancs » préliminaires sont réalisés.

Le premier test a consisté à mesurer dans les conditions expérimentales décrites précédemment (**Chapitre VI, 2.1.**) le taux de conversion de l'alcool benzylique dans un capillaire vierge de tout traitement. Le but de tester ce capillaire est de confirmer l'absence d'une interaction entre l'alcool, la base et l'oxydant utilisée et également pour vérifier que les conversions qui pourront être obtenues (**Fig.5**) en se servant des microréacteurs développés et greffés par les nanoparticules d'or, proviennent uniquement de la phase active déposée à l'intérieur du microréacteur. Les résultats sont exposés en **Fig.5**. Pour les 4 runs analysés, il apparait que la conversion de l'alcool benzylique ne dépasse pas les 3% avec des sélectivités diverses en acide benzoïque et benzaldéhyde.

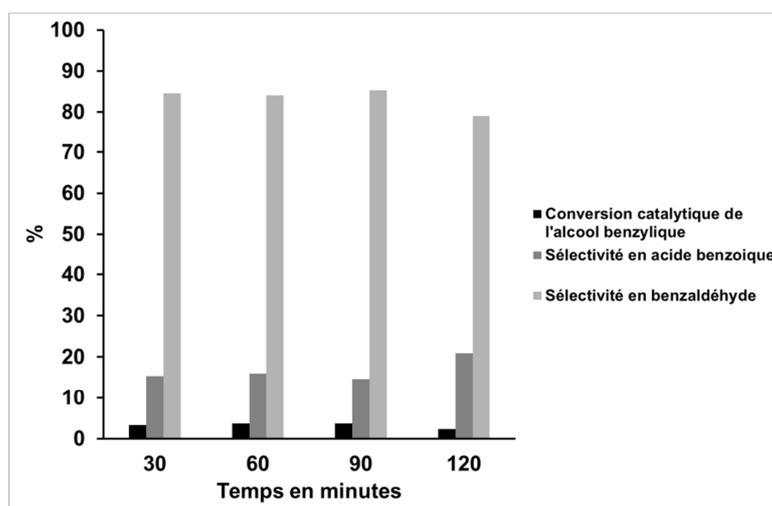


**Fig.5** Les pourcentages de conversions, et sélectivité d'acide benzoïque et de benzaldéhyde obtenus en se servant d'un capillaire sans fonctionnalisation et en fonction du temps (30 minutes = 1 Run).

La réactivité possible des molécules d'ancrage des particules a été aussi mesurée. Ainsi deux capillaires fonctionnalisés respectivement avec de l'APTES et du MPTES sont préparés et testés (**Fig.6** et **Fig.7**). Comme dans le cas du capillaire seul, les fonctions amines (provenant de l'APTES) et thiols (provenant du MPTES) sont inactives. Les taux de conversion observés dans les deux cas ne sont pas significatives avec des valeurs inférieurs à 3%.



**Fig.6** Les pourcentages de conversions et sélectivité d'acide benzoïque et de benzaldéhyde obtenus en se servant d'un capillaire fonctionnalisé par l'APTES et en fonction du temps (30 minutes = 1 Run).

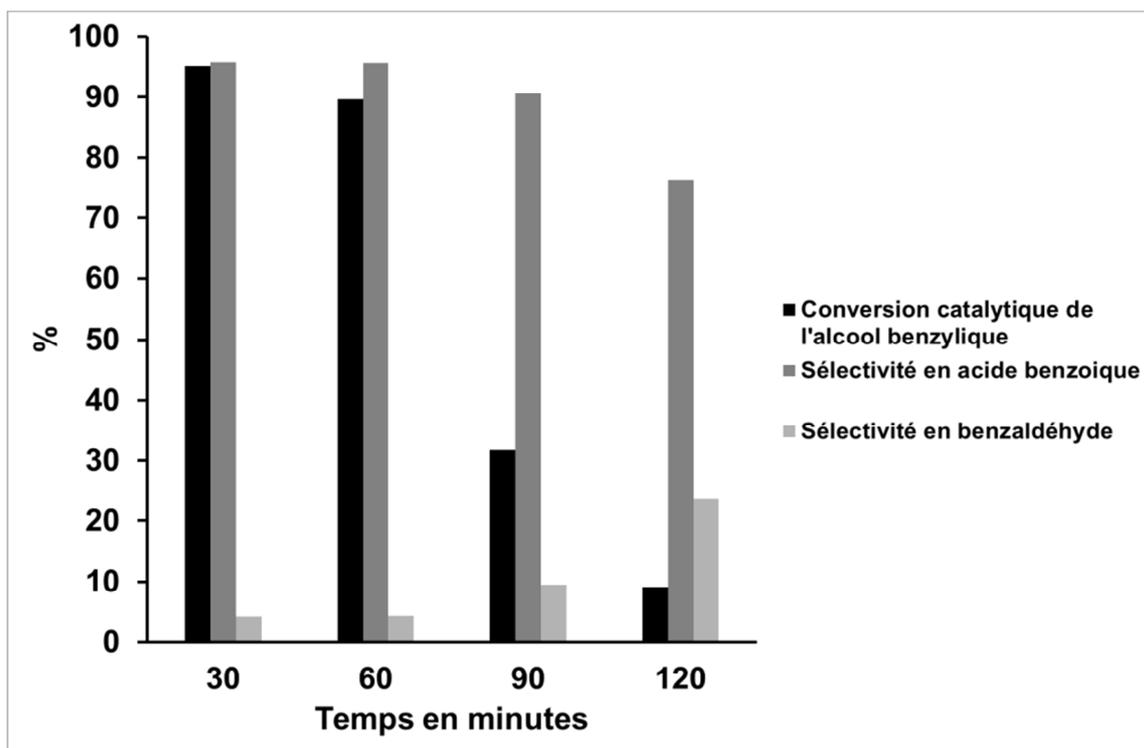


**Fig.7** Les pourcentages de conversions et sélectivité d'acide benzoïque et de benzaldéhyde obtenus en se servant d'un capillaire fonctionnalisé par le MPTES et en fonction du temps (30 minutes = 1 Run).

L'ensemble de ces tests « blancs » préliminaires montre qu'à 80°C, avec un temps de résidence de 640 s, les différentes parties (SiO<sub>2</sub>, MPTES, APTES) constitutives du microréacteur autre que la phase or, peuvent être considérées comme inactives du point de vue catalytique.

## 2.2. Résultats catalytiques des capillaires fonctionnalisés par des particules d'or

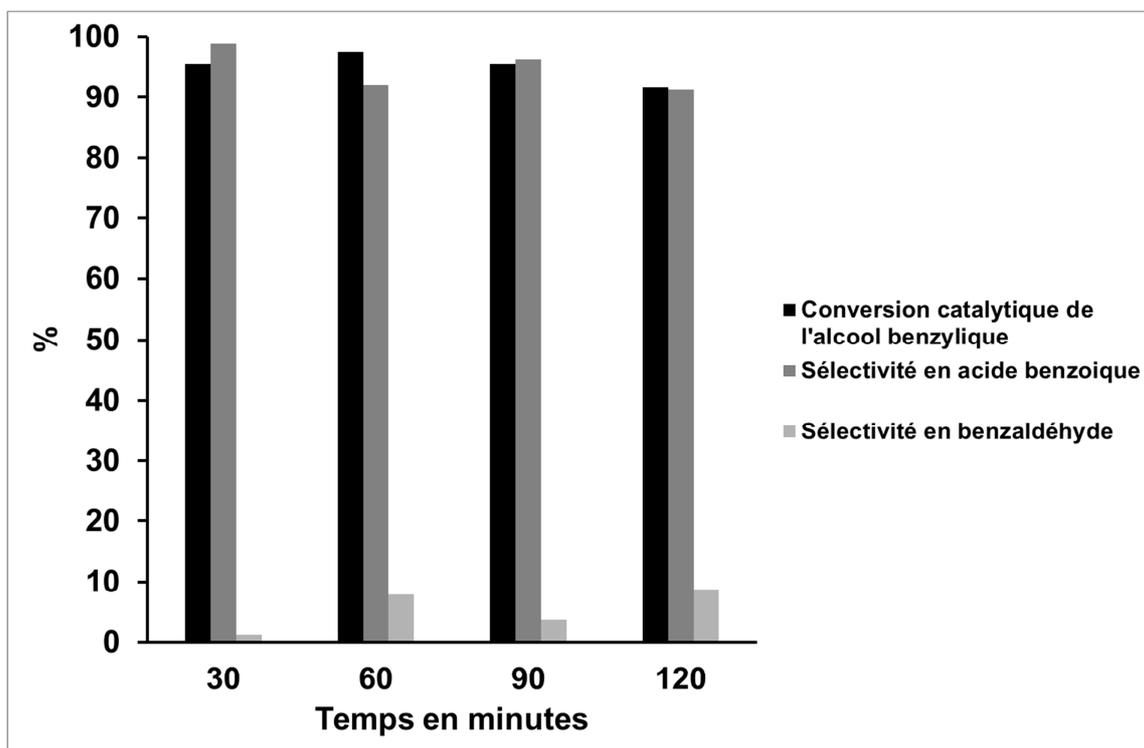
Les résultats catalytiques obtenues par le microréacteur **APTES/Au-PVA** sont présentés (**Fig.8**). La conversion moyenne est de 95% durant les 30 premières minutes de fonctionnement, puis de 30 à 60 min, elle diminue de 5%. Durant cette première heure de fonctionnement du microréacteur, l'acide benzoïque est le produit majoritaire avec une sélectivité de 96%. Au cours de la deuxième heure de fonctionnement, la conversion décroît à 33% (90 min) puis à 10% (120 min). Cette diminution du taux conversion s'accompagne d'une baisse de la sélectivité (80% à 120 min) en acide benzoïque qui reste le produit majoritaire.



