



Microfluidique supercritique : réactivité chimique et germination - croissance de nanocristaux

Yann Roig

► To cite this version:

Yann Roig. Microfluidique supercritique : réactivité chimique et germination - croissance de nanocristaux. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : 2012BOR14474 . tel-00758340

HAL Id: tel-00758340

<https://theses.hal.science/tel-00758340>

Submitted on 28 Nov 2012

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

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



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Yann ROIG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

Microfluidique supercritique : réactivité chimique et germination - croissance de nanocristaux

Sous la direction de Cyril AYMONIER et Samuel MARRE

Soutenance le 9 janvier 2012 après avis de :

Pr. Valérie CABUIL, Professeur, ENSCP, Université Pierre et Marie Curie
Pr. Frédéric MARIAS, Professeur, ENSGTI, Université de Pau et des Pays de l'Adour

**Rapporteur
Rapporteur**

Devant la commission d'examen formée de :

Dr. Claude DELMAS, Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Université Bordeaux 1
Pr. Valérie CABUIL, Professeur, ENSCP, Université Pierre et Marie Curie
Pr. Frédéric MARIAS, Professeur, ENSGTI, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Pr. Agilio PADUA, Professeur, TIM, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand
Dr. Cyril AYMONIER, Chargé de recherche CNRS, ICMCB, Université Bordeaux 1
Dr. Samuel MARRE, Chargé de recherche CNRS, ICMCB, Université Bordeaux 1

**Président
Rapporteurs
Examineurs**

*A neat and orderly laboratory is unlikely.
It is, after all, so much a place of false starts and multiple attempts.*

Isaac Asimov

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pu se faire sans l'aide d'un certain nombre de personnes que je tiens à remercier.

Je remercie en premier lieu Monsieur Claude Delmas, Directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux durant ces trois années et accepté de présider ce jury de thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui ont bien voulu prendre un peu de leur temps pour juger ce travail. Madame Valérie Cabuil, Professeur à l'ENSCP et Monsieur Frédéric Marias, Professeur à l'ENSGTI qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Je remercie également Monsieur Agilio Padua, Professeur au TIM, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier mes directeurs de thèse Cyril Aymonier et Samuel Marre, Chargés de Recherche au CNRS. Cyril, d'une part, pour la confiance qu'il m'a accordée et ainsi la possibilité de réaliser ces travaux de thèse, sa gentillesse et sa disponibilité ; et, d'autre part, Sam, pour tout ce qu'il m'a appris que ce soit en microfluidique ou dans d'autres domaines ; son aide et son soutien continu au cours de ces trois années. Je les remercie aussi pour l'ensemble de leurs conseils et remarques qui m'ont été d'un grand profit autant d'un point de vue humain que professionnel. Merci beaucoup.

Je remercie également l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu collaborer et échanger au cours de ces trois années. Thierry Cardinal, Chargé de Recherche au CNRS, pour toutes les expériences de photoluminescence et les discussions en découlant. Le Professeur Klavs Jensen pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire au MIT. Jalil Ouazzani, Ingénieur Arcofluid pour avoir réalisé les simulations numériques nécessaires à la compréhension de nos systèmes.

Je remercie Sonia Gomez pour l'ensemble des séances de microscopies que nous avons réalisé ensemble, n'ayant pas toujours été simples. Christine Labrugère pour les caractérisations en spectroscopie photoélectronique X. Stéphane Toulin pour sa gentillesse et l'ensemble des services qu'il nous rend en tant que bibliothécaire. Je tiens à remercier également l'ensemble des services et l'infrastructure de l'ICMCB sans qui la vie au laboratoire serait impensable.

Je remercie l'ensemble des membres, très nombreux, du groupe 7 passés et présents qui ont supporté (ou pas) mes humeurs plus ou moins dépressives durant ces trois années. Cédric R., David, Sabine, Antoine, Maxime, Nico, Yves, Carole, Anne, Mélanie, Thomas (D.) qui a du subir mes crise de nerfs en tant que collègue de paille, Amaury pour les délires et la bonne humeur du bureau de cette dernière année. Cédric S. pour son humour...inhabituel et bon courage à toi, Grégoire, Christelle, Liu Na, Gilles, Thomas (G.), Cédric (F.)... pour n'en citer que quelques uns.

Merci également à Laurent qui m'a permis de décompresser en délirant sur tout et n'importe quoi, n'importe quand dans les moments difficiles, merci beaucoup, je te renvoie la pareille !

Merci aussi à tous ceux que j'ai pu côtoyer et discuter de choses et d'autres entre deux expériences au laboratoire.

Enfin, merci à ma famille avec qui j'ai malheureusement peu partagé ces dernières années mais qui m'a toujours soutenu fortement et laissé libre de mes choix.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	11
-----------------------------------	-----------

CHAPITRE 1 : LA MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE.....	17
--	-----------

1. INTRODUCTION : LA MICROFLUIDIQUE.....	20
---	-----------

1.1. Propriétés des microsystèmes	23
---	----

1.2. Fabrication des microsystèmes.....	24
---	----

1.3. Mise en œuvre et utilisation des outils microfluidiques	27
--	----

1.3.1. Mise en œuvre des outils microfluidiques	27
---	----

1.3.2. Utilisation de l'outil microfluidique en chimie organique	33
--	----

1.3.3. Elaboration de matériaux inorganiques en microfluidique	35
--	----

2. LA MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE	43
---	-----------

2.1. La microfluidique supercritique	45
--	----

2.2. Premiers travaux publiés en microfluidique supercritique.....	49
--	----

2.2.1. Microfluidique supercritique en chimie organique.....	49
--	----

2.2.2. Microfluidique supercritique pour l'élaboration de nanocristaux	55
--	----

3. CONCLUSION	58
----------------------------	-----------

4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	59
--	-----------

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION ET CARACTERISTIQUES DE L'OUTIL MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE	63
---	-----------

1. INTRODUCTION	67
------------------------------	-----------

2. DEVELOPPEMENTS EXPERIMENTAUX : MICROSYSTEMES ET MONTAGES EXPERIMENTAUX.....	68
---	-----------

2.1. Microsystèmes	68
2.1.1. <i>Les tubes capillaires</i>	69
2.1.2. <i>Microréacteurs silicium/Pyrex.....</i>	70
2.1.2.1. <i>Caractéristiques des matériaux de constitution des microsystèmes.....</i>	70
2.1.2.2. <i>Microfabrication de réacteurs silicium/Pyrex</i>	73
2.1.2.2.1. <i>Photolithographie.....</i>	74
2.1.2.2.2. <i>Gravure humide du silicium.....</i>	74
2.1.2.2.3. <i>Collage anodique.....</i>	76
2.1.2.3. <i>Etude des caractéristiques des microréacteurs silicium/Pyrex</i>	77
2.1.3. <i>Connectiques du microréacteur vers l'environnement extérieur</i>	81
2.2. Montages expérimentaux, environnement des microsystèmes.....	83
2.2.1. <i>Injection des fluides.....</i>	84
2.2.2. <i>Contrôle de la pression.....</i>	84
2.2.3. <i>Contrôle de la température.....</i>	85
 3. CARACTERISATION DES TRANSFERTS DE MASSE ET DE CHALEUR DANS LES MICROSYSTEMES	 86
3.1. Transferts de masse.....	86
3.1.1. <i>Effets de mélange.....</i>	86
3.1.2. <i>Distribution des temps de séjour.....</i>	88
3.2. Transferts thermiques	95
3.2.1. <i>Problème de Graetz Nusselt</i>	95
3.2.2. <i>Résultats.....</i>	97
 4. CONCLUSION	 100
 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 102

CHAPITRE 3 : OXYDATION HYDROTHERMALE DU METHANOL EN MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE103

1. INTRODUCTION	107
2. OXYDATION DU METHANOL EN EAU SUPERCRITIQUE (SCWO)	110
2.1. <i>Etat de l'art concernant l'oxydation hydrothermale du méthanol</i>	110
2.2. <i>Paramètres influençant les cinétiques de conversion du méthanol</i>	115
3. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	119

3.1.	Microréacteurs silicium-Pyrex	119
3.2.	Tubes capillaires	123
4.	RESULTATS / DISCUSSION	125
5.	CONCLUSION	133
6.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	134

CHAPITRE 4 : ELABORATION DE NANOCRISTAUX DE ZNO EN MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE – CARACTERISATION DE LEUR PROPRIETES OPTIQUES.....135

1.	INTRODUCTION	139
2.	PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE L'OXYDE DE ZINC	140
3.	DEVELOPPEMENT DE LA SYNTHESE DE ZNO EN MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE	147
3.1.	Etat des lieux des synthèses de ZnO en microfluidique et en milieux fluides supercritiques (FSCs). 147	
3.2.	Manipulation de solides en microfluidique.....	150
3.3.	Techniques adaptées à la caractérisation d'une faible quantité de poudre	154
4.	NANOCRISTAUX DE ZNO EN MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE.....	159
4.1.	Mécanisme de formation des nanocristaux de ZnO	159
4.2.	Influence des paramètres opératoires	162
4.2.1.	Ratio de tensioactif en fonction du nombre d'atomes de zinc ($R_{tens.}$).....	163
4.2.2.	Influence du ratio oxydant / nombre d'atome de zinc ($R_{ox.}$).....	169
4.2.3.	Influence de la nature du tensioactif.....	172
4.2.4.	Influence du rapport des vitesses des fluides en tubes interne et externe (R_H)	179
5.	STABILITE DE L'EMISSION DANS LE TEMPS ET SOUS DIFFERENTES ATMOSPHERES	184
5.1.	Stabilité suivant les différents paramètres étudiés.....	184
5.2.	Cas du comportement des nanoparticules de ZnO-TOP sous différents gaz.....	188

6. CONCLUSION	192
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	194
 CONCLUSION GENERALE.....	 197
 ANNEXES	 203
ANNEXE 1	205
ANNEXE 2	209
ANNEXE 3	236

INTRODUCTION GENERALE

Les milieux fluides supercritiques ont été intensivement étudiés et utilisés depuis les années 1980 en raison de l'évolution de la législation encadrant l'utilisation des produits chimiques (par exemple la directive REACH de 2006). Cette directive limite, voire interdit, l'utilisation de nombreux composés chimiques toxiques/dangereux. Les fluides supercritiques présentent ainsi un grand potentiel en tant que solvants « propres », idéaux dans le cadre d'un développement durable. Ils ont notamment été utilisés dans les domaines de l'extraction de composés à partir de matériaux solides ou de produits potentiellement dangereux (caféine, parfums, principes actifs,...), principalement à l'aide du CO₂ supercritique.

Au début des années 1990, les fluides supercritiques ont été impliqués dans des procédés pour le traitement de l'eau, puisque la réactivité du milieu permet de détruire ou de séparer les molécules toxiques et de décomposer des matériaux solides en composés plus simples. Durant cette même période, de nombreux travaux impliquant les fluides supercritiques ont été réalisés pour l'élaboration de nouveaux matériaux (aérogels, imprégnation et greffage de polymères) ou en tant que milieux réactionnels.

Leur utilisation au sein de l'ICMCB s'est réalisée à partir de 1995 dans les domaines de la physique, de la réactivité chimique (oxydation, traitement de déchets, valorisation de la biomasse,...) et de la science des matériaux (nanomatériaux, matériaux nanostructurés,...). Le succès des travaux de recherche a conduit au développement d'applications à l'échelle industrielle. Notons ainsi le transfert de la technologie ICMCB pour traitement de déchets par oxydation dans l'eau supercritique à l'industrie.

Néanmoins, en raison des appareillages utilisés, l'ensemble de ces procédés sont difficilement observables et le déroulement des divers phénomènes impliqués restent souvent peu connu d'un point de vue fondamental. Afin de mieux comprendre et de mieux contrôler les processus mis en jeu, nous nous sommes intéressés à la microfluidique comme outil idéal pour avancer dans nos investigations fondamentales.

Le développement rapide de la microfluidique depuis la fin des années 1970 a permis l'évolution d'un grand nombre de procédés dans les domaines de la biologie

et de la chimie, notamment au niveau de l'analyse (chromatographie, électrophorèse,...) et de la synthèse rapide de produits organiques. L'accès optique, allant généralement de pair avec la microfluidique, a également favorisé la compréhension des différents systèmes étudiés en raison des facilités d'intégration de systèmes de caractérisations *in situ* et en ligne. Cependant, les contraintes technologiques ont, jusqu'à présent, limité l'utilisation de la microfluidique à des plages de températures et de pressions proches de l'ambiante. Les études de phénomènes se déroulant sous des conditions de pressions et de températures plus élevées comme dans les milieux fluides supercritiques étaient inaccessibles. Cependant, le développement récent (2008) de systèmes d'injection travaillant à haute pression et haute température a permis d'atteindre ces conditions supercritiques dans des microsystèmes.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse ayant pour objet le développement et l'utilisation de l'outil microfluidique supercritique afin de mieux appréhender les processus mis en jeu dans les thèmes de recherche réalisés au sein du groupe Fluides Supercritiques de l'ICMCB : réactivité chimique et science des matériaux. Ce travail de thèse s'est ainsi focalisé sur l'exploration et le développement de cette nouvelle discipline à l'ICMCB qu'est la microfluidique supercritique autour de trois objectifs : i) développement du laboratoire microfluidique supercritique, ii) étude de la réactivité chimique en microfluidique supercritique au travers de l'oxydation hydrothermale du méthanol, sélectionnée comme réaction modèle et iii) l'élaboration de nanocristaux d'oxyde de zinc pour évaluer l'intérêt de cet outil en science des matériaux.

Ce manuscrit se décompose ainsi en quatre chapitres. Nous définirons tout d'abord, dans le premier chapitre, le contexte de l'étude en décrivant d'une part, la microfluidique avec les principales propriétés qui lui sont liées et divers travaux dans les domaines de la chimie et, d'autre part, nous ferons apparaître les intérêts potentiels de la combinaison de la microfluidique et des fluides supercritiques.

Le chapitre 2 a pour objet la présentation des systèmes expérimentaux que nous avons développés et utilisés durant ces travaux de thèse. Notons qu'il s'agit de la première thèse traitant de la microfluidique supercritique à l'ICMCB et que très peu de travaux en ont fait l'objet auparavant dans la littérature. La première partie de ces

travaux de thèse a par conséquent consisté à développer le laboratoire « microfluidique supercritique » à l'ICMCB. Nous avons ensuite déterminé les caractéristiques et modélisé le comportement de plusieurs fluides au sein des dispositifs développés vis-à-vis des phénomènes de transferts thermiques et de matière en milieux fluides supercritiques. Ce dernier point visant à mettre en évidence les atouts de la combinaison de la microfluidique et des fluides supercritiques pour la réactivité chimique et la synthèse de précision de nanomatériaux.

Les deux chapitres suivants illustrent les potentialités de la microfluidique supercritique, en considérant ses avantages et ses limitations, dans les domaines de la réactivité chimique et de la science des matériaux.

Tout d'abord, le chapitre 3 a pour but d'étudier la possibilité de mener des expériences en milieu eau supercritique au sein des dispositifs microfluidiques développés. Rappelons que ce milieu nécessite des conditions de température et de pression supérieures à 374°C et 22,1 MPa. Dans ce contexte, nous avons sélectionné la réaction d'oxydation d'un composé modèle, le méthanol.

Enfin le dernier chapitre est consacré à l'élaboration de nanocristaux d'oxyde de zinc, choisi en tant que matériau modèle pour le développement d'un dispositif de synthèse de nanomatériaux en microfluidique supercritique. La manipulation de solides en microfluidique représente déjà un challenge à température ambiante pour les chercheurs travaillant à ces échelles. L'ajout des fluides supercritiques apporte quelques défis supplémentaires auxquels nous avons du répondre. Nous avons tout d'abord développé une méthode de synthèse de nanocristaux de ZnO dans des microréacteurs. Les propriétés luminescence de l'oxyde de zinc ont été caractérisées et permettent de mettre en évidence l'intérêt d'élaborer des nanostructures en microfluidique supercritique.

Enfin, en conclusion, nous exposons les opportunités offertes par l'association de la microfluidique et des propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques ainsi que les perspectives de développement de ce nouveau domaine qu'est la microfluidique supercritique.

Chapitre 1

LA MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE

1. INTRODUCTION : LA MICROFLUIDIQUE.....	21
1.1. Propriétés des microsystèmes	23
1.2. Fabrication des microsystèmes.....	25
1.3. Mise en œuvre et utilisation des outils microfluidiques	28
1.3.1. Mise en œuvre des outils microfluidiques	28
1.3.2. Utilisation de l'outil microfluidique en chimie organique	32
1.3.3. Elaboration de matériaux inorganiques en microfluidique	35
2. LA MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE	43
2.1. La microfluidique supercritique	45
2.2. Premiers travaux publiés en microfluidique supercritique.....	49
2.2.1. Microfluidique supercritique en chimie organique.....	49
2.2.2. Microfluidique supercritique pour l'élaboration de nanocristaux	55
3. CONCLUSION	58
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	59

1. Introduction : La microfluidique

Depuis les années 1960, la miniaturisation des composants électroniques s'est développée très rapidement. La microélectronique a ainsi permis la miniaturisation d'un grand nombre de systèmes, qu'ils soient mécaniques, fluidiques, électromécaniques ou thermiques. Depuis la fin des années 1970, l'essor de la technologie du silicium a notamment permis le développement des « microelectromechanical systems » (MEMS). Ces systèmes électromécaniques possèdent des tailles variant de 1 à 300 microns et sont à l'origine de la microfluidique.

Les prémices de la microfluidique sont apparues vers la fin des années 1980 avec le développement de micro-pompes et micro-vannes. Néanmoins, cette discipline peut être qualifiée de bien plus ancienne puisque dès 1846 Poiseuille s'est intéressé à la circulation du sang au sein de capillaires. Son développement spectaculaire ne s'est réalisé qu'au début des années 1990 à partir des principaux domaines d'applications que sont la microélectronique, l'analyse, la biologie moléculaire et enfin la « bio défense » [1]. En premier lieu, les méthodes d'analyses au sein de microsystèmes telles que la chromatographie en phase gazeuse (GPC), en phase liquide à haute pression (HPLC) ou encore l'électrophorèse en capillaire (CE) ont révolutionné la chimie analytique. La combinaison avec les technologies optiques (laser) ont également rendu possible l'analyse de très petites quantités de fluide avec une résolution et une sensibilité importante. Par la suite, le développement de la microfluidique a également été motivé par le besoin de contrer rapidement les menaces liées aux armes chimiques et biologiques, *via* la création des systèmes capables de réagir rapidement. De même, l'essor de la génomique avec le séquençage du génome humain a demandé des méthodes d'analyses beaucoup plus puissantes en biologie moléculaire, apportées par la microfluidique. C'est à partir de 1995 que la microfluidique dépasse le stade de l'outil d'analyse et que sont étudiées des réactions chimiques.

Dans ce contexte, la microfluidique peut être définie, selon Whitesides, comme « la science et la technologie des systèmes qui traitent et manipulent de très faibles volumes de fluides (10^{-9} à 10^{-18} litres) à l'aide de canaux de quelques dizaines à

quelques centaines de micromètres » [1] (*Figure 1.1*). Cette définition se limite cependant au cadre définissant des systèmes réalisés par l'homme. Or de nombreux systèmes présents dans la nature peuvent être qualifiés de microréacteurs tels que les réseaux de microcanaux présents dans les plantes, ou encore les vaisseaux sanguins et les cellules.

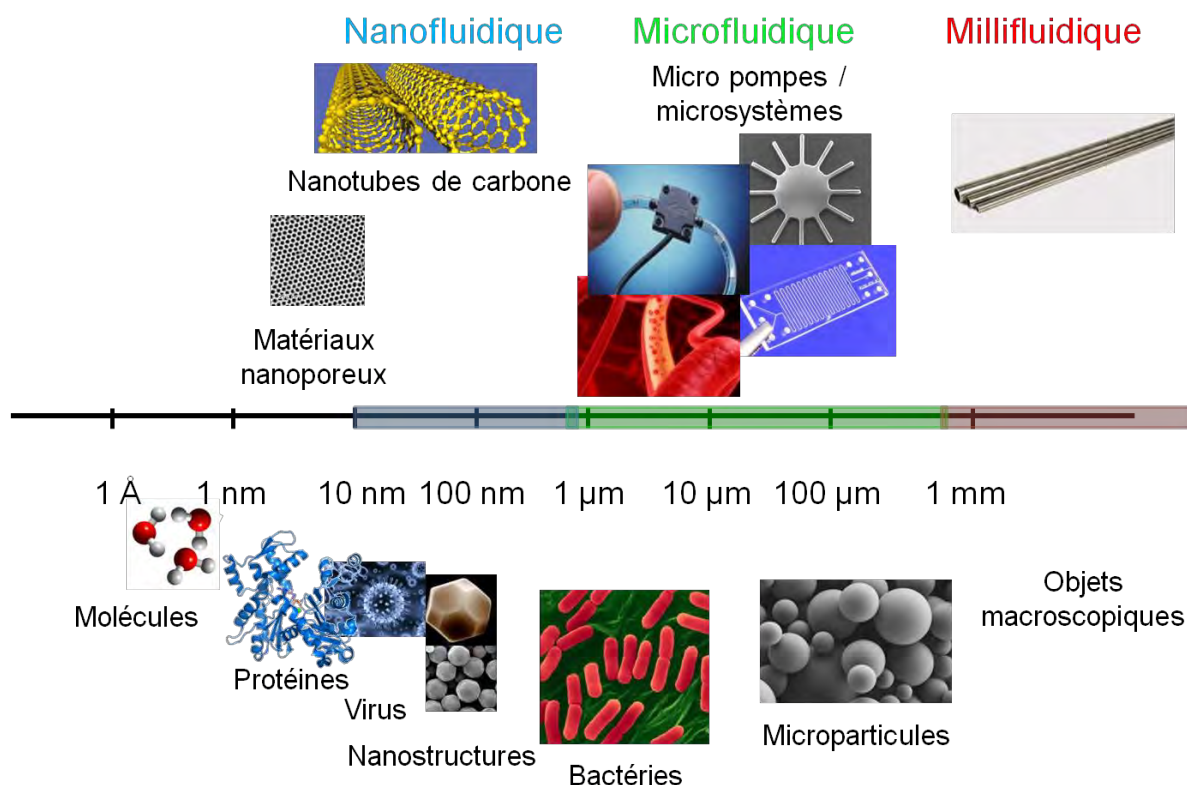


Figure 1.1 Tailles caractéristiques des systèmes fluidiques.

Ce chapitre a pour but de décrire l'intérêt de l'utilisation des outils microfluidiques dans des conditions de pressions et de températures élevées comme les milieux fluides supercritiques. Nous rappellerons dans un premier temps les particularités de la manipulation des fluides aux petites échelles ainsi qu'une description rapide des applications de la microfluidique « classique » dans le domaine de la chimie et des matériaux. Enfin, après un bref rappel à propos des milieux fluides supercritiques, nous réaliserons un état des lieux des travaux effectués en microfluidique supercritique.

1.1. Propriétés des microsystèmes

La microfluidique consiste donc en l'étude et l'utilisation d'écoulements de fluides aux petites échelles. Un premier phénomène lié à la réduction de la taille des écoulements est la de perte de charge. Elle correspond à la perte d'énergie due aux frottements du fluide sur les couches limites visqueuses des parois, notée Δp :

Eq. 1.1
$$\Delta p = \frac{8\eta L}{\pi R^4} Q \quad (\text{cas d'un tube})$$

OU

Eq. 1.2
$$\Delta p = \frac{3\eta L}{lh^3} Q \quad (\text{cas d'un canal à section rectangulaire})$$

Où η (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide, L (m) la longueur du canal, Q ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) le débit du fluide et R (m) son diamètre dans le cas de tubes, l la largeur et h la profondeur dans le cas d'un canal de section rectangulaire. Résultant de la prédominance des effets de surface, les forces visqueuses ne sont pas négligeables. On observe ainsi une augmentation des pertes de charges pour des viscosités de fluides plus élevées. Ce phénomène est également fortement dépendant de la dimension caractéristique de l'écoulement, plus cette dernière est petite, plus les pertes de charges sont élevées à débit constant.

Le confinement des fluides aux petites échelles confère aux écoulements des particularités qui peuvent être explicitées à l'aide de plusieurs nombres adimensionnels. Ces derniers permettent de déterminer les avantages et les limitations inhérents aux systèmes microfluidiques.

La miniaturisation a tendance à favoriser les faibles nombres de Reynold (Re), qui caractérisent le comportement des écoulements :

Eq. 1.3
$$Re = \frac{\rho v d}{\eta}$$

Dans ce cas, ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) est la densité du fluide, v ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) sa vitesse et d (m) le diamètre du tube. Rappelons que le nombre de Reynolds correspond au rapport des forces inertielles sur les forces visqueuses. Pour des nombres de Reynolds inférieurs à 1000 les écoulements sont généralement considérés comme laminaires (lignes de courant stationnaires), et au-delà de 2000, ces derniers sont dits turbulents où les

phénomènes de convection dominant. Pour des nombres de Reynolds inférieurs à 1, les phénomènes de diffusion dominant. Les valeurs de ce nombre au sein des microsystèmes sont généralement comprises entre 10^{-2} et 10. Les écoulements monophasiques de liquides au sein des microsystèmes sont aujourd'hui relativement bien compris et décrits par la mécanique des fluides, ce qui permet un contrôle précis des conditions expérimentales.

La nature laminaire des écoulements entraîne des problèmes liés au mélange des fluides au sein des systèmes microfluidiques. Les deux phénomènes entrant en jeu dans le cadre du transport des espèces dans un écoulement sont de type convectif ou diffusif. Ces derniers sont en général comparés à l'aide du nombre de Péclet (Pe) :

Eq. 1.4

$$Pe = \frac{dv}{D}$$

Où d (m) correspond à la dimension caractéristique de l'écoulement, typiquement le diamètre du capillaire et D ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion. On obtient ce dernier à travers la relation de Stokes-Einstein :

Eq. 1.5

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

k_B correspond à la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$), T à la température (K) et a (m) au rayon hydrodynamique de la particule ou de la molécule considérée.

Les faibles valeurs du coefficient de diffusion dans les liquides (typiquement 10^{-12} - 10^{-10} $m^2.s^{-1}$) conduisent à des valeurs du nombre de Pe importantes. Ceci sous-entend que le mélange est principalement réalisé par convection. Or, on peut également considérer ce nombre comme représentatif du ratio entre les temps caractéristiques de diffusion sur convection. La convection étant faible en flux laminaire, le temps de mélange peut donc s'avérer assez élevé. Ceci sera discuté plus en détail au sein du chapitre 2. Lorsqu'il s'agit de réaliser des réactions chimiques entre plusieurs réactifs, le mélange doit être rapide. Plusieurs études ont développé diverses stratégies de manière à répondre au défi que pose le mélange des réactifs en microfluidique en réalisant des micromélangeurs passifs [2] ou actifs [3] (*Figure 1.2*). Cependant ces stratégies ajoutent de la complexité aux systèmes, les rendant ainsi plus difficiles à caractériser et à comprendre.

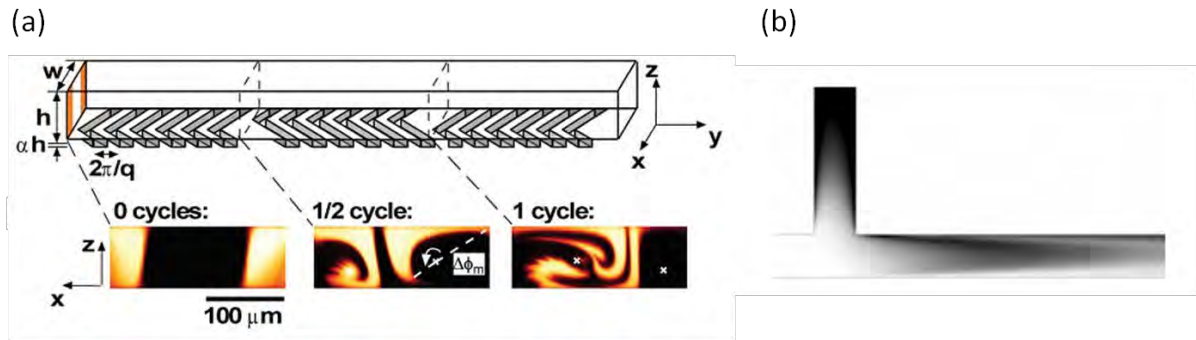


Figure 1.2 Micro-mélangeur passif où les chevrons induisent des phénomènes de cisaillements dans une direction différente de celle de l'écoulement impliquant la formation d'écoulements secondaires [2] (a) et micro-mélangeur actif en injectant les fluides par pulses en déphasage [4] (b).

La réalisation et le « design » des microréacteurs est donc une étape stratégique pour la manipulation des fluides aux petites échelles. Il s'agit à présent de décrire le développement actuel des technologies de fabrication des microsystemes.

1.2. Fabrication des microsystemes

Comme nous l'avons présenté dans l'introduction, la microfluidique s'est développée à partir de la technologie des MEMS. Ces derniers proviennent des techniques de microfabrication liées à la microélectronique, développées dans les années 1970, et principalement basées sur le silicium. Cependant, la microfluidique ne se limite pas à l'utilisation de microréacteurs en silicium. Ces techniques peuvent être adaptées au verre. De plus, à la fin des années 1990, des méthodes permettant de réaliser des canaux au sein de polymères ont fait leur apparition, ce qui a conduit à développer également des microréacteurs en divers élastomères ou plastiques, par exemple en polydiméthylsiloxane (PDMS) ou en polyméthylmétacrylate (PMMA). De manière générale, il existe essentiellement cinq types de matériaux pour la construction de microréacteurs : métal, céramique, polymère, verre et silicium.

Les microréacteurs métalliques (Figure 1.3 (a)) sont intéressants de par leur tenue en température et vis-à-vis des composés chimiques agressifs et/ou toxiques, puisqu'ayant une bonne compatibilité chimique sauf pour les acides. Ils sont utilisés notamment pour mettre en œuvre des réactions telles que l'oxydation de l'éthylène

[4]. Ces microréacteurs sont fabriqués par usinage conventionnel, électroformage, ablation laser ou encore par des procédés électrolytiques [5-6].

Les microsystèmes en céramique (*Figure 1.3 (b)*) sont classiquement utilisés pour des procédés demandant de très hautes températures, supérieures à 800°C, comme par exemple la production d'hydrogène par reformage du propane [7]. Ces microréacteurs sont fabriqués à partir de techniques de moulage. Ces deux premiers types de microréacteurs ne permettent cependant pas un accès optique, ce qui limite leur capacité à intégrer entre autres des techniques de caractérisation et de visualisation *in situ*.

Les microréacteurs réalisés en matériaux polymères sont fabriqués, pour la plupart, à l'aide de méthodes dites de réplique telles que le moulage, le matriçage ou la micro-injection. Le cas du PDMS (*Figure 1.3 (c)*) occupe une place très importante dans le domaine de la microfluidique [8]. Ce dernier est particulièrement intéressant pour le prototypage rapide d'échantillons tests, sa simplicité de fabrication et son faible coût. Le PDMS est transparent dans une large plage de longueurs d'onde incluant le visible (300 nm à 2200 nm). Les dimensions des microcanaux se situent généralement entre 5 et 500 µm. Cependant, afin de le rendre hydrophile, il est nécessaire de traiter sa surface avec par exemple un revêtement de silice au sein des canaux [9] (*Figure 1.3 (d)*) ou l'imprégnation de molécules hydrophiles. Par ailleurs, sa perméabilité aux solvants non polaires limite son utilisation. Le PDMS se dégrade également au fil du temps et sa tolérance en température est assez faible (70°C). D'autres types de polymères plastiques tels que le polycarbonate (PC) ou le PMMA peuvent être élaborés par matriçage. Dans ce cas, un moule exerce une pression sur le matériau porté en température.

En ce qui concerne les microréacteurs en verre (*Figure 1.3 (e)*), les techniques de microfabrication utilisées pour le silicium s'appliquent pour la plupart. La gravure se fait néanmoins généralement par voie humide grâce à une solution d'acide fluorhydrique (HF) [10]. Le collage est ensuite réalisé par fusion. Le verre est un matériau intéressant permettant un accès optique aisé et facilitant l'implémentation de techniques de caractérisation *in situ*. Malgré une tenue aux pressions assez élevée, sa faible conductivité thermique limite son application pour les procédés nécessitant un bon transfert de chaleur.

Les capillaires en silice fondue (*Figure 1.3 (f)*) peuvent être considérés comme les microréacteurs les plus simples (colonnes chromatographiques, etc.). Ils sont souvent recouverts d'une gaine de polymère afin de garantir une meilleure flexibilité. Ces derniers seront détaillés dans le chapitre 2. Ils possèdent une bonne tenue en température et pression, mais ne sont pas très flexibles en termes de « design » pour l'intégration de diverses techniques de caractérisations en comparaison des microréacteurs sur puce décrits précédemment.

Enfin, les microréacteurs silicium-Pyrex, (*Figure 1.3 (g)*) dont les méthodes de fabrication sont détaillées dans le chapitre suivant, présentent une bonne tenue en température et pression ainsi qu'une bonne conductivité thermique. Ils possèdent également une fenêtre optique permettant l'intégration de caractérisations *in situ*.

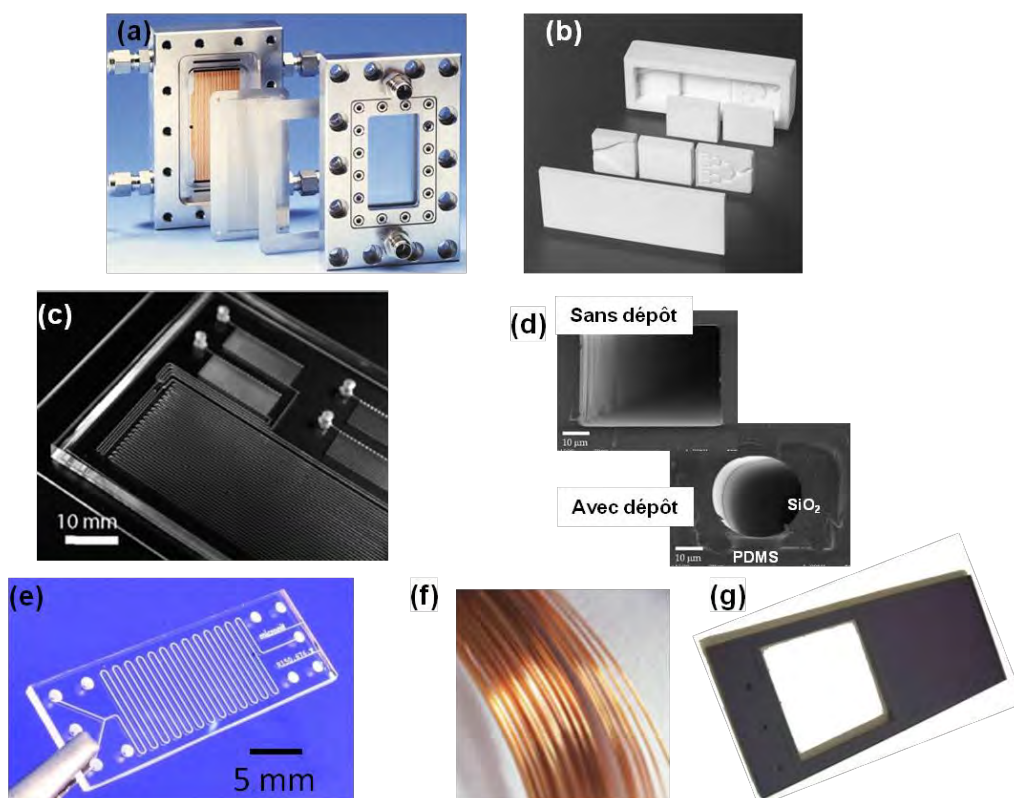


Figure 1.3 Exemple de différents types de microréacteurs : microréacteur métallique [6] (a), céramique [7] (b), en PDMS-verre [8] (c), canal en PDMS recouvert de silice [9] (d), verre-verre [10] (e), tubes capillaires de silice fondue gainés de polyimide (f) et microréacteurs en silicium/Pyrex (g).

Le *Tableau 1.1* résume les conditions de pression et de température supportées par les microréacteurs précédemment décrits.

Tableau 1.1 Conditions maximales d'utilisation des différents types de microréacteurs

	Métal [6]	Céramique [7]	PDMS [8]	Verre [10]	Silicium/Pyrex [11]	Capillaire silice
Température	650°C	1100°C	70°C	200°C	400°C	450°C
Pression	40 MPa	2 MPa	0,5 MPa	30 MPa	20-30 MPa	20-30 MPa
Temps de fabrication	Quelques jours	Quelques jours	3h	1-2 jour(s)	1-2 jour(s)	Commercial

Il est à noter que la plupart des travaux réalisés en microfluidique l'ont été en conditions ambiantes ou peu élevées en température et en pression. Ainsi, malgré les nombreux avantages qu'apporte la microfluidique, quelques limitations lui sont inhérentes, avec par exemple, les pertes de charges impliquant un travail à débits modérés. Ceci induit également des régimes d'écoulements laminaires qui génèrent des problèmes de mélange dû à la domination de la diffusion vis-à-vis du phénomène de convection.

Intéressons-nous, à présent, à la mise en œuvre des outils microfluidiques et à leur utilisation dans les domaines de la chimie et de la synthèse des matériaux.

1.3. Mise en œuvre et utilisation des outils microfluidiques

1.3.1. Mise en œuvre des outils microfluidiques

L'utilisation des outils microfluidiques nécessite le développement de différentes techniques de manipulation des fluides à l'échelle microfluidique adaptées aux applications visées. On peut notamment utiliser des flux continus monophasiques ou des systèmes multiphasiques permettant d'engendrer des structures hydrodynamiques, tels que des jets ou des gouttes, à l'aide de fluides immiscibles. Il existe principalement trois méthodes. L'objectif de cette partie est de décrire ces différents systèmes, leurs avantages et leurs limitations.

Nous avons montré précédemment que l'injection de flux continus laminaires au sein de microsystèmes dans les conditions ambiantes ne favorise pas le mélange. Par ailleurs, le profil de vitesse de type Poiseuille couplé aux faibles coefficients de

diffusion au sein des liquides induit une variation conséquente au niveau de la distribution des temps de séjour. Afin de surmonter ces contraintes, plusieurs stratégies sont possibles. Une première approche dite passive, consiste à injecter plusieurs flux de manière à réduire la distance de mélange par diffusion (*Figure 1.4*). Cependant, ces systèmes présentent une forte dispersion axiale, de par leurs profils de vitesses non uniformes à travers le canal, générant une large dispersion des temps de séjour. Une alternative concerne le design des canaux de manière à obtenir des micromélangeurs passifs ainsi que nous l'avons décrit précédemment.

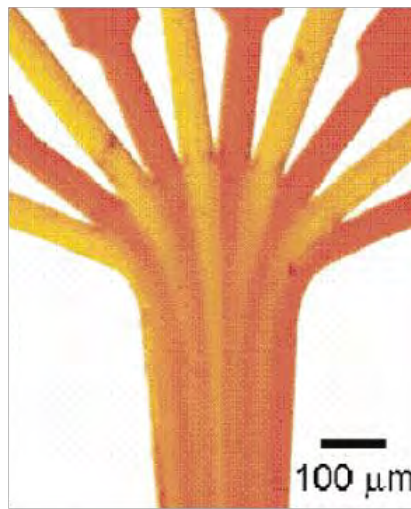


Figure 1.4 Système d'injection multiple pour favoriser le mélange des fluides [12].

Une seconde approche consiste à utiliser des mélangeurs dits actifs, c'est-à-dire l'utilisation de flux segmentés gaz-liquide ou liquide-liquide. Ces deux systèmes permettent en effet de réduire considérablement la distribution des temps de séjour, car les segments créés se comportent comme des nanoréacteurs en série. Par ailleurs, ces écoulements favorisent le mélange des réactifs. En effet, les segments possèdent une recirculation interne (*Figure 1.5*) qui améliore le mélange. La création de petites zones réactionnelles au sein des segments de liquide séparées entre elles par les bulles de gaz réduit la dispersion axiale et donc la distribution des temps de séjour. Cette stratégie permet ainsi d'améliorer, la dispersion en taille des nanoparticules [13]. Les réacteurs à flux segmentés gaz-liquide sont particulièrement

intéressants du fait de la facilité à séparer le gaz du liquide en sortie de microréacteur.

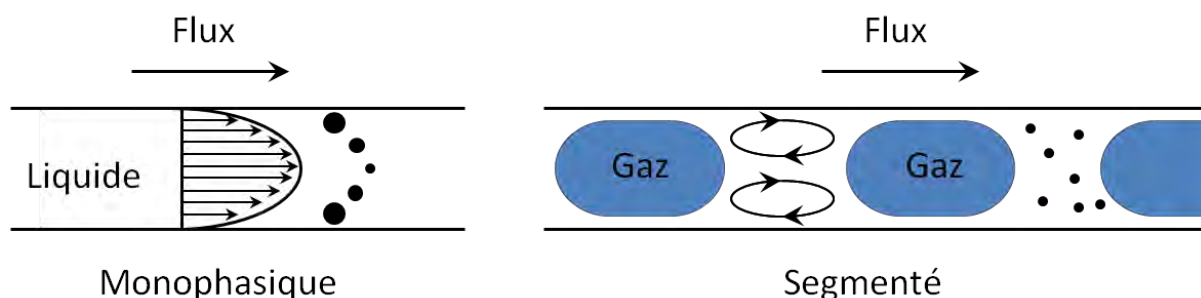


Figure 1.5 Schématisation du profil de vitesse parabolique en flux continu et des flux de recirculation en microréacteur à flux segmenté.

Il est à noter que, bien que les flux segmentés améliorent grandement les mélanges, il est souvent nécessaire de travailler à très faibles débits pour atteindre la stabilité dans les dispositifs expérimentaux présentés sur la Figure 1.6.

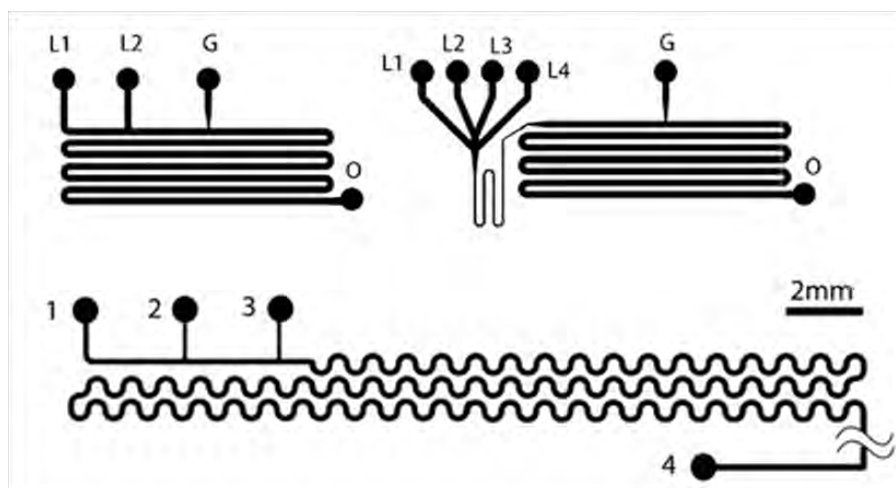


Figure 1.6 Schématisation de motifs de microcanaux pour la fabrication de microréacteurs pour l'utilisation de flux segmentés. L1, L2, L3 et L4 correspondent à l'injection de liquides, G, de gaz et O correspond à la sortie des fluides [9].

De plus, l'utilisation de ce type de système est souvent limitée en température et en pression de par l'évolution des propriétés des gaz et des liquides utilisés (segments de taille non homogènes dans le cas d'un microsystème présentant plusieurs zones thermiques). Enfin, dans le cas de la synthèse de matériaux, les nanoparticules ont toujours tendance à se déposer sur les parois et à conduire au bouchage des microsystèmes dans le cas où la phase réactive mouille les parois. Cette remarque

ne s'applique pas dans le cas des microsystèmes segmentés liquide-liquide si la synthèse a lieu dans la phase dispersée. Toutefois, il est difficile de trouver des systèmes de ce type qui restent immiscibles à hautes températures [14].

Malgré ces quelques limitations, la génération et l'utilisation de gouttes au sein de systèmes multiphasiques s'est grandement développée ces dernières années, notamment grâce à ses atouts du point de vue des mélanges et de la distribution des temps de séjour. Cette technique permet, en outre, de confiner les réactions au sein des gouttes générées. Ceci présente l'avantage, lors de la synthèse de nanomatériaux, de protéger les nanoparticules du contact avec les parois du réacteur, limitant ainsi la formation de bouchons. Cette méthode permet également un meilleur contrôle sur les concentrations des réactifs. Un exemple de cette technique est la réalisation de microsphères creuses en utilisant la génération de bulles d'air entourées d'huile contenant des nanoparticules, dans une phase porteuse aqueuse comme le montre la *Figure 1.7* [15].

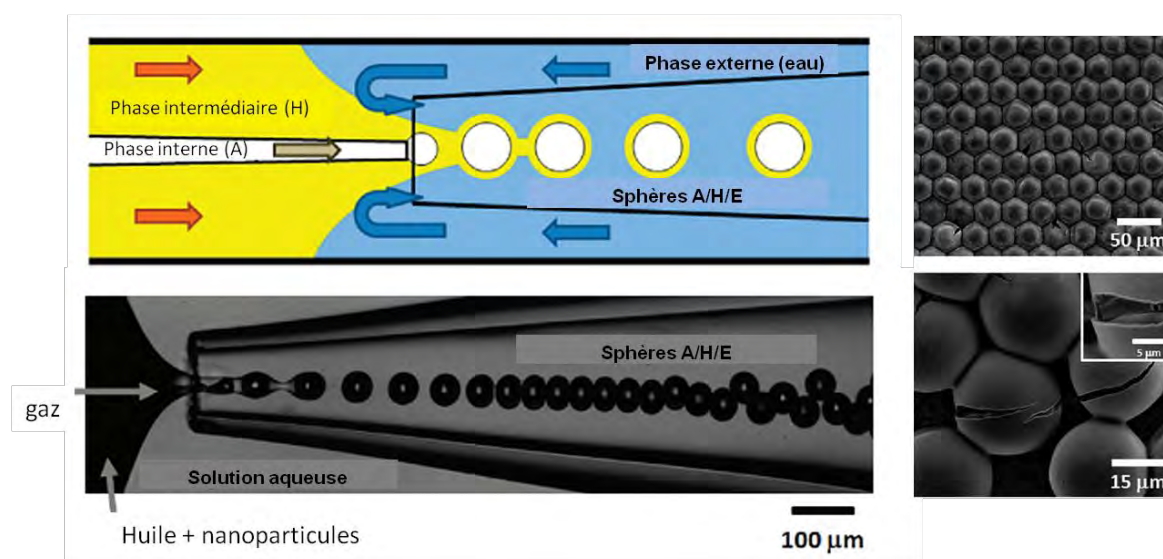


Figure 1.7 Schématisation et images des nanoparticules creuses obtenues suivant le procédé air/ huile/ eau [15].

Cette technique présente cependant les mêmes contraintes de débits et de stabilité des composants si elle devait être réalisée en température et en pression. Ceci réduit l'application de ces systèmes aux conditions proches de l'ambiante.

Une dernière méthode intermédiaire consiste à former des jets. Leur formation et stabilité a été extrêmement étudiée depuis de nombreuses années au vu des applications possibles de ces systèmes, allant des procédés chimiques aux impressions par jets d'encre en passant par l'extrusion de polymères ou la génération de fibre [16]. La *Figure 1.8* montre le régime des flux, dans le cas d'un écoulement coaxial, en fonction des débits interne et externe allant de celui dit de gouttes à celui de jets [17]. Ce dernier permet notamment de confiner le flux interne de manière à éviter son interaction avec les parois et la formation de bouchons dans le cas de la manipulation de solides. De plus, en considérant deux flux miscibles, la lente diffusion (mélange) entre les deux phases permet une réaction ciblée à l'interface pouvant être exploitée dans le cadre d'une séparation de réaction.

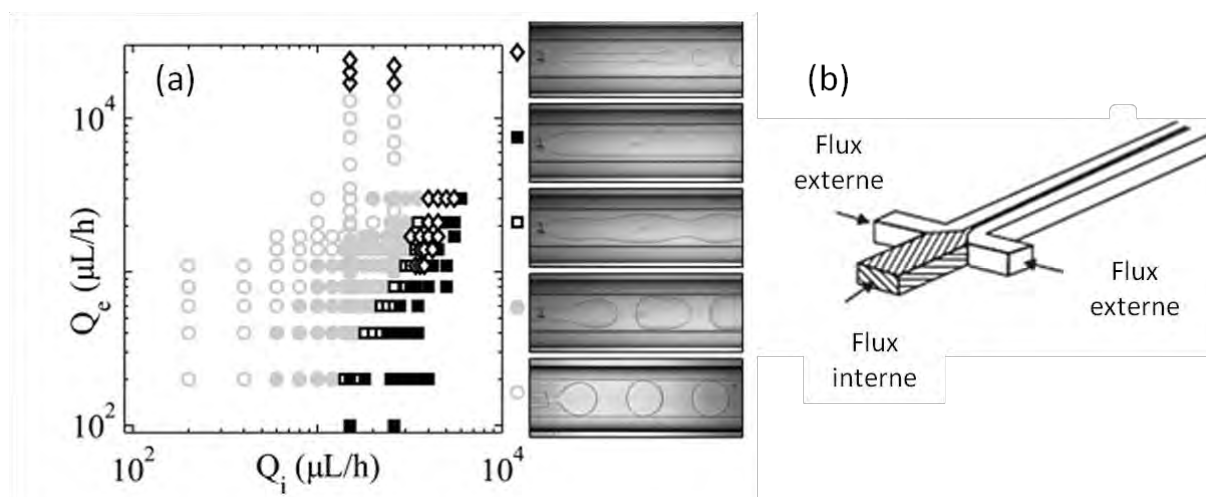


Figure 1.8 évolution du régime de gouttes au régime de jets en fonction des débits des flux interne et externe (a) [14], schématisation de flux coaxiaux, confinement du flux interne (b).

L'ensemble de ces techniques a été largement exploité en chimie pour la synthèse de molécules organiques ou de matériaux. Nous allons à présent décrire quelques-unes de ces synthèses à titre d'exemples.

1.3.2. Utilisation de l'outil microfluidique en chimie organique

La microfluidique est particulièrement performante pour explorer l'influence des conditions opératoires et optimiser les réactions chimiques. De nombreuses études concernant des réactions d'époxydation, de glycosylation [18], de synthèse de

carbamate [19], d'oxydation et de réduction [20], d'hydrolyse ou d'alkylation pour n'en citer que quelques-unes, ont été étudiées et répertoriées au sein de plusieurs articles de revues [21, 22, 23, 24, 25]

Un exemple caractéristique est la synthèse de carbamates, nécessitant plusieurs étapes (*Figure 1.9*) [19].

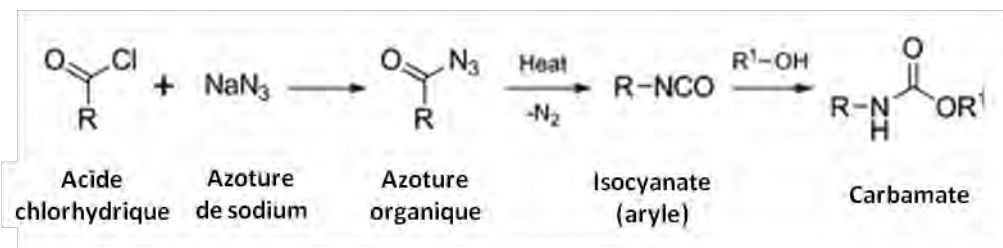


Figure 1.9 Réactions de synthèse de carbamates [19].

La synthèse en flux continu offre l'avantage de pouvoir former et consommer *in situ* les intermédiaires réactionnels. Ceci élimine les risques liés au stockage de ces produits et rend la synthèse plus sûre.

La première étape, se déroulant au sein d'un microréacteur en silicium (μR1 , *Figure 1.10*), est la réaction de transfert de phase entre la solution aqueuse d'azoture et l'acide chlorhydrique formant l'azoture organique. La séparation de la phase aqueuse et organique est ensuite réalisée dans un microséparateur (μS1) utilisant la technologie des membranes et fonctionnant sur la différence de mouillabilité du solvant. La seconde étape est l'obtention d'isocyanates par chauffage du microréacteur suivant (μR2) et dont les parois sont décorées par un catalyseur. La réaction génère du N_2 , éliminé à l'aide du deuxième microséparateur (μS2). Ce second type de séparateur se base sur une séparation gaz-liquide grâce au mouillage des parois par les liquides. La troisième étape est la formation des carbamates par injection d'alcool dans le troisième microréacteur (μR3).

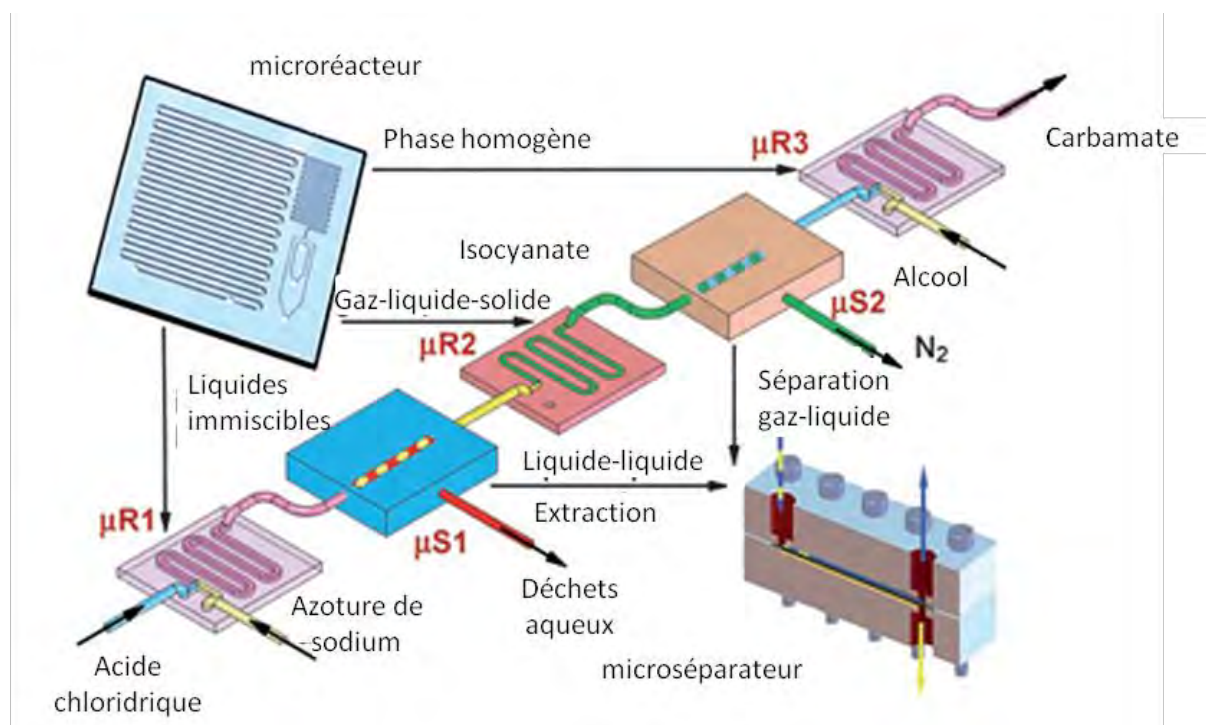


Figure 1.10 Montage expérimental multi-étapes pour la synthèse de carbamates [19].

De nombreuses autres synthèses ont été réalisées durant ces dernières années. Certains exemples sont répertoriés au sein du *Tableau 1.2*.

Tableau 1.2 Quelques exemples de synthèse organique réalisée au sein de microsystemes.

Produit/Réaction	Microsystème	Conditions	Réactifs	Réf.
Glycosylation	Si/Pyrex	-70 à -40°C	diisopropylidène galactose + mannosyl trichloroacétimide + CH ₂ Cl ₂	[18]
Réactions photochimiques (de Barton)	Acier inox-Pyrex/ lampe UV	Ambiante	Substrat de stéroïde	[26]
Aminocarbonylation	Si/Pyrex	100-160°C et 1,5 MPa	3-iodoanisole + morpholine + CO (0,79 MPa)+ Xantphos + Pd(OAc) ₂ + toluène	[27]
Fluorination du toluène	Si/Pyrex	-15°C	Toluène + 10% F ₂ dans du N ₂ + MeCN	[28]

Le développement de la microfluidique dans le cadre de la synthèse continue de produits chimiques se poursuit aujourd'hui mais doit également s'attacher à mettre en œuvre des stratégies pour manipuler des solides (catalyseurs) [29]. Ceci doit permettre de mettre en œuvre les réactions traditionnelles réalisées en réacteurs

« batch » dans les microsystèmes. La manipulation des solides au sein des microsystèmes reste un challenge, ce qui complique la tâche des chimistes des matériaux souhaitant bénéficier des avantages de la microfluidique.

1.3.3. *Elaboration de matériaux inorganiques en microfluidique*

Les récentes avancées technologiques en microfluidique ont permis le développement de nouvelles stratégies pour l'élaboration de nanomatériaux au début des années 2000. Jusqu'à présent, la plupart des synthèses de matériaux en microfluidique ont été réalisées dans des conditions ambiantes ou proches (pressions et températures inférieures à 100°C et 1 MPa). Le *Tableau 1.3* présente quelques exemples de synthèse de matériaux élaborés au sein de systèmes microfluidiques. Il s'agit de nanomatériaux métalliques, d'oxydes, de quantum dots et de nanostructures complexes, dont nous donnons quelques exemples ci-dessous.

On peut citer par exemple un microsystème d'élaboration de nanoparticules métalliques telles que des nanoparticules d'argent obtenues par Koelher *et al.* basé sur l'utilisation de trois micromélangeurs [30] (*Figure 1.11 (a)*) s'apparentant au procédé multi-étapes décrit précédemment. La première étape consiste à réaliser une solution aqueuse de AgNO_3 dans le premier micromélangeur, puis à cette solution est ajouté un réducteur (NaBH_4) dans le second micromélangeur. Les ligands sont ajoutés durant l'étape finale dans le troisième micromélangeur. Cependant, ainsi que nous l'avons décrit précédemment, l'injection en flux monophasiques continus implique une large distribution des temps de séjour et donc une large distribution en taille des nanoparticules. Il faut également noter des problèmes de bouchage par déposition des nanoparticules sur les parois des réacteurs.

