

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de génie

Avenues de synthèse d'un matériau magnétique multifonctionnel à des fins de catalyse hétérogène

PARADIS-FORTIN, Laura

Sherbrooke (Québec) Canada 28 Novembre 2016

Le 1^{er} décembre 2016

Le jury a accepté le mémoire de Madame Laura Paradis Fortin dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Nadi Braidy

Directeur de recherche

Département de génie chimique et biotechnologique

Professeur Ryan Gosselin

Membre interne

Département de génie chimique et biotechnologique

Professeur Armand Soldera

Président rapporteur

Département de chimie

**Il suffit de savoir se parler toujours les yeux
Dans les yeux trop souvent on déblatère sans
Que l'âme jamais ne se désaltère**

-Jean Leloup

SOMMAIRE

La catalyse est à la base de la fabrication de médicaments, de produits textiles, d'engrais, des pots d'échappement, et une multitude d'autres applications de notre quotidien. En effet, dans les pays industrialisés jusqu'à 80% des produits manufacturés utilisés au quotidien ont nécessité au moins une étape de catalyse lors de leur fabrication. Outre être actif, il est primordial pour un catalyseur performant d'être résistant à la désactivation qui se traduit par la perte d'activité ou de sélectivité d'un catalyseur au cours du temps. La synthèse d'un matériau multifonctionnel permet de répondre à ces différents critères. L'objectif d'un design intelligent de matériaux est de mener à des effets synergiques de chacune des composantes. Pour un catalyseur, en plus d'être actif et sélectif pour le produit désiré, il faut en plus qu'il soit durable, stable dans le temps, et permette d'être réutilisable.

L'objectif de ce projet est de faire une synthèse originale, simple et reproductible d'un catalyseur actif et résistant à la désactivation. De base, un catalyseur se compose d'un support et d'un matériau actif. La nature, la morphologie et l'agencement de ces derniers dictent le comportement chimique du catalyseur final. Comme matériau actif, les nanoparticules d'or sont très prisées en raison de leur potentiel de catalyse élevée pour de nombreuses réactions. Cependant, aux températures de fonctionnement de la catalyse, les nanoparticules d'or ont tendance à se désactiver par coalescence. Pour remédier à cela, il est possible de déposer une couche de silice mésoporeuse afin de protéger les NPs d'or des rudes conditions de réaction tout en étant perméables aux espèces réactives. Plusieurs types de matériaux peuvent servir de support aux nanoparticules d'or. À ce titre, les particules d'oxydes de fer magnétiques telles que la magnétite (Fe_3O_4) sont intéressantes pour leur potentiel hyperthermique, phénomène par lequel des nanoparticules (NPs) magnétiques transforment de l'énergie électromagnétique provenant d'un champ externe haute fréquence en chaleur, créant ainsi des nano-fours. Une première couche de silice est utilisée comme matrice de greffage afin de fixer les nanoparticules d'or sur la magnétite. La structure visée est illustrée à la Figure ci-dessous.

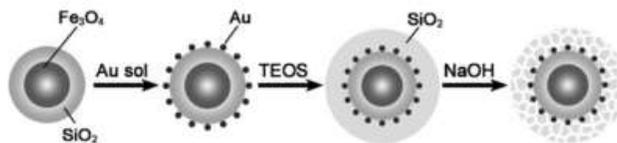


Figure 1 Structure du catalyseur de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-Au-SiO_2m$

(Ge, Zhang, Zhang, & Yin, 2008)

Plusieurs avenues d'assemblage et de synthèse sont explorées pour chacune des composantes de la structure visée. Les avantages et inconvénients ainsi que des mécanismes sont proposés pour chaque voie de synthèse. Le matériau est utilisé comme catalyseur pour la réaction de réduction du 4-Nitrophénol par du NaBH_4 . Pour ce qui est de la synthèse de magnétite par voie solvothermique, il a été démontré qu'il était important d'être dans un milieu sous pression puisque l'étape limitante de la réaction est la solubilité des particules de magnétites dans le milieu. Cela est en accord avec le principe de mûrissement d'Ostwald selon lequel les petites particules ont tendance à se dissoudre dans le milieu et précipiter à la surface des plus grosses particules de façon à diminuer l'énergie interfaciale. Cette synthèse a été reproduite avec succès et a mené à la production de nanoparticules de Fe_3O_4 sphériques creuses d'une taille de $150 \pm 30 \text{ nm}$. Ces sphères creuses ont été recouvertes d'une couche de silice dense par une méthode de Stöber modifiée. Le recouvrement forme des amas de particules et est non uniforme en raison de la présence de poly(éthylène glycol) à la surface de la magnétite, un adjuvant présent lors de sa synthèse afin d'améliorer la dispersion de la magnétite. La synthèse et le greffage d'AuNPs sont bien maîtrisés : les AuNPs ont une taille de $17 \pm 6 \text{ nm}$ et la quantité d'or greffé est assez élevée. Ultimement, une méthode de greffage alternative tel que le greffage par croissance *in situ* de nanoparticules d'or pourrait être emprunté afin d'obtenir des particules plus petites. Pour ce qui est de la formation d'une couche de silice mésoporeuse, la méthode par calcination est une meilleure option que par gravure chimique en raison de sa sélectivité envers la couche externe de silice plus élevée ainsi que la formation apparente de pores.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr Nadi Braidy de m'avoir accueillie dans son groupe de recherche. Je lui suis très redevable de tout ce qu'il m'a appris. Pr Braidy m'a offert le cadre et les outils nécessaires afin de me développer en tant que chercheuse. Merci pour les nombreux conseils et discussions qui m'ont permis d'avancer tout au long de cette aventure.

Je tiens à remercier les organismes subventionnaires (CRSNG et FRQNT) ainsi que l'Université de Sherbrooke qui ont fourni les ressources financières nécessaires à la réalisation de mon projet de recherche. Je remercie également tous mes collègues et amis du 2PIN: Louis-Simon Perreault, Jessica Nava, Jérôme Menneveux, Nicolas Dumaresq, Samuel Bastien, Frédéric Faivre et un remerciement tout spécial à Romain Fernique qui a joué au IT avec moi durant plus de deux ans ! Merci pour tous les discussions et conseils qui m'auront guidée et/ou divertie au cours de mes recherches.

Merci aux membres du jury, pour le temps accordé à la lecture de mon mémoire et pour vos judicieux conseils. Finalement, un gros merci à ma famille et surtout à mon conjoint, pour le support qu'ils m'ont apporté.

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	5
1.1 MISE EN CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE.....	5
1.2 DEFINITION DU PROJET DE RECHERCHE.....	6
1.3 OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE.....	6
1.4 CONTRIBUTIONS ORIGINALES.....	8
1.5 PLAN DU DOCUMENT.....	9
2. ÉTAT DE L'ART.....	10
2.1 LA MAGNETITE Fe_3O_4	10
2.1.1 <i>Structure et caractéristiques</i>	10
2.1.2 <i>Voies de Synthèses</i>	12
2.2 LES NANOPARTICULES D'OR.....	13
2.2.1 <i>Caractéristiques</i>	14
2.2.2 <i>Activité Catalytique</i>	15
2.2.3 <i>Voies de Synthèses</i>	16
2.2.3.1 Réduction du citrate.....	16
2.2.3.2 Autres méthodes.....	16
2.3 MATRICE DE GREFFAGE DE SiO_2	17
2.3.1 <i>Caractéristiques</i>	17
2.3.2 <i>Dépôt d'une couche de silice</i>	18
2.3.3 <i>Fonctionnalisation du SiO_2</i>	19
2.3.3.1 Fonctionnalisation post synthétique de la silice + or colloïdal.....	20
2.3.3.2 Fonctionnalisation post synthétique de la silice + $HAuCl_4$	21
2.3.3.3 Autoassemblage de la silice fonctionnalisée + $HAuCl_4$	22
2.3.3.4 Synthèse directe.....	23
2.4 MATERIAUX MAGNETIQUES.....	24
2.4.1 <i>Origine du magnétisme</i>	24
2.4.2 <i>Hyperthermie magnétique</i>	26
2.5 CATALYSE.....	29
2.5.1 <i>Catalyse hétérogène</i>	29
2.5.1.1 Étapes de catalyse hétérogène.....	30
2.5.2 <i>Catalyse assistée par induction magnétique</i>	31

3	MÉTHODOLOGIE	34
3.1	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	34
3.2	EXPERIENCES	35
3.2.1	<i>Protocole de synthèse de Fe₃O₄@SiO₂-Au-SiO₂(mésoporeux) par Jianping Ge</i>	<i>35</i>
3.3.1	<i>Synthèse Fe₃O₄.....</i>	<i>39</i>
3.2.2	<i>Recouvrement de silice</i>	<i>39</i>
3.2.3	<i>Greffage de nanoparticules d'or (AuNPs).....</i>	<i>40</i>
3.3	CATALYSE DE LA REDUCTION DU 4-NITROPHENOL PAR DU NABH ₄	41
4.	ANALYSE DES RÉSULTATS	43
4.1	SYNTHESE FE ₃ O ₄	44
4.1.1	<i>Synthèse de Fe₃O₄ par hydrolyse haute température par Jianping Ge.....</i>	<i>44</i>
4.1.2	<i>Synthèse de Fe₃O₄ par réduction solvothermique par Hong Deng</i>	<i>46</i>
4.2	RECOUVREMENT D'UNE PREMIERE COUCHE DE SILICE DENSE: FE ₃ O ₄ -> FE ₃ O ₄ @SiO ₂	48
3.4	GREFFAGE AUNPS	51
4.3.1	<i>Greffage post-synthétique d'or colloïdal.....</i>	<i>52</i>
4.3.2	<i>Greffage post-synthétique par croissance in situ d'AuNPs.....</i>	<i>54</i>
4.3.3	<i>Discussion sur le greffage</i>	<i>56</i>
4.4	SILICE MESOPOREUSE.....	59
4.5	CATALYSE DU 4-NITROPHENOL PAR LE NABH ₄	61
5	CONCLUSION	63

LISTE DES ABRÉVIATIONS

APTS	(3-Aminopropyl)triethoxysilane
AuNPs	Nanoparticules d'or
CMC	Carboxymethyl Cellulose sodium salt
CTAB	Cetyl trimethylammonium bromide
DEG	diéthylène glycol
DRX	Diffraction des Rayons X
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EtOH	Éthanol
HMS	Hegonal Mesoporous Silica
MCM-41	Mobil Composition of Matter -41 (silice mésoporeuse)
MPS	3-Mercaptopropyltrimethoxysilane
MET	Microscopie en Transmission Électronique
MS	Mass Spectrometer
Mw	Molecular weight
NaOAc	Acétate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NPs	nanoparticules
4-NP	4-Nitrophénol
OBSQ	Organic Bridged Silsesquioxane
PAA	Poly(acide acrylique)
PANAM	Polyamidoamine Dendrimers
PBR	Pack Bed Reactor
PEG	Poly(éthylène glycol)
PVP	Poly(vinyl pyrrolidone)
SBA-15/16	Santa Barbara Amorphous
TEOS	Tétraorthosilicate
UV-VIS	Ultra Violet et Visible
VTES	Vinyle Triethoxysilane

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 STRUCTURE DU CATALYSEUR DE $Fe_2O_4@SiO_2-Au-SiO_2M$	8
FIGURE 2 STRUCTURE D'UN SPINELLE	11
FIGURE 3 PHENOMENES DE SUPER EXCHANGE ET DOUBLE EXCHANGE.	11
FIGURE 4 DOMAINES MAGNETIQUES DU Fe_3O_4 EN FONCTION DU DIAMETRE DE LA PARTICULE.....	12
FIGURE 5 EFFET PLASMONIQUE.....	14
FIGURE 6 EFFETS NANOMETRIQUES GEOMETRIQUES.....	15
FIGURE 7 METHODES DE BRUST-SCHIFFRIN	17
FIGURE 8 CROISSANCES CONTROLEES DE PETITES PARTICULES DE SILICE POREUSE PAR MICELLE.....	18
FIGURE 9 FONCTIONNALISATION POST-SYNTHETIQUE DE LA SILICE AVEC OR COLLOÏDAL	21
FIGURE 10 FONCTIONNALISATION POST-SYNTHETIQUE DE LA SILICE ET CROISSANCE D'AUNPS <i>IN SITU</i>	22
FIGURE 11 AUTOASSEMBLAGE DE LA SILICE FONCTIONNALISEE + OR <i>IN SITU</i>	22
FIGURE 12 MICROGRAPHIES MET DES DIFFERENTES SYNTHESSES DE SILICE DECOREE D'AUNPS	23
FIGURE 13 ARRANGEMENTS DES SPINS POUR CHAQUE MAGNETISME.....	25
FIGURE 14 BOUCLE D'HYSTERESIS D'UN MATERIAU MAGNETIQUE	26
FIGURE 15 DOMAINES DE WEISS	27
FIGURE 16 CHANGEMENTS D'ALIGNEMENT DE SPINS A LA PAROI D'UN DOMAINE	28
FIGURE 17 ETAPES DE LA CATALYSE HETEROGENE	30
FIGURE 18 VITESSE DE CHAUFFAGE D'UN BAIN D'HUILE (BATCH REACTOR) VS CHAUFFAGE PAR INDUCTION MAGNETIQUE DE PARTICULES $Fe_3O_4@SiO_2$ A 25KHZ (FLOW REACTOR)	32
FIGURE 19 MONTAGE EXPERIMENTAL DU PBR CHAUFFE PAR INDUCTION MAGNETIQUE.....	33
FIGURE 20 MONTAGES POUR LA SYNTHESE SOLVOTHERMIQUE DE GE	36
FIGURE 21 SUIVIS DE LA REDUCTION DU 4-NP PAR UV-VIS	41
FIGURE 22 MICROGRAPHIES DES PARTICULES DE Fe_3O_4 OBTENUES PAR LA METHODE SOLVOTHERMIQUE PUBLIEE PAR H. DENG	47
FIGURE 23 STRUCTURE DES TENSIO-ACTIFS UTILISES POUR DISPERSER LE Fe_3O_4 DANS L'EAU.....	49
FIGURE 24 MICROGRAPHIES DES PARTICULES DE Fe_3O_4 RECOUVERTES D'UNE COUCHE DE SILICE DENSE	50
FIGURE 25 ARRANGEMENTS GEOMETRIQUES DES PORES DE DIFFERENTES SORTES DE SILICES POREUSES.....	52
FIGURE 26 MICROGRAPHIES DU GREFFAGE D'AUNPS A PARTIR D'UNE SOLUTION COLLOÏDALE.....	53
FIGURE 27 MICROSCOPIES DU GREFFAGE DE NPS D'OR <i>IN SITU</i>	55
FIGURE 28 MICROSCOPIES COMPARATIVES DE L'EFFET DU FRITTAGE SUR DES AUNPS SYNTHETISEES <i>IN SITU</i> ET PAR SOLUTION D'OR COLLOÏDAL	56
FIGURE 29 MICROGRAPHIES DU RECOUVREMENT DE SILICE MESOPOREUSE	60
FIGURE 30 GRAPHIQUE DE LA CINETIQUE DE LA REACTION DE REDUCTION DU 4-NP	61

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 RESUME DES VOIES DE SYNTHESSES POUR LA MAGNETITE 200NM.....	13
TABLEAU 2 RESUME DES VOIES DE RECOUVREMENT DE LA MAGNETITE PAR DE LA SILICE DENSE	19
TABLEAU 3 QUELQUES VOIES DE FONCTIONNALISATION ET DE DECORATION DE LA SILICE AVEC DES AUNPS DE LA LITTERATURE.....	24
TABLEAU 4 TAILLE DES PARTICULES DE MAGNETITES EN FONCTION DE LA QUANTITE DE BASE	36
TABLEAU 5 RESUME DES EXPERIENCES DE SYNTHESE DE Fe_3O_4 EN COMPARAISON AVEC CELLE DE J. GE.....	44
TABLEAU 6 RESUME DES EXPERIENCES POUR LA SYNTHESE DE Fe_3O_4 SUIVANT LA METHODE DE H. DENG.....	46
TABLEAU 7 RESULTATS DE L'ETUDE SUR L'EFFET DU GREFFAGE SUR LA TAILLE DE L'OR COLLOÏDAL	54
TABLEAU 8 RESULTATS DES EXPERIENCES SUR LA CROISSANCE D'AUNPS <i>IN SITU</i>	55
TABLEAU 9 RESULTATS DES EXPERIENCES DE FRITTAGE AFIN DE DETERMINER UN GREFFAGE PREFERENTIEL SURFACE INTERNE/SURFACE EXTERNE ET REUTILISATION DE LA SOLUTION D'OR	57
TABLEAU 10 RESUME DES EXPERIENCES DE GREFFAGE DE NPS D'OR	58

LISTE DES SCHÉMAS

SCHEMA 1 DIFFERENTS ASSEMBLAGES DE LA SILICE DECOREE DE NPS D'OR	20
SCHÉMA 2 CHEMIN DES RAYONS D'UN MICROSCOPE EN TRANSMISSION ELECTRONIQUE.....	34
SCHÉMA 3 MONTAGE SYNTHÈSE OR COLLOÏDAL.....	38
SCHEMA 5 IDENTIFICATIONS DES STRUCTURES PAR MET	43
SCHEMA 6 RECAPITULATIF DES SYNTHÈSES LES PLUS PROMETTEUSES POUR LES TRAVAUX FUTURS.....	66

CHAPITRE 1

1. INTRODUCTION

1.1 MISE EN CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE

Utilisée depuis 6000 ans avant J.-C pour la fermentation alcoolique, la catalyse s'est avérée primordiale à l'essor des civilisations actuelles. La catalyse est à la base des médicaments, des textiles, des engrais, des pots d'échappement, etc. En effet, dans les pays industrialisés jusqu'à 80% des produits manufacturés utilisés au quotidien ont nécessité au moins une étape de catalyse lors de leur fabrication. Les réactions catalysées sont indispensables à l'industrie puisqu'elles sont plus performantes à deux niveaux. Tout d'abord, une diminution du coût énergétique du procédé provenant de l'abaissement de l'énergie d'activation de la réaction. Ensuite, le rendement de la réaction est amélioré grâce à l'augmentation de la vitesse de la réaction et aussi grâce à une sélectivité plus élevée qui limite la formation de produits secondaires indésirables. Une crue annuelle de 4,8% de la demande mondiale en catalyseur est prévue jusqu'en 2018 pour atteindre une valeur de 20,6 milliards de dollars américains (Freedonia Group, Simakova, & Murzin, 2014). La croissance sera principalement causée par le retour des industries des produits chimiques et des polymères après avoir été frappée par la récession.

Les catalyseurs hétérogènes sont des solides inorganiques de nature diverse: des métaux permettant d'effectuer des réactions d'oxydoréduction comme le très célèbre nickel de Raney, jusqu'aux oxydes les plus divers en passant par les sulfures, les carbures ou les nitrures. À l'heure actuelle le nickel de Raney associé à l'acide tartrique est un catalyseur hétérogène permettant de faire une réaction énantiosélective: l'hydrogénation de β -cétoesters (la cétone C=O est réduite en groupement hydroxyle -OH) (Kukula & Červený, 2001).

Au cours des dernières années, les métaux de transition et plus particulièrement les métaux nobles ont attiré beaucoup d'attention en raison de la maniabilité de leur composition, de leur taille ainsi que de leur morphologie. Les recherches menées sur le sujet permettront éventuellement d'obtenir des catalyseurs hautes performances tirant profit du ratio surface/volume élevé des nanoparticules (NPs). Néanmoins, les NPs ont fortement tendance à coalescer et/ou se déformer en raison de leur énergie de surfaces élevées.

Conséquemment, elles perdent leur sélectivité ainsi que leur activité initiale (Hansen, Delariva, Challa, & Datye, 2013).

1.2 DÉFINITION DU PROJET DE RECHERCHE

Il est primordial pour un catalyseur performant d'être résistant à la désactivation. Cette dernière s'observe par la perte d'activité ou de sélectivité d'un catalyseur au cours du temps. Le temps de vie d'un catalyseur est très variable, allant de quelques secondes à plusieurs années. Il dépend fortement de la nature du catalyseur, de la nature de la réaction ainsi que des conditions de réactions. Il existe beaucoup de mécanismes de désactivation, tels que l'empoisonnement chimique ou physique qui bloque les sites actifs d'un catalyseur, le changement de phase ainsi que le frittage et la coalescence qui mènent à une perte de surface spécifique du catalyseur. La synthèse d'un matériau multifonctionnel permet de répondre à ces différents critères. L'assemblage à l'échelle du nanomètre de différents matériaux est nécessaire afin de tirer le maximum de chacun. De ce fait, améliorer la durabilité, la stabilité, la recyclabilité et la sélectivité de nanopoudres de métal est un défi important.

Récemment, des chercheurs ont rapporté qu'il était possible d'inhiber la coalescence de NPs métalliques en les enrobant de couches inorganiques denses (Cargnello et al., 2012; Enache et al., 2006; Liz-Marzán, Giersig, & Mulvaney, 1996). Toutefois, de tels recouvrements bloqueraient l'accès des réactifs à la surface du métal les rendant inutilisables pour des applications en catalyses. En revanche, l'encapsulation des NPs de métal par des coquilles poreuses permettrait au catalyseur de conserver son activité catalytique tout en étant protégé des conditions de réactions les plus extrêmes (Ha et al., 2013; Lim et al., 2016). Dans ce contexte, ce projet vise à synthétiser un catalyseur de haute performance possédant une nanostructure organisée permettant de tirer un effet synergique de chaque matériau.

1.3 OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE

L'objectif principal de ce projet est de reproduire et d'améliorer la synthèse de Jianping Ge, produisant un matériau optimisé pour la catalyse hétérogène tel qu'illustré à la Figure 1. Un bon catalyseur est: sélectif, actif, stable, versatile, propre et réutilisable. De base, un catalyseur se compose d'un support et d'un matériau actif. La nature, la morphologie et l'agencement de ces derniers dictent le comportement chimique du catalyseur final. Depuis quelques années les NPs d'or s'imposent comme un matériau de choix en raison de leur activité élevée (Daniel & Astruc, 2004). La relation de cause à effet entre la taille et l'activité catalytique des NPs a été démontrée à maintes reprises. En effet, une réduction de la taille

provoque non seulement une augmentation du ratio atome de surface sur atome de cœur, mais entraîne aussi la diminution des niveaux de Fermi, une caractéristique forte intéressante en photocatalyse (Subramanian, Wolf, & Kamat, 2004). Un des objectifs secondaires serait donc de faire le greffage de nanoparticules d'or plus petite que 10nm (taille des AuNPs dans la publication de Ge). De plus, les NPs d'or sont entre autres utilisées pour l'oxydation de monoxyde de carbone (Y.-W. Chen & Sasirekha, 2014), la réaction inverse de gaz à l'eau (Ramírez Reina, González Castaño, Palma, Ivanova, & Odriozola, 2014), l'oxydation d'alcools secondaires dérivés de la biomasse (Simakova & Murzin, 2014), la modification de semi-conducteurs photocatalytiques (Carlos Durán-Álvarez, Zanella, & OROS-RUÍZ, 2014), etc. D'autre part, les particules d'oxydes de fer magnétiques tels que la magnétite (Fe_3O_4) ou la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont très prisées pour le développement de nouvelles technologies dans le domaine de la médecine telles que l'imagerie par résonance magnétique (IRM) (Gleich & Weizenecker, 2005), l'administration de médicament (Plank et al., 2003), la séparation cellulaire (Miltenyi, Müller, Weichel, & Radbruch, 1990) et l'hyperthermie (Pardoe, Clark, St Pierre, Moroz, & Jones, 2003).

L'hyperthermie magnétique est le phénomène par lequel des NPs magnétiques transforment de l'énergie électromagnétique provenant d'un champ externe haute fréquence en chaleur. À l'heure actuelle ces propriétés de chauffe suscitent un intérêt particulier dans la lutte contre le cancer (Connord, 2015). Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait que le chauffage est localisé aux cœurs métalliques. Cela en fait une méthode tout indiquée pour la chimie de surface telle qu'en catalyse hétérogène. De plus, le recouvrement de silice mésoporeuse autour des cœurs métalliques agirait comme isolant et aiderait à conserver la chaleur produite. Il est intéressant de synthétiser des particules de Fe_3O_4 d'une taille supérieure à 100nm en raison d'une magnétisabilité plus élevée. Toutefois, la littérature n'est pas très abondante en ce qui concerne la synthèse de NPs de magnétite dont la taille est supérieure à 30nm. Le défi principal est donc de bien contrôler la cinétique de la réaction afin d'obtenir de grosses particules monodisperses. À des températures plus élevées, les particules de Fe_3O_4 peuvent coalescer ou changer de phases. Une couche de silice peut prévenir ces effets indésirables. Un des objectifs secondaires est donc de synthétiser des particules de magnétites monodisperses de taille supérieure à 100nm et de les utiliser afin de faire le chauffage assisté par induction magnétique d'une réaction de catalyse.

De plus, la silice est une bonne matrice de greffage, elle est utilisée afin de supporter les AuNPs. Une seconde couche de silice est déposée afin de protéger les NPs d'or des rudes conditions de réaction. Les deux couches de silice doivent être le plus minces possible afin de minimiser l'effet d'écrantage du

magnétisme. À cette étape, le défi est de bien contrôler l'épaisseur de la couche et d'avoir un recouvrement individuel des particules de magnétites. La structure recherchée est illustrée à la Figure 1. Un autre objectif secondaire serait donc de rendre la première couche de silice mésoporeuse afin de minimiser l'écrantage de la magnétisabilité du cœur et de protéger les AuNPs du frittage.

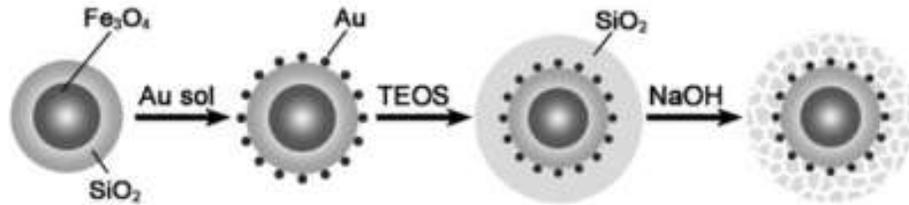


FIGURE 1 STRUCTURE DU CATALYSEUR DE $\text{Fe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-AU-SiO}_2\text{M}$

(Ge, Zhang, Zhang, & Yin, 2008)

Bref, les objectifs de ce projet sont de :

- Synthétiser les particules de ferrites de 150nm pour avoir un potentiel de chauffage par hyperthermie optimal.
- Recouvrir les particules de ferrites d'une couche de silice de ~30nm de silice mésoporeuse pour minimiser le frittage.
- Greffer des AuNPs au sein d'une matrice de silice afin de diminuer le frittage en condition de catalyse.