*Fig.8 Les pourcentages de conversions catalytiques, et sélectivité d'acide benzoïque et de benzaldéhyde obtenus en se servant de microréacteurs APTES/Au-PVA et en fonction du temps (30 minutes = 1 Run).*

La chute de conversion obtenue en fonction du temps peut avoir plusieurs origines, à savoir soit une désactivation par oxydation de la phase active (les particules d'or), soit leur décrochage (après 60 minutes).

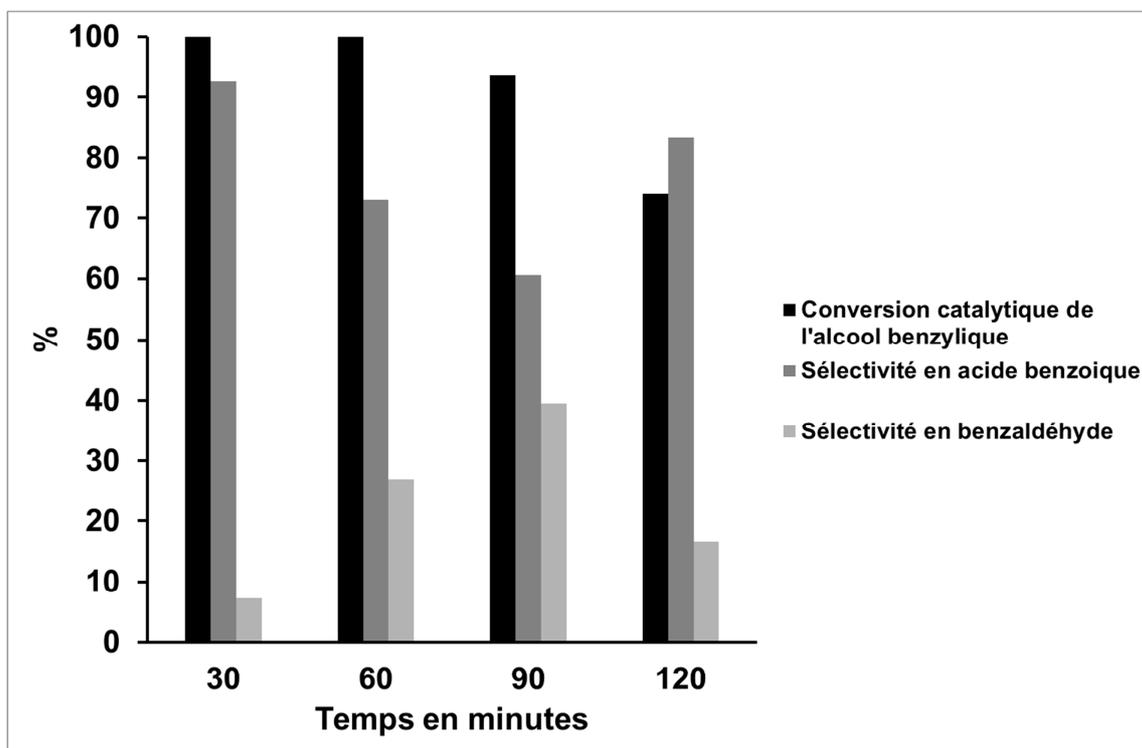
Dans le cas du microréacteur **MPTES/Au-PVA**, le taux de conversion de l'alcool benzylique est stable et supérieur à 90% (**Fig.9**) pendant les deux premières heures de fonctionnement.



**Fig.9** Les pourcentages de conversions catalytiques, et sélectivité d'acide benzoïque et de benzaldéhyde obtenus en se servant de microréacteurs MPTES/Au-PVA et en fonction du temps (30 minutes = 1 Run).

La stabilité observée pour ce microréacteur, par comparaison avec celle du **APTES/Au-PVA**, peut trouver son origine dans une meilleure résistance à la modification des particules greffées ou dans un accrochage plus fort dû à la structuration de l'édifice par l'utilisation de la molécule MPTES comme agent greffant. La sélectivité importante observée dans les deux cas (**APTES/Au-PVA** et **MPTES/Au-PVA**) en acide benzoïque montre cependant qu'elle est indépendante de la nature de l'agent greffant.

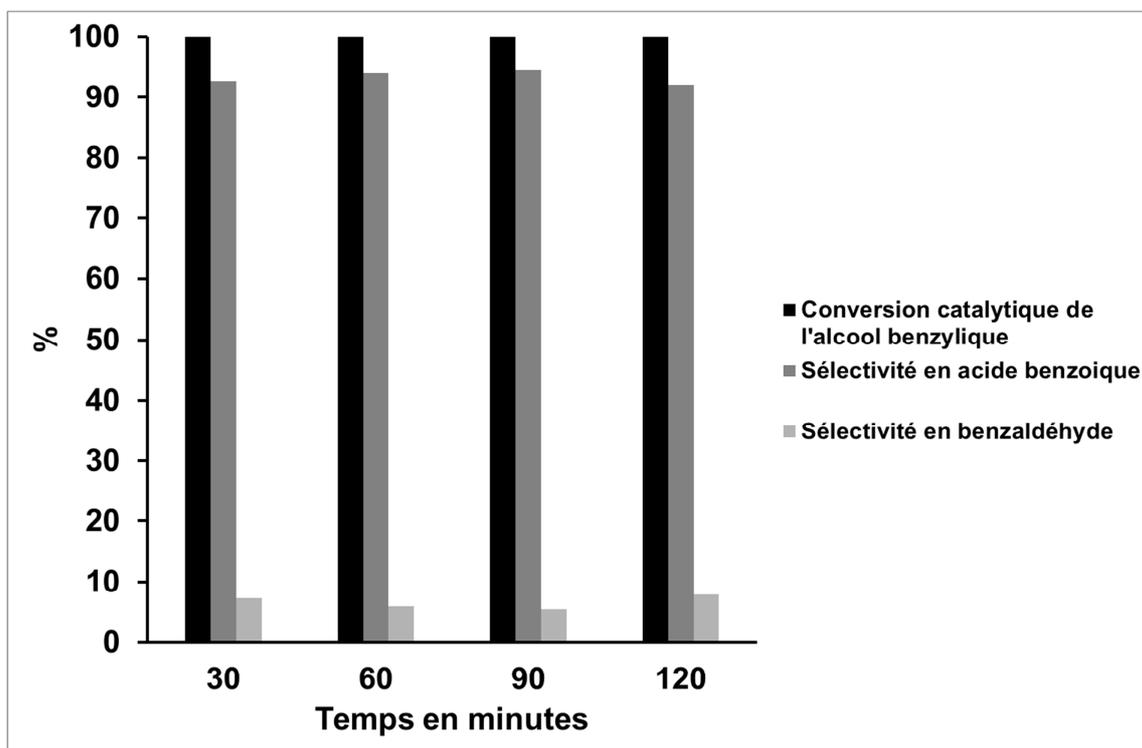
Le troisième microréacteur testé est l'**APTES/Au-PVP**. Il permet d'obtenir des conversions de 100% durant la première heure puis une diminution significative de 25% durant la deuxième heure est observée (**Fig.10**). .



*Fig.10 Les pourcentages de conversions catalytiques, et sélectivité d'acide benzoïque et de benzaldéhyde obtenus en se servant de microréacteurs APTES/Au-PVP et en fonction du temps ( 30 minutes = 1 Run).*

La sélectivité moyenne en acide benzoïque (produit majoritaire) évolue au cours du temps de 30 à 90 min, pour une conversion de 95-100%, il est observé une diminution de 93 à 60%, mais on observe ensuite sa réaugmentation jusqu'à 85% au cours de la deuxième heure. La désactivation au cours du temps de ce microréacteur (après 60 minutes) rappelle le comportement catalytique du microréacteur **APTES/Au-PVA**. Par comparaison, l'agent greffant APTES peut être mis en cause quant à la stabilité de ces deux microréacteurs.