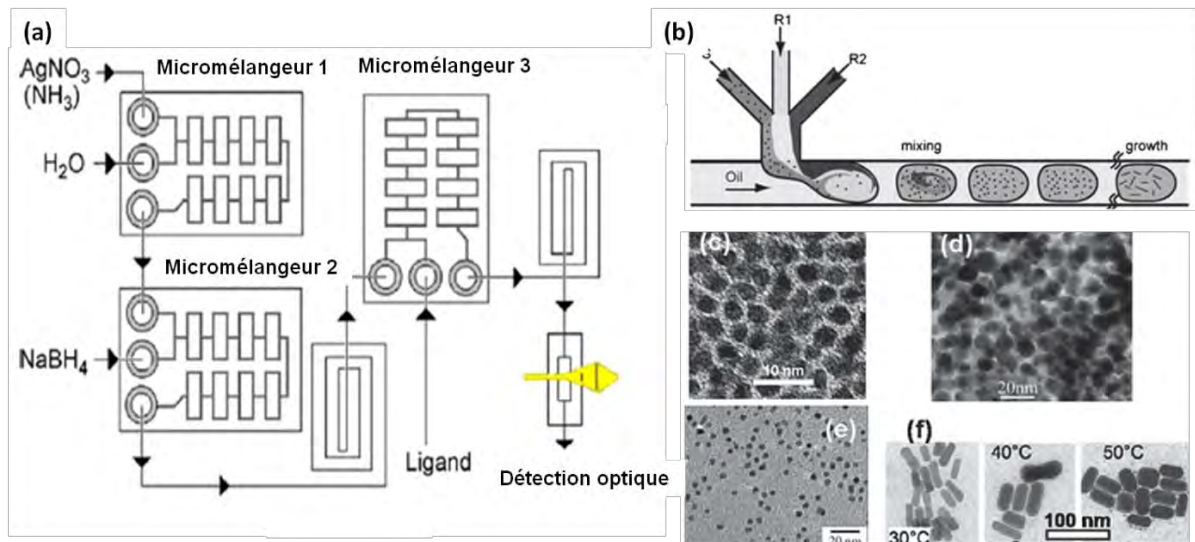


Figure 1.11 Schématisation de systèmes de synthèse de nanoparticules métalliques : d'argent [30] (a), de nanobâtonnets d'or par la technique des gouttes [31] (b), de nanoparticules d'or [33] (c), de cuivre [34] (d), de palladium [36] (e) et de nanobâtonnets d'or [32] (f).

Le deuxième exemple de procédé schématisé sur la Figure 1.11 (b) utilise un système basé sur la génération de gouttes. Ceci induit la formation de nanostructures d'or plus monodisperses grâce aux avantages précédemment cités de cette technique (mélanges et temps de séjour). La formation de bouchon est également évitée. La Figure 1.11 présente quelques exemples de nanomatériaux obtenus suivant ce procédé.

Tableau 1.3 Quelques exemples de synthèse de matériaux élaborés au sein de systèmes microfluidiques.

Matériaux	Microréacteurs	Conditions	Réactifs	Références
Métaux				
Nanobâtonnets d'or (50 nm)	Tubes PVC et PEEK	Ambiante (A)	Germes + HAuCl ₄ + NaBH ₄ + CTAB (Cétyl triméthylammonium bromide)	[32]
Nanoparticules d'or (5-50 nm)	Si/Pyrex	A	HAuCl ₄ + acide ascorbique + polyvinylpyrrolidone (PVP)	[33]
Nanoparticules de cuivre (9 nm)	SU-8-PEEK	A	CuCl ₂ + Li(Bet ₃ H) (triéthylhydroborate de Li) + SB12 (sulfobétaïnes 12)	[34]
Nanoparticules de cobalt (3-7 nm)	SU-8-PEEK	A	CoCl ₂ + Li(Bet ₃ H) + SB12	[35]
Nanoparticules de palladium (5 nm)	SU-8-PEEK	A	PdCl ₂ + Li(Bet ₃ H) + SB12	[36]
Nanoparticules d'argent (4 nm)	Si/Pyrex	A	AgNO ₃ + NaBH ₄	[30]
Nanoparticules de fer (formes en « ver » 1,5 sur 5,2 nm)	SU-8-PEEK	A	Li(Be ₃ H) + FeCl ₂ + Tétrahydrofurane + PVP	[37]
Oxydes				
Fe ₃ O ₄ (4 nm)	PDMS-verre	A	FeCl ₂ + FeCl ₃ + NH ₄ OH	[38, 39, 40]
γ-Fe ₂ O ₃ (4 nm)	PDMS-verre	A	FeCl ₂ + FeCl ₃ + NH ₄ OH	[39]
Nanoparticules de SiO ₂ (407-540 nm)	PDMS-verre	A	Tétraéthoxysilane (TEOS) + NH ₄ OH + H ₂ O + EtOH	[41]
Microsphères de SiO ₂ (23 µm)	PDMS-verre	A	TEOS + HCl + H ₂ O + EtOH	[42]
Microsphères de SiO ₂ (50-70 nm)	Tubes ETFE-connecteur PEEK	A	Tétraméthoxysilane (TMOS) + HCl + PEI (solution tampon tris-HCl)	[43]
Sphères creuses de TiO ₂ (30 µm)	PDMS-verre	A	Ti(oBu) ₄ + H ₂ O + Butanol + hexadécane	[44]
Microstructures (étoiles et fleurs) de ZnO (0,5-3,5 µm)	Statmix6 IPHT Jena et tubes PTFE	A	Zn(CH ₃ COO) ₂ + NaOH + tétradécane ou PP9	[45]
Quantum dots				
CdS (4,2-8,2 nm)	PDMS-verre	A	Na ₂ S + Cd(NO ₃) ₂ + sodium polyphate	[46]
CdSe (0,90-1,14 nm)	PDMS-verre	220-270°C	Trioctylphosphine Se (TOPSe) + Cd(Ac) ₂ + TOPO	[47]
CdSe (2,43-2,69 nm)	Verre-verre	180-210°C	TOPSe + Cd(St) ₂ + oxyde de trioctylphosphine (TOPO)	[48]
CdSe (2,1-4,0 nm)	Capillaire de silice	240-300°C	TOPSe + Cd(Ole) ₂ + TOPO + oleylamine	[49]
CdSe	Si/Pyrex	260-280°C	TOPSe + Cd(Ole) ₂ + oleylamine + squalane	[13]
InP (5 nm)	Capillaire de silice	225°C	InCl ₃ + (TMS) ₃ P + acide oléique + oleylamine + octadécène	[50]
Si ₃ N ₄ (20-100 nm)	Céramique	1300-1400°C	SiO + NH ₃	[51]
Nanoparticules cœur-écorce et hybrides				
CdSe@ZnS	Capillaire de silice	220°C	Synthèse en ligne de QDs de CdSe + TOP + TOPO + Zn(Et) ₂ + (TMS) ₂ S	[52]
CdSe@ZnS	Si/Pyrex	240°C	CdSe QDs + TOP + octadécène + Zn(Ole) ₂ + TOPSe	[53]
SiO ₂ @TiO ₂ (253-266 nm écorce de 22 à 28,5 nm)	PDMS-verre	A	Nanoparticules de SiO ₂ + TEOT + HPC + EtOH + H ₂ O	[54]
γ-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	Capillaire de silice + PDMS-verre	A	γ-Fe ₂ O ₃ + APTES et ajout de TEOS + APTES fluorescent	[55]
Particules Janus superparamagnétique (48 µm)	PDMS-verre + réflecteurs aluminium	A	γ-Fe ₂ O ₃ + polyéthylèneglycol diacrylate + initiateurs photosensibles	[56]

En microfluidique, les nanoparticules d'oxydes sont principalement obtenues à partir de réactions de type sol-gel ou de réactions de précipitation. On peut citer la synthèse de particules magnétiques telles que Fe_3O_4 [38-40] ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [39]. Elles sont synthétisées par mélange d'une solution aqueuse de chlorure de fer et d'une solution basique de NaOH ou de NH_4OH . Deux approches sont proposées et présentées sur la *Figure 1.12* afin de mettre en contact les deux fluides. La première méthode consiste en un positionnement 3D de l'injection à l'aide de flux coaxiaux *Figure 1.12 (a et b)* [38]. La solution de précurseur de fer est injectée *via* le capillaire interne. Les deux solutions diffusent l'une dans l'autre et la germination des particules se fait loin des parois du capillaire, évitant les phénomènes de bouchons. La seconde approche exploite le phénomène de coalescence de deux gouttes contenant chacun un réactif (chlorure de fer et base) *Figure 1.12 (c)* [39]. La fusion de ces gouttes est réalisée *via* l'utilisation d'électrodes (phénomène d'électrocoalescence). Les particules se forment également loin des parois et le mélange des réactifs est plus rapide. On peut également citer les synthèses d'autres oxydes tels que SiO_2 [41-43] ou TiO_2 [44] obtenus à partir de la formation d'émulsions en système microfluidique.

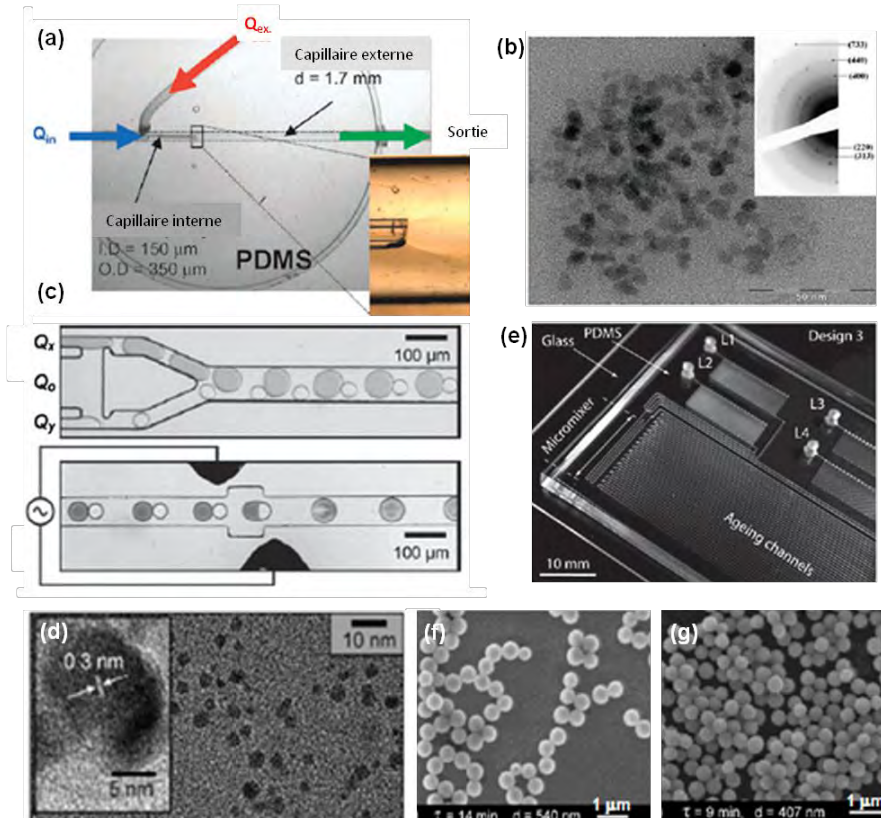


Figure 1.12 Exemples de nanoparticules d'oxydes obtenues en microfluidique : Fe_3O_4 en flux coaxiaux [38] (a) et (b), en système de gouttes [39] (c) et (d), SiO_2 [41] (e), (f) et (g).

L'élaboration de quantum dots (QDs) se classe parmi les rares synthèses réalisées à hautes températures en microréacteurs. Les QDs ont été intensivement étudiés pour leurs applications dans l'imagerie médicale et leur facilité de caractérisation par fluorescence. Les principaux QDs étudiés sont le CdS, principalement synthétisé à basse température, et le CdSe. La *Figure 1.13* détaille deux techniques permettant d'obtenir des QDs de CdSe à hautes températures au sein de microréacteurs verre-verre et silicium/Pyrex. Les synthèses en flux segmentés ou au sein de gouttes conduisent à des distributions en taille beaucoup plus étroites que celles réalisées en flux continu au sein de capillaires. Dans le cas présenté sur la *Figure 1.13 (a, b et c)*, les QDs sont obtenus à partir d'une solution d'octadécène où sont dissouts préalablement les précurseurs de cadmium et de sélénium à température ambiante [14]. Cette solution est ensuite injectée dans une phase continue non miscible (polyéther perfluoré) conduisant à la formation de gouttes liquides de solution de précurseurs. Le système en croix permet de focaliser le flux et génère un jet qui se brise en gouttelettes grâce à une marche provoquant une instabilité. Ces gouttes traversent le réacteur permettant la croissance des nanoparticules.

Dans le cas suivant (*Figure 1.13 (d et e)*), les solutions de précurseur de cadmium et de sélénium dans du squalane sont injectées séparément à travers deux ports d'injection au sein d'un microréacteur en silicium/Pyrex chauffé [13]. Ces deux solutions se mélangent, puis le fluide résultant est segmenté *via* une injection d'argon. Il en résulte la formation de nanoréacteurs en série présentant un bon mélange des réactifs. Les segments traversent ensuite la zone réactionnelle permettant la croissance des QDs de CdSe avant le refroidissement de la solution et la récupération du produit.

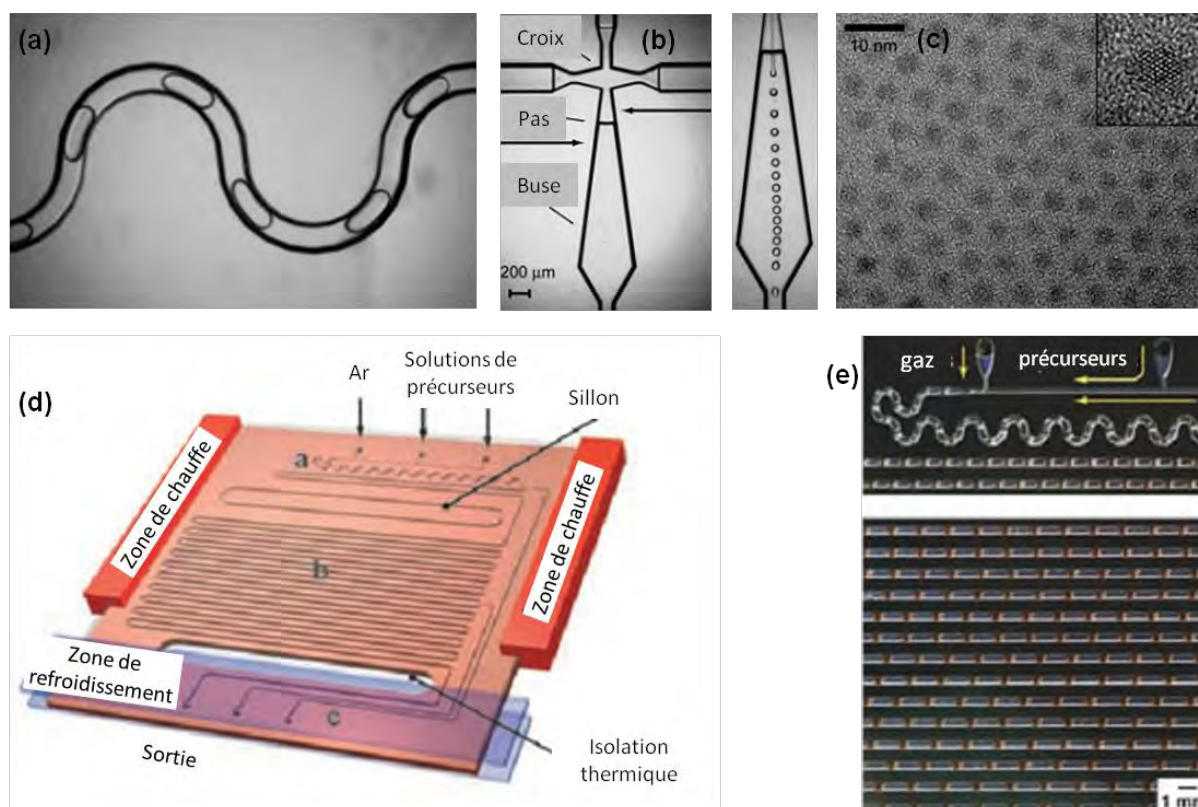


Figure 1.13 Procédés d'élaboration de QDs en microréacteurs à hautes températures : système basé sur la formation de microgouttes en microréacteur verre-verre (a) buse d'injection (b) QDs obtenus selon cette technique (c) [14]; flux segmenté au sein d'un microréacteur Si/Pyrex (d) et (e) [13].

Enfin, la flexibilité du design des microsystèmes sur puce et l'association de plusieurs microréacteurs peut permettre l'addition continue de réactifs et ainsi la génération de structures plus complexes telles que des nanoparticules d'architecture cœur-écorce. La Figure 1.14 montre l'élaboration par Khan *et al.* de nanoparticules de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ au sein d'un microréacteur PDMS-verre [54]. Les nanoparticules de silice traversent le canal principal où est injecté en différents points le précurseur de TiO_2 (tétraoxyde de titane). L'épaisseur de l'écorce peut être contrôlée (20 à 30 nm) suivant les débits et la concentration en précurseur de TiO_2 . Notons également la synthèse multi-étapes en flux continu de nanoparticules de type cœur-écorce $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ réalisée par Abou-Hassan *et al.* Le principe de cette synthèse, représenté sur la Figure 1.15, repose sur une première étape de fonctionnalisation de nanoparticules de maghémite (préalablement fonctionnalisées par du citrate) avec de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) au sein d'un premier microréacteur ; un

second microréacteur permet le mélange de l'APTES-RITC (RITC : Rhodamine B isothiocyanate, chromophore) et du TEOS. Enfin, la troisième étape permet de réaliser l'enrobage des nanoparticules greffées avec la silice au sein d'un troisième microréacteur. Des structures cœur-écorces de 50 nm de taille moyenne et presque sphériques possédant un ou plusieurs cœurs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont obtenues [55]. Plusieurs autres structures complexes ont été élaborées dont quelques-unes sont listées dans le *Tableau 1.3*.

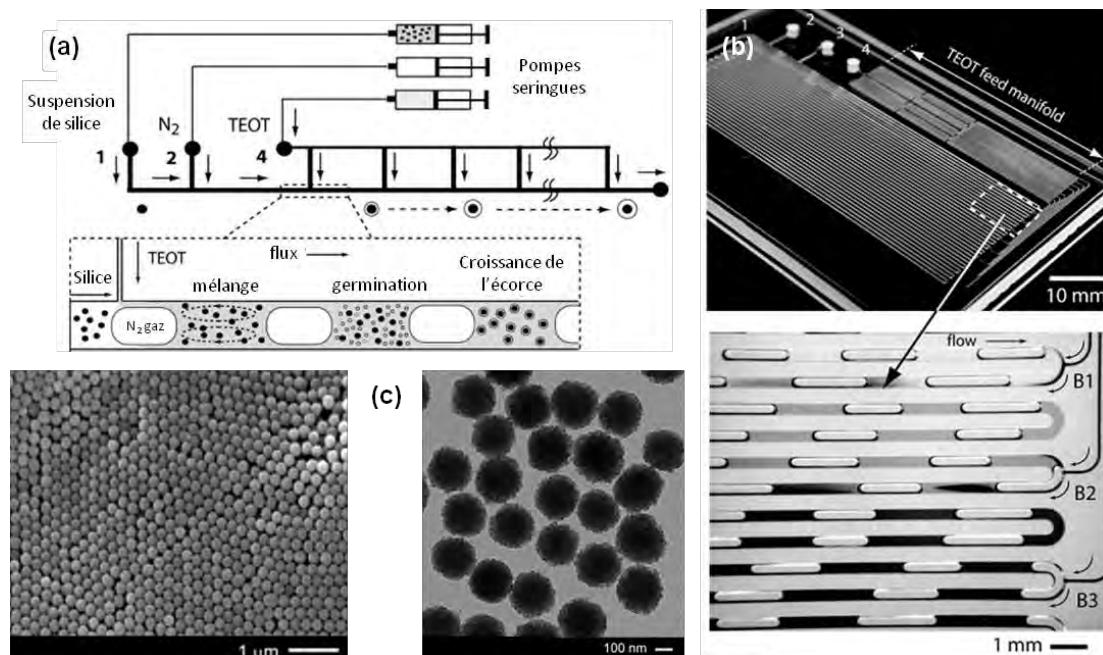


Figure 1.14 Procédé de synthèse de nanoparticules d'architecture de type cœur-écorce $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (a), microréacteur (b) et nanoparticules $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ obtenues (c) [54].

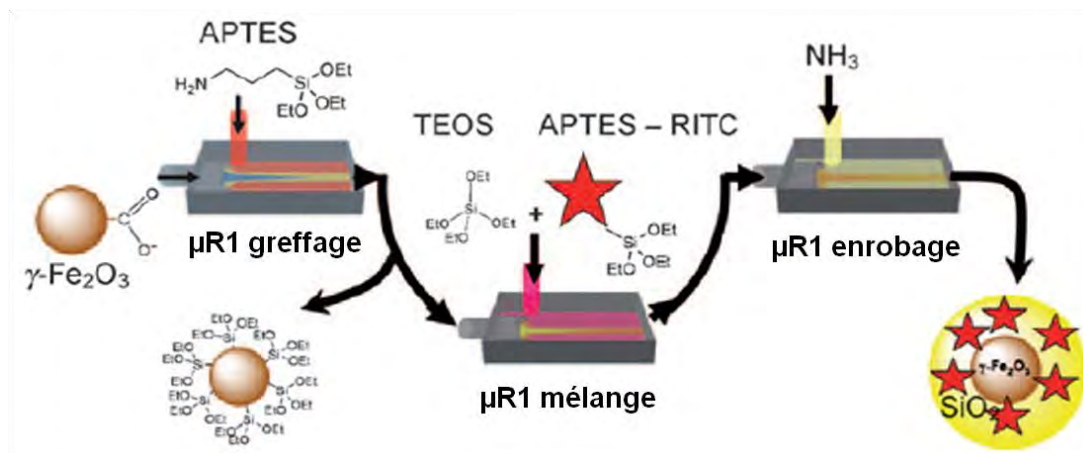


Figure 1.15 Schématisation de la synthèse multi-étapes de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ [55].

Depuis le début des années 1990, de nombreuses synthèses ont été réalisées en microfluidique, notamment dans les domaines de la chimie. Cependant, de par des contraintes technologiques, de tenue en pression et en température des microréacteurs et des systèmes d'injection, les manipulations se sont principalement limitées aux conditions proches des conditions ambiantes. Le développement de la microfluidique sous des conditions plus sévères en pression et température ne s'est produit que récemment, depuis 2005 en ce qui concerne les réactions de synthèse de produits organiques et 2008 pour la synthèse des matériaux, au début de ces travaux de thèse.

L'objet de ces travaux de thèse est de déterminer l'intérêt pour la réactivité chimique et la synthèse de matériaux de travailler sous des conditions opératoires plus élevées en température et en pression, notamment en milieux fluides supercritiques. L'intérêt de mettre en œuvre des fluides supercritiques dans des microréacteurs est discuté dans la partie suivante, à l'origine de la microfluidique supercritique. Nous nous attacherons ensuite à décrire les quelques travaux réalisés à ce jour dans ce domaine.

2. La microfluidique supercritique

Cette partie a pour but, après une brève description des fluides supercritiques, d'expliciter les différents intérêts de travailler en couplant les outils microfluidiques aux propriétés spécifiques des fluides supercritiques. Nous finirons ensuite par un état des lieux des différentes études réalisées à l'heure actuelle en microfluidique supercritique, cette dernière partie fait l'objet d'un article de revue invité sur la microfluidique supercritique pour une issue spéciale du *Journal of Supercritical Fluids* (annexe 2).

Les corps purs sont susceptibles de se trouver dans les trois états de la matière : solide, liquide et gaz. L'état thermodynamique est décrit par les trois variables d'état que sont la température T , la pression p et le volume molaire V_m selon la relation $f(p, V_m, T) = 0$. Cette équation peut être représentée par une surface dans le référentiel (p, V_m, T) dont la *Figure 1.16* est une projection dans le plan (p, T) (diagramme (p, T)). Les lignes continues séparent les domaines d'existence des différents états (gaz, liquide, solide).

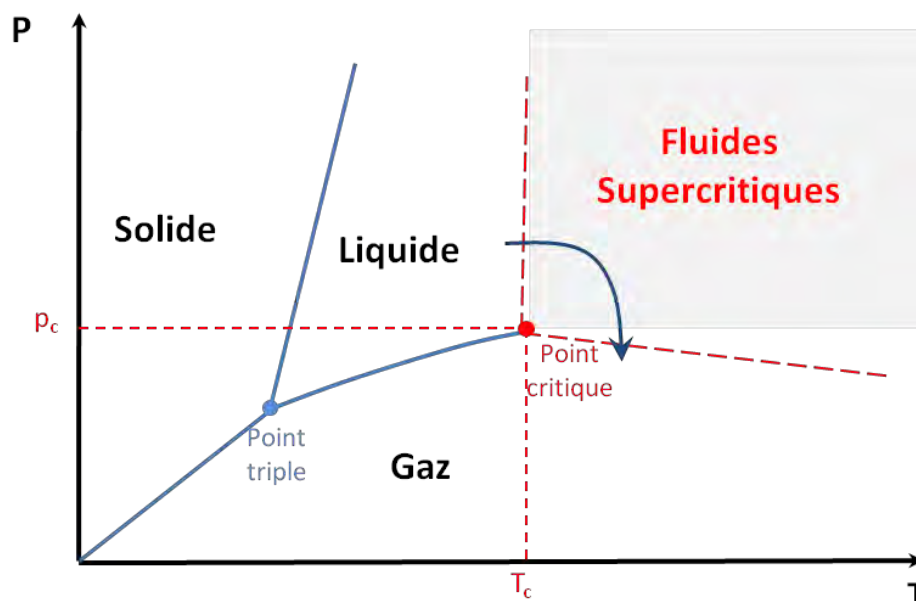


Figure 1.16 Diagramme de phase d'un corps pur dans le plan (p, T) .

Au-delà du point critique défini par ses coordonnées p_c et T_c , situé à la fin de la ligne de transition liquide-gaz, la zone correspondante n'est plus attribuée ni aux gaz ni aux liquides et correspond au domaine dit « supercritique ». Un fluide supercritique peut ainsi être décrit comme un fluide dense, monophasique, non condensable.

Les fluides supercritiques présentent des propriétés thermophysiques spécifiques que l'on peut considérer comme « hybrides » entre les liquides et les gaz. Ces propriétés sont ajustables de manière continue en variant la température et la pression. Ils présentent ainsi des viscosités proches de celles des gaz tout en ayant des densités proches de celles des liquides (*Tableau 1.4*). Il en découle une diffusivité intermédiaire entre celle des gaz et des liquides. Le fait de pouvoir ajuster la densité implique également la possibilité de dissoudre de façon sélective un grand nombre de réactifs. Enfin, les fluides supercritiques ne possèdent pas de tension de surface.

Tableau 1.4 Quelques propriétés spécifiques des gaz, liquides et fluides supercritiques.

	Gaz	FSC	Liquide
Masse volumique (g.cm^{-3})	0.001	0.1 - 1	0.4 – 1.5
Viscosité ($\mu\text{Pa.s}$)	10	10 – 100	$10^3 - 10^5$
Diffusivité ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	10^{-4}	10^{-7}	10^{-9}
Tension de surface γ (mN/m)	0	0	1 - 100

Plusieurs fluides supercritiques sont couramment exploités. Il s'agit notamment du CO_2 dont les coordonnées critiques ($T_c = 31^\circ\text{C}$ et $p_c = 7,38 \text{ MPa}$) sont facilement atteignables. De plus, ce dernier est bon marché et facilement disponible. Il est notamment utilisé dans le cadre d'applications dans les domaines de l'alimentaire, la pharmacie et la cosmétique mais également la chimie. L'eau supercritique est également largement explorée pour ses propriétés uniques bien qu'elle soit moins accessible technologiquement ($T_c = 374^\circ\text{C}$ et $p_c = 22,1 \text{ MPa}$).

Les fluides supercritiques les plus couramment utilisés à l'ICMCB et leurs caractéristiques sont listés au sein du *Tableau 1.5*.

Tableau 1.5 Fluides supercritiques couramment utilisés à l'ICMCB et leurs caractéristiques (p_c : pression critique, T_c : température critique et ρ_c : masse volumique critique)

Composés	T_c (°C)	p_c (Mpa)	ρ_c (g.cm ⁻³)
CO ₂	31	7,38	0,46
H ₂ O	374	22,1	0,32
CH ₃ OH	239,5	8,1	0,27
CH ₃ CH ₂ OH	241	6,3	0,28
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH (1-propanol)	235,8	4,9	0,28
(CH ₃) ₂ CH ₂ OH (isopropanol)	264,2	5,3	0,27

Les propriétés spécifiques des fluides supercritiques ont été mises à profit depuis de nombreuses années pour le développement de divers procédés. Les fluides supercritiques se sont tout d'abord développés dans le cadre de procédés tels que l'extraction [57] ou l'oxydation hydrothermale pour le traitement des déchets [58]. Puis, leurs propriétés ont été exploitées dans les domaines de la chimie (chimie pour un développement durable) et de l'élaboration de matériaux organiques, inorganiques et hybrides (organique/inorganique). Dans le domaine des matériaux, les propriétés spécifiques des fluides supercritiques permettent jouer sur les processus de germination croissance et ainsi sur les caractéristiques des matériaux obtenus.

2.1. La microfluidique supercritique

Ainsi que l'entend la dénomination « microfluidique supercritique », il s'agit de la combinaison de la microfluidique, discipline relativement récente, avec l'utilisation des fluides supercritiques, qui sont utilisés depuis les années 1980. Nous allons montrer dans le paragraphe suivant, l'intérêt du couplage de la microfluidique et des fluides supercritiques.

Considérons tout d'abord la microfluidique. Ainsi que nous l'avons présentée, cette discipline s'est développée récemment et possède de nombreux avantages tels

que la possibilité d'intégrer diverses techniques de caractérisations *in situ*. Tirant bénéfice d'un effet exacerbé des ratios surface sur volume, elle permet notamment une amélioration des phénomènes de transfert de masse et de chaleur. Par ailleurs, nous avons déjà discuté de l'apport de tels microsystèmes pour le contrôle optimisé des paramètres opératoires (T , p , distribution des temps de séjour,...). On peut également noter une reproductibilité des expériences, un criblage rapide des conditions et une faible consommation de réactif durant l'optimisation d'un procédé.

Néanmoins, plusieurs études menées dans des milieux liquides, dans les conditions ambiantes, se sont confrontées à des limitations. Il s'agit particulièrement de problèmes liés aux mélanges des réactifs mis en jeu. En effet, les petites échelles, liées à la microfluidique, contraignent les fluides à s'écouler la plupart du temps en régime laminaire, caractérisé par un faible nombre de Re (équation 1.3). L'absence de turbulences ou de mouvements de convection rend les mélanges uniquement dépendants de la diffusion entre les fluides. Ces derniers peuvent ainsi être très lents et l'ajout de micromélangeurs, comme discuté dans l'introduction, complique les systèmes. Il faut également ajouter le phénomène des pertes de charges, plus important en raison de la réduction de la taille des canaux.

Intéressons-nous à présent aux milieux fluides supercritiques. Ces milieux ont attiré un intérêt croissant depuis plus de trente ans, Ceci s'explique d'une part, d'un point de vue environnemental et sanitaire, par le remplacement des solvants toxiques par des fluides supercritiques « propres » comme le CO_2 et l'eau. D'autre part, il est possible de modifier les propriétés de ces fluides par de simples variations de pression et de température, depuis les propriétés des liquides jusqu'à celles des gaz.

Cependant, la plupart des travaux en milieux fluides supercritiques sont réalisés au sein de réacteurs métalliques résistants aux conditions de hautes températures et de hautes pressions, généralement nécessaires pour atteindre le domaine supercritique. Ces réacteurs sont dits « aveugles » car l'intégration de techniques de caractérisation *in situ* est compliquée, voire parfois impossible. De plus, leurs tailles peuvent être contraignantes du point de vue des phénomènes de transfert de chaleur.

On peut ainsi déduire des avantages et des limitations de ces deux disciplines l'intérêt du développement de la microfluidique supercritique (*Figure 1.17*).

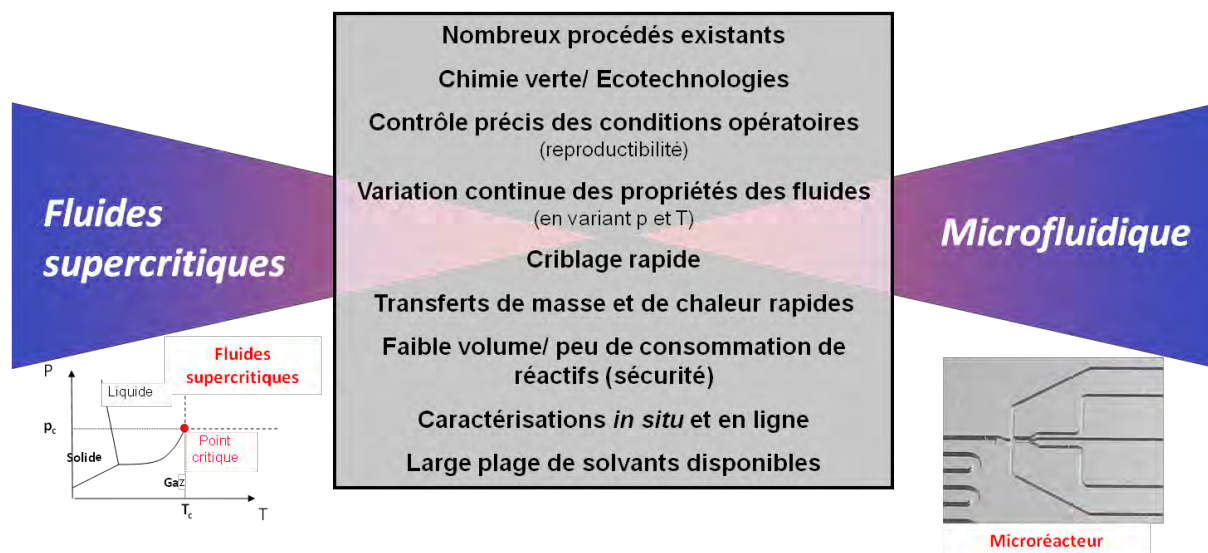


Figure 1.17 Schématisation des avantages obtenus en travaillant en microfluidique supercritique.

Par exemple, lorsque l'on atteint les conditions supercritiques au sein de microsystèmes, la diffusion, gouvernant les phénomènes de mélanges en microfluidique devient plus rapide ce qui permet ainsi de réduire les temps de mélange entre fluides. En ce qui concerne les écoulements, généralement laminaires en microfluidique liquide, le *Tableau 1.6* montre, dans le cas de l'eau, une évolution des nombres de Reynolds laissant supposer l'accès à des turbulences dans certains cas. En effet, la transition entre régime d'écoulement laminaire et turbulent est généralement admise pour $Re \approx 2000$, cependant à l'échelle microfluidique, du fait de la taille des canaux et plus particulièrement de leur géométrie et de leur rugosité, les phénomènes de turbulence pourraient déjà apparaître pour des nombres de Reynolds de l'ordre de 400 [59, 60, 61, 62]. La génération de turbulence ou de recirculations non axiales améliorerait également les temps de mélange dans les microsystèmes.

Tableau 1.6 Comparaison des nombres de Reynolds obtenus pour plusieurs écoulements d'eau supercritique ou liquide à différentes échelles.

	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Viscosité (μPa.s)	Vitesse du fluide (m.s ⁻¹)	d _h (mm)	Re
Sc-Millifluidique (tube 1/4') (sc-H ₂ O, 400°C - 25 MPa)	166	29	10 ⁻¹ - 1	3,8	2000 - 20000
Sc-Millifluidique (tube 1/8') (sc-H ₂ O, 400°C - 25 MPa)	166	29	10 ⁻² - 10 ⁻¹	1,6	100 - 1000
Microfluidique Liquide (Eau liquide, 25°C – 0,1 MPa)	997	890	10 ⁻³ - 10 ⁻¹	0,1	0.1 - 10
Sc-Microfluidique (sc-H ₂ O, 400°C - 25 MPa)	166	29	10 ⁻³ - 10 ⁻¹	0,1	0.5 - 500

Quant aux bénéfices obtenus dans le cas de l'utilisation de systèmes microfluidiques pour les fluides supercritiques, ils concernent les avantages principaux de la microfluidique, c'est-à-dire un meilleur contrôle de l'hydrodynamique, de meilleurs transferts de masse et de chaleur, une bonne reproductibilité et un criblage rapide des paramètres opératoires. De plus, un apport non négligeable concerne l'accès optique que permettent la plupart des microréacteurs et ainsi la possibilité d'observer et de comprendre le déroulement des réactions processus mis en jeu par le biais de caractérisations *in situ* et en ligne.

Intéressons-nous à présent aux quelques travaux réalisés en microfluidique supercritiques ayant bénéficié des atouts de cette combinaison.

2.2. Premiers travaux publiés en microfluidique supercritique

Le développement très récent de la microfluidique supercritique implique peu de travaux publiés dans ce domaine. Utilisée depuis 2005 en chimie organique, elle n'apparaît qu'en 2008 pour l'élaboration de matériaux du fait des contraintes technologiques liées aux conditions de travail. Notons que seule une étude sur l'élaboration de QDs de CdSe en hexane supercritique [63] avait été publiée avant le début de ces travaux de thèse.

2.2.1. *Microfluidique supercritique en chimie organique*

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe 1.3.2, le développement de la microfluidique a ouvert de nombreuses opportunités pour la chimie organique. Il est cependant à noter que, comme nous l'avons discuté précédemment, la plupart des réactions de chimie organique réalisées sur puces l'ont été dans des conditions proches de l'ambiante. Quelques exemples de synthèses organiques en continu dans des microsystèmes à hautes pressions et températures peuvent cependant aujourd'hui être trouvés dans la littérature [64, 65, 66, 67]. Certaines études incluent en outre l'utilisation de milieux fluides supercritiques, tel que le CO₂ (sc-CO₂). Ces exemples sont reportés au sein du *Tableau 1.7*.

Tableau 1.7 Quelques exemples de réactions chimiques menées en microfluidique supercritique

Fluide	Type de réacteur	Matériau du microréacteur	Accès optique	Réaction étudiée	Conditions (T,p)	Taille caractéristique	Références
Sc-H ₂ O	Microsystème capillaire	Hastelloy (connectiques HPLC)	Non	Synthèse de ϵ -caprolactame	400°C 25 MPa	Diamètre: 250 μ m	[68]
	Microsystème sur puce	Acier Inox 304 ou Hastelloy (connectiques HPLC)	Non	Gazéification du glucose et du xylose	750°C 25 MPa	Largeur: 1000 μ m Profondeur: 127 μ m	[69, 70, 71]
	Microsystème capillaire	Quartz (connectiques HPLC)	Oui	Oxydation de l'acide acétique	530°C 28 MPa	Diamètre: 750 μ m	[72]
	Microsystème sur puce	Si-Pyrex (pièce de compression)	Oui	Oxydation du MeOH et du Phénol	300-400°C 25 MPa	Largeur: 200 μ m Profondeur: 150 μ m	[73]
Sc-CO ₂	Microsystème sur puce	Verre	Oui	Hydrogénation	60°C 9 MPa	Largeur: 200 μ m Profondeur: 100 μ m	[74]
		Si-Pyrex (soudure métallique)	Oui	Hydrogénation du cyclohexène	80°C 14 MPa	Largeur: 400 μ m Profondeur: 300 μ m	[75, 76]
		Verre Borofloat (collage époxy)	Oui	Estérification	100°C 110 MPa	Largeur: 70 μ m Profondeur: 30 μ m	[77]
		Verre Borofloat (collage époxy)	Oui	Formation d'acide carbamique	100°C 40 MPa	Largeur: 70 μ m Profondeur: 30 μ m	[78]

Le milieu le plus étudié à l'heure actuelle au sein de microsystèmes est l'eau supercritique (sc-H₂O). Ce milieu est déjà largement exploité dans les procédés à l'échelle macroscopique [58]. Cependant, au vu des difficultés rencontrées pour la fabrication de microréacteurs sur puce possédant une bonne tenue dans les conditions de pressions et de températures élevées, la plupart des chercheurs ont focalisé leurs travaux sur des systèmes de tubes capillaires en aciers inoxydables ou en Hastelloy. Ces derniers sont considérés comme des microsystèmes « aveugles » mais peuvent soutenir des conditions nécessaires à la mise en œuvre de l'eau supercritique. On peut noter les travaux de Ikushima *et al.* utilisant un microsystème tubulaire en Hastelloy couplé à des équipements supercritiques conventionnels de manière à synthétiser de l' ϵ -caprolactame à partir du réarrangement non catalytique de Beckmann de l'oxime de cyclohexanone en milieu sc-H₂O (400°C et 25 MPa). Les auteurs avancent un rendement proche de 100% pour des temps de séjours de l'ordre de 1s [68]. Ceci est dû au transfert de chaleur très rapide à l'échelle microfluidique. Ces rendements sont bien supérieurs aux synthèses réalisées dans les mêmes conditions en réacteurs fermés à l'échelle macroscopique.

La conversion de plusieurs molécules organiques (glucose, xylose et mélanges de xylose/phénol) en gaz riches en hydrogène a été explorée par Goodwin *et al.* à l'aide de microréacteurs dans l'eau supercritiques [69]. Il est à noter que pour une température de 750°C et un temps de séjour de 2 s, le glucose est totalement transformé en gaz avec une composition de plus de 50% en H₂. Les microréacteurs développés pour atteindre ces conditions sont en Hastelloy, leur seul désavantage consiste donc en la difficulté d'y intégrer des techniques de caractérisations *in situ*.

L'oxydation en milieu eau supercritique est également un autre procédé exploitant les propriétés spécifiques de l'eau supercritique pour la dégradation de molécules organiques [58]. Ce procédé est réalisé à des températures légèrement inférieures que pour la gazéification (T = 380-500°C et p = 25-30 MPa). L'oxydation en milieu eau supercritique est également fortement dépendante des transferts de chaleur que peuvent apporter les microréacteurs, permettant généralement d'atteindre la température désirée en moins de 0,3 s selon la taille des microcanaux (*cf.* chapitre 2). Bien que les conditions nécessaires à la gazéification ne puissent être obtenues à l'heure actuelle qu'à l'aide de microréacteurs en métal, d'autres matériaux sont utilisables pour l'oxydation en milieu eau supercritique. En effet, on

peut considérer les travaux de Maharrey *et al.* ayant utilisé un capillaire en quartz (580°C et 28 MPa) dans le but d'étudier l'oxydation de l'acide acétique [72]. Il faut toutefois noter que ces systèmes sont peu flexibles en termes de design et ne peuvent être couplés à des systèmes d'injection spéciaux favorables au mélange des réactifs dans les premiers instants de la réaction. Le développement de microsystèmes sur puces en silicium-Pyrex a permis de répondre à cette limitation, tout en considérant que ces microréacteurs peuvent supporter des conditions allant jusqu'à 400°C et 25 MPa [73] (collaboration MIT-ICMCB). Ceci a fait l'objet de travaux sur l'oxydation du méthanol et du phénol en milieu eau sous et supercritique. Ces études réalisées sur le méthanol font l'objet du chapitre 3 de ces travaux de thèse. Les microréacteurs utilisés permettent en outre une visualisation *in situ* grâce à la fenêtre optique due au Pyrex.

Ainsi, les différents travaux présentés utilisant l'eau supercritique au sein de microsystèmes ont principalement montré que le transfert thermique est un paramètre crucial dans le but de contrôler les mécanismes réactionnels sous-jacent à la conversion ou aux réactions chimiques des composés organiques.

En dehors des procédés réalisés en milieu sc-H₂O, le milieu sc-CO₂ est également prometteur en tant que solvant « propre » pour les synthèses chimiques, en remplacement des solvants organiques utilisés conventionnellement. Les synthèses organiques à l'échelle microfluidique peuvent également bénéficier de la forte diffusivité apportée par le CO₂ supercritique de manière à améliorer les rendements réactionnels. De plus, puisque le CO₂ supercritique peut dissoudre des gaz dans de grandes proportions, son utilisation peut être intéressante lorsque l'on considère des systèmes où la diffusion de matière est limitée, par exemple dans le cas de gaz au sein d'un liquide. Il est ainsi possible de passer d'une réaction triphasique (réaction catalytique solide, liquide et phase gazeuse) à une réaction diphasique (solide, mélange supercritique). Ceci a été exploité par Kobayachi *et al.* et Trachsel *et al.* qui ont utilisé cette approche de manière à réaliser des réactions d'hydrogénation en milieu sc-CO₂ au sein de microréacteurs. Les auteurs ont tout d'abord rapporté l'hydrogénation de plusieurs composés organiques en sc-CO₂ en utilisant un microréacteur verre-verre dont les parois étaient recouvertes de particules de palladium [74]. L'ensemble des réactions ont été réalisées pour un temps de séjour de 1 s et dans des conditions de 9 MPa et 60°C.

Dans le cas des travaux de Trachsel *et al.*, ces derniers ont développé un microréacteur silicium-Pyrex comprenant un lit granulaire fixe de catalyseur de manière à pouvoir étudier l'hydrogénation du cyclohexène en sc-CO_2 (Figure 1.18 (a)) [75]. Le catalyseur (palladium supporté sur de l'alumine) remplit tout d'abord le microcanal équipé de « microtamis » déterminant la longueur du lit granulaire fixe. Le cyclohexène et le dihydrogène sont injectés au sein du microréacteur de manière à créer un flux diphasique avant l'injection du sc-CO_2 , dans lequel les deux réactifs sont solubilisés, conduisant à un flux monophasique. Le flux monophasique supercritique passe ensuite à travers le lit catalytique où a lieu la réaction d'hydrogénation dans des conditions modérées ($T = 40\text{-}70^\circ\text{C}$ et $p = 8\text{-}15\text{ MPa}$) et des temps de séjour assez courts de 0,17 à 0,5 s. De tels systèmes permettent de suivre la réaction dans le temps et l'espace de par la présence d'une fenêtre optique. Ceci a été notamment démontré à l'aide d'un spectromètre Raman confocal (Figure 1.8 (b)) [76].

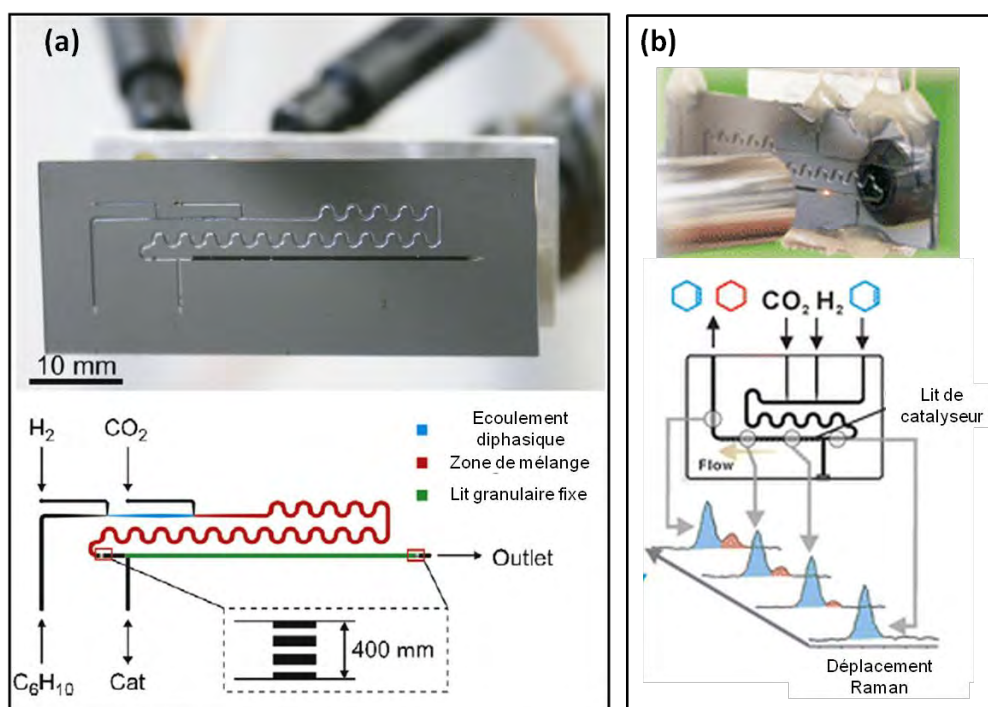


Figure 1.18 Microsystème silicium – Pyrex développé par Trachsel *et al.* pour l'hydrogénation catalytique du cyclohexène [75] (a), et caractérisation Raman *in situ* de la réaction d'hydrogénation [76] (b).

D'autres réactions utilisant le sc-CO_2 en tant que cosolvant ou réactif ont été étudiées, incluant la synthèse de l'acide carbamique à partir de la réaction du N-

benzyl méthylamine avec le CO_2 [78] ainsi que la réaction d'estérification de l'anhydride phthalique avec le méthanol [77]. Dans les deux cas, un microréacteur silicium-Borofloat a été utilisé, auquel sont intégrées des connectiques capables de résister à des pressions de 40 MPa (capillaires de silice collés avec de l'époxy) (Figure 1.19). Dans ce cas, ces systèmes possèdent une méthode de contrôle de la pression à l'aide d'un microcanal générant une perte de charge. Ceci implique une dépendance totale de la pression de travail vis-à-vis des débits utilisés.

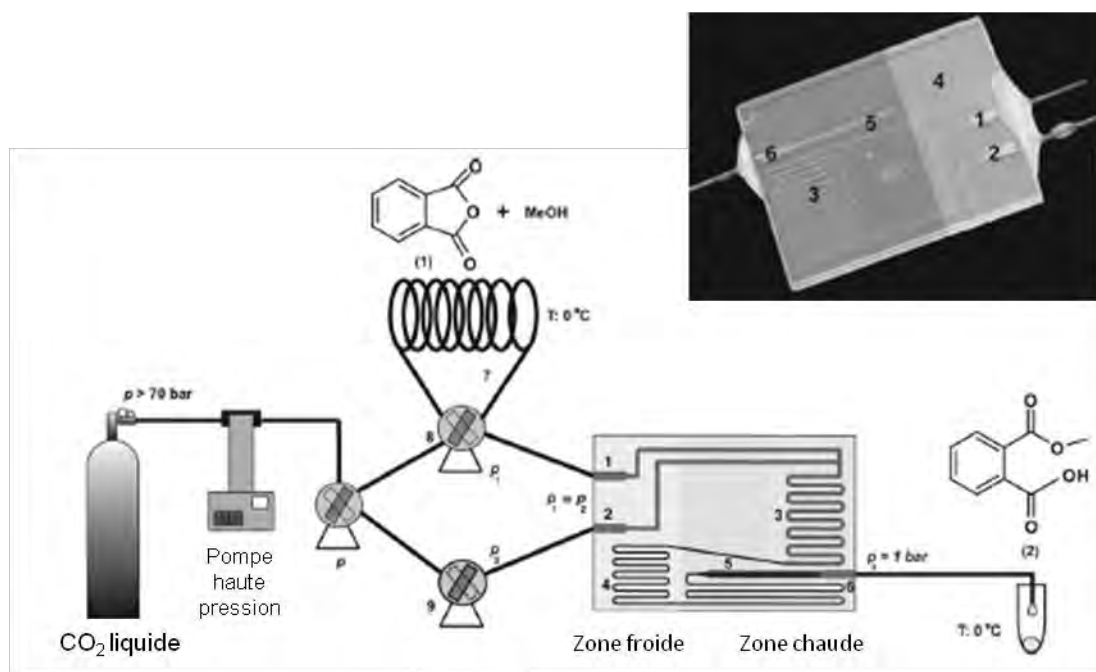


Figure 1.19 Microsystème Silicium – Pyrex et montage développé par Benito-Lopez et al. pour l'estérification continue de l'acide phthalique en scCO_2 [77].

Bien que peu d'exemples existent à l'heure actuelle dans la littérature en ce qui concerne l'utilisation du CO_2 supercritique au sein de microsystèmes, on peut le considérer comme un solvant propre et un milieu prometteur pour la réalisation de réactions chimiques organiques dans les microréacteurs. Encore moins d'études ont été publiées sur l'élaboration de matériaux en microfluidique supercritique.

2.2.2. Microfluidique supercritique pour l'élaboration de nanocristaux

Le développement de la microfluidique a également offert de nouvelles opportunités pour la synthèse de nanomatériaux. Néanmoins, il existe actuellement très peu de travaux réalisés dans des conditions de hautes pressions et hautes températures, voire supercritiques (4 publications dont ces travaux de thèse). Ceci est probablement dû, comme nous l'avons précédemment discuté, à la rareté, voire l'absence de microréacteurs capables de résister à ces conditions spécifiques.

On peut néanmoins citer les travaux récemment menés au MIT traitant de la synthèse de QDs de CdSe sous hautes pressions et températures [63]. Cette étude compare, dans les mêmes conditions, la synthèse en phase liquide dans un solvant à haut point d'ébullition, le squalane, et la synthèse en milieux supercritiques l'hexane supercritique (sc-hexane). Il a été observé une distribution en taille des nanoparticules obtenues plus étroite dans le cas de l'utilisation de l'hexane supercritique vis-à-vis de la synthèse en milieu liquide. En effet, les nanoparticules obtenues présentent une déviation standard de 4 à 6% en hexane supercritique tandis qu'elle est de 9 à 12% lorsque le squalane est utilisé (*Figure 1.20*). Cet effet a été attribué à une distribution des temps de séjour resserrée due aux propriétés spécifiques des fluides supercritiques (*cf.* chapitre 2). En outre, l'émission de photoluminescence présente des bandes plus étroites et un déplacement vers le bleu lorsque les expériences sont menées en hexane supercritique, par rapport à celle menées dans le squalane liquide.

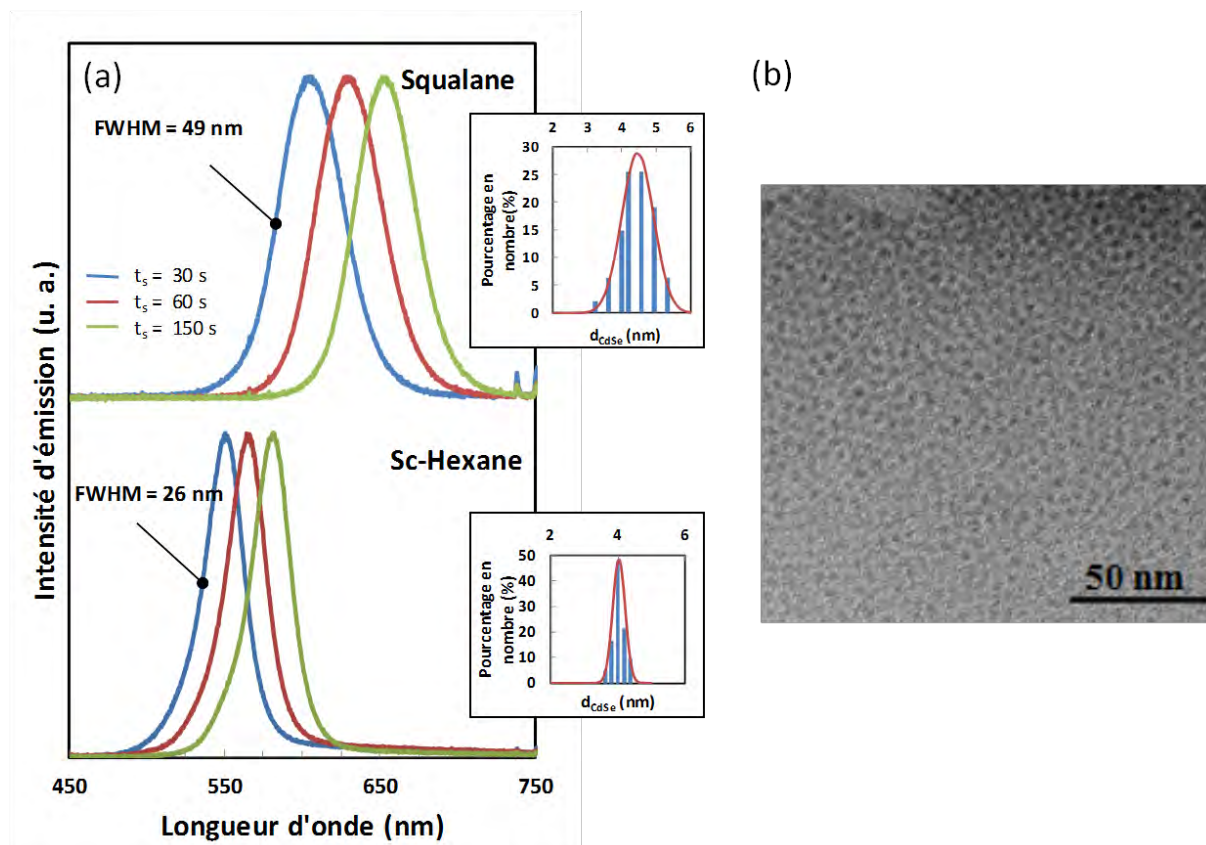


Figure 1.20 Evolution des spectres de photoluminescence et de la dispersion en taille des QDs de CdSe obtenus par Marre *et al* à 270 °C - 5 MPa [63] en fonction du solvant utilisé et des temps de séjour (a) image MET des QDs de CdSe obtenus dans l'hexane supercritique (b).

A partir de cette étude, Baek *et al.* [79] ont proposé une méthode basée sur un système de microréacteurs en silicium-Pyrex en trois étapes afin de synthétiser des nanoparticules de phosphure d'indium (InP). Cette méthode travaillant à 6,5 MPa se divise ainsi en une première étape de mélange à 130-170°C, puis de maturation (vieillessement) à 200-340°C puis de croissance séquentielle à 80-320°C (Figure 1.21). Les temps de séjours totaux sont de l'ordre de 2 minutes. De l'indium myristate $[\text{In}(\text{MA})_3]$ dans de l'octane est mélangé avec de la tris(triméthylsilyl) phosphine $[(\text{TMS})_3\text{P}]$ à différentes températures au sein du premier réacteur dédié à l'étape de mélange, puis plusieurs étapes de vieillissement à différentes températures se déroulent au sein du second microréacteur. La troisième étape (c), correspondant à l'étape d'injection séquentielle, a pour but d'obtenir des tailles plus élevées de nanoparticules (2 à 3,2 nm), tout en maintenant la distribution en taille étroite, à l'aide de l'ajout de six canaux d'injection.