La réussite de ce projet serait de synthétiser une structure de type nanofour actif catalytiquement qui puisse être chauffé par induction magnétique tout en étant résistant au frittage.

1.4 CONTRIBUTIONS ORIGINALES

La synthèse décrite à la Figure 1 a été réalisée par Jianping Ge et son équipe en 2008. Tout d'abord, ils synthétisent des cœurs de magnétites d'une taille de 200nm par hydrolyse haute température d'une source unique de Fe^{3+} . Ensuite, ils recouvrent individuellement ces cœurs d'une couche de silice dense par une méthode de Stöber modifiée, qu'ils fonctionnalisent avec un groupement amine afin d'y greffer des nanoparticules d'or provenant d'une solution d'or colloïdal préparée par réduction du citrate. Finalement, le tout est recouvert d'une seconde couche de silice qui, par gravure chimique, devient mésoporeuse. C'est une longue synthèse comportant plusieurs étapes et chacune des étapes sera explicitée dans les prochains paragraphes et des pistes d'améliorations seront proposées.

Tout d'abord, une première contribution originale est de faire le greffage de nanoparticules d'or *via* la croissance *in situ* des particules directement à la surface de la silice modifiée. Cette voie de synthèse est adaptée d'une méthode existante pour la croissance *in situ* d'AuNPs de taille inférieure à 10nm à la surface de MCM-41 prétraitée. Cette méthode n'a jamais été utilisée pour le greffage d'AuNPs à la surface d'un cœur-coquille. Par ailleurs, il est espéré qu'un effet d'exclusion stérique s'ajoute par la croissance des AuNPs à l'intérieur des pores de la silice limitant ainsi le frittage de ces dernières en conditions catalytique.

De plus, une autre contribution originale est de recouvrir les cœurs de magnétite d'une première couche de silice mésoporeuse plutôt que d'une couche de silice dense. Un recouvrement poreux améliore la magnétisabilité du catalyseur ainsi que sa surface spécifique disponible pour le greffage de l'or. Une autre contribution est la voie de porosification employée. Afin de rendre la seconde couche de silice mésoporeuse, Ge passe par une gravure chimique : un recouvrement de silice mésoporeuse obtenu par calcination plutôt que par gravure chimique permettrait d'obtenir des pores plus organisés et ainsi faciliterait la pénétration des réactifs.

1.5 PLAN DU DOCUMENT

Ce document est divisé en trois chapitres. Tout d'abord, l'état de l'art porte sur la catalyse ainsi que les voies de synthèse et les principales caractéristiques du Fe_3O_4 , du SiO_2 et des NPs d'or. Le chapitre suivant porte sur les principales contributions du mémoire telles que l'explication du rôle de chacune des structures et leur assemblage. Finalement, le dernier chapitre porte sur l'analyse des résultats de la synthèse et de la catalyse dans lequel il sera démontré quels principes physiques et chimiques régissent les réactions de chaque synthèse.

CHAPITRE 2

2. ÉTAT DE L'ART

Plusieurs concepts clés sont nécessaires à la compréhension de la recherche. Tout d'abord, la première section est consacrée au Fe_3O_4 ; sa structure et ses caractéristiques, ses voies de synthèses, ses applications et ses performances. La seconde section est dédiée aux nanoparticules d'or, leurs principales caractéristiques, leurs applications en catalyse ainsi que leurs principales voies de synthèses. La section suivante est dédiée à la silice comme matrice de greffage et ses voies de synthèses. Subséquemment une section est consacrée aux matériaux magnétiques puisque c'est un des pôles principaux du projet. Les différents types de magnétisme y sont décrits et une sous-section entièrement dédiée à l'hyperthermie magnétique puisqu'elle justifie le choix de la magnétite. Dans la dernière section, le concept de la catalyse est expliqué pour ensuite être raffiné à la catalyse hétérogène. Pour décrire ce phénomène, des sous-sections décrivent les mécanismes et la cinétique des réactions ainsi qu'une introduction à la catalyse assistée par induction magnétique.

2.1 LA MAGNÉTITE Fe_3O_4

2.1.1 STRUCTURE ET CARACTÉRISTIQUES

La magnétite (Fe_3O_4), un oxyde de type spinelle, fait partie des trois oxydes de fer retrouvé naturellement. C'est un matériau particulièrement intéressant puisqu'il est l'oxyde de métaux de transition possédant le potentiel magnétique le plus important (Harrison, Dunin-Borkowski, & Putnis, 2002). Les matériaux de type spinelle (AB_2O_4) possèdent deux fois plus de sites métalliques tétraédriques (quatre liens) que de sites octaédriques (six liens). Dans cette nomenclature, le cation «A» est divalent (Fe^{2+}) et les cations «B» sont trivalents (Fe^{3+}). Tel que vu à la Figure 2, dans un spinelle « normal », les sites tétraédriques sont exclusivement occupés par des cations divalents et les sites octaédriques par les cations trivalents. Toutefois, le Fe_3O_4 est un matériau de type spinelle inverse, dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par des cations trivalents et les sites octaédriques par les cations trivalents et divalents en proportions égales : $(\text{Fe}^{3+})_{\text{Tet}}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{\text{Oct}}\text{O}_4$.

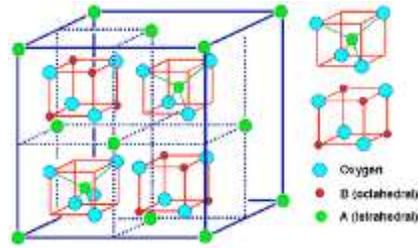


FIGURE 2 STRUCTURE D'UN SPINELLE

(“Introduction to Inorganic Chemistry/Ionic and Covalent Solids - Structures,” n.d.)

Les propriétés magnétiques des spinelles normaux et des spinelles inverses découlent directement de cet arrangement. La structure spinelle inverse de la magnétite est le résultat de plusieurs facteurs. Tout d’abord, la dégénérescence (séparation) des niveaux d’énergie des orbitales d s’explique par la théorie du champ cristallin (Crystal Field Theory). Il est important de spécifier que les électrons de valence des métaux de transitions se retrouvent dans les cinq orbitales d, et qu’à l’état fondamental toutes les orbitales sont équivalentes. Toutefois, il y a une différenciation des niveaux d’énergie découlant de la formation de lien avec des anions. Par exemple, pour les cations octaédriques (coordination 6), le niveau énergétique des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ est augmenté dû à l’encombrement stérique. Tandis que pour les cations tétraédriques (coordination 4) se sont les orbitales d_x , d_y , et d_x qui sont plus hautes. Ensuite, tel qu’illustré à la Figure 3, la configuration électronique de type spinelle inverse est principalement due à deux phénomènes : le super échange (superexchange (SE)) et le double échange (double exchange (DE)). Le super échange est un couplage antiferromagnétique des deux anions Fe^{3+} à travers l’atome d’oxygène. Le double échange est un couplage ferromagnétique entre les deux sites octaédriques au travers duquel un électron est échangé. L’occupation des sites octaédriques par les anions Fe^{2+} et Fe^{3+} est donc dynamique et ce sont ces deux phénomènes combinés qui justifient le comportement antiferromagnétique de la magnétite (Stöhr & Siegmann, 2006).

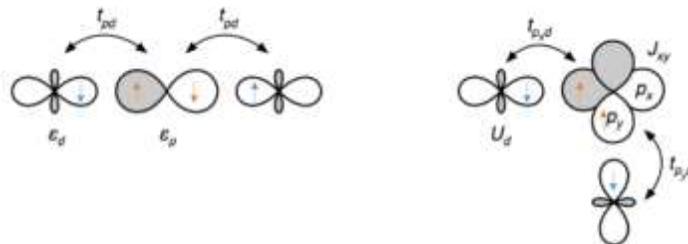


FIGURE 3 PHÉNOMÈNES DE SUPER EXCHANGE ET DOUBLE EXCHANGE.

Adapté de (Koch, n.d.)

La structure cristalline de la magnétite lui confère des directions d'aimantation préférentielles dans les diagonales [111] avec une température de Curie de 575-585°C et une aimantation à saturation de 90-92 A.m²/kg à la température ambiante. La coercivité du Fe₃O₄ varie avec sa taille en raison des variations des domaines ; la coercivité diminue lorsque la particule passe de monodomaine à multidomaine en raison du déplacement du mur des domaines. La coercivité d'un matériau se définit par la force minimale d'un champ magnétique externe nécessaire afin d'annuler l'aimantation d'un matériau ferromagnétique à son aimantation de saturation. En 2015, un groupe de recherche publie dans *Nature* la relation entre la coercivité et la taille (J. S. Lee, Cha, Yoon, Lee, & Kim, 2015). Tel qu'illustré à la Figure 4, ils démontrent que la coercivité est à son maximum pour des NPs de magnétite d'une taille de ~105nm (D_s). Cet ordre de grandeur est confirmé par un autre groupe de recherche qui détermine une taille optimale de ~128nm (Lu, Salabas, & Schüth, 2007). La section Matériaux magnétiques explique en détail comment une coercivité plus élevée mène à des températures de chauffage plus élevées par hyperthermie magnétique.

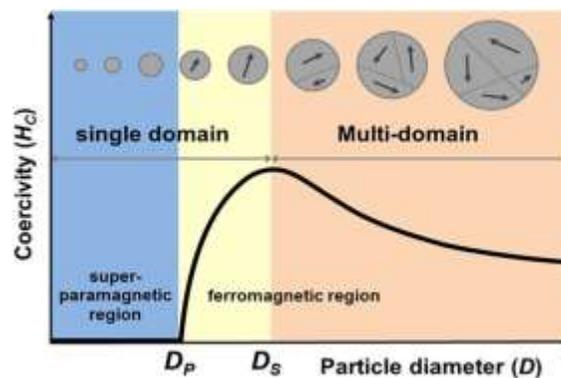


FIGURE 4 DOMAINES MAGNÉTIQUES DU Fe₃O₄, EN FONCTION DU DIAMÈTRE DE LA PARTICULE

(J. S. Lee et al., 2015)

2.1.2 VOIES DE SYNTHÈSES

Depuis que Sugimoto et Matijevic ont rapporté une méthode de synthèse de nanoparticules de magnétite monodisperses au début des années 1980 (Sugimoto & Matijević, 1980), le nombre de voies de synthèse n'a cessé d'augmenter, de la coprécipitation (D. K. Kim, Zhang, Voit, Rao, & Muhammed, 2001), aux micelles inverses (Martino et al., 1997), à la synthèse plasma micro-ondes (Synek, Jašek, & Zajíčková, 2014), le sol-gel (Liu, Du, & Wang, 2011), à la lyophilisation (Giardiello et al., 2012), à l'irradiation aux ultrasons (Hong, Pan, & Li, 2006), aux méthodes solvothermales (Jia et al., 2008) jusqu'aux techniques de pyrolyse laser et thermique (Park et al., 2004). Ces synthèses ont été développées pour répondre à bon nombre de besoins : production de masse, synthèse rapide, particules poreuses, etc. Toutefois, ces synthèses produisent toutes des NPs de magnétite de taille inférieure à 30nm. Une synthèse de Fe₃O₄

généralisant des tailles supérieures est intéressante entre autres pour des applications dans le domaine de la magnéto-thermie en raison de leur coercivité plus élevée (Peveler & Parkin, 2013). La synthèse de NPs de Fe_3O_4 ayant une taille supérieure à 100nm est plus difficile puisque les NPs produites sont souvent polymorphes et polydisperses. Dans la littérature, il y a très peu d'articles sur la synthèse de telles particules. Peu importe les paramètres variés afin d'arriver à leurs fins, tous les auteurs s'entendent pour dire que c'est une synthèse complexe et multifactorielle. Dans la publication : *Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres* (H. Deng et al., 2005), les auteurs contrôlent la taille des particules entre 200nm et 800nm en variant la quantité de précurseurs ou bien le temps de réaction (8-72h) le tout à une température constante de 200°C. C'est une méthode simple et reproductible qui consiste à mélanger du FeCl_3 comme source unique de Fer, du NaOAc pour prévenir les agglomérations et stabiliser les particules en réduisant les interactions électrostatiques et du poly(éthylène glycol) à titre de tensio-actif, le tout dans du diéthylène glycol, un solvant organique ayant une température d'ébullition élevée qui agit aussi comme réducteur doux. Tandis que dans la publication : *Superparamagnetic Magnetite Colloidal Nanocrystal Clusters* (Ge, Hu, Biasini, Beyermann, & Yin, 2007), les chercheurs synthétisent des clusters 30-180nm (en variant la quantité de NaOH/DEG ajoutée) formés de petites NPs de 10nm. À température pièce, les clusters formés présentent des propriétés superparamagnétiques que des cristaux seuls de magnétites de la même taille n'ont pas. Apparemment, les interactions magnétiques entre les cristallites d'un cluster sont suffisamment perturbées pour que les transitions ferromagnétiques soient réprimées. Le Tableau 1 Résumé des voies de synthèses pour la magnétite 200nm fait un résumé des principales voies de synthèses.

TABLEAU 1 RÉSUMÉ DES VOIES DE SYNTHÈSES POUR LA MAGNÉTITE 200NM

Réactants	Adjuvants	Température (°C)	Temps (h)	Taille (nm)	Auteurs
FeCl_3	NaOAc / PEG	200	8-72	200-800	(H. Deng et al., 2005)
$\text{FeCl}_3/\text{NaOH}$	PAA	220	1	30-180	(Ge et al., 2007)

2.2 LES NANOPARTICULES D'OR

Les propriétés singulières des nanoparticules métalliques sont connues depuis quelques années déjà. Leurs propriétés diffèrent des métaux macrométriques puisque le nombre d'atomes de surface n'est plus

négligeable par rapport au nombre d'atomes de cœur (Burda, Chen, Narayanan, & El-Sayed, 2005; Kelly, Coronado, Zhao, & Schatz, 2003). Les nanoparticules d'or (AuNPs), connues depuis plus longtemps sous le nom d'or colloïdal, sont les plus remarquables du groupe des NPs métalliques en raison de leurs nombreuses applications en catalyse (X. Chen, Zhu, & Groarke, 2016; Kirichenko et al., 2016; Reinecke et al., 2016), en optique (Horisberger & Rosset, 1977; Manivasagan et al., 2016; Rahman et al., 2016; Rithesh Raj, Prasanth, Vineeshkumar, & Sudarsanakumar, 2016) et en biologie (Jain, El-Sayed, & El-Sayed, 2007; Qian, 2008). Avec plus de 70 000 publications sur le sujet à ce jour, il est aisé de dire que les AuNPs attirent beaucoup l'attention des scientifiques. Cette section de l'état de l'art sera donc dédiée aux principales caractéristiques qui rendent les AuNPs si uniques pour la catalyse ainsi qu'aux voies de synthèse les plus intéressantes dans le contexte de leur greffage sur de la silice.

2.2.1 CARACTÉRISTIQUES

La structure électronique des NPs ayant une taille entre 1-10nm ne correspond pas à ce qui est prédit par les règles de la mécanique classique. En effet, le confinement quantique des électrons cause la discrétisation des niveaux d'énergie ainsi que le phénomène d'effet tunnel entre particules voisines. On parle d'effets de confinement quantique lorsque la longueur d'onde de DeBroglie des électrons de valence est du même ordre que la particule elle-même (Alivisatos, 1996). À ce moment-là, les particules ont le comportement électronique d'une boîte quantique adimensionnelle. Les électrons libres pris dans cette boîte ont une fréquence d'oscillation plasmonique collective (Figure 5). De là émerge la bande de résonance de plasmon de surface (BRP). Cette dernière est présente à une longueur d'onde $\lambda=520\text{nm}$ pour les NPs de taille entre 5-20nm. En l'occurrence, on attribue la couleur rouge des solutions d'or colloïdal à cette bande de résonance.

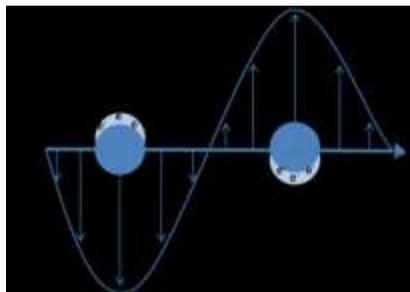


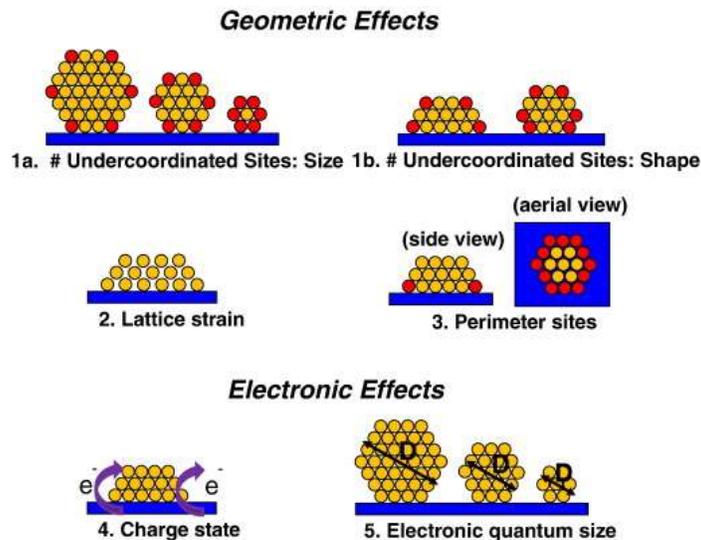
FIGURE 5 EFFET PLASMONIQUE

(“NanoHybrids - Plasmonics,” n.d.)

De plus, contrairement à l'or massif les NPs ont un gap énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction. Il est laborieux de déterminer la valeur du band gap des nanoparticules puisque les atomes de surface ayant des structures électroniques différentes des atomes de cœur sont non-négligeables. Le changement d'un comportement métallique à un comportement de semi-conducteur se produit lorsque la particule est suffisamment petite (~20nm) (Daniel & Astruc, n.d.). Dès lors, des ondes stationnaires d'électrons ayant des niveaux énergétiques discrets sont formées.

2.2.2 ACTIVITÉ CATALYTIQUE

C'est un fait bien établi que l'or massif est inerte alors que les NPs d'or ayant un diamètre sous la barre des 10nm deviennent catalytiquement actives pour de nombreuses réactions telles l'oxydation de monoxyde de carbone à basse température (Kirichenko et al., 2016), la réaction de gaz à l'eau (Grinter et al., 2016) et la réduction d'oxydes d'azotes (Fajín, Cordeiro, & Gomes, 2012). Leur très grande sélectivité vis-à-vis des réactions d'oxydation et de réduction leur permet de procéder majoritairement/exclusivement à l'oxydation du propène en oxyde de propène et la réduction du 1,3-butadiène au butène, en évitant les réactions non désirées en compétition. Bien que le phénomène d'activation catalytique de l'or nanométrique ne soit pas encore totalement élucidé, quelques effets électroniques et géométriques menant à une réactivité plus élevée des atomes sont illustrés à la Figure 6.



1.a) # de sites sous-coordinés : la taille, **1.b)** # de sites sous-coordinés : la forme **2.** La tension de réseau **3.** Les sites périphériques **4.** Les états de charges **5.** Les effets quantiques électroniques

(Reinecke et al., 2016)

En résumé, il y a deux classifications générales des effets nanométriques; celles de nature électronique et celles de nature géométrique. Ces dernières découlent de l'orientation des atomes d'or qui dépendent de la taille, de la morphologie, la contrainte de réseaux et du support. Quant aux effets électroniques, ils sont principalement dus aux transferts de charge entre le support et l'or ainsi qu'aux effets de confinements quantiques.

2.2.3 VOIES DE SYNTHÈSES

2.2.3.1 RÉDUCTION DU CITRATE

Parmi toutes les méthodes de synthèses d'AuNPs *via* la réduction de l'or(III), la réduction de HAuCl_4 par le citrate de sodium dans l'eau est la méthode la plus répandue, et ce, depuis bien longtemps. La méthode tout d'abord introduite par Turkevitch (Turkevitch, Stevenson, & Hillier, 1951) produisant des NPs de 20nm fut revue par Frens (FRENS, 1973). Celui-ci démontra qu'il est possible de contrôler la taille des NPs entre 16-147nm en modifiant le ratio de la concentration d'agent réducteur sur celle d'agent stabilisant ($[\text{citrate}]/[\text{HAuCl}_4]$). De par sa simplicité, la réaction de réduction du citrate de sodium a permis à Turkevitch d'élucider le mécanisme de nucléation et de croissance des AuNPs. Tout d'abord, l'étape déterminante de la nucléation est la décomposition unimoléculaire d'un complexe d'or et d'acétone dicarboxylique. L'oxydation du citrate de sodium en acétone dicarboxylique dans l'eau est à son maximum à 60°C, d'où l'importance de chauffer la solution de citrate de sodium avant de l'ajouter dans le milieu réactionnel. L'omission de cette étape mènerait à des particules polydisperses puisque la formation des noyaux métalliques dépend de la vitesse de formation de l'acétone dicarboxylique. La nucléation, quant à elle, est inhibée par la croissance lorsque toute l'acétone dicarboxylique se retrouve adsorbée à la surface des noyaux métalliques. Il a été déterminé qu'à la fin de la nucléation, 95% des ions chloraurates sont encore en solution.

2.2.3.2 AUTRES MÉTHODES

Malgré la complexité de sa synthèse, le *cluster* de Schmid (Schmid et al., 1981) fut longtemps prisé pour l'étude des nanomatériaux quantiques due à sa dispersion de taille étroite ($1,4 \pm 0,4$)nm. L'article publié par Brust-Schiffin (Brust et al., 1994) eut un gros impact dans la communauté des matériaux quantiques puisqu'ils proposaient une synthèse simple produisant de petites NPs monodisperses (diamètre variant entre 1,5-5,2nm) (Daniel & Astruc, n.d.) stables à l'air et à température ambiante. Sans compter qu'en plus d'être aisément fonctionnalisées, les NPs résultantes peuvent être isolées et dissoutes à répétition dans des solvants organiques sans former d'agrégats irréversibles ou se décomposer. La stratégie utilisée dans l'article consiste à faire la croissance simultanée du noyau métallique et de la monocouche de

groupements thiols (Figure 7). Afin de permettre à l'agent stabilisant de réagir durant la phase de nucléation et de croissances des noyaux métalliques, la réaction se déroule dans une solution biphasique (Brust et al., 1994)

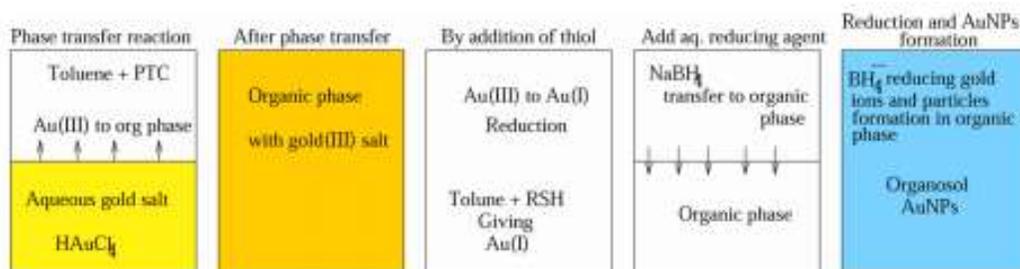


FIGURE 7 MÉTHODES DE BRUST-SCHIFFRIN

(Rama, Perala, & Kumar, n.d.)

De plus, l'utilisation de microémulsions (Capek, 2004), de micelles copolymériques (Khullar et al., 2011; D. H. Kim, Rozhkova, Rajh, Bader, & Novosad, 2009), de micelles inverses (Hieda, Saito, & Takai, 2008; Lin, Zhou, & O'Connor, 2001) et de tensio-actifs (Tang, Huang, & Man, 2013) sont des techniques prometteuses pour la synthèse d'AuNPs stabilisées ou non par un tensio-actif thiolé. Toutes ces synthèses impliquent un tensio-actif favorisant la formation de microémulsions ou de micelles dans un système biphasique. Le principal avantage par rapport à la méthode biphasique conventionnelle réside dans le double rôle du tensio-actif, soit d'extraire les ions métalliques de la phase aqueuse et de les stabiliser. De plus, les interactions entre les groupements thiols et la surface des AuNPs en contrôlant la croissance et la stabilisation. (Daniel & Astruc, n.d.).

2.3 MATRICE DE GREFFAGE DE SiO_2

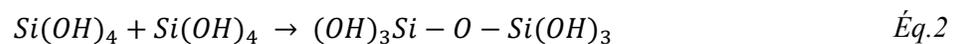
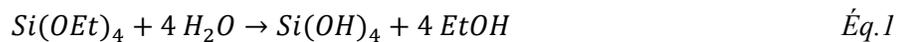
2.3.1 CARACTÉRISTIQUES

Les caractéristiques uniques de la silice mésoporeuse en font un matériau de choix en tant que matrice d'immobilisation pour la catalyse. Ces caractéristiques incluent une surface spécifique élevée, une stabilité chimique, thermique et mécanique élevée, des pores dont la taille est uniforme et facilement contrôlable, une capacité d'adsorption élevée ainsi qu'une facilité à diffuser des substrats (Büchel, Grün, Unger, Matsumoto, & Kazuo, 1998). L'introduction de nanomatériaux supportés sur de la silice mésoporeuse a révolutionné les domaines de la catalyse inorganique (Sayari & Hamoudi, 2001), organique (Maschmeyer, Rey, Sankar, & Thomas, 1995) et enzymatique (Hartmann, 2005). En effet, elle augmente fortement la surface de contact et contribue ainsi à améliorer le rendement de la réaction (Joo et al., 2008). De plus, la silice peut servir de barrière stérique afin de diminuer le phénomène de frittage qui conduit à une perte

de surface active du catalyseur. Ainsi, c'est en raison de ces qualités hors du commun que la silice mésoporeuse a permis beaucoup de recherche sur le greffage de métaux à sa surface (Chaudhuri & Paria, 2012).

2.3.2 DÉPÔT D'UNE COUCHE DE SILICE

Vers la fin des années 1960, Stöber et ses collègues développèrent un procédé produisant des sphères de silices monodisperses à partir d'alkoxysilane en milieu basique. Le dépôt de silice à la surface de matériau est né de modifications subséquentes de cette méthode. Le procédé de Stöber consiste en une hydrolyse du silane suivi par sa condensation dans un solvant eau:éthanol, catalysé par l'ammoniaque.