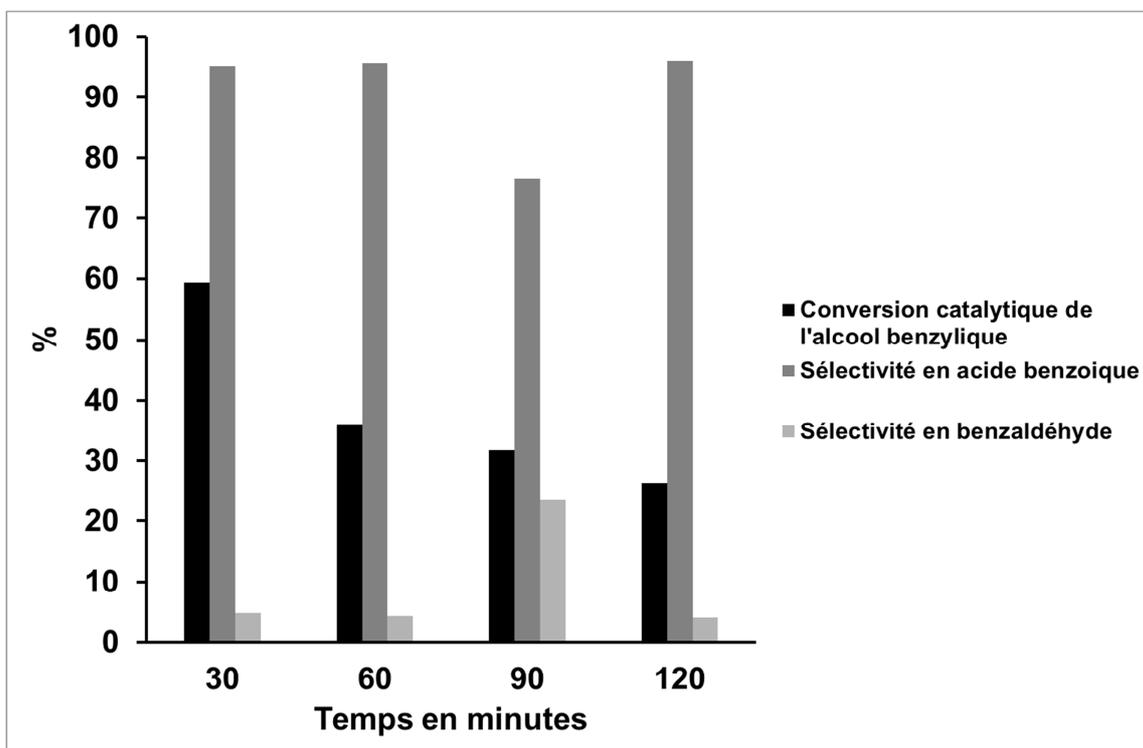
Le quatrième capillaire testé (**MPTES/Au-PVP**) donne des résultats catalytiques les plus significatifs en terme de conversion et de sélectivité des produits obtenus (**Fig.11**).



*Fig.11 Les pourcentages de conversions catalytiques, et sélectivité d'acide benzoïque et de benzaldéhyde obtenus en se servant de microréacteurs MPTES/Au-PVP et en fonction du temps (30 minutes = 1 Run).*

Au cours des 120 minutes de fonctionnement de ce microréacteur, la conversion de l'alcool benzylique est de 100%. La sélectivité en acide benzoïque est stable est supérieure à 92%. Par comparaison avec les microréacteurs précédemment testés celui-ci se démarque clairement en termes de stabilité et d'activité catalytique.

Le cinquième et dernier microréacteur **MPTES/Au-Citrate** présente une activité catalytique plus modérée que les précédents (**Fig.12**). En effet le taux de conversion observé est de 60% (contre plus de 90% pour les autres) au bout de 30 minutes et ne cesse de décroître jusqu'à 25% après deux heures de fonctionnement.



*Fig.12 Les pourcentages de conversions catalytiques, et sélectivité d'acide benzoïque et de benzaldéhyde obtenus en se servant de microréacteurs MPTES/Au-Citrate et en fonction du temps (30 minutes = 1 Run).*

Néanmoins, la sélectivité observée montre que l'acide benzoïque est toujours obtenu de façon très majoritaire par rapport au benzaldéhyde.

### 2.3. Discussions des résultats

Afin de faciliter la comparaison entre les différents microréacteurs à la fois en termes de conversion et de sélectivité (**Tableau 1**), les données catalytiques sont explicitées en termes de rendement en acide benzoïque (**Fig.13**). Le rendement est le produit du taux de conversion du réactif par la sélectivité obtenue pour un produit.

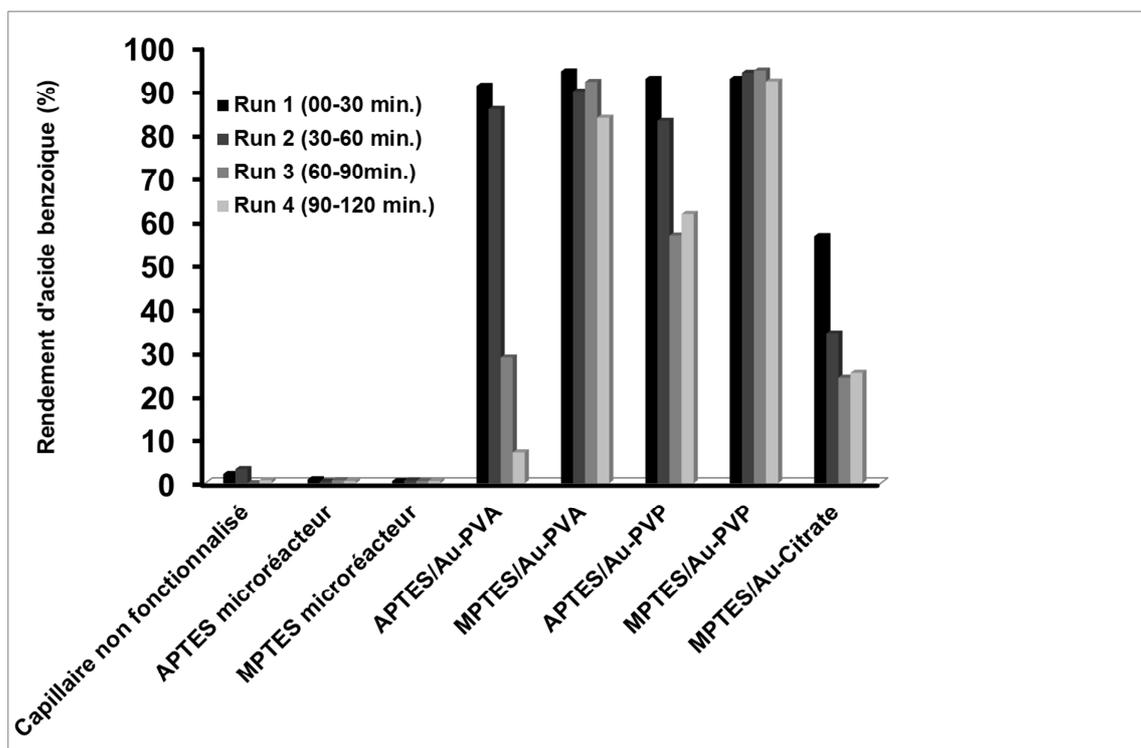
Entrée	Réactif d'ancrage	Type de Nano-Au	Run 1 (0-30 minutes)		Run 2 (30-60 minutes)		Run 3 (60-90 minutes)		Run 4 (90-120 minutes)	
			Conv. (%)	Selectiv. (%)	Conv. (%)	Selectiv. (%)	Conv. (%)	Selectiv. (%)	Conv. (%)	Selectiv. (%)
1	- <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>	5,2	40,5	4,1	76,9	0,7	0	1,7	43,8
2	APTES	- <sup>b</sup>	2,5	37,0	2,4	15,2	1,5	47,4	3,3	16,5
3	MPTES	- <sup>b</sup>	3,3	15,4	3,6	16,0	3,7	14,6	2,3	20,9
4	MPTES	Citrate-Au	59,3	95,2	36,0	95,6	31,7	76,4	26,3	96,0
5	APTES	PVP-Au	100	92,7	100	73,0	93,6	60,5	74	83,4
6	MPTES	PVP-Au	100	92,7	100	94,1	100	94,6	100	92,1
7	APTES	PVA-Au	95,1	95,8	89,6	95,7	31,7	90,5	9,0	76,2
8	MPTES	PVA-Au	95,5	95,8	97,4	92,1	95,5	96,3	91,7	91,3

<sup>a</sup> La réaction a été effectuée à l'intérieur d'un capillaire de silice fondue non fonctionnalisé à 80 ° C

<sup>b</sup> La réaction a été effectuée à l'intérieur d'un capillaire de silice fondue fonctionnalisé par le réactif d'ancrage uniquement à 80 ° C.

**Tableau 1.** La réaction d'oxydation d'alcool benzylique dans les microréacteurs développés sous les mêmes conditions expérimentales, en fonction du temps, en les comparants selon la conversion totale et la sélectivité pour l'acide benzoïque.

Les trois tests blancs préliminaires, ne présentent aucune activité catalytique significative, ceci permet d'affirmer que les activités catalytiques obtenues sont corrélées à la présence d'or dans les microréacteurs.