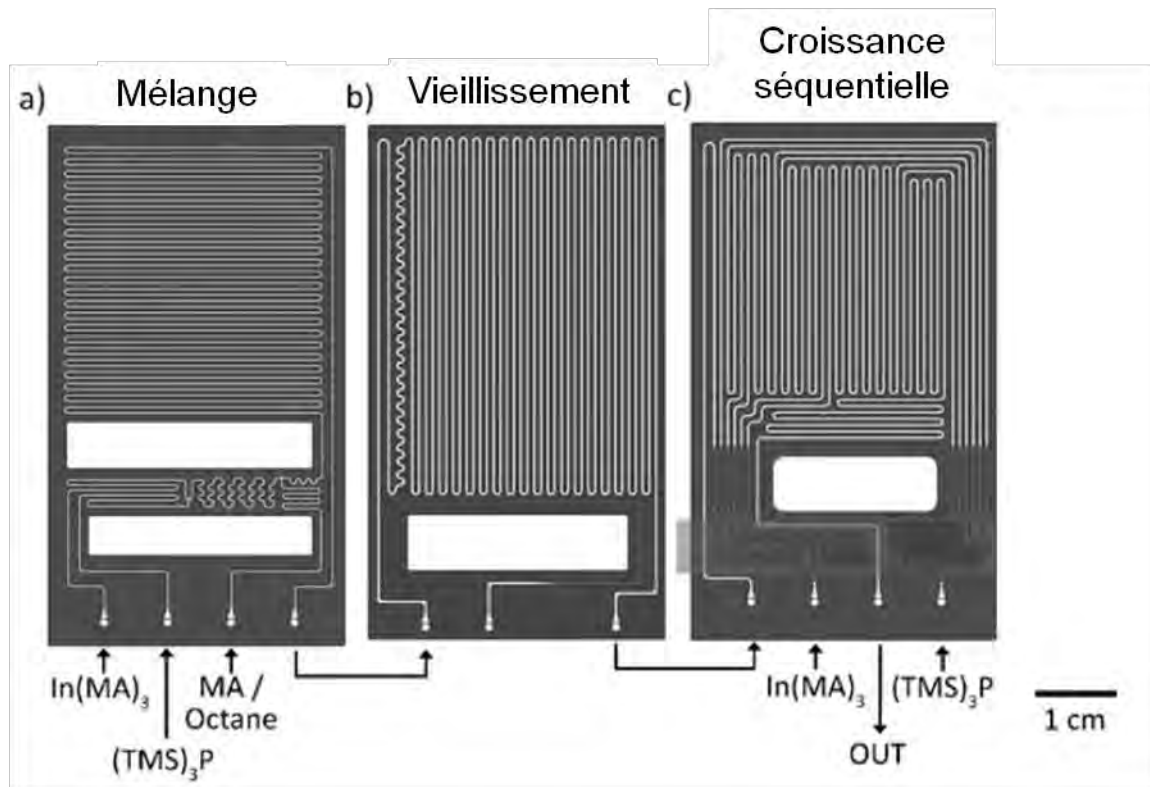


Figure 1.21 Système microfluidique, haute température et haute pression, en trois étapes, développé par Baek et al. avec une étape de mélange (a), une étape de vieillissement (b) et une étape d'injection séquentielle avec l'ajout de six canaux d'injection (c) [79].

Les tubes en acier inoxydable peuvent également être considérés en tant que microréacteurs, bien que n'apportant pas les possibilités d'intégration d'éléments favorisant les mélanges ou d'accès optique. On peut ainsi également signaler la synthèse de nanomatériaux au sein de tubes en acier inoxydable en milieu eau supercritique tels que ZnO [80] ou Fe_2O_3 [81]. Ces derniers sont obtenus par mélange ultrarapide d'une solution de précurseur de zinc ou de fer avec une solution de KOH au sein d'un té en acier inoxydable.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit, défini et décrit ce nouvel outil qu'est la microfluidique supercritique. Nous avons discuté les avantages potentiels offerts par la combinaison des fluides supercritiques et de la microfluidique. L'utilisation des milieux fluides supercritiques permet en particulier de s'affranchir partiellement ou totalement des limitations habituellement rencontrées lors des manipulations en microfluidique dans des conditions proches de l'ambiante. Notons notamment une augmentation du phénomène de diffusion, généralement seul responsable du mélange des fluides dans les systèmes microfluidiques. L'accès optique amené par l'utilisation de systèmes microfluidiques s'avère également être une avancée importante dans la compréhension des phénomènes se déroulant au sein des milieux fluides supercritiques. En revanche, le développement de microréacteurs possédant un accès optique et résistant aux conditions élevées de température et de pression est très récent et toujours en cours. Il en découle, ainsi que nous l'avons présenté, une faible quantité de travaux menés dans ces conditions. Néanmoins, au vu des quelques études observées, l'utilisation des fluides supercritiques en microfluidique est prometteuse, tant dans les domaines de la chimie organique que dans celui des matériaux inorganiques. En effet, les performances observées dans les deux cas, le premier en terme de rendement et le second en ce qui concerne la qualité des matériaux obtenus, sont non négligeables. Ainsi, le chapitre suivant visera à détailler les dispositifs expérimentaux développés au cours de ces travaux de thèse, les procédés utilisés et le comportement des fluides supercritiques au sein de ces systèmes.

4. Références bibliographiques

- [1] G. M. Whitesides, *Nature*, **2006**, 442, 368-373.
- [2] A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic, H. a Stone, G. M. Whitesides, *Science (New York, N.Y.)*, **2002**, 295, 647-651.
- [3] I. Glasgow, N. Aubry, *Lab on a Chip*, **2003**, 3, 114-120.
- [4] H. Kestenbaum, A. Lange de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, T. Richter, D. Lebedez, I. Untiedt, H. Züchner, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**, 41, 710-719.
- [5] J. Lichtenberg and H. Baltes, in *MicroTotal Analysis Systems 2004* (Proceeding of the 8th International Conference on Miniaturized System in Chemistry and Life Science, Malmö, Sweden), ed. T. Laurell, J. Nilsson, K. F. Jensen, D. J. Harrison and J. P. Kutter, Royal Society of Chemistry, **1**, 351-353.
- [6] K. Jahnisch, V. Hessel, H. Lowe and M. Baerns, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2004**, 43, 406-446.
- [7] R. Knitter and M. A. Liauw, *Lab on a Chip*, **2004**, 4, 378-383.
- [8] S. A. Kahn, A. Guenther, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Langmuir*, **2004**, 20, 8604-8611.
- [9] A. R. Abate, D. Lee, T. Do, C. Holtze and D. A. Weitz, *Lab on a Chip*, **2008**, 8, 516-518.
- [10] C. Iliescu, B. Chen and J. Miao, *Sensors and Actuators, A*, **2008**, 143, 154-161.
- [11] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, K.F. Jensen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 11310-11320.
- [12] T. M. Floyd, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, 44, 2351-2358.
- [13] B. K. H. Yen, A. Günther, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2005**, 44, 5447-5451.
- [14] E. M. Chan, A. P. Alivisatos, R. A. Mathies, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 13854-13861
- [15] M. H. Lee, V. Prasad, D. Lee, *Langmuir*, **2010**, 26, 2227-30.
- [16] Thèse Oriane Bonhomme, Laboratoire du Futur, Université de Bordeaux, **2011**.
- [17] P. Guillot, A. Colin, A. S. Utada, A. Ajdari, *Physical Review letters*, **2007**, 99, 3-6.
- [18] D. M. Ratner, E. R. Murphy, M. Jhunjhunwala, D. Snyder, K. F. Jensen, P. H. Seeberger, *Chemical Communications*, **2005**, 578-80.
- [19] H. R. Sahoo, J. G. Kralj, K. F. Jensen, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2007**, 46, 5704-5708.
- [20] T. Inoue, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46, 1153-1160.
- [21] R. L. Hartman, K. F. Jensen, *Lab on a Chip*, **2009**, 9, 2495-507.
- [22] B. P. Mason, K. E. Price, J. L. Steinbacher, A. R. Bogdan, D. T. McQuade, *Chemical Reviews* **2007**, 107, 2300-18.
- [23] C. Wiles, P. Watts, *European Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 1655-1671.
- [24] M. Brivio, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Lab on a Chip*, **2006**, 6, 329-344.
- [25] R. L. Hartman, K. F. Jensen, Microchemical systems for continuous-flow synthesis, *Lab on a Chip*, **2009**, 9, 2495-2507.
- [26] A. Sugimoto, T. Fukuyama, Y. Sumino, M. Takagi, I. Ryu, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 1593-1598.
- [27] E. R. Murphy, J. R. Martinelli, N. Zaborenko, S. L. Buchwald, K. F. Jensen, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2007**, 46, 1734-7.
- [28] N. D. Mas, A. Gu, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2003**, 698-710.
- [29] R. L. Hartman, J. R. Naber, N. Zaborenko, S. L. Buchwald, K. F. Jensen, *Org. Proc. Res. Dev.*, **2010**, 14, 1347-1357.

- [30] J. Wagner, T. R. Tshikhudo and J. M. Koehler, *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 135, S104-S109.
- [31] S. Duraiswamy, S. A. Khan, *Small*, **2009**, 5, 2828-2834.
- [32] J. Boleininger, A. Kurz, V. Reuss and C. Sonnichsen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2006**, 8, 3824-3827.
- [33] J. Wagner and J. M. Kohler, *Nano Letters*, **2005**, 5, 685-691.
- [34] Y. J. Song, E. E. Doomes, J. Prindle, R. Tittsworth, J. Hormes and C. Kumar, *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 9330-9338.
- [35] Y. J. Song, H. Modrow, L. L. Henry, C. K. Saw, E. E. Doomes, V. Palshin, J. Hormes and C. Kumar, *Chemistry of Materials*, **2006**, 18, 2817-2827.
- [36] Y. J. Song, C. Kumar and J. Hormes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2004**, 4, 788-793.
- [37] Y. Song, P. Jin, T. Zhang, *Materials Letters*, **2010**, 64, 1789-1792.
- [38] A. Abou-Hassan, O. Sandre, V. Cabuil and P. Tabeling, *Chemical Communications*, **2008**, 1783-1785.
- [39] L. Frenz, A. El Harrak, M. Pauly, S. Begin-Colin, A. D. Griffiths and J. C. Baret, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2008**, 47, 6817-6820.
- [40] A. Abou-Hassan, O. Sandre, S. Neveu and V. Cabuil, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2009**, 48, 2342-2345.
- [41] S. A. Khan, A. Gunther, M. A. Schmidt and K. F. Jensen, *Langmuir*, **2004**, 20, 8604-8611.
- [42] N. J. Carroll, S. B. Rathod, E. Derbins, S. Mendez, D. a Weitz, D. N. Petsev, *Langmuir*, **2008**, 24, 658-661.
- [43] P. He, G. Greenway, S.J. Haswell, *Chemical Engineering Journal* **2011**, 167, 694-699.
- [44] X. Gong, L. Wang, W. Wen, *Chemical Communications*, **2009**, 4690-4692.
- [45] S. Li, G. A. Gross, P. M. Günther, J. M. Köhler, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 167, 681-687.
- [46] L. H. Hung, K. M. Choi, W. Y. Tseng, Y. C. Tan, K. J. Shea and A. P. Lee, *Lab on a Chip*, **2006**, 6, 174-178.
- [47] S. Krishnadasan, J. Tovilla, R. Vilar, A. J. deMello and J. C. deMello, *Journal of Materials Chemistry*, **2004**, 14, 2655-2660.
- [48] E. M. Chan, R. A. Mathies, A. P. Alivisatos, *Nano Letters*, **2003**, 3, 199-201.
- [49] H. W. Yang, W. L. Luan, S. T. Tu and Z. M. Wang, *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9, 1569-1574.
- [50] A. M. Nightingale and J. C. De Mello, *ChemPhysChem*, **2009**, 10, 2612-2614.
- [51] K. Jain, C. Wu, S. V. Atre, G. Jovanovic, V. Narayanan, S. Kimura, V. Sprenkle, N. Canfield and S. Roy, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2009**, 6, 410-419.
- [52] H. Z. Wang, X. Y. Li, M. Uehara, Y. Yamaguchi, H. Nakamura, M. P. Miyazaki, H. Shimizu and H. Maeda, *Chemical Communications*, **2004**, 48-49.
- [53] B. H. K. Yen PhD, Massachusetts Institute of Technology, 2007.
- [54] B. S. A. Khan, K. F. Jensen, *Advanced material*, **2007**, 19, 2556-2560.
- [55] A. Abou-Hassan, R. Bazzi and V. Cabuil, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2009**, 48, 7180-7183.
- [56] K. P. Yuet, D. K. Hwang, R. Haghgooeie and P. S. Doyle, *Langmuir*, **2010**, 26, 4281-4287.
- [57] J. W. King, *NATO Series E: Applied Sciences*, **2000**, 366, 451.
- [58] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2010**, 85, 583-589.
- [59] A. Pohar, I. Plazl, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47, 7447-7455.
- [60] W. Wibel, P. Ehrhard, *Heat Transfer Engineering*, **2009**, 30, 70-77.
- [61] K. V. Sharp, R. J. Adrian, *Experiments in Fluids*, **2004**, 36, 741-747.
- [62] G. L. Morini, M. Lorenzini, S. Salvigni, M. Spiga, *Microfluidics and Nanofluidics*, **2009**, 7, 181-190.

- [63] S. Marre, J. Park, J. Rempel, J. Guan, M.G. Bawendi, K.F. Jensen, *Advanced Materials*, **2008**, 20, 4830.
- [64] F. Benito-Lopez, R.J. Egberink, D.N. Reinhoudt, W. Verboom, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 10023-10040.
- [65] W. Verboom, *Chemical Engineering & Technology*, **2009**, 32, 1695-1701.
- [66] T. Razzaq, T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *Chemical Engineering & Technology*, **2009**, 32, 1702-1716.
- [67] T. Razzaq, T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *European Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 1321-1325.
- [68] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 1908-1918.
- [69] A. K. Goodwin, G. L. Rorrer, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 163, 10-21
- [70] A. K. Goodwin, G. L. Rorrer, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47, 4106-4114
- [71] A. K. Goodwin, G. L. Rorrer, *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 3818-3825.
- [72] S. P. Maharrey, D. R. Miller, *Aiche Journal*, **2001**, 47, 1203-1211.
- [73] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, K.F. Jensen, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49, 11310-11320.
- [74] J. Kobayashi, Y. Mori, S. Kobayashi, *Chemical Communications*, **2005**, 2567-2568.
- [75] F. Trachsel, B. Tidona, S. Desportes, P. R. von Rohr, *Journal of Supercritical Fluids*, **2009**, 48, 146-153
- [76] A. Urakawa, F. Trachsel, P. R. von Rohr, A. Baiker, *Analyst*, **2008**, 133, 1352-1354.
- [77] F. Benito-Lopez, R. M. Tiggelaar, K. Salbut, J. Huskens, R. J. M. Egberink, D. N. Reinhoudt, H. Gardeniers, W. Verboom, *Lab on a Chip*, **2007**, 7, 1345-1351.
- [78] R. M. Tiggelaar, F. Benito-Lopez, D. C. Hermes, H. Rathgen, R. J. M. Egberink, F. G. Mugele, D. N. Reinhoudt, A. van den Berg, W. Verboom, H. Gardeniers, *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 131, 163-170.
- [79] J. Baek, P. M. Allen, M.G. Bawendi, K. F. Jensen, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2011**, 50, 627-630.
- [80] K. Sue, K. Kimura and K. Arai, *Materials Letters*, **2004**, 58, 3229-3231.
- [81] K. Sue, H. Hattori, T. Sato, T. Komoriya, A. Kawai-Nakamura, S. Tanaka, T. Hiaki, S. Kawasaki, Y. Takebayashi, S. Yoda and T. Furuya, *Chemistry Letters*, **2009**, 38, 792-793.

Chapitre 2

DESCRIPTION ET CARACTERISTIQUES DE L'OUTIL MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE

1. INTRODUCTION	67
2. DEVELOPPEMENTS EXPERIMENTAUX : MICROSYSTEMES ET MONTAGES EXPERIMENTAUX.....	68
2.1. Microsystèmes	68
2.1.1. Les tubes capillaires	69
2.1.2. Microréacteurs silicium/Pyrex.....	70
2.1.2.1. Caractéristiques des matériaux de constitution des microsystèmes	70
2.1.2.2. Microfabrication de réacteurs silicium/Pyrex	73
2.1.2.2.1. Photolithographie.....	75
2.1.2.2.2. Gravure humide du silicium	75
2.1.2.2.3. Collage anodique	76
2.1.2.3. Etude des caractéristiques des microréacteurs silicium/Pyrex	77
2.1.3. Connectiques du microréacteur vers l'environnement extérieur	81
2.2. Montages expérimentaux, environnement des microsystèmes.....	83
2.2.1. Injection des fluides.....	84
2.2.2. Contrôle de la pression.....	84
2.2.3. Contrôle de la température.....	85
3. CARACTERISATION DES TRANSFERTS DE MASSE ET DE CHALEUR DANS LES MICROSYSTEMES	86
3.1. Transferts de masse.....	86
3.1.1. Effets de mélange.....	86
3.1.2. Distribution des temps de séjour.....	88
3.2. Transferts thermiques	95
3.2.1. Problème de Graetz Nusselt	95
3.2.2. Résultats.....	97
4. CONCLUSION	101
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	102

1. Introduction

Les fluides supercritiques se sont développés depuis une trentaine d'années autour de diverses applications allant de l'extraction à la réactivité chimique (oxydation hydrothermale) en passant par la science des matériaux. Cependant, les réacteurs utilisés sont pour la plupart réalisés en aciers inoxydables et ne permettent pas d'intégrer facilement des techniques de caractérisation *in situ* ou en ligne. Par ailleurs, la plupart des systèmes utilisés ont des tailles « macroscopiques » et manipulent des volumes de fluides allant du millilitre au litre. Ceci a pour conséquence un contrôle parfois non optimal des paramètres opératoires tels que la température (possible génération de gradients au sein du milieu réactionnel), la concentration en précurseurs ou en réactifs ou encore le temps de séjour (notamment du fait des temps requis pour le chauffage et le refroidissement de volumes de fluides conséquents). Afin de mieux comprendre et caractériser les processus chimiques et physiques se déroulant au sein de milieux supercritiques et de mieux maîtriser les procédés correspondants, l'utilisation de l'outil microfluidique s'est avéré être idéal. En effet, comme il l'a été montré dans le chapitre précédent, le changement d'échelle de la macrofluidique vers la microfluidique permet de mieux contrôler les conditions opératoires d'un point de vue spatial et temporel et autorise un accès optique pour le développement de techniques de caractérisation *in situ* et en ligne. Toutefois, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, la plupart des microsystèmes disponibles à l'heure actuelle ne permettent pas de travailler dans des gammes de pressions et de températures compatibles avec l'utilisation des milieux fluides supercritiques. Il s'agit donc de développer des microréacteurs résistants aux conditions des milieux fluides supercritiques et de les adapter à notre environnement macroscopique. En effet, les conditions opératoires (températures et pressions allant jusqu'à 450°C et 30 MPa) sont à prendre en compte dans le choix des dispositifs expérimentaux.

Par ailleurs, les phénomènes hydrodynamiques et thermodynamiques varient fortement à ces petites échelles et demandent à être étudiés, en parallèle du développement des montages expérimentaux.

Ce chapitre a pour but, dans un premier temps, de présenter les microsystemes utilisés au cours de ces travaux ainsi que leur développement. Ces nouveaux outils s'insèrent dans l'environnement du laboratoire que nous détaillerons. Dans un second temps, nous détaillerons le comportement des écoulements au sein de ces systèmes, particulièrement les transferts thermiques et de masse. En effet, dans la plupart des applications, le transfert thermique est moteur de l'activation des réactions chimiques et est donc important pour la suite. Le phénomène de transfert de masse est également central au niveau de la réactivité chimique.

2. Développements expérimentaux : microsystemes et montages expérimentaux

Cette partie s'attache, dans un premier temps, à présenter le développement et les caractéristiques des microsystemes utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse. Dans un second temps, il s'est agit de décrire l'insertion de ces dispositifs dans un environnement macroscopique, *i.e.* le développement des montages expérimentaux nécessaires aux expériences réalisées dans cette thèse.

2.1. Microsystemes

Un microréacteur peut être considéré comme un micro réservoir conçu dans le but de contenir une réaction chimique et de l'optimiser en terme de performance. Dans cette optique, les vaisseaux sanguins, les cellules ou encore les structures micro ou nanoporeuses telles que les zéolithes peuvent être considérés comme des microréacteurs. Cependant, le principal défi consiste à élaborer des microréacteurs capables de mettre en œuvre des milieux fluides supercritiques. Les microréacteurs ont évolué du simple tube ou capillaire à des systèmes plus sophistiqués intégrant des moyens de contrôle sur les paramètres opératoires et des techniques de caractérisation *in situ*. Aujourd'hui, plusieurs types de microsystemes sont disponibles, mais tous ne permettent pas d'accéder aux conditions précédemment citées. Le choix des microréacteurs s'est donc orienté en fonction (i) de tenues en

pression et température et (ii) de leur temps de développement. Nous présentons ci-dessous les dispositifs qui ont été sélectionnés durant ce travail de thèse.

2.1.1. Les tubes capillaires

Comme mentionné dans le chapitre 1, les capillaires, qu'ils soient en aciers inoxydables ou en silice, sont utilisés pour accéder à la microfluidique de la manière la plus simple. Ils présentent un faible coût et permettent d'appréhender de manière simplifiée l'hydrodynamique confinée en symétrie cylindrique. La manipulation des paramètres opératoires y est également assez simple. Les capillaires en silice fondue, en photographie sur la *Figure 2.1(a)*, sont disponibles commercialement et sont très utilisés pour les applications en chromatographie. Ils sont généralement recouverts d'une gaine de polyimide servant à améliorer leur flexibilité. Ils ont une gamme de tenue en température et pression allant jusqu'à 400°C et 30 MPa (*Figure 2.1 (b)*), ce qui les rend compatibles avec nos conditions de travail. Plusieurs tailles de tubes sont disponibles, allant de 2 à 700 μm de diamètre interne. Afin d'intégrer des techniques de caractérisation optique telles que les spectroscopies UV-visible, Raman, ou simplement de mieux visualiser les écoulements, il peut être nécessaire de supprimer la gaine de polyimide pour créer une fenêtre optique. Ceci peut être réalisé avec une solution d'acide sulfurique à chaud (80°C) qui élimine le polyimide.

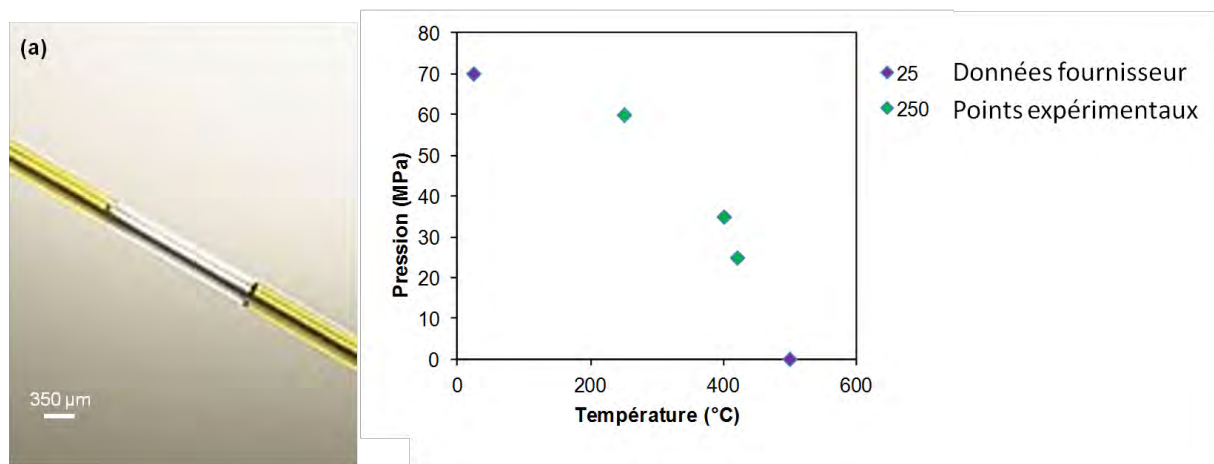


Figure 2.1 Capillaire de silice fondue gainé de polyimide avec une fenêtre optique où la gaine de polyimide a été enlevée (a), graphe de tenue en température et pression des capillaires à partir des données « fournisseur » et expérimentales (b).

Les capillaires de silice permettent d'élaborer des systèmes d'injection en flux coaxiaux ou en « tés » afin de mélanger des réactifs de manière spécifique ou de réaliser des microstructures hydrodynamiques utilisables par la suite lors de l'élaboration de matériaux (gouttes, jets,...) [1, 2]. De par leur coût, leur tenue aux conditions supercritiques et leur compatibilité chimique, ces capillaires sont idéaux afin de réaliser des expériences en milieux fluides supercritiques. Néanmoins, les microsystèmes basés sur les capillaires sont peu modulables en terme de design, ce qui réduit les possibilités d'intégration de systèmes de caractérisation ou de contrôle *in situ*. Les microréacteurs sur puces silicium/Pyrex permettent de répondre à ces limitations.

2.1.2. Microréacteurs silicium/Pyrex

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre 1, les microréacteurs silicium/Pyrex permettent d'atteindre les conditions supercritiques. Ils sont réalisés par gravure de microcanaux dans le silicium, puis collage d'une plaque de verre borosilicate. Ils permettent par ailleurs un accès optique grâce à la partie en Pyrex, ce qui autorise l'implémentation de techniques de caractérisation *in situ*. Le silicium, de par sa bonne conductivité thermique, améliore le transfert thermique au sein de ces puces. Enfin, contrairement aux systèmes capillaires, il est possible de réaliser une grande variété de « designs ». Il s'agit ici, tout d'abord, de présenter les caractéristiques des matériaux nécessaires à l'élaboration des microréacteurs, puis de décrire les principales étapes pour la réalisation de ces microsystèmes.

2.1.2.1. Caractéristiques des matériaux de constitution des microsystèmes

Les caractéristiques du silicium et des verres borosilicates composant les microréacteurs ont une importance particulière vis-à-vis de leur tenue en conditions opératoires. Nous nous attachons ici à décrire brièvement leurs propriétés.

Le silicium

Le silicium se présente sous la forme de plaquettes ou « wafer » (terme qui sera utilisé par la suite) mono- ou polycristallin. Le silicium possède une structure cristallographique cubique face centrée identique à celle du diamant. Le module de Young du silicium est de 190 GPa, ce qui est comparable à un acier inoxydable.

C'est un matériau fragile, tout comme le verre, qui se rompt sous une contrainte de 1 GPa à 25° C. Sa conductivité thermique (149 W/m.K) est meilleure que celle d'un acier inoxydable. Enfin, son coefficient de dilatation thermique à $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ est proche de celle d'un verre, ce qui permet de réduire les contraintes lors de l'étape de collage pour la fabrication de microréacteurs silicium-verre.

Pour la microfabrication, un certain nombre de méthodes de gravure du silicium sont disponibles et résumées dans le *Tableau 2.1* [3].

Tableau 2.1 Agents de gravure du silicium en voie humide ou sèche [3]

	SF ₆ (RIE)	SF ₆ /C ₄ F ₈ (DRIE)	HF: HNO ₃ : CH ₃ COOH	KOH	(CH ₃) ₄ NOH (TMAH)
Type de gravure	Sèche (Plasma)	Sèche (Plasma)	Humide	Humide	Humide
Formulation typique			250 mL HF, 500 mL HNO ₃ , 800 mL CH ₃ COOH	30 à 50% _{mass.}	5 à 25% _{mass.}
Gravure anisotropique	Variable	Oui	Non	Oui	Oui
Température	0-100°C	20-80°C	25°C	70-90°C	70-90°C
Vitesse de gravure (µm/mn)	0,5 à 1,5	1 à 3	1 à 20	0,5 à 2	0,5 à 1,5
Sélectivité (100)/(111)	Non	Non	Non	100:1	50:1

Les méthodes, de gravure dites « sèches » correspondent essentiellement à l'attaque du silicium par une espèce ionique provenant d'un plasma. Cette gravure peut donner lieu à des formes de canaux isotropes ou anisotropes de manière contrôlée. Ces méthodes, utilisant un plasma SF₆ qui attaque isotropiquement la surface, sont appelées RIE (Reactive ion etching). En couplant les périodes de gravure avec des périodes de passivation par un plasma de C₄F₈ (méthode de protection/déprotection), il est possible de réaliser des gravures profondes à parois verticales. Dans ce cas, la méthode est appelée DRIE (Deep Reactive Ion Etching), dont la technologie de base est le procédé Bosch [4].

Les méthodes de gravure dites « humides » se réfèrent aux procédés où le matériau est plongé dans une solution où il subit une attaque chimique. La gravure est soit isotrope, soit anisotrope suivant les réactifs utilisés. Le profil et la rugosité des canaux varient selon ces différentes méthodes. Plusieurs voies sont possibles pour ce type de gravure. D'une part, un mélange d'acide fluorhydrique (HF), nitrique (HNO_3) et acétique (ou eau), appelée méthode « HNA », conduit à une gravure isotrope ; d'autre part, l'utilisation de solutions de potasse (KOH) ou de soude (NaOH) ou encore l'utilisation d'une solution aqueuse de TMAH (tétraméthylammonium hydroxide) conduit à une gravure anisotrope.

Les verres borosilicates

Les verres utilisés pour sceller les microcanaux sont de type borosilicate (borofloat 33 ou Pyrex 7740) de composition typique résumée dans le *Tableau 2.2* [5].

Tableau 2.2 Composition (%_{massique}) des verres Pyrex 7740 et Borofloat 33 [5]

	SiO_2	Al_2O_3	$\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$	CaO	MgO	B_2O_3	BaO	Fe_2O_3
Pyrex 7740 (Corning)	80,6	2,3	4	-	-	13	-	impureté
Borofloat 33 (Schott)	81	2	4	-	-	13	-	Impureté (tiers de celle du Pyrex)

Les verres borosilicates présentent un faible coefficient de dilatation thermique ($3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, proche de celui du silicium) ainsi qu'une bonne résistance aux chocs thermiques et aux attaques chimiques. Ils résistent à des températures allant jusqu'à 450°C pendant de longues périodes. A titre de comparaison, les propriétés du Pyrex et du silicium sont synthétisées dans le *Tableau 2.3* [5-6].

Tableau 2.3 Quelques propriétés du silicium et du Pyrex à 25°C

	E (GPa)	σ (MPa)	α (10^6 K^{-1})	k (W/m.K)	T_f ($^\circ\text{C}$)
Silicium	190	1000 (25°C)	2,5	149	1414
Pyrex	64	280 (25°C)	3.25	1,1	821

Où E correspond à l'élasticité du matériau (module de Young), σ , la contrainte à rupture, α le coefficient de dilatation thermique, k la conductivité thermique et T_f la température de fusion.

Les microréacteurs silicium/ Pyrex, dont nous nous sommes servis au cours de cette thèse, ont été de deux types : i) ceux élaborés au Massachusetts Institute of Technology (MIT) dans le cadre d'une collaboration internationale, qui ont été réalisés par gravure sèche (DRIE) sur silicium, conduisant à l'obtention de canaux aux profils rectangulaires et ii) les microréacteurs réalisés au sein du laboratoire (ICMCB), qui ont été obtenus à l'aide d'une étape de gravure par voie humide, conduisant à des canaux de formes trapézoïdales.

2.1.2.2. Microfabrication de réacteurs silicium/Pyrex

Les microréacteurs sur puce permettent une grande flexibilité en termes de procédé du fait de la facilité à changer de « designs ». Suivant les besoins, plusieurs configurations peuvent être rapidement réalisées en créant différents types de masques sur un plastique flexible. Les microréacteurs sont obtenus à partir de wafers de 3 pouces (environ 7,5 cm) (section de cristal de silicium orienté selon le plan (100)) et d'épaisseur 1000 μm , sur lesquels sont gravés les microcanaux. Un masque « dur », résistant, doit être présent en surface du wafer de silicium avant la gravure. Deux possibilités existent, soit une couche d'oxyde (SiO_2) soit une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) (*Figure 2.2 (a)*). Ces wafers proviennent de fournisseurs qui proposent différentes épaisseurs de couche de masquage selon les besoins. Le collage se fait avec une plaque de verre borosilicate (Pyrex® ou Borofloat®) d'une épaisseur de 1 à 1,5 mm. La fermeture des canaux est réalisée par « collage anodique ». Les différentes étapes sont détaillées sur la *Figure 2.2*.

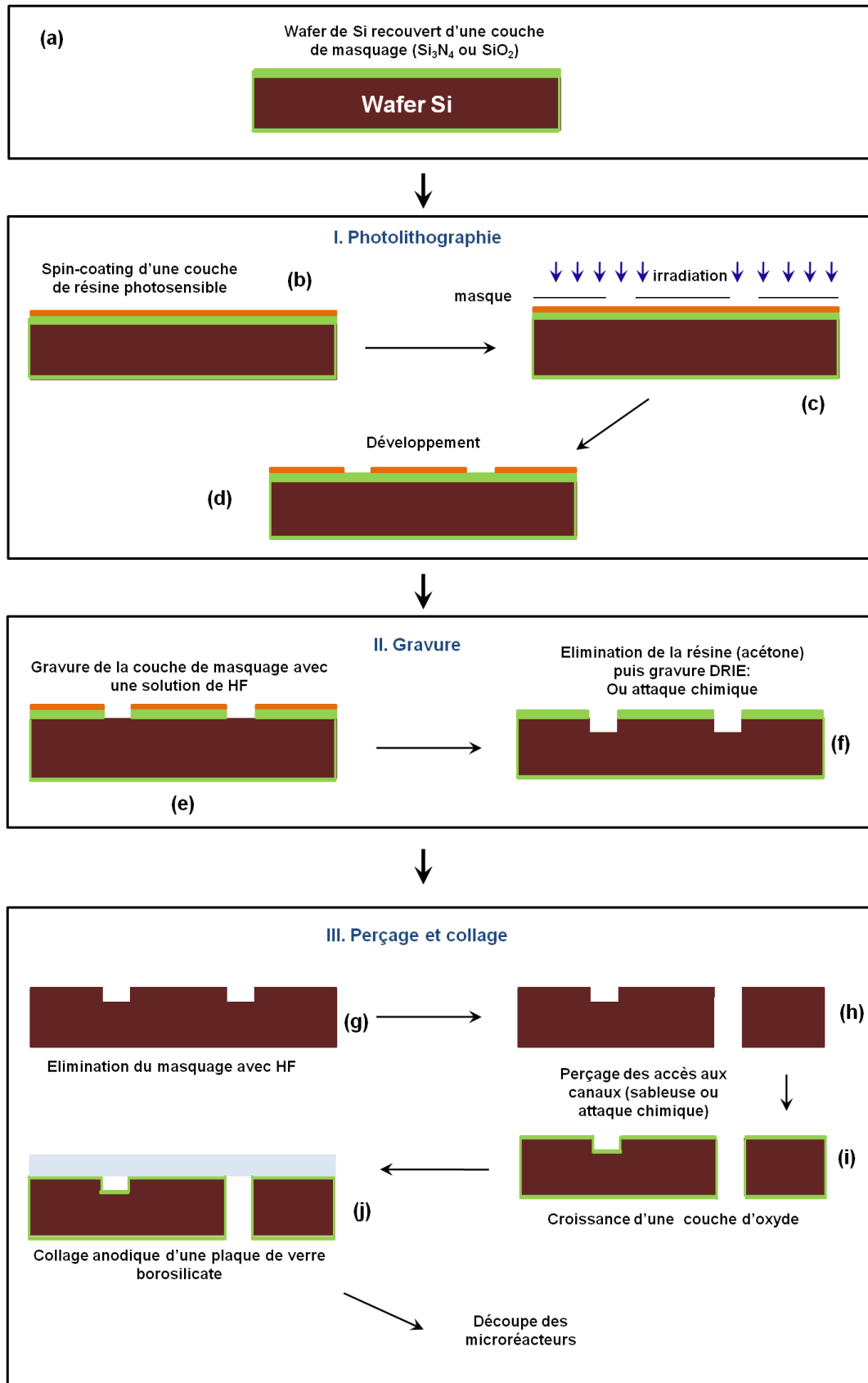


Figure 2.2 Étapes de réalisation d'un microréacteur Silicium/Pyrex.

2.1.2.2.1. *Photolithographie*

Afin de transférer le « design » des masques sur les wafers, plusieurs étapes ont été réalisées.

« Spin coating » d'une résine photosensible

Une résine photosensible positive est tout d'abord étalée (*Figure 2.2 (b)*) à l'aide d'une tournette (autrement dit par « spin coating ») sur les wafers. La résine est déposée au centre du wafer lui-même ajusté au centre d'un disque tournant. L'ensemble est ensuite mis en rotation ce qui permet l'étalement de la résine. La résine est ensuite durcie en plaçant le wafer sur une plaque chauffante.

Insolation et révélation

Plusieurs « designs » de microréacteurs ont été obtenus à l'aide de divers types de masques représentant le dessin du microréacteur. Ces masques sont imprimés avec une encre résistante aux UV sur un support plastifié.

La résine déposée sur les wafers est ensuite insolée au travers du masque, sous UV (*Figure 2.2 (c)*). Le développement (*Figure 2.2 (d)*) se fait avec une solution de développeur basique laissant apparaître la couche de masquage à l'endroit où les canaux doivent être creusés. Un recuit est réalisé après développement. Le wafer est alors placé pendant dans une solution de HF (*Figure 2.2 (e)*) pour supprimer la couche de masquage au niveau des canaux. La résine est ensuite retirée dans un bain d'acétone.

2.1.2.2.2. *Gravure humide du silicium*

La gravure du silicium est alors réalisée à l'aide d'une solution de KOH ou de TMAH (*Figure 2.2 (f)*). La gravure terminée, la couche de masquage restante est éliminée par passage dans un bain HF (*Figure 2.2 (g)*). L'accès aux canaux peut être obtenu soit par perçage (*Figure 2.2 (h)*) des trous à l'aide d'une sableuse, soit à partir d'une solution de KOH par gravure humide, depuis l'autre côté du wafer, après alignement d'un masque adapté.

Avant le collage final, on fait croître une couche d'oxyde thermique à la surface du wafer gravé pour faciliter cette dernière étape (*Figure 2.2 (i)*).

2.1.2.2.3. Collage anodique

La dernière étape est le scellement du microréacteur par collage d'un wafer en borosilicate sur le wafer de silicium gravé (*Figure 2.2 (j)*). L'étanchéité des microcanaux est obtenue par collage anodique [5, 7]. Cette technique, comme le montre la *Figure 2.3*, permet de coller un wafer en borosilicate sur un métal ou semi métal, le silicium dans le cas présent, en appliquant une température d'environ 400°C et une différence de potentiel de plusieurs centaines de volts entre les deux électrodes. La température augmente la mobilité des ions dans le borosilicate et l'application du champ électrique implique la migration des ions sodium contenus dans le verre loin de l'interface silicium-Pyrex. La migration des ions Na^+ induit la formation d'ions O^{2-} qui créent un champ électrique local intense à l'interface. Le collage est garanti par la formation de liaisons Si-O entre le borosilicate et le wafer de silicium. Ce collage induit un certain nombre de contraintes dues à l'expansion thermique des deux matériaux. Il est nécessaire de choisir un verre de coefficient de dilatation thermique proche de celui du silicium.

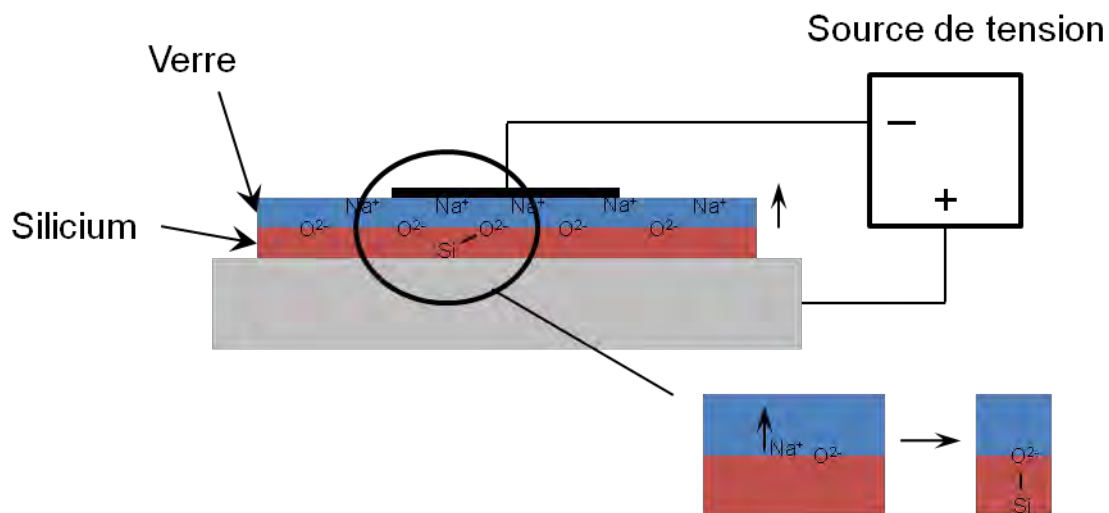


Figure 2.3 Schématisation du collage anodique.

La *Figure 2.4* montre deux photographies de microréacteurs dont la gravure a été réalisée par DRIE au MIT (a), et par voie humide à l'ICMCB (b).

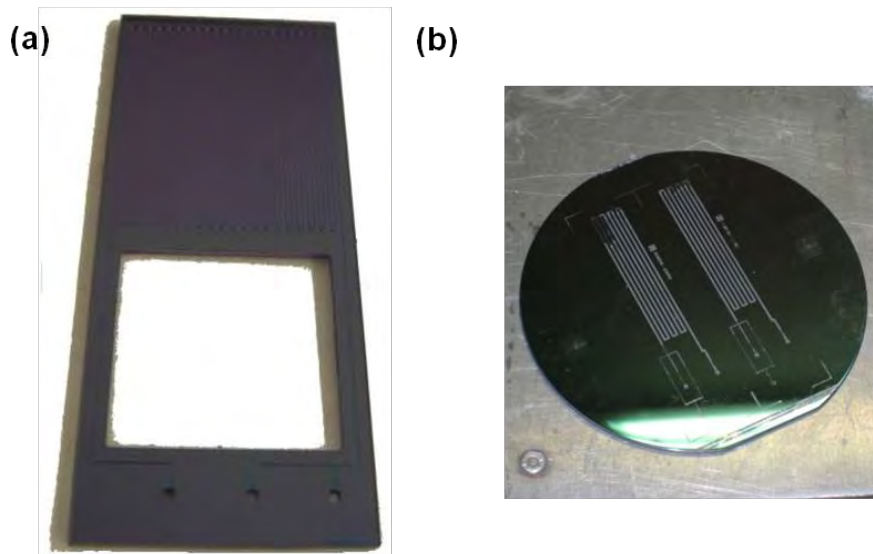


Figure 2.4 Microréacteur silicium/Pyrex obtenu par DRIE (a) et microréacteur silicium/Pyrex obtenu par voie humide (b)

2.1.2.3. Etude des caractéristiques des microréacteurs silicium/Pyrex

Nous nous intéressons ici à la tenue des microréacteurs en fonction des paramètres géométriques (largeur, profondeur,...) des microcanaux. Les microréacteurs réalisés en silicium/Pyrex présentent différentes résistances à la pression et la température, suivant les épaisseurs de wafer utilisées. Des études antérieures à ce travail de thèse [6] permettent d'obtenir une première estimation de la tenue en pression des microréacteurs en calculant les contraintes maximales au sein du silicium et du Pyrex en conditions d'utilisation. Les contraintes au sein du matériau doivent être inférieures à la contrainte limite à rupture. Le silicium et le Pyrex sont des matériaux fragiles présentant une rupture brutale après déformation élastique. Dans ce cas, la méthode des contraintes normales maximales ou « critère de Rankin » est utilisée comme critère de rupture [6]. Ceci implique que toutes les contraintes doivent être supérieures à la résistance de compression ultime du matériau. Cette dernière correspond à la contrainte à rupture après déformation élastique pour les matériaux fragiles. A partir d'un modèle simplifié, en supposant que la section du microréacteur,

présentée sur la *Figure 2.5 (a)*, peut être assimilée à une structure périodique, on peut ne considérer qu'un élément centré sur un canal (*Figure 2.5 (b) et (c)*) afin de déterminer la valeur maximale de la contrainte dans le silicium. Cette dernière doit être inférieure à la contrainte ultime du silicium.

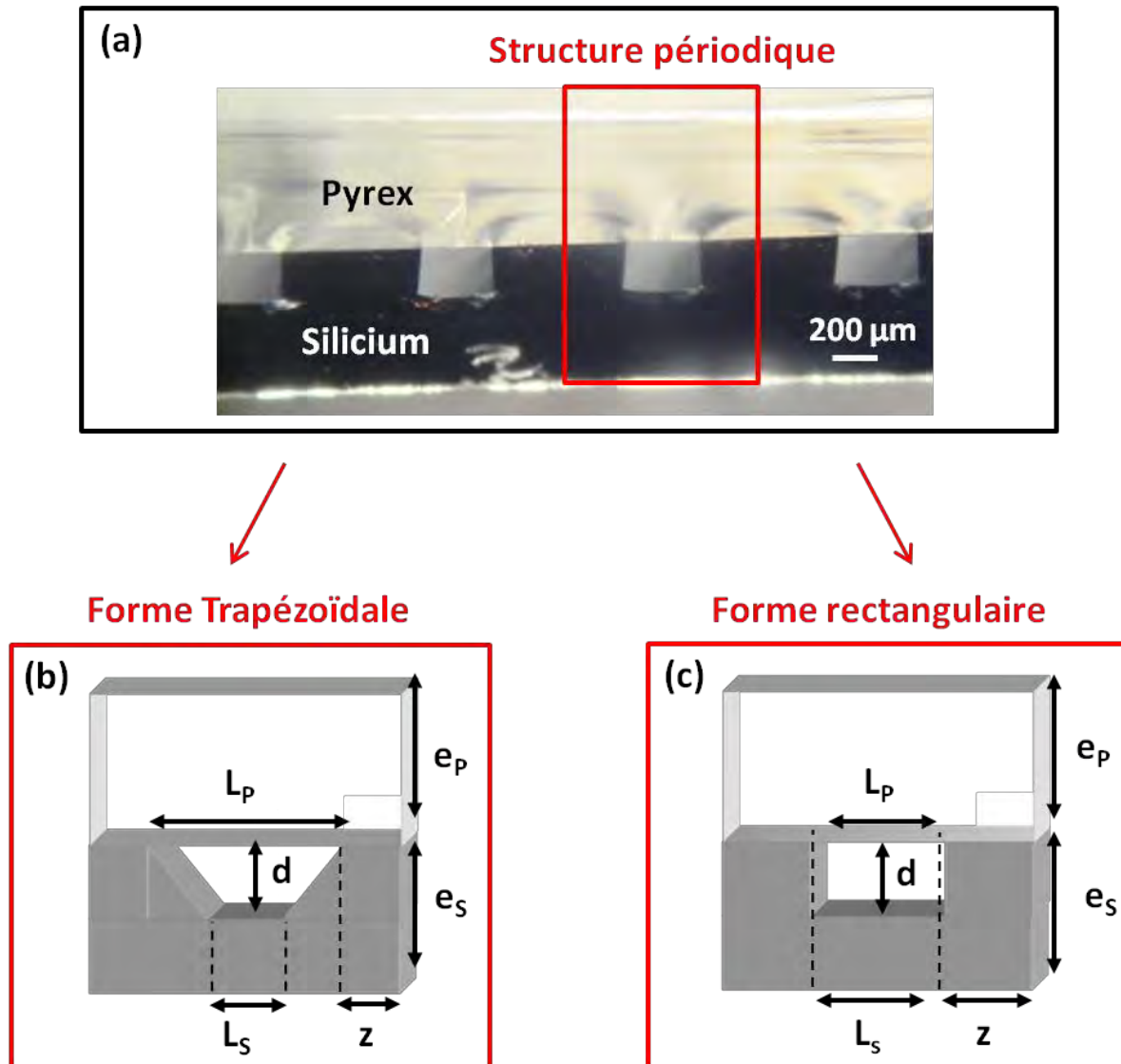


Figure 2.5 Image de microscopie optique d'une section de microréacteur (a). Profils des microcanaux suivant les procédés de gravure : gravure humide avec une solution de TMAH ou KOH (b) et gravure sèche par voie DRIE (c). Les paramètres d , L_p , L_s , e_p , e_s , et z correspondent respectivement à la profondeur, la largeur au niveau du Pyrex, la largeur au niveau du silicium, les épaisseurs du Pyrex et du silicium et $2z$ la distance entre deux canaux (extrait de [6]).

La contrainte maximale au sein du silicium peut être estimée comme suit [6] :

Eq. 2.1

$$\sigma_{s,max} = k_l k_s \frac{p L_s^2}{2(e_s - d)^2} \leq \sigma_{s,u}$$

d'où :

Eq. 2.2

$$P_{s,max} = \frac{\sigma_{s,max}}{k_l k_s} \cdot \frac{2(e_s - d)^2}{L_s^2}$$

Où $\sigma_{s,max}$ et $\sigma_{s,u}$ correspondent respectivement à la contrainte de tension maximale et à la contrainte de tension ultime du silicium ($\sigma_{s,u} \sim 1$ GPa à 25°C et décroît jusqu'à 300 MPa à 500°C [8]) et p la pression. k_l et k_s sont des constantes, la première permet d'intégrer la concentration des contraintes sur les arêtes, la seconde est un coefficient de sécurité prenant compte des contraintes négligées telles que les contraintes de cisaillement et les contraintes présentes au sein des autres plans que le plan de coupe. e_s , d et L_s sont respectivement l'épaisseur du silicium, la profondeur des canaux comme représentées sur la *Figure 2.5* et largeur du canal au niveau du silicium.

Une relation similaire peut être obtenue pour le Pyrex :

Eq. 2.3

$$\sigma_{p,max} = k_l k_s \frac{p L_p^2}{2e_p^2} \leq \sigma_{p,u}$$

d'où :

Eq. 2.4

$$P_{p,max} = \frac{\sigma_{p,max}}{k_l k_s} \cdot \frac{2e_p^2}{L_p^2}$$

$\sigma_{p,max}$ et $\sigma_{p,u}$ sont respectivement la valeur maximale de la contrainte de tension et la contrainte de tension ultime du Pyrex ($\sigma_{p,u} \sim 280$ MPa [6]). L_p et e_p sont la largeur du canal au niveau du Pyrex et l'épaisseur du Pyrex.

De plus, de manière à assurer une surface de collage suffisante entre le Pyrex et le silicium, il a été déterminé expérimentalement que la relation suivante doit être vérifiée afin d'empêcher la rupture :

Eq. 2.5

$$z \geq L_s \text{ ou } z \geq L_p \text{ (canal trapézoïdal)}$$

De par la différence de module d'élasticité du Pyrex et du silicium, les épaisseurs des deux wafers doivent être choisies de manière à ce que leur ratio soit du même ordre

de grandeur que l'inverse du rapport de leur module d'élasticité dans le but de s'assurer que le Pyrex et le silicium se partagent l'absorption des contraintes :

Eq. 2.6

$$\frac{e_p}{e_s} = \frac{E_s}{E_p}$$

En supposant les conditions précédentes remplies (équations 2.5 et 2.6), on peut recalculer à partir des équations *Eq. 2.2* et *Eq. 2.4*, la pression théorique maximale que pourraient supporter les microréacteurs à 25°C. A titre d'exemples, on obtient pour des microréacteurs à section rectangulaire et trapézoïdale, utilisés dans cette étude, les résultats présentés dans le *Tableau 2.4*.

Tableau 2.4 Principales caractéristiques de trois types de microcanaux et résistance à la rupture maximale pour le silicium et le Pyrex obtenue à partir du modèle simplifié.

Forme des microcanaux	k_l	k_s	L_p (μm)	L_s (μm)	e_p (mm)	e_s (mm)	d (μm)	$2z$ (μm)	$\sigma_{s,u}$ (GPa)	$\sigma_{p,u}$ (MPa)	$P_{u,p}$ (MPa)	$P_{u,s}$ (MPa)	P_{max} Calculé (MPa)	P_{max} Exp. (MPa)
Rectangulaire 1*	10	10	200	200	1,5	1	150	200	1 (25° C)	280	315	361	315	45
Rectangulaire 2*	10	10	400	400	0,76	0,65	200	400	1 (25° C)	280	20	25	20	20
Trapézoïdale	10	10	120	40	1,5	1	60	300	1 (25° C)	280	875	1,1.10 ⁴	875	25

*Provenant de [6]

Il est alors possible de comparer ces données à des valeurs obtenues expérimentalement. Un certain nombre de valeurs expérimentales correspondant aux conditions maximales dans lesquelles peuvent être utilisés les microréacteurs élaborés au MIT sont présentées sur la *Figure 2.6*. Un microréacteur élaboré à l'ICMCB est également présenté. D'après le modèle simplifié utilisé dans [6], ce dernier devrait être capable de tenir sous des conditions de pressions et de températures plus élevées. Les raisons pouvant expliquer cette différence sont d'une part le fait que les facteurs k_s et k_l sont extrêmement dépendants de la qualité des matériaux utilisés et du soin apporté à la microfabrication, leurs valeurs réelles sont donc difficiles à prévoir. D'autre part, les valeurs reportées sur la *Figure 2.6* sont obtenues après connection du microréacteur avec l'environnement externe (pompe, régulateur de pression) grâce à une pièce de compression (*cf.* paragraphe 1.1.3 ci-dessous). Celle-ci est susceptible de rajouter des contraintes au sein du microréacteur pouvant être à l'origine de ces différences.

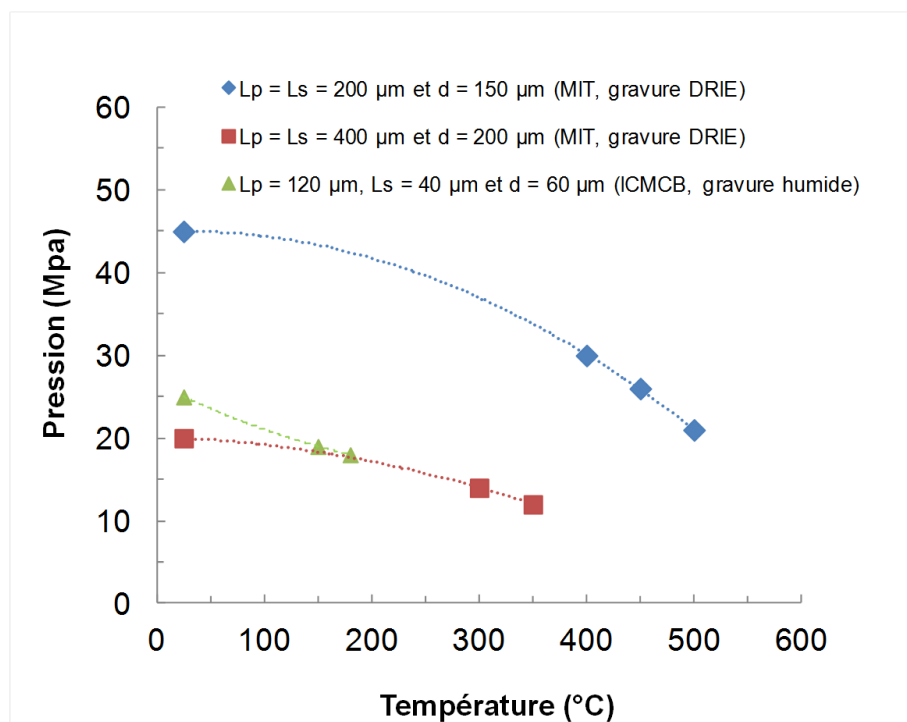


Figure 2.6 Conditions opératoires maximales testées pour des microréacteurs réalisés par DRIE [6] (MIT) et par voie humide (ICMCB).

2.1.3. Connectiques du microréacteur vers l'environnement extérieur

Les microréacteurs étant réalisés, il est à présent nécessaire de les connecter à l'environnement extérieur. L'injection des fluides à partir d'un environnement macroscopique dans un microsystème n'est pas triviale, en particulier quand il s'agit de satisfaire aux contraintes d'étanchéité en pression et température. Les différents types de connectiques microfluidiques se divisent en deux familles, les connections permanentes et non permanentes (ou interchangeables). Dans le cas de l'utilisation de capillaires, les connectiques sont en général interchangeables et disponibles commercialement.

Les connections dites permanentes correspondent soit à des collages à l'aide de résines de type « époxy » d'un capillaire au microréacteur [9], soit des soudures en verre ou en métal ou encore des collages anodiques de tube de Kovar sur du verre borosilicate [10-11] (Figure 2.7 (a, b et c)). Ces connectiques peuvent tenir dans certaines conditions jusqu'à $p = 30 \text{ MPa}$ et $T = 120^\circ\text{C}$. Les conditions maximales d'utilisation sont présentées dans le Tableau 2.5. Cependant, afin d'optimiser au

maximum la tenue des connections, les procédures de microfabrication associées sont généralement compliquées et nécessitent des étapes de lithographie additionnelles.

Les connections non permanentes pour les systèmes sur puce telles que celles disponibles commercialement peuvent être utilisées jusqu'à 10 MPa (*Figure 2.7 (d)*) [12]. Il est également possible d'utiliser une pièce de compression [6], précédemment évoquée et utilisée au cours de ces travaux de thèse (*Figure 2.7 (e et f)*). L'étanchéité des connections est obtenue à l'aide de joints toriques (Viton, Kalrez,...). Le microréacteur est placé dans la pièce de compression et la zone d'injection est comprimée avec une plaque de Pyrex permettant un accès optique pour l'alignement du microréacteur avec les ports d'injection. Les connections à la pièce se font *via* des connectiques 1/16 " disponibles dans le commerce. Il est possible d'atteindre des pressions de l'ordre de 40 MPa à température ambiante. Il est à noter que les conditions de tenue en pression sont extrêmement dépendantes de la procédure de compression.

Lorsque des microsystèmes capillaires sont utilisés, ils sont raccordés aux connectiques 1/16 " via des manchons ou des ferrules adéquates, disponibles commercialement et déjà utilisés dans le cadre des applications en chromatographie.