Suite à cela, de nombreuses modifications au procédé de Stöber sont apparues telles que la micellisation, la co-micellisation et la micellisation inverse, donnant toutes naissance à des morphologies différentes. L'enrobage de particules de magnétites est possible *via* chacun de ses procédés. Au Tableau 2, apparaît les principales conditions de réactions de plusieurs voies de recouvrement ainsi qu'un résumé de leurs résultats. La Figure 8 Croissances contrôlées de petites particules de silice poreuse par micelle est un schéma détaillant la formation de très petites particules de silice poreuses *via* une micelle dont la taille est contrôlée par l'ajout de PEG comme inhibiteur. On voit tout d'abord la formation de silicate autour des micelles de CTAB par l'hydrolyse du précurseur de silice. L'ajout de PEG dans le milieu à différents moments de la réaction empêche l'hydrolyse de se produire.

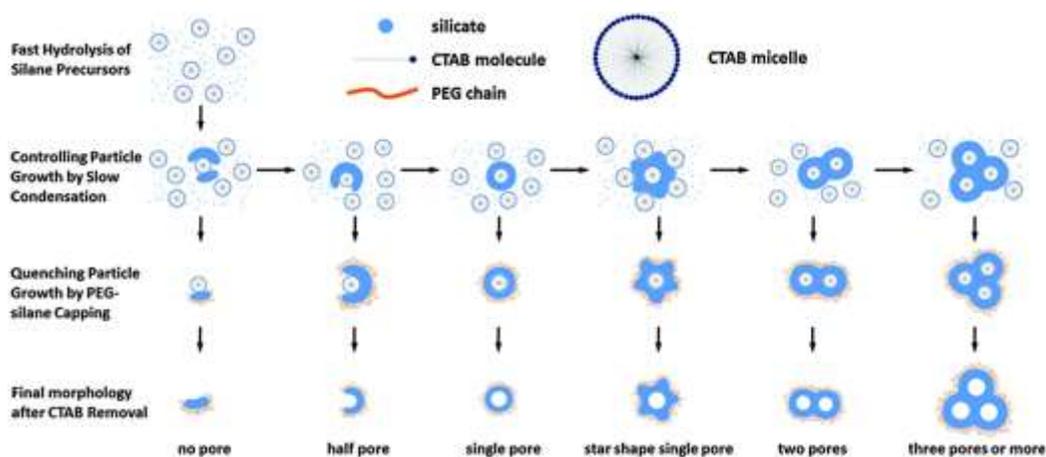


FIGURE 8 CROISSANCES CONTRÔLÉES DE PETITES PARTICULES DE SILICE POREUSE PAR MICELLE

(Montalti, Prodi, Rampazzo, & Zaccheroni, 2014)

TABLEAU 2 RÉSUMÉ DES VOIES DE RECOUVREMENT DE LA MAGNÉTITE PAR DE LA SILICE DENSE

Méthode	Cœur	Provenance Cœur	Solvant	Résultat	Référence
Micelle inverse	Fe ₃ O ₄ - 5nm	co-précipitation	Xylène/Eau/N ₂ H ₄ @ 90°C	Recouv. Individuel, couche 2-5nm	Jinwoo Lee 2008
Hydrolyse sonochimique	Fe ₃ O ₄ - 4-8nm	coprécipitation	EtOH/Eau/NH ₄ OH@32°C	Recouv. Amas. Couche 2-5nm	(Morel et al., 2008) (Ge, Zhang, & Yin, 2008)
sol-gel	Fe ₃ O ₄ - 200nm	Solvothermique	EtOH/Eau/NH ₄ OH	Recouv. Individuel, couche 100nm	(Narita, Naka, & Chujo, 2009)
Micelle inverse	Fe ₃ O ₄ -acide oléique - 10nm	coprécipitation	Cyclohexane/Eau/NH ₄ OH	Recouv. 2-3coeurs, couche 15nm	

2.3.3 FONCTIONNALISATION DU SiO₂

La modification de surface de la silice par l'ajout de groupements organiques permet d'augmenter les interactions entre une molécule X et la surface de la silice. Quatre éléments sont essentiels au greffage de nanoparticules d'or sur de la silice: la synthèse de la silice, la fonctionnalisation de la silice, la synthèse des AuNPs et leur greffage. Le Schéma 1 Différents assemblages de la silice décorée de NPs d'or résume les différentes méthodes de synthèse qui sont simplement des combinaisons des quatre éléments de synthèses.

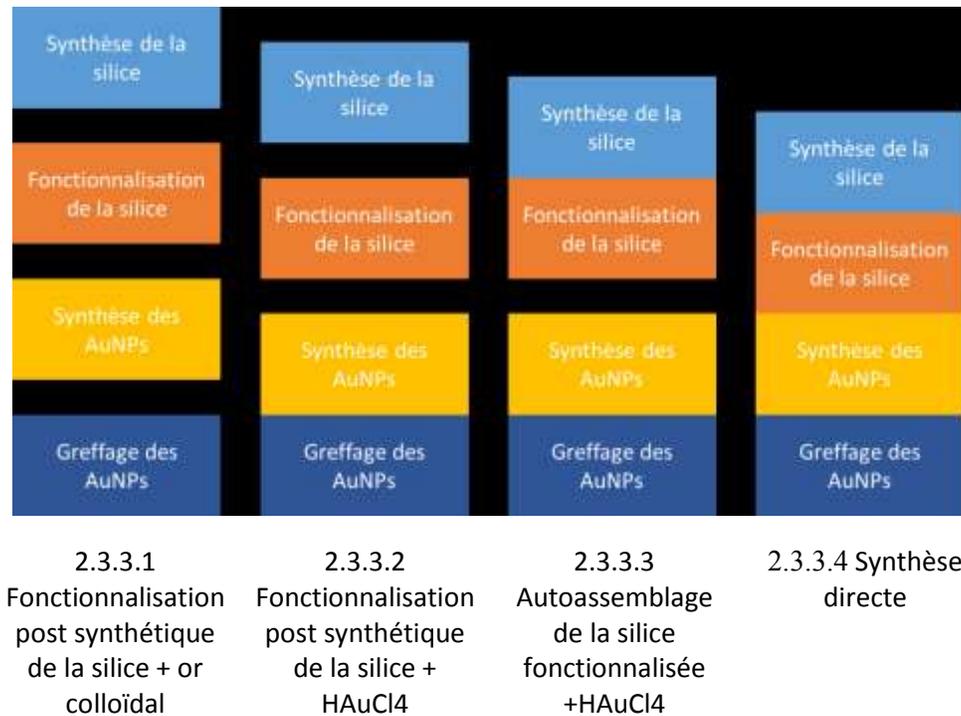


SCHÉMA 1 DIFFÉRENTS ASSEMBLAGES DE LA SILICE DÉCORÉE DE NPS D'OR

2.3.3.1 FONCTIONNALISATION POST SYNTHÉTIQUE DE LA SILICE + OR COLLOÏDAL

Il existe différentes procédures pour préparer l'or colloïdal afin de l'utiliser en tant que précurseurs pour la synthèse d'or déposé sur du carbone (Y. Wu & Hu, 2005), sur du TiO₂ (Guo, Sun, Yu, Zhu, & Liu, 2012; Zhu et al., 2006), sur du ZnO (H. Wu, Wang, Zhang, Shen, & Zhao, 2011), sur du Al₂O₃ (Wen et al., 2008) et sur du SiO₂ (Erola, Philip, Ahmed, Suvanto, & Pakkanen, 2015). La synthèse de silice décorée de nanoparticules d'or passant par une solution d'or colloïdal peut être préparée selon deux stratégies : soit en dispersant des AuNPs déjà formées sur de la silice post fonctionnalisée ou en synthétisant la silice en présence d'AuNPs colloïdales. Le principal avantage de synthétiser des AuNPs avant le greffage réside dans le contrôle de la taille des AuNPs. Cela permet aussi de prévenir les agrégations d'AuNPs puisque la taille est normalement préservée durant l'étape d'immobilisation (Porta, Prati, Rossi, Coluccia, & Martra, 2000). Tel qu'illustré à la Figure 9, les nanoparticules d'or sont greffées sur de la silice fonctionnalisée après sa synthèse. Voir micrographie de cette synthèse tirée de la littérature à la Figure 12 a).

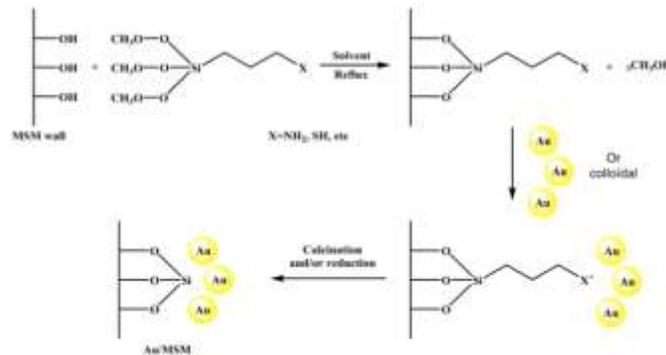


FIGURE 9 FONCTIONNALISATION POST-SYNTHÉTIQUE DE LA SILICE AVEC OR COLLOÏDAL

adapté de (Gutiérrez, Hamoudi, & Belkacemi, 2011)

2.3.3.2 FONCTIONNALISATION POST SYNTHÉTIQUE DE LA SILICE + HAuCl_4

Dans le cas du greffage de l'or à partir d' HAuCl_4 , on remplace les groupements silanols par des groupements tels que $-\text{NH}_2$ ou $-\text{SH}$ de façon à former une monocouche positivement chargée (Mahalingam et al., 2004). Ainsi, grâce aux forces électrostatiques le sel d'or vient s'adsorber à la surface. Le sel d'or est ensuite réduit en or par réduction chimique ou calcination. Tel qu'illustré à la Figure 10, la procédure générale pour synthétiser les catalyseurs suivant cette approche consiste en deux étapes : le greffage du ligand stabilisant à la surface de la silice mésoporeuse suivie par le chargement de l'or. La première étape consiste à chauffer à reflux sous atmosphère inerte la silice ainsi qu'un précurseur aminé ou thiolé dans un solvant approprié (toluène ou éthanol) pendant 2h. Le produit obtenu est subséquemment isolé par filtration, rincé à quelques reprises avec le solvant et séché. Dans la deuxième étape, la silice fonctionnalisée est dispersée dans une solution aqueuse du précurseur d'or sous forte agitation. La solution passe du jaune à incolore, indiquant que l'échange d'ion entre la solution et la silice fonctionnalisée est terminé. Après avoir été isolé par filtration, le solide est abondamment lavé à l'eau déionisée pour se débarrasser d'ions chlorure résiduels. Ensuite, le matériau est calciné afin d'éliminer les ligands organiques et de réduire les espèces Au^{3+} en or métallique Au^0 . Il existe plusieurs méthodes afin de réduire les espèces Au^{3+} en or métallique Au^0 . De façon plus conventionnelle, les catalyseurs préparés selon cette approche peuvent aussi être réduits chimiquement avec du H_2 ou encore une solution de NaBH_4 (Chi, Lin, & Mou, 2005). Mais il est aussi possible de faire une réaction d'autoréduction par calcination, ou en laissant la silice et le précurseur dans une solution aqueuse pendant 96h. En effet, les groupements silanols adjacents présents à la surface de la silice vont réduire les ions métalliques et les groupements amines ou thiols vont encrer les AuNPs en créant un lien covalent (Ghosh, Patra, Mukherjee, Sastry, & Kumar, 2003). Puisque l'intérieur des pores est plus difficile d'accès, il y aura une plus forte

concentration de NPs d'or à la surface externe de la silice. Voir micrographies de cette synthèse tirées de la littérature à la Figure 12 b) et c).

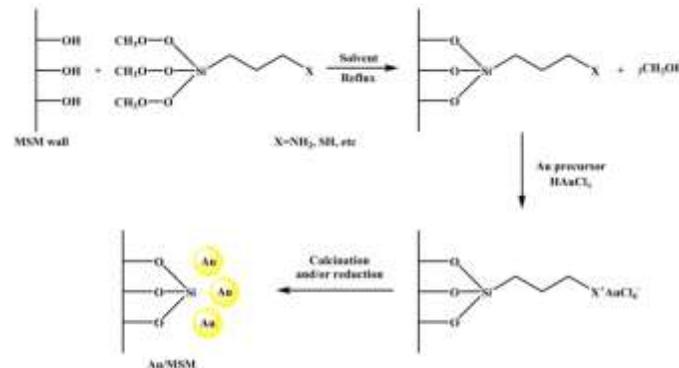


FIGURE 10 FONCTIONNALISATION POST-SYNTHÉTIQUE DE LA SILICE ET CROISSANCE D'AUNPS *IN SITU*

(Gutiérrez et al., 2011)

2.3.3.3 AUTOASSEMBLAGE DE LA SILICE FONCTIONNALISÉE + HAuCl₄

L'autoassemblage d'une silice fonctionnalisée avant le chargement de l'or consiste en une co-hydrolyse et une polycondensation d'un précurseur de silice avec le groupement organique fonctionnel (principalement des organosilanes, $\text{RSi}(\text{OR}')_3$) en présence d'un agent dirigeant la structure (pour la MCM). Cette méthode de synthèse permet aux groupements fonctionnels d'être attachés par un lien covalent avec une distribution régulière à l'intérieur des pores. De plus, l'encombrement physique des pores n'est pas un problème puisque les groupements fonctionnels sont une partie intégrale de la matrice. Le chargement de l'or se fait par déposition-précipitation tel que décrit dans la section précédente. Le principal désavantage de cette méthode réside dans le fait que la structure des pores est plus irrégulière que dans la silice non modifiée. La Figure 11 est un résumé général de la synthèse. Voir micrographies de cette synthèse tirées de la littérature à la Figure 12 d) et e).

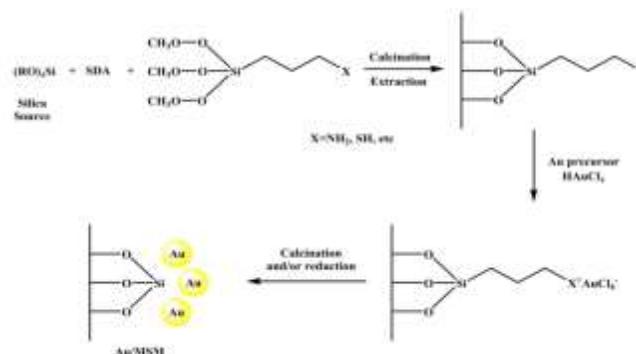


FIGURE 11 AUTOASSEMBLAGE DE LA SILICE FONCTIONNALISÉE + OR *IN SITU*

(Gutiérrez et al., 2011)

2.3.3.4 SYNTHÈSE DIRECTE

Cette méthode de synthèse, aussi appelée co-condensation ou synthèse one-pot, est une façon simple de fonctionnaliser la silice avec des AuNPs à l'intérieur même de la matrice. Comme son nom l'indique, c'est une synthèse qui se fait en une seule étape ; la silice est synthétisée en même temps que les AuNPs. La méthode consiste en une copolymérisation de la source de silice avec le précurseur d'or en présence d'un agent structural de sorte que la formation de la mésostructure se produise simultanément à la formation d'AuNPs. De plus, des organosilanes sont fréquemment ajoutés dans la réaction sol-gel pour fonctionnaliser la surface de la silice et ainsi augmenter l'adsorption de l'or. Cette voie de synthèse permet d'obtenir une distribution très égale des AuNPs dans la matrice. Voir micrographies de cette synthèse tirées de la littérature à la Figure 12 f) et g).

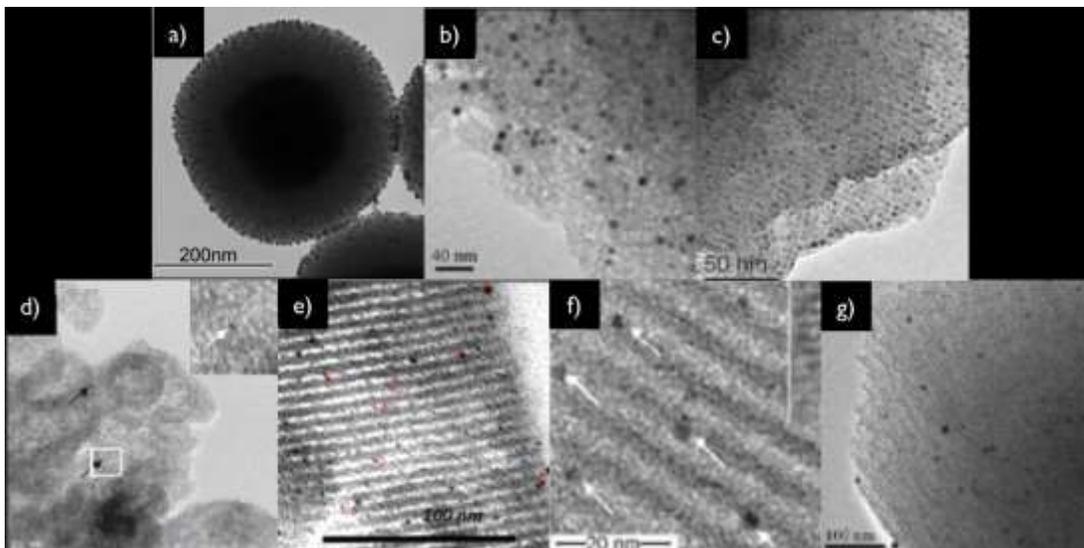


FIGURE 12 MICROGRAPHIES MET DES DIFFÉRENTES SYNTHÈSES DE SILICE DÉCORÉE D'AUNPS

a) Au-silice dense, fonctionnalisation post-synthétique avec APTS+ or colloïdal (Ge et al., 2008b), **b)** Au-SBA16, fonctionnalisation post-synthétique avec APTS, **c)** Au-SBA15, fonctionnalisation post-synthétique avec PANAM, **d)** Au-MCM-41, auto-assemblage fonctionnalisé avec OBSQ (Organic Bridged Silsesquioxane) **e)** Au-HMS, auto-assemblage fonctionnalisé avec précurseur bis-silanisé, **f)** Au-SBA-15, synthèse directe fonctionnalisée avec MPS et **g)** Au-SBA-15, synthèse directe fonctionnalisée avec VTES (Gutiérrez et al., 2011).

TABLEAU 3 QUELQUES VOIES DE FONCTIONNALISATION ET DE DÉCORATION DE LA SILICE AVEC DES AUNPS DE LA LITTÉRATURE

Nature de la fonctionnalisation	Type de silice	Précurseur d'or	Réduction	Taille AuNPs (nm)	Références
post-synthétique	MCM41	HAuCl ₄	calcination	1,9 - 21	(B. Lee, Ma, Zhang, Park, & Dai, 2009)
post-synthétique	silice mésoporeuse	Au colloïdal	-	10	(Ge et al., 2008a)
post-synthétique	SBA- 16	HAuCl ₄	calcination	2 - 12	(Sun et al., 2009)
synthèse directe	MCM41	HAuCl ₄	calcination	3 - 18	(Sobczak, Kusior, Grams, & Ziolek, 2007)
autoassemblage	MCM41	HAuCl ₄	96h dans l'eau	3,4 ± 0,5	(Ghosh et al., 2003)

2.4 MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES

Les catalyseurs magnétiques sont particulièrement intéressants en raison de leur capacité à se faire isoler d'un milieu à l'aide d'un aimant, mais aussi de par la possibilité de les utiliser comme source de chaleur par hyperthermie. L'avantage du chauffage par hyperthermie magnétique par rapport aux micro-ondes réside dans la rapidité et la sélectivité du chauffage par rapport aux méthodes conventionnelles (Ceylan, Friese, Lammel, Mazac, & Kirschning, 2008).

2.4.1 ORIGINE DU MAGNÉTISME

L'origine du magnétisme réside dans l'arrangement des orbitales, du mouvement des électrons et de la façon dont ceux-ci interagissent les uns avec les autres. Bien que cela soit une manière moins intuitive de voir les choses, toute la matière peut être associée à un type de magnétisme. La Figure 13 résume quatre des cinq types de magnétisme; le diamagnétisme (pas sur la figure), le paramagnétisme, le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme. Les matériaux appartenant aux deux premières catégories ne démontrent aucune interaction magnétique. Les matériaux ferro- et ferrimagnétiques sont ceux qui sont considérés comme magnétiques dans la vie de tous les jours (leur magnétisme est perceptible) par exemple le fer.

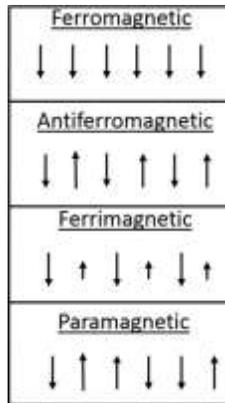


FIGURE 13 ARRANGEMENTS DES SPINS POUR CHAQUE MAGNÉTISME

(Rowe, 2014)

Les matériaux diamagnétiques ont une aimantation nulle puisqu'ils n'ont aucun électron libre. Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe, ils ont une faible aimantation négative et une susceptibilité négative. Le quartz et l'eau sont des exemples de matériaux diamagnétiques. Les matériaux paramagnétiques n'ont pas d'ordre magnétique. En présence d'un champ, il y a un alignement partiel des moments magnétiques atomiques dans la même direction que le champ, résultant en une magnétisation positive nette et une susceptibilité positive (University of Minnesota, n.d.).

Les matériaux ferromagnétiques sont la classe de matériaux qui nous vient tout de suite en tête lorsqu'on pense aux matériaux magnétiques. La force de l'aimantation provient de l'enlignement parallèle des moments magnétiques dû à des échanges électroniques interatomiques. Les éléments Fe, Ni et Co ainsi que plusieurs de leurs alliages sont typiquement ferromagnétiques. Deux caractéristiques distinguent cette catégorie : la magnétisation spontanée et l'existence d'une température d'ordre magnétique (University of Minnesota, n.d.). La magnétisation spontanée est la magnétisation nette qui existe dans un cristal en l'absence d'un champ. La force de cette magnétisation, à 0 K, est dépendante du moment de spin magnétique des électrons. Un terme semblable est la magnétisation à saturation (H_{sat}), une caractéristique magnétique statique. C'est le moment magnétique induit maximal qui peut être obtenu par l'application d'un champ (Figure 14 Boucle d'hystérésis d'un matériau magnétique). Au-delà de cette magnétisation, une augmentation de la force du champ n'entraîne pas de magnétisation additionnelle. Ce paramètre dépend de la nature du matériau ainsi que de sa structure. Sous l'application d'un champ magnétique fort, les matériaux ferromagnétiques peuvent devenir un aimant permanent (Meffre et al., 2015).

Pour ce qui a trait aux matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange entre des atomes adjacents amène à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. L'aimantation totale du matériau est donc nulle. Tout comme les ferromagnétiques, ces matériaux deviennent paramagnétiques au-dessus d'une température de transition appelée température de Néel. Les matériaux ferrimagnétiques sont à mi-chemin entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. C'est-à-dire que leurs moments magnétiques sont alignés de façon antiparallèle, mais due à leur différence d'amplitude, il y a une magnétisation spontanée (University of Minnesota, n.d.).¹

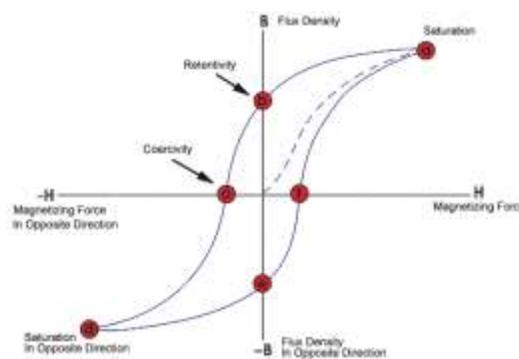


FIGURE 14 BOUCLE D'HYSTÉRÉSIS D'UN MATÉRIAU MAGNÉTIQUE

("Hysteresis Loop," n.d.)

2.4.2 HYPERTHERMIE MAGNÉTIQUE

L'hyperthermie magnétique est le phénomène par lequel des NPs magnétiques transforment de l'énergie électromagnétique provenant d'un champ externe haute fréquence en chaleur. Les propriétés collectives et individuelles des NPs influencent fortement l'amplitude de ce dégagement de chaleur. Ce dégagement de chaleur peut être utilisé comme source d'énergie. En outre, la morphologie la taille et la nature des NPs modifie les propriétés de chauffage d'un matériau. À l'heure actuelle, ces propriétés de chauffe suscitent un intérêt particulier dans la lutte contre le cancer (Connord, 2015).

La grande majorité des matériaux magnétiques ont des cycles d'hystérésis lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique alternatif. L'aire à l'intérieur de la boucle d'hystérésis représente le travail irréversible

¹ n.d.= auteur non déterminé

de changement de direction des spins, dissipés sous forme de chaleur. Cette source d'énergie est couramment appelée «Specific Absorption Rate» (SAR) et est exprimée en watts par gramme de NPs. Pour un matériau donné :

$$SAR = A * f \quad \text{Éq.3}$$

où A est l'aire de la boucle d'hystérésis (J/g) et f est la fréquence du champ magnétique alternatif (Hz).

Un matériau magnétique est caractérisé par l'existence de zones ayant des moments magnétiques locaux, appelés domaines de Weiss (Figure 15). La somme des moments magnétiques dans une direction donne l'aimantation totale du matériau. La taille des NPs influence leur domaine de Weiss. Les particules assez petites formées d'un seul domaine sont dites mono domaine. Les plus grosses particules sont quant à elles formées d'une multitude de domaines afin que l'énergie magnétostatique soit minimisée. Aux tailles intermédiaires, une structure magnétique semblable à un vortex est présente. Une bonne approximation pour déterminer à partir de quelle taille une NP magnétique n'est plus mono domaine est lorsque sa taille est supérieure à la dimension d'un mur séparant deux domaines (Figure 16), soit typiquement d'environ 10nm, bien que beaucoup d'autres facteurs entrent en ligne de compte. La structure des domaines a une très grande influence sur la boucle d'hystérésis des NPs magnétiques et par conséquent, une influence sur les propriétés hyperthermiques (Connord, 2015).