*Fig.14 Les rendements d'acide benzoïque en fonction de la composition des microréacteurs (type de particules et agent de greffage) et en fonction du temps.*

Même si les agents greffant (MPTES, APTES) ne sont pas catalytiquement actifs, il est observé qu'ils ont un rôle important dans la tenue du microréacteur. En effet, quelle que soit la nature des particules greffées (Au/PVA et Au/PVP), les microréacteurs dans lesquels le MPTES est utilisé comme agent de greffage présentent le taux de conversion le plus stable au cours des deux heures de test. Ceci peut être expliqué par la nature de la liaison établie entre l'agent greffant et les particules greffées. En effet, dans le cas de l'utilisation du MPTES, la liaison est de nature covalente entre des fonctions thiols (MPTES) et les nanoparticules d'or [14]. La stabilité est moindre lorsque l'agent greffant est l'APTES. Ceci peut être expliqué par la présence de liaisons plus faibles de type électrostatique entre les particules d'or greffées et les fonctions ammonium ( $\text{NH}_2^{3+}$ ) de l'APTES sensibles au pH de la solution [15].

Ainsi, suivant l'hypothèse d'une nature de liaison plus ou moins forte entre l'agent greffant et la particule d'or, la désactivation du microréacteur serait due à une perte « physique » d'or qui serait entraîné par le liquide réactionnel. Cette hypothèse ne peut être vérifiée, en effet une analyse UV-Vis a été faite sur les échantillons récupérés en test catalytique et puis acidifié ceci n'a pas permis

pas de mettre en évidence la bande d'absorption caractéristiques des ions  $\text{Au}^{3+}$  (vers 270 nm) car la quantité d'or totale accrochée dans le microréacteur est faible (par exemple  $6.4 \cdot 10^{-9}$  moles pour le microréacteur MPTES/Au-PVP), et qui est en dessous du seuil de détection (établi à  $[\text{Au}^{3+}] = 10^{-8}$  M). Une autre hypothèse serait une désactivation due à un changement de la nature de la phase active, cockage...

Dans le cas du microréacteur développé avec des particules de type Turkevich, les diamètres plus élevée de celles-ci (15 nm par rapport à  $> 5$  nm pour les particules Au/PVA ou Au/PVP), ceci peut expliquer les plus faibles conversions catalytiques observées [5]. Néanmoins cette remarque reste spéculative car la quantité d'or introduite n'a pu être calculée. Concernant la stabilité durant le temps d'expérience, l'analyse visuelle de la solution obtenue montre très clairement un manque de stabilité des particules au cours de la réaction.

Quel que soit le type de microréacteur, il est observé une sélectivité importante pour l'acide benzoïque avec une sélectivité moyenne supérieure à 85% sur toute la durée de l'expérience (120 minutes). Des résultats similaires ont été obtenus par *Ni et al* [16]. Dans leurs travaux, un catalyseur commercial (Au/TiO<sub>2</sub>) est utilisé dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en présence du peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Suivant leurs conditions expérimentales, la température utilisée est de 90°C (contre 80°C dans le cas de la présente étude), les ratios molaires sont de: Substrat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Au = 100/150/1. Ces auteurs obtiennent une conversion de 99% avec une sélectivité de 85% pour l'acide benzoïque avec une durée d'expérience de 150 minutes.

### **2.3.1. Comparaison avec le mode batch**

L'activité catalytique obtenue précédemment avec le dispositif microfluidique est comparée à celle d'un dispositif classique. Pour se faire, une série d'expériences est reproduite dans un réacteur batch où des particules d'or Au-PVP (~ 3 nm/**voir chapitre III**), identiques à celles utilisées pour le développement du microréacteur, sont utilisées comme phase active. Pour des raisons techniques, ces particules sont introduites suivant un ratio « alcool benzylique : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Au » de 100 : 10 : 1 (contre un ratio total sur toute la durée de l'expérience en conditions microfluidique de 222 : 33330 : 1) augmentant significativement la quantité d'or dans le dispositif classique. Le mélange contenant l'alcool benzylique (0,1 M) et la base (0,3 M) est chauffé à une température de 80°C, ensuite le peroxyde d'hydrogène (1 M) est ajouté. La réaction

est maintenue sous agitation à 80°C pendant 639 secondes, correspondant au temps de résidence utilisé dans le système microfluidique. Après plusieurs tests, aucune conversion n'est observée.

Il convient d'être critique quant aux conclusions de cette comparaison. En effet dans les microréacteurs les particules sont greffées sur une paroi silicique, ce qui peut avoir une influence sur les réactifs. A titre d'exemple, il est fait état dans la littérature [17] que la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des particules d'Or est sensible à la nature du support, donc à sa présence. L'ensemble de ces éléments laisse supposer que la différence de réactivité entre les réactions en microsystème et les particules sous leur forme colloïdales dans un batch pourrait être due à la présence du support plus qu'à la différence du régime fluidique. La littérature décrivant l'oxydation des alcools sous l'effet des particules d'or en suspension stabilisées par des polymères est très peu fournie. Un exemple de l'utilisation des particules d'Or-PVA dans la réaction d'oxydation du glycérol en acide glycérique est décrit par *Villa et al.* [3] mais en présence d'un grand excès d'O<sub>2</sub> (300 kPa).

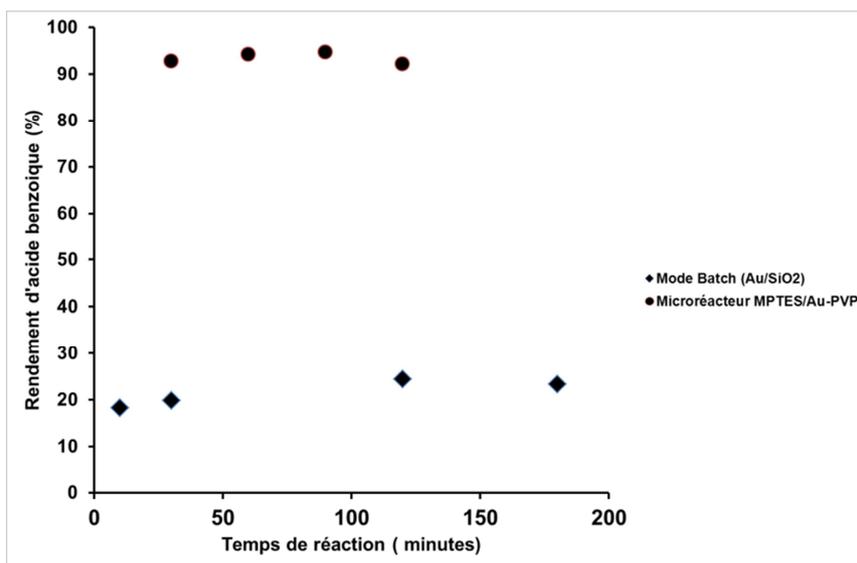
Pour compléter cette comparaison, il serait intéressant de pouvoir mesurer l'activité catalytique du système microfluidique par rapport à celle d'un catalyseur massique Au/SiO<sub>2</sub> équivalent. Pour cela, il est tout à fait concevable d'utiliser des particules de même diamètre, mais la quantité d'or mesurée pour le microréacteur MPTES/Au-PVP est de  $1,06 \cdot 10^{-3}$  mg pour 145 mg de SiO<sub>2</sub> (masse du capillaire de silice utilisé). Avec une teneur en phase active aussi faible ( $7,3 \cdot 10^{-4}$  % d'Or), la marge d'erreur expérimentale devient très importante et la reproductibilité de synthèse d'un tel catalyseur n'est pas évidente. De plus, les supports utilisés pour la préparation de ces catalyseurs conventionnels sont mésoporeux. Même s'il n'est pas possible de préparer un catalyseur conventionnel ayant les mêmes caractéristiques que celles de la paroi du réacteur microfluidique, il est possible de faire une comparaison avec un catalyseur préparé avec une silice mésoporeuse avec les mêmes agents de greffage et les mêmes types de particule d'or que ceux des microréacteurs. Ainsi la surface de ce catalyseur présentera une similitude avec la surface interne du microréacteur.

La poudre de silice qui a été utilisée comme support est une silice mésoporeuse dont la surface spécifique est de  $142 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le MPTES a été utilisé comme agent d'accrochage pour les particules d'or de type Au-PVP. Ce catalyseur a été obtenu simplement en reproduisant les étapes de fonctionnalisation d'un capillaires de silice pour former un microréacteur de type

MPTES/PVP-Au dont la description est présentée **Chapitre IV (p.123)** Ainsi 1 g du support silice est mélangé dans une solution contenant 50 ml d'acétone anhydre avec 1,8 g de MPTES. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures et à température ambiante.

La silice fonctionnalisée est ensuite filtrée sur Büchner (type 3) puis sécher à température ambiante pendant 24 heures. Ce support est ensuite lavé avec un mélange eau : méthanol (1:1 – 25 ml) puis avec de l'eau distillée (25 ml) et enfin séché à l'étuve pendant une nuit à 50°C. Le support ainsi obtenu est ensuite dispersé dans une solution colloïdale contenant des particules de type Au-PVP (**voir Chapitre II**) dont le pH est modifié (**voir Chapitre IV (P.124)**). La quantité d'or ajoutée est calculée afin d'avoir un catalyseur avec une charge d'or de 1% massique. Ce mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Après filtration sur Büchner, le solide est lavé à l'eau distillée et séché à l'étuve à 75°C pendant une nuit. Les performances catalytiques de ce catalyseur ont été également évaluées sur la réaction modèle d'oxydation de l'alcool benzylique. Les conditions expérimentales utilisées sont similaires à celles utilisées dans le précédent test dans le cas des colloïdes non supportées ([alcool benzylique] = 0,1 M ; [K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 0,3 M ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 M ; Alcool benzylique/ Or = 100).