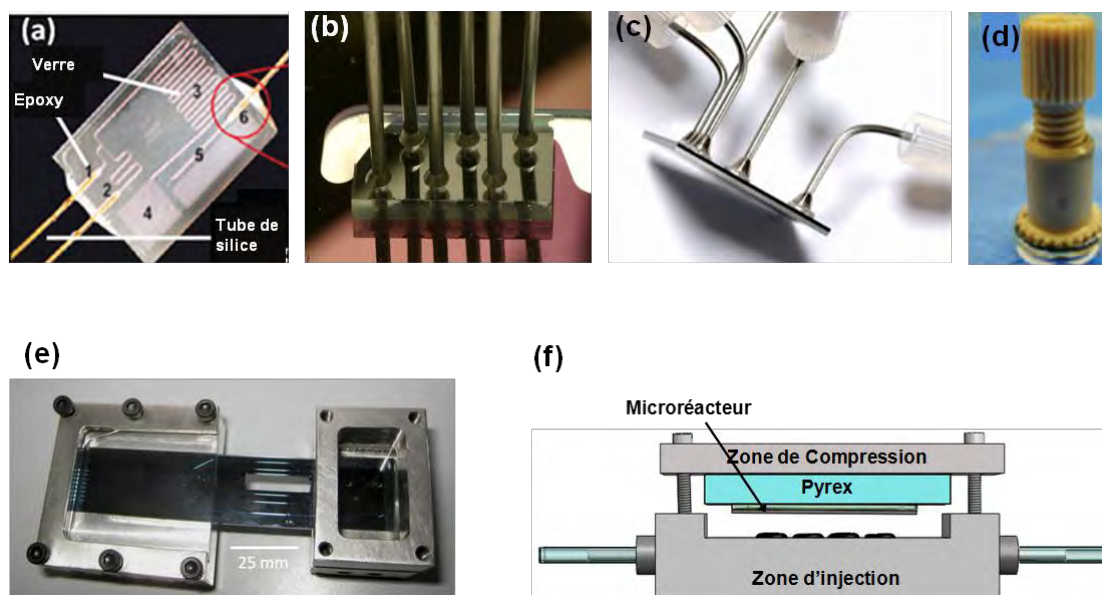


Figure 2.7 Différents types de connections : collage époxy [9] (a), soudure verre [10] (b), soudure métallique [11] (c), connecteur nanoport disponible commercialement [12] (d), pièce de compression [6] (e) et (f).

Tableau 2.5 Propriétés des différents types de connections.

	Soudure verre	Soudure métallique	Collage époxy	Pièce de Compression
Température	850°C	150°C	150°C	250°C
Pression	3-5 MPa	20 MPa	2-30 MPa	30-40 MPa
Réutilisable	non	non	non	oui
Temps de fabrication / connection	12 h	10 min (collage) + étapes de lithographie additionnelles	10 min (collage) + 2 jours (étapes de lithographie additionnelles)	Aucune après réalisation de la pièce

Du fait de leur capacité de travail à hautes pressions et températures et de leur facilité d'utilisation, nous avons travaillé avec des pièces de compression pour les microréacteurs sur puce et avec des connectiques commerciales pour les microsystèmes capillaires.

2.2. Montages expérimentaux, environnement des microsystèmes

Les conditions de travail en milieux fluides supercritiques utilisées au cours de ces travaux de thèse nécessitent des systèmes expérimentaux permettant de travailler jusqu'à 30 MPa en pression pour des températures entre 200 et 450°C avec divers réactifs chimiques pouvant être corrosifs. Les conditions de tenue chimique et mécanique nécessaires à ces travaux vont de l'éthanol supercritique ($T_c = 241\text{ °C}$ et $p_c = 6,1\text{ MPa}$) à l'eau supercritique ($T_c = 374\text{ °C}$ et $p_c = 22,1\text{ MPa}$). Les montages expérimentaux nécessitent, en plus des microréacteurs, plusieurs équipements spécifiques afin de contrôler i) la pression, ii) les conditions d'injection sous très faibles débits et hautes pressions et iii) la température. Les différents montages expérimentaux utilisés au cours de ces travaux de thèse peuvent être résumés selon le schéma de la *Figure 2.8*.

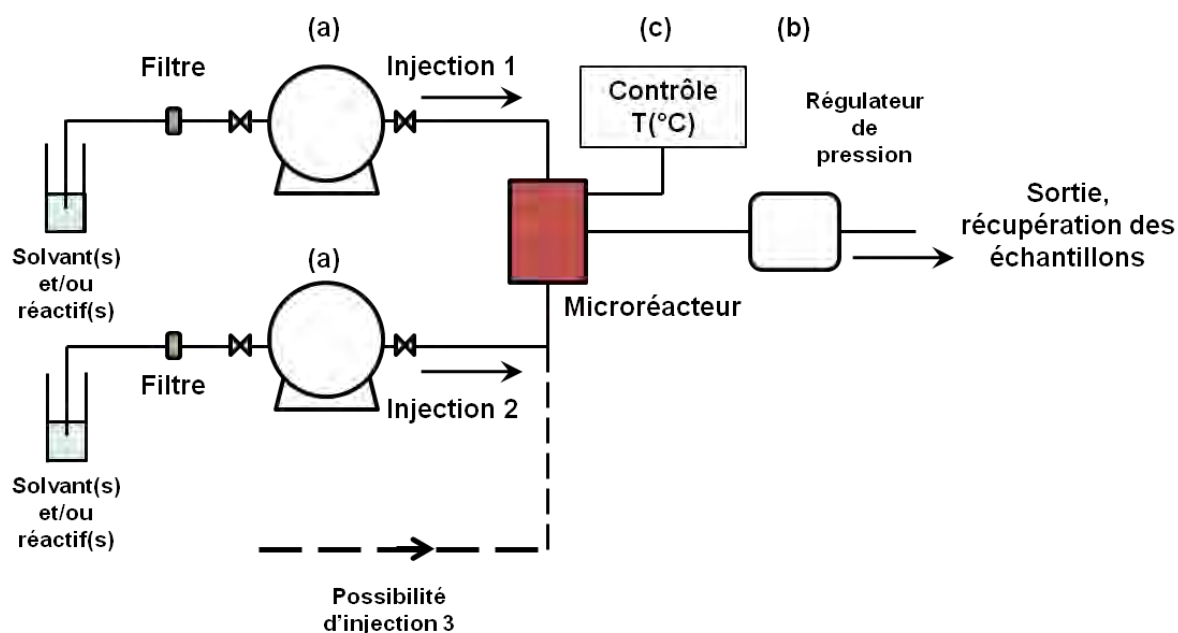


Figure 2.8 Schéma de principe des divers montages expérimentaux développés à l'ICMCB.

2.2.1. Injection des fluides

Du fait des conditions requises (gamme de débits : 5-1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour $1 < p < 30$ MPa), notre choix s'est porté sur des pompes seringues hautes pressions «Teledyne Isco » (a). Ces pompes sont connectées *via* une pièce de compression ou directement à l'aide de connectiques en acier inoxydable aux microréacteurs. Ces pompes sont capables d'injecter de très faibles débits (10^{-2} à 10^5 $\mu\text{L}/\text{mn}$) à des pressions allant jusqu'à 70 MPa. Elles permettent de travailler à pression ou à débit constant. Elles s'apparentent à des poussettes- seringues puisqu'il est nécessaire au préalable de les remplir avec les solvants et/ou les réactifs voulus, d'où la présence de filtres en amont, utilisés lors des étapes de remplissage. La température du fluide au sein de la pompe peut être contrôlée grâce à une enveloppe thermostatée entourant le cylindre d'injection dans une gamme de température allant de -20°C à 100°C .

2.2.2. Contrôle de la pression

La pression au sein du microsysteme est contrôlée grâce à un régulateur de pression en sortie JASCO BP 2080 (Figure 2.8 (b)) fonctionnant à l'aide d'un pointeau pulsé qui permet d'éviter l'accumulation de particules à la sortie du montage

dans le cas de la synthèse de nanomatériaux. Sa gamme de travail en pression s'étend de 0,1 à 50 MPa. La température de sortie peut être également contrôlée entre -20° C et 80° C.

2.2.3. Contrôle de la température

La température au sein des microréacteurs peut être contrôlée soit à l'aide d'un bain d'huile chauffant (*Figure 2.9 (a)*), dans le cas de microsystemes capillaires, soit *via* des cartouches chauffantes insérées dans un bloc en aluminium (*Figure 2.9 (b)*) pour les systemes sur puce. Dans les deux cas, la température est contrôlée à l'aide d'une sonde au plus proche des parois du microréacteur, connectée soit à un régulateur de température Eurotherm® ou directement à la plaque chauffante. Dans le cas des microréacteurs silicium/Pyrex, la sonde est plate et est placée entre le microréacteur et le bloc chauffant. Etant donnée la très bonne conductivité thermique du silicium, nous avons fait l'hypothèse que la température mesurée à cet endroit est égale à celle du fluide au sein des microcanaux.

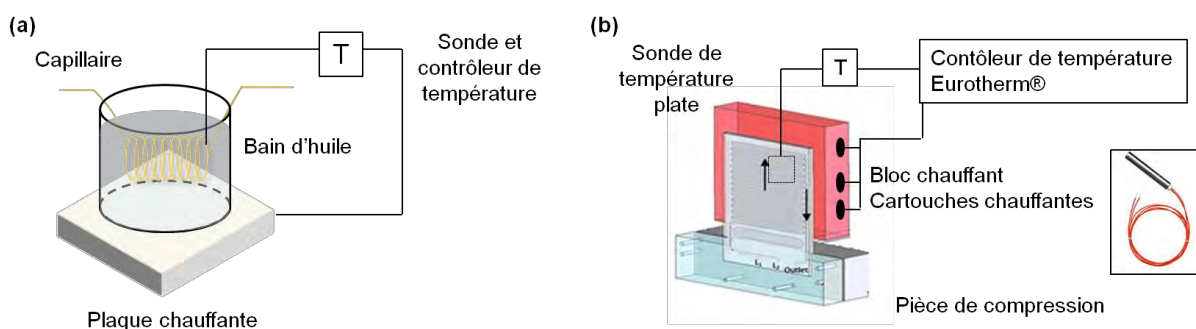


Figure 2.9 Contrôle de la température pour l'utilisation de microsystemes capillaires (a) ou de microréacteurs silicium/Pyrex (b)

Nous avons présenté dans cette première partie les stratégies développées au cours de ces travaux de thèse pour réaliser des microsystemes et des montages compatibles avec l'utilisation de fluides supercritiques. Les développements réalisés nous permettent de travailler soit avec des microsystemes capillaires, soit avec des microréacteurs sur puce, le tout dans une large gamme de températures (200 - 450°C) et de pressions (1- 30 MPa). Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement des fluides au sein de ces microsystemes. Il est en effet primordial de

comprendre leur comportement à cette échelle vis-à-vis des transferts de masse et de chaleur.

3. Caractérisation des transferts de masse et de chaleur dans les microsystèmes

3.1. Transferts de masse

Comme il l'a été décrit dans la première partie de ce chapitre, deux types de systèmes ont principalement été utilisés durant ces travaux de thèse : i) un système d'injection en flux coaxiaux, utilisant des capillaires de silice fondue et ii) des microréacteurs silicium-Pyrex. Dans les deux cas, plusieurs fluides sont mis en contact au sein des microsystèmes. Il en résulte des effets de mélange lors du contact des courants et des variations au niveau de la distribution des temps de séjours. L'évolution de ces deux paramètres est détaillée dans les paragraphes ci-dessous.

3.1.1. Effets de mélange

Ainsi que discuté précédemment, la microfluidique tire bénéfice d'un ratio surface sur volume élevé, ceci implique que les distances de transfert de masse et de chaleur sont significativement réduites. De plus, lorsque l'on considère le phénomène de mélange, les petites échelles contraignent les flux à un régime généralement laminaire. L'absence de turbulences ou de recirculation rend les mélanges principalement dépendants de la diffusion entre les fluides. Intéressons nous au cas simple d'un flux laminaire monophasique circulant dans un capillaire droit ; on peut estimer le temps de mélange de la façon suivante [13]:

Eq. 2.7

$$t_{\text{mélange}} = \frac{\langle x^2 \rangle}{2D}$$

Où x correspond à la dimension caractéristique du flux (ici le diamètre du capillaire) et D au coefficient de diffusion obtenu *via l'équation 1.5*.

Puisque les coefficients de diffusion des molécules en milieux fluides supercritiques sont en général plus élevés de deux ordres de grandeur par rapport aux liquides, les temps de mélange typiques sont fortement réduits. On notera que ces courts temps de mélange sont obtenus sans l'aide de micromélangeurs.

Cette tendance est illustrée de manière qualitative sur la *Figure 2.10*, où une solution de Rhodamine dans de l'éthanol est injectée, selon un système de flux coaxiaux, au sein d'un flux d'éthanol pur.

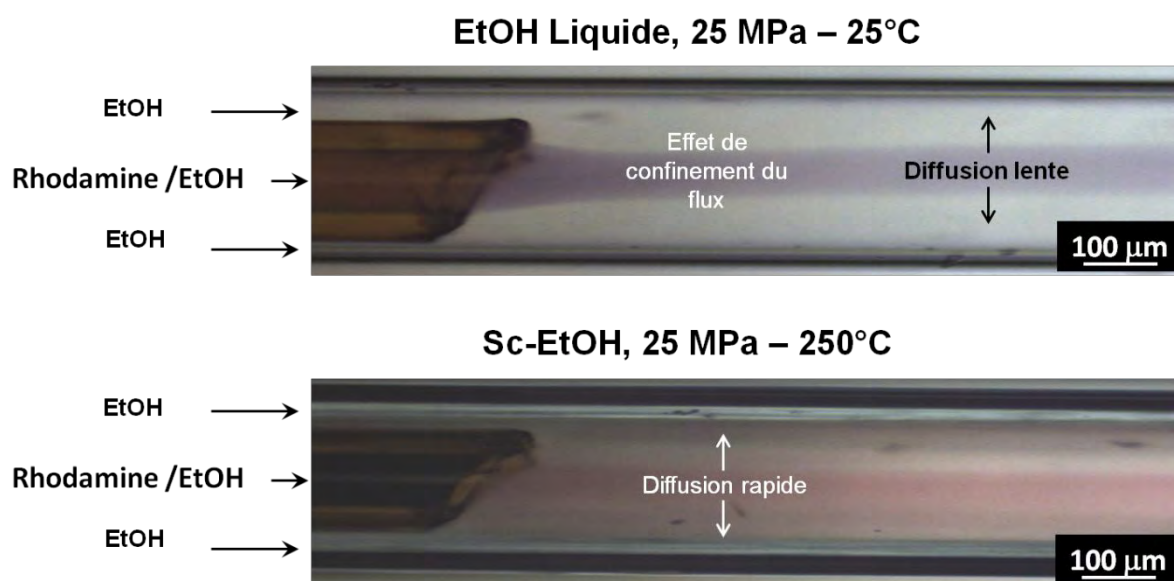


Figure 2.10 Image de microscopie optique de l'injection d'une solution de Rhodamine/éthanol dans une solution d'éthanol pur selon un système de flux coaxiaux à 25 MPa, pour deux températures différentes (éthanol liquide et supercritique).

Le microsystème a été réalisé en insérant deux tubes capillaires l'un dans l'autre. La pression a été fixée à 25 MPa et le rapport des débits interne et externe maintenu constant ($Q_{\text{int}} = 20 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ et $Q_{\text{ext}} = 50 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$). Les images de microscopie optique ont été prises pour deux températures différentes: à 25°C, où l'éthanol est liquide et à 250°C, où ce dernier est supercritique ($T_c = 241^\circ\text{C}$ et $p_c = 6.1 \text{ MPa}$). Dans les deux cas, l'injection coaxiale résulte tout d'abord en un effet de confinement du flux interne. Dans un second temps, la largeur du jet ainsi créé commence à s'évaser du fait de la diffusion des molécules de Rhodamine du flux interne vers le flux externe d'éthanol pur. On peut remarquer que ce phénomène est plus rapide lorsque l'on considère l'éthanol supercritique. En effet, le

mécanisme de diffusion peut être visualisé directement *via* la coloration rapide du flux externe. Toutefois, des études complémentaires devront être réalisées pour quantifier l'efficacité de mélange en conditions supercritiques. Ce phénomène de diffusion rapide peut par la suite être utilisé pour la mise en œuvre de réactions chimiques.

3.1.2. Distribution des temps de séjour

Un autre effet du transfert de masse influençant fortement les résultats obtenus est la distribution des temps de séjour du système (DTS). Dans le cas de la synthèse de nanoparticules, le profil de vitesse parabolique (*Figure 2.11* et Eq. 2.8) entraîne les particules se formant au centre du capillaire à se déplacer plus rapidement que celles proches des parois. Elles passent donc moins de temps au sein du système.

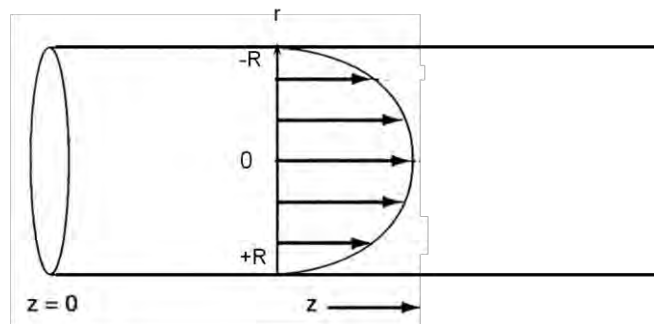


Figure 2.11 Profil de vitesse d'un fluide au sein d'un capillaire, cas d'un flux laminaire.

Eq. 2.8

$$v(r) = 2v_{\text{moy.}} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]$$

R (m) correspond au rayon du tube, r (m) le rayon considéré et $v_{\text{moy.}}$ (m.s^{-1}) ($v_{\text{moy.}} = Q/S$, Q , le débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) et S , la section (m^2)), la vitesse moyenne du fluide.

Ce profil de vitesse induit une distribution des temps de séjour pour les produits en sortie du tube capillaire qui influe directement sur la distribution en taille des particules formées. Le bon contrôle de ce paramètre est donc primordial pour la maîtrise des tailles des particules. Toutefois, les molécules ou particules, peuvent

diffuser latéralement à travers les lignes de courant, ce qui tend à équilibrer les effets de non uniformité du profil du flux.

La méthode la plus simple et directe afin de déterminer les propriétés de dispersion du système est l'analyse d'un traceur « imaginaire ». Une faible quantité de molécules traceuses est injectée rapidement à l'entrée du système capillaire (à $z = 0$) de longueur L . La concentration de traceur de départ $C(r, z, t)$ présente un profil de fonction δ (Dirac). Ce profil s'élargit au fur et à mesure que les molécules avancent dans le canal, du fait des effets de convection et de diffusion. Il est intéressant d'étudier plus précisément la concentration moyenne C_m dans le plan $z = z_0$, mesurable expérimentalement par exemple par fluorescence, UV ou une autre technique à la sortie du capillaire. Le signal ainsi obtenu est proportionnel à $C_m(z = L, t)$, lui-même proportionnel à la fraction de traceur ayant un temps de séjour compris entre t et $t + dt$. On obtient donc la fonction de distribution de temps de séjour nommée E en normalisant $C_m(z = L, t)$. On détermine $C_m(z = L, t)$ en résolvant l'évolution dans le temps et l'espace de la concentration du traceur $C(r, z, t)$ décrite par l'équation de convection diffusion en coordonnées cylindriques [14] :

Eq. 2.9

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v(r) \frac{\partial C}{\partial z} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right]$$

Eq. 2.10

$$C_m(z, t) = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R C(r, z, t) 2\pi r dr$$

Dans le cadre de ces travaux, une solution limite à ces équations nous intéresse plus particulièrement. En effet, les conditions expérimentales (flux et taille des canaux) nous permettent d'utiliser le modèle dit de dispersion ou de Taylor, comme le montre le diagramme représenté sur la *Figure 2.12*. [15]. Le modèle de dispersion nous permet de simplifier grandement les calculs. En effet, dans ce modèle, l'étalement du segment de traceur est supposé obéir à une loi de Fick mais en remplaçant le coefficient de diffusion D par un coefficient dit de dispersion axial D^* [15] :

Eq. 2.11

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2}$$

Dans le domaine de validité du modèle de dispersion, le coefficient de dispersion axial D^* s'écrit sous différentes expressions suivant la valeur du nombre de Péclet dans les conditions de travail ($Pe = v \cdot d_h / D$ où d_h correspond au diamètre hydrodynamique) et des facteurs géométriques. La première relation provient de Taylor pour un tube circulaire de rayon R [16]:

Eq. 2.12

$$D^* = \frac{Pe^2 D}{192} = \frac{v_{moy}^2 \cdot d_h^2}{192D}$$

Afin d'étendre le domaine de validité à de plus larges conditions de flux, Aris en a modifié l'expression :

Eq. 2.13

$$D^* = D \left(1 + \frac{Pe^2}{192} \right) = D + \frac{v_{moy}^2 \cdot d_h^2}{192D}$$

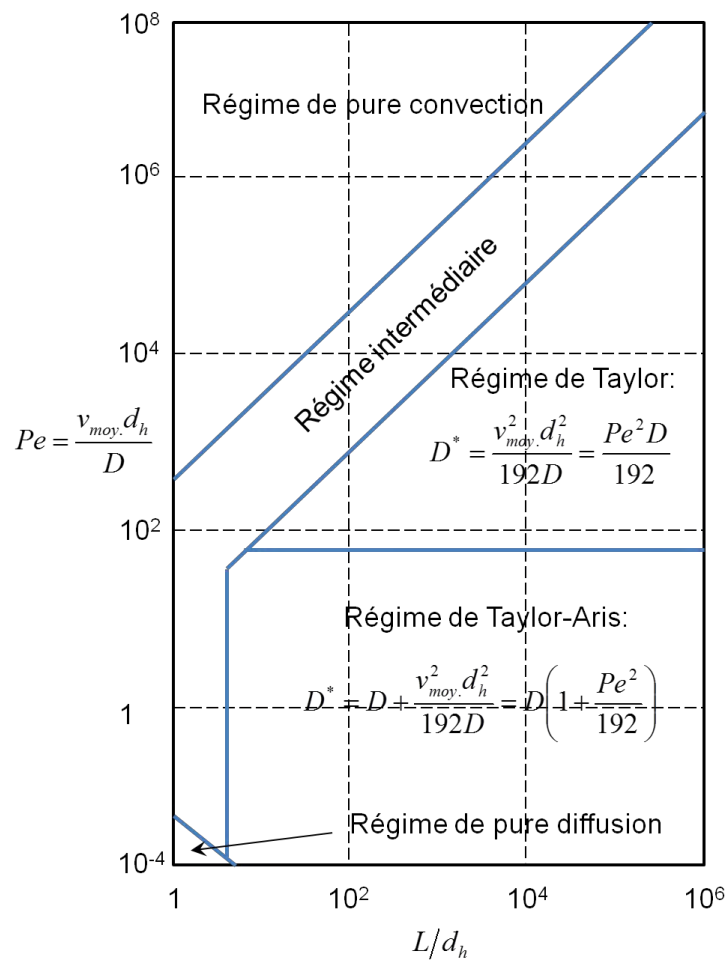


Figure 2.12 Diagramme des domaines d'application des différents modèles suivant les données de flux et de taille des canaux [15].

La solution de l'équation 2.11 est appelée « courbe E » et est obtenue en posant $z = L$ dans l'expression de C_m . Il est également plus simple de traiter ces équations à l'aide d'un temps adimensionnel θ , $\theta = 1$ correspondant au temps de séjour moyen :

$$\theta = t/\tau \text{ avec } \tau = \frac{L}{v_{\text{moy}}}.$$

On obtient alors l'expression suivante [15]:

Eq. 2.14

$$E(\theta) = C_m(L, \theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\theta \left(\frac{D^*}{v_{\text{moy}} L} \right)}} \exp \left[-\frac{(1 - \theta)^2}{4\theta \left(\frac{D^*}{v_{\text{moy}} L} \right)} \right]$$

Les courbes $E(\theta)$ sont représentées sur la *Figure 2.13* pour plusieurs valeurs de $D^*/v_{\text{moy}} L$.

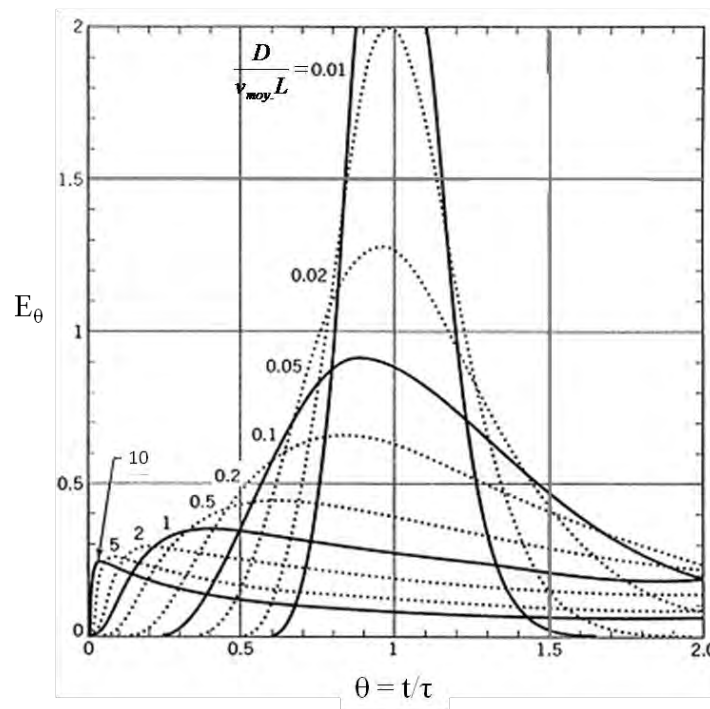


Figure 2.13 Représentation des courbes $E(\theta)$ suivant la dispersion $D/v_{\text{moy}} L$ [15].

La courbe E est fortement dépendante de la valeur D^*/vL . Plus cette valeur est faible, plus la distribution des temps de séjour sera étroite. A partir de l'expression du coefficient de diffusion de Stokes–Einstein, D^*/vL peut s'exprimer selon la relation suivante:

Eq. 2.15

$$\frac{D^*}{\nu L} = \frac{\nu d_h^2 \pi \eta a}{32 k T L} = A d_h^2 \eta$$

Où A correspond à une constante dépendante de la longueur du cylindre (réacteur), de la vitesse du fluide, de la température et du rayon hydrodynamique des molécules considérées diffusant dans le fluide.

A partir de cette expression, en considérant les mêmes molécules au sein de fluides de différentes viscosités, circulant à la même vitesse dans des réacteurs de tailles différentes, deux principaux effets peuvent être discutés. Tout d'abord, grâce à leur faibles viscosités, les fluides supercritiques induisent des distributions de temps de séjour plus étroites que les liquides, qui sont typiquement plus visqueux (*Figure 2.14 (a)*). Le deuxième effet provient du changement de dimension des réacteurs. Lorsque l'on compare les réacteurs continus en milieux fluides supercritiques à l'échelle millifluidique (diamètre interne du réacteur ~ 1.6 mm) et les fluides supercritiques au sein de microréacteurs (diamètre hydraulique allant de 100 à 500 µm), les deux se trouvant en régime laminaire, il devient évident que les petites échelles génèrent des distributions des temps de séjour plus étroites que les réacteurs de tailles plus élevées (*Figure 2.14 (b)*). En effet, pour des canaux de dimension inférieure à 100 µm, les microflux supercritiques laminaires peuvent être quasiment considérés comme des écoulements pistons. Il est à noter que des écoulement pistons similaires peuvent être obtenus aux plus grandes échelles en fluides supercritiques du fait de la turbulence à des nombres de Reynolds élevés.

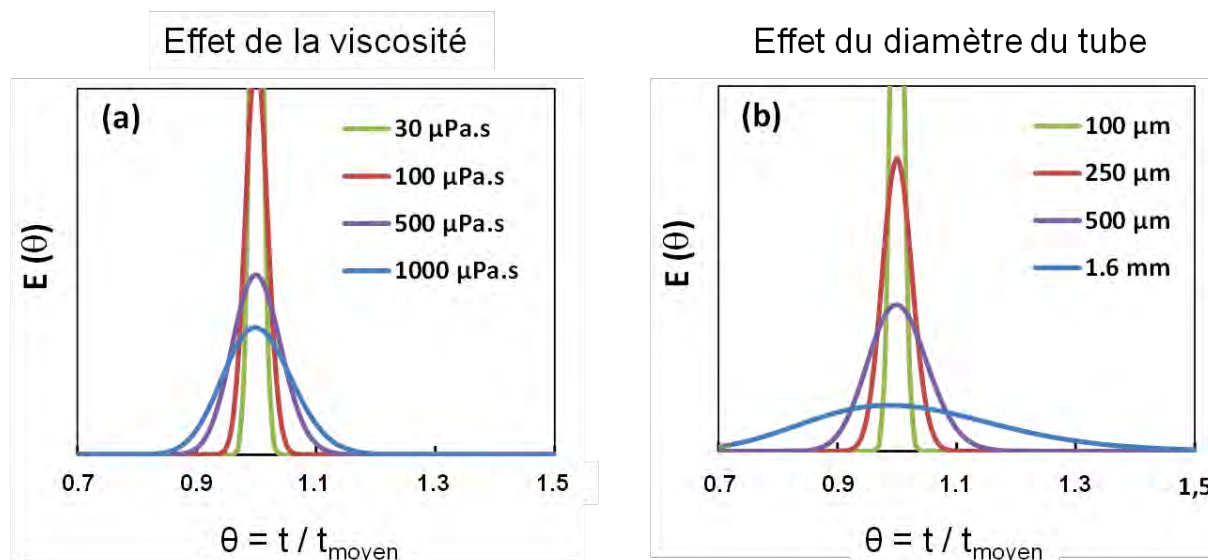


Figure 2.14 Effets de la viscosité du fluide (dans un capillaire de 100 μm de diamètre interne) (a) et du diamètre du cylindre (réacteur) (pour une viscosité du fluide de 10^{-4} Pa.s) (b) sur les courbes E (DTS) calculées à partir du modèle de dispersion de Taylor. Dans les deux cas, nous avons considéré pour les calculs des particules de 3 nm de diamètre dans des fluides circulant à $v = 10^{-2}$ m.s $^{-1}$ et $T = 50^\circ\text{C}$ dans un réacteur de 1 m de long.

Dans les conditions expérimentales utilisées au cours des chapitres suivants, $D^*/v_{\text{moy}}.L$ est proche de 0,001; ce qui laisse supposer une distribution de temps de séjour étroite. Quelques travaux récents réalisés en milieux fluides supercritiques [17, 18] ont montré une corrélation entre la distribution en taille des nanoparticules obtenues et la distribution des temps de séjour. En effet, comme cela a été décrit dans le chapitre 1, des QDs de CdSe ont été obtenus avec plusieurs solvants liquides et supercritiques, présentant des viscosités différentes. Les distributions en taille et des temps de séjour sont plus étroites dans le cas des synthèses en milieux fluides supercritiques. Par ailleurs, les courbes $E(\theta)$ calculées et représentées sur la Figure 2.15, dans les cas de l'eau supercritique et liquide et du CO_2 supercritique, ainsi que de l'éthanol supercritique pour une molécule de précurseur de Zn ($\text{Zn}(\text{acac})_2, \text{H}_2\text{O}$), montrent un resserrement de la distribution des temps de séjour ainsi qu'une symétrisation lorsque les milieux fluides supercritiques sont utilisés.

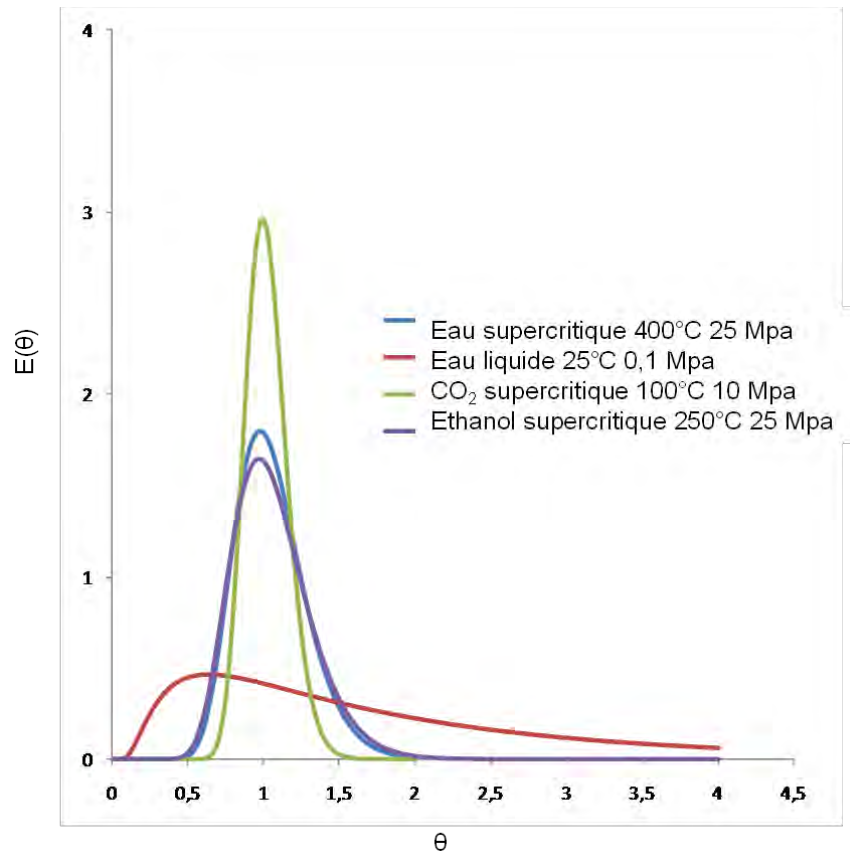


Figure 2.15 Distribution des temps de séjour dans un capillaire de 250 µm de diamètre interne dans l'eau, l'éthanol, le CO₂ supercritique et l'eau liquide d'une molécule de Zn(acac)₂.H₂O (temps de séjour moyen de 1s).

Il faut également noter que le passage en condition supercritique induit une forte variation de densité du fluide. Cette variation influe sur la vitesse de l'écoulement et ainsi sur le temps de séjour moyen. Généralement, la valeur de la densité chute lors de cette transition, impliquant une « accélération » du fluide. Il est donc nécessaire de prendre en compte les densités des fluides à l'injection et au sein du microréacteur afin de calculer le temps de séjour. Le temps de séjour moyen peut être calculé comme suit :

Eq. 2.16

$$\tau = \frac{\rho V}{\rho^0 Q}$$

Les termes ρ , ρ^0 , V et Q correspondent respectivement à la masse volumique du fluide dans les conditions opératoires, à la masse volumique dans les conditions d'injection, au volume du réacteur et au débit du fluide.

Nous avons montré dans cette partie, qu'une nette amélioration des propriétés de mélange et de la distribution des temps de séjour sont attendues lors de travaux menés avec des fluides supercritiques, en microfluidique. Ceci a, par ailleurs, récemment été montré expérimentalement à travers de la synthèse récente de QDs de CdSe [18]. Outre les transferts de matière dont nous venons de discuter, les transferts thermiques constituent un paramètre important à prendre en compte lors de nos expériences. Nous nous proposons donc de discuter de son évolution dans nos microsystèmes dans la partie suivante.

3.2. Transferts thermiques

3.2.1. Problème de Graetz Nusselt

Le temps que met un fluide au sein d'un tube pour atteindre la température de consigne est une donnée importante, notamment vis-à-vis de la réactivité chimique. Cette section a pour but de détailler le profil de température au sein des microréacteurs, en particulier dans le cas d'un capillaire de silice fondue de 250 micromètres de diamètre interne utilisé par la suite dans le cadre de ces travaux de thèse.

Le transfert thermique depuis une paroi vers un fluide de vitesse « v » circulant dans un cylindre dont la température aux parois comporte deux zones est connu sous le nom de problème de Graetz-Nusselt [19, 20]. Les coordonnées du système et conditions aux limites sont résumées sur la *Figure 2.16*. Le centre du tube est défini pour $r = 0$. On observe un fluide circulant au sein d'un tube de rayon R . Préalablement, le fluide possède une température T_e jusqu'à ce qu'il atteigne la zone où les parois du tube sont portées uniformément et de manière constante à la température T_p . L'objectif est de résoudre le problème pour $z > 0$ tout en étant au centre du tube.

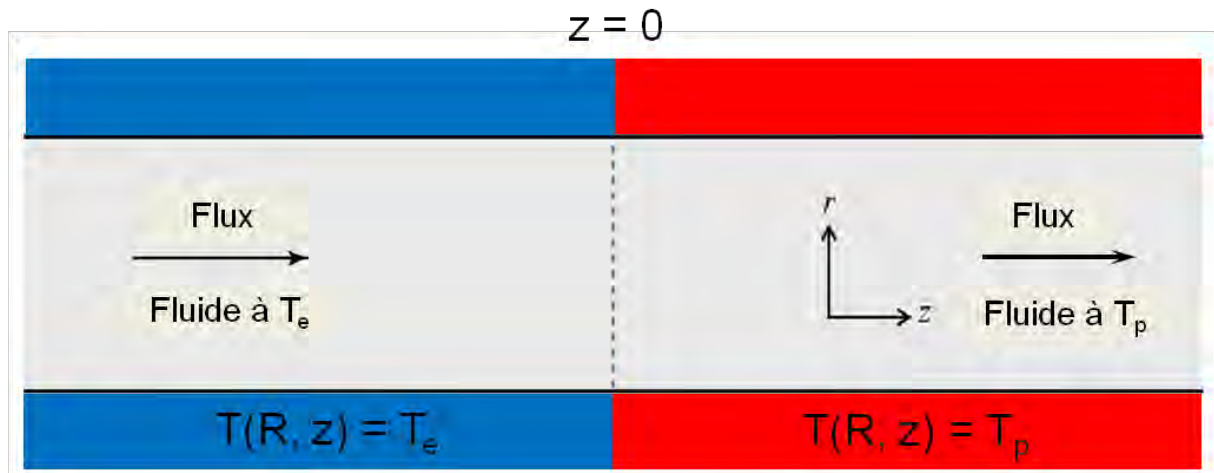


Figure 2.16 Coordonnées du système et conditions aux limites du problème de Graetz-Nusselt.

Le profil de température à l'état stationnaire est obtenu en résolvant l'équation de bilan d'énergie :

Eq. 2.17

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + [\rho v c_v \nabla T] = \nabla(\lambda \nabla T) - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \phi_\mu$$

Où, pour un fluide donné, ρ est la masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), c_v la capacité calorifique massique à volume constant ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), v la vitesse ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), T la température (K), t le temps (s), λ la conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et ϕ_μ la dissipation visqueuse ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$).

Cette équation peut être résolue analytiquement si l'on applique quelques simplifications au problème. En particulier, en supposant négligeable la dissipation due à la viscosité et constante la densité du fluide et sa capacité calorifique massique, le tout pour un fluide considéré incompressible ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$) [21].

Dans le cadre de cette étude, les fluides sont initialement injectés sous forme liquide à haute pression avant d'être chauffés jusqu'à atteindre le domaine supercritique. Le problème de Graetz-Nusselt devient dans ce cas beaucoup plus complexe, puisqu'il s'agit de considérer ensemble des contributions et des variables de l'équation d'équivalence énergétique. Il n'est alors plus possible de résoudre analytiquement l'équation 2.17 puisque le problème traite alors d'un écoulement transcritique.

Il convient donc de le résoudre numériquement. Ceci a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec Jalil Ouazzani (ARCOFLUID) qui a développé un algorithme numérique de calcul utilisant la formulation de l'équation d'énergie avec la capacité calorifique massique à volume constant c_v . Cet algorithme s'applique aux écoulements de fluides supercritiques (en utilisant une équation d'état non linéaire de type Van der Waals) et aux flux de gaz (équation d'état des gaz parfaits). Il est introduit dans un code en utilisant la méthode SIMPLE et SIMPLER et travaille et sous le logiciel PHOENIX, permettant de simuler ce type de comportement fluide (publication commune avec Y. Garrabos (ICMCB), soumise à l'*International Journal of Heat and Mass Transfert*).

3.2.2. Résultats

Les modélisations des profils de température ont été réalisées pour un capillaire de 250 micromètres de diamètre interne (typiquement utilisé dans cette étude) et un tube de 1/8 de pouce (diamètre interne de 1,6 mm, typiquement utilisé dans les applications fluides supercritiques à l'échelle millifluidique). Ceci a été fait pour l'éthanol et le dioxyde de carbone en partant de la température ambiante (25°C) dans les deux cas, pour des pressions respectives de 25 et 10 MPa et en allant jusqu'à des températures respectives de 250°C et 100°C. La vitesse d'injection des fluides est fixée à 8,15 cm.s⁻¹ correspondant à nos expériences.

Les profils de température en fonction du temps sont représentés sur la *Figure 2.17*.

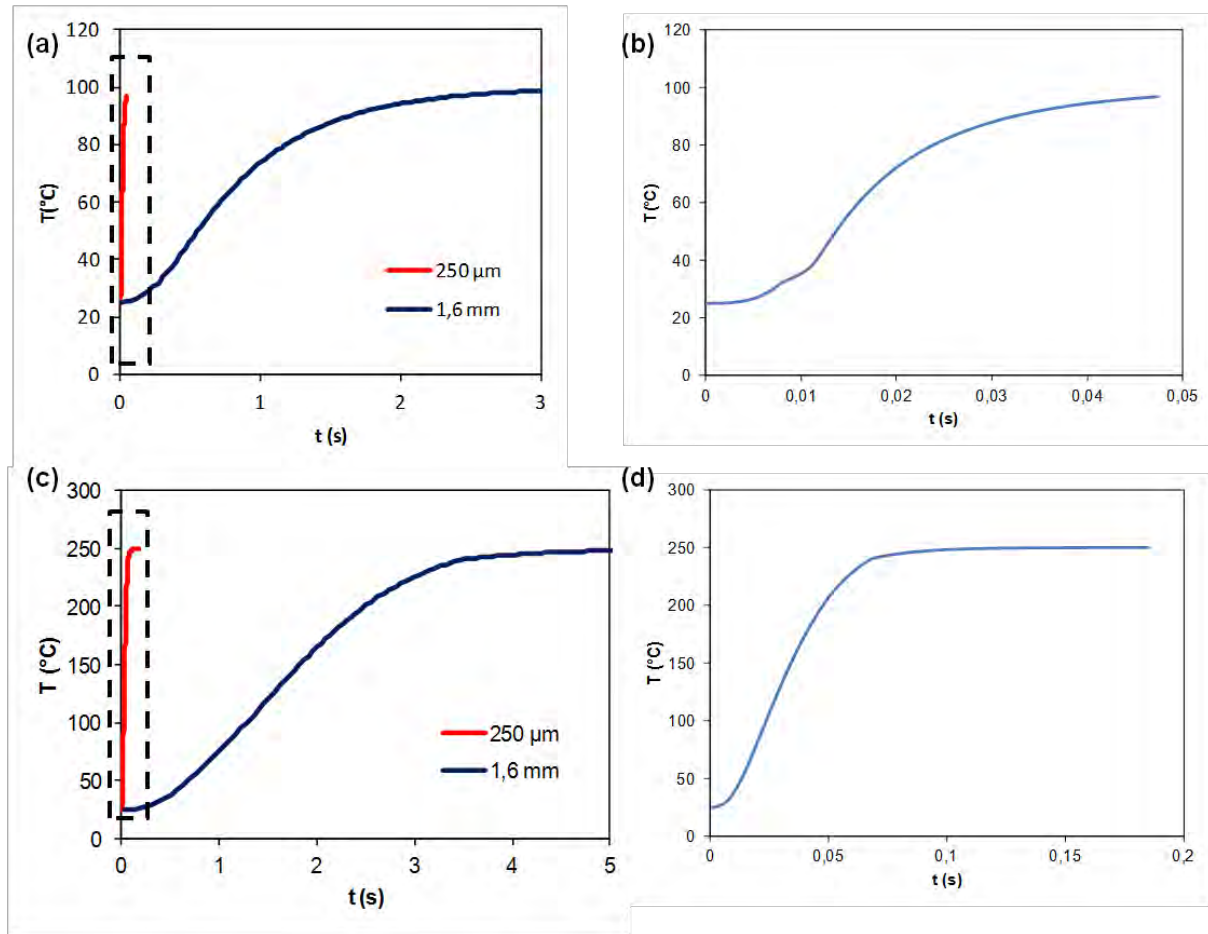


Figure 2.17 Profils thermiques dans le temps de l'éthanol et du CO₂ suivant la taille des tubes. Cas du CO₂ pour des tubes de 250 μ m et 1,6 mm de diamètre interne (a) détail du profil pour le CO₂ pour un tube de 250 μ m de diamètre interne (b), Cas de l'éthanol (c) et détail du profil de l'éthanol pour un tube de 250 μ m de diamètre interne (d).

On observe dans le cas de l'éthanol que la température de consigne est atteinte à 99% après 100 ms pour des tubes de 250 μ m de diamètre (et 60 ms pour 90% de la température de consigne). En comparaison, lorsque l'on considère un tube 1/8 de pouce, le temps nécessaire pour atteindre 99% de la valeur de la température de la paroi est de 5 s (3 s pour atteindre 90 % de cette valeur). Le comportement du CO₂ est similaire. Les temps nécessaires à atteindre 99% des températures voulues sont de 30 ms ($\varnothing$ 250 μ m) et de 1,65 s ($\varnothing$ 1/8 de pouce) pour atteindre 90% de la température maximale au centre du tube. On remarque donc nettement l'évolution vers des temps très courts en passant des systèmes millifluidiques aux systèmes microfluidiques. L'amélioration du transfert thermique lors de la réduction de la taille des canaux est ainsi manifeste.

En considérant l'évolution de la vitesse du fluide au centre du tube en fonction de z , on peut remonter à l'évolution de la température en fonction de la distance parcourue. Celle-ci est présentée sur la *Figure 2.18*.

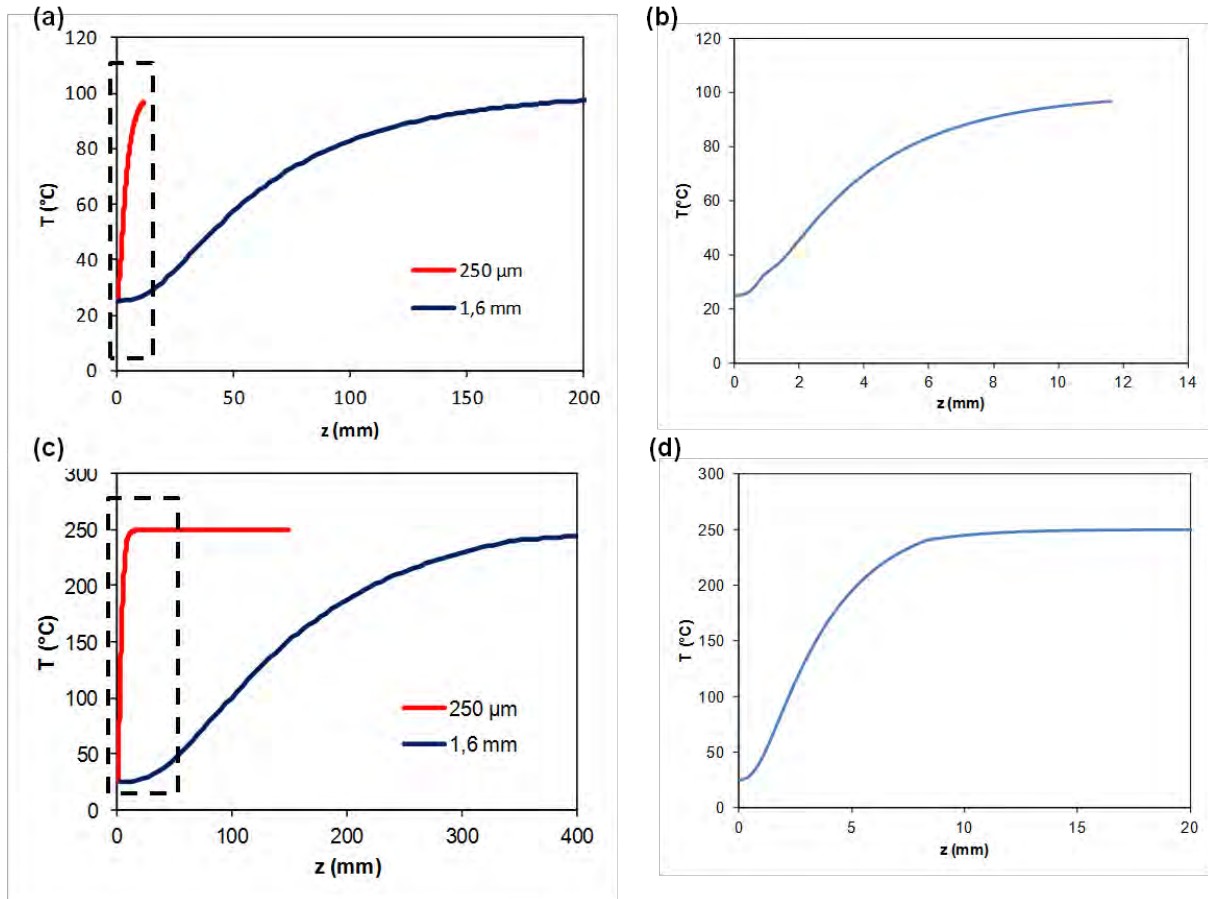


Figure 2.18 Profils thermiques en z (longueur du tube) de l'éthanol et du CO₂ suivant la taille des tubes. Cas du CO₂ pour des tubes de 250 μm et 1,6 mm de diamètre interne (a) détail du profil pour le CO₂ pour un tube de 250 μm de diamètre interne (b), Cas de l'éthanol (c) et détail du profil de l'éthanol pour un tube de 250 μm de diamètre interne (d).

Afin d'atteindre 99% de la température de la paroi, le flux d'éthanol parcourt 12 mm et 491 mm dans les tubes de diamètre 250 μm et 1/8 de pouce, respectivement (6 mm et 293 mm pour atteindre 90% de T_p). Pour le CO₂, il est nécessaire d'atteindre 7,6 mm et 130 mm respectivement en tube capillaire et 1/8 de pouce pour que le fluide soit à 90 % de T_p . On observe donc également que la distance de mise en température est plus petite lors de la réduction du diamètre du tube. Ces résultats,

attendus du fait de la réduction d'échelle, nous permettent de déterminer plus précisément les temps et les distances de début des réactions considérées lors de nos travaux, en particulier dans le cas de l'éthanol. Ceci permet d'estimer plus précisément des temps de séjour effectifs.

Ainsi, la résolution numérique du problème de Graetz-Nusselt, dans le cas du CO_2 et de l'éthanol au sein de nos dispositifs, a confirmé l'évolution du transfert thermique, devenant plus rapide lors de la réduction de la taille des canaux. Notons que les temps nécessaires pour atteindre la température des parois ne dépasse pas 5 s pour les tubes 1/8 de pouce, cependant les distances à parcourir peuvent aller jusqu'à 30 à 40 cm.

4. Conclusion

Dans le cadre de ces travaux, notre premier objectif a été de choisir les microréacteurs résistants aux conditions supercritiques. Ce choix s'est porté sur les microréacteurs silicium/Pyrex et les capillaires en silice fondue, ces derniers faisant notamment l'objet de la synthèse de nanoparticules de ZnO traitée dans le chapitre 4.

Nous avons montré lors de l'étude des caractéristiques des dispositifs microfluidiques que les phénomènes de mélange en microfluidique « classique », *i.e.* pour des températures modérées en deçà de 200°C à l'état liquide, sont sujets à diverses limitations. En effet, les fluides laminaires ont tendance à se mélanger plus difficilement, d'où l'incorporation quasi systématique de micromélangeurs plus ou moins sophistiqués au sein des microsystèmes. Les fluides supercritiques présentent dans ce cas un atout de par leur coefficient de diffusion généralement proche de ceux des gaz. De ce fait, ils induisent une distribution des temps de séjour plus étroite et symétrique. Ce paramètre est particulièrement important quant au contrôle des tailles des particules élaborées. Les particules obtenues en microfluidique supercritique devraient donc théoriquement présenter une distribution en taille plus étroite que celles synthétisées en voie liquide. Ceci a par ailleurs été montré lors de synthèse de quantum dots de CdSe dans l'hexane supercritique [17].

Enfin, la réduction d'échelle de la millifluidique vers la microfluidique conduit à des transferts thermiques plus rapides. Ceci induit un meilleur contrôle sur les paramètres de synthèse, particulièrement au niveau de la réactivité. Cette observation est valable aussi bien pour les synthèses en milieu liquide qu'en milieu fluide supercritique.

5. Références bibliographiques

- [1] A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone and D. A. Weitz, *Science*, **2005**, 308, 537-541.
- [2] P. Guillot, A. Colin, A. S. Utada, A. Ajdari, *Physical Review Letters*, **2007**, 104502.
- [3] N. Maluf, "An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering", Artech house, Microelectromechanical systems series (MEMS) **2000**.
- [4] C. Chang, Y. F. Wang, Y. Kanamori, J. J. Shih, Y. Kawai, C. K. Lee, K. C. Wu, M. Esashi, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2005**, 15, 580-585.
- [5] N. T. Trung, S. T. Wereley, « Fundamentals and Applications of Microfluidics », Artech House, Microelectromechanical systems series (MEMS) **2002**.
- [6] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, K. F. Jensen, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49 (22), 11310-11320.
- [7] G. Wallis, *Journal of Applied Physics*, **1969**, 40, 3946.
- [8] J. Rabier, J. L. Demenet, *Stress: The International Journal on the Biology of Stress* **2000**, 63, 63-74.
- [9] R. M. Tiggelaar, F. Benito-Lopez, D. C. Hermes, H. Rathgen, R. J. M. Egberink, F. G. Mugele, D. N. Reinhoudt, A. van den Berg, W. Verboom and H. Gardeniers, *Chem. Eng. J.*, **2007**, 131, 163-170.
- [10] B. H. K. Yen, PhD, Massachusetts Institute of Technology, **2007**.
- [11] E. R. Murphy, T. Inoue, H. R. Sahoo, N. Zaborenko and K. F. Jensen, *Lab Chip*, **2007**, 7, 1309-1314.
- [12] C. Koch, J. Ingle and V. Remcho, *RSC Lab on a Chip, Tips and Chips*, 12 Feb **2008**.
- [13] P. A. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th ed., W.H. Freeman and Company, New York, **1994**.
- [14] H. S. Fogler, "Element of chemical Reaction Engineering", 4th Ed., Prentice Hall, New York, **2006**.
- [15] O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 3rd ed., Wiley, New York, **1998**.
- [16] R. Aris, "On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube", *Proceeding of the Royal Society of London A*, **1956**, 235, 67-77.
- [17] S. Marre, J. Park, J. Rempel, J. Guan, M.G. Bawendi, K.F. Jensen, *Advanced Materials* **2008**, 20, 4830-4834.
- [18] S. Marre, J. Baek, J. Park, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Journal of the Association for Laboratory Automation* **2009**, 14, 367-373.
- [19] L. Graetz, "On the thermal conductivity of liquids" Part 1, *Ann. Phys. Chem.*, **1883**, 18, 79-94; Part 2, *Ann. Phys. Chem.*, **1885**, 25, 337-357.
- [20] W. Nusselt, "The dependence of the heat transfer coefficient on the tube length", *VDIZ*, **1910**, 54, 1154-1158.
- [21] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd ed., Wiley: New York, **2002**.

Chapitre 3

OXYDATION HYDROTHERMALE DU METHANOL EN MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE

1. INTRODUCTION	107
2. OXYDATION DU METHANOL EN EAU SUPERCRITIQUE (SCWO)	111
2.1. Etat de l'art concernant l'oxydation hydrothermale du méthanol	111
2.2. Paramètres influençant les cinétiques de conversion du méthanol	115
3. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	118
3.1. Microréacteurs silicium-Pyrex	119
3.2. Tubes capillaires	123
4. RESULTATS / DISCUSSION	125
5. CONCLUSION	133
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	134

1. Introduction

Ce chapitre a pour objet de déterminer les potentialités d'utilisation des microréacteurs pour la mise en œuvre de l'eau supercritique, notamment en tant que milieu réactionnel. Dans ce contexte, nous avons exploré le domaine de l'oxydation hydrothermale, bien connue au laboratoire. L'oxydation hydrothermale se définit comme la combustion froide de polluants organiques ou inorganiques, solubles ou en suspension, à l'aide d'un agent oxydant (air, O_2 , H_2O_2 ,...) dans l'eau sous pression et en température, en particulier dans l'eau supercritique. Au début des années 1980, M. Modell [1] a montré que l'utilisation du milieu eau supercritique permettait une oxydation totale des composés organiques. Il s'agit des procédés d'oxydation hydrothermale en conditions supercritiques communément désignés par l'acronyme SCWO (SuperCritical Water Oxidation).

Le principe de l'oxydation hydrothermale en conditions supercritiques repose sur les propriétés uniques de l'eau supercritique. Le procédé est réalisé dans des conditions de pressions et de températures supérieures au point critique de l'eau : $T_c = 374^\circ C$ et $p_c = 22,1 \text{ MPa}$. Les conditions de travail varient généralement dans les gammes $22,1 \leq p \leq 35 \text{ MPa}$ et $400^\circ C \leq T \leq 650^\circ C$. Dans ces conditions, le milieu est monophasique et permet d'éliminer les limitations liées au transfert de matière entre l'oxydant (généralement gazeux) et la phase aqueuse. La température élevée conduit à des cinétiques rapides permettant une oxydation des composés organiques pour des temps de séjour allant de quelques dizaines de secondes à quelques minutes avec des rendements très élevés ($\geq 99,99\%$).

Dans les mécanismes réactionnels classiques, les composés organiques sont décomposés en molécules organiques de moindre masse molaire, au sein d'un milieu réactionnel propre, et sont finalement transformés en produits non toxiques (N_2 , CO_2 , H_2O). De nombreuses molécules ont été étudiées et traitées avec succès tels que l'éthanol [2], le méthane [3], le o-chlorophénol [4], la pyridine [5], le glucose [6], l'acide acétique [7], le dichlorométhane [8] et le méthanol [9]. Les atomes tels que le chlore, le phosphore et le soufre sont convertis en leurs acides respectifs, ce qui peut conduire à des phénomènes de corrosion lorsque les réacteurs conventionnels de type inox sont utilisés.

En effet, comme le montrent les courbes présentées sur la *Figure 3.1*, les propriétés de l'eau supercritique comme la masse volumique (ρ), la constante diélectrique (ϵ) ou le produit ionique (K_w) varient brusquement aux environs du point critique. ρ et ϵ décroissent très rapidement, tandis que K_w (représentant la dissociation de la molécule d'eau en ions H_3O^+ et OH^-) croît dans un premier temps jusqu'au point critique, puis diminue fortement.