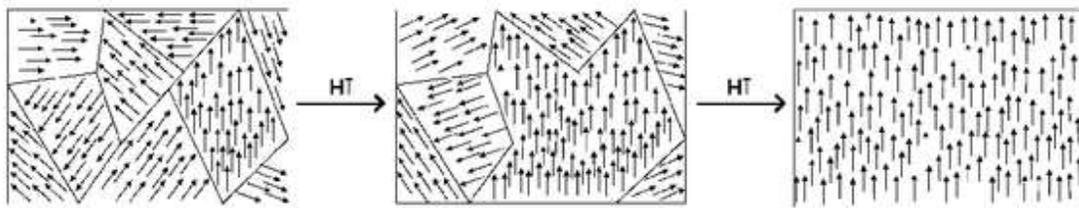


FIGURE 15 DOMAINES DE WEISS

(“Dominio di Weiss - Wikipedia,” n.d.)

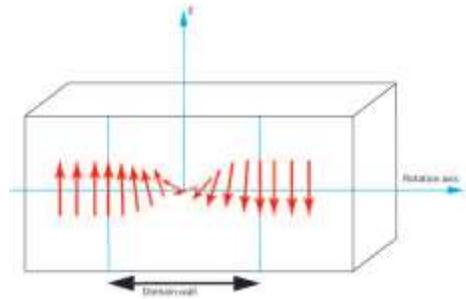


FIGURE 16 CHANGEMENTS D'ALIGNEMENT DE SPINS À LA PAROI D'UN DOMAINE

(University of Cambridge, n.d.)

Il y a trois mécanismes de base impliqués dans l'inversement de la magnétisation de NPs magnétiques mono domaines (Deatsch & Evans, 2014). Tout d'abord, le premier mécanisme d'inversement est due au mouvement Brownien. Dans beaucoup d'applications hyperthermiques, les NPs sont dans un fluide (par exemple le sang) dans lequel elles sont libres de bouger et de tourner aléatoirement. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué les mouvements et la rotation s'alignent positivement avec l'aimantation. Le temps caractéristique nécessaire τ_B (s) à la particule pour s'aligner à un champ est

$$\tau_B = \frac{3\eta V}{k_B T} \quad \text{Éq.4}$$

où η est la viscosité du solvant (mPa*s), V le volume du grain (cm^3) k_B est la constante de Boltzmann (J/K) et T la température (K). Si un champ magnétique alternatif est appliqué au ferrofluide, le délai entre l'inversion du champ magnétique et l'inversion de la magnétisation donne naissance à l'hystérésis. Ensuite, le second mécanisme d'inversion de l'aimantation de NPs magnétiques est par activation thermique. La magnétisation de petites NPs peut changer d'orientation de façon spontanée grâce à l'énergie thermique, on dit de ces particules qu'elles sont superparamagnétiques. La magnétisation oscille entre deux positions d'équilibre. Ce temps d'oscillation caractéristique est donné par le temps de relaxation de Néel (s):

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad \text{Éq.5}$$

où τ_0 est un temps d'essai entre 10^{-9} et 10^{-10} secondes, K est l'anisotropie magnétique du grain (J/cm^3) et V son volume (cm^3). k_B est la constante de Boltzmann (J/K) et T la température (K). Finalement, le troisième mécanisme d'inversion de la magnétisation est par la suppression de la barrière anisotropique par un champ magnétique. Ce phénomène aussi connu sous le nom d'inversion de la magnétisation selon le modèle de Stoner-Wohlfarth, se produit lorsque le champ appliqué est assez fort pour surpasser la barrière énergétique entre les deux positions d'équilibre. De façon générale, l'inversion de magnétisation

est une combinaison des trois mécanismes décrits. Tout dépendamment de l'environnement et de la nature des NPs un mécanisme différent est prédominant. Puisque c'est phénomène très complexe aucune expression analytique ne permet de prédire le comportement exact (Deatsch & Evans, 2014).

2.5 CATALYSE

Au sens général, la catalyse est un événement qui accélère un processus sans toutefois altérer la nature des produits. En sciences, le terme catalyseur est employé pour faire référence à un matériau ou un produit qui diminue la différence d'énergie libre de Gibbs de l'état de transition dans une réaction chimique. Le catalyseur agit en deux temps: il produit son effet catalytique et ensuite il se régénère. De cette façon, une seule unité de catalyseur peut servir pour accélérer des milliers de fois la réaction. La vitesse d'une réaction est déterminée par plusieurs facteurs tels que la concentration des réactifs, la pression, la température et le solvant. Pour une équation générale : $aA + bB \rightarrow cC + dD$ on écrit la vitesse de la réaction :

$$\frac{dC}{dt} = k(T) * [A]^a * [B]^b \quad \text{Éq.6}$$

où k est la constante de vitesse, a et b sont les ordres partiels de la réaction. La dépendance de la vitesse avec la température et l'énergie d'activation (Ea) est mise en évidence dans l'équation d'Arrhenius (Éq. 7).

$$k(T) = A * e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad \text{Éq.7}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin et A une constante de réaction expérimentale. Une réaction chimique se produit lorsqu'il y a une collision efficace entre deux molécules. Une collision est dite efficace lorsque les deux molécules entrant en collision ont une énergie suffisante pour réagir chimiquement ensemble. L'augmentation de la température du milieu induit une hausse de la population de molécules ayant l'énergie minimale, et donc une hausse de la probabilité qu'une collision soit efficace (modèle de distribution de Maxwell-Boltzmann).

2.5.1 CATALYSE HÉTÉROGÈNE

Il est important de comprendre les principes fondamentaux de la catalyse hétérogène. Cela permet de connaître les facteurs limitants d'une réaction. La nature des catalyseurs ainsi que leurs applications sont très variées. Il est cependant possible de diviser les réactions de catalyses en deux classes. Pour les

réactions catalytiques homogènes, le catalyseur et le réactif sont tous deux dans la même phase fluide. Pour ce qui est des réactions catalytiques hétérogènes, le catalyseur est en phase solide et les réactifs en phase fluide. Comme les réactions se produisent à l'interface fluide/solide, un catalyseur ayant un rendement élevé doit avoir un ratio atome de surface sur atome de cœur élevé (plus d'atomes sont candidats à être des sites actifs). Un modèle thermodynamique, appelé Terrace Ledge Kink (TLK) fait la discrimination des atomes par rapport à leur liaison avec leur voisinage. Les atomes de «terrace», ayant un niveau de coordination plus élevé réagiront plus difficilement que des atomes moins coordonnés, tels que les atomes sur les bords et les atomes sur les coins. Le catalyseur peut être utilisé dans un réacteur avec un écoulement en continu (CSTR, PFR, PBR) puisque le catalyseur et les réactifs n'ont pas besoin d'être séparés. Il a aussi l'avantage d'être beaucoup plus résistant aux conditions extrêmes d'opération telles que des atmosphères hautement réductrices ou oxydantes et des températures élevées.

2.5.1.1 ÉTAPES DE CATALYSE HÉTÉROGÈNE

Une réaction de catalyse hétérogène typique peut se dérouler en plusieurs étapes, telles qu'illustrées à la Figure 17.

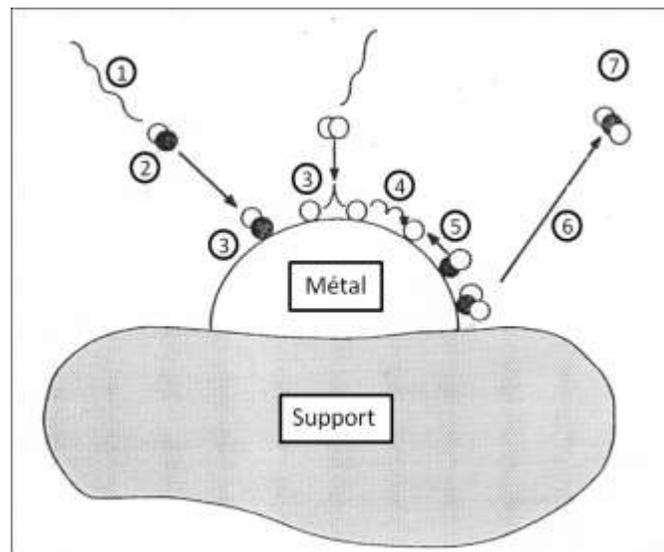


FIGURE 17 ÉTAPES DE LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE

(Bowker, 1998)

1. Diffusion des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur.
2. Diffusion des molécules à l'intérieur des pores
3. Adsorption du réactif à la surface (il peut y avoir adsorption-dissociation du réactif)
4. Diffusion des réactifs sur la surface
5. Réaction chimique
6. Désorption des produits
7. Diffusion externe

Lors de la troisième étape, un lien chimique fort est formé entre un atome de surface du catalyseur et le réactif. Ce type d'adsorption appelé chimisorption est caractérisé par un changement d'enthalpie supérieur à 80 kJ/mol (parfois jusqu'à 400 kJ/mol). Cela en fait une réaction très spécifique, puisque seulement certains réactifs ont la capacité de se lier à certains catalyseurs (Bischoff, 1966).

La diffusion se définit comme étant le transfert de masse dans un système fluide ou solide qui tend à homogénéiser la concentration des espèces. En d'autres mots, c'est un phénomène de transport activé thermiquement qui se traduit par la migration des espèces chimiques dans un milieu. Cependant, dans un système où la résistance au transfert de masse est significative tel qu'un milieu poreux, la mesure de l'énergie d'activation est faussée puisque la concentration réelle de réactif à la surface n'est pas la même que celle dans le flux. C'est pourquoi un facteur de correction doit être inclus dans l'évaluation de la performance du catalyseur. Dans la littérature beaucoup de publications sont erronées puisqu'elles ne tiennent pas en compte cette erreur. Il existe des tables qui permettent de bien estimer la concentration effective à la surface des catalyseurs de différentes géométries (Sherwood, 1965).

2.5.2 CATALYSE ASSISTÉE PAR INDUCTION MAGNÉTIQUE

Nous en sommes encore qu'aux débuts de la catalyse de réactions chimiques assistées par induction magnétique. En effet, le contrôle de synthèse chimique en flux continu utilisant des catalyseurs est un sujet de plus en plus actif en recherche académique et industrielle. Le principal avantage du chauffage par induction magnétique réside dans le fait que le chauffage est localisé aux cœurs métalliques ; contrairement au système de chauffage conventionnel où le réacteur entier doit être chauffé. Ainsi, la méthode de chauffage nécessite un apport énergétique moindre (Ceylan et al., 2008). En effet, les propriétés magnétiques de ces objets permettent d'élever quasiment instantanément la température de leurs surfaces ce qui est idéal d'un point de vue industriel tel que vu à la Figure 18. En plus de permettre une stabilité physique, le recouvrement de silice mésoporeuse autour des cœurs métalliques agirait comme isolant et aiderait à conserver la chaleur produite. Toutefois cette méthode comporte aussi quelques désavantages tels que la distribution de température non uniforme dans le lit catalytique. Comme mentionné plus tôt, les interférences magnétiques constructives et destructives issues de la bobine créeraient possiblement des points chauds dans le lit catalytique, sans toutefois rendre le procédé inutilisable (Hugounenq et al., 2012).

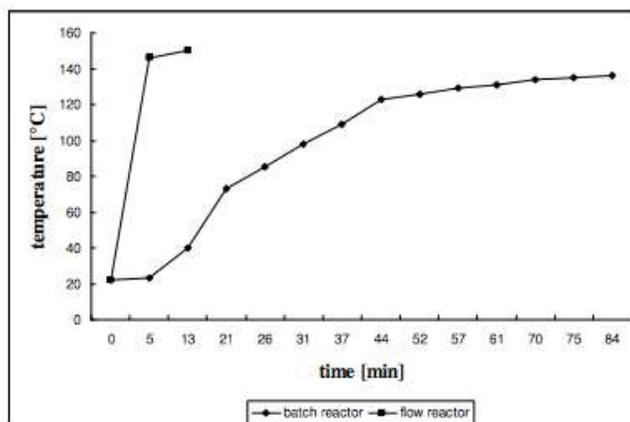


FIGURE 18 VITESSE DE CHAUFFAGE D'UN BAIN D'HUILE (BATCH REACTOR) VS CHAUFFAGE PAR INDUCTION MAGNÉTIQUE DE PARTICULES $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ À 25KHZ (FLOW REACTOR)

(Ceylan, Coutable, Wegner, & Kirschning, 2011)

À ce jour, les principaux travaux traitant de l'utilisation de nanoparticules synthétisées par voie chimique comme catalyseurs *via* l'induction magnétique ont été réalisés par l'équipe d'Andreas Kirschning. En effet, depuis la première publication en 2008 *Inductive Heating for Organic Synthesis by Using Functionalized Magnetic Nanoparticles Inside Microreactors* (Ceylan et al., 2008), ils ont publié plus de 15 articles à ce sujet. Dans cet article, ils utilisent des particules de magnétites/maghemites superparamagnétiques pour faire la catalyse assistée de plusieurs réactions organiques tels que la formation de thiazole par condensation, des réarrangements de Claisen, l'amination de Buchwald-Hartwig d'aryle de bromure, la métathèse d'enyne en dihydrofuranes pour ne nommer que ceux-là. Ces réactions sont toutes en phase liquide dans un PBR à lit fixe à l'intérieur d'une bobine. De plus, ils recouvrent leurs particules de silice afin d'enrailler les interactions interparticulaires diminuant le magnétisme. D'ailleurs, ils utilisent aussi la couche de silice comme matrice de greffage pour des particules de platine catalytiquement actives pour plusieurs réactions organiques. Bref, ce premier article leur a permis de prouver l'efficacité de cette méthode de chauffage. Un autre article important est *Inductive Heating with Magnetic Materials inside Flow Reactors* (Ceylan et al., 2011), puisque les paramètres expérimentaux sont mieux détaillés à la Figure 19. Bien qu'ils prétendent pouvoir atteindre des températures supérieures à 500°C (cette affirmation n'est soutenue par aucune référence) grâce à leur matériau superparamagnétique, ils n'ont pas encore fait de réaction en milieu gazeux.

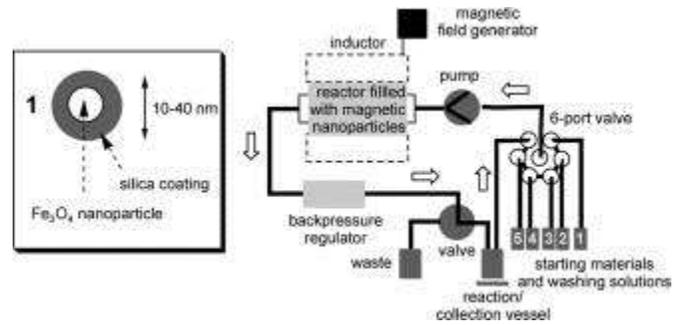


FIGURE 19 MONTAGE EXPÉRIMENTAL DU PBR CHAUFFÉ PAR INDUCTION MAGNÉTIQUE

(Ceylan et al., 2011)

CHAPITRE 3

3 MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre présente les voies de synthèse réalisées afin d'obtenir le matériau nanoarchitecturé ainsi que le banc d'essai proposé pour la réaction de catalyse assistée. La section 3.1 Microscopie électronique en transmission (MET) donne une très brève introduction à la microscopie électronique en transmission. La section 3.2 Expériences détaille les synthèses qui ont été faites et traite des conditions expérimentales de chaque étape de la synthèse. La section 3.3 détaille la réaction de réduction du 4-Nitrophénol par le NaBH_4 , qui sera utilisé pour témoigner de l'efficacité du catalyseur. L'objectif de ce chapitre est de décrire les éléments ayant servi à la synthèse d'un catalyseur magnétique et la méthodologie pour évaluer son efficacité pour la catalyse du 4-nitrophénol.

3.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

La microscopie électronique à transmission est un outil très puissant dans l'étude des matériaux. Contrairement à la microscopie optique dont la résolution est limitée par la longue d'onde du faisceau incident, la microscopie électronique utilise un faisceau d'électrons de haute énergie. Ce faisceau traverse un échantillon mince et permet d'observer la matière à des résolutions subnanométriques (Schéma 2). En plus d'obtenir une image grâce au faisceau transmis, de nombreuses interactions électrons/atomes permettent d'obtenir des informations supplémentaires, telles que la structure cristalline (Diffraction des Rayons X (DRX)) et même la nature de certains atomes (Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)).

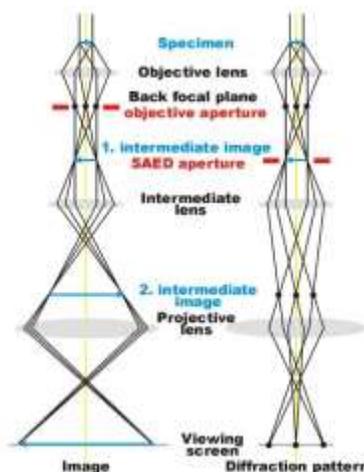


SCHÉMA 2 CHEMIN DES RAYONS D'UN MICROSCOPE EN TRANSMISSION ÉLECTRONIQUE

(“electron microscopy home,” n.d.)

La préparation d'échantillon est un aspect très important d'une analyse MET. Il doit être suffisamment mince pour que le faisceau d'électrons le traverse. Dans notre cas, la préparation consiste principalement à mettre les nanopoudres en suspension. Pour les matériaux non poudreux, la préparation de l'échantillon peut rapidement devenir complexe. Le TEM est la principale méthode de caractérisation employée pour ce projet.

3.2 EXPÉRIENCES

Le principal objectif du projet est de reproduire le matériau de l'article de Ge (Ge et al., 2008b). Après la présentation du protocole, ses avantages et ses inconvénients seront discutés et des solutions alternatives issues de la littérature seront comparées. Les protocoles ont été explicités dans les sections qui suivent pour bien décrire comment les manipulations ont été reproduites en laboratoire

3.2.1 PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DE $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-AU-SiO}_2$ (MÉSOPOREUX) PAR JIANPING GE

Produit A : Fe_3O_4

Le protocole pour la synthèse de particule de ferrite par hydrolyse haute température apparaît dans une publication antérieure (Ge et al., 2007) à celle de la synthèse de la structure complète (Ge et al., 2008). Le protocole apparaissant dans cette publication est incomplet, plusieurs paramètres expérimentaux ont donc dû être déterminés au cours des expériences effectuées en laboratoire.

Une solution stock de NaOH/DEG est préparée en dissolvant du NaOH (50mmol) dans du DEG (20mL). Cette solution est bullée à l'azote afin de dégazer tout oxygène présent. Ensuite sous atmosphère inerte, cette solution est chauffée à 120°C pendant 1h afin de dissoudre tout le NaOH et conservée à 70°C. Dans un montage en parallèle, on dissout du PAA (8mmol) et du FeCl_3 (0,8mmol) dans du DEG (34mL) dégazé. La solution est chauffée à 220°C et agitée pendant 30min sous atmosphère inerte. La solution initialement de couleur orange devient alors jaune pâle. Ensuite, 3,5mL de la solution stock NaOH/DEG est injecté le plus rapidement possible dans la solution à 220 °C. La solution NaOH/DEG est extrêmement visqueuse et il n'est pas possible de la rentrer dans une seringue. Pour faire l'addition, il faut ouvrir le tricol, pipeter 3,5mL dans un cylindre gradué. Ensuite, fermer le robinet de l'ampoule à addition (qui fait office de sas) du montage de droite de la Figure 20, enlever le septum et ajouter les 3,5mL de NaOH/DEG, refermer le septum en mettant une sortie pour le gaz, purger l'oxygène de l'ampoule à addition et finalement ouvrir le robinet de l'ampoule à addition. Suite à l'addition, la température chute à 210°C instantanément. Environ 2 minutes après l'ajout, un changement de couleur est observable, la solution commence

tranquillement à devenir noire et un peu turbide et c'est un indicateur de la formation de la magnétite. La solution est chauffée pendant 1h, pour ensuite être refroidie et lavée à plusieurs reprises avec de l'eau et de l'éthanol. La taille des clusters de magnétites est contrôlée par la quantité de NaOH/DEG ajoutée tel qu'indiqué dans le Tableau 4 Taille des particules de magnétites en fonction de la quantité de base

TABLEAU 4 TAILLE DES PARTICULES DE MAGNÉTITES EN FONCTION DE LA QUANTITÉ DE BASE

NaOH/DEG (mL)	Taille (nm)
3,2	31
3,3	53
3,4	71
3,5	93
3,6	141
3,7	174

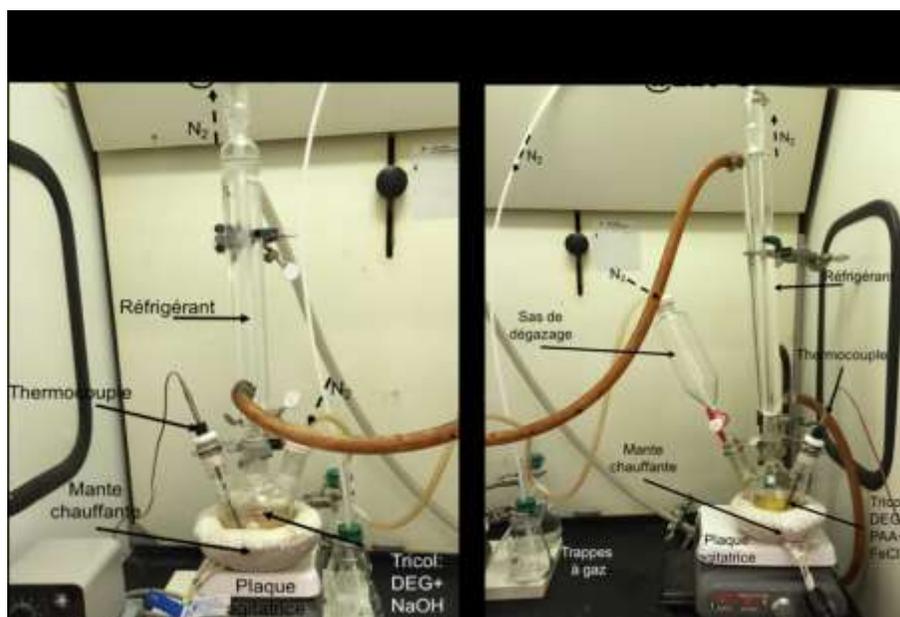


FIGURE 20 MONTAGES POUR LA SYNTHÈSE SOLVOTHERMIQUE DE GE

Produit B : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ et Produit C : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

Le protocole de recouvrement de silice dans la publication (Ge et al., 2008) n'explique pas les conditions de réactions. Seulement les volumes de réactifs sont mentionnés et dans ce type de réaction la cinétique est très importante. La vitesse d'addition d'un des réactifs a donc été déterminée à partir de manipulations semblables effectuées par le passé.

Pour le produit C, il faut disperser 25mg de Fe_3O_4 (**A**) dans 3mL d'eau, mélanger les NPs dans 20mL d'éthanol et 1mL d'ammoniaque sous une agitation magnétique vigoureuse, ajouter 0,1mL de TEOS chaque 20minutes jusqu'à atteindre 0,5mL et laver à l'éthanol la solution. Ensuite, une centrifugation de **B** est effectuée. Puis la poudre est dispersée dans 20mL d'isopropanol et 50 μL d'APTS sont ajoutés. Après, il faut chauffer à reflux à 80°C pendant 2h et laisser refroidir à température pièce. Enfin, il faut faire deux lavages à l'isopropanol et redisperser le produit C dans 3mL d'eau.

Produit D : Or colloïdal

Dans la synthèse de Jianping Ge, le protocole de la synthèse d'or colloïdale est référé vers la publication originale de Turkevitch. Le protocole de cette publication est très clairement explicité et aucun changement n'a été apporté.

Pour le produit D il faut tout d'abord, préparer 95mL d'une solution aqueuse de HAuCl_4 (0,0187g, $4,75 \cdot 10^{-4}$ mol), chauffer cette solution à reflux sous agitation mécanique dans un tricol. En parallèle, il faut préparer 5mL d'une solution aqueuse de citrate de sodium (1% w/w) et ajouter la solution de citrate chaude (environ 70°C) à la solution d'or rapidement (Schéma 3). Environ 30 secondes après l'ajout du citrate, la solution passe d'un jaune pâle à une solution noire pour ensuite devenir mauve. La solution reste mauve pendant encore environ 10 minutes et elle devient couleur rubis par la suite. À ce moment il faut refroidir la solution rapidement.

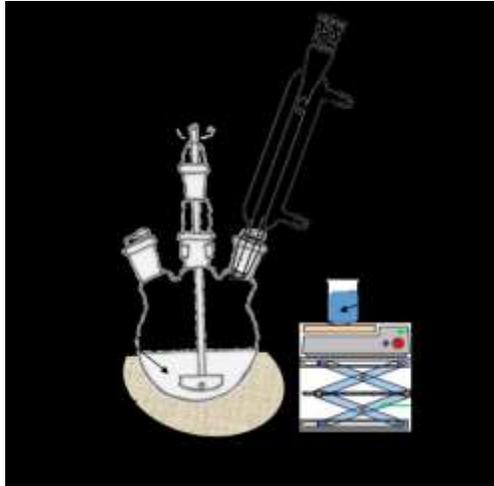


SCHÉMA 3 MONTAGE SYNTHÈSE OR COLLOÏDAL

Produit E : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$

Le greffage de l'or à la surface de la silice traitée est effectué tel qu'indiqué dans le protocole.

Pour l'obtention du produit **E**, on doit mélanger 1mL de la solution **C** dans les 100mL de la solution d'or colloïdal (**D**) et laisser le produit dans le sonicateur pendant 5 min. Ensuite, séparer l'or colloïdal de **E** par centrifugation, aimantation et encore centrifugation. Enfin, redisperser la poudre dans 40mL d'eau.

Produit F : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au-SiO}_2$

Le protocole de recouvrement n'est pas bien explicité dans la publication de Ge. Ainsi, les conditions expérimentales déterminées lors du premier recouvrement ont été reproduites.

Le produit **F** est obtenu en prenant 40mL de la solution $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ (**E**) et en le mélangeant avec 25mL d'une solution de PVP (MW= 55000 g/mol, 0,02g/mL) par sonication pendant 5min. Ensuite, centrifuger pour enlever le polymère qui ne s'est pas collé et mettre les NPs dans un tricol avec 100mL, 12,5mL et 5mL de NH_4OH . Puis ajouter 0,2 mL de TEOS chaque 20min jusqu'à un total de 0,6mL. Enfin le produit obtenu doit être lavé à l'éthanol et redispersé dans 20mL d'eau. (Y. Deng et al., 2010)

Produit G : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au-SiO}_2(\text{mésoporeux})$

La gravure de la seconde couche de silice est effectuée tel qu'indiquée dans le protocole (Ge et al., 2008b).