Le rendement en acide benzoïque en fonction du temps de réaction est reporté sur la **Fig.15**. Après 10 minutes de test catalytique (temps de résidence dans le cas du microréacteur) on observe une faible conversion avec un rendement de 18% en acide benzoïque. Ce rendement Ce rendement est constant pendant 3 heures. Par contre on a observé une conversion de 40% après 24 heures (**Fig.15**).



**Fig.15** Rendements en acide benzoïque en fonction du temps de réaction, lors de l'utilisation du catalyseur Au/SiO<sub>2</sub> et du microréacteur catalytique.

Cette différence de réactivité entre les deux catalyseurs testés en mode batch peut être expliquée soit par une intervention du support dans la réaction (effet de spill-over à la surface [18]) et/ou soit par un rôle de stabilisant du support sur les nanoparticules. Du point de vue pratique, il est observé que le catalyseur supporté garde sa couleur initiale (rose-violet) même après 24 heures de test, alors que la solution colloïdale change de couleur au cours de la réaction, suite à une destruction des nanoparticules, qui pourrait être dû aux conditions alcalines utilisées dans le test catalytique (0,3 M de base). Ainsi, il est montré que greffer des particules d'or sur un support de type silice, augmente d'une façon remarquable leur réactivité mais celle-ci reste largement inférieure à celle obtenue en se servant du microréacteur catalytique avec une valeur proche d'un rendement de 100% en acide benzoïque à l'issue d'un temps de réaction de 10 minutes avec une accumulation de 2h. Ceci met clairement en évidence la supériorité du système microfluidique.

En comparant la réactivité des microréacteurs pour l'oxydation de l'alcool benzylique en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec d'autres systèmes catalytiques classiques décrits dans la littérature, il est possible de montrer l'avantage certain qui existe lors de l'utilisation du système microfluidique. En effet, la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été étudiée par *Ni et al.* en réacteur classique [18], en utilisant un catalyseur commercial Au (1wt%)/TiO<sub>2</sub>,

considéré comme l'un des plus efficaces. Sous des conditions expérimentales optimales en partant de 10 mmol d'alcool benzylique, ce catalyseur a permis d'obtenir 99 % de conversion après 150 minutes de tests, avec une sélectivité de 85% pour l'acide benzoïque et 15% pour le benzaldéhyde, le ratio « alcool benzylique :H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :Au » étant de 100 :250 :1 (soit 20 mg d'or dans le système).

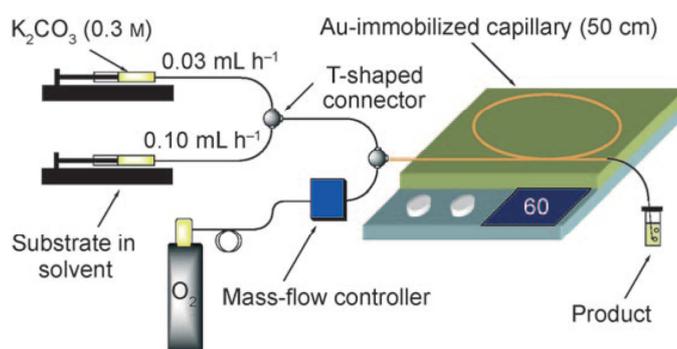
Dans notre travail, la quantification de l'or greffé dans le microréacteur MP TES/Au-PVP, déterminée par analyse élémentaire, montre une quantité totale de 1,0625 µg d'atomes (dans 85 cm). En prenant en compte le volume interne de ce microréacteur (26,7 µL), le ratio « alcool benzylique/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ or » à chaque temps « t » est de 197 :2955 :1. Dans ces conditions expérimentales, un rendement de 95,5% est obtenu avec une sélectivité de 98.8% pour l'acide benzoïque. Sur les 120 minutes de test catalytique (le temps d'utilisation du microréacteur), le microréacteur a conservé son activité catalytique avec une légère perte de conversion de 91,7 à 91,3%. Le ratio total d'« alcool benzylique/ or » sur la totalité du temps de test est de 2222, ce qui correspond à une conversion d'alcool benzylique de  $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{mol}_{\text{Au}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (après 2 heures de tests). Dans le cas du catalyseur supporté (Au/SiO<sub>2</sub>) et après 5 heures de test cette valeur est de  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{mol}_{\text{Au}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cette différence pourrait être expliquée par le meilleur contrôle des conditions expérimentales (T°C, qualité de mélange...) ainsi que par la meilleure préservation de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'intérieur du microréacteur.

Ceci montre le fort rendement catalytique de ce microsysteme. En comparant les résultats obtenus avec les travaux de Ni *et al.* [16], un calcul montre qu'il faut 833 microréacteurs catalytiques pour pouvoir rivaliser avec le mode en batch et pour convertir 10 mmol de réactif. Ce dispositif à plusieurs microréacteurs pourrait convertir 0,076 mol de produit par minute en se servant d'un débit volumique de 2 mL/minutes avec uniquement 0,0045 mmol d'or greffé à l'intérieur du capillaire. Cette comparaison montre le fort potentiel de cette technologie microfluidique pour la catalyse.

### 3. Vers le développement du montage catalytique par une oxydation par oxygène

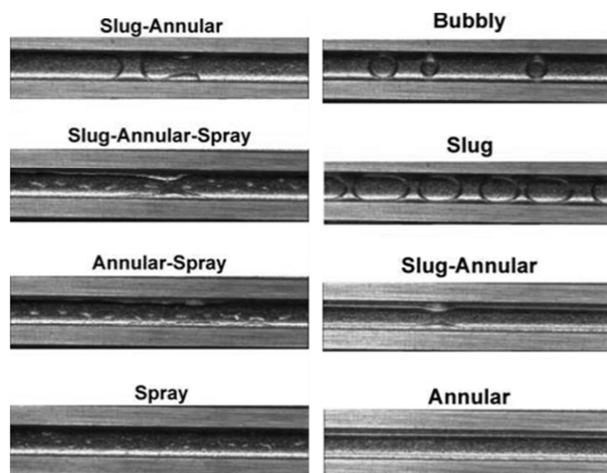
Dans cette partie du travail, un montage catalytique triphasique est présenté. L'approche présentée est purement phénoménologique car il ne s'accompagne pas d'une étude du régime fluide à l'intérieur du capillaire.

Le montage réalisé au cours de cette étude est inspiré des travaux de Wang *et al* [19]. Ainsi ces auteurs utilisent (Fig.16), deux pousses seringues, l'un permettant d'injecter la solution basique ( $K_2CO_3$ ) à un débit volumique de  $0,5 \mu\text{l}/\text{minute}$  et l'autre le substrat est solubilisé dans un solvant organique (dichloroéthane) à un débit volumique de  $1,6 \mu\text{l}/\text{minute}$ . Le débit volumique de l'oxygène, contrôlé par un débitmètre, est fixé à  $1,5 \text{ ml}/\text{minute}$ . La température utilisée pour le chauffage du microréacteur est de  $60^\circ\text{C}$ . Ces auteurs ne précisent pas la nature du régime à l'intérieur du microréacteur en fonctionnement qui s'avèrera être un paramètre indispensable.



*Fig.16 Montage catalytique décrit par Wang et al, pour l'oxydation des alcools en se servant de l'oxygène gazeux [19]*

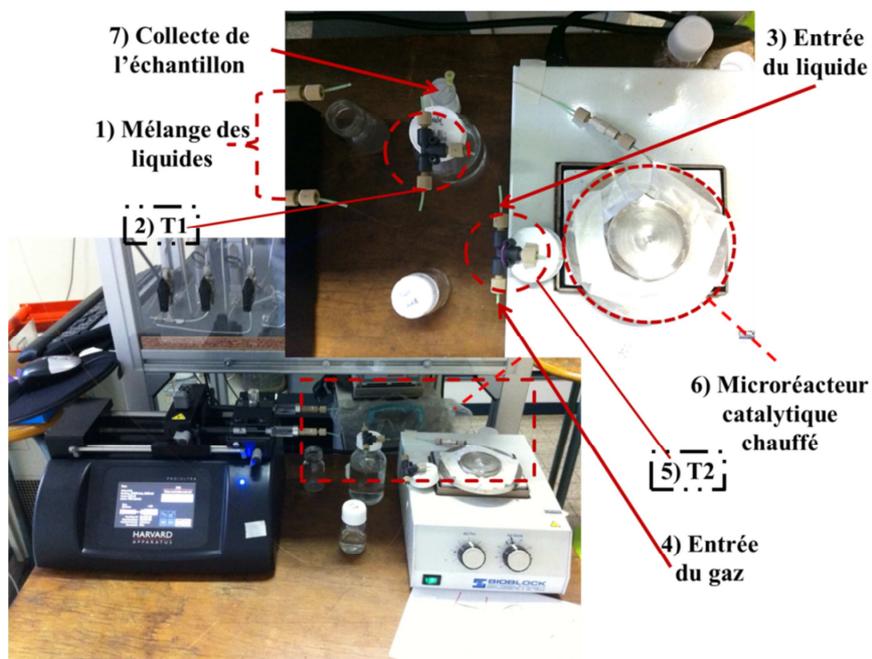
En effet de nombreuses études sont dédiées à l'écoulement des fluides dans des capillaires micrométriques. Lorsque le fluide est biphasique (avec un liquide et un gaz) différents type d'écoulement peuvent être observés (Fig.17), avec en particulier ségrégation de phase dans lequel le gaz utilisé presse le liquide en passant sur la surface des capillaires et laissant le liquide passer au centre.