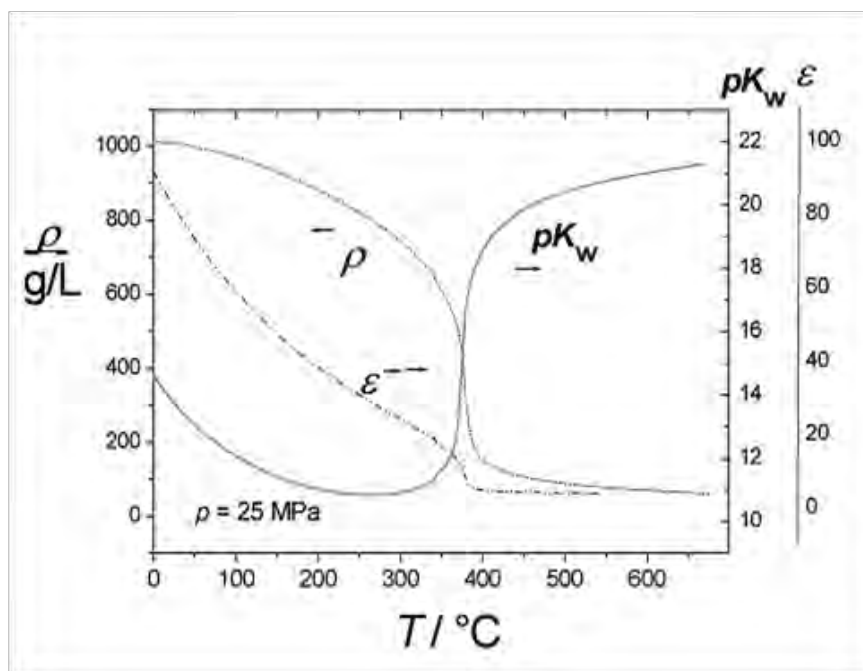


Figure 3.1 Evolution du logarithme négatif du produit ionique de l'eau (pK_w), de sa masse volumique (ρ) et de la constante diélectrique de l'eau (ϵ), à 25 MPa en fonction de la température [10].

Il est donc possible de faire varier la densité de l'eau sous pression dans une large gamme de densité ($\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ à 25°C , 25 MPa jusqu'à $\rho = 50 \text{ kg.m}^{-3}$ à 450°C , 25 MPa). A la même pression, sa constante diélectrique chute depuis $\epsilon = 80$ à température ambiante jusqu'à $\epsilon = 2$ à 450°C . Ceci implique que l'eau supercritique peut s'apparenter à un solvant organique peu polaire, ce qui lui permet de solubiliser les composés organiques, tandis que les espèces inorganiques, comme les sels, ont tendance à précipiter. Ainsi, le développement de l'oxydation hydrothermale supercritique est tiré par des performances exceptionnelles en termes de réactivités chimiques et de bilans énergétiques (réaction d'oxydation exothermique) et doit faire

face à deux limitations majeures : la corrosion des réacteurs et la précipitation des sels.

Ces deux derniers aspects peuvent être rédhibitoires d'un point de vue procédé, c'est pourquoi plusieurs types de réacteurs ont été développés afin de minimiser les effets précédemment décrits. On peut noter, par exemple, les réacteurs de type « réservoir » incluant une zone réactionnelle à haute température (conditions supercritiques) dans la partie supérieure et une zone froide dans la partie inférieure (conditions liquides), de manière à dissoudre les sels, ou encore les réacteurs à « parois transpirantes » qui sont équipés d'un conduit interne poreux, rincé à l'eau, de manière à éviter la déposition des sels et la corrosion et enfin, les réacteurs à refroidissement par film fluide où les parois du réacteur sont refroidies par injection coaxiale d'une grande quantité d'eau.

La recherche et le développement sont donc encore motivés par le besoin de développer des « designs » spécifiques de réacteurs, adaptés aux conditions opératoires et permettant de limiter ou d'éviter la corrosion et les problèmes de précipitation des sels. L'oxydation hydrothermale est néanmoins une technologie mature et un grand nombre de travaux ont été réalisés à échelle du laboratoire et sont aujourd'hui développés industriellement. A titre d'exemple, les travaux de recherche réalisés à l'ICMCB ont été transférés à l'échelle industrielle par les sociétés HOO, puis aujourd'hui INNOVEOX.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'étudier le comportement d'un composé modèle - le méthanol - en microfluidique supercritique. Le méthanol est un composé simple qui a été largement étudié en SCWO au cours des vingt dernières années. De nombreuses données sont présentes dans la littérature, notamment en ce qui concerne les cinétiques de décomposition en milieu eau supercritique. Par ailleurs, le méthanol est également un composé réfractaire, généralement difficile à oxyder dans les réacteurs conventionnels. L'intérêt de cette étude se décompose en deux points :

- i) - Il s'agit tout d'abord, d'un point de vue fondamental, de mesurer l'intérêt de la microfluidique supercritique pour l'étude de la réactivité chimique en milieux fluides supercritiques, outre les atouts que sont la possibilité de

criblage expérimental et la sécurité en comparaison avec des réacteurs de grandes tailles. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 les avantages obtenus vis-à-vis des transferts de masse et de chaleur en fonction de la taille des réacteurs utilisés. Qu'en est-il vis-à-vis de la réactivité des espèces chimiques, en l'occurrence dans le cas de l'oxydation hydrothermale du méthanol?

- ii) - Le second point est plus prospectif et s'intéresse aux avantages de l'oxydation hydrothermale du méthanol en microfluidique supercritique pour de potentielles utilisations intéressantes pour les agences spatiales. En effet, les systèmes microfluidiques pourraient être utilisés dans le cadre d'études pour la préparation de missions d'exploration sur de longues distances pour la génération d'énergie ou le traitement de l'eau (programme MELISSA de l'ESA).

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps l'état de l'art concernant l'oxydation hydrothermale du méthanol. Nous nous attacherons ensuite à décrire les protocoles et les procédés expérimentaux que nous avons développés dans le cadre de l'oxydation hydrothermale en microfluidique supercritique. Enfin, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus sur l'oxydation hydrothermale du méthanol par rapport à ceux décrits à l'heure actuelle dans la littérature à l'échelle « millifluidique ».

2. Oxydation du méthanol en eau supercritique (SCWO)

L'oxydation hydrothermale du méthanol a été largement étudiée ces dernières années en raison de la nature simple mais réfractaire de la molécule de méthanol. L'étude de la réaction d'oxydation du méthanol dans l'eau supercritique est importante, notamment pour la validation des modèles cinétiques et réactionnels. Ces modèles sont en effet utilisés notamment pour le « design » de réacteurs de traitement des déchets. Dans cette partie, nous nous attacherons tout d'abord à proposer un bref aperçu de quelques travaux menés sur l'oxydation hydrothermale du méthanol, puis nous traiterons des effets de plusieurs paramètres importants influant sur sa cinétique de conversion.

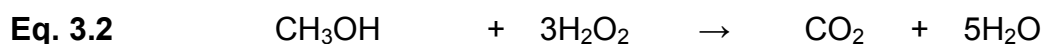
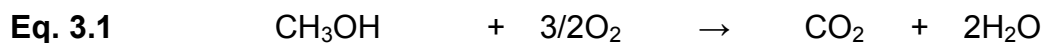
2.1. Etat de l'art concernant l'oxydation hydrothermale du méthanol

De nombreux travaux ont ainsi été réalisés sur l'oxydation hydrothermale du méthanol [11, 12, 13, 14], certains traitant de l'observation de flamme hydrothermale de diffusion [15] ou encore de l'étude de mélanges plus ou moins complexes, diphasiques ou multiphasiques [16]. Nous avons rassemblé au sein du *Tableau 3.1* quelques uns de ces travaux avec leurs conditions expérimentales et les caractéristiques des réacteurs utilisés.

Il a été remarqué, depuis plusieurs années, de nombreuses contradictions concernant la détermination expérimentale des constantes de vitesses de réactions d'oxydation hydrothermale du méthanol. Par exemple, Tester *et al.* ont observé que le modèle de Brock et Savage [11] ne correspond aux données de Webley *et al.* [9] que pour des températures au-delà de 530°C. De la même manière, les travaux réalisés, d'une part, au Massachusetts Institute of Technology (MIT) et, d'autre part, aux Sandia National Laboratories [9] ne correspondaient pas en termes de vitesses de réactions, ce qui entraîne des taux de conversion différents pour le méthanol. Ceci suggère des différences dans les méthodes de mesures et les appareillages utilisés pour la détermination des paramètres influençant cette réaction. Dans la majorité des cas, des réacteurs tubulaires sont utilisés, (diamètres internes $\in$ [1 mm – 2 mm] pour une longueur comprise entre 0,3 et 7 m). Les concentrations initiales en méthanol sont généralement inférieures à 2% massiques, tandis que les ratios

d'oxydant vis-à-vis du méthanol dépassent rarement la valeur de deux. Les conditions opératoires utilisent généralement des températures supérieures à 400°C et des pressions de l'ordre de 24 à 25 MPa. Les temps de séjour varient de quelques dixièmes de secondes à plusieurs minutes. Dans la majorité des cas, les conditions (débits, T, p,...) impliquent un régime turbulent au sein des réacteurs, ce qui favorise le mélange des réactifs. Les conversions obtenues sont très variables suivant la température, les temps de séjour et les appareillages. On peut noter, par exemple, une conversion de 92 % à 503°C et 24,4 MPa ($t_s = 7,4s$ et $[MeOH]_i = 3,8 \cdot 10^{-3} \%_{massique}$) [9], et de 100% à 500°C, 24,1 MPa ($t_s = 0,5s$ et $[MeOH]_i = 1,5 \%_{massique}$) [18].

L'oxydant peut être l'air, O_2 ou H_2O_2 , les équations (3.1) et (3.2) décrivent alors la conversion globale du méthanol selon l'oxydant :



En général, la cinétique apparente de la réaction d'oxydation du méthanol est supposée d'ordre 1 vis-à-vis de la concentration en méthanol et de 0 pour l'oxydant et l'eau (équation 3.3).

Eq. 3.3
$$v = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} [CH_3OH]^1$$

Où v correspond à la vitesse de conversion du méthanol, k_0 la constante de vitesse (s^{-1}), E_a l'énergie d'activation de la réaction, R la constante des gaz parfait et T la température.

Cependant, les valeurs des constantes de vitesse relevées dans la littérature entre 400 et 650°C montrent une dispersion des données assez importante (de 0,01 s^{-1} pour des températures inférieures à 400 °C jusqu'à 10 s^{-1} et au-delà pour des températures allant jusqu'à 650°C) [9]. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces observations : soit la cinétique de conversion apparente du méthanol ne doit pas être considérée comme étant purement d'ordre 1, soit plusieurs paramètres inhérents aux appareillages et aux conditions initiales entrent en jeu. De manière générale, les cinétiques globales de réactions chimiques comportent une composante liée au réacteur et/ou au procédé utilisé, et une composante liée aux réactions chimiques

elles-mêmes. Les cinétiques purement chimiques sont normalement indépendantes du procédé réactionnel considéré. Les déviations observées proviennent donc des procédés utilisés et en particulier de l'hydrodynamique et des transferts thermiques et de matière qui y sont associés. Ces paramètres influent notamment sur le temps nécessaire pour initier la réaction (temps d'induction), qui dépend principalement du temps de mise en température et du temps de mélange des réactifs.

Tableau 3.1 Etat de l'art sur l'oxydation hydrothermale du méthanol (non exhaustif).

Type	matériau	L (m)	$\varnothing_{\text{int}}$ (mm)	T(°C)	P (MPa)	$[\text{MeOH}]_i$ (%massique)	τ (s)	Oxydant	$R_{\text{O}_2/\text{MeOH}}$	Re	Réf.
Réacteur tubulaire	Inconel 625	4,71	1,70	453-544	24,6	$4,2 \cdot 10^{-3}$ - $1,8 \cdot 10^{-2}$	6,9-10,3	O ₂	0,45-2,71	2170-3330	[17]
Tube droit	Inconel 625	3,8	4,80	440-500	24,1	0,13-0,16	0,17-2,88	H ₂ O ₂	1,76	3200-15600	[18]
Réacteur tubulaire	Hastelloy C276	0,33	1,08	502-559	24,9	$1,3 \cdot 10^{-3}$ - $3,9 \cdot 10^{-3}$	0,41-1,27	O ₂	3,1-12,3	-	[14]
Réacteur tubulaire	Inconel 625	7,37	1,04	480-550	24,6	$5,8 \cdot 10^{-3}$ - $6,4 \cdot 10^{-3}$	1,8-10	H ₂ O ₂ , O ₂	0,96-3,05	1870-8600	[9, 19]
Réacteur tubulaire	Hastelloy C276	1,3	1,71	400-500	25,3	0,14-0,27	3,3-49	H ₂ O ₂	1,8	-	[13]
Réacteur parfaitement agité	Inconel 625	0,152	76	331-443	23,8-28	$3,2 \cdot 10^{-3}$ - $8,3 \cdot 10^{-3}$	150-798	H ₂ O ₂	1,5-2,1	57000	[9]
Réacteur tubulaire	Inconel 625	4,71	1,7	444-503	24,6-26,9	$3,8 \cdot 10^{-3}$ - $7,4 \cdot 10^{-3}$	5,8-7,8	H ₂ O ₂ , O ₂	1,0-3,4	3200-5300	[9]
Réacteur tubulaire	Inconel 718	6,0	2,7	520	25	-	-	H ₂ O ₂	1,95	-	[20]
Réacteur tubulaire	SS	6,0	2,1	435,450	25	1,2 ; 1,1	12	Air	2,5	-	[21]
Réacteur tubulaire	SS	6,0	2,1	420	25	0,6	14-43	Air	1,5	-	[9]
Cellule	Hastelloy C276	0,007	6,0	373, 430	25,0	0,9 ; 0,2	0,7-11	H ₂ O ₂	1,0	-	[22]
Cellule	Hastelloy C276	0,007	6,0	390-430	24,6	0,1-0,9	0,7-30,9	H ₂ O ₂	1,9; 5,9	-	[22]
Réacteur tubulaire	Hastelloy C276	0,73	4,6	400-500	25,0	0,02-0,08	8-40	O ₂	2,25-4,5	300-1700	[23]
Cellule Batch	SS 316	-	-	400	25, 30, 40	0,5-0,6	120-540	O ₂	3,0	-	[24]

En comparant les données de la littérature, on constate, en effet, que l'ensemble des travaux réalisés montrent une disparité au niveau des appareillages et des conditions expérimentales utilisées. Ceci complique la comparaison des résultats compte tenu du nombre important de paramètres à prendre en compte. Nous allons à présent examiner certains de ces paramètres, qui ont par ailleurs servi à optimiser nos expériences réalisées en microfluidique supercritique.

2.2. Paramètres influençant les cinétiques de conversion du méthanol

Effet du temps d'induction

Le temps d'induction (τ_{ind}) est probablement le paramètre influençant le plus les cinétiques réactionnelles apparentes dans le cas de l'oxydation hydrothermale du méthanol. Il représente le temps nécessaire pour initier la réaction. Au sein du système, il n'y a au départ que de l'eau, du méthanol et du dioxygène ou du peroxyde d'hydrogène, or les réactions directes entre l'eau ou le dioxygène et le méthanol sont très lentes, notamment à basse température. Ceci implique une réaction d'initiation en première étape, suivie des étapes classiques de propagation, transfert, embranchement et terminaison pour les procédés radicalaires. Les réactions lentes entre l'eau ou le dioxygène et le méthanol induisent la formation de radicaux en faible quantité tels que $\text{HO}^\cdot$ ou $\text{HO}_2^\cdot$. Ces espèces sont instables et réagissent ensuite rapidement avec le méthanol, accélérant la conversion de ce dernier. Les temps d'induction sont donc d'autant plus importants que : (i) le mélange des espèces est lent, (ii) la température du milieu réactionnel est basse et (iii) la concentration initiale en méthanol est faible. En effet, durant cette période, une petite proportion de méthanol est convertie en radicaux. Au-delà d'une certaine concentration critique en radicaux, le méthanol est consommé rapidement. Un tel mécanisme conduit à une courbe de conversion en fonction du temps en forme de S, par opposition à la courbe exponentielle obtenue dans le cas d'une pure cinétique de premier ordre.

Le temps d'induction peut être estimé, dans le cas d'un réacteur à écoulement piston (PFR - Plug Flow Reactor : mélange total et instantané des flux de réactifs entrant dans la zone réactionnelle pour des réacteurs tubulaires continus), à l'aide

d'une équation de la forme $\ln(1-X) = f(\tau)$ où X correspond à la conversion du méthanol et τ au temps de séjour. Cette courbe peut alors être extrapolée pour une conversion nulle ($\ln(1 - X) = 0$). On obtient la relation suivante où k_{PFR} correspond à la constante globale de vitesse (s^{-1}) dans le cas d'un écoulement piston:

Eq. 3.4

$$k_{PFR} = \frac{1}{\tau - \tau_{ind}} \ln \left(\frac{1}{1 - X} \right)$$

Les temps d'induction observés dans la littérature varient de 0,1 s [9] à 0,7 s [19] dans le cas de réacteur à écoulement piston (PFR) et de 0 à 1 s ou plus dans le cas de réacteurs fermé parfaitement agités (CSTR). Cependant, une comparaison est difficile au vu des divers paramètres utilisés (concentration initiale en méthanol, en H_2O_2 , T , p , caractéristiques des réacteurs,...). Le temps d'induction est en effet fortement dépendant de la concentration initiale en méthanol, de la présence d'ions métalliques, de stabilisants, et du pH.

Concentration initiale en méthanol

Comme nous venons de le décrire, la concentration initiale en méthanol est également un paramètre important pouvant influencer sa cinétique d'oxydation, puisqu'elle possède, en particulier, un impact direct sur le temps d'induction. En effet, pour des concentrations initiales élevées à l'injection, les temps d'induction sont faibles, tandis que ces derniers augmentent lorsque l'on diminue la concentration initiale. On observe notamment dans les résultats de la littérature que pour des temps de séjour équivalents, les taux de conversion du méthanol varient en fonction de la concentration initiale en méthanol [10]. Ainsi, la concentration initiale en méthanol influe au même titre que la température et la concentration en oxygène sur les temps d'induction et donc sur la cinétique d'oxydation.

« Design » des réacteurs et mélange des réactifs

Un autre paramètre pouvant induire des différences au niveau de la cinétique d'oxydation est le « design » des réacteurs qui influe directement sur le temps de mélange des réactifs. Or, de manière à prévenir la formation de réactions prématurées de décomposition du méthanol (bien qu'il soit réfractaire), les réactifs sont en général injectés séparément et préchauffés et, afin de pouvoir initier la réaction, les espèces doivent être mélangées au niveau moléculaire. Or, comme cela

a été discuté dans le chapitre 1, celui-ci dépend fortement du « design » du réacteur, qui peut induire de grandes variations dans les résultats obtenus. En ce qui concerne le cas particulier des réacteurs tubulaires continus, les flux de réactifs sont généralement mis en contact au sein de « tés ». Dans cette configuration, des temps de mélange sont typiquement de l'ordre de la seconde et ont été mesurés pour des expériences réalisées au MIT [9].

Préchauffage des réactifs

Comme nous venons de l'évoquer, les réactifs sont en général préchauffés. Dans la plupart des études réalisées, il est considéré qu'aucune réaction de décomposition du méthanol n'a lieu avant le mélange des réactifs. Or, le préchauffage peut néanmoins induire la formation de quelques espèces intermédiaires (diméthyléther, acide formique, formaldéhyde,...) pouvant influencer la cinétique de décomposition du méthanol soit en l'inhibant, soit en l'accéléralant. La présence de dioxygène dissout au sein de la solution de méthanol peut également conduire à une décomposition prématurée de ce dernier. Il est donc important de procéder à un dégazage de la solution initiale de méthanol. Une méthode alternative consiste à injecter les réactifs à froid afin d'éviter l'action du dioxygène préalablement à la réaction d'oxydation en conditions opératoires. Il a également été montré, concernant l'utilisation de peroxyde d'hydrogène, qu'une injection à froid, sans décomposition préalable, permettait d'accélérer la cinétique apparente de décomposition du méthanol [20], notamment via la formation de radicaux initiateurs $\text{OH}^\cdot$.

Influence du ratio initial oxygène/méthanol

De manière intuitive, on peut penser que l'augmentation de la quantité d'oxydant est susceptible d'accélérer la cinétique de la réaction. Néanmoins, des travaux réalisés à 500° C et 24,6 MPa [11] ont montré que pour des ratios molaires d'oxygène supérieurs à 1,5 à la stœchiométrie, il n'y avait plus de réels effets sur la cinétique apparente d'oxydation du méthanol. D'autres études affirment même l'absence d'effet de ce ratio [25].

Effet catalytique des parois du réacteur

Les réacteurs utilisés, majoritairement en acier inoxydable ou en alliages de type Inconel, présentent typiquement des effets de catalyse dus à leurs parois métalliques. En effet, la présence de métaux tel que Ni, a tendance à induire des comportements catalytiques sur les cinétiques de réaction. Ceci conduit à une accélération des réactions d'initiation et donc à d'une réduction du temps d'induction.

En conséquence, afin d'accéder aux cinétiques chimiques « absolues », il est important de réduire au minimum les effets de ces différents paramètres, et plus particulièrement les valeurs des temps d'induction. Ceci implique de travailler dans des conditions propres et avec des produits et solvants les plus purs possibles, tout en utilisant un procédé permettant un mélange très rapide des espèces, ainsi qu'une mise en température quasi instantanée du milieu réactionnel en évitant tout effet catalytique par les parois. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'injecter les réactifs à froid au sein de microsystèmes supercritiques décrits dans la partie suivante, de manière à éviter toute réaction prématurée de décomposition du méthanol. Nous avons étudié l'effet de différentes concentrations de méthanol et ratios molaire d'oxygène par rapport à la stoechiométrie. Enfin, les parois des microréacteurs sont constituées de silice, ce qui permet de s'affranchir de tout effet de catalyse surfacique. La procédure expérimentale développée au cours de ces travaux ainsi que les principaux résultats obtenus sont présentés ci-après.

3. Procédure expérimentale

Cette partie a pour but de décrire les différents appareillages, présentés de manière concise dans le chapitre 2 et la procédure expérimentale développée pour l'étude de l'oxydation hydrothermale du méthanol en microfluidique supercritique. Nous avons utilisé deux types de microsystèmes : d'une part, des microréacteurs silicium-Pyrex, et d'autre part, un système de tubes capillaires permettant une injection coaxiale des réactifs.

3.1. Microréacteurs silicium-Pyrex

Nous présentons ici l'utilisation de microréacteurs silicium/Pyrex, développés en collaboration avec le MIT. Ces derniers sont montés sur une pièce de compression (Figure 3.2 et Figure 3.3) permettant d'injecter les fluides sous hautes pressions (jusqu'à 40 MPa).

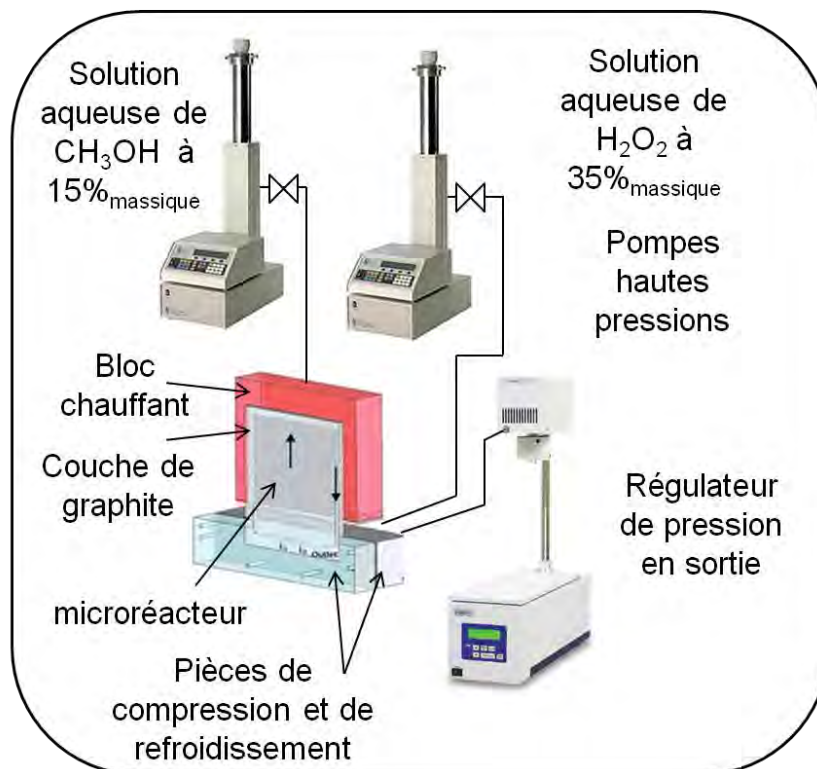


Figure 3.2 Schéma du montage utilisant un microréacteur silicium/Pyrex.

Une première zone du microréacteur, où sont injectés les réactifs, est maintenue à une température peu élevée (moins de 50°C) à l'aide d'un circuit de refroidissement, afin de préserver les joints en élastomère situés au niveau de l'injection. Une seconde partie du microréacteur (zone réactionnelle) est portée en température à l'aide d'un bloc en aluminium où des cartouches chauffantes peuvent être insérées. Le contrôle de la température se fait à l'aide d'une sonde plate (thermocouple) reliée à un contrôleur de température (Eurotherm®). Enfin, afin d'éviter un contact direct entre la pièce en aluminium et le microréacteur qui peut induire des contraintes, une couche de graphite est insérée entre les deux.

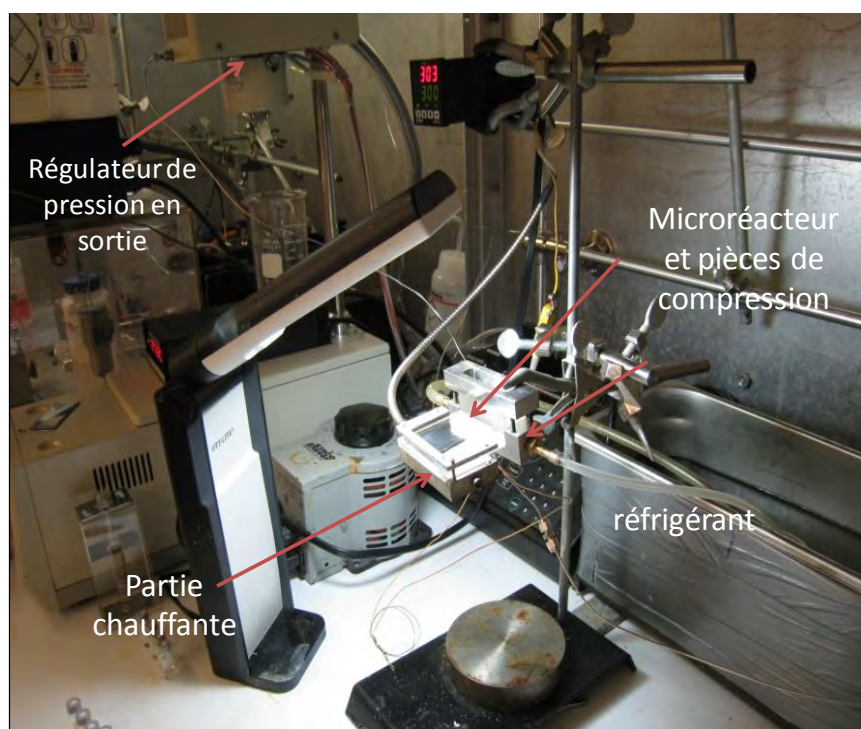


Figure 3.3 Photographie du montage expérimental développé pour l'oxydation hydrothermale du méthanol en microréacteur silicium/Pyrex (montage réalisé au MIT).

Le microréacteur utilisé (Figure 3.4), en silicium/Pyrex, possède un volume de 45 μL pour une longueur de canal de 1,26 m. La profondeur du canal est de 150 μm et sa largeur de 200 μm . Il a été réalisé au Massachusetts Institute of Technology (MIT), dans le cadre d'une collaboration, selon la méthode DRIE de gravure des canaux, technique présentée dans le chapitre 2. Le « design » de ce réacteur permet une injection et un mélange à froid des réactifs pour éviter une décomposition prématurée des réactifs.

L'injection des réactifs est réalisée à l'aide des pompes haute pression présentées précédemment. La pression est quant à elle contrôlée via un régulateur de pression en sortie. Les solutions injectées sont, d'une part, une solution aqueuse à 15%_{massique} de méthanol et, d'autre part, une solution de peroxyde d'hydrogène à 35%_{massique} dans l'eau. Après l'injection à froid, la réaction d'oxydation a lieu lors du passage du fluide à travers la zone réactionnelle à chaud. Le fluide est ensuite récupéré en zone froide. La détermination de la concentration en méthanol résiduel a été réalisée *ex situ* par chromatographie en phase gazeuse couplée à un

spectromètre de masse (GC-MS, gas chromatography mass spectrometry) au LCABIE (UPPA).

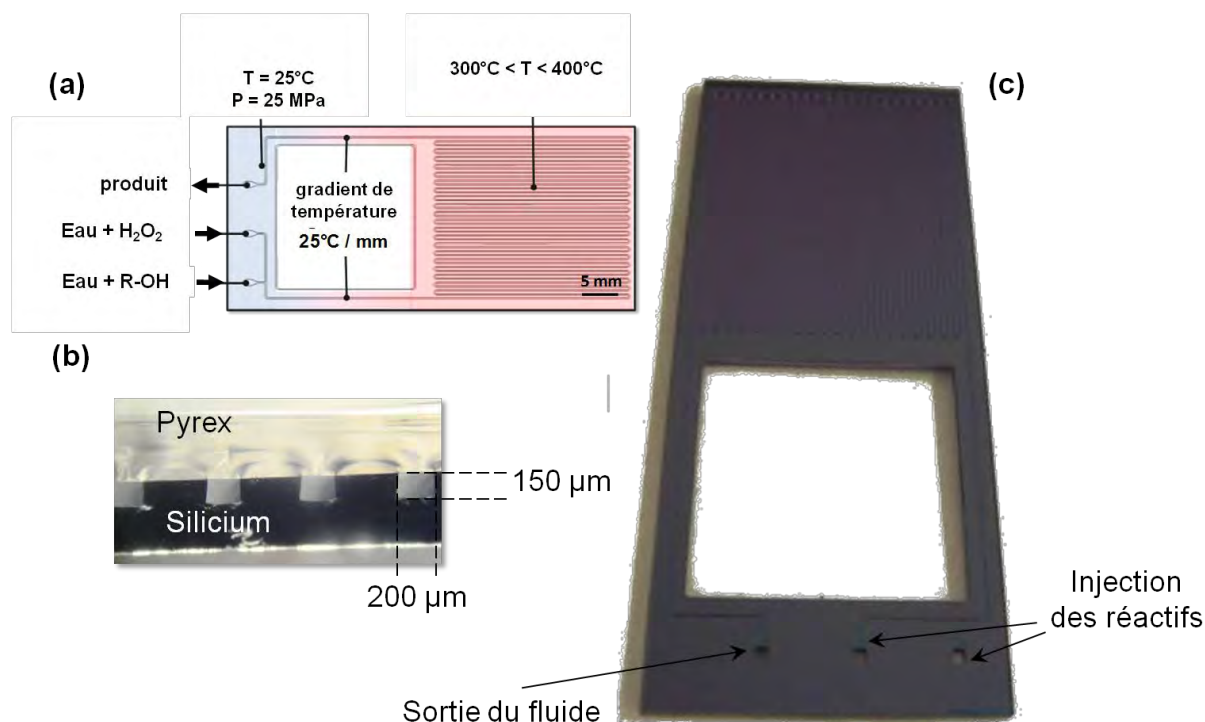
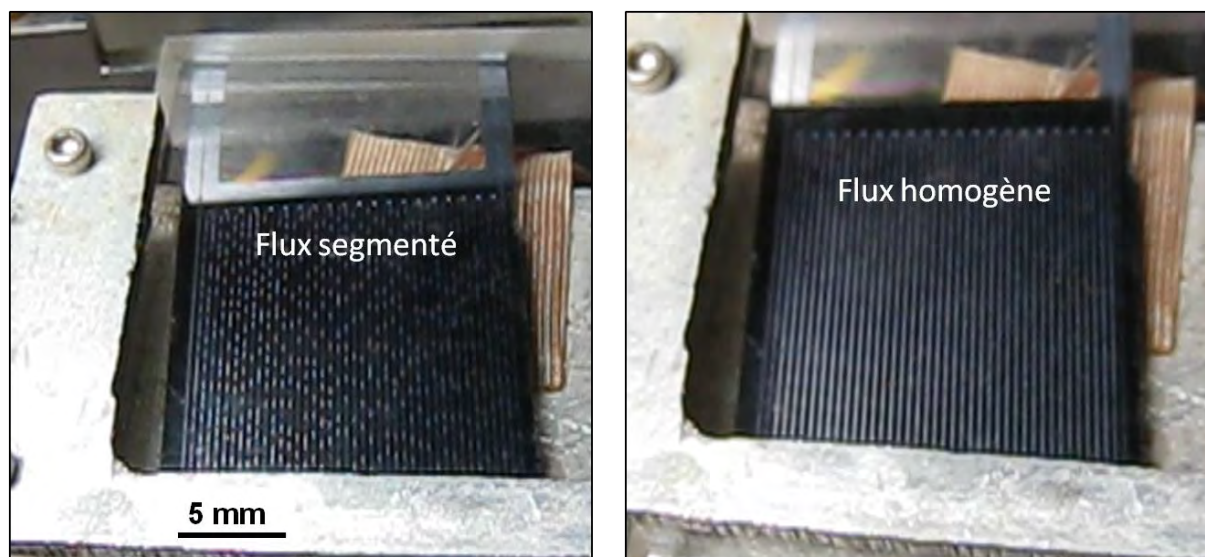


Figure 3.4 Microréacteur silicium/Pyrex utilisé au cours des expériences d'oxydation hydrothermale du méthanol : schéma représentant l'injection des réactifs et les zones chaudes et froides (a), coupe transversale (b) et vue de face (c).

Nous avons réalisé les essais sur ces puces silicium/Pyrex lors d'un séjour d'un mois au MIT. Ces travaux ont premièrement permis de visualiser un processus admis depuis longtemps : la forte solubilité des gaz dans l'eau supercritique (Figure 3.5). Dans le système, le gaz provient, d'une part, de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en O₂ et en H₂O et, d'autre part, de l'oxydation du méthanol en CO₂. La solubilité des gaz est faible dans l'eau souscritique et conduit donc à la formation d'un flux segmenté. Au contraire, en milieu supercritique, le flux devient monophasique et donc homogène. Les mêmes gaz sont produits (O₂ et CO₂), toutefois leur solubilité est grande dans l'eau supercritique ; ceci est en particulier à l'origine des cinétiques rapides observées en oxydation hydrothermale supercritique (pas de limitation liée au transfert de masse gaz-liquide).



T = 350°C / Souscritique

T = 380°C / Supercritique

Figure 3.5 Visualisation des flux durant l'oxydation du méthanol par H_2O_2 en milieux aqueux souscritique (à gauche) et supercritique (à droite).

Nous avons rassemblé les résultats obtenus avec ces systèmes en milieux souscritiques et supercritiques dans le *Tableau 3.2*. On observe, comme attendu, une amélioration de la conversion du méthanol entre les conditions sous- et supercritiques, pour des temps de séjour et des ratios d'oxydant (r) identiques, ainsi que pour des concentrations initiales proches. On peut également remarquer que les taux de conversion mesurés sont meilleurs que ceux présentés dans la littérature en systèmes millifluidiques pour des temps de séjour (2-3 s) et des températures équivalentes [22].

Tableau 3.2 Résultats de conversion du méthanol au sein des microréacteurs silicium/Pyrex ($r = 15$ et $[MeOH]_i = 0,5 \text{ \%}_{\text{massique}}$ pour MIT / ICMCB et $r = 2$ et $[MeOH]_i = 4,4 \text{ \%}_{\text{massique}}$ pour la littérature [22])

	Température (°C)	Temps de séjour t_s (s)	Conversion X (%)
MIT / ICMCB	350	2	17
		3	67
	380	2	63
		3	77
Littérature [22]	390	2,5	24

Au cours de ces essais, nous avons pu observer une lente dégradation des parois en Pyrex des microréacteurs en milieu souscritique ($350^{\circ}\text{C} < T < 374^{\circ}\text{C}$), par dissolution du Pyrex dans l'eau. En effet, on peut constater une augmentation du produit ionique de l'eau pour des conditions inférieures au point critique (cf. *Figure 3.1*). Le produit ionique de l'eau devient beaucoup plus élevé (environ 10^{11} au point critique) qu'à température ambiante, d'où une plus grande proportion en espèces ioniques susceptibles de dégrader les parois en Pyrex des microréacteurs. Cet effet de solubilisation du Pyrex (qui affecte principalement les liaisons $\text{Si-O}^-\text{Na}^+$ [26]) engendre une précipitation de silicates en sortie de microréacteur et génère des bouchons pour des temps d'utilisation supérieurs à deux heures.

Ainsi, bien que les systèmes sur puce permettent d'obtenir une bonne visualisation du procédé, ils ne s'avèrent pas adaptés dans le cadre des conditions utilisées. Il est important de souligner que la problématique « matériaux de construction de réacteurs d'oxydation hydrothermale supercritique » existe depuis le début des années 1990 et est aujourd'hui encore un sujet d'actualité. Des travaux complémentaires de développement de microréacteurs sur puce sont donc nécessaires pour la mise en œuvre de l'eau supercritique (remplacement en particulier du Pyrex). Nous nous sommes donc tournés vers des microsystèmes capillaires en silice fondue présentant une meilleure résistance aux conditions utilisées.

3.2. Tubes capillaires

Le second procédé a été réalisé à l'ICMCB et repose sur deux capillaires en silice fondue revêtus d'une gaine de polyimide insérés l'un dans l'autre (*Figure 3.6*). Il s'agit d'une méthode d'injection selon un système de flux coaxiaux. Les tubes capillaires interne et externe possèdent respectivement un diamètre interne de 100 μm et de 250 μm , et un diamètre externe de 200 μm et de 360 μm . La longueur totale du tube au sein de l'étuve est de 17 cm, ce qui représente un volume total de 8,3 μL .

Il a été remarqué que la gaine de polyimide était éliminée en présence d'une solution d'eau oxygénée à une température proche du point critique de l'eau. La gaine du capillaire interne a été retirée de cette manière afin de prévenir toute pollution de nos échantillons lors de l'oxydation du méthanol dans l'eau supercritique.

La solution de méthanol est injectée au sein du capillaire interne tandis que la solution de peroxyde l'est au sein du tube externe (*Figure 3.6*). L'injection de type coaxiale est réalisée à l'entrée de l'étuve de manière à ce que cette injection soit « froide », c'est dire qu'il n'y ait pas de décomposition préalable de l'eau oxygénée.

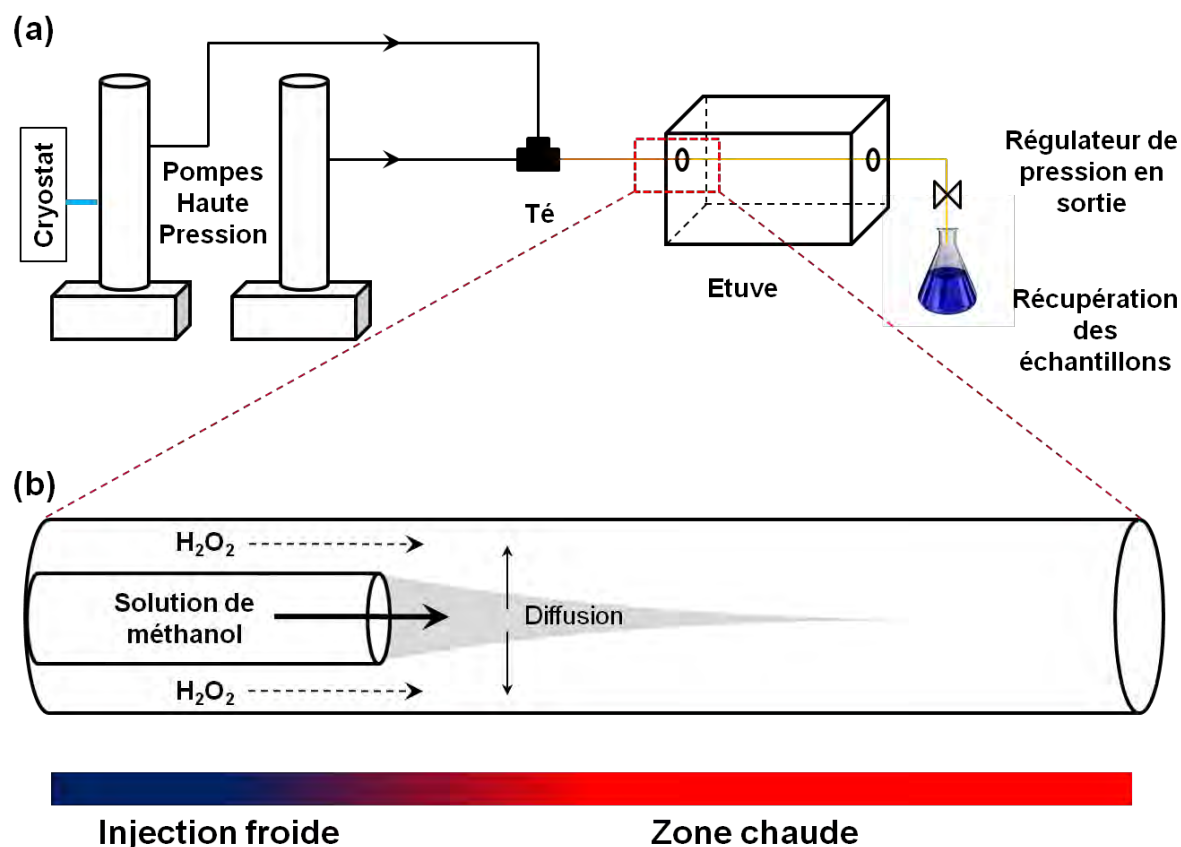


Figure 3.6 Schéma du montage en injection coaxiale (tubes capillaires de silice fondue) (a) et détail de l'injection (b).

Ce procédé présente un processus de mélange par diffusion légèrement différent par rapport aux expériences réalisées en microréacteurs silicium/Pyrex. La solution de méthanol est tout d'abord confinée sous la forme d'un jet et diffuse rapidement dans la solution d'eau oxygénée.

4. Résultats / discussion

Nous avons réalisé l'oxydation du méthanol avec le peroxyde d'hydrogène en solution. Cette solution à 35%_{massique} dans l'eau est injectée à l'aide d'une des pompes haute pression dont la température est régulée à l'aide d'un cryostat (à T = 2°C) pour prévenir toute décomposition du H₂O₂ dans la pompe. Son débit volumique peut être contrôlé de manière à modifier les rapports stœchiométriques entre le peroxyde d'hydrogène et le méthanol. Le méthanol, dans une solution aqueuse à 15%_{massique}, est quant à lui injecté *via* la seconde pompe dont le débit volumique peut également être modulé.

Les expériences réalisées ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres : i) la stœchiométrie en O₂ (r), ii) le temps de séjour et iii) la température. Afin de déterminer et de contrôler les rapports stœchiométriques, nous avons joué sur les débits volumiques (m³.s⁻¹) en utilisant les équations 3.5 et 3.6.

Eq. 3.5

$$Q_{tot.} = \frac{V_{réacteur} \cdot \rho_{H_2O}(T, p)}{t_s \cdot \rho_{H_2O}(T^{\circ}, p^{\circ})}$$

Eq. 3.6

$$Q_{MeOH} = Q_{tot.} / \left(1 + \frac{3r \cdot \%_{mass. H_2O_2} M_{MeOH} \rho_{MeOH}}{\%_{mass. MeOH} \rho_{H_2O_2} M_{H_2O_2}} \right)$$

Le débit volumique total Q_{tot} correspond à la somme des débits volumiques de la solution d'eau oxygénée et de la solution de méthanol. Le volume V du réacteur est de 8,3 µL pour les systèmes en tubes capillaires. Le débit de la solution de méthanol est obtenu par la relation 3.6. Dans cette équation, %_{mass. H₂O₂} correspond au pourcentage massique en peroxyde d'hydrogène dans la solution injectée et %_{mass. MeOH} est celui du méthanol pour la seconde solution. M_{MeOH} , $M_{H_2O_2}$, ρ_{MeOH} et $\rho_{H_2O_2}$ sont respectivement les masses molaires et volumiques du méthanol et du peroxyde d'hydrogène. Le débit volumique du peroxyde d'hydrogène est obtenu par soustraction au débit volumique total du débit volumique de méthanol ($Q_{H_2O_2} = Q_{tot} - Q_{MeOH}$). Le temps de séjour t_s est un paramètre que nous avons fixé ($t_s = 0,5s$; $1s$;

1,5s ; 2s). Ce dernier est dépendant de la variation de la masse volumique de la solution lors de la transition liquide / fluide supercritique. En effet, la dilatation du fluide induit une augmentation de la vitesse d'écoulement. Nous en avons tenu compte lors du calcul du débit volumique total en introduisant dans le calcul le rapport de la masse volumique de la solution (assimilée à celle de l'eau puisque les concentrations après dilution sont inférieures à 5%_{massique}) dans les conditions opératoires $\rho(T, p)$ sur la masse volumique de la solution dans la pompe $\rho(T^\circ, p^\circ)$. Nous avons étudié la réaction d'oxydation pour trois valeurs de r : 0,75/1 ; 1/1 et 2/1.

Concernant les paramètres de pression et de température, nous les avons fixés à $p = 25$ MPa et $T = 380^\circ\text{C}$ et 400°C . Ces températures se situent parmi les températures les plus faibles utilisées classiquement lors de l'oxydation hydrothermale du méthanol dans la littérature. Elles correspondent également aux limites de tenue de nos microsystèmes.

La dilution de la solution de méthanol s'opérant lors du mélange nous a conduit à recalculer la concentration en méthanol après l'injection de H_2O_2 à l'aide des rapports des débits massiques des solutions de méthanol et de peroxyde d'hydrogène injectées ($Q_{\text{massique}} = \rho Q_{\text{volumique}}$). Ainsi, bien que la concentration initiale de la solution de méthanol soit de 15% massique dans la pompe, elle atteint des valeurs proches de celles utilisées dans la littérature après dilution par mélange avec le flux d'oxydant (typiquement 1 – 2,5 %_{massique} selon les ratios r utilisés).

Les données de conversion du méthanol obtenues avec les microsystèmes capillaires sont regroupées au sein du Tableau 3.3. Observons à présent l'effet des différents paramètres étudiés.

Tableau 3.3 Récapitulatif des essais d'oxydation hydrothermale du méthanol et conversions associées.

Température (°C)	Ratio $r_{(O_2/MeOH)}$	Temps de séjour t_s (s)	Concentration initiale en MeOH (% _{massique})	Conversion X (%)
380	0,75	0,5	2,7	12
		1	2,7	19
		1,5	2,7	24
		2	2,7	44
	1,5	1	1,5	18
		1,5	1,5	53
		2	1,5	52
	2	0,5	1,2	12
		1	1,2	16
		2	1,2	29
400	0	0,5	15	6
		1	15	13
		2	15	17
	0,75	0,5	2,7	15
		1	2,7	34
		2	2,7	45
	1	0,5	2,1	15
		1	2,1	62
		2	2,6	74
	2	0,5	1,2	34
		1	1,2	99

Avant de discuter de l'effet des différents paramètres, il est important de souligner la conversion de 99% du méthanol à 400°C et 25 MPa pour un temps de séjour de 1 s et deux fois la stoechiométrie en O₂. Ce résultat est généralement atteint en millifluidique pour des températures supérieures à 500°C.

Effet du temps de séjour

Les taux de conversion du méthanol dépendent fortement du temps de séjour, comme dans toute cinétique chimique. Comme on peut le voir dans le *Tableau 3.3* et la *Figure 3.7*, la conversion du méthanol augmente de manière régulière avec l'augmentation des temps de séjour (t_s). Toutefois, pour des valeurs de t_s inférieures à 1 s, la conversion du méthanol varie peu, quelles que soient les températures, les concentrations initiales en méthanol ou les ratios « r » considérés. Compte tenu des vitesses importantes des flux respectifs d'oxydant et de méthanol pour ces temps de séjour, on peut considérer que le mélange non total des flux peut être à l'origine des

résultats obtenus, ce qui réduit l'effet des autres paramètres opératoires. Toutefois, on peut remarquer que même pour ces valeurs de t_s très faibles, des taux de conversion non négligeables sont obtenus, même à basse température (5 à 10% de conversion pour $t_s = 0,5$ s et $T = 380^\circ\text{C}$), en comparaison des résultats obtenus dans la littérature [18].

Effet de la concentration initiale en méthanol et du ratio « r »

Comme nous l'avons discuté précédemment, la concentration initiale en méthanol est un paramètre qui peut influencer les valeurs des taux de conversion en favorisant la formation de radicaux, qui réduisent les temps d'induction. Les études conduites dans la littérature montrent néanmoins que cet effet reste faible dans les gammes de concentrations que nous avons étudiées. La procédure expérimentale que nous avons développée (mélange d'un flux d'oxydant et d'un flux de méthanol) implique que la concentration initiale en méthanol après dilution est directement dépendante du ratio molaire oxydant / méthanol. Les concentrations initiales en méthanol sont donc d'autant plus importantes que les ratios d'oxygène sont faibles (car la dilution est plus faible). On peut remarquer une diminution régulière du taux de conversion du méthanol avec une augmentation de la concentration initiale (400°C - Figure 3.7).

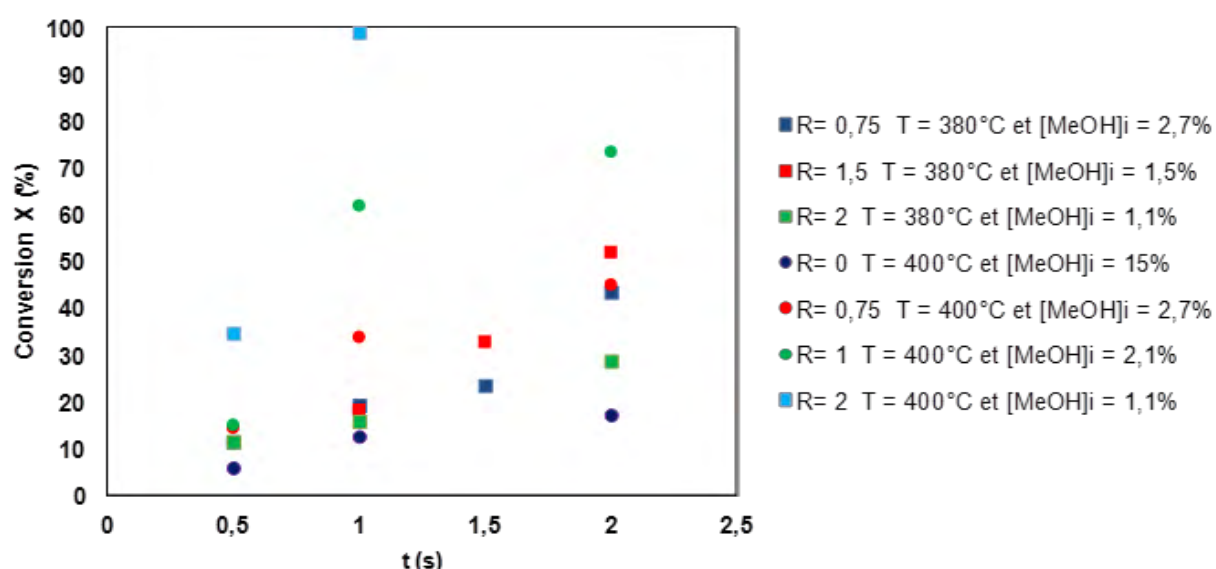


Figure 3.7 Conversion du méthanol pour différents temps de séjour, températures et stœchiométries en H_2O_2 .

Ceci va à l'encontre des résultats publiés dans la littérature. Il est donc plus probable d'attribuer cette tendance au ratio r , qui varie dans le même temps entre 0,75 et 2 (dans la gamme de concentration initiale considérée).

Influence de la température

La Figure 3.8 montre l'évolution des conversions du méthanol à différentes températures en considérant dans chaque cas un ratio $r = 0,75$ et une concentration initiale $[\text{MeOH}]_i = 2,7\%_{\text{massique}}$. Comme attendu, la conversion du méthanol est plus rapide à plus haute température. La température permet d'atteindre plus rapidement des taux de conversion importants (35% de conversion à 400°C - $t_s = 1\text{s}$ contre 20% de conversion à 380°C - $t_s = 1\text{s}$). Toutefois, cet effet s'estompe pour des temps de séjour plus importants (les taux de conversion sont presque identiques et égaux à $\approx 45\%$ pour $T = 380^\circ\text{C}$ et $T = 400^\circ\text{C}$ à $t_s = 2\text{s}$).

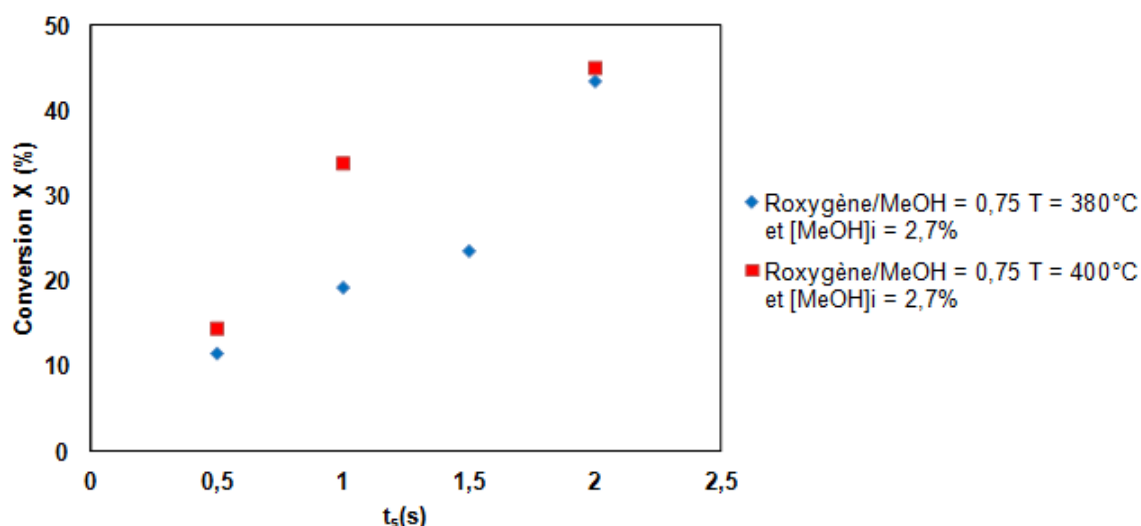


Figure 3.8 Evolution de la conversion du méthanol à différentes températures en fonction du temps de séjour pour $r = 0,75$ et $[\text{MeOH}]_i = 2,7\%_{\text{massique}}$.

D'une manière générale, les taux de conversion du méthanol obtenus dans le cadre de nos expériences en microfluidique supercritique permettent d'obtenir des valeurs de conversion du méthanol comparables à celles de la littérature (obtenus dans des réacteurs millifluidiques) à des températures 50 à 60°C moins élevées. A titre de comparaison, quelques expériences menées par Rice *et al.* [18], sous des

conditions opératoires proches ($r = 0,85$ et $[\text{MeOH}]_i = 1,5 \text{ \%}_{\text{massique}}$), sont représentées sur la Figure 3.9.

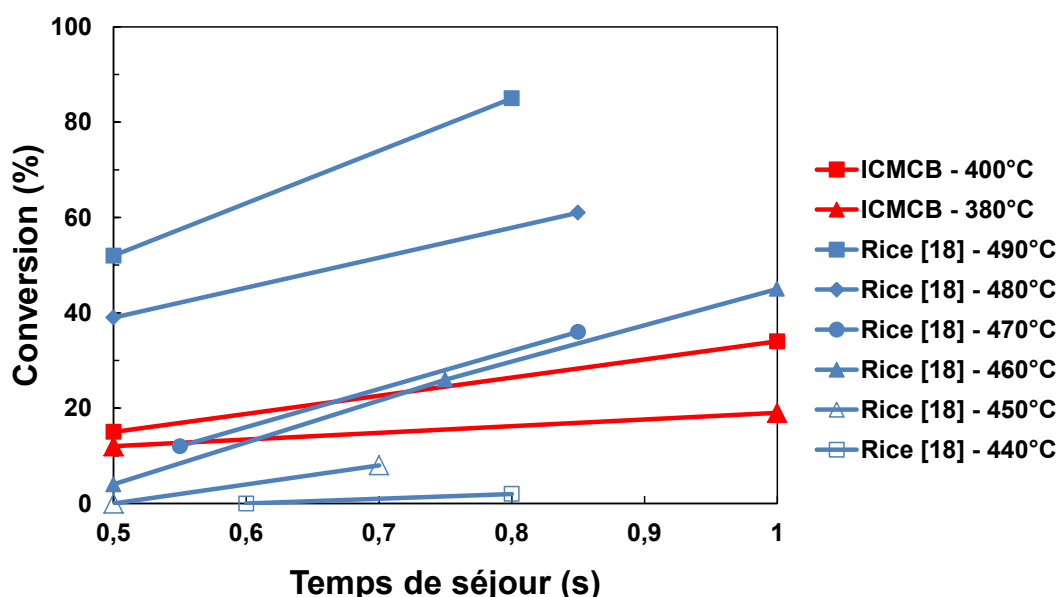


Figure 3.9 Comparaison des résultats obtenus pour l'oxydation hydrothermale du méthanol en microfluidique supercritique et en réacteurs tubulaires 1/8 de pouce [18]. Dans les deux cas les valeurs de r et de $[\text{MeOH}]_i$ sont proches ($r = 0,75 - [\text{MeOH}]_i = 2,7 \text{ \%}$ massique pour notre étude et $r = 0,85 - [\text{MeOH}]_i = 1,5 \text{ \%}$ massique pour la littérature).

Dans les mêmes gammes de températures que celles que nous avons utilisées, les résultats obtenus par Anitescu *et al.* [13] ($r = 1,8$ et $[\text{MeOH}]_i = 1,53 \text{ \%}_{\text{massique}}$) rapportent des taux de conversion du méthanol allant de 6,9%, à 400°C et 25,3 MPa après 6,30 s, à 42% sous les mêmes conditions de température et pression après 48,7 s. Dans ce cas, les différences de taux de conversion s'expliquent par les longs temps de séjour utilisés, en comparaison de nos microsystèmes. Ceci corrobore le résultat précédent, ajoutant l'intérêt de pouvoir obtenir des taux de conversion comparables avec des temps de séjour beaucoup plus courts au sein des microsystèmes. Ces résultats peuvent être expliqués par l'amélioration - à l'échelle microfluidique - des phénomènes de transfert de masse (*i.e.* correspondants aux mélanges des réactifs), et des transferts de chaleur qui permettent de réduire considérablement les temps d'induction de la réaction.

Les temps d'induction peuvent être obtenus en supposant un écoulement de type piston. En traçant les courbes $\ln(1-X)$ en fonction du temps de séjour (t_s), le temps

d'induction peut être estimé par l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses ($f(t_s) = 0$ et $t_s = \tau_{ind}$). Ces courbes sont représentées sur la *Figure 3.9* pour les expériences réalisées à 380°C et 400°C à diverses valeurs de r et de $[MeOH]_i$.