Pour le produit **G**, il faut dissoudre 1g de PVP dans 20mL de la solution **F**, chauffer à reflux à 100°C pendant 3h, laisser refroidir à température pièce, injecter dans le milieu 5mL d'une solution de NaOH concentré à 0,16g/mL, puis laisser sous agitation mécanique pendant 65minutes. Ensuite, laver le produit **G** plusieurs fois à l'eau et finalement disperser les particules dans 25mL d'eau.

3.3.1 SYNTHÈSE Fe_3O_4

Le défi principal de cette synthèse est de faire des particules d'une taille supérieure à 100nm. Après avoir tenté de reproduire à plusieurs reprises sans succès la synthèse de Jianping Ge décrite plus tôt, c'est finalement la synthèse de (H. Deng et al., 2005) qui a fonctionné, décrite plus bas. Jianping Ge fait une hydrolyse haute température avec une source unique de fer. Il est primordial de dégazer les solutions et d'être en atmosphère inerte puisque la température d'auto-inflammation du solvant, le diéthylène glycol, est de 227°C et la réaction se déroule à 220°C. C'est d'ailleurs ce qui rend ce protocole très difficile d'exécution. Par ailleurs, le protocole de Deng est plus simple puisqu'il suffit de tout mélanger dans un autoclave et de chauffer à 200°C pendant 8h.

Produit **A** : Fe_3O_4

La synthèse de la ferrite par réduction solvothermique a été effectuée sans modification au protocole publié par H. Deng.

Dans un ballon de 500mL, dissoudre du $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (6,75g, 25mmol) dans de l'éthylène glycol (200mL). Soniquer et agiter jusqu'à l'obtention d'une solution claire. Ajouter ensuite du NaOAc (17,5g) ainsi que du PEG(5g). Bien dissoudre en agitant et en soniquant avant l'ajout de chacun des composés. Mettre le ballon sous agitation mécanique pendant 30 min. Transférer les réactifs dans un autoclave de 500mL munis d'un liner de téflon. Chauffer l'autoclave à 200 °C pendant 8h sous agitation mécanique (175rpm). Refroidir à température pièce. Faire plusieurs lavages à l'éthanol de la poudre noire obtenue et ensuite la mettre au four à 60°C pendant 6h (H. Deng et al., 2005).

3.2.2 RECOUVREMENT DE SILICE

Le recouvrement de particules de magnétites par une couche de silice se fait par une méthode de Stöber modifiée, soit l'hydrolyse d'un précurseur de silice par sol-gel. Le protocole s'appuie sur des résultats non publiés du groupe de recherche ayant eu recours à une méthode de Stöber modifiée à partir de (Zhao, Gu, Zhang, Chen, & Shi, 2005) décrite un précédent projet qui consistait à recouvrir des NPs de $NiFe_2O_4$

produites par plasma d'une couche de silice mésoporeuse. Cette méthode alternative permet d'obtenir une silice mésoporeuse par calcination plutôt que par gravure chimique.

Produit B : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Le recouvrement de la ferrite par une couche de silice mésoporeuse s'est fait par une méthode développée dans un ancien projet basé sur une voie de Stöber modifiée suivis d'une calcination.

Peser 0,050g de Fe_3O_4 et faire deux nettoyages consécutifs des particules avec 25mL de HCl 0,1M dans le sonicateur pour 10min. Ensuite, faire deux lavages à l'eau. Entre chaque lavage, séparer les NPs avec un aimant. Mélanger dans un tricol de 500mL, 90mL d'éthanol, 60mL d'eau et 1mL de NH_4OH . Dans cette même solution, ajouter 0,15g de CTAB ainsi que les particules de Fe_3O_4 et soniquer pendant 15 min. Suite à cela, agiter la solution mécaniquement pour 30min. Ensuite, ajouter goutte à goutte 0,3g de TEOS. Laisser la solution sous agitation mécanique pour 2h à température pièce. Une fois, la réaction terminée, isoler le produit obtenu avec un aimant. Faire plusieurs lavages à l'eau.

3.2.3 GREFFAGE DE NANOPARTICULES D'OR (AUNPs)

La voie de synthèse de Jianping Ge se fait *via* le greffage post-synthétique d'or colloïdal obtenu par la réduction d'acide chloraurique par le citrate. La synthèse d'AuNPs de 10nm par réduction de citrate fut étudiée par Turkevich en 1951 (Turkevich et al., 1951). C'est une synthèse très facile d'exécution, qui produit de NPs monodisperses et stable. L'autre voie de synthèse la plus intéressante est la croissance *in situ* de particules d'or directement sur à la surface de la silice fonctionnalisée post-synthétiquement. L'intérêt principal de cette méthode est de faire une croissance d'AuNPs à l'intérieur des pores de la silice dans le but ultime de réduire le frittage en conditions de catalyse.

Produit E : $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$

La méthode de greffage par réduction et croissance *in situ* de nanoparticules d'or à la surface de la silice est reproduite sans modifications, tel que décrit dans la publication (Daniel & Astruc, n.d.). Le seul changement est le substrat de départ.

Préparer une solution d' HAuCl_4 ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/L) de 100mL. Ajouter 50mg de produit D, recouvrir de papier d'aluminium afin de protéger de la lumière et laisser à 4°C pendant 96h.

3.3 CATALYSE DE LA RÉDUCTION DU 4-NITROPHÉNOL PAR DU NaBH_4

La réaction de réduction du 4-nitrophénol par le NaBH_4 est couramment utilisée afin de déterminer l'efficacité d'un catalyseur. La réaction apparaît à la Figure 21. C'est une réaction de pseudo ordre 1, la vitesse de la réaction dépend seulement de la quantité de 4-NP. En absence de catalyseur, la réaction ne se produira pas sur la période de temps étudiée même avec un excès de NaBH_4 333 :1 en milieu aqueux et à température pièce. Le 4-NP émet à 400nm, sa disparition est donc observable par la diminution de l'absorbance (Figure 21).

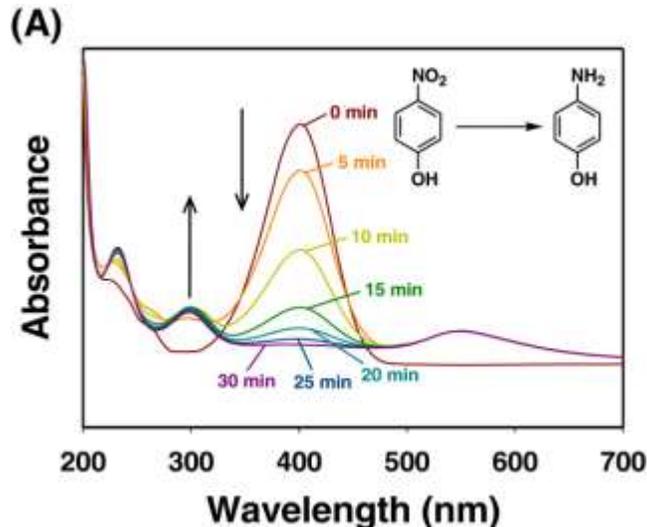


FIGURE 21 SUIVIS DE LA RÉDUCTION DU 4-NP PAR UV-VIS

(Choi et al., 2014; Ha et al., 2013)

Réduction du 4-NP sans catalyseur (témoin) (Ge et al., 2008b) :

Mélanger 1,5mL d'une solution aqueuse de 4-NP (0,01M) avec 1mL d'eau. Ajouter ensuite 0,3mL d'une solution de NaBH_4 (0,5M) sous agitation magnétique. La solution passe de jaune pâle à jaune fluorescent. Prendre 20 μl et diluer 75 fois afin de mesurer l'absorption à 400nm par UV-VIS. Répéter à toutes les 3min pendant 15min.

Réduction du 4-NP catalysée (Ge et al., 2008b) :

Mélanger 1,5mL d'une solution aqueuse de 4-NP (0,01M) avec 0,3mL d'une solution de NaBH_4 (0,5M) sous agitation magnétique. Ajouter 1mL d'une solution aqueuse de catalyseur (0,1 wt%). Prendre 20 μl et diluer 75 fois afin de mesurer l'absorption à 400nm par UV-VIS. Répéter à toutes les 3min pendant 15min.

CHAPITRE 4

4. ANALYSE DES RÉSULTATS

Ce chapitre est dédié à la description et l'analyse de toutes les expériences effectuées afin de synthétiser un matériau ayant une structure précise soit : un cœur de magnétite recouvert d'une couche mince et dense de silice sur laquelle sont greffées des nanoparticules d'or, elles-mêmes protégées par une seconde couche de silice mésoporeuse. Dans la littérature une telle synthèse a déjà été publiée par Jianping Ge, les prochaines sections sont consacrées à tenter de reproduire et expliquer les résultats publiés ainsi que de proposer des alternatives. Tout d'abord la section 4.1 porte sur la synthèse du Fe_3O_4 , deux voies de synthèse sont présentées soit par hydrolyse haute température et par réduction solvothermique publiée respectivement par Jianping Ge et Hong Deng. La section 4.2 se concentre sur le recouvrement de silice dense sur une particule magnétique par différentes méthodes de Stöber modifiée. La section 4.3 présente le greffage de l'or sur de la silice modifiée à partir d'une solution d'or colloïdal ainsi qu'une croissance de nanoparticules d'or à même la silice modifiée. En plus de comparer la taille des AuNPs et la reproductibilité des deux méthodes, il est déterminé si la méthode *in situ* permet un greffage plus efficace à l'intérieur des pores. La section 4.4 traite du recouvrement final de silice mésoporeuse : la méthode de gravure chimique est comparée à la méthode par calcination. La majorité de la caractérisation se fait par MET, afin de faciliter la compréhension, le Schéma 4 identifie chacune des structures étudiées.

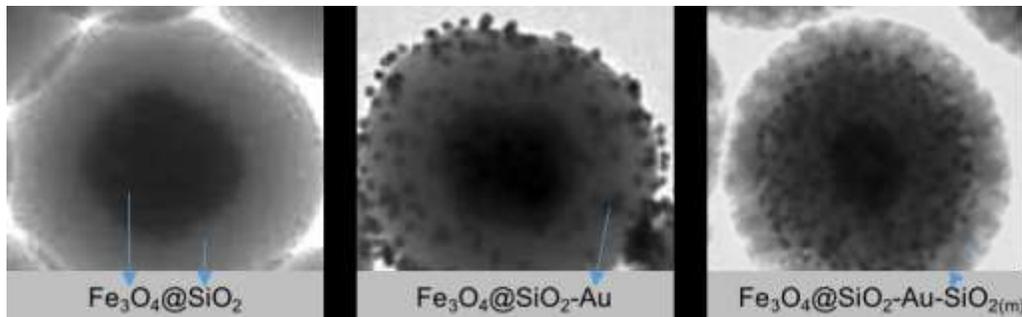


SCHÉMA 4 IDENTIFICATIONS DES STRUCTURES PAR MET

adapté de (GE ET AL., 2008B)

4.1 SYNTHÈSE Fe_3O_4

4.1.1 SYNTHÈSE DE Fe_3O_4 PAR HYDROLYSE HAUTE TEMPÉRATURE PAR JIANPING GE

En raison de la complexité des manipulations, toutes les tentatives de reproduction de la synthèse de Fe_3O_4 200nm se sont avérées infructueuses. Tout d'abord, nous n'avons pas la bonne masse moléculaire (Mw) de poly(acide) acrylique (PAA) (450kg/mol vs 4,5kg/mol), ayant pour rôle de stabiliser les particules de magnétites formées. En plus d'être un polymère à pouvoir de gélification élevée, il n'est pas possible de calculer d'équivalent molaire ou massique. La quantité de PAA a donc été déterminée en fonction de la plus grande quantité soluble sans gélifier complètement le milieu.

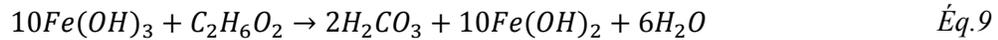
TABLEAU 5 RÉSUMÉ DES EXPÉRIENCES DE SYNTHÈSE DE Fe_3O_4 EN COMPARAISON AVEC CELLE DE J. GE

Réaction	Tensio-actif			Sol. NaOH/DEG		Résultat
	Nature	MW (g/mol)	Conc. (g/mL)	Ratio (mL:mL)	Ajout	
J. Ge	PAA	1800	0,42	0,1	70°C/ N.I.	Fe_3O_4 200nm
(1)	PAA	450 000	0,06	0,1	70°C/ sas	Milieu complètement gélifié
(2)	sel de PAA	4500	0,06	0,1	70°C/ sas	Trop acide
(3)	PAA	450 000	0,05	Beaucoup	120°C/ seringue	Trop acide
(4)	CMC	N.I.	0,125	0,11	120°C/ seringue	Trop de CMC, pas soluble
(5)	CMC	N.I.	0,0075	0,11	120°C/ seringue	Particules trop stabilisées dans solvant
(6)	-	-	-	0,11	120°C/ seringue	

N.I.= Non Indiqué

Le Tableau 5 est un résumé des expériences les plus importantes ayant été réalisées. La synthèse réalisée par Jianping Ge, apparaît dans le tableau à la première ligne à titre comparatif. Dans la synthèse (1), en plus d'avoir un produit ayant une Mw trop élevée dont la quantité ajoutée est quasi-aléatoire, l'addition de la solution NaOH/DEG dans la solution contenant le précurseur de fer est très lente (environ 3.5 mL sur une période de 5min) en raison de la viscosité très élevée de la solution. La vitesse d'addition de la base influence la normalement dispersibilité des particules formées. Aucun changement de couleur lors de l'ajout de la base n'a été observé lors de cette expérience. En ce qui attrait la synthèse (2) le PAA a été remplacé par son sel, le polyacrylate de sodium, ayant une masse moléculaire se rapprochant beaucoup plus de celle du PAA dans la publication. Aucun changement de couleur n'a été observé pour les réactions faites avec le polyacrylate de sodium. Il est fort probable qu'en l'absence des groupements acides pour

stabiliser les particules de Fe_3O_4 , la formation de ces dernières soit momentanément suivie de leurs dissolutions. De plus, le polyacrylique de sodium est un super absorbant, il est possible qu'il absorbe l'eau dégagée par la réduction du fer par le NaOH, empêchant de ce fait l'Éq.9 d'atteindre l'équilibre. Cet équilibre permet la formation stœchiométrique du Fe^{3+} et du Fe^{2+} . Le mécanisme est décrit dans les équations 8,9 et 10



Lors de la synthèse (3), effectuée à plus petite échelle et sous argon, la solution NaOH/DEG a été ajoutée à 120°C plutôt qu'à 70°C de façon à diminuer la viscosité de la solution et ainsi faire une addition plus rapide. Puisque trente minutes après l'ajout de la base la solution était toujours jaune pâle, des ajouts de base subséquents ont été faits par petits incréments jusqu'à épuisement des stocks. Malgré cela, aucun changement de couleur n'a été observé. Il est possible qu'en raison de l'acidité du PAA, l'ajout de la base ne soit pas suffisant pour obtenir un pH assez élevé pour la formation de Fe_3O_4 (qui requiert un pH minimal de 8). C'est pourquoi la synthèse (4) est reproduite dans les mêmes conditions, mais en remplaçant le PAA avec le polymère CMC (Carboxymethyl Cellulose sodium salt). Le CMC a été choisi puisqu'il contient des groupements carboxylate tout comme le PAA (mais pas la même quantité) et c'est ce groupement qui améliore la dispersion du Fe_3O_4 . La solution devient noire avant l'ajout de la base. Habituellement la coloration noire provient de la formation de particules de magnétites, mais dans ce cas, ce changement de couleur est dû à la CMC qui a brûlé puisqu'elle n'est pas très soluble dans le solvant. La synthèse (5) est donc une reprise des conditions de la synthèse (4), mais avec une quantité de CMC plus petite. La solution tourne noire. Toutefois, à la fin il est impossible de séparer magnétiquement les NPs produites du solvant, il semblerait que la suspension colloïdale soit trop stable. Finalement en (6), une synthèse est effectuée dans les mêmes conditions, mais sans l'ajout d'un tensio-actif. La séparation des NPs est encore très difficile, l'aimantation seule n'est pas suffisante. Plusieurs lavages à l'acétone et à l'éthanol sont faits. C'est finalement après deux semaines de décantation que les particules ont pu être enfin séparées du solvant.

4.1.2 SYNTHÈSE DE Fe_3O_4 PAR RÉDUCTION SOLVOTHERMIQUE PAR HONG DENG

Cette synthèse a été réalisée à quatre reprises avec des conditions de réactions légèrement différentes, puisque le protocole dans l'article ne spécifiait pas certaines conditions de réaction. Le Tableau 6 décrit toutes les conditions de réaction. Pour toutes les réactions, les réactifs étaient les mêmes que dans la publication. La réaction (1) a été produite dans un petit autoclave de 50mL sous atmosphère d'argon. La réaction s'était déroulée pendant 8h sous agitation magnétique à 200°C (la montée en température était d'une durée de 1h). Le produit obtenu était noir et magnétique. Toutefois comme on le voit à la Figure 22 a) les particules obtenues avaient une taille d'environ 20nm. La synthèse (2) a été faite dans un autoclave trop grand pour la manche de téflon utilisée, ainsi un coussin d'air isolait le milieu réactionnel de la chaleur. Chauffer l'intérieur de la manche de téflon avait donc pris 8h. De plus, l'arrangement des thermocouples à l'intérieur de la manche trop petite rendait l'agitation impossible. Sans surprise, les nanoparticules obtenues étaient très polydisperses comme il est possible de la voir à la Figure 22 b). La synthèse (3) servait à déterminer s'il était nécessaire d'être sous-pression. Le produit de cette réaction en c) ressemblait fortement aux produits obtenus en a) avec des conditions semblables. La réaction (4) s'était déroulée dans un autoclave adapté à la grosseur de la manche de téflon. Le temps nécessaire pour chauffer l'intérieur est inconnu puisqu'il n'y avait pas de sonde de température interne. La synthèse avait produit des NPs de Fe_3O_4 de 150 ± 30 nm avec une distribution de taille assez étroite tel qu'on peut voir à la Figure 22 d).

TABLEAU 6 RÉSUMÉ DES EXPÉRIENCES POUR LA SYNTHÈSE DE Fe_3O_4 SUIVANT LA MÉTHODE DE H. DENG

Réaction #	Contenant	Atmosphère	Temps de rxn. (h)	Volume (mL)	Agitation	Figure 22	Résultats
H. Deng	Autoclave	N.I	8-72	40	N.I	f)	Fe_3O_4 150nm
(1)	Autoclave	Flux continu Ar	8	30	non	a)	Fe_3O_4 ~20nm
(2)	Autoclave	Sous-pression N_2	16	200	non	b)	Fe_3O_4 200 ± 100 nm
(3)	Ballon	Flux continu N_2	8	40	oui	c)	Fe_3O_4 ~20nm
(4)	Autoclave	Sous-pression N_2	8	200	oui	d)-e)	Fe_3O_4 150 ± 30 nm

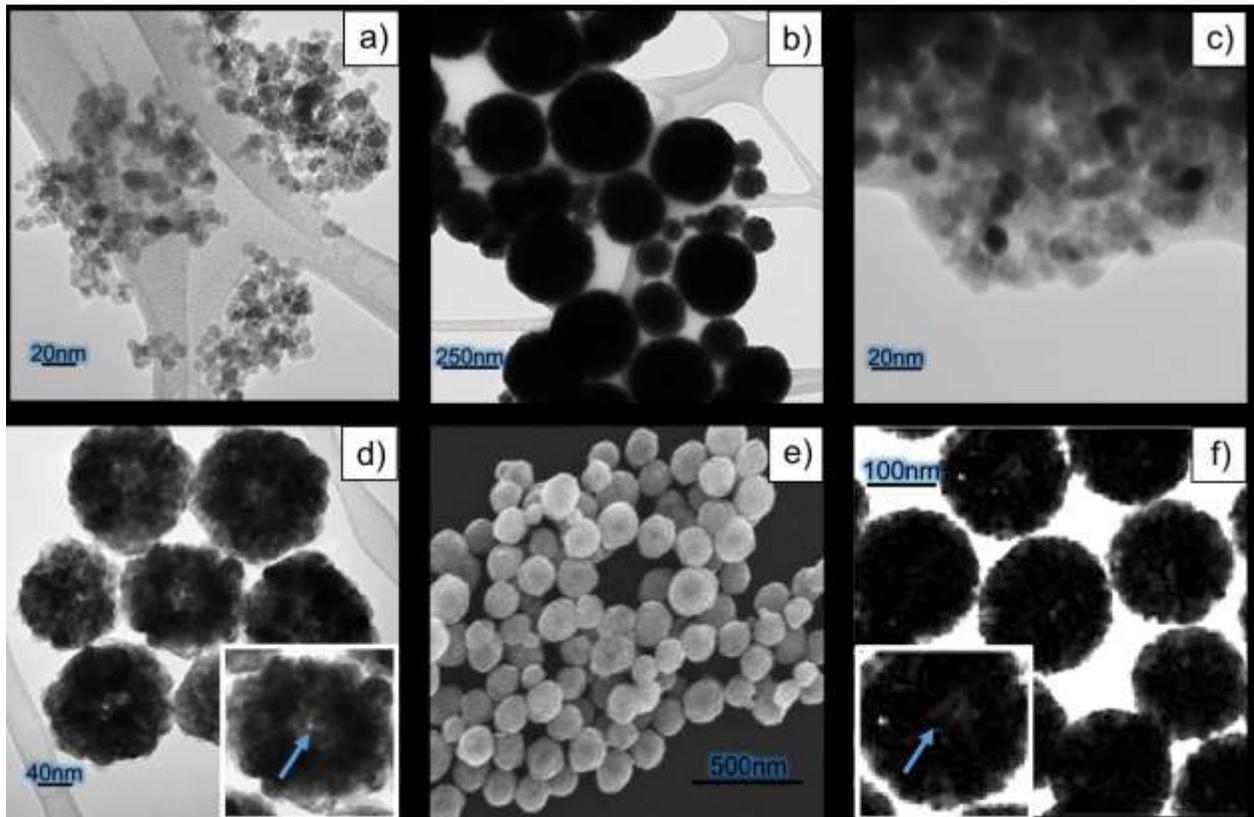


FIGURE 22 MICROGRAPHIES DES PARTICULES DE Fe_3O_4 OBTENUES PAR LA MÉTHODE SOLVOTHERMIQUE PUBLIÉE PAR H. DENG

a) Fe_3O_4 d'environ 20nm, **b)** Fe_3O_4 d'environ 200 ± 100 nm, **c)** Fe_3O_4 d'environ 20nm, **d)**- Micrographies TEM et **e)** SEM de NPs de Fe_3O_4 de 150 ± 30 nm, **f)** Fe_3O_4 de 150nm de (H. Deng et al., 2005)

Les nanoparticules obtenues en d) ont servi de cœurs magnétiques pour les étapes subséquentes. Ces résultats sont conséquents avec le principe de mûrissement d'Ostwald selon lequel les petites particules ont tendance à se dissoudre dans le milieu et précipiter à la surface des plus grosses particules de façon à diminuer l'énergie interfaciale. Ainsi, les grosses particules grossissent au détriment des plus petites *via* le transfert de masse par le solvant (Ostwald, 1897). La seule différence entre la synthèse c) produisant de petites particules de 5nm et la synthèse d) produisant des particules de 150 ± 30 nm est la pression. La pression en c) est de 0 bar gauge et celle en d) est de 35 bar gauge. La pression dans la publication de H. Deng n'est pas indiquée.

Par conséquent, il est possible de dire que la solubilité des particules dans le milieu est l'étape limitante du mûrissement d'Ostwald et que l'augmentation de la pression augmente la solubilité. De plus, on peut

voir sur l'agrandissement de la micrographie d) que les particules sont vides en leur centre, tel qu'indiqué par une flèche bleue. Les morphologies possibles concordant avec ces observations sont: des sphères en forme de beignes, des sphères percées ou encore des sphères vides. Des micrographies du même matériau obtenu par SEM en e) ont permis de confirmer que ce sont des sphères vides. Aucune référence à la morphologie creuse des particules n'a été rapportée dans l'article de H. Deng. Il est probable qu'ils n'aient pas remarqué cette morphologie en raison de la piètre qualité de leurs micrographies. L'image f), est un agrandissement d'une micrographie tirée de leur publication montrant une particule ayant un centre creux (indiqué par une flèche).

Bref, la synthèse de réduction haute température proposée par J. Ge n'a pas fonctionné en raison de la difficulté d'exécution des manipulations. Pour ce qui est de la synthèse solvothermique de H. Deng, il a été démontré que l'étape limitante est la solubilité des particules de magnétites dans le milieu, d'où l'importance d'être sous-pression. Cette synthèse a été reproduite avec succès et a mené à la production de nanoparticules de Fe_3O_4 sphériques vides d'une taille de $150\pm 30\text{nm}$.

4.2 RECOUVREMENT D'UNE PREMIÈRE COUCHE DE SILICE DENSE: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Le protocole publié dans l'article de J. Ge prévoit un enrobage individuel des particules par une méthode de Stöber modifiée, tel qu'illustré à la Figure 24 a). Bien que le protocole de recouvrement d'une première couche de silice ait été exécuté conformément à celui de la publication, les particules de magnétites sont recouvertes en amas comme en b). De surcroît, tel qu'il est montré à la Figure 24 b) ce ne sont pas toutes les particules de Fe_3O_4 qui sont recouvertes. Cela est probablement dû au fait que les particules de magnétites ont été fabriquées par des voies de synthèses différentes; soit par hydrolyse à haute température pour J. Ge et par voie solvothermique pour H. Deng. Afin d'éviter des agglomérations et maintenir une bonne dispersion des NPs dans l'eau, les deux voies de synthèses produisent des particules dont la surface est fonctionnalisée par un tensio-actif. J. Ge utilise de l'acide polyacrylique un tensio-actif anionique dont la structure est illustrée à la Figure 23 a), et H. Deng utilise du polyéthylène glycol, un tensio-actif non anionique dont la structure est illustrée en b). Il est hautement probable que les groupements acides de l'acide polyacrylique favorisent l'hydrolyse du TEOS à la surface de la magnétite, tandis que le polyéthylène rendrait plus difficile l'hydrolyse du TEOS par exclusion stérique.