**Fig.17** Les différents types d'écoulement biphasique (liquide-gaz) générés dans des capillaires micrométriques [20].

Selon certaines études [20, 21], le temps de résidence du liquide à l'intérieur du capillaire peut être influencé par le gaz utilisé en poussant les gouttelettes du liquides sur la paroi interne du capillaire.

Pour le montage catalytique réalisé au cours de cette étude (**Fig.18**), deux seringues en verre sont utilisées pour introduire les réactifs dans le microsystème (S1 : [Alcool benzylique/eau] = 0,1 M et S2 : [K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/eau] = 0,3 M) ou dans une seule seringue (S : Alcool benzylique + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + eau). Ces seringues sont actionnées à débit volumique constant par un pousse-seringue. Les deux solutions sont mélangées dans un premier mélangeur en T (T-1). En parallèle le gaz réactif (dioxygène) est introduit à débit constant à l'aide d'un débitmètre massique et se mélange avec la solution résultante dans un second mélangeur en T (T-2) pour enfin traverser le microréacteur catalytique (MPTES/Au-PVP). Celui-ci est quant à lui préalablement déposé, et collé par un ruban adhésif thermique, sur une plaque chauffante stabilisée à 80 °C. En sortie, les échantillons sont recueillis dans un pilulier contenant du dichlorométhane, acidifiés par de l'acide formique. Après extraction, la solution est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.



*Fig.18 Montage catalytique « triphasique » développé, dans lequel l'oxygène gazeux est utilisé comme réactif oxydant.*

Pour la réaction, le débit volumique total utilisé pour l'injection des liquides est de 1  $\mu\text{l}/\text{minute}$  (0,5  $\mu\text{l}/\text{minute}$  et par seringue) et le débit volumique utilisé pour le gaz est de 150  $\mu\text{l}/\text{minute}$ . Le temps de résidence du liquide obtenu en se servant d'un capillaire de 100 cm ayant un diamètre interne de 200  $\mu\text{m}$  et en utilisant le débit total de 151  $\mu\text{l}/\text{minute}$  est de 11,2 secondes pour la partie du microréacteur chauffée sur une longueur de 90 cm.

Il peut être précisé ici que les débitmètres massiques utilisés sont de marque Bronkhorst (F-200CV-002-RAD-11-V). Ils sont les seuls, à notre connaissance, sur le marché, capables d'atteindre de si faibles débits volumiques en phase gazeuse. Travailler à des débits plus faibles avec de tels débitmètres est possible afin d'augmenter le temps de résidence à l'intérieur du microréacteur, une telle approche peut s'avérer particulièrement intéressante dans le cadre d'étude d'optimisation du temps réactionnel et de l'évaluation de l'effet du débit de gaz sur la réactivité chimique [22]. Néanmoins à de tels débits, l'incertitude s'avère élevée et entraîne un problème de reproductibilité lié à des fluctuations importantes autour de la valeur appliquée.

### **3.1. Résultats catalytiques obtenus (Oxydation par O<sub>2</sub>)**

L'analyse des résultats donne un taux de conversion faible qui n'excède pas 3%. Ceci ne permet pas de conclure sur l'efficacité d'un tel microréacteur dans ces conditions expérimentales. La démarche consécutive, qui n'a pu être explorée au cours de ce travail de thèse, consisterait à augmenter le temps de résidence, pour cela deux approches sont envisageable : (i) diminuer le débit volumique total ou (ii) d'augmenter la longueur de microréacteur catalytique. La première voie étant peu fiable comme énoncé précédemment, la seconde serait envisageable, avec un microréacteur de plusieurs dizaines de mètres.

## **4. Conclusion du chapitre V**

Dans cette partie, différents microréacteurs catalytiques ont été développés et testés afin d'étudier l'effet du réactif d'ancrage et du type des nanoparticules d'or greffées à la surface interne du microcapillaire. Après avoir tester les différents microréacteurs catalytiques, la principale conclusion est que la molécule d'ancrage MPTES avec ses fonctions thiols, est optimum pour greffer les particules d'or fortement sur un support en général, et surtout dans notre cas à l'intérieur des capillaires, à savoir que les microréacteurs développés avec ce réactif ont présenté une stabilité importante en fonction du temps, quelle que soit le type de particules utilisés (Au-PVA et Au-PVP). Le couplage entre ces particules ayant un petit diamètre et ce produit d'ancrage, a conduit à des activités catalytiques importantes et tout le long de l'expérience (120 minutes = 4 run) avec des hauts taux de conversion (~90 %) et une sélectivité ciblée pour l'acide benzoïque. La quantification du microréacteur le plus actif, nous a permis de calculer le ratio total entre notre système contenant l'or et le réactif à convertir. Ensuite, le test en batch quelle que soit avec les particules non-supportées et supportées a fait paraître le grand avantage du passage en système microfluidique.

Afin de rendre ce nouveau dispositif plus efficace à l'échelle industrielle en produisant une quantité de produit importante et en profitant également des avantages offerts par la technologie microfluidique. Il serait nécessaire de développer des réacteurs microfluidique multicanaux.

## 5. Références bibliographiques du chapitre V

1. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N., *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C*. Chem. Lett., 1987(2): p. 405-8.
2. Prati, L., Spontini, P., Gaiassi A., *From renewable to fine chemicals through selective oxidation: the case of glycerol*. Top. Catal., 2009. **52**(3): p. 288-296.
3. Villa, A., Wang, D., Su, D. S., Prati, L., *Gold sols as catalysts for glycerol oxidation: the role of stabilizer*. ChemCatChem, 2009. **1**(4): p. 510-514.
4. Prati, L., Martra, G., *New gold catalysts for liquid phase oxidation*. Gold Bull. (London), 1999. **32**(3): p. 96-101.
5. Tsunoyama, H., Sakurai, H., Tsukuda, T., *Size effect on the catalysis of gold clusters dispersed in water for aerobic oxidation of alcohol*. Chem. Phys. Lett., 2006. **429**(4-6): p. 528-532.
6. Yuan, Y., Yan, N., Dyson P.J., *pH-sensitive gold nanoparticle catalysts for the aerobic oxidation of alcohols*. Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.), 2011. **50**(21): p. 11069-11074.
7. Hu, J., Chen, L., Zhu, K., Suchopar, A., Richards, R., *Aerobic oxidation of alcohols catalyzed by gold nanoparticles confined in the walls of mesoporous silica*. Catal. Today, 2007. **122**(3-4): p. 277-283.
8. Prati, L., Villa, A., Chan-Thaw, C.E., Arrigo, R., Wang, D., Su, D.S., *Gold catalyzed liquid phase oxidation of alcohol: the issue of selectivity*. Faraday Discuss., 2011. **152**(Gold): p. 353-365.
9. Miyamura, H., Matsubara, R., Miyazaki, Y., Kobayashi, S., *Aerobic oxidation of alcohols at room temperature and atmospheric conditions catalyzed by reusable gold nanoclusters stabilized by the benzene rings of polystyrene derivatives*. Angew. Chem., Int. Ed., 2007. **46**(22): p. 4151-4154.
10. Zope, B.N., Hibbits, D.D., Neurock, M., Davis, R.J., *Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis*. Science (Washington, DC, U. S.), 2010. **330**(6000): p. 74-78.
11. Conte, M., Miyamura, H., Kobayashi, S., Chechik, V., *Spin trapping of Au-H intermediate in the alcohol oxidation by supported and unsupported gold catalysts*. J. Am. Chem. Soc., 2009. **131**(20): p. 7189-7196.
12. Navalon, S., Martin, R., Alvaro, M., Hermenegildo, G., *Gold on diamond nanoparticles as a highly efficient fenton catalyst*. Angew. Chem., Int. Ed., 2010. **49**(45): p. 8403-8407, S8403/1-S8403/7.
13. Hallett-Tapley, G.L., Silvero, M.J., Gonzalez-Bejar, M., Grenier, M., Netto-Ferreira, J.C., Scaiano, J.C., *Plasmon-mediated catalytic oxidation of sec-phenethyl and benzyl alcohols*. J. Phys. Chem. C, 2011. **115**(21): p. 10784-10790.
14. Liu, F.K., Hsu, Y.T., Wu, C.H., *Open tubular capillary electrochromatography using capillaries coated with films of alkanethiol-self-assembled gold nanoparticle layers*. J. Chromatogr., A, 2005. **1083**(1-2): p. 205-214.
15. Bhat, R.R., Genzer, J., *Tuning the number density of nanoparticles by multivariant tailoring of attachment points on flat substrates*. Nanotechnology, 2007. **18**(2): p. 025301/1-025301/6.