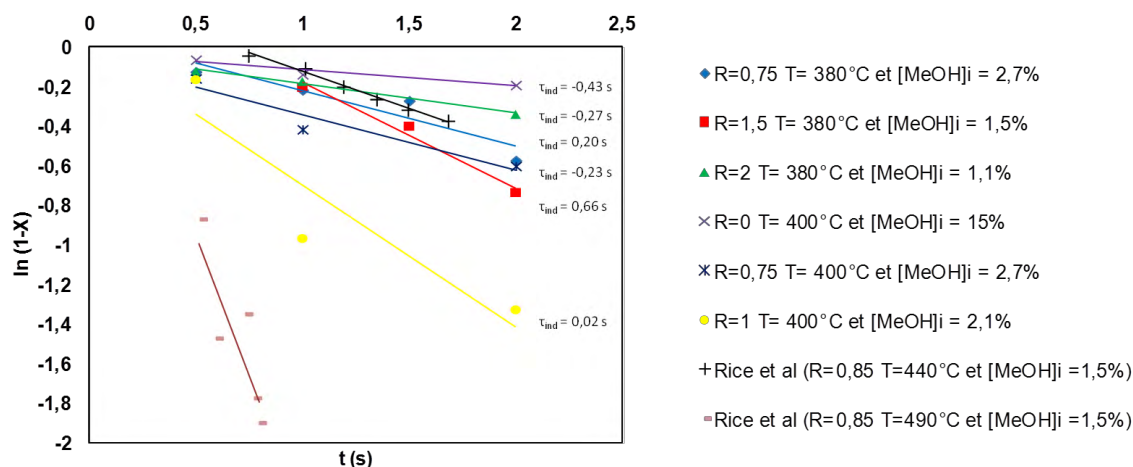


Figure 3.9 Obtention des temps d'induction des expériences réalisées à 380°C et 400°C pour plusieurs ratios d'oxygène et concentrations initiales en méthanol, comparaisons avec quelques résultats de la littérature provenant de [18].

On remarque que la plupart des temps d'induction estimés pour nos études sont négatifs. Une plus grande quantité de données permettrait d'affiner les valeurs obtenues pour les différents τ_{ind} . Toutefois, des valeurs négatives de temps d'induction ont déjà été reportées dans la littérature pour des réacteurs fermés parfaitement agités et les auteurs les assimilent alors à des valeurs nulles [9, 22]. Lorsque l'on compare nos données à celles de la littérature, des temps d'induction similaires aux nôtres sont obtenus à plus hautes températures ou plus hautes concentrations en oxydant. On peut noter par exemple les études de Rice *et al.* [18] qui ont déterminé des valeurs de temps d'induction $\tau_{ind} = 0,66$ s à 440°C ($r = 0,85$ et $[MeOH]_i = 1,5$ %_{massique}), ou $\tau_{ind} = 0,20$ s à 490°C ($r = 1,8$ et $[MeOH]_i = 1,5$ %_{massique}). Ces valeurs sont comparables à celles que nous avons obtenus à $T = 380^{\circ}C$ ($r = 1,5$ - $[MeOH]_i = 1,5$ %_{massique} et $r = 0,75$ - $[MeOH]_i = 2,7$ %_{massique}, respectivement). Des temps d'induction nuls ne sont généralement mesurés dans la littérature que pour des températures relativement élevées, au-delà de 550°C [14]. L'échelle microfluidique permet donc de considérablement raccourcir les temps d'induction en

conditions similaires. Ceci peut être expliqué par l'amélioration des transferts thermiques et de matière, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2.

La cinétique apparente de conversion du méthanol est influencée par les différents paramètres précédemment discutés, comme les conditions d'injection et la configuration des réacteurs. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pu obtenir suffisamment de données afin de déterminer de manière fiable les constantes cinétiques k . Des études ultérieures avec plusieurs températures (380°C, 385°C, 390°C, 395°C et 400°C) seront nécessaires pour déterminer précisément les cinétiques apparentes de la réaction. Toutefois, nous proposons ici d'estimer quelques-unes d'entre elles afin d'obtenir un ordre de grandeur, en gardant à l'esprit l'imprécision de ce calcul. Elles sont obtenues à partir de l'équation 3.4. Quelques constantes de vitesse sont présentées sur la *Figure 3.10*. Les valeurs obtenues, comprises entre 0,15 et 0,72 s⁻¹, sont comparables à celles calculées dans la littérature pour des conditions expérimentales proches, mais encore une fois à températures plus élevées.

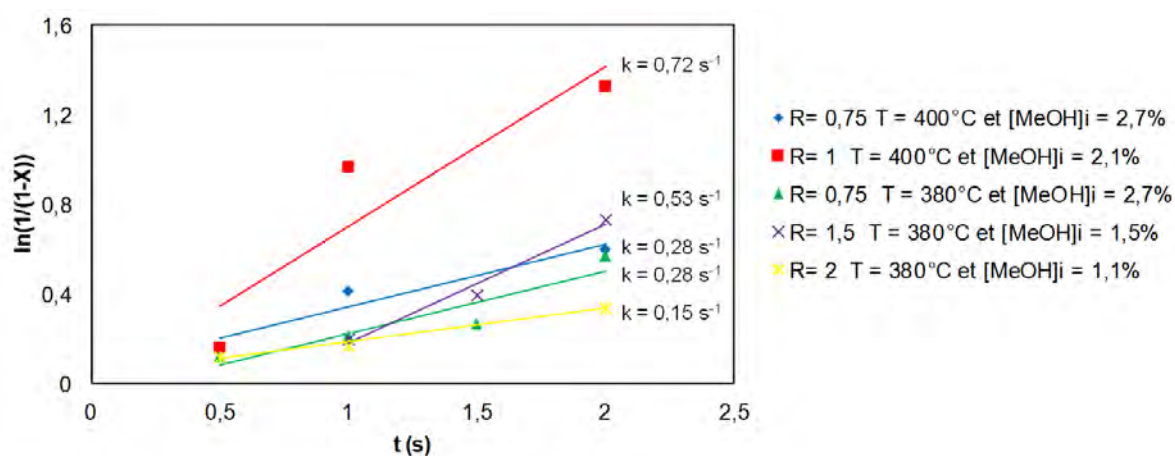


Figure 3.10 Calcul de la constante de vitesse k pour quelques expériences.

Rice *et al.* obtiennent, par exemple, une valeur de 0,22 s⁻¹ pour une température de 440°C ($r = 0,85$ et $[\text{MeOH}]_i = 1,5\%_{\text{massique}}$). Cette valeur est proche de celles que nous obtenons à 380 et 400°C (0,28 s⁻¹), pour $r = 0,75$ et $[\text{MeOH}]_i = 2,7\%_{\text{massique}}$. Tester *et al.* ont relevé à 503°C, une constante de vitesse de 0,34 s⁻¹ tandis qu'une valeur de 0,65 s⁻¹ a été obtenue à 475°C par Foster *et al.* [23]. Au-delà de la réduction en taille des réacteurs, il faut toutefois noter que, dans le cas de notre étude, les expériences

ont été menées par injection de peroxyde d'hydrogène (utilisée comme oxydant) à froid. Ces conditions impliquent principalement une activation de la formation de radicaux [20]. Il en résulte un impact sur les cinétiques apparentes. Ceci peut expliquer en partie ces résultats qu'il faut néanmoins manipuler avec précaution de par la faible quantité de données à disposition.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'application de la microfluidique supercritique à l'oxydation hydrothermale du méthanol, utilisé comme composé modèle. Nous avons utilisé deux dispositifs microfluidiques, l'un utilisant des microréacteurs silicium-Pyrex, dans le cadre d'une collaboration avec le Massachusetts Institute of Technology (MIT), le second consistant en un système d'injection coaxiale à l'aide de tubes capillaires. Les conditions opératoires nécessaires afin d'atteindre le domaine supercritique de l'eau pour l'oxydation hydrothermale constituent aujourd'hui les limites d'utilisation des microsystèmes, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2. De plus, les microréacteurs sur puce que nous avons développés et utilisés se dégradent lentement au cours du temps du fait de la solubilisation du Pyrex dans l'eau souscritique. Ceci a donc considérablement limité nos possibilités expérimentales. Ainsi, afin de poursuivre plus en détails l'étude de ce type de réaction dans de larges gammes de températures et de pressions, il s'agira par la suite de développer des dispositifs microfluidiques plus résistants aux conditions opératoires.

Toutefois, nous avons pu montrer que l'utilisation de l'outil microfluidique supercritique permettait d'améliorer nettement les taux de conversion du méthanol par rapport aux dispositifs « millifluidiques » ou « batch » couramment utilisés. A l'heure actuelle, nous avons attribué ces effets à la réduction conséquente des temps d'induction de la réaction, qui sont principalement liés aux transferts thermiques et de matière, largement favorisés à l'échelle microfluidique.

6. Références bibliographiques

- [1] Modell, M., "Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water," *U.S. Patent No. 4*, 338, 199, **1982**.
- [2] R. K. Helling, J. W. Tester, *Environmental Science & Technology*, **1988**, 11, 1319.
- [3] P. A. Webley, J. W. Tester, *Energy fuels*, **1991**, 5, 411.
- [4] R. Li, P. E. Savage, D. Szmukler, *AIChE journal*, **1993**, 39, 178-187.
- [5] N. Crain, S. Tebbal, L. Li, E. F. Gloyna, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1993**, 32, 2259-2268.
- [6] H. R. Holgate, J. C. Meyer, J. W. Tester, *AIChE journal*, **1995**, 41, 637-648.
- [7] J. C. Meyer, P.A. Mareone, J. W. Tester, *AIChE journal*, **1995**, 41, 2108.
- [8] S. F. Rice, R. R. Steeper, *Journal of Hazardous Materials*, **1998**, 59, 261-278.
- [9] F. Vogel, J. L. Dinaro Blanchard, P. A. Marrone, S. F. Rice, P. A. Webley, W. A. Peters, K. A. Smith, J. W. Tester, *Journal of Supercritical Fluids*, **2005**, 34, 249-286.
- [10] A. Kruse, H. Vogel, *Chemical Engineering & Technology*, **2008**, 31, 1241-1245.
- [11] E. E. Brock, P. E. Savage, J. R. Barker, *Chemical Engineering Science*, **1998**, 53, 857-867.
- [12] J. T. Henrikson, C. R. Grice, P. E. Savage, *The Journal of Physical Chemistry. A* **2006**, 110, 3627-32.
- [13] G. Anitescu, Z. Zhang, L.L. Tavlarides, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1999**, 38, 2231-2237.
- [14] E. E. Brock, Y. Oshima, P. E. Savage, J. R. Barker, *Journal of physical Chemistry*, **1996**, 39, 15834-15842.
- [15] B. Wellig, M. Weber, K. Lieball, K. Příkopský, P. Rudolf von Rohr, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2009**, 49, 59-70.
- [16] L. T. Boock, M. T. Klein, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1994**, 33, 2554-2562.
- [17] J. W. Tester, P. A. Webley, H. R. Holgate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1993**, 32, 236-239.
- [18] S. F. Rice, T. B. Hunter, Å. C. Rydén, R. G. Hanush, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, 35, 2161-2171.
- [19] B. D. Phenix, J. L. DiNaro, J. W. Tester, J. B. Howard, K. A. Smith, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**, 41, 624-631.
- [20] F. Cansell, P. Beslin, B. Berdeu, *Environmental Progress* **1998**, 17, 240-245.
- [21] A. Kruse, H. Schmieder, *Environmental Progress*, **1998**, 17, 234-239.
- [22] S. Koda, N. Kanno, H. Fujiwara, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2001**, 40, 3861-3868.
- [23] J. H. Lee, N. R. Foster, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **1999**, 5, 116-122.
- [24] M. Watanabe, K. Sue, T. Adschiri, H. Inomata, R. L. Smith Jr, K. Arai, *Chemical Communication*, **2001**, 2270-2271.
- [25] R. Hayashi, M. Onishi, M. Sugiyama, S. Koda, Y. Oshima, *The Journal of Supercritical Fluids* **2007**, 40, 74-83.
- [26] F. A. Sigoli, S. Feliciano, M. V. Giotto, M. R. Davolos, M. Jafelicci, *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, 86, (7), 1196-1201.

Chapitre 4 :

ÉLABORATION DE NANOCRISTAUX DE ZnO EN MICROFLUIDIQUE SUPERCRITIQUE - CARACTÉRISATION DE LEURS PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

1. INTRODUCTION	139
2. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE L'OXYDE DE ZINC	140
3. DEVELOPPEMENT DE LA SYNTHESE DE ZNO EN MICROFLUIDIQUE SUPERCRIQUE	147
3.1. Etat des lieux des synthèses de ZnO en microfluidique et en milieux fluides supercritiques (FSCs).	147
3.2. Manipulation de solides en microfluidique.....	150
3.3. Techniques adaptées à la caractérisation d'une faible quantité de poudre	154
4. NANOCRISTAUX DE ZNO EN MICROFLUIDIQUE SUPERCRIQUE.....	158
4.1. Mécanisme de formation des nanocristaux de ZnO	159
4.2. Influence des paramètres opératoires	162
4.2.1. Ratio de tensioactif en fonction du nombre d'atomes de zinc ($R_{tens.}$).....	163
4.2.2. Influence du ratio oxydant / nombre d'atome de zinc ($R_{ox.}$).....	169
4.2.3. Influence de la nature du tensioactif.....	172
4.2.4. Influence du rapport des vitesses des fluides en tubes interne et externe (R_H)	179
5. STABILITE DE L'EMISSION DANS LE TEMPS ET SOUS DIFFERENTES ATMOSPHERES	184
5.1. Stabilité suivant les différents paramètres étudiés.....	184
5.2. Cas du comportement des nanoparticules de ZnO-TOP sous différents gaz.....	188
6. CONCLUSION	192
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	194

1. Introduction

L'objet de ce chapitre de thèse concerne l'évaluation des potentialités de l'outil microfluidique supercritique pour l'élaboration de nanocristaux. Au début de ces travaux de thèse une seule étude avait été publiée dans ce domaine concernant la synthèse de QDs de CdSe dans l'hexane supercritique [1]. Nous avons choisi l'oxyde de zinc (ZnO), comme matériau modèle pour cette étude pour les raisons suivantes :

- i) la caractérisation possible de ce matériau *ex situ* sur une faible quantité de poudre et *in situ* par spectroscopie Raman et de fluorescence,
- ii) ce matériau est bien connu et sa synthèse a été peu étudiée en milieux fluides supercritiques (une dizaine de publications au début de ce projet de thèse),
- iii) les applications potentielles du ZnO nanométrique se situent dans les domaines de l'optoélectronique (émission laser [2], les diodes électroluminescentes UV [3], cellules photovoltaïques [4], etc.). Il présente également des propriétés de piézoélectricité mises à profit notamment pour la réalisation d'accéléromètres [5]. Il est aussi très utilisé dans les domaines de la catalyse [6]. Ses propriétés permettent en outre une utilisation en tant que sonde pour divers gaz (O₂, éthanol, etc.) [7].

Les objectifs de ce chapitre sont : i) le développement d'une méthode de synthèse de nanoparticules en microfluidique supercritique, ii) l'étude de la synthèse de ZnO et iii) la caractérisation optique des nanopoudres de ZnO élaborées.

Ce chapitre se décompose en quatre parties. Après un rappel des principales caractéristiques de l'oxyde de zinc, nous décriront le développement de la synthèse de ZnO en microfluidique supercritique, puis nous aborderons la présentation du mécanisme de germination et croissance des nanocristaux de ZnO ainsi que l'effet des principaux paramètres opératoires. Enfin, nous terminerons ce chapitre par une étude de la stabilité de l'émission en photoluminescence de quelques échantillons sélectionnés.

2. Principales caractéristiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc a été élaboré *via* de nombreux procédés de synthèse conduisant à une très large variété de morphologies (par exemple des nano-bâtonnets, des nanofils ou des étoiles [8, 9, 10, 11]) : déposition chimique ou physique en phase vapeur (CVD ou PVD) [12], mécano-chimie [13], déposition par pulse laser [14], pyrolyse [15], sol-gel [16], synthèse hydrothermale [17] et enfin milieux fluides supercritiques [18, 19]. Les quelques travaux sur la synthèse de ZnO en milieux fluides supercritiques seront décrits dans la partie 3 de ce chapitre.

A température et pression ambiante, le ZnO cristallise dans le système hexagonal, de groupe d'espace $P6_3mc$, suivant une structure de type Würtzite représentée sur la *Figure 4.1*. Sous des conditions élevées de pression et de température, l'oxyde de zinc peut adopter les structures de type blende ou NaCl (rock-salt). La structure Würtzite du ZnO peut être décrite par deux sous réseaux hexagonaux compacts (HC) insérés l'un dans l'autre, l'un de l'oxygène et l'autre du zinc. Les cristaux de ZnO présentent généralement une anisotropie suivant l'axe c et des faces latérales parallèles aux plans (100) (010) et (1-10). Ils se terminent par une face (001). Parfois le bâtonnet se termine en forme de pyramide par six faces parallèles aux plans (101) (011) et (1-11). ZnO présente à l'état massif les paramètres de mailles suivants : $a = b = 3,246 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$.

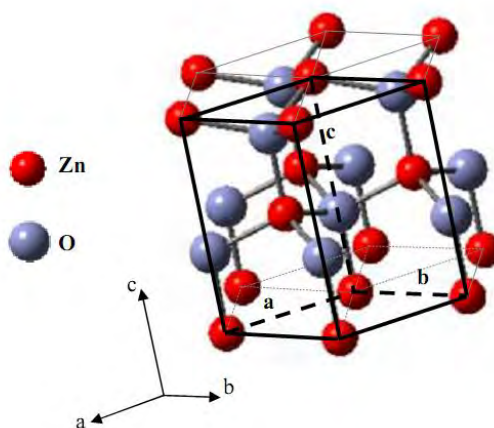


Figure 4.1 Structure cristalline de l'oxyde zinc de type Würtzite.

Les paramètres de mailles ont tendance à varier en fonction de la taille des nanoparticules du fait d'une modification de la pression de surface (diminution du paramètre de maille en $1/r$, où r correspond au rayon de la particule) [20]. Quelques caractéristiques de l'oxyde de zinc à l'état massif dans les conditions normales de pression et température (CNTP) sont listées dans le *Tableau 4.1* **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau 4.1 Propriétés du ZnO massif dans les conditions ambiantes

Phase stable à 300K	Wurtzite
Rayons ioniques	Zn^{2+} : 0,74 Å, O^{2-} : 1,32 Å
Masse molaire	82,38 g.mol ⁻¹
Masse volumique	5,605 g.cm ⁻³
Energie du gap (300K)	3,37 eV (direct)
Energie de liaison, exciton	60 meV
Conductivité thermique	0,6 W.cm ⁻¹ . °C ⁻¹
Température de fusion	1975°C (0,1 MPa)
Masse effective de l'électron	0,24 u.a.
Mobilité des électrons	200 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Masse effective des trous	0,59 u.a.
Mobilité des trous	5-50 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹

L'oxyde de zinc a la particularité d'être un semi-conducteur à grand gap-direct d'une valeur de 3,30 à 3,37 eV à l'état massif dans les CNTP, selon la présence de défauts au sein du matériau. Si le matériau est irradié avec une source ultraviolette, un électron de la bande valence est excité et passe dans la bande conduction. Ceci conduit à la formation d'un trou dans la bande de valence. On observe la formation d'un état excité appelé exciton, dans lequel l'électron et le trou restent liés, ceci s'apparentant à la conformation d'un atome d'hydrogène. Dans les CNTP, la recombinaison directe de la paire électron-trou est possible et conduit à l'émission d'un photon aux environs de 380 nm (*Figure 4.2 (a)*).

La recombinaison peut également se faire dans un même temps au travers de niveaux d'énergie intermédiaires. La présence de ces niveaux intermédiaires peut être due à l'existence de défauts au sein du matériau. Le rayonnement émis, d'énergie plus faible, est ainsi déplacé dans le visible, en général aux environs du jaune (*Figure 4.2 (b)*). On peut observer un décalage vers le bleu dans certains cas

(Figure 4.2 (c et d)). Ces recombinaisons de paires électron-trou sont dites radiatives. Cependant, la désexcitation peut également se faire de manière non radiative, de par la présence de défauts tels que des dislocations ou des défauts d'empilement. Dans ce cas, le processus non radiatif fait intervenir l'excitation de phonons, *i.e.* de modes de vibration.

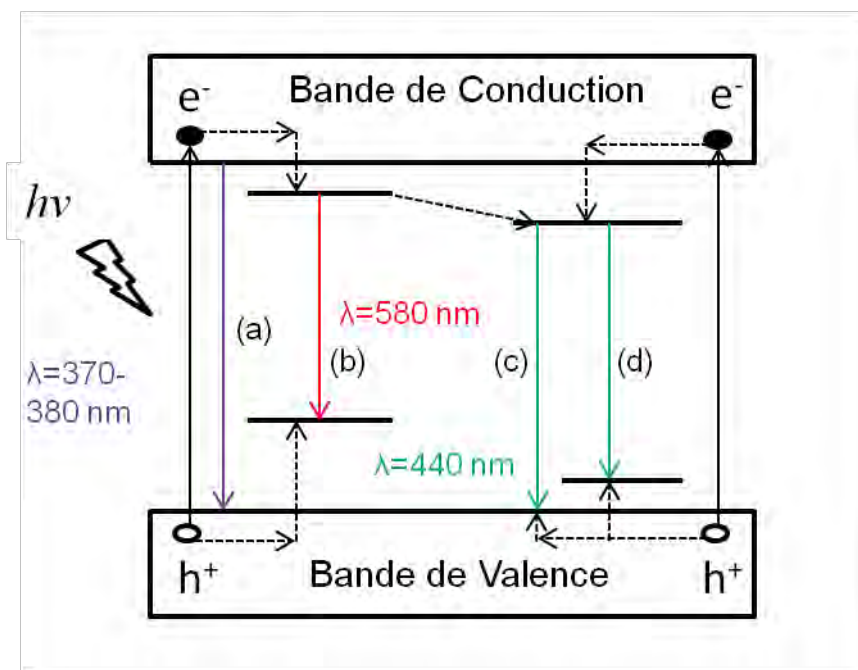


Figure 4.2 Schématisation des différentes configurations de désexcitation selon les niveaux d'énergie dans l'oxyde de zinc massif : recombinaison directe de l'exciton (a), luminescence jaune (b), luminescences verte et bleue (c) et (d).

L'origine des émissions dans le visible n'est toujours pas clairement identifiée ; il peut s'agir : (i) d'un écart à la structure idéale correspondant à la présence de lacunes de zinc ou d'oxygène [21], (ii) d'atomes de zinc ou d'oxygène en site interstitiel [22,23] et/ou (iii) de défauts « complexes » comme une coordination de molécules ou de ligands en surface des nanoparticules (ligands, oxygène chimisorbé, hydroxydes,...) [24]. Les travaux de recherche récents montrent que les lacunes d'oxygène sont principalement responsables de la luminescence dite « jaune » [21]. Pour les émissions dans le bleu [25], l'explication avancée propose la présence de tensioactifs principalement de type amines adsorbées en surface des nanoparticules et qui augmentent la densité électronique.

Lorsque la taille des particules devient inférieure à 5 nm [26], on observe le passage à un état dit de « confinement quantique » où les niveaux d'énergie, qui étaient représentés par un continuum au niveau des bandes de valence et de conduction, se discrétisent (*Figure 4.3*). Le gap devient alors plus important et la luminescence est décalée vers les énergies plus élevées (bleu) comme le décrit la *Figure 4.4* [27].

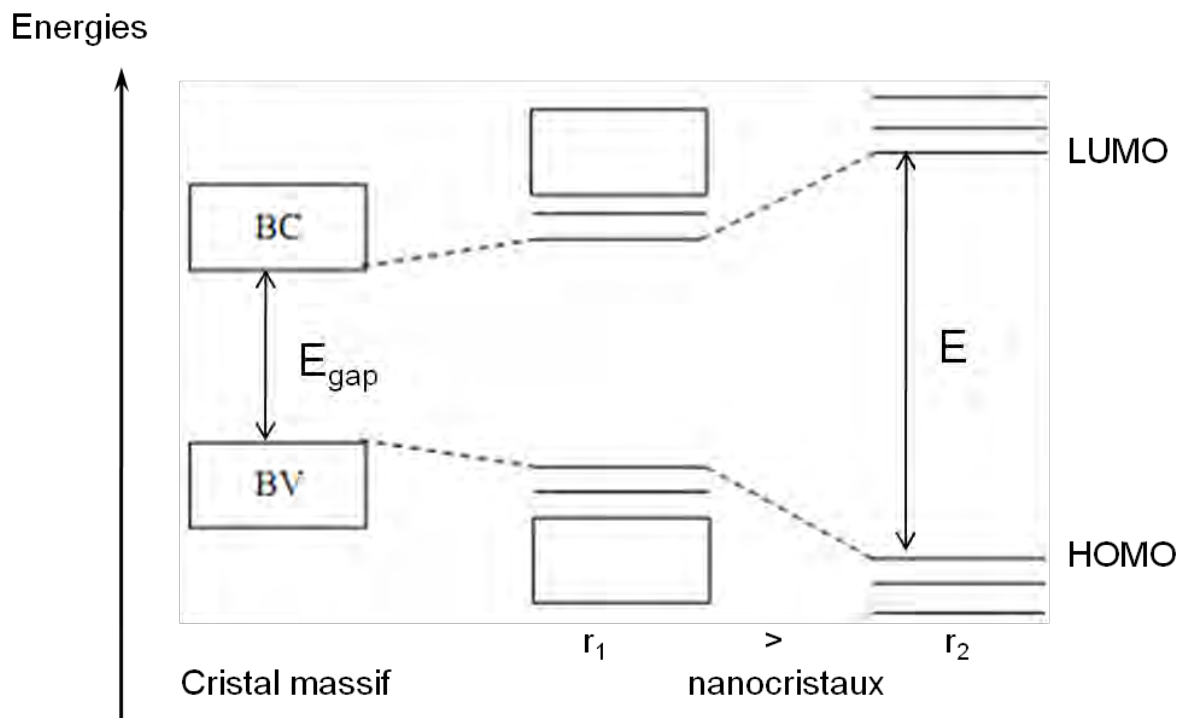


Figure 4.3 Schéma représentant la discrétisation des niveaux d'énergie lors du passage de l'état massif au phénomène de confinement quantique.

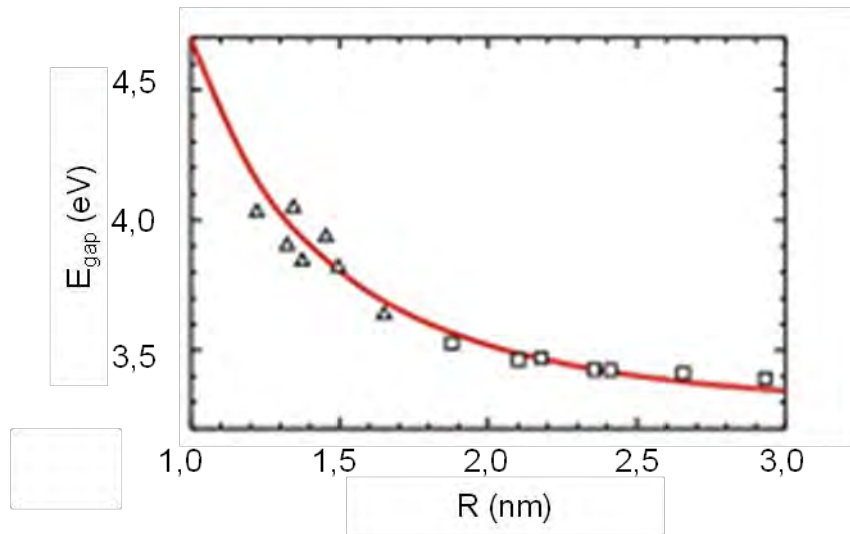


Figure 4.4 Energie du gap (excitonique) calculée en fonction du rayon des quantum dots de ZnO dans l'eau [28] et points expérimentaux provenant des références [29] (carrés) et [30] (triangles).

Plusieurs méthodes de calcul permettent d'obtenir une relation entre l'énergie du « band-gap » et la taille des nanoparticules, par exemple l'équation 4.1 obtenue par Brus [26] :

$$\text{Eq. 4.1} \quad E = E_{gap} + \pi^2 \cdot \left(\frac{a_B}{R}\right)^2 \cdot R_y^* - 3,572 \cdot \left(\frac{a_B}{R}\right) - 0,248 R_y^*$$

E_{gap} correspond à la valeur du band-gap pour le ZnO massif, R_y^* est la constante de Rydberg effective, R le rayon de la particule et a_B le rayon de Bohr (2,34 nm pour l'oxyde de zinc [31]).

Les recombinaisons radiatives et non radiatives que nous venons rapidement d'aborder impliquent que, à l'état massif, l'oxyde de zinc présente un spectre typique de photoluminescence (Figure 4.5) avec une bande étroite vers 370-380 nm, soit environ 3,30 eV, correspondant à la recombinaison directe de l'exciton et une bande plus large, assimilée à la présence de défauts précédemment cités vers 500-600 nm soit 2,0-2,5 eV.

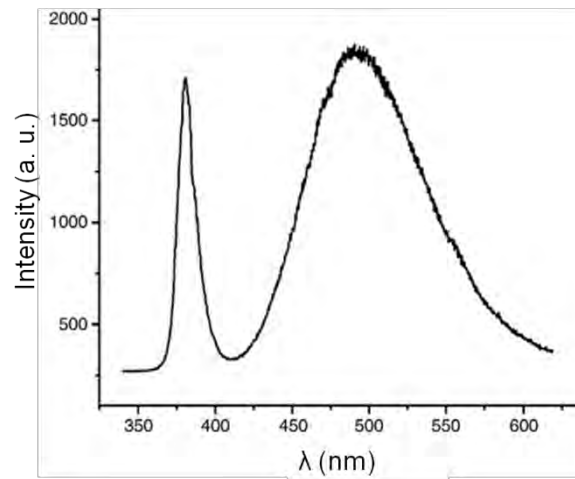


Figure 4.5 Spectre de photoluminescence caractéristique de ZnO [32].

Si l'on s'intéresse à présent aux recombinaisons non radiatives, ceci fait intervenir des modes de vibrations, associés au quantum d'énergie vibrationnelle appelé phonon. Plusieurs techniques de caractérisation utilisent ce phénomène telles que les spectroscopies Raman ou infrarouge. Les modes de vibration dépendent des atomes mis en jeu, des constantes de force *i.e.* des distances interatomiques et de la structure cristalline. Dans le cas particulier de la spectroscopie Raman, décrite plus en détail par la suite, les fréquences des raies obtenues (en nombre d'onde, cm^{-1}) sont reliées aux énergies de vibration du matériau. Le spectre obtenu permet ainsi d'obtenir une « empreinte » vibrationnelle du matériau et de l'identifier au niveau cristallin et moléculaire. Le ZnO possède ainsi un spectre caractéristique tel que celui représenté sur la Figure 4.6 [32], pouvant cependant être modifié suivant la taille et l'environnement des particules obtenues [33]. Le pic à 437 cm^{-1} correspond au mode de vibration noté E_2 et est caractéristique du ZnO de structure Würtzite.

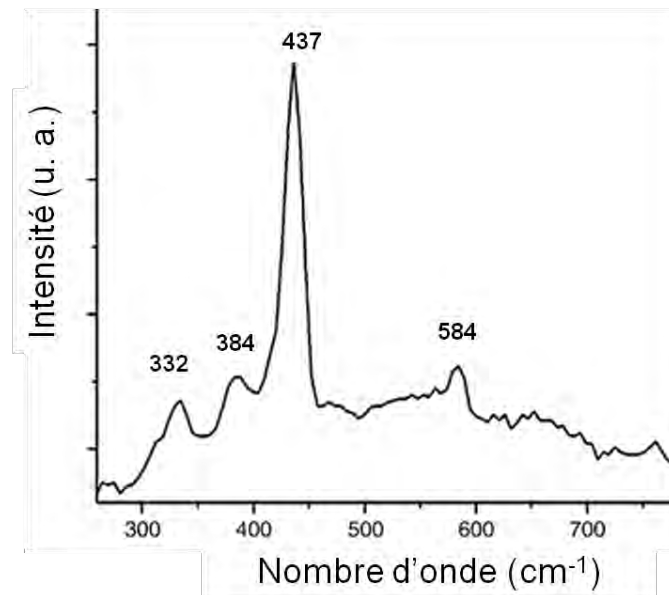


Figure 4.6 Spectre Raman caractéristique de ZnO à l'état massif [32]

Ces propriétés optiques nous donnent ainsi la possibilité de caractériser facilement ZnO à partir des techniques de spectroscopie optique, voire, par la suite, d'intégrer ces techniques au système de synthèse. Nous avons ainsi développé un dispositif de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc en microfluidique supercritique que nous proposons de décrire dans la partie suivante.

3. Développement de la synthèse de ZnO en microfluidique supercritique

Cette partie s'attache à présenter le développement du système de synthèse de nanoparticules de ZnO en microfluidique supercritique.

3.1. Etat des lieux des synthèses de ZnO en microfluidique et en milieux fluides supercritiques (FSCs).

Antérieurement à ces travaux de thèse, aucune étude sur la synthèse de ZnO en microfluidique supercritique n'avait été reportée dans la littérature. Quant aux synthèses de nanoparticules d'oxyde zinc en milieux fluides supercritiques (correspondant à une dizaine de publications résumées au sein du *Tableau 4.2*), elles ont principalement été réalisées en eau supercritique ($T_c = 374^\circ\text{C}$, $p_c = 22,1$ MPa) dans des réacteurs continus millifluidiques (tubes 1/8 de pouces) [18, 34, 35, 38-42]. ZnO est formé par une réaction hydrothermale à partir de précurseurs, typiquement $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ZnSO_4 ou $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Une solution de KOH ou LiOH [34] ou encore de H_2O_2 [35] peut être ajoutée afin de favoriser les réactions d'hydrolyse. Des tensioactifs sont parfois ajoutés de manière à fonctionnaliser la surface des nanoparticules et les disperser dans d'autres solvants (chloroforme, hexane, etc.). Les morphologies obtenues à l'aide de ces méthodes sont généralement des nanoparticules ou des nanobâtonnets. Les tailles sont fortement dépendantes des paramètres tels que la concentration en précurseurs, le temps de séjour, le type de réacteur utilisé, les débits et la présence de tensioactifs.

Kim *et al* [36-37] ont réalisé la synthèse de nanoparticules de ZnO en milieu méthanol supercritique ($T_c = 240^\circ\text{C}$, $p_c = 7,85$ MPa) à partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 400°C et 30 MPa. Les concentrations typiques en précurseur lors de ces synthèses sont de 0,01 à 0,05 M. Des tensioactifs, ajoutés au sein de la solution de précurseur (acide oléique), permettent de réduire le taux d'agrégation de leurs particules. Sans tensioactif, les nanoparticules obtenues présentent une taille moyenne de 15 nm mais sont agrégées sous la forme de pelotes de 150 nm de diamètre. L'augmentation de la concentration en tensioactif conduit à une diminution de la taille des pelotes et, pour un ratio molaire de zinc par rapport au tensioactif de 30/1, des nanoparticules isolées de 10 nm en moyenne sont obtenues.

Tableau 4.2 Caractéristiques des principaux travaux sur la synthèse de ZnO en milieux fluides supercritiques.

Procédé	Conditions	Réactifs	Produits	Propriétés - remarques	Ref.
Sc-H ₂ O					
Réacteur fermé (153 cm ³)	400°C, 30 MPa	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O ou ZnSO ₄ ou Zn(Ac) ₂ + KOH ou LiOH	Nanoparticules (650-710 nm) ZnO dopé Li	PL : augmentation et déplacement de l'intensité d'émission avec Li ⁺ (590 nm au lieu de 530 nm avec K ⁺)	[34]
Continu (tube 1/8 pouce)	387°C, 30 MPa buse: 0,59; 2,38 et 0,15 mm t _s ≈ 0.7 s	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Ajout de KOH ou LiOH	Nanoparticules (16-57 nm) Selon la concentration initiale et la taille de la buse		
		Débits : 1,5 g.min ⁻¹ 3g.min ⁻¹ 300-400°C, 30 MPa t _s ≈ 0,5 à 1 s	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + KOH	Nanoparticules 23-45 nm	-
Réacteur fermé (153 cm ³)	400°C, 30 MPa t _s ≈ 600 s	Nanoparticules 447 nm			
Continu (tube 1/8 pouce)	Q : 2,5; 3,5; 2,0; 1,0 mL.min ⁻¹ , 400°C, 25 MPa, t _s ≈ 9 à 16 s	Zn(Ac) ₂ + H ₂ O ₂	Nanoparticules 120-320 nm	Taille non modifiée suivant les concentrations et débits	[35]
	Débits : 3 mL.min ⁻¹ Q(H ₂ O) : 10 mL.min ⁻¹ , 390°C, 30 MPa, t _s ≈ 22 s C: 0,05 mol.L ⁻¹ et 0,02 mol.L ⁻¹	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Tailles supérieures à 1 µm bâtonnets et « whiskers »	PL: forte intensité d'émission à 380nm + émission à 620 nm	[39]
Continu Ø internes: KOH: 0.15 et 0.59 mm Zone de mélange: 0,3; 1,3; 2,3 mm	Débits : 4.5 g.min ⁻¹ Q(H ₂ O): 27 g.min ⁻¹ Q(KOH): 2.25 g.min ⁻¹ 400°C, 30MPa t _s ≈ 0,3 s	ZnSO ₄ + KOH	Nanoparticules 9-28 nm	Taille variant selon le diamètre interne de la zone de mélange et l'ajout d'eau froide (trempe)	[40]
Continu (tube 1/8 pouce)	Débits : Q(H ₂ O) 18; 27 g.min ⁻¹ Q(KOH): 1,5; 2,25 g.min ⁻¹ Q(Zn(NO ₃) ₂): 3; 4,5 g.min ⁻¹ 400°C, 30 MPa, t _s ≈ 0,03s C: 10 ⁻³ et 10 ⁻² mol.L ⁻¹	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + KOH	Nanoparticules (NPs) / nanobâtonnets (NBs) NPs:17-29 nm NBs: 143/42 nm ; NBs: 293/95; 230/38; 244/40 nm	Selon le mélange préalable de l'eau et KOH ou de l'eau et la solution de Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	[41]
Réacteur fermé	300°C et 400°C 60 et 40 MPa t _s ≈ 2h (200°C); 10 min (400°C)	ZnSO ₄ ou Zn(Ac) ₂ + KOH	Cristaux de formes hexagonale ou rectangulaire, bâtonnets.	Sous critique: NPs polydisperses (0.1 à plusieurs µm) et polymorphes	[42]
Continu (tube 1/8 pouce)	400°C, 30 MPa, t _s < 1 s KOH en sous stœchiométrie	ZnSO ₄ + KOH	NPs size: 20-150 nm cristallites >100nm	Propriétés catalytique	[18]
	400°C, 30 MPa, t _s ≈ 10s C: 0.05 mol/L	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + KOH + hexanol ou hexanal ou hexylamine	Nanobâtonnets NBs: 150/600nm	Particules dispersées dan l'eau ou le chloroforme PL: forte émission à 380 nm	
Sc-MeOH					
Continu (tube 1/8 pouce)	400°C, 30 MPa, t _s ≈ 40s C : 0,01 et 0,05 mol.L ⁻¹	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + acide décanoïque ou acide oléique (1 :0,6 ;1 :6 ; 1 :30)	NPs 130-360 nm sans tensioactifs et NPs 7-13 nm agrégées en pelotes de 25-150 nm avec tensioactifs	-	[36]
	400°C, 30 MPa, t _s ≈ 40s C : 0,05 mol.L ⁻¹	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + acide oléique (0,3 M)	NPs 15 nm agrégées en pelotes de 150 nm sans tensioactifs et NPs isolées de 10 nm avec tensioactifs	PL: forte émission à 382 nm (λ _{exc} = 355nm)	[37]

Notons que parmi les travaux sur la synthèse de ZnO en milieux fluides supercritiques, peu ont fait l'objet de caractérisation des propriétés optiques des poudres obtenues. Néanmoins, dans les quelques études réalisées, l'intensité de l'émission correspondant à la recombinaison de l'exciton est toujours élevée vis-à-vis de la bande d'émission située à 500-600 nm attribuée à l'émission due aux défauts du matériau [37].

En ce qui concerne la synthèse de nanoparticules de ZnO en microfluidique en milieu liquide, Köhler *et al* [43] ont élaboré des particules de ZnO dont la taille varie de 0,5 à plusieurs micromètres, de morphologies contrôlées (sphérique, cylindrique, en étoile et en « fleur »). Dans leur approche, une solution aqueuse de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et une seconde solution de NaOH sont injectées séparément et mélangées à travers un micro mélangeur statique en verre/Si/verre comme sur la *Figure 4.7 (a)*. Un flux segmenté est établi par injection d'une solution de tétradécane de manière à réduire la distribution des temps de séjour, éviter le contact entre les parois et les réactifs et favoriser les mélanges et les transferts thermiques. La réaction est ensuite initiée par chauffage à 150°C au sein de tubes en PTFE de diamètre interne de 1 mm et de 1 m de long. Les particules sont récupérées en sortie. Les débits typiques sont de l'ordre de 1000 à 5000 $\mu\text{L}/\text{mn}$. Comme le montrent les images MEB de la *Figure 4.7*, les morphologies varient en fonction des divers paramètres que sont les concentrations (NaOH et précurseur), la température et les débits.

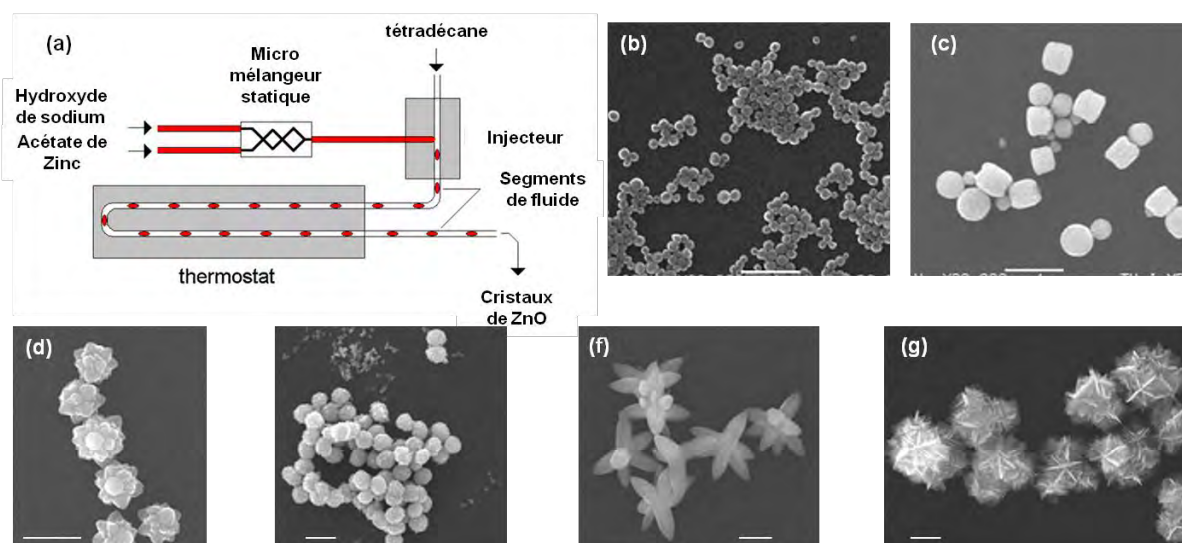


Figure 4.7 Système expérimental (a) et quelques morphologies de particules de ZnO obtenues par Köhler *et al* (a, b, c, d, e, f et g) [43] (l'échelle est fixée à 1 μm .).

Les particules de ZnO obtenues jusqu'à présent en milieux fluides supercritiques sont de tailles et morphologies très variables selon les conditions expérimentales. Néanmoins, elles présentent généralement une bonne cristallinité et une émission en photoluminescence principalement de type excitonique. En microfluidique, la synthèse de matériau a conduit à un bon contrôle de la morphologie mais pour des tailles relativement importantes (supérieure à 500 nm). Dans l'optique d'obtenir un meilleur contrôle et une amélioration des caractéristiques des nanoparticules de ZnO, nous nous sommes attachés à développer un dispositif permettant de combiner les fluides supercritique et la microfluidique. Cependant, comme nous en avons discuté précédemment, la manipulation de solide en microfluidique reste aujourd'hui un challenge.

3.2. Manipulation de solides en microfluidique

La manipulation de solides en microfluidique est un véritable challenge et a fait l'objet de travaux récents [44, 45, 46]. Hartman *et al* se sont intéressés au phénomène de bouchage. Deux mécanismes se distinguent, représentés sur la *Figure 4.8* : soit par pontage des particules (« bridging »), soit par constriction.

Les particules peuvent interagir entre elles et avec les parois des tubes. Ceci a pour effet leur déposition sur les parois et leur agrégation conduisant à une réduction du diamètre interne du capillaire. Les particules finissent par être piégées par la formation d'un « pont » conduisant à la formation du bouchon. Le pontage hydrodynamique est ainsi affecté par les forces de répulsion. Ramachandran *et al.* ont montré que ce phénomène apparaît et s'accroît au-delà d'une vitesse critique du flux [47]. Le second mécanisme, dit de constriction intervient lorsque des nanoparticules se déposent sur les parois ou que des molécules de précurseur s'y décomposent ce qui conduit à un étranglement finissant par boucher le capillaire.

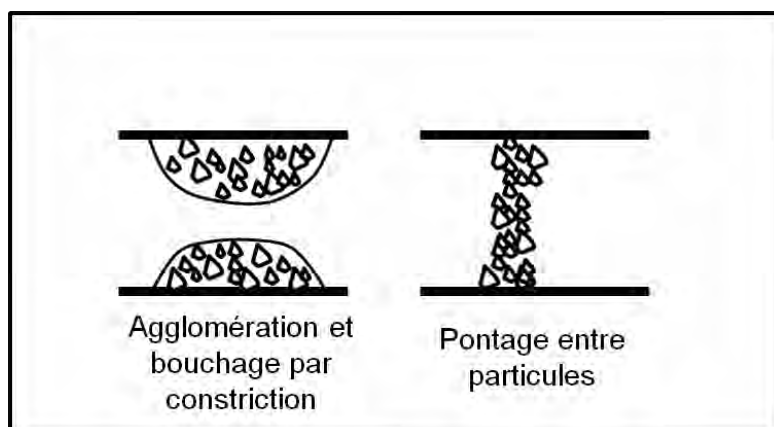


Figure 4.8 Mécanismes de bouchage d'un canal

La littérature fait état de plusieurs solutions afin de remédier au problème de bouchage. Tout d'abord, comme discuté précédemment, une approche en flux segmenté multiphasique liquide-liquide (au sein de gouttes) permet, d'une part de minimiser les interactions entre les nanoparticules et les parois des tubes, et d'autre part, de réduire les interactions entre particules pouvant conduire au bouchage. Cette solution est cependant limitée dans son utilisation puisque les solvants doivent rester immiscibles et compatibles avec les réactifs et garder leurs propriétés dans de larges plages de température et de pression. L'application de différences de potentiels électriques a également été menée afin d'assister des synthèses de nanoparticules en microfluidique [48]. Notons encore l'utilisation de dispositifs acoustiques dans le cadre de la séparation de particules [49]. La synthèse assistée par ultrasons a récemment été étudiée [50] et a montré sa capacité à faciliter la manipulation de solides en microfluidique. Enfin, les flux coaxiaux sont également une technique répandue. Elle permet, par exemple, de séparer les particules selon les conditions hydrodynamiques [51].

Lors du développement de notre synthèse, il s'agit d'éviter chacun des deux mécanismes de formation de bouchon. Tout d'abord, afin d'empêcher le phénomène de constriction, il est nécessaire de minimiser le contact entre les parois du capillaire et les réactifs et ainsi de s'affranchir d'une germination-croissance hétérogène des nanoparticules. Nous avons vu que ceci peut être réalisé à l'aide de flux segmentés sous des conditions modérées. Cependant, ce dispositif n'est pas envisageable en milieu fluide supercritique monophasique. L'utilisation de flux coaxiaux nous a ainsi

semblé la méthode la plus adaptée afin d'éviter, à l'injection, le contact du précurseur avec les parois du capillaire et ainsi sa décomposition incontrôlée. Il s'agit également de minimiser la déposition des nanoparticules de ZnO ainsi formées. Le système de flux coaxiaux est schématisé sur la *Figure 4.9*. Un capillaire de silice fondue de 100 μm de diamètre interne et de 200 μm de diamètre externe est inséré dans un second capillaire de diamètres interne et externe respectivement de 250 μm et 350 μm . L'injection se déroule alors comme suit : une solution de précurseur ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, H_2O ou $\text{Zn}(\text{Acac})_2, \text{H}_2\text{O}$) à 0,01 M est injectée au sein du capillaire interne tandis qu'une seconde solution d'éthanol pur ou avec des tensioactifs est injectée dans le capillaire externe. Afin de confiner la solution de précurseur au centre du tube, le rapport des débits volumiques a été fixé de la manière suivante : $Q_{\text{ext}}/Q_{\text{int}} = 3,8$. Cette valeur a été optimisée expérimentalement de manière à éviter au mieux la formation de bouchons. L'ajout de tensioactifs au sein de la solution externe s'est avéré essentiel afin de fonctionnaliser et stabiliser les nanoparticules ainsi formées. Le temps de séjour est fixé à 10 s de manière à permettre la formation des nanoparticules et leur fonctionnalisation.

Malgré le confinement du précurseur dans le flux interne à l'injection, nous avons subi la formation de bouchons. Du fait des conditions supercritiques, le mélange des flux est très rapide (*cf.* chapitre 2) et ne permet pas la formation de nanoparticules de ZnO au sein du flux interne.

Afin de confiner la formation des nanoparticules de ZnO au centre du microcanal, nous avons proposé d'ajouter dans la solution de précurseur (tube interne) du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 . Ceci permet d'accélérer la réaction d'hydrolyse et donc d'obtenir une germination plus rapide des nanoparticules. La présence des surfactants permettant ensuite de stabiliser les nanoparticules et d'éviter le second mécanisme de formation de bouchon, par pontage de nanoparticules.

Il a été observé que la combinaison des flux coaxiaux et de l'activation de la réaction chimique d'hydrolyse du précurseur au centre du microcanal apportait une solution au phénomène de bouchage. C'est ce nouveau procédé que nous avons par la suite étudié avec les paramètres caractéristiques présentés sur la *Figure 4.9*. Nous avons ainsi étudié l'influence de la nature des tensioactifs, leur ratio molaire

vis-à-vis du zinc contenu dans le précurseur ($R_{\text{tens.}}$), le ratio molaire d'oxydant (O : Zn, $R_{\text{ox.}}$) et le rapport des vitesses des flux interne et externe (R_H).

Ainsi, le montage expérimental final, assez simple, consiste en un système de capillaires en silice fondue, insérés l'un dans l'autre permettant l'injection des fluides en flux coaxiaux comme représentés sur la *Figure 4.9 (b)*. La solution S1 de précurseur est refroidie à l'aide d'un cryostat afin d'empêcher la décomposition d' H_2O_2 avant l'injection. Cette dernière est injectée dans le capillaire interne tandis que la solution S2 contenant les tensioactifs est injectée dans le tube externe. La solution finale est récupérée après le régulateur de pression en sortie. Elle est nettoyée par lavage et centrifugations successives, typiquement 30 minutes à 9000 rotations par minute, le surnageant est éliminé et le produit est soit récupéré sous la forme de poudre, soit redispersé dans un solvant adéquate.

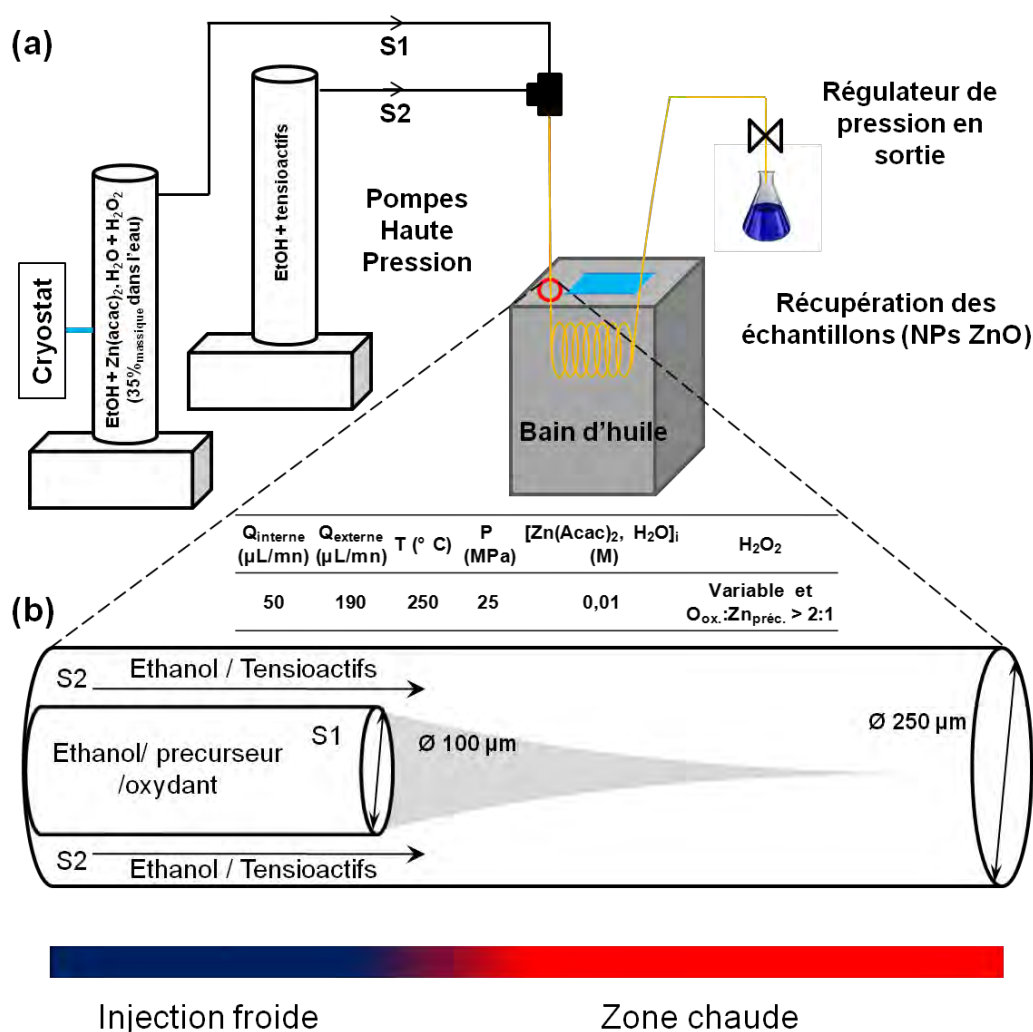


Figure 4.9 Schéma du système de capillaires permettant l'injection des fluides en flux coaxiaux (a) schématisation de l'injection coaxiale (b).

Néanmoins, cette méthode ne permet de produire qu'une faible quantité de poudre, limitant le nombre des techniques de caractérisation utilisables. Après avoir proposé une solution pour la synthèse de ZnO en microfluidique supercritique, nous avons travaillé sur le choix des méthodes de caractérisation.

3.3. Techniques adaptées à la caractérisation d'une faible quantité de poudre

La méthode de synthèse adoptée conduit à la formation de très peu de poudre. Il s'est avéré nécessaire de choisir une stratégie de manière à définir les méthodes disponibles afin de caractériser le produit obtenu. Dans cet optique, nous avons retenu la microscopie électronique à transmission (MET et METHR), la spectrométrie infrarouge à réflexion totale atténuée (FTIR-ATR), la spectrométrie micro-Raman, la spectrométrie photoélectronique X et la spectroscopie de fluorescence. La *Figure 4.10* nous permet de situer ces techniques vis-à-vis des informations obtenues sur la poudre de ZnO. Le détail de ces techniques est disponible en annexe.

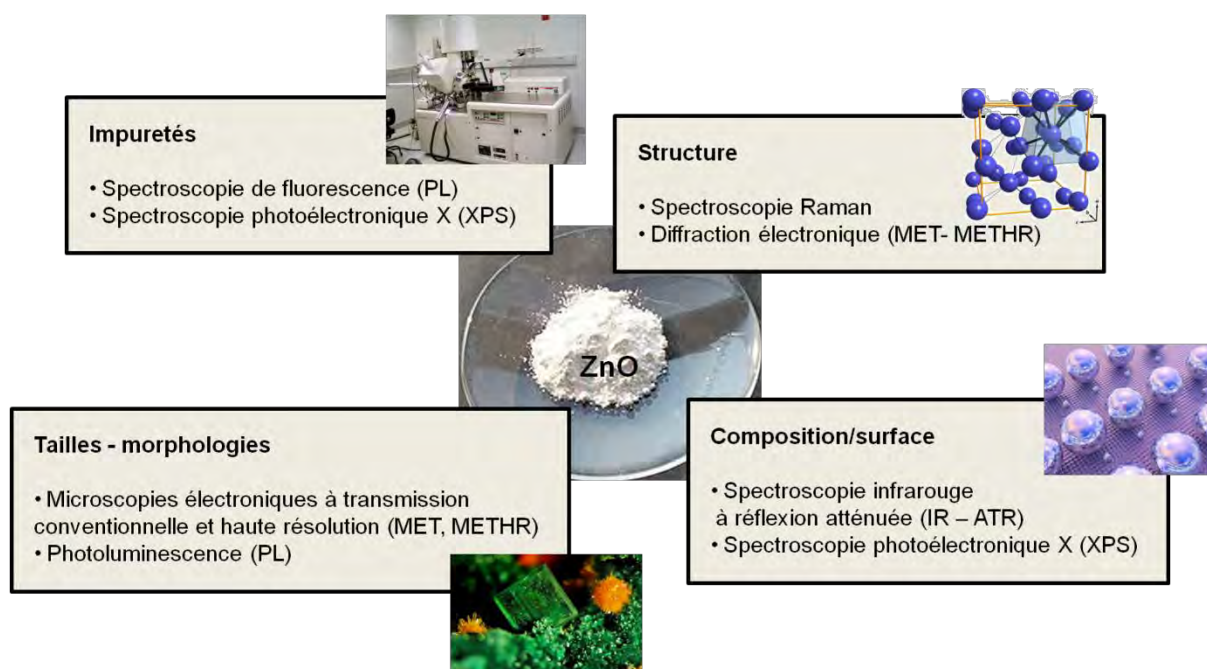


Figure 4.10 Stratégie de caractérisation de notre produit.

Nous ne précisons ici que quelques détails concernant la spectrométrie Raman et de luminescence dans le cadre de l'analyse de faibles quantités de ZnO.

La spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est une technique qui permet notamment de caractériser les systèmes cristallins. Elle est non destructive, sensible et ne nécessite pas de préparation d'échantillon. Elle permet de remonter à la structure moléculaire des composés.