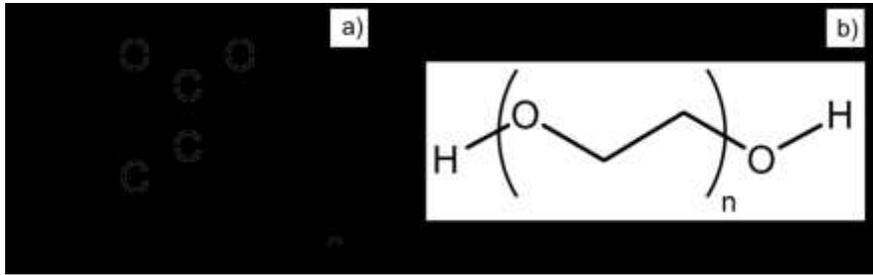


FIGURE 23 STRUCTURE DES TENSIO-ACTIFS UTILISÉS POUR DISPERSER LE Fe_3O_4 DANS L'EAU

(“Polyacrylic acid,” n.d., “Polyethylene glycol,” n.d.)

De plus, afin de s’assurer que le recouvrement non uniforme des particules ne soit pas dû à une mauvaise dispersion de la magnétite, la première couche de TEOS a été déposée dans le milieu réactionnel plongé dans un bain à ultrasons. La progression de l’expérience a été suivie par microscopie en prélevant un aliquot avant chaque ajout de TEOS (Figure 24). Un total de 1mL de TEOS a été ajouté sur une période de 100min. La Figure 24 c) montre les particules de Fe_3O_4 de source commerciale avant le début de l’expérience. Ensuite, les mêmes particules après l’ajout de d) 0,1mL (Figure 24) de TEOS et après l’ajout de 1mL de TEOS Figure 24 e). Alors que les particules de Fe_3O_4 en c) et d) sont nues, on peut voir un très mince film de silice enrobant les particules en e). Il est probable que le temps de réaction de 100min soit trop court puisque Morel et al. (Morel et al., 2008) ont publié une synthèse de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sonochimique dans laquelle ils obtiennent une épaisseur de couche de 1,0-1,5nm (Figure 24 j)) pour un temps de réaction de 60min et de 3,0-3,5 nm (Figure 24 k)) pour un temps de réaction de 180min. Cette synthèse produit des amas de particules enrobées individuellement tel que vu à la Figure 24 j) et k).

Alternativement, une méthode de Stöber modifiée basée sur (Zhao et al., 2005) a été utilisée. Brièvement, les principales différences avec la méthode de Ge sont l’ajout d’un polymère (CTAB) à la surface de la magnétite en vue de le calciner ainsi que la vitesse d’ajout et la quantité de TEOS. Cette méthode fut utilisée dans des travaux préparatoires à la maîtrise pour recouvrir d’une couche de silice mésoporeuse des particules de NiFe_2O_4 produites par plasma. L’avantage de cette méthode réside dans la possibilité de rendre la silice mésoporeuse de façon sélective par calcination d’un polymère tel que vue à la Figure 24 f) g) et h), en opposition à la gravure chimique telle que présentée à la Figure 29 micrographies du recouvrement de silice mésoporeuse d). Le principal désavantage de cette méthode est que la formation de boules de silice est favorisée au détriment du recouvrement de la magnétite, tel que montré à la Figure 29 micrographies du recouvrement de silice mésoporeuse), en raison de la présence de micelles de CTAB.

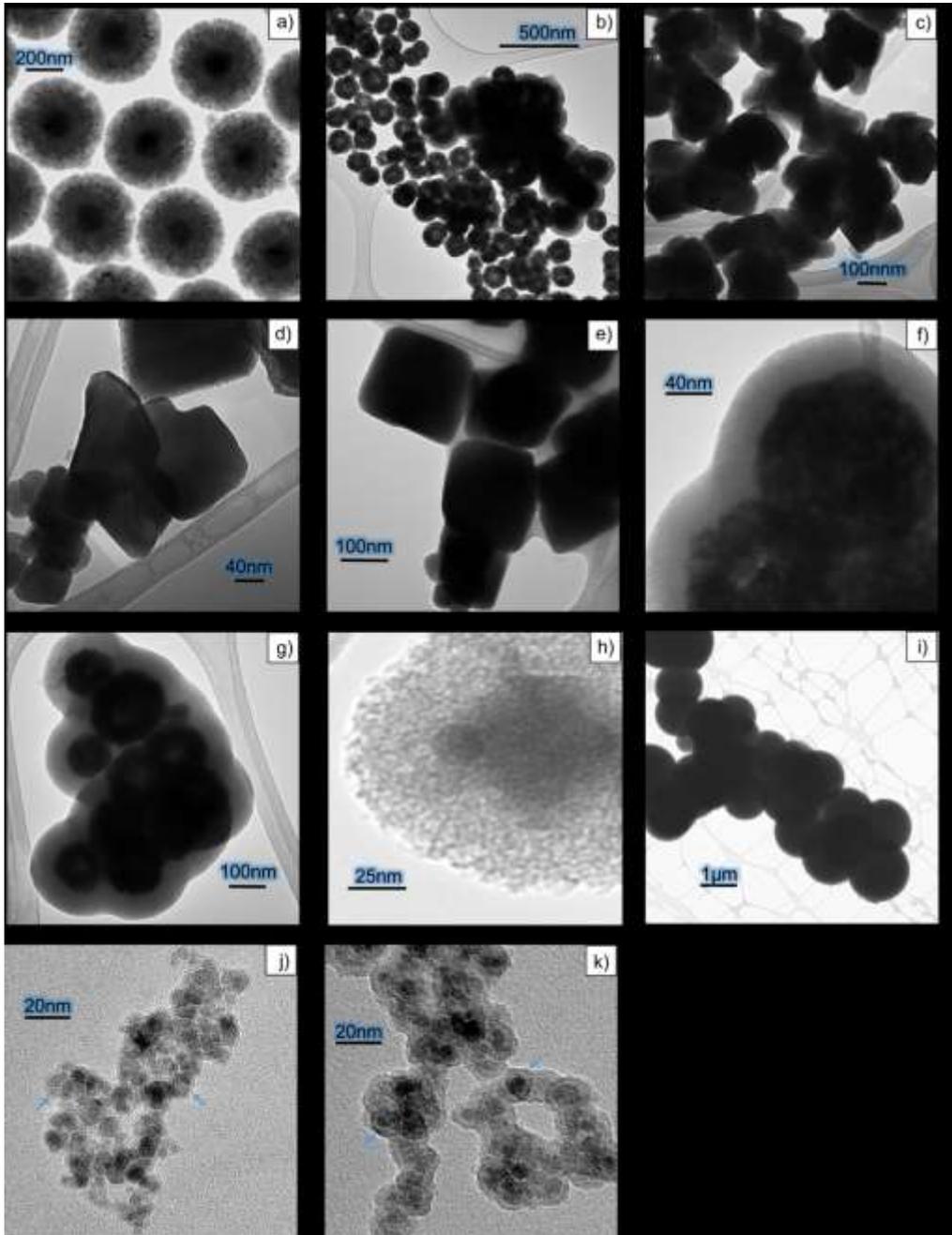


FIGURE 24 MICROGRAPHIES DES PARTICULES DE Fe_3O_4 RECOUVERTES D'UNE COUCHE DE SILICE DENSE

a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Au-SiO}_2m$ tiré de la publication de Ge, **b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ recouvert en amas, **c)** Fe_3O_4 commercial avant recouvrement sous sonication, **d)** Fe_3O_4 après l'ajout de 0,1mL de TEOS sous sonication **e)** Fe_3O_4 après l'ajout de 1mL de TEOS sous sonication, **f)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2m$ avec une couche d'environ 35nm **g)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2m$ avec une couche d'environ 35nm, **h)** $NiFe_2O_4@SiO_2m$ d'une épaisseur de 35 ± 4 nm, **i)** boules de silice d'un diamètre d'environ $1\mu m$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ fait par synthèse sonochimique avec une épaisseur de couche de **j)** 1,0-1,5nm et **k)** 3,0-3,5nm tirés de (Morel et al., 2008)

En conclusion, trois méthodes de Stöber modifiées ont été testées pour le recouvrement d'une première couche de silice: le dépôt d'une couche de silice dense, le dépôt d'une couche de silice dense sous sonication et le dépôt d'une couche de silice mésoporeuse par calcination d'un polymère. Tout d'abord, il s'est avéré que le recouvrement est difficile pour les trois méthodes en raison du PEG qui fonctionnalise la surface des particules de Fe_3O_4 . Ce polymère est introduit durant synthèse des particules de magnétites afin d'améliorer leur dispersibilité. Pour faire un recouvrement uniforme et individuel, il serait nécessaire d'enlever le polymère ou de faire une nouvelle synthèse de magnétite sans émulsifiant. La synthèse sonochimique n'a pas fonctionné en raison de la durée trop courte de l'expérience. C'est une voie qui a du potentiel puisqu'elle permet de faire des recouvrements très minces (de l'ordre du nanomètre), ce qui est intéressant puisque cela limite la diminution de la magnétisation. Pour ce qui est de la synthèse d'une première couche de silice mésoporeuse, son principal désavantage est qu'elle mène à la production de boules de silice, qui est problématique lors du greffage d'AuNPs puisqu'elles ont une plus grande affinité pour les boules de silice que pour la silice recouvrant des particules de magnétites. De plus, la quantité de particules recouverte ainsi que la qualité du recouvrement n'a pas été discutée puisqu'elles sont équivalentes pour les deux méthodes silencieuses (sans sonication).

3.4 GREFFAGE AUNPS

Quatre éléments sont essentiels au greffage de nanoparticules d'or sur de la silice: la synthèse de la silice, la fonctionnalisation de la silice, la synthèse des AuNPs et leur greffage. Bien que les quatre méthodes issues de combinaisons des éléments présentés dans la section méthodologie soient prometteuses, le temps n'a permis de tester seulement que deux voies. Tout d'abord, la méthode employée dans l'article de J. Ge : le greffage post-synthétique de l'or colloïdal. Cette méthode consiste en un premier temps à fonctionnaliser la silice par un groupement organique avec une fonction amine après sa synthèse. Ensuite, les particules de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ obtenues sont mélangées dans un sonicateur avec une solution d'or colloïdal. Bref, dans cette méthode, les quatre éléments essentiels sont préparés indépendamment et sont ensuite assemblés. La seconde méthode employée est le greffage post-synthétique par croissance de nanoparticules *in situ*. Cette méthode n'a jamais été utilisée pour le greffage de nanoparticules d'or à la surface d'un cœur-coquille. En effet, cette synthèse qui consiste à réduire le sel d'or directement à la surface de la silice modifiée a seulement été utilisée sur des silices de types MCM-41 et SBA-16 qui ont des pores de géométries régulières (Figure 25) (Gutiérrez et al., 2011). L'intérêt principal de cette méthode

est de faire une croissance d'AuNPs à l'intérieur des pores de la silice dans le but ultime de réduire le frittage en conditions de catalyse.

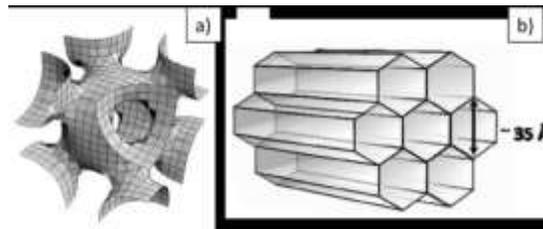


FIGURE 25 ARRANGEMENTS GÉOMÉTRIQUES DES PORES DE DIFFÉRENTES SORTES DE SILICES POREUSES

a) Silice poreuse de type SBA-16 (Stucky et al., 2000) **b)** Silice poreuse de type MCM-41 (Cohen et al., 2011)

4.3.1 GREFFAGE POST-SYNTHÉTIQUE D'OR COLLOÏDAL

La synthèse d'or colloïdal par réduction du citrate développée par Turkevitch est de loin la méthode la plus efficace de par sa simplicité, sa reproductibilité et la qualité des NPs produites. Afin de greffer les AuNPs, il faut ajouter le $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ à la solution d'or colloïdal et le mettre dans le sonicateur pendant 5min. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** a) illustre à quoi ressemble typiquement une synthèse d'or colloïdal, la taille des NPs est de $13\pm 2\text{nm}$. De plus, les micrographies b) c) d) et e) représentent globalement à quoi ressemblent des particules de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ décorées par des AuNPs. En b) ce sont des AuNPs greffées à des particules de Fe_3O_4 non recouvertes, c) est un bon exemple de la structure visée; des AuNPs greffées à la surface de la silice entourant une particule de Fe_3O_4 . En d) on voit de gros amas d'or qui ne sont pas particulièrement répandus dans l'échantillon, en e) une partie des AuNPs sont collées sur la silice entourant de la magnétite et une autre partie montre des AuNPs sont collées directement sur la magnétite. Après avoir observé le $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ en e), il a été tenté de coller des AuNPs sur de la magnétite non traitée par sonication en milieu aqueux comme on peut le voir en f). Il n'est pas étonnant qu'aussi peu d'AuNPs se soient greffées à la surface. Il est fort probable qu'un traitement acide de la surface aurait pour effet d'augmenter le nombre de particules se collant à la surface puisque les groupements hydroxyles à la surface de la magnétite seraient chargés positivement. Bref, le greffage d'or colloïdal à la surface de la silice modifiée est une technique assez reproductible qui colle une bonne quantité d'or. Toutefois, une augmentation de la taille des particules est observée lors du processus du greffage. Cela est sûrement dû aux particules qui se greffent trop près l'une de l'autre. De plus, il a été évalué si la même solution d'or colloïdal était stable et pouvait être réutilisée pour plusieurs greffages. Le greffage de l'or sur le $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ à la Figure 26 g) a été fait à partir d'une solution colloïdale préparée le jour même et donne des AuNPs d'une taille de $11\pm 2\text{nm}$. À la Figure 26 h) la même solution d'or colloïdal a été réutilisée et donne une taille de particule de $12\pm 2\text{nm}$.

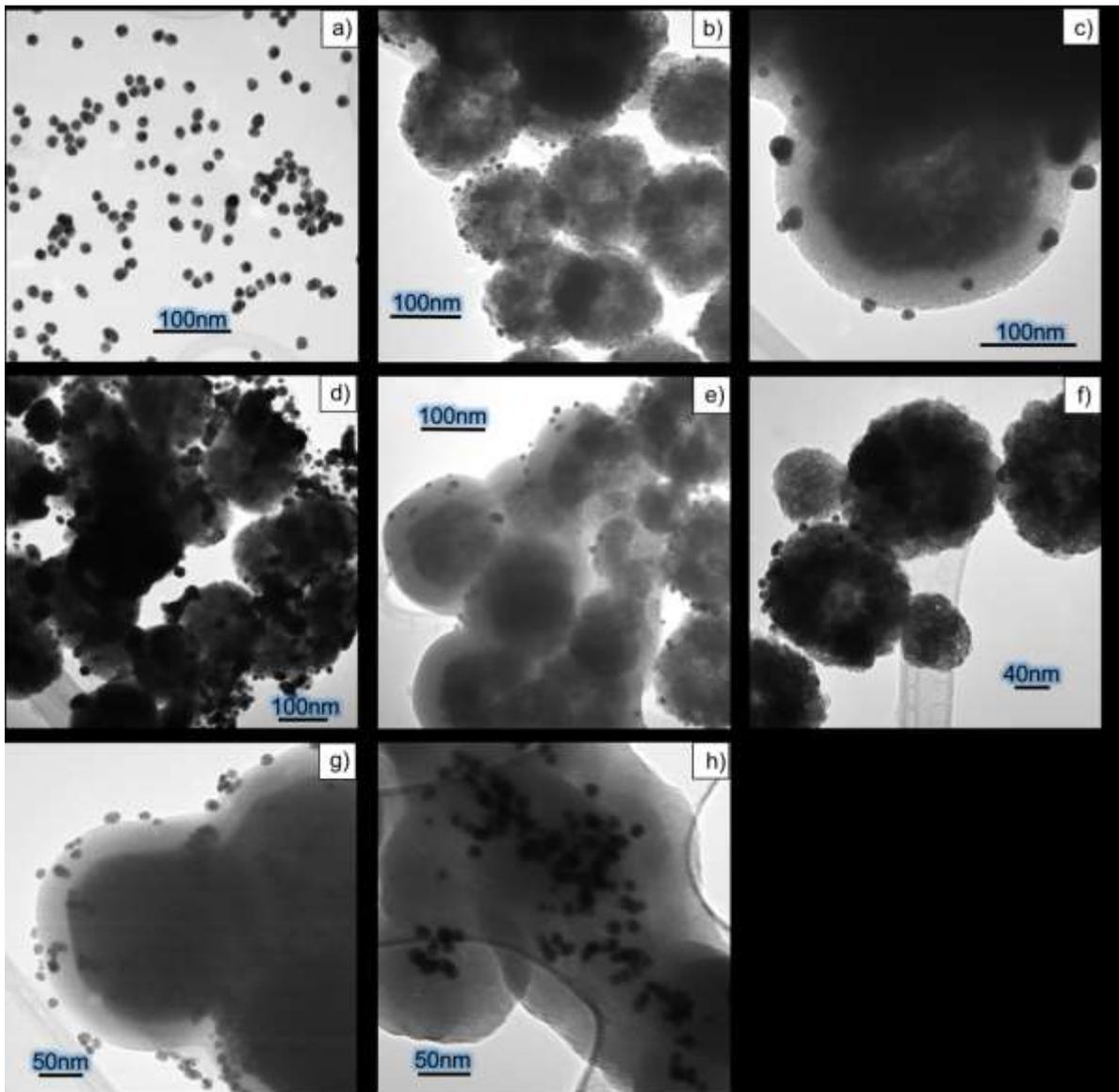


FIGURE 26 MICROGRAPHIES DU GREFFAGE D'AUNPS À PARTIR D'UNE SOLUTION COLLOÏDALE

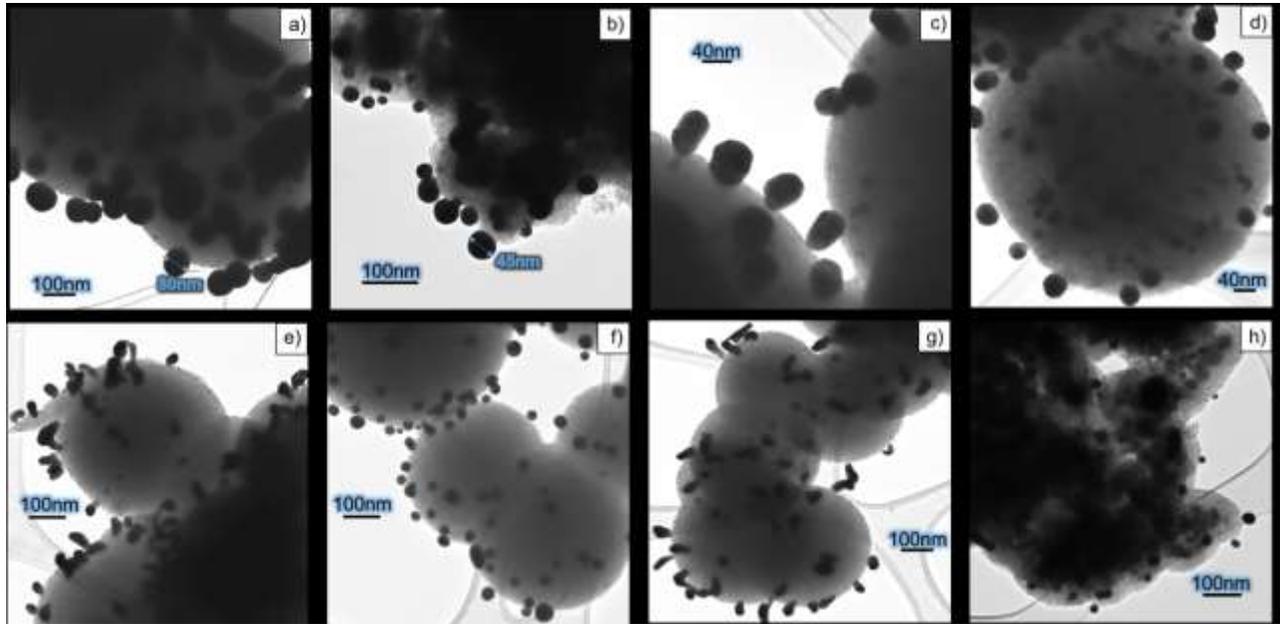
a) Or colloïdal de taille $13\pm 2\text{nm}$, **b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ à partir d'une réaction de greffage d'or sur de la silice, **c)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ sur une couche de silice $\sim 30\text{nm}$ **d)** Or formant des amas plutôt que de se greffer à la silice, **e)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ dans un même échantillon et **f)** $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ synthétisé par sonochimie sans prétraitement de la surface **g)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ fait à partir d'une solution d'or colloïdal fraîche **h)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ fait à partir de la même solution d'or colloïdal réutilisée 1 mois plus tard.

TABLEAU 7 RÉSULTATS DE L'ÉTUDE SUR L'EFFET DU GREFFAGE SUR LA TAILLE DE L'OR COLLOÏDAL

Test	Matrice	Type de greffage	Taille AuNPs (nm)	Figure 26
Réutilisation	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	Or collo. Sol. neuve	11±2	g)
sol	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	Or collo. Sol. usagée	12 ±2	h)

4.3.2 GREFFAGE POST-SYNTHÉTIQUE PAR CROISSANCE *IN SITU* D'AUNPS

Le but de cette méthode est de réaliser une croissance d'AuNPs à l'intérieur des pores de la silice dans le but ultime de réduire le frittage en conditions de catalyse. En effet, la croissance d'AuNPs devrait être bloquée par les parois des pores, ce qui aurait comme effet désirable de limiter la taille des particules. Pour amorcer la croissance des nanoparticules d'or, il faut mettre une certaine quantité des particules de M@SiO₂-NH₂ dans une solution aqueuse de sel d'or pendant un certain temps (48-96h). Afin de voir les effets du temps sur la grosseur des AuNPs, des échantillons ont été préparés avec trois différents temps de réduction en duplicata. Tel que vu à la Figure 27, en a) les AuNPs ont atteint une taille de 100±60nm pour une réduction d'une durée de 96h. En b), le duplicata de la réaction de 96h, on peut observer des particules tout aussi sphériques, mais légèrement plus petites 80±60nm. Il est aussi possible d'observer une différence de taille entre c) l'expérience de 72h avec des AuNPs de 77±6nm d) et son duplicata 67±7nm. En e) l'expérience de 48h avec des AuNPs de 30±10nm de formes oblongues et il existe aussi des différences en f) g) et h) à l'intérieur du duplicata. En f) ce sont des AuNPs sphériques de 28±7nm fonctionnalisées principalement sur des boules de silices. En g) les AuNPs de forme oblongues sont aussi fonctionnalisées principalement sur les boules de silices. En h) des AuNPs sphériques sont accrochées à de la silice recouvrant des cœurs magnétiques. Au vu des différences majeures qui existent entre les duplicata, il est difficile d'établir une tendance entre les différents échantillons. Voir le Tableau 8 pour une synthèse des caractéristiques énoncées plus tôt. Une tendance discernable est l'affinité des AuNPs pour les boules de silices.

FIGURE 27 MICROSCOPIES DU GREFFAGE DE NPS D'OR *IN SITU*

a) Or *in situ* 96h, b) Or *in situ* 96h duplicata, c) Or *in situ* 72h, d) Or *in situ* 72h duplicata, e) Or *in situ* 48h, f)g)h) Or *in situ* 48h duplicata

TABLEAU 8 RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES SUR LA CROISSANCE D'AUNPS *IN SITU*

Test	Matrice	Type de greffage	Taille AuNPs (nm)	Figure 27
Effet du temps sur la taille	NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	<i>in situ</i> 96h	100±60	a)
	NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	<i>in situ</i> 96h duplicata	80±60	b)
	NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	<i>in situ</i> 72h	77±6	c)
	NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	<i>in situ</i> 72h duplicata	67±7	d)
	NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	<i>in situ</i> 48h	30±10	e)
	NiFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	<i>in situ</i> 48h duplicata	28±7	f), g) & h)

4.3.3 DISCUSSION SUR LE GREFFAGE

Une étude comparative entre le greffage par croissance *in situ* et le greffage d'or colloïdal évaluant qualitativement : la quantité d'or greffée, la taille des particules et la position du greffage (surface interne vs surface externe) a été effectuée. En outre, l'effet du greffage sur la taille des AuNPs a été évalué en mesurant la distribution de taille des AuNPs d'une solution d'or colloïdal et des AuNPs greffées correspondantes.

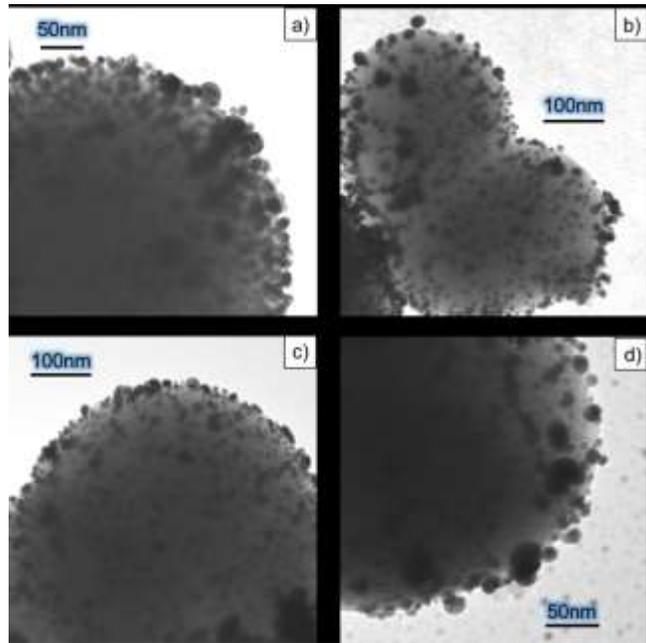


FIGURE 28 MICROSCOPIES COMPARATIVES DE L'EFFET DU FRITTAGE SUR DES AUNPS SYNTHÉTISÉES *IN SITU* ET PAR SOLUTION D'OR COLLOÏDAL

a) Or colloïdal- frais **b)** Or colloïdal- fritté **c)** Or *in situ*-frais **d)** or *in situ* –fritté

Tout d'abord, bien qu'il n'ait pas été possible de déterminer un ratio de greffage d'AuNPs sur la surface interne versus sur la surface externe, des conclusions relatives on put être tirées grâce à l'étude du frittage des nanoparticules d'or. En effet, un échantillon possédant un nombre plus élevé de particules d'or greffées à l'intérieur des pores souffrirait moins de la coalescence des particules. Ainsi, un échantillon issu de chacune des synthèses a été mis dans four dans des conditions propices aux frittages soit à 400°C puisqu'une bonne approximation de la température optimale du frittage correspond à la moitié de la température de fusion du matériau en kelvin. De plus, puisque c'est un processus thermodynamique l'échantillon reste dans le four pour une durée de 5h. Un résumé des résultats sur le frittage entre deux échantillons d'or issus de voies de synthèse différente apparaît dans le Tableau 9Tableau 10. La Figure 28 a) montre des AuNPs fraîches obtenues par solution colloïdale d'une taille de 12 ± 4 nm, en b) ce sont les

mêmes AuNPs, mais post-frittage avec une taille de $13\pm 5\text{nm}$. En c) ce sont les AuNPs obtenues par croissance directe sur la silice (*in situ*) avec une taille de $9\pm 3\text{nm}$ et finalement en d), ce sont les mêmes particules, mais post-frittage avec une taille de $13\pm 6\text{nm}$. Le fait que les deux synthèses donnent des particules qui frittent de la même façon (augmentation de taille de particule similaire) indique que les deux voies sont équivalentes en termes de greffage sur les surfaces internes et externes. L'augmentation de l'écart-type est due au fait que les particules trop éloignées les unes des autres ne frittent pas. Ensuite, l'étude de l'effet du greffage sur la taille des particules a démontré une augmentation de la taille des particules d'or, passant de $13\pm 2\text{nm}$ pour les particules en solution colloïdale à $17\pm 6\text{nm}$ lorsque greffées sur la silice. On peut voir la solution d'or colloïdale à la Figure 26 a) et l'or greffé à la Figure 26 c).