16. Ni, J., Yu, W.-J., He, L., Sun, H., Cao, Y., He, H.-Y., Fan, K.-N., *A green and efficient oxidation of alcohols by supported gold catalysts using aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under organic solvent-free conditions*. *Green Chem.*, 2009. **11**(6): p. 756-759.
17. Ishihara T., Ohura, Y., Yoshida, S., Hata, Y., Nishiguchi, H., Takita, Y., *Synthesis of hydrogen peroxide by direct oxidation of H<sub>2</sub> with O<sub>2</sub> on Au/SiO<sub>2</sub> catalyst*, *App. Cat. A Gen.* 2005. **291** : p. 215–221.
18. Curtis W., Falconer, J., *Spillover in heterogeneous catalysis*, *Chem. Rev.*, 1995, 95 (3) : p.759-788.
19. Wang, N., Matsumoto, T., Ueno, M. Miyamura, H., Kobayashi, S., *A gold-immobilized microchannel flow reactor for oxidation of alcohols with molecular oxygen*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009. **48**(26): p. 4744-4746, S4744/1-S4744/4.
20. Haverkamp, V., Hessel, V., Lowe, H., Menges, G., Warnier, J.F., Rebrov, E., Croon, M., Schouten, J., Liauw, M., *Hydrodynamics and mixer-induced bubble formation in micro bubble columns with single and multiple-channels*. *Chem. Eng. Technol.*, 2006. **29**(9): p. 1015-1026.
21. Protasova, L.N., Rebrov, E., Skelton, H.E., Wheatley, A., Schouten, J., *A kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of citral on Au/TiO<sub>2</sub> and Pt-Sn/TiO<sub>2</sub> thin films in capillary microreactors*. *Appl. Catal., A*, 2011. **399**(1-2): p. 12-21.
22. Bogdan, A., Mason, B., Sylvester, K., McQuade, T., *Improving solid-supported catalyst productivity by using simplified packed-bed microreactors*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007. **46**(10): p. 1698-1701.

## 6. Annexe du chapitre V

### **Réactifs utilisés dans le test catalytique (dans les seringues) :**

**Dans la seringue N°2 (Voir chapitre V, Fig.4) :** 300 µl de la solution d'alcool benzylique (S : 350 mg d'alcool benzylique dans 10 ml d'eau distillée, après agitation pendant 48 heures à T°C ambiante) + 50 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 700 µl d'eau distillée. Le débit volumique utilisé pour la seringue est de 1 µl/minute.

**Dans la seringue N°1 :** 128 µl d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) + 872 µl d'eau distillée. Le débit volumique utilisé pour la seringue est de 1,5 µl/minute.

En sortie du microréacteur et dans un pilulier : 1 ml de dichlorométhane + 25 µl d'acide formique + 42 µl de l'étalon externe ([acide 4-fluorobenzoïque] = 7,1. 10<sup>-2</sup> M). Ensuite, l'échantillon est extrait avec du dichlorométhane, sécher avec du MgSO<sub>4</sub> et puis caractériser par GC-MS (**voir annexe du chapitre I**)

### **Synthèse du catalyseur Au/SiO<sub>2</sub> homologue au microréacteur MP TES/Au-PVP**

1 g du support (silice mésoporeuse dont la surface spécifique est de de 142 m<sup>2</sup>/g) est mélangé dans une solution contenant 50 ml d'acétone anhydre avec 1,8 g de MP TES. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures et à température ambiante. La silice fonctionnalisée est ensuite filtrée sur Büchner (type 3) puis sécher à température ambiante pendant 24 heures. Le support fonctionnalisé est ensuite lavé avec un 25 ml d'une solution eau : méthanol (1:1) puis avec 25 ml d'eau distillée, enfin la silice est séchée à l'étuve pendant une nuit à 50°C. Le support ainsi obtenu est ensuite dispersé dans une solution colloïdale contenant des particules de type Au-PVP (**voir Chapitre II**) dont le pH est modifié (**voir Chapitre IV (P.124)**). La quantité d'or ajoutée est calculée afin d'avoir un catalyseur avec une charge d'or de 1% massique.

Ce mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Après filtration sur Büchner, le solide est lavé à l'eau distillé et séché à l'étuve à 75°C pendant une nuit.

## **Conclusion générale et perspectives de la thèse**

Ce travail repose sur l'application et le développement des techniques microfluidiques pour des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène par l'or, à savoir pour la synthèse des phases actives et également pour leur réactivité.

Le premier chapitre de ce travail a fait le point sur une partie des différentes études décrites dans la littérature sur la synthèse des nanoparticules d'or, les techniques de caractérisation pertinentes pour les identifier, ainsi que leurs activités catalytiques. Ainsi la première partie du chapitre bibliographique présente une partie des travaux existants sur la synthèse et la formation par voie chimique des particules d'or en solution, en particulier le protocole « Turkevich ». Ce protocole réalisé en verrerie de laboratoire classique permet d'obtenir des particules ayant une taille moyenne de 15 nm, qui sont réduites et protégées par du citrate de sodium à partir du précurseur d'or  $\text{HAuCl}_4$ . Dans ce même chapitre Il y est aussi fait état des derniers avancements sur la miniaturisation des procédés et les microréacteurs. L'intérêt de la miniaturisation des procédés est exposé en illustrant les avantages techniques possibles par rapport aux montages en verrerie conventionnelle de laboratoire. Ainsi, il est montré qu'à l'échelle microfluidique, un contrôle plus fin des conditions expérimentales (température de réaction, transfert de chaleur et diffusion des réactifs) est possible. Des exemples de travaux mentionnant le développement de microréacteurs catalytiques ont été également présentés, ce nouveau type de réacteurs aux dimensions micrométriques est fonctionnalisé par des particules métalliques permettant d'optimiser la vitesse et la productivité catalytique par rapport aux réacteurs conventionnels. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, le rôle catalytique de l'or est présenté. En plus, différents exemples d'application ont été présentés, pointant l'importance de la taille des nanoparticules d'or sur l'activité catalytique et l'importance des conditions expérimentales sur leur désactivation. En conclusion, cette étude bibliographique a permis de rendre compte de l'aspect pluridisciplinaire de ces travaux (synthèse des nanoparticules d'or, intérêt de la miniaturisation des procédés et catalyse à l'or) et a permis de poser les bases de ce travail de thèse qui peut se diviser en deux axes, à savoir, **i**) la synthèse par voie microfluidique de nanoparticules d'or (chapitres 2 & 3) et **ii**) la catalyse d'oxydation par voie microfluidique à l'or (chapitres 4 & 5)

Dans le second chapitre sont exposés les différents protocoles expérimentaux de la synthèse des particules d'or en solution aqueuse obtenues par synthèse en verrerie classique ou « mode batch » ainsi que leur caractérisation. Une comparaison entre les différents protocoles expérimentaux utilisés est réalisée en appuyant sur les différences induites au niveau des propriétés physico-chimiques de ces particules (différence de taille) ainsi que le protocole expérimental utilisé. Certains modes de synthèse issus de la littérature sont reproduit et optimisés afin d'acquérir un savoir-faire pratique sur le contrôle de la taille et de la distribution en taille. Cette étude permet de conclure sur le choix du protocole de synthèse, à savoir le protocole de Turkevich, en raison de la cinétique de réduction lente sous l'effet du réducteur, pour envisager son transfert en régime microfluidique.

Dans le troisième chapitre de ce manuscrit, sont décrits le montage microfluidique mis au point pour l'adaptation du protocole de synthèse des particules d'or selon *Turkevich*, ainsi que les conditions expérimentales (température, débit volumique, concentrations des réactifs) utilisées. Il est démontré que grâce à ce montage il est possible d'obtenir des particules d'or ayant une taille moyenne inférieure à 3 nm ce qui n'a jamais été décrit précédemment dans la littérature pour une synthèse des particules d'or avec réduction par le citrate de sodium. De plus il est montré qu'un contrôle précis de la taille des particules est possible en variant les conditions expérimentales permises grâce à ce montage microfluidique. Une comparaison entre les deux modes batch (ballon de synthèse classique) et microfluidique est présentée et discutée par rapport à la littérature. Afin d'étayer les conclusions de cette étude comparative, les premières expériences de caractérisation « *in situ* » de la formation des nanoparticules par SAX au Synchrotron Soleil (à Saclay) sont présentées.