A l'échelle du nanomètre, la symétrie cristalline des matériaux est rompue à la limite des grains ou nanoparticules. Ceci implique l'apparition de contributions de vibrations spécifiques aux surfaces et interfaces. L'adsorption d'espèces en surface ou la fonctionnalisation des nanoparticules, génèrent l'apparition de nouvelles bandes (modes de vibrations) dans le spectre. Néanmoins dans la majorité des cas le spectre Raman reste suffisamment proche du spectre à l'état massif pour correspondre au cristal et permettre l'identification directe des phases en présence. Il est également à noter que l'apparition de modes interdits par la théorie constitue une preuve de la distorsion du réseau. La spectrométrie Raman est parfois plus performante que la diffraction des rayons X dans la détection et le contrôle de l'amorphisation ou de la cristallisation dans le cas de matériaux covalents. Il est par ailleurs à noter que l'oxyde de zinc présente une covalence assez importante.

Dans la structure Würtzite du ZnO, de groupe d'espace $P6_3mc$ (C_{6v}), la maille primitive est constituée de 4 atomes. Ceci induit la présence de 12 degrés de libertés (modes normaux de vibrations (*Tableau 4.3*)). Il s'agit plus précisément de trois modes acoustiques et neuf modes optiques. On observe ainsi six modes de vibrations internes (degrés de liberté retranchés des modes de translation et rotation soit $3N-6$, où N correspond au nombre d'atomes dans la maille primitive). Dans le cadre des vibrations du cristal de ZnO de type Würtzite, on peut distinguer deux types de modes optiques : les modes dits polaires et non polaires. Les modes polaires correspondent aux modes A_1 et E_1 associés aux vibrations en opposition de phases des sous réseaux anioniques et cationiques. Pour les modes non polaires E_2 et B_1 , les atomes de même type peuvent vibrer en opposition de phase tout en gardant les barycentres des charges positives et négatives confondus. On peut également distinguer les modes optiques pour lesquels les atomes vibrent

parallèlement à la direction du vecteur d'onde du phonon, dits longitudinal optique LO ou perpendiculairement, dits dans ce cas transversal optique TO.

Tableau 4.3 Modes de vibration du ZnO Würtzite.

Caractères de symétrie	Fréquences (cm ⁻¹)
E ₂	101
E ₂	437
E ₁ (TO)	407
A ₁ (TO)	380
E ₁ (LO)	583
A ₁ (LO)	574
Processus multiphonon	208
Processus multiphonon	334

Les nanoparticules et nanocristaux ont cependant tendance à donner un signal Raman assez faible ; nous nous sommes donc focalisés sur le mode le plus intense, typique de la structure cristalline de ZnO Würtzite, le mode E₂.

L'étude par spectrométrie Raman du ZnO a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [52]. Il a notamment été montré qu'un léger décalage de la bande du mode E₂ rendait compte d'un effet de déformation du réseau pouvant être attribué à la présence de ligands en surface des nanoparticules [33]. Quelques études ont également rendu compte d'un effet de la taille sur les positions et formes des raies Raman [53,54], mais ces diverses études peuvent s'avérer contradictoires et laissent donc entendre que d'autres effets peuvent intervenir.

La spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de luminescence est une technique performante pour caractériser de manière non destructive et rapide les nanoparticules d'oxyde de zinc. La luminescence correspond au résultat de l'interaction électron-photon dans le matériau. Son principe peut être divisé en trois étapes :

- Une excitation, généralement à l'aide d'un rayonnement UV pour ZnO, permet la génération d'une paire électron-trou, soit la formation d'un état nommé exciton,
- Une recombinaison radiative des électrons et des trous,
- L'émission d'un signal de photoluminescence par la surface.

Ces processus radiatifs sont en concurrence avec les processus non radiatifs vus précédemment. Comme décrit dans l'introduction de ce chapitre, les recombinaisons radiatives peuvent être de deux types :

- Une émission dite intrinsèque correspondant à une recombinaison des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence. Cette émission possède une énergie proche de celle de la bande interdite.
- Une émission dite extrinsèque dont l'énergie est plus faible que celle du gap. Elle est due à la présence de défauts ou d'impuretés au sein du matériau.

L'exciton possède une énergie inférieure au gap du composé, ZnO en l'occurrence. Ainsi, lors de la recombinaison de ces excitons libres, l'énergie libérée est équivalente au gap excitonique soit comme le décrit l'équation 4.2:

Eq. 4.2

$$E_{gap\ exc} = E_{gap} - E_{exc} = h\nu$$

Où E_{exc} correspond à l'énergie de liaison de l'exciton, cette dernière est de 60 meV pour ZnO.

En ce qui concerne les émissions extrinsèques, dans ce cas, l'énergie de liaison de l'exciton peut être augmentée de par la présence de défauts ou d'impuretés (neutres ou ionisées). En général, lorsqu'un exciton est proche d'une impureté, il est énergétiquement favorable qu'il reste près de cette dernière ; il est dit « lié ».

Nous avons développé un système microfluidique supercritique permettant la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc. Toutefois, les faibles quantités de produit collectées ont nécessité la mise en place de techniques de caractérisation que nous avons exposées et qui nous permettent de déterminer les propriétés du produit obtenu. Nous allons à présent exposer les résultats obtenus sur la synthèse de nanoparticules de ZnO en microfluidique supercritique.

4. Nanocristaux de ZnO en microfluidique supercritique

L'élaboration de nanocristaux de ZnO, selon la méthode présentée, peut être contrôlée par différents paramètres tels que la température, la pression, la concentration en précurseur, les différents débits, la nature des tensioactifs utilisés et leurs proportions et enfin, la quantité d'oxydant ajouté dans la solution de précurseur. Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous avons fixé la température, la pression et le temps de séjour respectivement à 250°C, 25 MPa et 10s. Cette partie s'attache plus particulièrement à décrire les effets de la concentration en tensioactif, de la proportion en oxydant et de la nature des tensioactifs utilisés. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux trois tensioactifs que sont l'oleylamine, la trioctylphosphine et l'acide oléique (*Figure 4.11*) en raison de leur utilisation courante dans le cadre de la synthèse de nanoparticules (oxydes ou QDs) [55, 56]. Le dernier paramètre étudié concerne l'impact d'un changement des vitesses de flux en raison l'influence significative de l'hydrodynamique aux petites échelles.

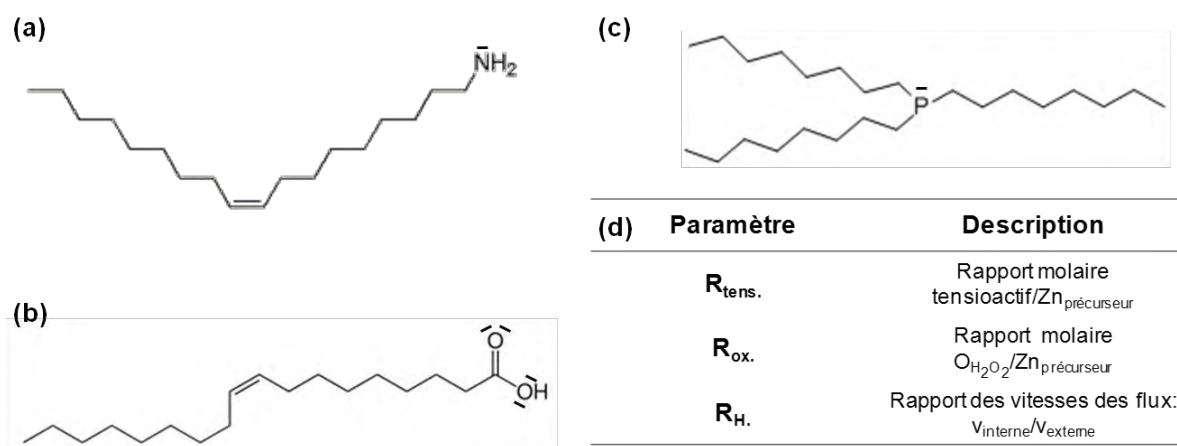


Figure 4.11 Formule semi-développée de l'oleylamine (a), de l'acide oléique (b) et de la trioctylphosphine (c), description des paramètres étudiés.

Nous présenterons tout d'abord un cas typique de synthèse de ZnO en microfluidique supercritique selon la méthode présentée dans la partie précédente et proposerons un mécanisme de formation de ces nanoparticules. Les paramètres étudiés seront ensuite détaillés.

4.1. Mécanisme de formation des nanocristaux de ZnO

A titre d'exemple, nous avons choisi le cas d'un échantillon fonctionnalisé par la trioctylphosphine. Ce dernier a été synthétisé pour $R_{\text{tens.}}=6/1$ et $R_{\text{ox.}}=2/1$. Le rapport des vitesses des flux interne et externe (R_H) est quant à lui fixé à 0,6.

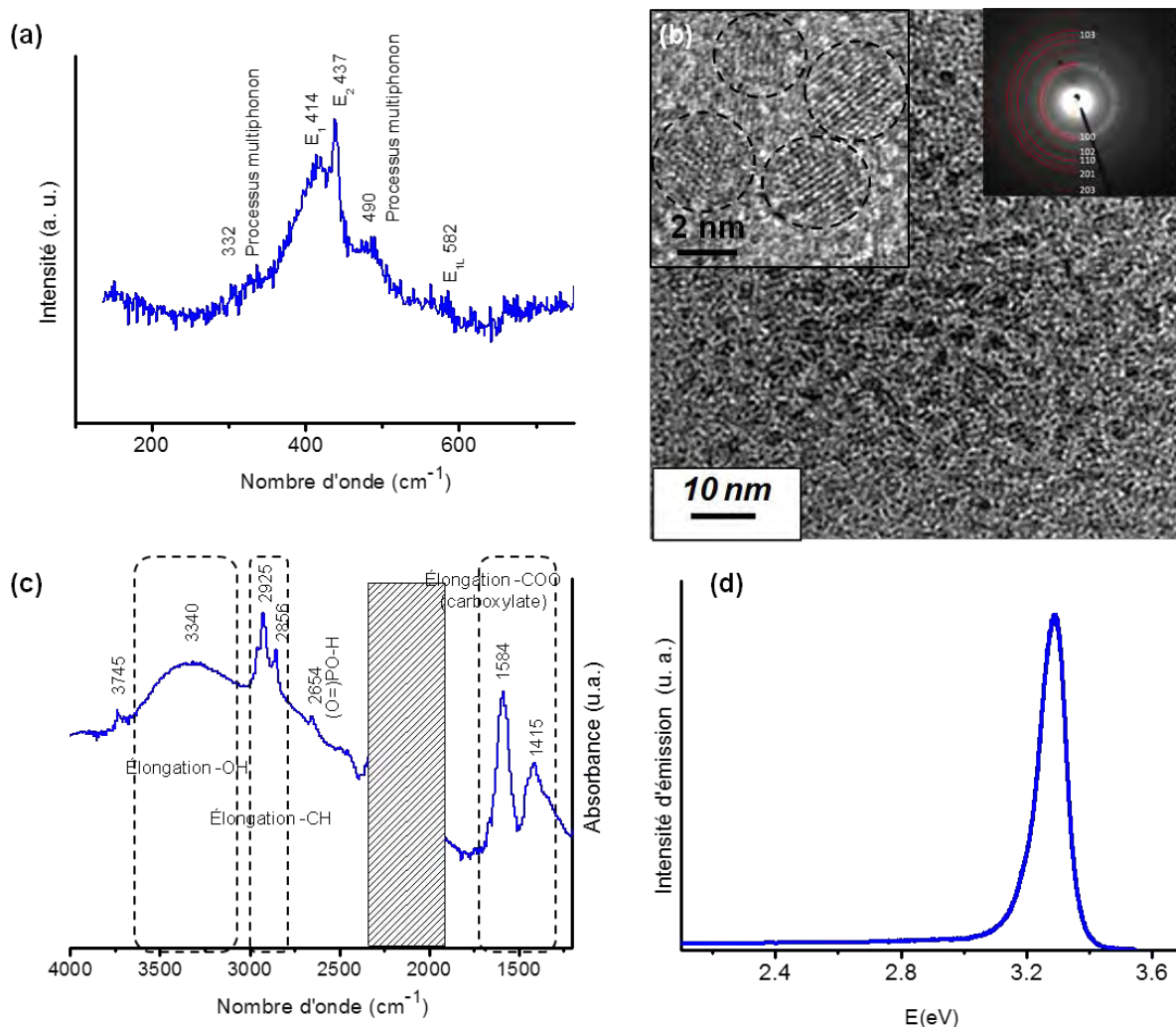


Figure 4.12 Caractéristiques principales d'un échantillon de ZnO-TOP ($R_{\text{Ox.}} = 2/1$, $R_{\text{tens.}} = 6/1$ et $R_H = 0,6$) : spectre micro-Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$) (a), micrographies MET et METHR et cliché de diffraction électronique (b), spectre FTIR-ATR (c), et spectre d'émission de photoluminescence ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$) (d).

La *Figure 4.12* correspond aux principales caractérisations que nous avons réalisées sur le produit obtenu. La spectrométrie micro-Raman (*Figure 4.12 (a)*) nous permet de confirmer la formation de nanoparticules de ZnO de structure Würtzite. Ceci notamment en raison de la présence d'un pic à 437 cm^{-1} caractéristique du composé. Notons également la présence de bandes plus larges et moins définies autour de ce pic, cas également rencontré pour des nanoparticules de ZnO du même ordre de grandeur élaborées en solution (réacteur batch). Nous pouvons attribuer la bande centrée à 414 cm^{-1} au mode E_1 . Les autres bandes correspondent à des processus faisant intervenir plusieurs phonons. La bande à 490 cm^{-1} laisse néanmoins supposer la présence de groupements hydroxyles en surface des nanoparticules de ZnO. Cette structure est confirmée par diffraction électronique comme le montre les clichés présentés sur la *Figure 4.12 (b)* ; les anneaux obtenus correspondent aux plans cristallins de la structure du ZnO de type Würtzite. Sur la même figure sont présentées les images de microscopies à transmission conventionnelle et haute résolution réalisées par Sonia Gomez (Ingénieur d'étude-ICMCB). Les nanoparticules obtenues possèdent une taille moyenne de $3,9\text{ nm}$ ($\pm 0,9\text{ nm}$). En ce qui concerne les caractéristiques de surface du produit obtenu, le spectre FTIR-ATR (*Figure 4.12 (c)*) nous permet de remarquer la présence de deux bandes à 1415 et 1584 cm^{-1} que nous attribuons à la présence de groupements carboxylates ($-\text{COO}^-$). Ces derniers sont susceptibles de provenir de la dégradation du précurseur générant des ligands acétylacétonates qui peuvent rester greffés à la surface des nanoparticules. La zone hachurée correspond à une zone d'absorption du cristal de germanium et est donc inexploitable. Au-delà de cette zone, un pic de faible intensité à 2564 cm^{-1} est observable ; nous pouvons supposer que son existence est due, dans ce cas, à la présence de groupements de type acide phosphonique ($\text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{H}$) ou dérivés et donc un greffage de la trioctylphosphine à la surface des nanoparticules. Les pics à 2858 et 2925 cm^{-1} sont dus aux elongations des groupements C-H, provenant vraisemblablement du tensioactif (TOP) et de l'acétylacétonate. La large bande centrée à 3340 cm^{-1} provient quant à elle de la présence de groupements hydroxyles ($-\text{OH}$). A 3745 cm^{-1} , le pic observé provient du cristal de germanium.

Concernant la photoluminescence, réalisée en collaboration avec Thierry Cardinal (chargé de recherche CNRS, groupe matériaux pour l'optique - ICMCB), il a

été rappelé dans la première partie de ce chapitre, que les méthodes de synthèses conventionnelles à basses températures (inférieures à 150-200°C) conduisent généralement à une large émission dans le domaine du visible (500-600 nm). Au contraire, dans notre cas, cette émission est quasi inexistante. Nous n'observons en effet, qu'une bande centrée à 3,30 eV (*Figure 4.12 (d)*). Plusieurs hypothèses vis-à-vis de ce comportement sont envisageables. Tout d'abord le matériau peut présenter un taux assez faible de défauts de type lacune d'oxygène ou zinc interstitiel. Ceci est envisageable du fait de l'ajout d'un oxydant H_2O_2 dans le milieu, augmentant la concentration d'oxygène et pouvant ainsi limiter la présence de lacunes d'oxygène. Le confinement des particules au centre du tube permet également de limiter les interactions avec les tensioactifs lors de l'étape de germination-croissance, une meilleure cristallinité peut ainsi être envisagée. De plus, il a été montré que la cristallinité des matériaux élaborés en milieux fluides supercritiques était améliorée. L'approche que nous avons développée permet ainsi la synthèse de nanoparticules de ZnO avec une luminescence excitonique, résultat extrêmement intéressant.

Il est également à noter que la nature de la luminescence des nanocristaux de ZnO dans le domaine de l'ultraviolet n'est toujours pas complètement expliquée. Elle peut être attribuée soit à la recombinaison d'excitons confinés [57], soit provenir de défauts ou d'impuretés de surface [58]. Par ailleurs, la position autour de 3,30 eV de la bande d'excitation ne correspond pas aux effets de confinement que devrait subir le matériau de par les tailles des nanoparticules obtenues (4 nm). Nous avons rappelé dans l'introduction de ce chapitre la relation entre l'énergie de la bande interdite et le rayon des nanoparticules [28, 26]. Ces dernières, d'un rayon de 2 à 3 nm, devraient donc présenter une bande de l'exciton positionnée à 3,50 eV. Cependant, la présence de tensioactifs en surface des nanoparticules peut induire la formation de complexes excitons-impuretés de surface [59]. Ces complexes peuvent être de deux types, soit des complexes excitons-donneurs ionisés (D^+ , X), soit excitons-accepteurs ionisés (A^- , X). Il a été montré que la position du pic de photoluminescence est de 100 à 200 meV plus faible en énergie pour les complexes excitons-accepteurs ionisés que pour les excitons confinés ou les complexes excitons-donneurs ionisés [58]. Ce décalage vers le rouge de la bande d'émission dans le domaine UV à 3,30 eV s'expliquerait donc par la présence de complexes (A^- ,

X) situés en surface des nanoparticules, due par exemple aux groupements acides carboxyliques ou acétylacétonates.

L'ensemble des conditions opératoires que nous avons fixées a pour but d'éviter la formation de bouchons mais a également pour objectif la séparation des étapes de germination-croissance des nanoparticules de ZnO (confinées dans le flux central où le fluide forme un jet) de leur fonctionnalisation par divers tensioactifs comme représenté sur la *Figure 4.13*. Ceci permet d'obtenir une meilleure cristallinité du produit et de pouvoir varier la nature des ligands sans influencer les caractéristiques des nanocristaux. Le mécanisme de formation des nanoparticules de ZnO débiterait ainsi par une étape de germination et croissance des nanoparticules au centre du tube, proche de la zone d'injection, initiée par une réaction d'hydrolyse du précurseur de zinc, puis une seconde étape consistant en la fonctionnalisation des nanoparticules par les tensioactifs.

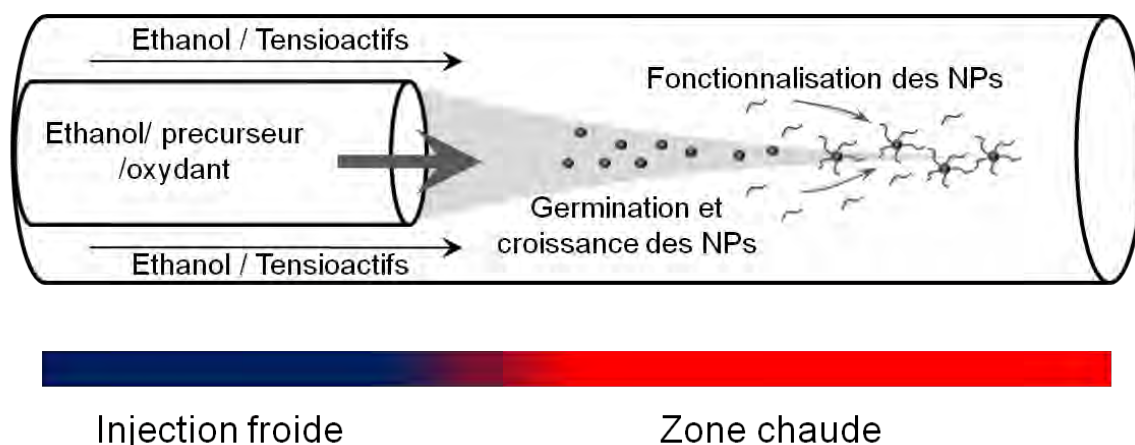


Figure 4.13 Proposition d'un mécanisme de formation des nanoparticules de ZnO.

L'observation des caractéristiques des nanoparticules obtenues suivant les différents paramètres opératoires décrit précédemment va nous permettre de confirmer ou d'infirmer ce mécanisme.

4.2. Influence des paramètres opératoires

Intéressons nous à présent aux effets des différents paramètres précédemment cités sur les propriétés du matériau obtenu.

4.2.1. *Ratio de tensioactif en fonction du nombre d'atomes de zinc ($R_{\text{tens.}}$)*

Tout d'abord, regardons l'effet de la concentration en tensioactifs quantifié par le rapport en tensioactif par rapport au zinc contenu dans le précurseur ($R_{\text{tens.}}$). Pour cette étude, le choix du tensioactif s'est porté sur l'oleylamine du fait de nombreux travaux ayant montré l'intérêt de ce composé pour l'élaboration et la fonctionnalisation de nanoparticules [60]. Il possède également une fluorescence, propre aux amines. Plusieurs ratios de tensioactifs ont été étudiés : 6/1, 12/1, 23/1 et 46/1. Nous avons relevé dans la littérature que, pour des ratios similaires, les particules étaient tout d'abord, à bas ratio, agrégées sous la forme de pelotes puis finissaient en tant que particules isolées pour les ratios les plus élevés [36]. Les concentrations de tensioactifs ont été modifiées dans le flux externe sans changement de la concentration en précurseur, fixée à 0,01 M dans le flux interne. La proportion de peroxyde a été fixée à $R_{\text{Ox.}} = 2 / 1$.

Les micrographies de microscopie électronique à transmission (*Figure 4.14*) nous indiquent la formation de pelotes de 20 à 50 nm par agrégation des nanoparticules de ZnO d'environ 4 nm pour les ratios de tensioactifs plus élevés, au-delà de 12/1. Au contraire pour le plus petit ratio (6/1), les particules sont isolées les unes des autres. Nous supposons que ce comportement est lié à la solubilité du tensioactif dans l'éthanol/eau supercritique. En effet, de nature hydrophobe, les fortes concentrations en tensioactifs peuvent conduire à la formation des objets observés.

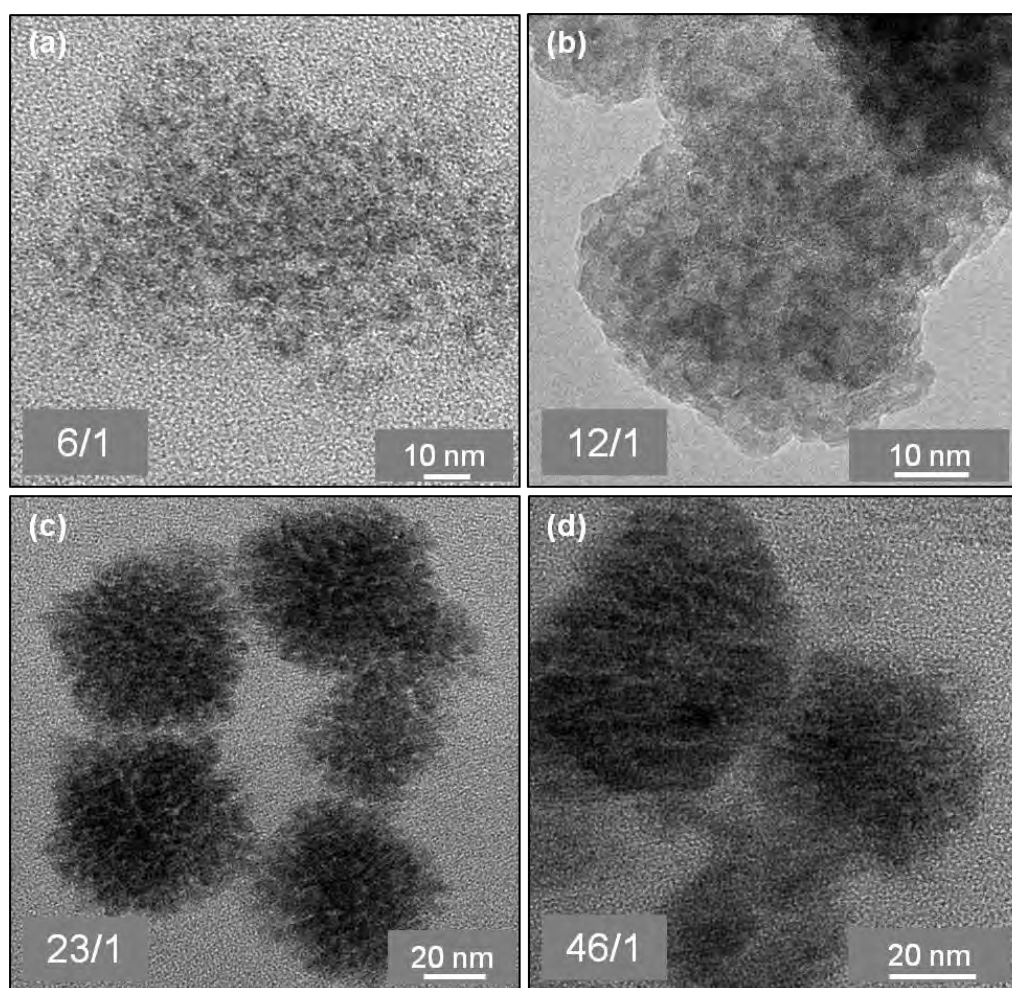


Figure 4.14 Micrographies de microscopie en transmission (MET) des nanoparticules de ZnO obtenues suivant les différents ratios de tensioactifs 6/1 (a), 12/1 (b), 23/1 (c), 46/1 (d).

La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction électronique, d'une part, et spectrométrie Raman, d'autre part. La Figure 4.15 (b), correspondant au cliché de diffraction électronique réalisé en partie sur les nanoparticules présentées Figure 4.15 (a), montre bien la correspondance des anneaux de diffraction observés avec la structure Wurtzite.

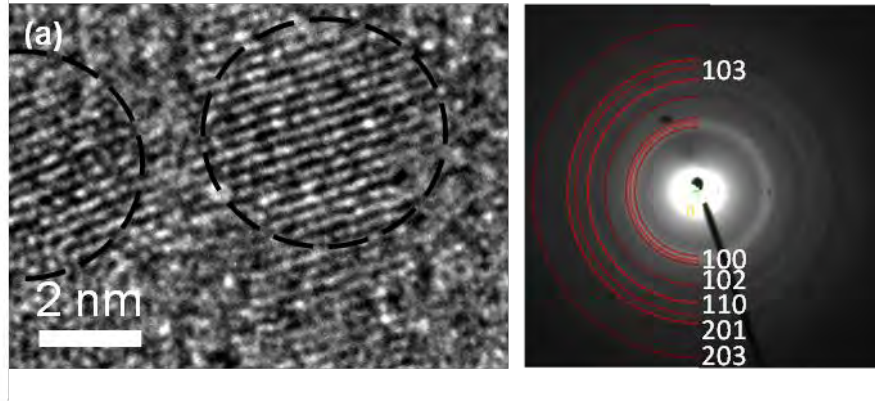


Figure 4.15 Micrographies de microscopie à transmission haute résolution de nanoparticules obtenues pour un ratio de 6/1 d'oleylamine (a), cliché de diffraction du faisceau électronique focalisé en partie sur les nanoparticules ci contre (b).

Les mesures en spectrométrie micro-Raman, dont les résultats sont exposés sur la Figure 4.16, ont été obtenues pour une excitation à 532 nm.

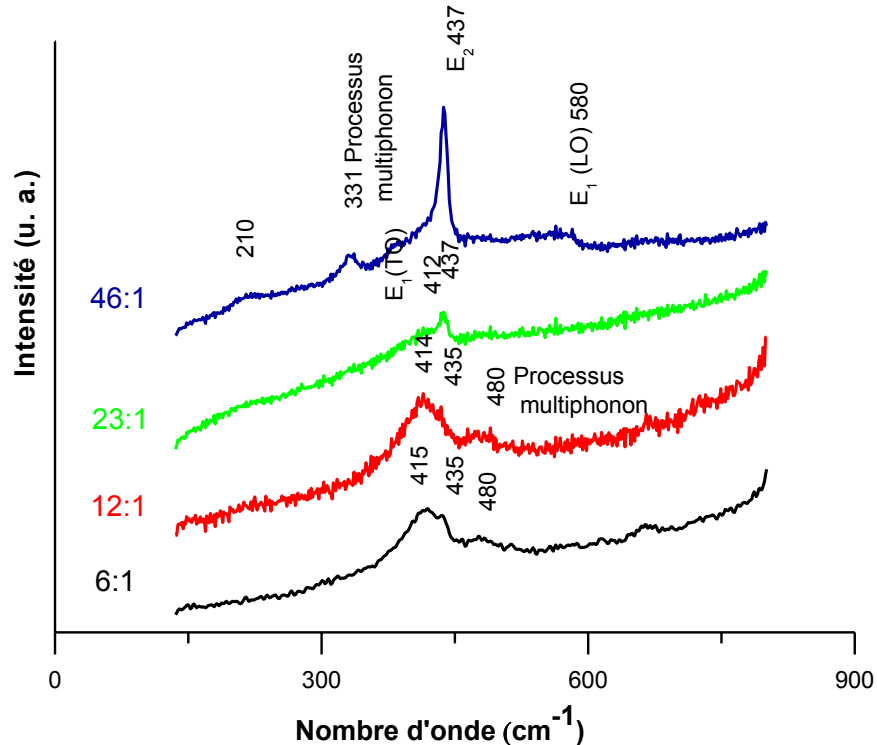


Figure 4.16 Spectres Raman des échantillons obtenus pour plusieurs ratios d'oleylamine.

Pour chacun des spectres, on observe la présence du mode E_2 ($435\text{-}437\text{ cm}^{-1}$) confirmant la présence de nanoparticules de ZnO de structure Würtzite. Cependant, pour les plus faibles ratios, 6/1 et 12/1, les spectres possèdent une bande exacerbée centrée à 414 cm^{-1} pouvant être attribuée au mode $E_1(\text{TO})$ avec un décalage de 7 cm^{-1} par rapport au ZnO massif. Notons que l'intensité des spectres Raman peut être influencée par la quantité de matière. Nous avons notamment utilisé une quantité de poudre plus importante pour les ratios les plus élevés. Ceci pourrait expliquer en partie la différence au niveau de la bande à 414 cm^{-1} peu visible pour les ratios 23/1 et 46/1. Une bande de faible intensité est également visible à 480 cm^{-1} pour les ratios 6/1 et 12/1 correspondant à un processus multiphonons. Cette dernière laisse également supposer la présence possible de groupements hydroxyles. Les modes E_2 des ratios les plus petits correspondent à l'épaule à 435 cm^{-1} . Pour les ratios plus élevés, au-delà de 23/1, le mode E_2 est plus proche de celui du ZnO massif à 437 cm^{-1} . En émettant l'hypothèse que ce déplacement des bandes est réaliste vis-à-vis de la résolution à $1,5\text{ cm}^{-1}$ de l'appareil, il a été montré qu'un déplacement du mode E_2 est synonyme d'une distorsion du réseau [61]. Pour une valeur proche de 440 cm^{-1} , le matériau serait relaxé, tandis que des valeurs plus faibles dénotent une distorsion de la maille équivalente à une contrainte pouvant être due à la présence d'espèces adsorbées en surface des nanoparticules. Cependant, si cette distorsion existe, elle disparaît pour un ajout plus important de tensioactif. Au vu du procédé de synthèse, pour de faibles proportions de tensioactif, il est possible que les nanoparticules ne soient pas fonctionnalisées uniformément, ceci pourrait conduire aux distorsions supposées. Dans le cas de concentrations en tensioactifs plus élevées, la fonctionnalisation, plus uniforme, et l'agrégation pourrait conduire à une stabilisation de la structure des nanoparticules. Notons enfin, la présence de quelques autres bandes du ZnO, visibles pour le ratio le plus élevé à 331 et 580 cm^{-1} correspondant respectivement à un processus multiphonons et au mode $E_1(\text{LO})$.

Observons à présent l'état de surface des produits obtenus suivant les ratios de tensioactifs à l'aide des spectres FTIR-ATR exposés sur la *Figure 4.17*. La zone comprise entre 3200 et 3500 cm^{-1} présente, pour les ratios 6/1 à 23/1, une large bande correspondant aux elongations de groupements hydroxyles ($-\text{OH}$), confirmant leur présence en surface des nanoparticules (groupements $-\text{OH}$ ou eau adsorbée).

Cette bande est beaucoup plus faible voire inexistante pour l'échantillon à 46/1. Deux bandes à 3330 et 3258 cm^{-1} sont par contre détectées. Nous les avons logiquement attribuées aux elongations de groupements amines primaires ($-\text{NH}_2$). En effet, leur présence, non détectée pour des ratios inférieurs, apparaît à concentration plus élevée. Les pics situés à 2925 et 2850 cm^{-1} pour l'ensemble des échantillons, correspondent aux elongations des C-H provenant, ainsi que nous l'avons remarqué dans le cas typique, des tensioactifs, en l'occurrence l'oleylamine. Le pic de faible intensité observé à 2650 cm^{-1} correspond probablement à une elongation C-H. Les pics compris entre 1580 et 1590 sont attribués aux déformations de l'amine primaire (δ_{NH}). Les bandes centrées entre 1400 et 1415 cm^{-1} présentes pour les échantillons 6/1 à 23/1 peuvent être attribuées, soit aux déformations C-H, soit à la présence de groupements carboxylates ($-\text{COO}^-$) provenant de la décomposition du précurseur. Enfin, pour le ratio le plus élevé (46/1), les pics à 1560 et 1520 peuvent correspondre au groupement nitro ($-\text{NO}_2$) laissant supposer qu'une oxydation partielle de l'amine s'est réalisée durant la synthèse. Ceci est sans doute visible en raison de la concentration initiale importante en tensioactif.

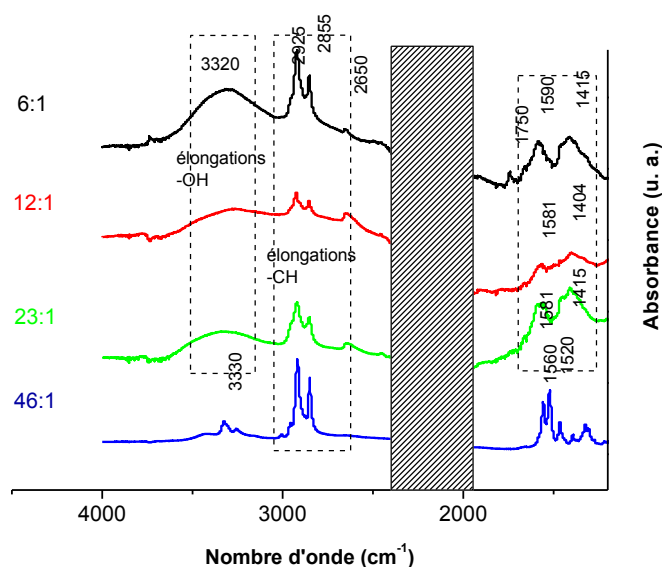


Figure 4.17 Spectres FTIR-ATR suivant plusieurs ratios de tensioactifs.

Cette analyse nous permet donc de conclure que la surface des nanoparticules obtenues est bien fonctionnalisée par l'oleylamine mais présente néanmoins

quelques impuretés liées aux décompositions du précurseur (cétones ou groupements carboxylates) ou du tensioactif, pour une forte concentration de ce dernier (groupement -NO_2).

Intéressons nous à présent à l'effet du ratio de tensioactif sur la photoluminescence de ces nanocristaux. L'évolution de l'émission en fonction de la concentration en tensioactif est observable sur la *Figure 4.18*.

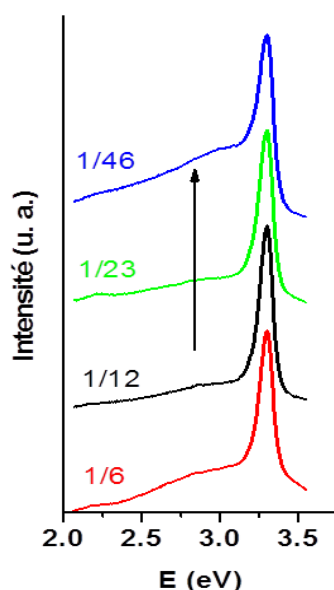


Figure 4.18 Spectres d'émission pour une longueur d'onde d'excitation à 320 nm selon les différents ratios de tensioactifs.

Rappelons qu'il s'agit dans ce cas de l'oleylamine. On remarque la présence plus intense de la bande de l'exciton située à 3,30 eV, ne variant pas de position en fonction de la concentration en tensioactif. On observe cependant la présence d'un épaulement centré à 3,00 eV attribué à la présence de l'oleylamine. Son intensité augmente sensiblement, comme attendu, avec la concentration en tensioactif. Il a, en effet, été montré que la présence de tensioactif de type amine pouvait conduire à une luminescence bleu-verte [27]. Par ailleurs, l'émission de l'amine pure est relativement intense et s'observe également aux environs de 3,00 eV. Enfin, on peut néanmoins détecter à 2,1 eV, dans le rouge, une bande d'émission de faible intensité confirmant une légère présence de défauts au sein du matériau.

D'après les analyses effectuées, il ne semblerait pas y avoir de forte influence du paramètre $R_{\text{tens.}}$ sur les caractéristiques des cœurs inorganiques des nanoparticules obtenues (taille, distribution en taille et morphologie). Ceci semble corroborer l'hypothèse d'une première étape constituant la formation des nanoparticules au centre du tube, puis, d'une seconde étape de fonctionnalisation des nanoparticules par l'oleylamine ou tout autre tensioactif pouvant être utilisé. Le fait que la fonctionnalisation n'intervienne qu'en second lieu après la formation des nanoparticules, rend négligeable l'action des tensioactifs sur les mécanismes de germination-croissance, et donc sur le contrôle de la morphologie et de la taille. *A contrario*, l'étude de l'état de surface des nanoparticules montre une fonctionnalisation par l'oleylamine avec cependant, la présence de quelques impuretés provenant soit de la décomposition du précurseur (groupements carboxylates), soit de réactions secondaires avec le tensioactif induisant la présence de groupements nitro ($-\text{NO}_2$) pour de fortes concentrations d'oleylamine. Cependant, ces dernières impuretés ne semblent pas, dans ce cas, influencer les propriétés de luminescence. En revanche, la présence d'amine en surface induit la présence d'une large bande, sur le spectre d'émission, centrée à 3,00 eV en plus de la bande correspondant à la recombinaison de l'exciton (3,30 eV). La présence d'une bande dite de « défaut » vers 500-600 nm (2,1 eV) reste très faible, voire inexistante.

4.2.2. Influence du ratio oxydant / nombre d'atome de zinc ($R_{\text{ox.}}$)

Intéressons nous à présent à l'effet de la proportion d'oxydant dans le système. Le peroxyde d'hydrogène est utilisé de manière à accélérer la réaction de transformation du $\text{Zn}(\text{acac})_2, \text{H}_2\text{O}$. De plus, la solution additionnée correspond à une solution aqueuse à 35% en masse de peroxyde d'hydrogène, ce qui implique la présence d'eau dans le système. Cette proportion varie de 1,6% molaire à 3,1% et 7,8% molaire dans la solution d'éthanol, selon les ratios $R_{\text{ox.}}$ à 2/1, 4/1 et 10/1. Cette proportion peut modifier légèrement les coordonnées critiques du milieu, qui, selon les conditions choisies, restent néanmoins en conditions supercritiques (coordonnées critiques des mélanges respectivement à 1,6%, 3,1% et 7,8% : 173°C, 16,6 MPa ; 213°C, 16,9 MPa et 250°C, 17,7 MPa). Notons que l'ajout uniquement d'eau à la place de la solution d'oxydant au sein du système conduit à la formation

de bouchons, confirmant le rôle du peroxyde d'hydrogène. Dans le cadre de l'analyse de ce système, les conditions ont été fixées pour $R_{\text{tens.}}$ de 6/1 d'oleylamine ; ce ratio s'est avéré suffisant pour disperser les nanoparticules formées, comme le montrent les images de microscopie électronique à transmission (MET) (*Figure 4.19*).

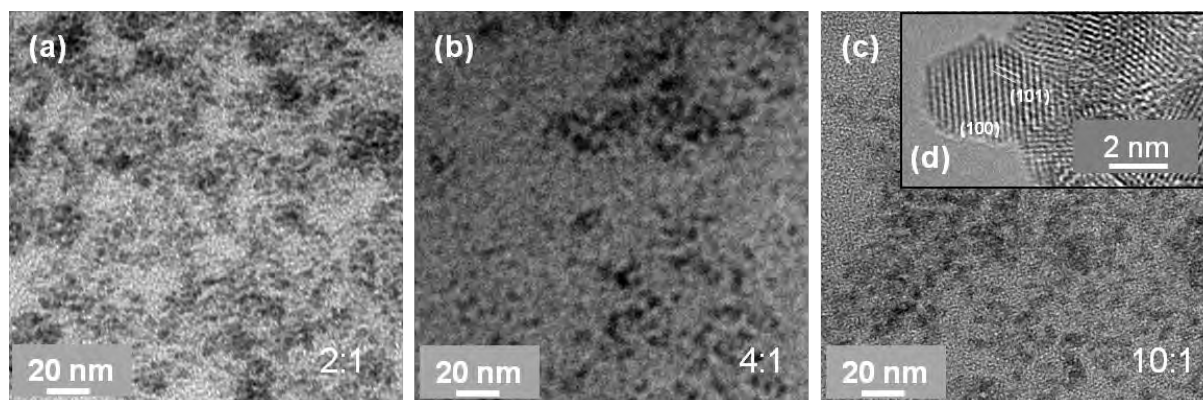


Figure 4.19 Clichés MET des nanoparticules obtenues pour des ratios $R_{\text{ox.}}$ de 2/1 (a) 4/1 (b) et 10/1 (c) cliché METHR pour un ratio de 10/1 (d).

L'analyse des produits par spectrométrie infrarouge, dont les courbes sont représentées sur la *Figure 4.20*, montre, de même que précédemment, la présence de groupements hydroxyles (-OH) en surface. Les elongations C-H provenant des tensioactifs sont également détectées à 2925 et 2850 cm^{-1} , pour l'ensemble des ratios de peroxyde d'hydrogène. La différence est notable au niveau des bandes situées entre 1400 et 1600 cm^{-1} . A faible ratio (2/1), la bande située à 1590 cm^{-1} correspond à la déformation N-H de l'amine. Pour les ratios plus élevés (4/1) et de manière plus prononcée à 10/1, on observe la présence de bandes à 1577, 1523 et 1393 cm^{-1} notamment, pouvant correspondre aux groupements nitro (-NO₂) ou nitroso (-N=O). Ceci rend compte de l'oxydation partielle que peut subir le tensioactif pour des concentrations plus élevées en peroxyde d'hydrogène.

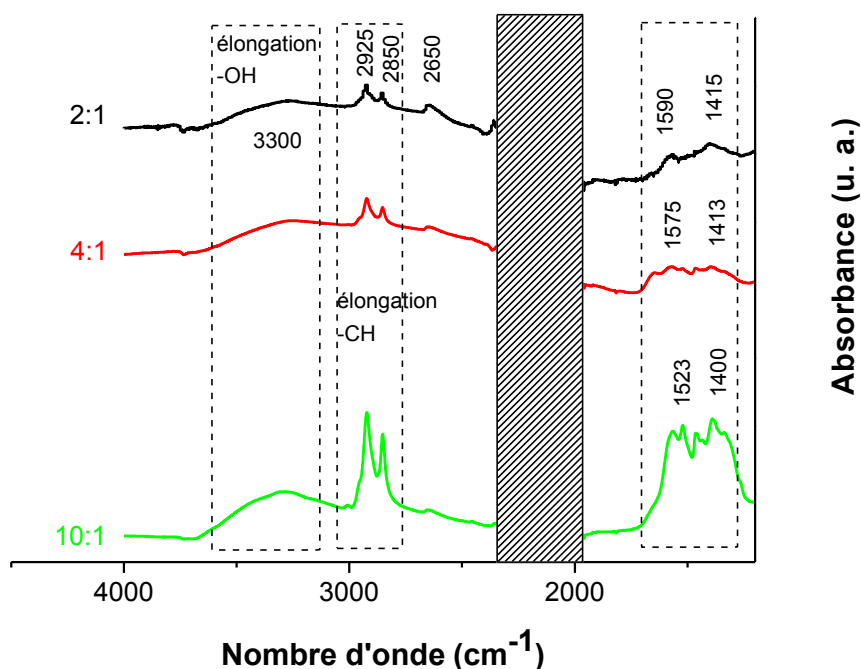


Figure 4.20 Spectres FTIR-ATR en fonction de R_{ox} .

En ce qui concerne l'émission de fluorescence (Figure 4.21), on remarque que la présence de la bande excitonique à 3,30 eV ne change pas de position suivant ce ratio. On note cependant l'apparition et l'augmentation d'intensité avec la concentration en oxydant de bandes situées à 2,96 ; 2,85 et 2,67 eV. Ces bandes ne peuvent pas être directement attribuées à la fluorescence de l'oleylamine pure. Le changement de longueur d'onde d'excitation ne change pas leur position ; il ne s'agit donc pas d'un effet Raman. Plusieurs hypothèses sont possibles, en particulier la formation d'espèces organiques résultant de la réaction entre l'oleylamine et le peroxyde d'hydrogène comme discuté au regard des spectres infrarouges. Ces molécules (nitramine, nitrosamine,...) pourraient conduire aux luminescences observées.

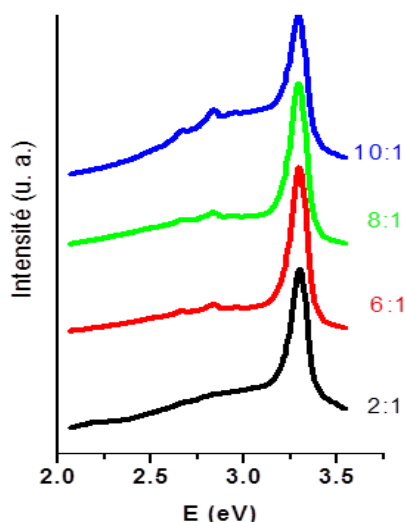


Figure 4.21 Spectres d'émission pour une longueur d'onde d'excitation à 320 nm selon les différents ratios de peroxyde d'hydrogène.

L'espèce oxydante semble ainsi n'avoir que peu d'impact sur les caractéristiques du cœur inorganique des nanoparticules de ZnO (tailles, morphologies). Cependant, son effet est visible en ce qui concerne de possibles réactions parasites avec les tensioactifs. L'apparition de molécules dérivant de l'oxydation de l'oleylamine induit la présence, bien que faible, de nouvelles émissions de photoluminescence. Afin d'éviter ce type de formation, nous avons maintenu $R_{ox.}$ à 2/1 pour l'ensemble de nos synthèses. Intéressons nous à présent à l'influence de la nature du tensioactif. Le choix de ce dernier influe, en général, sur la morphologie des nanoparticules en système batch, qu'en est-il dans le cas présent?

4.2.3. Influence de la nature du tensioactif

Dans le cadre de cette étude, trois tensioactifs communément utilisés dans le cadre de synthèses de nanoparticules, ont été sélectionnés. Il s'agit de l'oleylamine (OL) présentée précédemment, de l'acide oléique (AO) et de la trioctylphosphine (TOP). Les valeurs de $R_{tens.}$ et $R_{ox.}$ ont été fixées à 6/1 et 2/1, respectivement, à la suite des discussions précédentes.

D'un point de vue morphologique, les clichés MET et METHR (Figure 4.22) montrent des particules de formes isotropes. La nature du tensioactif ne semble donc pas

avoir d'effet sur les morphologies des nanocristaux. Les tailles, répertoriées dans *Tableau 4.4*, sont plus importantes dans le cas de l'acide oléique mais restent néanmoins très proches. Ceci confirme la séparation des phénomènes de germination-croissance des nanoparticules et de leur fonctionnalisation par les différents tensioactifs.

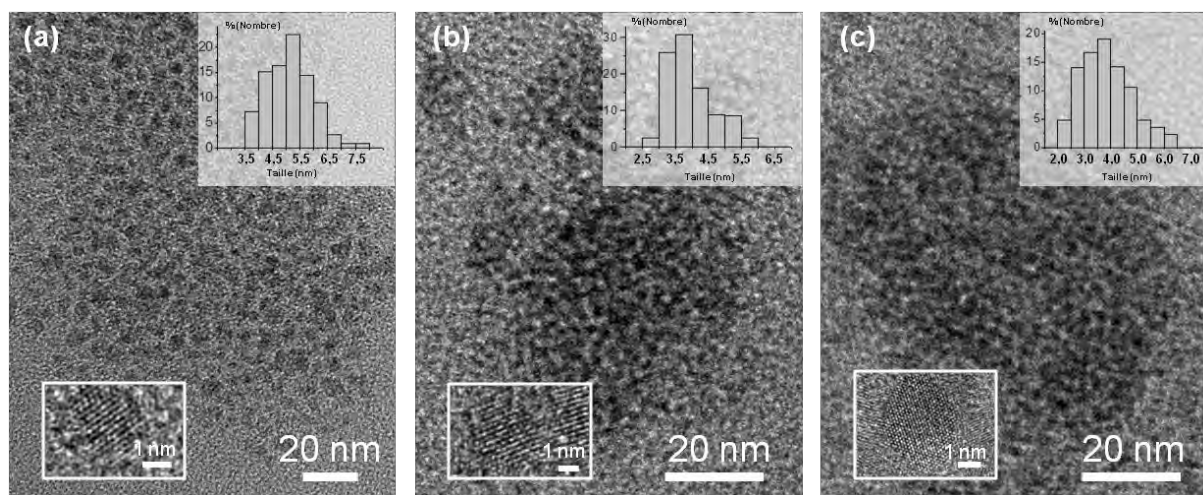


Figure 4.22 Micrographies MET et METHR des nanoparticules obtenues selon différents tensioactifs : acide oléique (a), oleylamine (b) et trioctylphosphine (c).

Tableau 4.4 Tailles moyennes des nanoparticules obtenues pour les différents tensioactifs utilisés.

échantillon	Taille moyenne (nm)
ZnO/acide oléique	5,0 ± 0,8
ZnO/oleylamine	4,0 ± 0,7
ZnO/trioctylphosphine	3,9 ± 0,9

Comme précédemment, la détermination de la structure des nanoparticules a été réalisée par diffraction électronique (*Figure 4.23*) et spectrométrie micro-Raman. Les cercles concentriques des diffractogrammes électroniques confirment la structure Würtzite dans le cas de l'utilisation de l'AO et de la TOP. On observe, pour les spectres Raman, la présence du pic correspondant au mode E_2 , excepté pour l'acide oléique. Cette observation n'est pas expliquée pour le moment bien que la diffraction électronique confirme la structure Würtzite. Deux autres bandes sont détectées dans

chacun des cas. La première centrée à 414 cm^{-1} peut être attribuée, comme nous l'avons mentionné précédemment, au mode $E_1(\text{LO})$. La seconde, à 480 cm^{-1} est due à un processus multiphonons et suppose la présence de groupements hydroxyles.

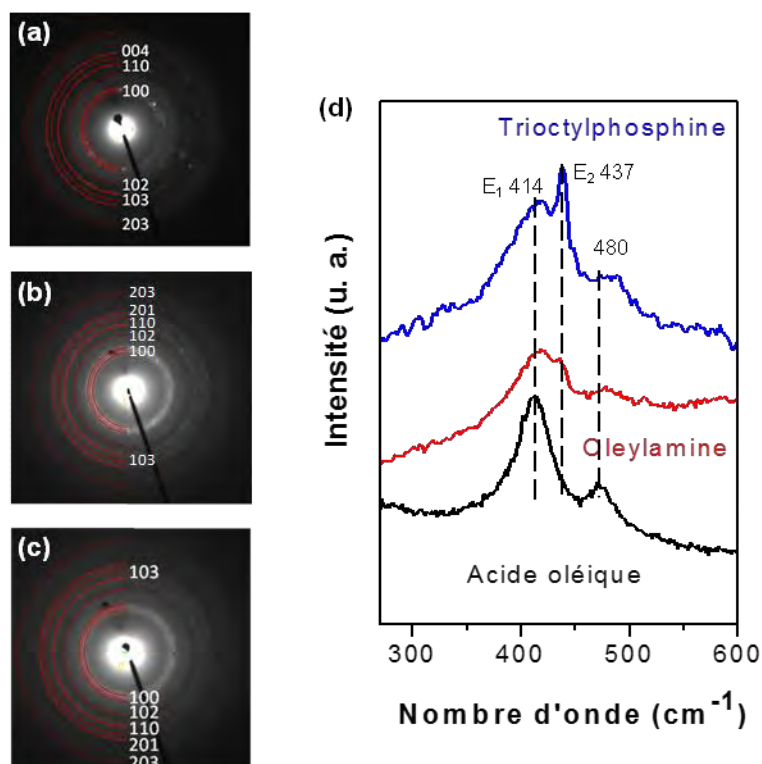


Figure 4.23 Clichés de diffraction électronique des nanoparticules obtenues avec l'acide oléique (ZnO-AO) (a), la trioctylphosphine (ZnO-TOP) (b) et l'oleylamine (c) ; spectres micro-Raman selon la nature des tensioactifs (d).

Intéressons nous à présent à l'état de la surface des nanoparticules. Les courbes de spectrométrie infrarouge (Figure 4.24) indiquent la présence de groupements $-\text{OH}$ à 3300 cm^{-1} ainsi que les elongations des groupements méthyles $-\text{CH}_3$ des tensioactifs, centrés à 2900 cm^{-1} pour chacun d'entre eux. La bande à 1590 cm^{-1} peut être associée à l'amine dans le cas de l'utilisation de l'oleylamine. Ce n'est pas le cas pour les autres tensioactifs. Dans ce cas, les bandes à 1580 et 1590 cm^{-1} et celles à 1412 cm^{-1} peuvent correspondre à la présence de groupements carboxylates ($-\text{COO}^-$) provenant de la décomposition du précurseur.

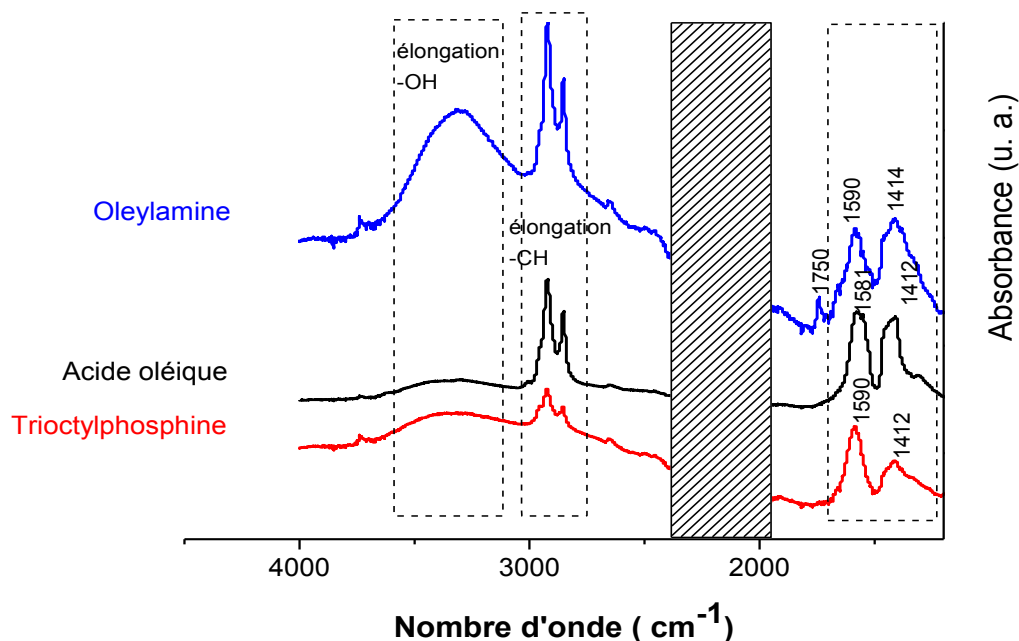


Figure 4.24 Spectres FTIR-ATR en fonction de la nature des tensioactifs.

Outre la spectrométrie infrarouge, la spectrométrie de photoélectrons X nous permet d'accéder à l'environnement et aux liaisons des éléments en surface des nanoparticules. Les mesures et traitements ont été réalisés par Christine Labrugère (ingénieur de recherche - CECAMA). On dénote ainsi dans le cas de l'utilisation de la TOP, la présence d'une impureté de Si, présente à l'origine dans la solution de trioctylphosphine. Cette impureté est éliminée après un rapide décapage (Ar^+) (Figure 4.25). Cette impureté n'affecte que le pic correspondant à l'oxygène 1s. Ce dernier peut être désommé en trois contributions (Figure 4.26). La première est positionnée à 530,4 eV et attribuée aux liaisons Zn-O, caractéristiques de l'oxyde de zinc massif de type Würtzite. La bande à 531,6 eV correspond, en général, aux zones sous oxydées [62], attribuable à la présence de lacunes en oxygène ou une liaison directe du phosphore avec le zinc (Zn-P-C) ce qui est peu probable. Enfin, la bande à 532,9 eV est affectée aux espèces chimisorbées, tels que des groupements hydroxyles, carbonates ou H_2O [62]. Le pic du phosphore (2p) peut également être désommé en deux contributions, l'une pouvant être assignée au phosphore dans un environnement pauvre en oxygène ($E = 133$ eV) [63], ceci laissant supposer de

possibles liaisons (P-O) entre la trioctylphosphine et l'oxyde de zinc. Quant au pic correspondant au carbone 1s, la plupart des liaisons correspondent aux liaisons C-C contenues dans les chaînes carbonées des tensioactifs. Les pics observés se situent à plus basses énergies vis à vis de ceux habituellement observés pour l'oxyde de zinc dans la littérature. Ceci peut être expliqué de par la présence de composés carbonés autour des nanoparticules, engendrant la formation d'un matériau légèrement isolant.