TABLEAU 9 RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE FRITTAGE AFIN DE DÉTERMINER UN GREFFAGE PRÉFÉRENTIEL SURFACE INTERNE/SURFACE EXTERNE ET RÉUTILISATION DE LA SOLUTION D'OR

Test	Matrice	Type de greffage	Taille AuNPs (nm)	Figure
Frittage	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	<i>in situ</i> 96h	9 ± 3	28 c)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ fritté	<i>in situ</i> 96h	13 ± 5	28 d)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	Or colloïdal	12 ± 4	28 a)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ fritté	Or colloïdal	13 ± 6	28 b)
Greffage	-	Or colloïdal	13 ± 2	26 a)
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	Or colloïdal	17 ± 6	26 c)

Deux voies ont été étudiées pour le greffage de nanoparticules d'or sur de la silice. La fonctionnalisation de la silice n'a pas été abordée dans cette section puisqu'elle est la même pour les deux voies employées. La fonctionnalisation se fait en une seule étape et la meilleure de façon de déterminer l'efficacité de la réaction est de procéder aux greffages des nanoparticules d'or. La synthèse d'or colloïdale est une synthèse rapide, facile et très reproductible. Le greffage est aussi très simple à faire. Il a été conclu que la même solution d'or colloïdale peut être utilisée plus d'une fois et peut se conserver plus d'un mois. Il a aussi été remarqué que le greffage des nanoparticules d'or sur la silice mène à une coalescence de celles-ci passant d'une taille de $13\pm 2\text{nm}$ à $17\pm 6\text{nm}$.

La première fois que de l'or a été greffé par croissance *in situ* sur un cœur-coquille de NiFe_2O_4 , les AuNPs avaient une taille de $9\pm 3\text{nm}$ pour une durée de 96h. Ensuite, l'étude de l'effet du temps de réduction sur

la croissance des nanoparticules a donné des tailles de particules et des écarts-types énormes tels que $100\pm 60\text{nm}$ pour le 96h. Les deux synthèses ont été faites à partir du même matériel de base $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ et une solution aqueuse de chlorure préparée de la même façon. La seule différence possible est que la nature du $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ en suspension dans l'eau ait été altérée puisqu'il s'est écoulé un mois entre les deux expériences. La taille des nanoparticules est indépendante du nombre de groupements fonctionnels (Ghosh et al., 2003), mais un nombre plus élevé de groupements hydroxyles à la surface augmente la taille des AuNPs (Mukherjee, Patra, Ghosh, Kumar, & Sastry, 2002). Bien que ce n'est pas un paramètre qui a été étudié, une légère augmentation de taille a été remarquée pour les greffages d'or colloïdal fait sur du $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ qui a été fonctionnalisé depuis un certain temps pour des tailles de $11\pm 2\text{nm}$ et $12\pm 2\text{nm}$ sur du matériel fraîchement fonctionnalisé et $17\pm 6\text{nm}$ sur du plus vieux. Pour un rappel des résultats de chaque expérience, se référer au Tableau 10.

TABLEAU 10 RÉSUMÉ DES EXPÉRIENCES DE GREFFAGE DE NPS D'OR

Test	Matrice	Type de greffage	Taille AuNPs (nm)	Figure
Réutilisation	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	Or collo. Sol. neuve	11 ± 2	26 g)
Solution	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	Or collo. Sol. usagée	12 ± 2	26 h)
Effet du temps sur la taille	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	<i>in situ</i> 96h	100 ± 60	27 a)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	<i>in situ</i> 96h duplicata	80 ± 60	27 b)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	<i>in situ</i> 72h	77 ± 6	27 c)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	<i>in situ</i> 72h duplicata	67 ± 7	27 d)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	<i>in situ</i> 48h	30 ± 10	27 e)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	<i>in situ</i> 48h duplicata	28 ± 7	27 f), g) & h)
Frittage	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	<i>in situ</i> 96h	9 ± 3	28 c)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	<i>in situ</i> 96h	13 ± 5	28 d)
	fritté			
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	Or colloïdal	12 ± 4	28 a)
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	Or colloïdal	13 ± 6	28 b)
	fritté			
Greffage	-	Or colloïdal	13 ± 2	26 a)
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	Or colloïdal	17 ± 6	26 c)

4.4 SILICE MÉSOPOREUSE

La formation d'une couche de silice mésoporeuse est possible *via* deux méthodes; la voie chimique et la voie physique. La voie chimique, employée par J. Ge, consiste à graver la couche de silice externe avec du NaOH sans toutefois attaquer le cœur de la structure ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Au}$), protégée par un polymère. La gravure avec du NaOH de la seconde couche de silice afin de la rendre mésoporeuse est une réaction très agressive malgré la protection du PVP. À la Figure 29 a) on voit des particules de Fe_3O_4 complètement dénudées de silice suite à deux heures de gravure. Ensuite, une expérience visant à suivre l'impact de la gravure en fonction du temps de la silice a été réalisée. Néanmoins, le suivi n'a pu être possible parce que, tel que vue en b), la présence de PVP masque l'impact de la gravure. Seulement le dernier temps de 105min est visible en c) puisque les NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Au-SiO}_2\text{m}$ ont été lavées du milieu réactionnel. Suite à cela, une expérience de gravure sans PVP démontre l'efficacité du PVP, le résultat en d), montre qu'il n'y a plus d'assemblage : il y a de la silice, du Fe_3O_4 et des AuNPs dispersées. Il est à prendre note que les particules facettées dans cette image sont des impuretés, après les avoir remarqués à quelques reprises il a été déterminé qu'elles provenaient du NaOH broyé dans un mortier et pilon contaminé (malgré les lavages à l'acide sulfurique). Une autre expérience de gravure chimique de 50min a été faite, une micrographie avant gravure apparaît en e) et après 50min de gravure en f). Il est évident que la silice est abîmée, mais aucun signe apparent de porosité.

La voie dite physique consiste à former la seconde couche de silice contenant une multitude de petites micelles de polymères. Ensuite, les pores sont formés par calcination de ces micelles. En g) apparaît un exemple de recouvrement de silice poreux fait par calcination. Toutefois, la calcination d'une couche de silice recouvrant du Fe_3O_4 en atmosphère normale aurait pour effet d'oxyder la magnétite en maghémite, il aurait fallu réaliser l'expérience en atmosphère inerte. Suite à cela, des expériences ont été réalisées afin de calciner la seconde couche de silice en atmosphères, mais lors de l'analyse TEM aucune particule n'a été observée en raison d'une quantité d'échantillons trop petite.

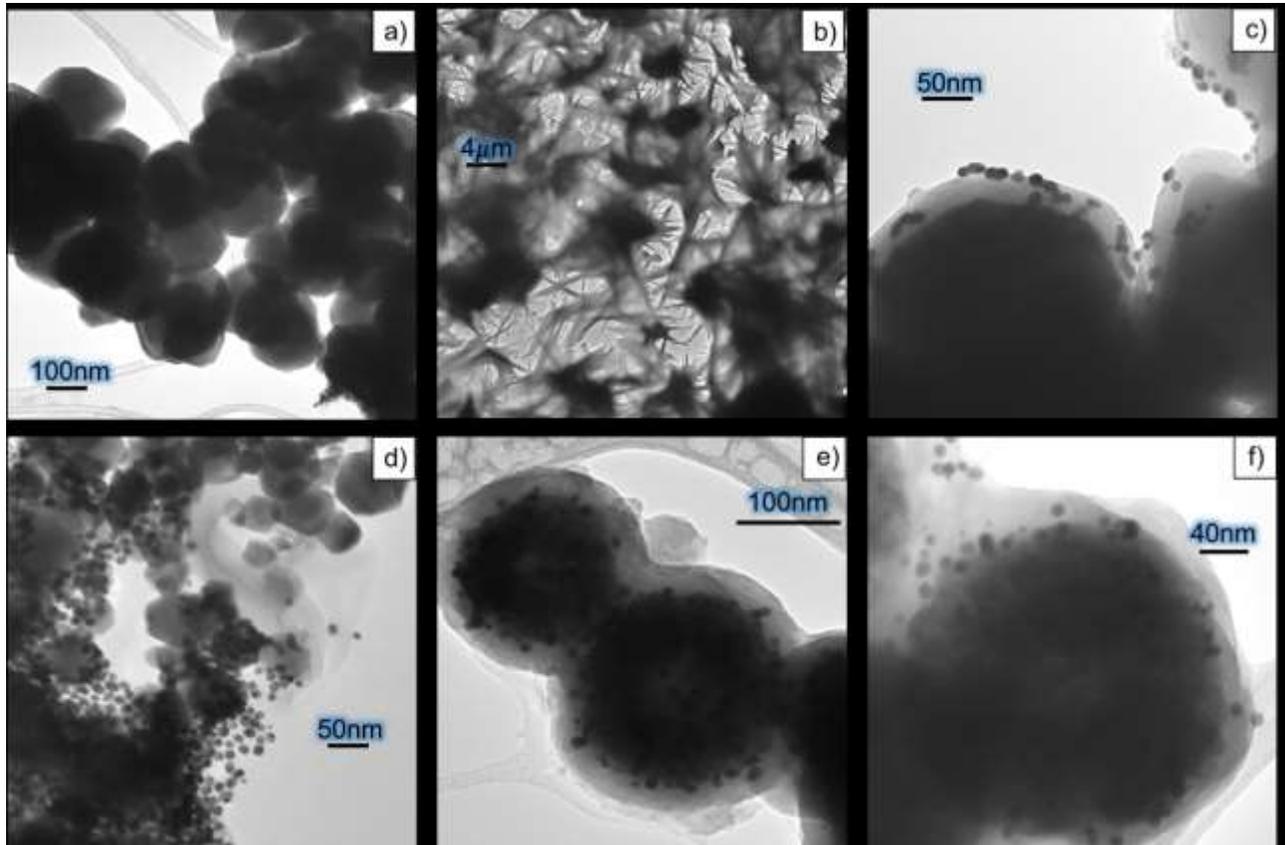


FIGURE 29 MICROGRAPHIES DU RECOUVREMENT DE SILICE MÉSOPOREUSE

a) NPs de Fe_3O_4 après 2h de gravure chimique, **b)** Polyvinyl Pyrrolidone (PVP), **c)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Au-SiO}_2$ après 105 min de gravure **d)** Fe_3O_4 , SiO_2 et AuNPs après gravure sans protection+ une contamination de particules produites par plasma (facettées) **e)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Au-SiO}_2$ avant gravure **f)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Au-SiO}_2$ après 50min de gravure

Au final, pour la formation d'une couche de silice mésoporeuse, la méthode par calcination est une meilleure option en raison de sa sélectivité plus élevée ainsi que la formation apparente de pores. En effet, en plus d'être très peu sélective, la méthode par gravure chimique semble seulement abîmer la couche de silice puisqu'aucune porosité n'a été remarquée.

4.5 CATALYSE DU 4-NITROPHÉNOL PAR LE NaBH_4

La cinétique de réduction du 4-NP par le NaBH_4 a été évaluée afin de déterminer l'efficacité du catalyseur. Le $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ s'est avéré être un catalyseur actif pour cette réaction tel que vu à la Figure 30. Les points $t=6$ et 9 min ont été rejetés puisque des erreurs de manipulations ont causé de fausses mesures (rejet d'un prélèvement du milieu réactionnel dans l'eau utilisée pour diluer les aliquots pour l'UV-VIS). Outre cela, l'expérience a été un succès puisque l'indice de corrélation des points est de $0,95913$. La constante de cinétique obtenue est de $9,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Toutefois, dans la publication de J. Ge le catalyseur a une constante cinétique de $0,39 \text{ min}^{-1}$. Ce résultat n'est pas étonnant puisque les AuNPs accrochées à son catalyseur ont une taille de 10 nm en opposition à $17 \pm 6 \text{ nm}$. La réaction non catalysée est un peu au-dessus de 0 à quelques endroits en raison d'une variance dans la prise de l'absorption. En effet, les variations d'absorbance pour le même échantillon allaient jusqu'à 10%.

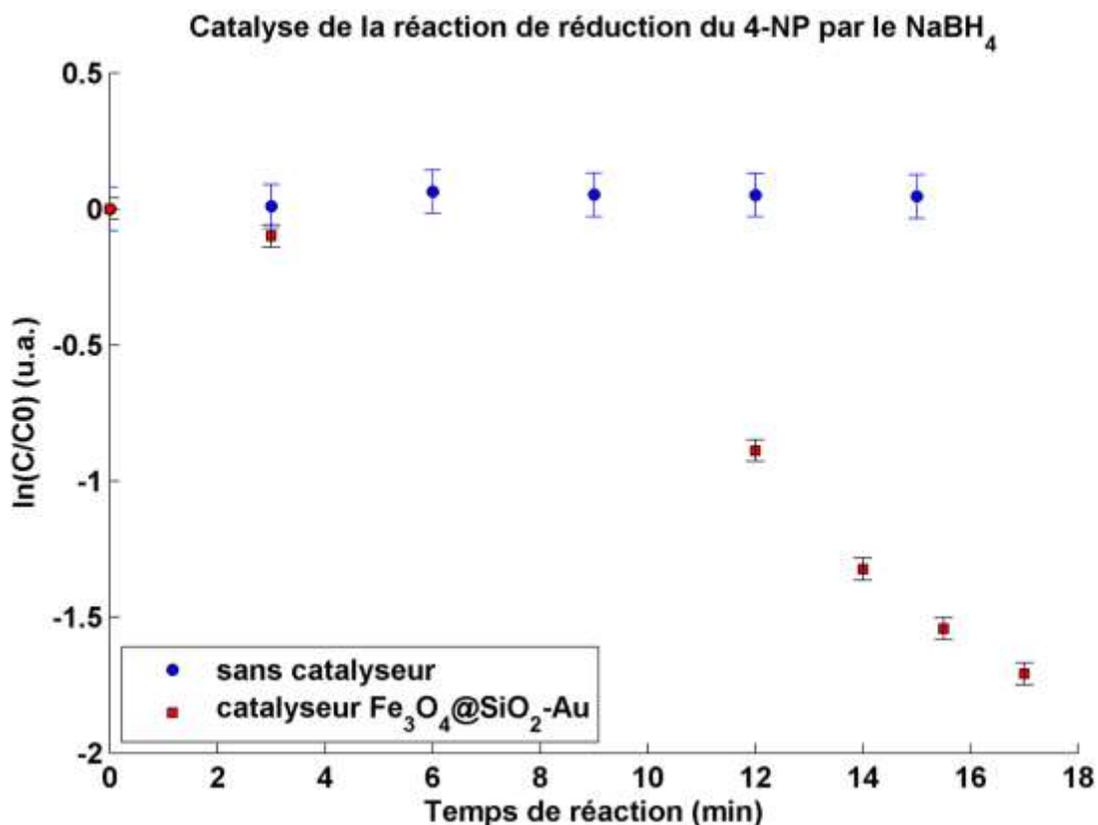


FIGURE 30 GRAPHIQUE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE RÉDUCTION DU 4-NP

Bref, le catalyseur de J. Ge est plus performant pour la catalyse de la réduction du 4-NP en en raison de leurs plus petites nanoparticules d'or. Ce problème pourra être adressé lorsque le premier recouvrement de silice sera contrôlé puisque cela permettra un meilleur greffage de l'or.

CHAPITRE 5

5 CONCLUSION

Le but de ce projet était de reproduire et d'améliorer l'agencement du matériau illustré à Figure 1. La structure visée est un matériau multifonctionnel muni d'un cœur magnétique, autour duquel deux couches de silice dense et mésoporeuse servaient respectivement de matrice de greffage et de protection. La matrice de greffage sert à encreur des nanoparticules d'or, un matériau catalytiquement actif pour de nombreuses réactions chimiques. La structure visée présentée dans l'article où cette synthèse a été initialement proposée (Ge et al., 2007) n'a pas été atteinte. C'est une synthèse qui comprend plusieurs étapes qui nécessitent des conditions expérimentales précises. L'assemblage de nanoparticules est un travail difficile parce qu'à cette échelle, la réactivité est différente et très dépendante de l'environnement.

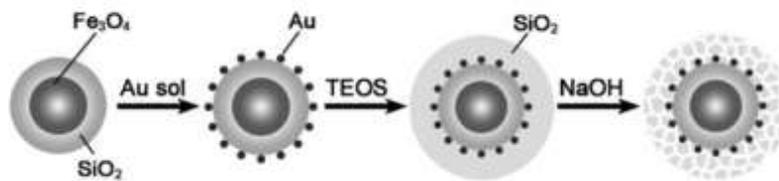


Figure 1 Structure du catalyseur de $\text{Fe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Au-SiO}_2\text{m}$

La synthèse de magnétite de 200nm proposée par J. Ge par hydrolyse haute température est très complexe et peu détaillée dans l'article. D'ailleurs, beaucoup de temps et d'efforts ont été investis en tentant de reproduire ce protocole. Pour ce qui est de la synthèse solvothermique de H. Deng, il a été démontré qu'il était important d'être dans un milieu sous pression puisque l'étape limitante est la solubilité des particules de magnétites dans le milieu. Cela est en accord avec le principe de mûrissement d'Ostwald selon lequel les petites particules ont tendance à se dissoudre dans le milieu et précipiter à la surface des plus grosses particules de façon à diminuer l'énergie interfaciale. Cette synthèse a été reproduite avec succès et a mené à la production de nanoparticules de Fe_3O_4 sphériques creuses d'une taille de $150 \pm 30 \text{nm}$.

De toutes les étapes nécessaires à la synthèse du matériau final, le recouvrement d'une première couche silice est la plus problématique. Bien que le protocole de recouvrement d'une première couche de silice ait été exécuté conformément à celui publié par Jianping Ge, les particules de magnétite ont été recouvertes en amas plutôt qu'individuellement. La différence provient de la synthèse de la magnétite. La

synthèse utilisée produit des particules de Fe_3O_4 stabilisées par du PEG. Ce polymère est connu pour empêcher l'hydrolyse du TEOS à une surface puisqu'il est utilisé dans une synthèse de nanoparticules de silice poreuse à titre d'inhibiteur. Il n'est donc pas surprenant que le recouvrement d'une couche de silice à la surface de magnétite fonctionnalisée par du PEG soit difficile. Il serait donc judicieux de reprendre le protocole de synthèse de H. Deng en omettant l'ajout du PEG. De plus, au vu des résultats obtenus, il serait intéressant de couvrir la magnétite d'une fine couche de silice dense d'environ 3nm par sonochimie. La matrice d'encrage poreuse n'a pas encore fait ses preuves. S'il advient que les nanoparticules d'or ne se collent pas à l'intérieur des pores, il ne sera plus nécessaire de rendre cette couche poreuse.

La synthèse et le greffage d'AuNPs sont bien maîtrisés. Les AuNPs ont une taille de $17\pm 6\text{nm}$ et la quantité d'or greffée est assez élevée. Ultimement, une méthode de greffage alternative pourrait être empruntée afin d'obtenir des particules plus petites, puisqu'il a été observé que les particules grossissaient lors du greffage passant de $13\pm 2\text{nm}$ à $17\pm 6\text{nm}$. Sur papier, le greffage d'or *via* la synthèse d'autoréduction du sel d'or par des groupements silanols semble la meilleure option, mais il s'avère que les AuNPs obtenues n'étaient pas uniformes. La première expérience par cette méthode a produit des nanoparticules d'or de $9\pm 2\text{nm}$ pour 96h de réduction. C'est la meilleure synthèse d'AuNPs de par la petite taille des nanoparticules ainsi que la petite distribution de taille. Toutefois, lors d'expériences subséquentes exécutées exactement dans les mêmes conditions, les tailles de particules observées étaient de l'ordre de $100\pm 60\text{nm}$ et $80\pm 60\text{nm}$ pour 96h, de $77\pm 6\text{nm}$ et $67\pm 6\text{nm}$ pour 72h ainsi que $30\pm 10\text{nm}$ et $28\pm 7\text{nm}$ pour 48h. La solution aqueuse de précurseur d'or a été préparée de la même façon à partir du même stock de produit chimique. La seule différence est que le substrat de départ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) était fraîchement préparé pour la première synthèse (test du frittage) et que la même solution a été réutilisée un mois plus tard pour les tests du temps de réduction. De plus, une tendance similaire, mais moins flagrante a été observée pour le greffage d'AuNPs à partir de la solution d'or colloïdal. En effet, l'âge de la solution d'or colloïdal a démontré n'avoir aucun impact, avec une taille de $11\pm 2\text{nm}$ pour le greffage à partir d'une solution neuve et une taille de $12\pm 2\text{nm}$ à partir de la même solution 1 mois plus tard. Toutefois, il n'en est pas de même pour la solution de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$; une augmentation de taille significative est observable passant l'ordre de 10-12nm à partir de silice fraîchement fonctionnalisée à $17\pm 6\text{nm}$ pour une solution de plus d'un mois. De plus, une analyse comparative du frittage entre les AuNPs greffées *via* une solution d'or colloïdal et les AuNPs greffées *in situ* démontre qu'il n'y a pas de greffage préférentiel d'AuNPs à l'intérieur des pores. Mais cette expérience démontre seulement que les deux voies sont équivalentes : il serait

intéressant de déterminer s'il y a ou non, des nanoparticules qui se logent à l'intérieur de pores. Pour cela, il faudrait faire une analyse MET et faire tourner l'échantillon dans l'axe du faisceau à l'aide d'un goniomètre automatisé afin de réaliser de la tomographie électronique. De cette façon, il serait possible de déterminer si les AuNPs sont bel et bien à l'intérieur de la couche mésoporeuse. Une autre façon serait de réaliser une autre expérience de frittage comparative. Mais cette fois en comparant la matrice d'accueil. Pour cela, il faudrait greffer de l'or sur de la silice dense et greffer de l'or sur de la silice mésoporeuse. Par conséquent, une discrimination du greffage interne ou externe pourra être faite basée sur le profil de coalescence des deux matrices.

La formation d'une couche de silice mésoporeuse est possible *via* deux méthodes; la voie chimique et la voie mécanique. La voie chimique, employée par J. Ge, consiste à graver la couche de silice externe avec du NaOH sans toutefois attaquer le cœur de la structure ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$), protégé par un polymère. Au final, pour la formation d'une couche de silice mésoporeuse, la méthode (physique) par calcination est une meilleure option en raison de sa sélectivité envers la couche externe de silice plus élevée ainsi que la formation apparente de pores. En effet, en plus d'être très peu sélective, la méthode par gravure chimique semble seulement abîmer la couche de silice puisqu'aucune porosité n'a été notée à la suite du procédé.

La catalyse de la réduction du 4-Nitrophénol par du NaBH_4 a démontré que sans être inactif, le $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ n'est pas aussi performant que le catalyseur synthétisé par J. Ge avec des constantes de cinétique de $9,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et $0,39 \text{ min}^{-1}$ respectivement. Cette différence est possiblement attribuable à une quantité d'or plus élevée sur le catalyseur de J. Ge en raison de l'enrobage individuel et uniforme des particules de magnétites. La cause majeure de cette différence est la distribution de taille inférieure des nanoparticules, d'où l'importance de développer la méthode de greffage par croissance *in situ* des AuNPs. Dans la littérature, des tailles de 1-3nm sont rapportées pour cette méthode.

En conclusion, plusieurs des éléments nécessaires seront à mettre en place afin de mener ce projet à terme. La première amélioration à faire, qui aura un impact sur le reste des étapes, est de synthétiser de la magnétite non fonctionnalisée. Cela améliorera l'allure du recouvrement de la première couche de silice, il est souhaitable que cela permette de réaliser un enrobage individuel. De plus, il serait ingénieux de coller une première couche de silice dense de 1-2nm par sonochimie sur laquelle on collerait une deuxième couche de silice, mais mésoporeuse, qui servirait de matrice d'encrage et protégerait les nanoparticules d'or greffées par croissance *in situ*. Finalement, le tout serait protégé d'une troisième

couche de silice mésoporeuse. Évidemment, les deux couches de silices mésoporeuses seraient synthétisées par calcination. La première couche de silice mésoporeuse serait seulement nécessaire si les expériences énumérées précédemment prouvent que les nanoparticules se logent à l'intérieur des pores. (Schéma 5 Récapitulatif des synthèses les plus prometteuses pour les travaux futurs). De plus, bien que temps n'ait pas permis de pousser les tests catalytiques et magnéto-thermique de ce matériau, la revue de la littérature faite dans le contexte de ce mémoire a permis de confirmer que le Fe_3O_4 est un matériau ayant un potentiel réel pour assister des réactions catalytiques par hyperthermie magnétique.