Dans le quatrième chapitre sont exposées les différentes étapes de fabrication des microréacteurs catalytiques à partir des canaux micrométriques de silice. Ces microréacteurs s'obtiennent à l'issue de plusieurs étapes, du traitement chimique primaire de la surface interne des capillaires jusqu'à l'accrochage des nanoparticules d'or avec différents types d'agents greffant (APTES, MPTES). Chaque étape de la fabrication du microréacteur est détaillée avec les caractérisations qui ont pour finalité de confirmer la présence de nanoparticules greffées et de déterminer leur taille et quantité.

Dans le dernier chapitre sont reportés les performances catalytiques de ces nouveaux types de réacteurs testés sur la réaction modèle d'oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide en se servant du peroxyde d'hydrogène comme oxydant. De l'examen des résultats catalytiques, il apparaît d'une part que ce type de réacteurs permet un gain de conversion par rapport à la même réaction menée en batch. D'autre part parmi tous les microréacteurs fabriqués, il s'avère que le réacteur à base de particules d'or Au-PVP de diamètre 3 nm greffées à la surface interne du microréacteur avec du MPTES présente la meilleure stabilité dans le temps.

En perspective immédiate à ce travail, il peut être mentionné l'étude du phénomène de formation des particules d'or à l'intérieur du système microfluidique par la technique XANES, qui n'a jamais été menée auparavant et présente un enjeu primordiale pour la compréhension du phénomène de formation des particules d'or. Nous avons montré en premier temps la faisabilité de notre montage expérimental, ainsi une étude complète sur la genèse des nanoparticules est d'ores et déjà acceptée par la comité scientifique du synchrotron SOLEIL et sera réalisée prochainement.

Dans ce travail, nous avons focalisé nos travaux sur les microréacteurs 2D. En ce qui concerne les microréacteurs 3D, nous en avons montré la faisabilité de leur développement. Ces travaux devront être poursuivis en particulier avec leur caractérisation par MEB. Il faudra lever le verrou concernant la fragilité de ces matériaux et également d'évaluer leur efficacité pour des réactions modèles.

Dans ce travail de thèse, la quantification de l'or a été faite uniquement dans le microréacteur ayant la stabilité la plus importante (MPTES/Au-PVP) en fonction du temps. Les analyses des autres microréacteurs sont en cours afin de comparer soigneusement les différences entre les microréacteurs de point de vue propriétés catalytiques ou même morphologiques et de pouvoir faire une comparaison entre les TOF de ces différents microréacteurs catalytiques.

Dans la partie réactivité catalytique des microréacteurs 2D, le peroxyde d'hydrogène a été utilisé comme oxydant. Une étude préliminaire est aussi décrite en se servant de l'oxygène gazeux comme oxydant, néanmoins les résultats obtenus sont insuffisants. Pour cela une étude plus poussée devrait être menée dans cette direction afin de pouvoir obtenir avec ce type de montage des conversions catalytiques similaires à ceux obtenus dans cette étude. Dans nos travaux la

### *Conclusion générale*

---

réaction d'oxydation de l'alcool benzylique a été utilisée comme réaction modèle, d'autres réactions d'oxydation devraient être testées afin de se servir des avantages offerts par la microfluidique.

## RESUME

Dans ce manuscrit sont exposées les possibilités qu'offre la microfluidique dans le domaine de la Catalyse aussi bien pour la synthèse de matériaux catalytiques que pour l'étude de leur réactivité en microréacteurs.

La première partie de ce travail a consisté en la transposition à l'échelle microfluidique de la synthèse de particules d'or suivant le protocole Turkevich qui sont classiquement obtenues en réacteur de synthèse. Grâce aux propriétés fines de contrôle possibles à l'échelle micrométrique, il a été possible, par la mise en place d'un système microfluidique simple, d'obtenir des particules d'un diamètre bien inférieur (1.8 nm) avec une distribution étroite de leur taille par rapport à celles obtenues en verrerie classique (15 nm). Ces caractéristiques ont été obtenues grâce à l'emploi de différentes techniques dont la spectroscopie UV-Visible, la microscopie électronique à transmission mais également par diffusion dynamique de la lumière (DLS). D'autre part la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) a permis d'envisager l'étude de la genèse de ces nanoparticules.

En deuxième partie est décrite la mise au point, à partir de capillaires micrométriques, d'un microréacteur catalytique fonctionnalisé par les particules d'or. Différentes procédures de greffage ont été envisagées et les différents microréacteurs ainsi obtenus ont été caractérisés et les quantités de phase active sur la surface interne du capillaire ont été déterminées. Enfin les performances de ces microréacteurs ont été évaluées sur la réaction modèle d'oxydation en phase liquide de l'alcool benzylique. Sa réactivité, comparée à un réacteur classique, a permis de mettre en évidence l'apport de cette technologie microfluidique par rapport aux technologies existantes.

**Mots Clefs :** Catalyse hétérogène, microfluidique, nanoparticules, Or colloïdale, oxydation sélective.

## SUMMARY

In this manuscript, the potential of microfluidics, the science of fluids through micrometric channels, are exposed in the field of catalysis as well as for the synthesis of catalytic materials and for the development of microreactors.

The first part of this work consisted in transposing on the microfluidic scale the synthesis of Turkevich gold nanoparticles produced classically in standard laboratory glassware. Owing to the fine control on the experimental conditions in the micrometric scale (temperature, flow rates and reactant concentration), it was possible, by the introduction of a simple microfluidic system to obtain particles with an average diameter well below (1.8 nm) with a low size distribution compare to those obtained in conventional glassware synthesis (15 nm). To characterize the formation of this new type of nanoparticles, various characterization methods have been employed, the most common (UV-Vis, TEM), and the most modern such as dynamic light scattering (DLS) or X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) at the SOLEIL synchrotron.

In the second part, we introduce the development of a catalytic microreactor functionalized with gold particles starting from silica micrometric capillaries. After characterizing the nature and quantification of the active phase on the inner surface of the capillary, the microreactor is tested on a model reaction: the benzyl alcohol oxidation in liquid phase. Its reactivity, compared to a conventional reactor, allowed highlighting the contribution of this microfluidic technology compared to existing technologies.

**Key words:** Heterogeneous catalysis, microfluidics, nanoparticles, colloidal gold, selective oxidation



## RESUME

Dans ce manuscrit sont exposées les possibilités qu'offre la microfluidique dans le domaine de la Catalyse aussi bien pour la synthèse de matériaux catalytiques que pour l'étude de leur réactivité en microréacteurs.

La première partie de ce travail a consisté en la transposition à l'échelle microfluidique de la synthèse de particules d'or suivant le protocole Turkevich qui sont classiquement obtenues en réacteur de synthèse. Grâce aux propriétés fines de contrôle possibles à l'échelle micrométrique, il a été possible, par la mise en place d'un système microfluidique simple, d'obtenir des particules d'un diamètre bien inférieur (1.8 nm) avec une distribution étroite de leur taille par rapport à celles obtenues en verrerie classique (15 nm). Ces caractéristiques ont été obtenues grâce à l'emploi de différentes techniques dont la spectroscopie UV-Visible, la microscopie électronique à transmission mais également par diffusion dynamique de la lumière (DLS). D'autre part la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) a permis d'envisager l'étude de la genèse de ces nanoparticules.

En deuxième partie est décrite la mise au point, à partir de capillaires micrométriques, d'un microréacteur catalytique fonctionnalisé par les particules d'or. Différentes procédures de greffage ont été envisagées et les différents microréacteurs ainsi obtenus ont été caractérisés et les quantités de phase active sur la surface interne du capillaire ont été déterminées. Enfin les performances de ces microréacteurs ont été évaluées sur la réaction modèle d'oxydation en phase liquide de l'alcool benzylique. Sa réactivité, comparée à un réacteur classique, a permis de mettre en évidence l'apport de cette technologie microfluidique par rapport aux technologies existantes.

Mots Clefs : Catalyse hétérogène, microfluidique, nanoparticules, Or colloïdale, oxydation sélective.

## SUMMARY

In this manuscript, the potential of microfluidics, the science of fluids through micrometric channels, are exposed in the field of catalysis as well as for the synthesis of catalytic materials and for the development of microreactors.

The first part of this work consisted in transposing on the microfluidic scale the synthesis of Turkevich gold nanoparticles produced classically in standard laboratory glassware. Owing to the fine control on the experimental conditions in the micrometric scale (temperature, flow rates and reactant concentration), it was possible, by the introduction of a simple microfluidic system to obtain particles with an average diameter well below (1.8 nm) with a low size distribution compare to those obtained in conventional glassware synthesis (15 nm). To characterize the formation of this new type of nanoparticles, various characterization methods have been employed, the most common (UV-Vis, TEM), and the most modern such as dynamic light scattering (DLS) or X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) at the SOLEIL synchrotron.

In the second part, we introduce the development of a catalytic microreactor functionalized with gold particles starting from silica micrometric capillaries. After characterizing the nature and quantification of the active phase on the inner surface of the capillary, the microreactor is tested on a model reaction: the benzyl alcohol oxidation in liquid phase. Its reactivity, compared to a conventional reactor, allowed highlighting the contribution of this microfluidic technology compared to existing technologies.

Key words: Heterogeneous catalysis, microfluidics, nanoparticles, colloidal gold, selective oxidation