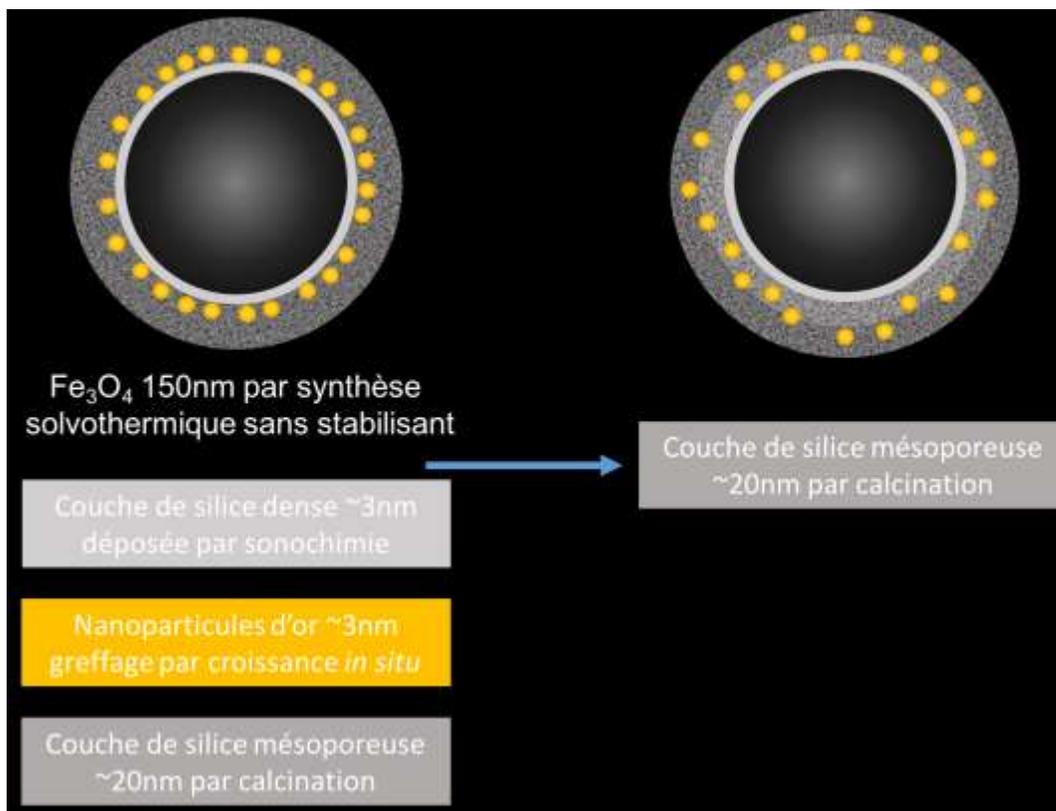


SCHÉMA 5 RÉCAPITULATIF DES SYNTHÈSES LES PLUS PROMETTEUSES POUR LES TRAVAUX FUTURS

RÉFÉRENCES

- Alivisatos, A. P. (1996). Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*, 271(5251).
- Bischoff, K. B. (1966). *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering (Brotz, Walter)*. *Journal of Chemical Education* (Vol. 43). <http://doi.org/10.1021/ed043pA758.1>
- Bowker, M. (1998). *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*. (I. Oxford University Press, Ed.). Oxford.
- Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., Whyman, R., Thomas, J. M., ... Watson, L. (1994). Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0(7), 801–802. <http://doi.org/10.1039/C39940000801>
- Büchel, G., Grün, M., Unger, K. K., Matsumoto, A., & Kazuo, T. (1998). Tailored syntheses of nanostructured silicas: Control of particle morphology, particle size and pore size. *Supramolecular Science*, 5(3–4), 253–259.
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews*, 105(4), 1025–1102. <http://doi.org/10.1021/cr030063a>
- Capek, I. (2004, June 30). Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. <http://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.003>
- Cargnello, M., Delgado Jaén, J. J., Hernández Garrido, J. C., Bakhmutsky, K., Montini, T., Calvino Gámez, J. J., ... Fornasiero, P. (2012). Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃, 337(6095), 713–717. <http://doi.org/10.1126/science.1222887>
- Carlos Durán-Álvarez, J., Zanella, R., & OROS-RUÍZ, S. (2014). Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications. In *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis* (pp. 155–228). Royal Society of Chemistry. <http://doi.org/10.1039/9781782621645-00155>
- Ceylan, S., Coutable, L., Wegner, J., & Kirschning, A. (2011). Inductive Heating with Magnetic Materials inside Flow Reactors. *Chemistry - A European Journal*, 17(6), 1884–1893. <http://doi.org/10.1002/chem.201002291>
- Ceylan, S., Friese, C., Lammel, C., Mazac, K., & Kirschning, A. (2008). *INFO* Inductive Heating for Organic Synthesis by Using Functionalized Magnetic Nanoparticles Inside Microreactors. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(46), 8950–8953. <http://doi.org/10.1002/anie.200801474>
- Chaudhuri, R. G., & Paria, S. (2012). Core / Shell Nanoparticles : Classes , Properties , Synthesis Mechanisms , Characterization , and Applications, 2373–2433.
- Chen, X., Zhu, H., & Groarke, R. (2016). Catalysis by Supported Gold Nanoparticles. In *Reference Module in*

- Materials Science and Materials Engineering*. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.00603-2>
- Chen, Y.-W., & Sasirekha, N. (2014). Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Stream over Gold Catalysts. In *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis* (pp. 73–110). Royal Society of Chemistry. <http://doi.org/10.1039/9781782621645-00073>
- Chi, Y. S., Lin, H. P., & Mou, C. Y. (2005). CO oxidation over gold nanocatalyst confined in mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General*, *284*(1–2), 199–206. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.034>
- Choi, Y., Choi, M.-J., Cha, S.-H., Kim, Y., Cho, S., Park, Y., ... Chopade, B. (2014). Catechin-capped gold nanoparticles: green synthesis, characterization, and catalytic activity toward 4-nitrophenol reduction. *Nanoscale Research Letters*, *9*(1), 103. <http://doi.org/10.1186/1556-276X-9-103>
- Cohen, B., Álvarez, C. M., Carmona, N. A., Organero, J. A., Douhal, A., Corma, A., ... Corma, A. (2011). Single molecule photobehavior of a chromophore interacting with silica-based nanomaterials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*(5), 1819. <http://doi.org/10.1039/c0cp02240c>
- Connord, V. (2015). *Echauffement de nanoparticules par un champ magnétique haute fréquence : Applications en cancérologie et catalyse de réaction Fischer-Tropsch*. INSA de Toulouse. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01198611>
- Daniel, M. C. M., & Astruc, D. (n.d.). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology,. *Chemical Reviews*, *104*(1), 293–346. <http://doi.org/10.1021/cr030698+>
- Deatsch, A. E., & Evans, B. A. (2014). Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *354*, 163–172. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.006>
- Deng, H., Li, X., Peng, Q., Wang, X., Chen, J., & Li, Y. (2005). Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angewandte Chemie - International Edition*, *44*(18), 2782–2785. <http://doi.org/10.1002/anie.200462551>
- Deng, Y., Cai, Y., Sun, Z., Liu, J., Liu, C., Wei, J., ... Zhao, D. (2010). Multifunctional Mesoporous Composite Microspheres with Well-Designed Nanostructure: A Highly Integrated Catalyst System. *JACS*, *132*, 8466–8473. <http://doi.org/10.1021/ja1025744>
- Dominio di Weiss - Wikipedia. (n.d.). Retrieved September 14, 2016, from https://it.wikipedia.org/wiki/Dominio_di_Weiss
- electron microscopy home. (n.d.). Retrieved October 4, 2016, from <http://www.microscopy.ethz.ch/elmi-home.htm>
- Enache, D. I., Edwards, J. K., Landon, P., Solsona-Espriu, B., Carley, A. F., Herzing, A. A., ... Hutchings, G. J. (2006). Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalyst, *311*(5759),

- 362–365. <http://doi.org/10.1126/science.1120560>
- Erola, M. O. A., Philip, A., Ahmed, T., Suvanto, S., & Pakkanen, T. T. (2015). Fabrication of Au- and Ag-SiO₂ inverse opals having both localized surface plasmon resonance and Bragg diffraction, *230*, 209–217. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.036>
- Fajín, J. L. C., Cordeiro, M. N. D. S., & Gomes, J. R. B. (2012). Unraveling the mechanism of the NO reduction by CO on gold based catalysts. *Journal of Catalysis*, *289*, 11–20. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.010>
- Freedonia Group, Simakova, O. A., & Murzin, D. Y. (2014). *World Catalysts*. Cleveland. <http://doi.org/10.1039/9781782621645-00401>
- FRENS, G. (1973). Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature, Published Online: 01 January 1973; | doi:10.1038/10.1038/physci241020a0*, *241*(105), 20. <http://doi.org/10.1038/10.1038/PHYSI241020A0>
- Ge, J., Hu, Y., Biasini, M., Beyermann, W. P., & Yin, Y. (2007). Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, *46*(23), 4342–5. <http://doi.org/10.1002/anie.200700197>
- Ge, J., Zhang, Q., Zhang, T., & Yin, Y. (2008a). Core-satellite nanocomposite catalysts protected by a porous silica shell: Controllable reactivity, high stability, and magnetic recyclability. *Angewandte Chemie - International Edition*, *47*(46), 8924–8928. <http://doi.org/10.1002/anie.200803968>
- Ge, J., Zhang, Q., Zhang, T., & Yin, Y. (2008b). Supporting Information ©. *Quantum*.
- Ghosh, A., Patra, C. R., Mukherjee, P., Sastry, M., & Kumar, R. (2003). Preparation and stabilization of gold nanoparticles formed by in situ reduction of aqueous chloroaurate ions within surface-modified mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, *58*(3), 201–211. [http://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00626-1](http://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00626-1)
- Giardiello, M., McDonald, T. O., Martin, P., Owen, A., Rannard, S. P., Laurent, S., ... Jurs, P. C. (2012). Facile synthesis of complex multi-component organic and organic–magnetic inorganic nanocomposite particles. *Journal of Materials Chemistry*, *22*(47), 24744. <http://doi.org/10.1039/c2jm34974d>
- Gleich, B., & Weizenecker, J. (2005). Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles. *Nature*, *435*(7046), 1214–1217. <http://doi.org/10.1038/nature03808>
- Grinter, D. C., Park, J. B., Agnoli, S., Evans, J., Hrbek, J., Stacchiola, D. J., ... Rodriguez, J. A. (2016). Water–gas shift reaction over gold nanoparticles dispersed on nanostructured CeO_x–TiO₂(110) surfaces: Effects of high ceria coverage. *Surface Science*, *650*, 34–39. <http://doi.org/10.1016/j.susc.2015.10.002>

- Guo, X., Sun, Y., Yu, Y., Zhu, X., & Liu, C. J. (2012). Carbon formation and steam reforming of methane on silica supported nickel catalysts. *Catalysis Communications*, *19*, 61–65. <http://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.031>
- Gutiérrez, L.-F., Hamoudi, S., & Belkacemi, K. (2011). Synthesis of Gold Catalysts Supported on Mesoporous Silica Materials: Recent Developments. *Catalysts*, (1), 97–154. Retrieved from <file:///Users/user/Downloads/catalysts-01-00097.pdf>
- Ha, T. J., Shin, S., Keun Kim, H., Hong, M. H., Park, C. S., Hee Cho, H., ... Park, H. H. (2013). Use of ordered mesoporous SiO₂ as protection against thermal disturbance in phase-change memory, *102*(14). <http://doi.org/10.1063/1.4801476>
- Hansen, T. W., Delariva, A. T., Challa, S. R., & Datye, A. K. (2013). Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening? *Accounts of Chemical Research*, *46*(8), 1720–30. <http://doi.org/10.1021/ar3002427>
- Harrison, R. J., Dunin-Borkowski, R. E., & Putnis, A. (2002). Direct imaging of nanoscale magnetic interactions in minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *99*(26), 16556–61. <http://doi.org/10.1073/pnas.262514499>
- Hartmann, M. (2005, September 6). Ordered mesoporous materials for bioadsorption and biocatalysis. <http://doi.org/10.1021/cm0485658>
- Hieda, J., Saito, N., & Takai, O. (2008). Size-regulated gold nanoparticles fabricated by a discharge in reverse micelle solutions, *202*(22–23), 5343–5346. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.092>
- Hong, R. Y., Pan, T. T., & Li, H. Z. (2006). Microwave synthesis of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *303*(1), 60–68. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.230>
- Horisberger, M., & Rosset, J. (1977). Colloidal gold, a useful marker for transmission and scanning electron microscopy. *Journal of Histochemistry and Cytochemistry*, *25*(4), 295–305.
- Hugounenq, P., Levy, M., Alloyeau, D., Lartigue, L., Dubois, E., Cabuil, V., ... Bazzi, R. (2012). Iron oxide monocrystalline nanoflowers for highly efficient magnetic hyperthermia, *116*(29), 15702–15712. <http://doi.org/10.1021/jp3025478>
- Hysteresis Loop. (n.d.). Retrieved from <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/MagParticle/Physics/HysteresisLoop.htm>
- Introduction to Inorganic Chemistry/Ionic and Covalent Solids - Structures. (n.d.). Retrieved September 23, 2016, from https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Ionic_and_Covalent_Solids_-

_Structures

- Jain, P. K., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2007). Au nanoparticles target cancer. *Nano Today*, 2(1), 18–29. [http://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70016-6](http://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70016-6)
- Jia, C.-J., Sun, L.-D., Luo, F., Han, X.-D., Heyderman, L. J., Yan, Z.-G., ... Raabe, J. (2008). Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline Iron Oxide Magnetic Nanorings. *Journal of the American Chemical Society*, 130(50), 16968–16977. <http://doi.org/10.1021/ja805152t>
- Joo, S. H., Park, J. Y., Tsung, C.-K., Yamada, Y., Yang, P., & Somorjai, G. A. (2008). Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions. *Nature Materials*, 8(2), 126–131.
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668–677. <http://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Khullar, P., Singh, V., Mahal, A., Kaur, H., Singh, V., Banipal, T. S., ... Bakshi, M. S. (2011). Tuning the shape and size of gold nanoparticles with triblock polymer micelle structure transitions and environments, 115(21), 10442–10454. <http://doi.org/10.1021/jp201712a>
- Kim, D. H., Rozhkova, E. A., Rajh, T., Bader, S. D., & Novosad, V. (2009). Synthesis of hybrid gold/iron oxide nanoparticles in block copolymer micelles for imaging, drug delivery, and magnetic hyperthermia (Vol. 45, pp. 4821–4824). <http://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2024000>
- Kim, D. K., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K. V., & Muhammed, M. (2001). Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225(1), 30–36. [http://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01224-5](http://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01224-5)
- Kirichenko, O. A., Davshan, N. A., Redina, E. A., Kapustin, G. I., Mishin, I. V., Tkachenko, O. P., ... Kustov, L. M. (2016). Gold nanoparticles in environmental catalysis: Influence of the Fe-modified alumina supports on the catalytic behavior of supported gold nanoparticles in CO oxidation in the presence of ammonia. *Chemical Engineering Journal*, 292, 62–71. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.101>
- Koch, E. (n.d.). 7 Exchange Mechanisms.
- Kukula, P., & Červený, L. (2001). Preparation of tartaric acid modified Raney nickel catalysts: study of modification procedure. *Applied Catalysis A: General*, 210(1), 237–246. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00812-7](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00812-7)
- Lee, B., Ma, Z., Zhang, Z., Park, C., & Dai, S. (2009). Influences of synthesis conditions and mesoporous structures on the gold nanoparticles supported on mesoporous silica hosts. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.02.029>

- Lee, J. S., Cha, J. M., Yoon, H. Y., Lee, J., & Kim, Y. K. (2015). Magnetic multi-granule nanoclusters : A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. *Nature Publishing Group*, (June), 1–7. <http://doi.org/10.1038/srep12135>
- Lim, S. K., Kim, D. K., Hwang, H. C., Kim, J. S., Park, W. S., Cho, Y. D., ... Lee, H. D. (2016). Mitigation of arsenic contamination on the back side of si wafer using SiO₂ protection layer for III-V on si heterogeneous epitaxy, *5*(6), P349–P352. <http://doi.org/10.1149/2.0351606jss>
- Lin, J., Zhou, W., & O'Connor, C. J. (2001). Formation of ordered arrays of gold nanoparticles from CTAB reverse micelles, *49*(5), 282–286. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00385-2](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00385-2)
- Liu, K. L., Du, Y. D., & Wang, Y. Q. (2011). A simple synthesis of Fe₃O₄ powders and their structure, magnetic and electrical transport properties (pp. 5674–5676). <http://doi.org/10.1109/RSETE.2011.5965640>
- Liz-Marzán, L. M., Giersig, M., & Mulvaney, P. (1996). Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles. *Langmuir*, *12*(18), 4329–4335. <http://doi.org/10.1021/la9601871>
- Lu, A.-H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*, *46*(8), 1222–1244. <http://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- Mahalingam, V., Onclin, S., Péter, M., Ravoo, B. J., Huskens, J., & Reinhoudt, D. N. (2004). Directed self-assembly of functionalized silica nanoparticles on molecular printboards through multivalent supramolecular interactions. *Langmuir*, *20*(26), 11756–11762. <http://doi.org/10.1021/la047982w>
- Manivasagan, P., Bharathiraja, S., Bui, N. Q., Jang, B., Oh, Y.-O., Lim, I. G., & Oh, J. (2016). Doxorubicin-loaded fucoidan capped gold nanoparticles for drug delivery and photoacoustic imaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, *91*, 578–588. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.007>
- Martino, A., Stoker, M., Hicks, M., Bartholomew, C. H., Sault, A. G., & Kawola, J. S. (1997). The synthesis and characterization of iron colloid catalysts in inverse micelle solutions. *Applied Catalysis A: General*, *161*(1–2), 235–248. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00074-4](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00074-4)
- Maschmeyer, T., Rey, F., Sankar, G., & Thomas, J. M. (1995). Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica, *378*(6553), 159–162.
- Meffre, A., Mehdaoui, B., Connord, V., Carrey, J., Fazzini, P. F., Lachaize, S., ... Chaudret, B. (2015). Complex nano-objects displaying both magnetic and catalytic properties: A proof of concept for magnetically induced heterogeneous catalysis. *Nano Letters*, *15*(5), 3241–3248. <http://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00446>

- Miltenyi, S., Müller, W., Weichel, W., & Radbruch, A. (1990). High gradient magnetic cell separation with MACS. *Cytometry*, *11*(2), 231–238. <http://doi.org/10.1002/cyto.990110203>
- Montalti, M., Prodi, L., Rampazzo, E., & Zaccheroni, N. (2014). Dye-doped silica nanoparticles as luminescent organized systems for nanomedicine. *Chemical Society Reviews*, *43*(12), 4243. <http://doi.org/10.1039/c3cs60433k>
- Morel, A.-L., Nikitenko, S. I., Gionnet, K., Wattiaux, A., Lai-Kee-Him, J., Labrugere, C., ... Simonoff, M. (2008). Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles with Tunable Properties. *ACS Nano*, *2*(5), 847–856. <http://doi.org/10.1021/nn800091q>
- Mukherjee, P., Patra, C. R., Ghosh, A., Kumar, R., & Sastry, M. (2002). Characterization and catalytic activity of gold nanoparticles synthesized by autoredution of aqueous chloroaurate ions with fumed silica. *Chemistry of Materials*, *14*(4), 1678–1684. <http://doi.org/10.1021/cm010372m>
- NanoHybrids - Plasmonics. (n.d.). Retrieved from <http://nanohybrids.net/pages/plasmonics>
- Narita, A., Naka, K., & Chujo, Y. (2009). Facile control of silica shell layer thickness on hydrophilic iron oxide nanoparticles via reverse micelle method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *336*(1–3), 46–56. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.013>
- Ostwald, W. (1897). Studies on formation and transformation of solid materials. *Phys. Chem.*, *22*, 289–330.
- Pardoe, H., Clark, P. R., St Pierre, T. G., Moroz, P., & Jones, S. K. (2003). A magnetic resonance imaging based method for measurement of tissue iron concentration in liver arterially embolized with ferrimagnetic particles designed for magnetic hyperthermia treatment of tumors. *Magnetic Resonance Imaging*, *21*(5), 483–8. [http://doi.org/10.1016/s0730-725x\(03\)00072-9](http://doi.org/10.1016/s0730-725x(03)00072-9)
- Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J.-G., Noh, H.-J., Kim, J.-Y., ... Hyeon, T. (2004). Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials*, *3*(12), 891–895. <http://doi.org/10.1038/nmat1251>
- Peveler, W. J., & Parkin, I. P. (2013). Rapid synthesis of gold nanostructures with cyclic and linear ketones. *RSC Advances*, *3*(44), 21919. <http://doi.org/10.1039/c3ra44842h>
- Plank, C., Schillinger, U., Scherer, F., Bergemann, C., Rémy, J.-S., Krötz, F., ... Rosenecker, J. (2003). The magnetofection method: using magnetic force to enhance gene delivery. *Biological Chemistry*, *384*(5), 737–47. <http://doi.org/10.1515/BC.2003.082>
- Polyacrylic acid. (n.d.). Retrieved October 25, 2016, from https://en.wikipedia.org/wiki/Polyacrylic_acid
- Polyethylene glycol. (n.d.). Retrieved October 25, 2016, from https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol
- Porta, F., Prati, L., Rossi, M., Coluccia, S., & Martra, G. (2000). Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation. *Catalysis Today*, *61*(1–4), 165–

172. [http://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00370-9](http://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00370-9)
- Qian, X. (2008). In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags. *Nature Biotechnology*, 26(1).
- Rahman, M. L., Biswas, T. K., Sarkar, S. M., Yusoff, M. M., Yuvaraj, A. R., & Kumar, S. (2016). Synthesis of new liquid crystals embedded gold nanoparticles for photoswitching properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 478, 384–393. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.039>
- Rama, S., Perala, K., & Kumar, S. (n.d.). On the Mechanism of Metal Nanoparticle Synthesis in the Brust–Schiffrin Method. <http://doi.org/10.1021/la401604q>
- Ramírez Reina, T., González Castaño, M., Palma, S., Ivanova, S., & Odriozola, J. A. (2014). Twenty Years of Golden Future in the Water Gas Shift Reaction. In *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis* (pp. 111–139). Royal Society of Chemistry. <http://doi.org/10.1039/9781782621645-00111>
- Reinecke, B. N., Kuhl, K. P., Ogasawara, H., Li, L., Voss, J., Abild-Pedersen, F., ... Jaramillo, T. F. (2016). Elucidating the electronic structure of supported gold nanoparticles and its relevance to catalysis by means of hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 650, 24–33. <http://doi.org/10.1016/j.susc.2015.12.025>
- Rithesh Raj, D., Prasanth, S., Vineeshkumar, T. V., & Sudarsanakumar, C. (2016). Surface Plasmon Resonance based fiber optic sensor for mercury detection using gold nanoparticles PVA hybrid. *Optics Communications*, 367, 102–107. <http://doi.org/10.1016/j.optcom.2016.01.027>
- Rostrup-Nielsen, J. R., & Hansen, J.-H. B. (1993). CO₂ reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis*. <http://doi.org/10.1006/jcat.1993.1312>
- Rowe, D. (2014). Types of Magnetism. Retrieved September 23, 2016, from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Types_of_Magnetism.jpg
- Sayari, A., & Hamoudi, S. (2001). Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials. <http://doi.org/10.1021/cm011039l>
- Schmid, G., Pfeil, R., Boese, R., Bandermann, F., Meyer, S., Calis, G. H. M., & van der Velden, J. W. A. (1981). Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆ — ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe. *Chemische Berichte*, 114(11), 3634–3642. <http://doi.org/10.1002/cber.19811141116>
- Sherwood, T. K. (1965). Diffusion phenomena in heterogeneous catalysis. *Pure and Applied Chemistry*. <http://doi.org/10.1351/pac196510040595>
- Simakova, O., & Murzin, D. (2014). Selective Oxidation of Biomass-Derived Secondary Alcohols. In Z. Ma & S. Dai (Eds.), *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis* (pp. 401–423). Royal Society of Chemistry. <http://doi.org/10.1039/9781782621645-00401>

- Sobczak, I., Kusior, A., Grams, J., & Ziolk, M. (2007). The role of chlorine in the generation of catalytic active species located in Au-containing MCM-41 materials. *Journal of Catalysis*, *245*(2), 259–266. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.10.014>
- Stöhr, J., & Siegmann, H. C. (2006). *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer.
- Stucky, G., Sakamoto, Y., Kaneda, M., Terasaki, O., Zhao, D. Y., Kim, J. M., ... Ryoo, R. (2000). Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature*, *408*(6811), 449–453. <http://doi.org/10.1038/35044040>
- Subramanian, V., Wolf, E. E., & Kamat, P. V. (2004). Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(15), 4943–4950. <http://doi.org/10.1021/ja0315199>
- Sugimoto, T., & Matijević, E. (1980). Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, *74*(1), 227–243. [http://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90187-3](http://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90187-3)
- Sun, H., Tang, Q., Du, Y., Liu, X., Chen, Y., & Yang, Y. (2009). Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application. *Journal of Colloid and Interface Science*, *333*(1), 317–323. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.071>
- Synek, P., Jašek, O., & Zajíčková, L. (2014). Study of Microwave Torch Plasmachemical Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Focused on the Analysis of Phase Composition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, *34*(2), 327–341. <http://doi.org/10.1007/s11090-014-9520-x>
- Tang, J., Huang, J., & Man, S. Q. (2013). Preparation of gold nanoparticles by surfactant-promoted reductive reaction without extra reducing agent, *103*, 349–355. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.049>
- Turkevich, J., Stevenson, P. C., & Hillier, J. (1951). A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, *11*(c), 55–75. <http://doi.org/10.1039/DF9511100055>
- University of Cambridge. (n.d.). DoITPoMS - TLP Library Ferromagnetic Materials - Domain walls. Retrieved September 24, 2016, from <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferromagnetic/walls.php>
- University of Minnesota. (n.d.). Classes of Magnetic Materials. Retrieved September 23, 2016, from http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html
- Wen, L., Fu, J. K., Gu, P. Y., Yao, B. X., Lin, Z. H., & Zhou, J. Z. (2008). Monodispersed gold nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ for enhancement of low-temperature catalytic oxidation of CO, *79*(4), 402–409. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.003>

- Wu, H., Wang, L., Zhang, J., Shen, Z., & Zhao, J. (2011). Catalytic oxidation of benzene, toluene and p-xylene over colloidal gold supported on zinc oxide catalyst, *12*(10), 859–865. <http://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.02.012>
- Wu, Y., & Hu, S. (2005). The fabrication of a colloidal gold-carbon nanotubes composite film on a gold electrode and its application for the determination of cytochrome c, *41*(4), 299–304. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.12.019>
- Zhao, W., Gu, J., Zhang, L., Chen, H., & Shi, J. (2005). Fabrication of uniform magnetic nanocomposite spheres with a magnetic core/mesoporous silica shell structure. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(25), 8916–8917.
- Zhu, B., Sui, Z., Wang, S., Chen, X., Zhang, S., Wu, S., & Huang, W. (2006). Alternative approaches to fabrication of gold-modified TiO₂ nanotubes, *41*(6), 1097–1104. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.11.008>