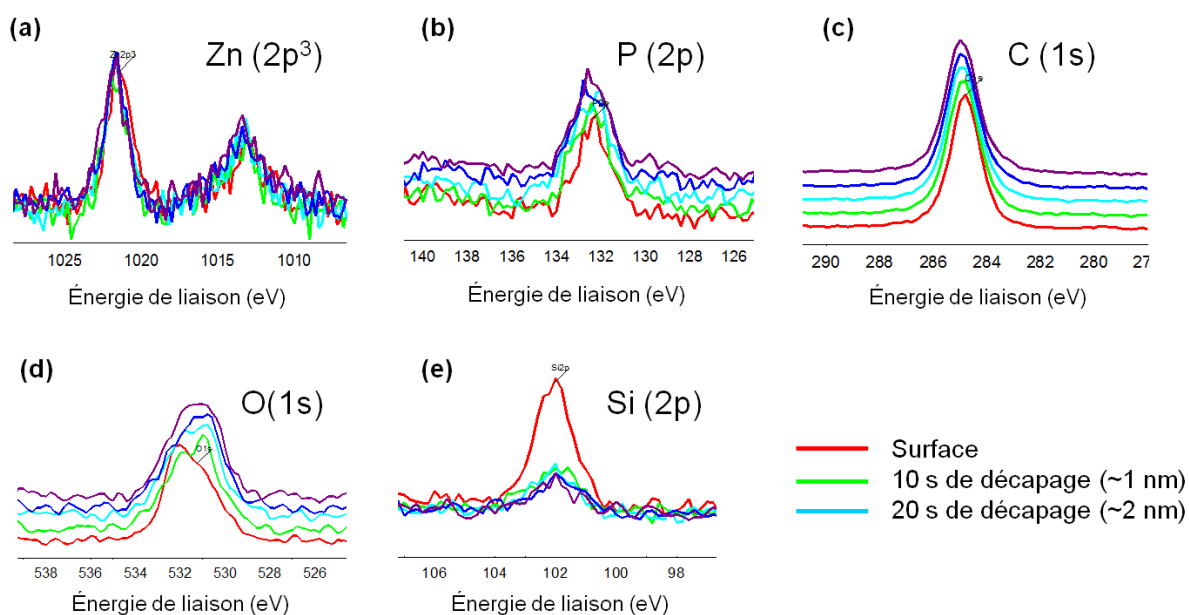


Figure 4.25 Spectres XPS après décapages, pour les nanoparticules de ZnO obtenues avec la trioctylphosphine en tant que tensioactif : Zn (2p_{3/2}) (a), P (2p) (b), C (1s) (c), O (1s) (d), Si (2p) (e).

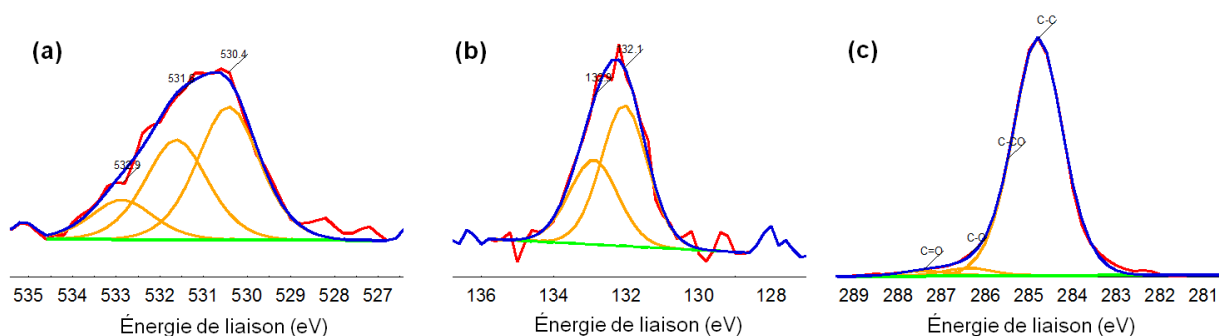


Figure 4.26 Spectres XPS et désommes pour l'échantillon obtenu avec la trioctylphosphine, de l'oxygène (1s) (a), du phosphore (2p) (b) et du carbone (1s) (c).

En ce qui concerne l'utilisation de l'oleylamine et de l'acide oléique, les contributions observées au niveau des pics correspondant à l'oxygène 1s sont identiques à l'analyse réalisée pour l'échantillon précédent. Les pics du carbone 1s (*Figure 4.27*) montrent la présence de plusieurs contributions tels que des groupements acides carboxyliques et cétones correspondant aux ligands ou aux sous-produits de décomposition tels que des groupements acétylacétonates. Dans le cas de l'oleylamine, l'azote n'est pas détecté. La limite de détection de la technique est atteinte. Les pics parasites aux basses énergies correspondent aux pollutions dues au support (indium) du fait de la faible quantité de produit analysé.

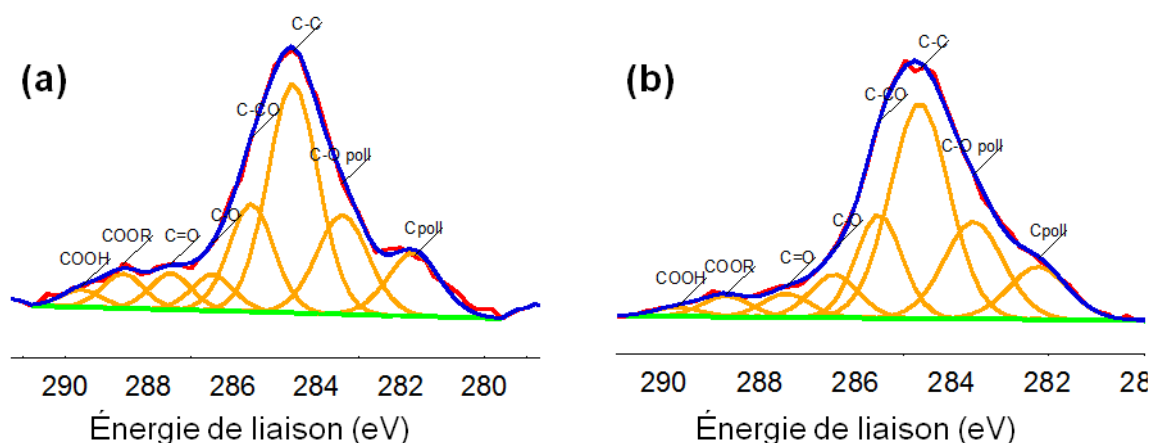


Figure 4.27 Spectres XPS du carbone 1s dans le cas de l'utilisation de l'acide oléique (a) et de l'oleylamine (b).

Concernant les propriétés de photoluminescence des matériaux obtenus, le changement de tensioactif montre une plus grande variation au niveau des spectres d'émission. En effet, on peut observer sur la *Figure 4.28 (a)*, une nette différence entre les spectres de l'échantillon obtenus(avec la trioctylphosphine et l'acide oléique vis-à-vis de celui obtenu avec l'oleylamine.

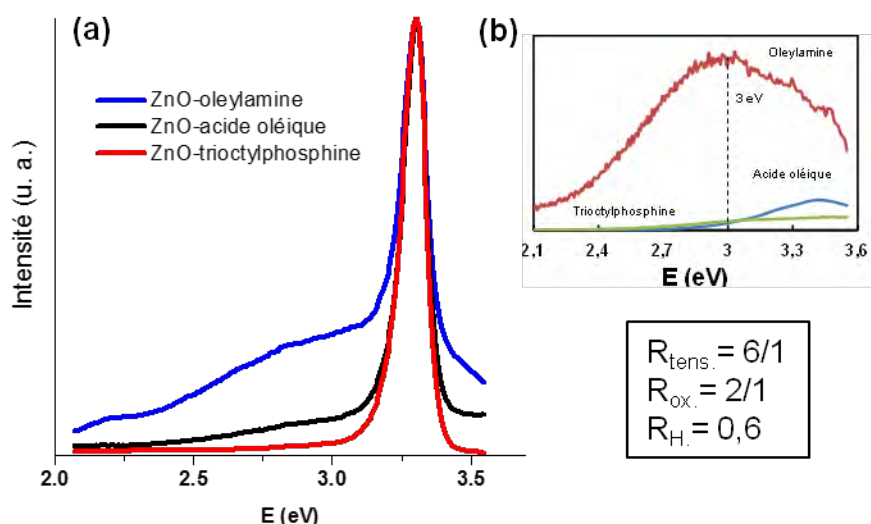


Figure 4.28 Spectres d'émission pour une longueur d'onde d'excitation à 320 nm des NPS de ZnO selon la nature des tensioactifs (a) et émission des différents tensioactifs (b).

Dans le cas de l'utilisation de la TOP, le spectre ne présente que la bande de l'exciton à 3,30 eV. Pour l'acide oléique, une légère luminescence centrée à 2,8-3,0 eV est observée tandis que dans le cas de l'oleylamine, comme cela a été remarqué précédemment, une bande assez intense à 3,0 eV apparaît. Ceci peut être relié à la luminescence des tensioactifs eux-mêmes. En effet, alors que la TOP et l'AO ne présentent qu'une faible luminescence, l'oleylamine fluoresce intensément vers 3,0 eV sous une longueur d'onde d'excitation fixée à 320 nm (Figure 4.28 (b)). On peut supposer un transfert de charge de l'amine avec l'oxyde de zinc.

Les propriétés liées à la surface des nanoparticules sont donc plus dépendantes de la nature du tensioactif utilisé. Notons ainsi les variations concernant les propriétés de photoluminescence où l'oleylamine montre une forte contribution en émission centrée à 3,00 eV, contrairement aux deux autres tensioactifs.

Intéressons nous à présent au dernier paramètre en s'attachant à faire varier les vitesses des flux.

4.2.4. Influence du rapport des vitesses des fluides en tubes interne et externe (R_H)

Nous avons jusqu'à présent conservé le même ratio R_H de la vitesse du flux interne sur la vitesse du flux externe fixé à 0,6 de manière à focaliser le flux interne au centre du tube et à éviter ainsi la formation de bouchons. L'idée de cette partie est d'étudier l'effet de ce rapport sur les propriétés des nanoparticules ainsi formées. D'après les conclusions des précédentes études, nous avons fixé $R_{\text{tens.}}$ et $R_{\text{ox.}}$ à 6/1 et 2/1, respectivement, l'oleylamine étant choisie en tant que tensioactif de référence. Nous avons étudié les effets pour des ratios « hydrodynamiques » de 2,4 et 1. Dans le premier cas, le flux interne n'est plus confiné au centre du tube mais, au contraire devrait s'évaser vers les parois comme indiqué sur la *Figure 4.29 (b)*. Pour des vitesses équivalentes, le comportement est intermédiaire.

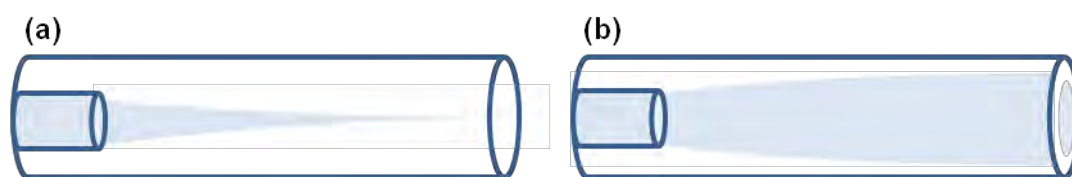


Figure 4.29 Schéma représentant les régimes de flux considérés : $R_H < 1$ flux interne confiné (a) et $R_H > 1$ flux interne non confiné (b).

Comme le montrent les micrographies MET (Figure 4.30) pour les ratios R_H allant de 1 à 2,4, les nanoparticules conservent des tailles de 4 nm (respectivement, $3,8 \pm 0,6$ nm et $4,1 \pm 0,8$ nm). Cependant, lorsque le flux interne n'est plus confiné, on observe une formation plus importante d'agrégats avec une augmentation de R_H . Ceci peut être le résultat du temps, plus long, nécessaire au tensioactif pour accéder à la surface des nanoparticules de ZnO. Ceci permet aux nanoparticules de ZnO de s'agréger avant leur fonctionnalisation.

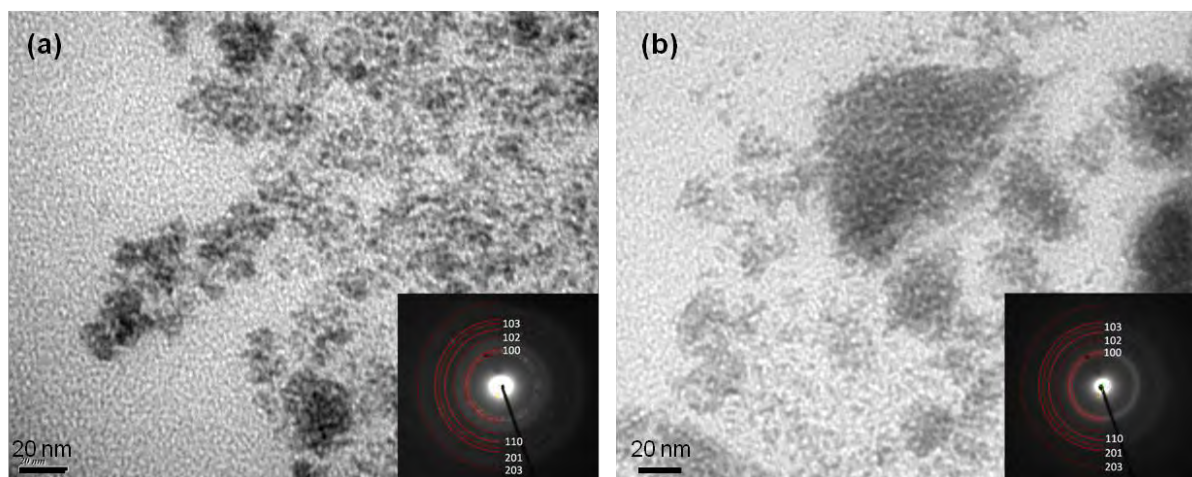


Figure 4.30 Micrographies MET des nanoparticules obtenues selon les différents ratios « hydrodynamiques » : $R_H = 1$ (a) et $R_H = 2,4$ (b) et leur cliché de diffraction électronique associé.

La structure Würtzite a également été confirmée à l'aide de la diffraction électronique et de la spectrométrie Raman.

Les spectres FTIR-ATR (Figure 4.31) montrent une évolution des bandes situées à $1390\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$ et $1574\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$. On remarque, en effet, une intensification de la bande centrée à 1400 cm^{-1} associée aux déformations des liaisons C-H par rapport à la bande attribuée aux déformations de l'amine ($1580\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$). Notons que ces deux bandes (1400 et 1580 cm^{-1}) peuvent également être attribuées aux elongations symétrique et asymétrique des groupements carboxylates. De plus, la présence de la fonction ester disparaît pour des ratios supérieurs ou égaux à 1. Ceci confirme une fonctionnalisation moindre et moins uniforme des nanoparticules par l'oleylamine pour les ratios les plus élevés. Les autres zones du spectre sont communes aux études précédentes. Une large bande à 3300 cm^{-1} correspond à la présence d'eau adsorbée ou simplement de groupements hydroxyles et les pics à 2925 et 2850 cm^{-1} sont les elongations C-H des tensioactifs.

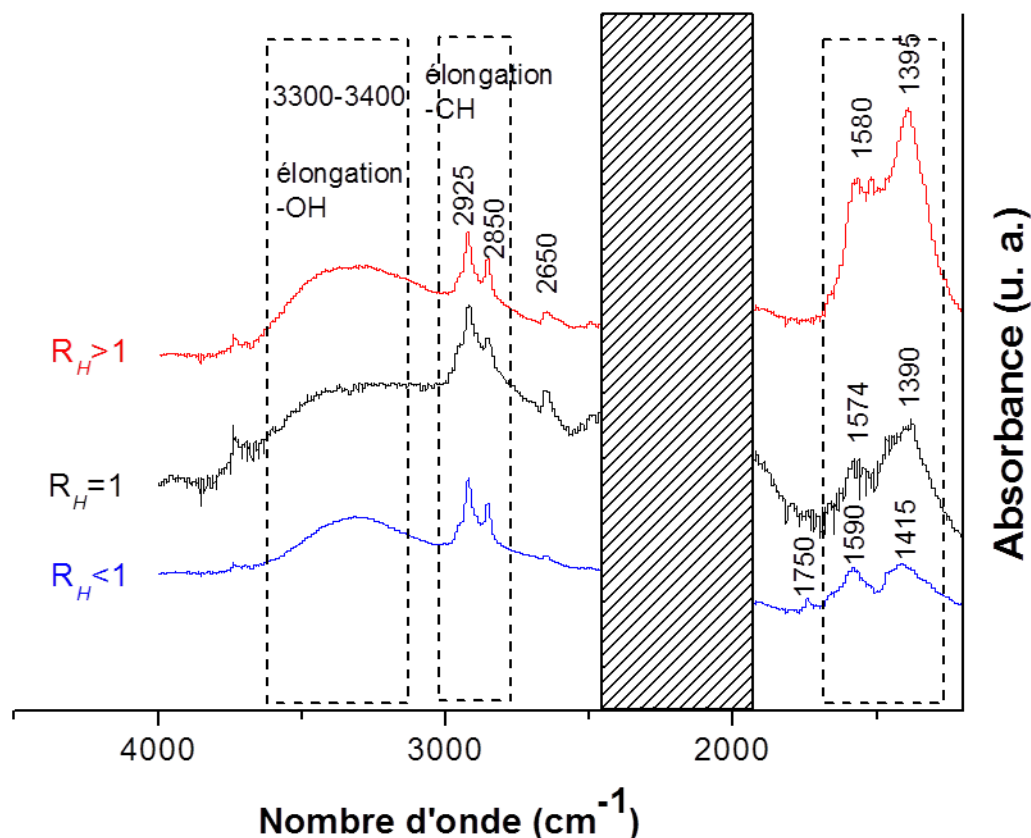


Figure 4.31 Spectres FTIR-ATR selon les ratios « hydrodynamiques ».

On peut finalement observer l'effet du changement des vitesses des flux sur la luminescence (Figure 4.32). L'augmentation de la vitesse du flux interne a tendance à faire disparaître la contribution de l'émission due à la présence de l'oleylamine. Ceci confirme la conclusion considérant une plus grande difficulté des molécules de tensioactif à atteindre les nanoparticules avant agglomération lorsque le flux interne devient plus important. La fonctionnalisation étant plus difficile, la plus grande partie des molécules d'oleylamine ne peuvent se lier à la surface disponible (qui diminue du fait de l'agglomération) et sont éliminées lors du nettoyage.

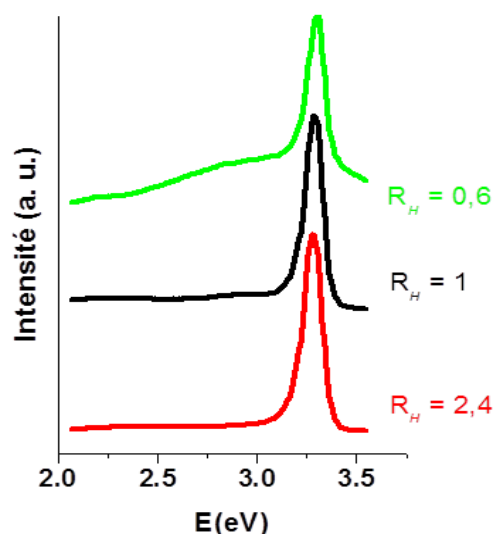


Figure 4.32 Spectres d'émission pour une longueur d'onde d'excitation à 320 nm selon les différents rapports des vitesses des flux interne et externe.

R_H influe donc particulièrement sur la formation d'agrégats, plus importante pour des ratios élevés. Ceci est dû à une stabilisation moindre de la part des tensioactifs, ces derniers ayant plus de difficultés à atteindre les nanoparticules formées. La taille des nanoparticules ne semble toutefois pas affectée. Cet effet est également visible sur les propriétés de luminescence où la contribution de l'oleylamine disparaît à ratio élevé.

Nous avons montré dans cette partie l'effet de plusieurs paramètres opératoires sur les caractéristiques des nanoparticules obtenues. L'effet de la proportion de tensioactif au sein du système ainsi que le changement de la nature du tensioactif nous a permis de confirmer l'hypothèse de la séparation des étapes de germination / croissance et de fonctionnalisation des nanoparticules. L'oxydant ajouté au système ne semble pas influencer sur les tailles ou sur la morphologie des produits finaux. En revanche, les propriétés de surface varient en fonction des trois paramètres précédents, ce qui est particulièrement visible au niveau des propriétés de luminescence du matériau. L'utilisation de l'oleylamine ajoute par exemple une

contribution au niveau du spectre d'émission, non observée pour les deux autres tensioactifs étudiés. En ce qui concerne l'impact du changement des vitesses des flux, l'augmentation de la vitesse du flux interne conduit généralement à la formation de bouchons, influence principalement l'organisation des nanoparticules et perturbe leur fonctionnalisation. L'ensemble de ces travaux a fait l'objet d'une publication dans *Angewandte Chemie International Edition* (Annexe 3) [64].

Notons que la photoluminescence des nanoparticules de ZnO, d'une taille comparable à celles obtenues par microfluidique supercritique, est généralement principalement liée aux défauts du matériau (2 eV), et la recombinaison directe de l'exciton est peu visible. Au contraire, dans notre cas, on remarque une quasi absence de la bande liée aux défauts tandis que la recombinaison de l'exciton est prépondérante. Ceci est comparable aux spectres de photoluminescence obtenus, en général, pour des matériaux bien cristallisés et de tailles nettement supérieures (quelques micromètres). Cette luminescence est, en outre, corrélée à la présence d'espèces chimiques en surface, principalement des tensioactifs. Ceci laisse entendre une réactivité de surface des nanoparticules. Nous avons ainsi étudié plus précisément le comportement de la surface des nanocristaux de ZnO obtenus en microfluidique supercritique grâce à l'évaluation de leur stabilité d'émission de photoluminescence, au niveau de la bande excitonique, dans le temps. Nous décrivons cette étude dans la partie suivante.

5. Stabilité de l'émission dans le temps et sous différentes atmosphères

Afin de mieux comprendre le comportement et la réactivité de surface des nanoparticules de ZnO synthétisées en microfluidique supercritique, nous avons mené quelques expériences sur la stabilité de son émission de photoluminescence. Il est à noter que l'émission majoritaire dans le cas de ces nanoparticules est de type recombinaison directe de l'exciton à 375 nm pour une longueur d'onde d'excitation fixée à 320 nm. La stabilité de cette émission dans le temps n'est généralement pas observée dans la littérature pour des raisons de faible intensité en comparaison avec la bande dite de « défauts ». Au contraire, notre matériau permet cette étude. L'observation de la stabilité de l'émission dans le temps correspond au suivi de l'évolution de l'intensité d'émission du produit pour une longueur d'onde d'émission, fixée à 375 nm dans le cas présent, ce dernier étant excité continûment à 320 nm.

Nous avons choisi d'observer le comportement sous air de l'ensemble des échantillons élaborés et présentés précédemment. Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement de l'échantillon fonctionnalisé avec la trioctylphosphine, présentant la plus forte intensité d'émission, sous différentes atmosphères.

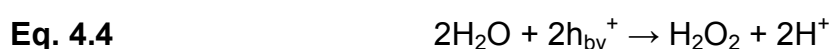
5.1. Stabilité suivant les différents paramètres étudiés

Rappelons que nous avons étudié l'influence de quatre principaux paramètres que sont l'influence des concentrations en oxydant et en tensioactif, la nature du ligand et l'effet du rapport des vitesses de flux interne et externe.

Dans le cas de la concentration en oxydant et de la concentration en tensioactif, aucune tendance ne se dégage. Notons que dans les deux cas, l'oleylamine avait été choisi en tant que tensioactif. Cependant, les stabilités varient comme attendu en fonction de la nature des tensioactifs responsables généralement des effets de surface. On observe également des variations selon les rapports de vitesses des flux interne et externe.

Intéressons nous tout d'abord au cas de l'échantillon fonctionnalisé avec l'oleylamine. On observe une courbe présentant deux parties distinctes, l'une de

croissance rapide, la seconde, plus lente consiste en une diminution de l'intensité de l'émission (environ 1 minute) (*Figure 4.33*). Plusieurs cycles de 10 minutes suivis de pauses de 10 minutes dans l'obscurité ont été réalisés. L'émission augmente et la stabilisation est plus rapide à chaque cycle. L'allure de cette courbe correspond à la dégradation photocatalytique de l'oleylamine. En effet, la première étape consiste en la formation d'une couche de radicaux provenant de H_2O_2 formé à partir de O_2 ou H_2O présent dans l'atmosphère et captant une partie des électrons ou des trous formés lors de l'excitation [65] :



Ainsi la croissance de la courbe représente l'équilibre entre les électrons et/ou les trous captés pour la formation de radicaux et ceux responsables de l'émission à 375 nm.

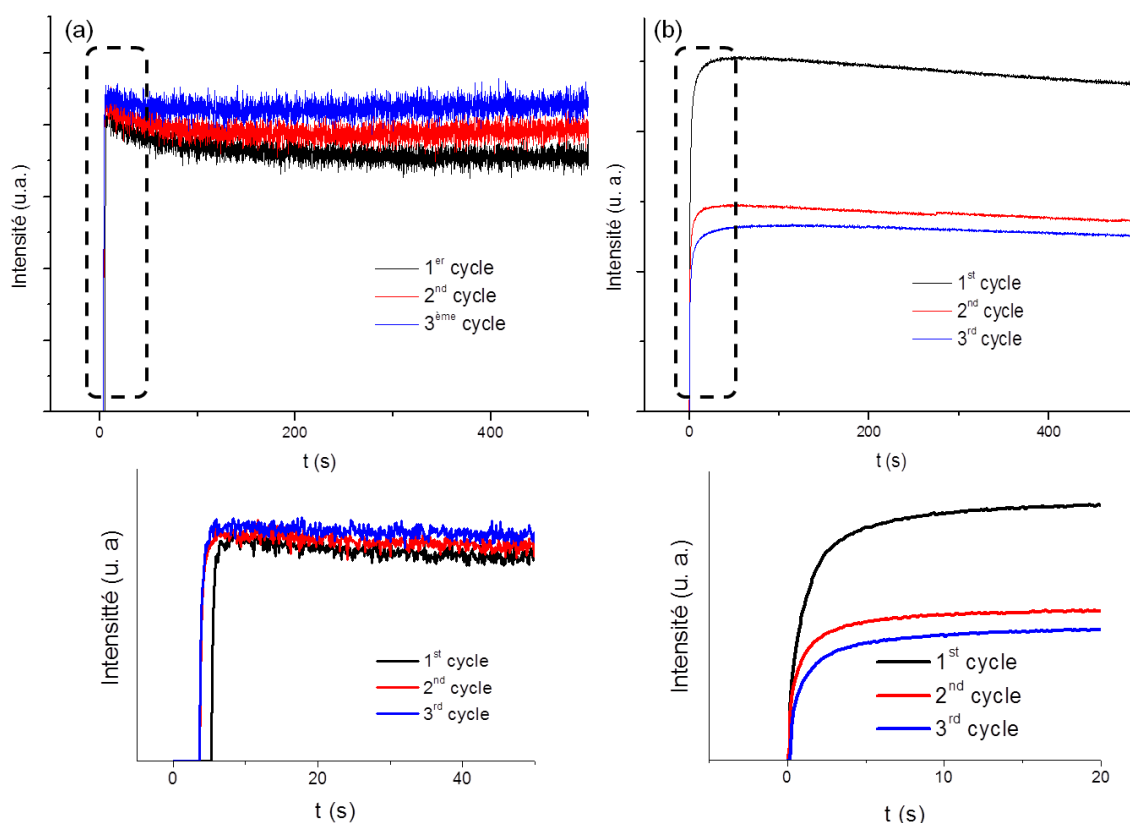


Figure 4.33 Evolution de la stabilité de l'émission à 375 nm dans le temps de l'échantillon ZnO-OL (a) et de l'échantillon ZnO-TOP (b), cycles de 10 minutes suivis de pause de 10 minutes dans l'obscurité.

Ainsi, lorsque l'équilibre est atteint, l'émission devrait se stabiliser. Cependant, une décroissance de l'intensité de l'émission est observée ; ceci suggère la disparition d'une espèce chimique, en l'occurrence l'oleylamine présente en surface des particules. L'oleylamine est dégradée par les radicaux formés en surface en CO_2 , NO_2 et H_2O . Ceci entraîne donc la disparition d'une partie des radicaux. Ils sont aussitôt remplacés par la formation de nouveaux radicaux *via* la diffusion en surface de molécules de O_2 ou H_2O présentes dans l'atmosphère. De nouveaux électrons et/ou trous sont ainsi consommés et ne participent plus à l'émission, d'où une diminution de son intensité jusqu'à la disparition complète de l'oleylamine en surface. Lorsque cette dernière disparaît complètement nous devrions observer une nouvelle augmentation de l'intensité d'émission. Toutefois, ceci n'est pas observé du fait des temps d'étude trop courts.

On observe un comportement différent dans le cas de l'échantillon ZnO-TOP. En effet, la courbe présente une lente augmentation de l'émission (environ une minute) puis une stabilisation avec une légère décroissance. Dans un premier temps, la lente cinétique de croissance de l'émission suppose un processus de piégeage des charges en surface selon un procédé catalytique. Ceci peut être induit par la présence d'espèces en surface venant piéger les électrons ou les trous émis tels que O_2 ou H_2O présents dans l'air ou la présence de groupements hydroxyles en surface des nanoparticules pour former une couche de radicaux. Lorsque la couche de molécules captant ces espèces est saturée, l'émission se stabilise comme dans le cas de l'oleylamine. Cependant, les radicaux ainsi formés ne semblent pas réagir avec la trioctylphosphine, l'intensité d'émission restant stable. Les évolutions d'intensité entre les différents cycles sont également dues à la non relaxation du matériau, le temps d'attente étant trop court.

Le cas de l'échantillon fonctionnalisé avec l'acide oléique est intermédiaire (*Figure 4.34*). Il présente ainsi, pour le premier cycle, une augmentation de l'émission, assez lente, résultant du même mécanisme que précédemment mentionné pour la trioctylphosphine et l'oleylamine. Puis une légère décroissance suivie d'une augmentation de l'intensité intervient. Ceci suggère un comportement identique, dans une moindre mesure à celui de l'oleylamine. L'acide oléique serait

dégradé totalement ou en partie assez rapidement en comparaison au cas de l'oleylamine.

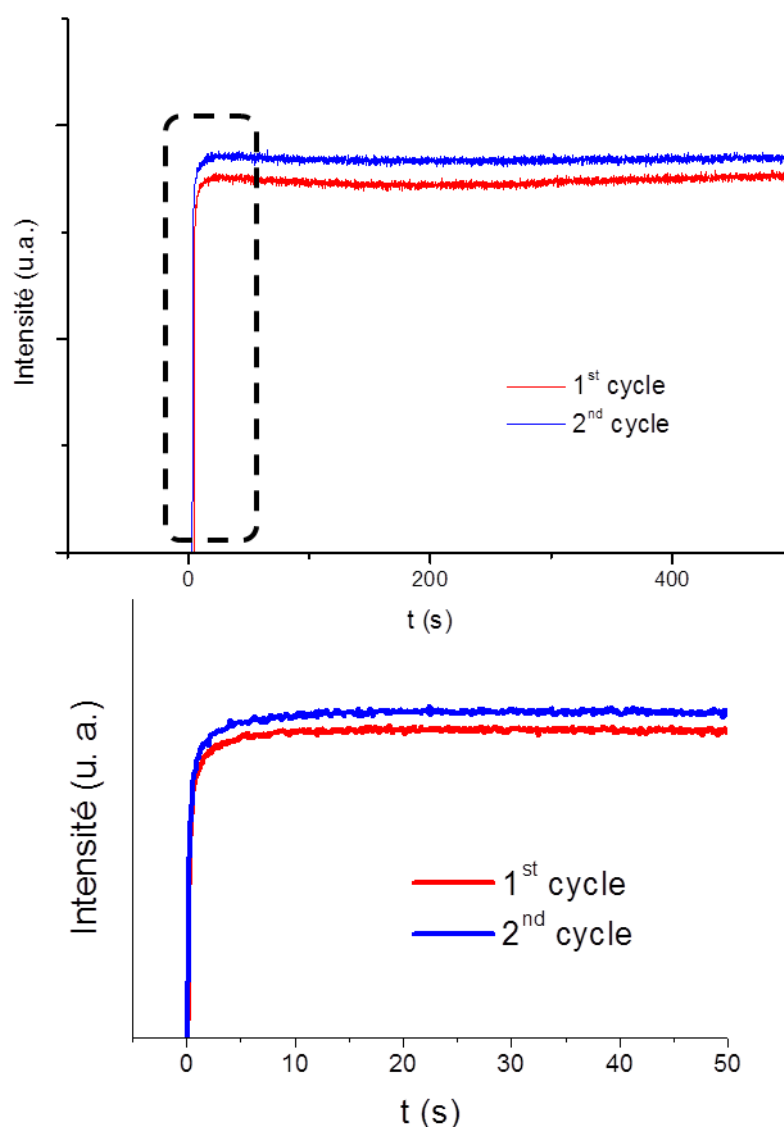


Figure 4.34 Evolution de la stabilité de l'émission à 375 nm dans le temps de l'échantillon ZnO-AO.

Le second paramètre présentant des variations importantes de stabilité de l'émission est le rapport des vitesses du flux interne et externe. Dans ce cas, le tensioactif considéré est l'oleylamine. On remarque une nette variation entre le ratio à 0,6 et les deux autres ratios respectivement à 1 et 2,4 (Figure 4.35). En effet, rappelons que pour une vitesse du flux interne inférieure ou égale à l'externe, l'échantillon semble mieux fonctionnalisé avec l'oleylamine. Ainsi, la dégradation telle

qu'expliquée précédemment est visible. En revanche, pour les ratios plus élevés, les nanoparticules obtenues sont agrégées ce qui suppose donc une faible fonctionnalisation de par un accès difficile des tensioactifs aux particules durant la synthèse. Ainsi, les courbes de stabilité de l'émission dans les deux cas précédents s'apparentent à celles obtenues pour l'échantillon ZnO-TOP. On observe une cinétique lente d'augmentation de l'intensité de l'émission suivie d'une stabilisation de l'intensité d'émission. La cinétique plus lente dans le cas du ratio à 2,4 pourrait être due à la présence de composés organiques piégés dans les agrégats, ceci induisant une dégradation plus lente.

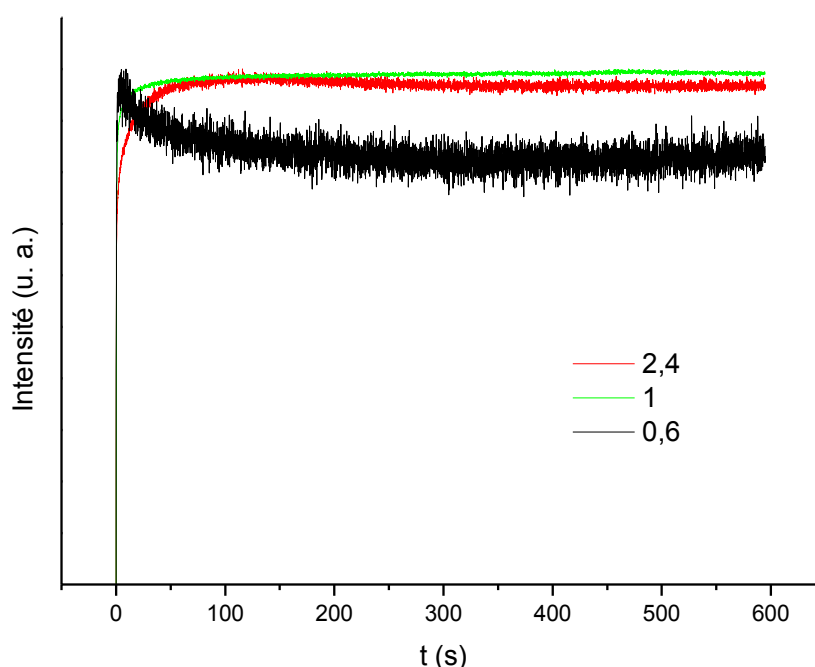


Figure 4.35 Evolution de la stabilité de l'émission à 375 nm dans le temps en fonction des ratio « hydrodynamiques »

5.2. Cas du comportement des nanoparticules de ZnO-TOP sous différents gaz

Observons à présent le comportement de l'échantillon ZnO-TOP sous différentes atmosphères. Nous avons choisi cet échantillon, d'une part, pour son émission plus intense et, d'autre part, car la trioctylphosphine ne semble pas se dégrader sous air comme l'oleylamine. Les analyses se sont portées sur le comportement de

l'échantillon sous argon, en tant que gaz neutre, N_2O , O_2 , éthanol, eau et acétone. L'ensemble de ces composés présente des potentiels standards positionnés au sein du gap de ZnO (*Figure 4.36*), plus ou moins proches des bandes de valence et de conduction. Ceci influe sur leur réactivité avec l'oxyde de zinc lors de son excitation sous UV.

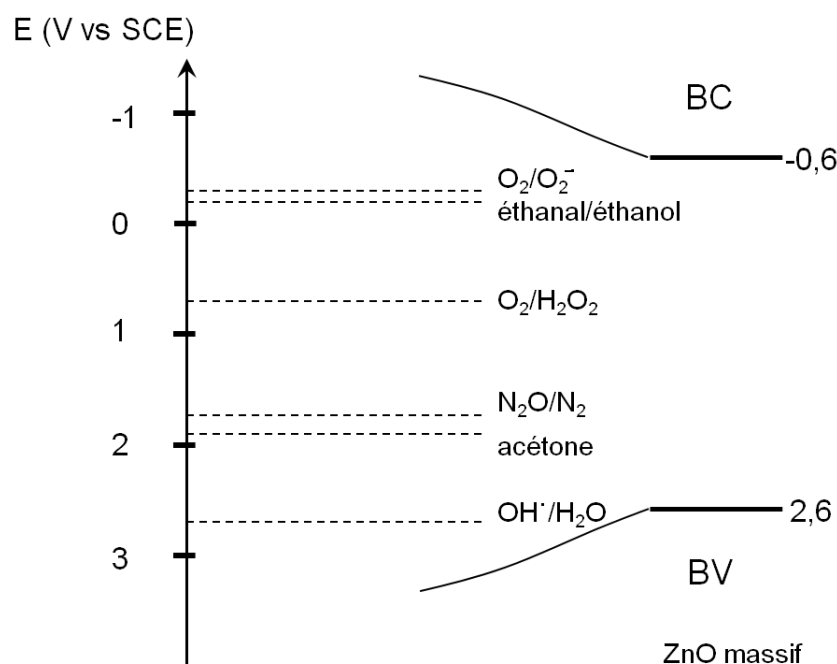


Figure 4.36 Positionnement de différents couples oxydant/réducteur vis-à-vis du gap du ZnO massif.

Ainsi que le montrent les courbes présentées sur la *Figure 4.37*, l'échantillon présente une émission assez stable sous argon, N_2O ou encore acétone. Au contraire, dans les cas de l'eau, de l'éthanol et du dioxygène on remarque une cinétique plus ou moins lente avant d'atteindre la stabilité de l'émission. Les mécanismes conduisant à l'évolution de l'émission dans le temps sont similaires à ceux présentés précédemment et sont de type photocatalytique. Ils dépendent néanmoins des espèces mises en jeu. L'argon est stable et ne réagit donc pas, la stabilité est atteinte rapidement. Dans les autres cas, il s'agit d'observer différents couples oxydant/réducteur susceptibles d'entrer en jeu en fonction du positionnement des bandes de valence et de conduction du ZnO tel que présenté sur la *Figure 4.36*. Il est à noter que dans le cas des nanoparticules, le positionnement de ces bandes est susceptible d'être modifié.

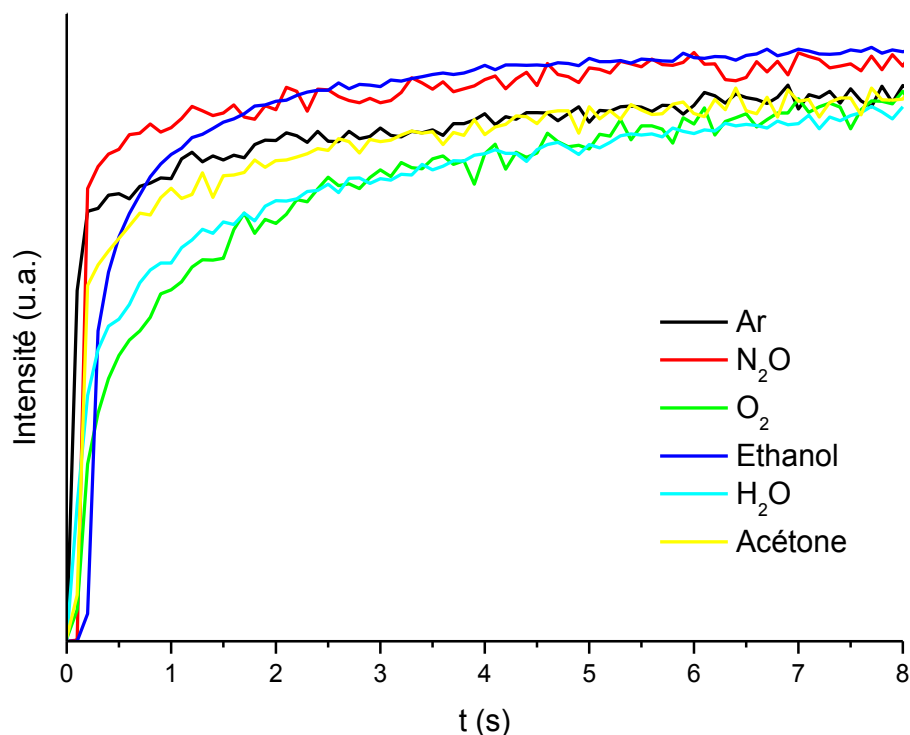


Figure 4.37 Evolution de la stabilité de l'émission à 375 nm dans le temps de l'échantillon ZnO-TOP sous différentes atmosphères.

Ainsi de par leurs potentiels proches de la bande de conduction, le dioxygène et l'éthanol auraient tendance à capter des électrons provenant de l'excitation du matériau pour former des composés intermédiaires de dégradation. L'eau aurait tendance à réagir avec les trous formés lors de l'excitation donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles. Le N₂O et l'acétone, plus éloignés interagissent moins, d'où une stabilisation de l'émission plus rapide.

Les nanocristaux de ZnO obtenus en microfluidique supercritique présentent donc des propriétés de surface fortement dépendantes de la fonctionnalisation réalisée. Rappelons que, suivant les différents paramètres étudiés ($R_{\text{tens.}}$, R_{ox} , R_{h} , et

la nature des tensioactifs) la surface peut présenter d'autres composés liés à la décomposition du précurseur ou du tensioactif. Malgré leur présence, le rôle de ces composés s'est avéré assez faible, voire négligeable en comparaison de celui des tensioactifs. Nous avons ainsi observé une variation notable de comportement sur la stabilité de l'émission de photoluminescence dans le temps en fonction des propriétés de surface des nanoparticules. Ces différents comportements s'apparentent à un effet photocatalytique de notre produit. Ceci conduisant notamment à la dégradation de l'oleylamine et de l'acide oléique sous une irradiation ultraviolette continue. Au contraire, la trioctylphosphine est stable et constitue donc un ligand plus fort. Ce comportement photocatalytique permet d'envisager de possibles applications en tant que sonde chimique pour ce matériau.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné les potentialités de la microfluidique supercritique dans le domaine de l'élaboration de matériaux. Nous avons exploré ce domaine en choisissant l'oxyde de zinc, semi-conducteur possédant une littérature fournie comme matériau modèle.

Nous avons développé un dispositif de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc en microfluidique supercritique pour proposer des synthèses de précision afin d'améliorer les caractéristiques des nanomatériaux obtenus. Ce système consiste en une injection coaxiale, au sein de capillaires, des flux de précurseur et de tensioactif. Ce type d'injection permet un positionnement 3D limitant le contact de la solution de précurseur, injecté via le capillaire interne, avec les parois externes du réacteur. La solution de tensioactif est quant à elle injectée par l'intermédiaire du capillaire externe. L'ajout de peroxyde d'hydrogène à la solution de précurseur permet d'activer la réaction de transformation du précurseur et de confiner la réaction au centre du tube. L'ensemble de ces conditions nous a permis de s'affranchir drastiquement de la formation de bouchons lors de la synthèse. Néanmoins, la quantité de matériau produite reste faible et nous a limité à certaines techniques de caractérisations, principalement les spectroscopies Raman et infrarouge, les microscopies à transmission haute et basse résolution et la photoluminescence.

Nous avons proposé un mécanisme de formation de ces nanoparticules au sein de ce dispositif. Les conditions que nous avons fixées nous permettent de séparer les étapes de germination-croissance et de fonctionnalisation des nanoparticules par les tensioactifs. Nous avons vérifié la séparation de ces étapes lors de l'étude de quatre paramètres opératoires : i) la concentration en tensioactif, ii) la nature du tensioactif, iii) la concentration en oxydant et iv) le rapport de la vitesse des flux interne et externe.

L'étude de ces paramètres a montré une influence des tensioactifs (nature et concentration) et de la concentration d'oxydant sur les propriétés de surface des nanocristaux de ZnO. Ceci corrobore notre proposition de mécanisme de formation des nanoparticules de ZnO, les caractéristiques du cœur inorganique étant toujours les mêmes. Cette influence s'observe particulièrement sur les modifications apparaissant sur les spectres de photoluminescence (en émission), avec une

contribution notable de l'oleylamine centrée à 3,0 eV. En général, les spectres présentent une bande unique, centrée à 3,3 eV correspondant à la recombinaison de l'exciton. L'absence de bande dite de « défaut » montre une amélioration des propriétés de luminescence pour des nanoparticules de cette taille (4 nm). La variation du rapport des vitesses des flux a également montré l'importance du confinement sur la fonctionnalisation des nanoparticules et, en général, la séparation des étapes.

Enfin, l'étude de la réactivité de la surface des produits obtenus, par évaluation de la stabilité de l'émission dans le temps, nous a montré un comportement photocatalytique des nanoparticules de ZnO synthétisées en microfluidique supercritique. Ce comportement varie suivant la nature de leur fonctionnalisation et laisse entrevoir la possibilité d'une utilisation en tant que sonde chimique.

Ces travaux possèdent quatre principales perspectives. Il s'agira tout d'abord, de travailler sur la caractérisation *in situ* du processus de germination - croissance et de fonctionnalisation des nanostructures de ZnO, et sur le contrôle de la taille et de la distribution en taille des particules obtenues. D'autre part, en raison des faibles quantités de matière récupérées, la possibilité de réaliser un système à une échelle plus importante (« scale up ») doit être envisagée et étudiée. Enfin, le dopage des nanomatériaux synthétisés afin d'améliorer et de diversifier leurs propriétés optiques est à l'étude dans le cadre du projet ANR AMOS (Advanced Materials for Optical Sensors).

7. Références bibliographiques

- [1] S. Marre, J. Park, J. Rempel, J. Guan, M.G. Bawendi, K.F. Jensen, *Advanced Materials* **2008**, 20, 4830-4834.
- [2] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, *Applied Physics Letters*, **1997**, 70, 2230.
- [3] J. H. Lim, C. K. Kang, K. K. Kim, I. K. Park, D. K. Hwang, S. J. Park, *Advanced Materials*, **2006**, 18, 2720-2724.
- [4] P. Ravirajan, A. M. Peiró, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, J. Nelson, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 7635-9.
- [5] R. de Reus, J. O. Gulløv, P. R. Scheeper, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **1999**, 9, 123-126.
- [6] W. J. Huang, G. C. Fang, C. C. Wang, *Colloids and Surfaces*, **2005**, 260, 45-51
- [7] C. Baratto, S. Todros, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Area* **2008**, 1293-1296.
- [8] R. Wahab, S. Ansari, Y. Kim, H. Seo, G. Kim, G. Khang, H. Shin, *Materials Research Bulletin*, **2007**, 42, 1640-1648.
- [9] Z. L. Wang, *Materials Science and Engineering Research*, **2009**, 64, 33-71.
- [10] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Angewandte Chemie*, **2003**, 42, 5321-5324.
- [11] Z. Peng, G. Dai, P. Chen, Q. Zhang, Q. Wan, B. Zou, *Materials Letters*, **2010**, 64, 898-900.
- [12] Z. L. Wang, *Materials Science and Engineering R-Reports*, **2009**, 64, 33-71.
- [13] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Scripta Materialia*, **2001**, 44, 1731
- [14] C. Y. Lo, J. S. Hwang, X. M. Liu, Y. Y. Zhang, D. C. Chen, C. C. Wu, T. Y. Lin, S. Chattopadhyay, *Journal Of Crystal Growth*, **2010**, 312, 3564-3568.
- [15] T. Q. Liu; O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, *Journal of Materials science*. **1986**, 21, 3698-3702.
- [16] D. Mondelaers, *Materials Research Bulletin*, **2002**, 37, 901-914.
- [17] T. Mousavand, S. Ohara, T. Naka, M. Umetsu, S. Takami, T. Adschiri, *Journal of Materials Research*, **2010**, 25, 219.
- [18] S. Ohara, T. Mousavand, T. Sasaki, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, *Journal of Materials Science*, **2008**, 2393-2396.
- [19] B. Veriansyah, J. D. Kim, B. K. Min, Y. H. Shin, Y. W. Lee, J. Kim, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2010**, 52, 76-83.
- [20] S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, *Science*, **1994**, 265, 373-376. (b) M. Grünwald, C. Dellago, *Nano Letters*, **2009**, 9, 2099-2102.
- [21] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104, 4355-4360.
- [22] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *Journal Of Applied Physics*, **1996**, 79, 7983.
- [23] A. Van Dijken, E. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Journal Of Luminescence*, **2000**, 87-89, 454-456.
- [24] T. Tatsumi, M. Fujita, N. Kawamoto, M. Sasajima, Y. Horikoshi, *Japanese Journal Of Applied Physics*, **2004**, 43, 2602-2606.
- [25] A. B. Djurišić, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. Gundu Rao, W. K. Chan, H. Fei Lui, C. Surya, *Advanced Functional Materials*, **2004**, 14, 856-864.
- [26] L. E. Brus, *The Journal of Chemical Physics*, **1984**, 80, 4403.
- [27] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, B. Chaudret, *Chemphyschem*, **2006**, 7, 2392-2397.
- [28] V. Fonoberov, A. Balandin, *Applied Physics Letters*, **2004**, 85, 5971.
- [29] A. Wood, M. Giersig, M. Hilgendorff, A. Vilas-Campos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Australian Journal of Chemistry*, **2003**, 56, 1051.
- [30] E. A. Meulenkaamp, *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102, 5566.

- [31] Y. Gu, I. L. Kuskovsky, M. Yin, S. O. Brien, G. F. Neumark, *Applied Physics Letters*, **2004**, *85*, 3833-3835.
- [32] Z. Peng; G. Dai, P. Chen, Q. Zhang, Q. Wan, B. Zou, *Materials Letters*, **2010**, *64*, 898-900.
- [33] P. M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, a Zwick, N. Combe, C. Pagès, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Applied Physics Letters*, **2007**, *91*, 053108.
- [34] K. Sue, K. Kimura, K. Murata, K. Arai, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2004**, *30*, 325-331.
- [35] R. Viswanathan, R. Gupta, *The Journal of Supercritical Fluids* **2003**, *27*, 187.
- [36] B. Veriansyah, J.-D. Kim, B.K. Min, Y.H. Shin, Y.-W. Lee, J. Kim, *The Journal of Supercritical Fluids* **2010**, *52*, 76-83.
- [37] N. S. Han, H. S. Shim, J. H. Seo, S. M. Park, B. K. Min, J. Kim, J. K. Song, *Chemical Physics Letters* **2011**, *505*, 51-56.
- [38] K. Sue, K. Murata, K. Kimura, K. Arai, *Green Chemistry*, **2003**, *5*, 659-662
- [39] S. Ohara, T. Mousavand, M. Umetsu, S. Takami, T. Adschiri, Y. Kuroki, M. Takata, *Solid State Ionics*, **2004**, *172*, 261-264.
- [40] K. Sue, K. Kimura, K. Arai, *Materials Letters*, **2004**, *58*, 3229-3231.
- [41] K. Sue, K. Kimura, M. Yamamoto, K. Arai, *Materials Letters*, **2004**, *58*, 3350-3352.
- [42] C. Levy, M. Watanabe, Y. Aizawa, H. Inomata, K. Sue, *International Journal of Applied Ceramic technology*, **2006**, *3*, 337-344.
- [43] S. Li, G. A. Gross, P. M. Günther, J. M. Köhler, *Chemical Engineering Journal* **2011**, *167*, 681-687.
- [44] K. Georgieva, D. J. Dijkstra, H. Fricke, N. Willenbacher, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *352*, 265-77.
- [45] B. Mustin, B. Stoeber, *Microfluidics and Nanofluidics* **2010**, *9*, 905-913.
- [46] R. L. Hartman, J. R. Naber, N. Zaborenko, S. L. Buchwald, K. F. Jensen, *Organic Process Research & Development* **2010**, 1347-1357.
- [47] V. Ramachandran, H. S. Fogler, *The Journal of Fluid Mechanics*, **1999**, *385*, 129-156.
- [48] J. G Kralj, M. T. W. Lis, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Analytical Chemistry*, **2006**, *78*, 5019-5025.
- [49] S. M. Hagsäter, A. Lenshof, P. Skafte-Pedersen, J.P. Kutter, T. Laurell, H. Bruus, *Lab on a Chip* **2008**, *8*, 1178-84.
- [50] T. Horie, M. Sumino, T. Tanaka, Y. Matsushita, T. Ichimura, J. Yoshida, *Organic Process Research and Development*, **2010**, *14*, 405.
- [51] L. R. Huang, E. C. Cox, R. H. Austin, J. C. Sturm, *Science (New York, N.Y.)* **2004**, *304*, 987-90.
- [52] T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, *Physical Review* **1965**, *142*, 570-574.
- [53] K. Alim, V. Fonoberov, A. Balandin, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 053103.
- [54] I. Calizo, K. Alim, V. Fonoberov, S. Krishnakumar, M. Shamsa, A. Balandin, R. Kurtz, *Proceedings of SPIE* **2007**, *6481*, 64810N-64810N-8.
- [55] B.J. Joo, S.G. Kwon, J.H. Yu, T. Hyeon, *Advanced Materials*, **2005**, *17*, 1873-1877.
- [56] A. G. Young, N. Al-Salim, D. P. Green, A. J. McQuillan, *Langmuir*, **2008**, *24*, 3841-3849.
- [57] D. W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry*, **1987**, *91*, 3789-3798.
- [58] L. Guo, S. H. Yang, C. L. Yang, P. Yu, J. N. Wang, W. K. Ge, *Applied Physics Letters*, **2000**, *76*, 2901
- [59] V. Fonoberov, A. Balandin, *Applied Physics Letters*, **2004**, *85*, 5971.
- [60] M. V. Jarosz, V. J. Porter, B. R. Fisher, M. A. Kastner, and M. G. Bawendi, *Physical Review B*, **2004**, *70*, 195327.
- [61] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa, A. A. Balandin, *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 124313.
- [62] P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao, C. M. Wang, *Applied Physics A* **2007**, *90*, 317-321.
- [63] D. E. Pugel, R. D. Vispute, S. S. Hullavarad, T. Venkatesan, B. Varughese, *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 063538.

- [64] Y. Roig, S. Marre, T. Cardinal, C. Aymonier, *Angewandte Chemie (International Ed. in English)* **2011**, *50*, 12071-12074.
- [65] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 69-96.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons exploré les potentialités de l'association de la microfluidique avec les fluides supercritiques, ceci en développant plusieurs types de microsystèmes sur puces et à partir de capillaires. Les potentialités de la microfluidique supercritique ont été évaluées sur la réactivité chimique et la germination - croissance en milieux fluides supercritiques.

Dans une première partie, nous avons présenté le contexte de cette étude en décrivant plus particulièrement la microfluidique. Nous avons détaillé sa mise en œuvre, ses avantages et ses limitations au travers de plusieurs exemples d'application dans les domaines de la réactivité chimique et de la synthèse de matériaux. Nous avons ensuite montré que l'association des outils microfluidiques avec les propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques permettait de s'affranchir de plusieurs limitations de la microfluidique conventionnelle tout en apportant un outil essentiel de contrôle et de caractérisation des milieux fluides supercritiques. Les rares exemples de travaux publiés dans ce récent domaine de recherche ont été présentés et confirment l'intérêt de ce couplage.

Cette étude a nécessité le développement d'un laboratoire « microfluidique supercritique » au sein de l'ICMCB, ce qui fait l'objet d'une première partie de ces travaux. Nous avons notamment développé des montages et des microsystèmes permettant de travailler dans des conditions de pression et de température compatibles avec l'utilisation des fluides supercritiques (jusqu'à 450°C et 30 MPa). Les deux types de microsystèmes utilisés dans cette étude ainsi que leur fabrication ont été présentés dans le chapitre 2. Il s'agit d'une part de microréacteurs sur puce en silicium/Pyrex et d'autre part de microsystèmes tubulaires créés à partir de capillaires en silice fondue insérés l'un dans l'autre pour permettre une injection coaxiale. Nous nous sommes également intéressés aux transferts de matière au sein des microréacteurs, en montrant notamment l'intérêt des conditions supercritiques en milieux confinés (forte diffusivité, faible viscosité) sur l'amélioration des processus de mélange et la diminution de la distribution des temps de séjour. Par ailleurs, la modélisation numérique du problème de Graetz-Nusselt appliquée à nos écoulements transcritiques (réalisée en collaboration avec Jalil Ouazzani) a permis de mettre en évidence l'amélioration considérable des transferts thermiques depuis

les parois vers les fluides dans les microréacteurs, en comparaison des macrosystèmes conventionnellement utilisés dans les procédés supercritiques.

Nous avons ensuite présenté l'application de la microfluidique supercritique à l'oxydation hydrothermale (SCWO) du méthanol dans le chapitre 3. Cette partie a fait l'objet d'une collaboration avec le groupe de Klavs F. Jensen au MIT. Deux types de dispositifs ont été utilisés, le premier intégrant des microréacteurs silicium-Pyrex et le second correspondant à un système d'injection coaxiale au sein de capillaires de silice. Au cours de cette étude, nous avons montré la limite d'utilisation des puces silicium-Pyrex dans les conditions de l'eau supercritique. Afin de poursuivre cette étude plus en détail, ces microsystèmes nécessitent des améliorations, particulièrement en ce qui concerne le système d'injection des fluides, source de contraintes sur le microréacteur. Néanmoins, nous avons montré que l'utilisation de l'outil microfluidique permettait d'améliorer nettement les taux de conversion du méthanol par rapport aux procédés standards décrits dans la littérature. En effet, il est possible d'atteindre des taux de conversion allant jusqu'à 100% pour des temps de séjour très courts (moins de 3 s), dans des gammes de températures largement inférieures à ce qui est habituellement utilisé dans les procédés SCWO classiques. Nous avons principalement attribué cet effet aux transferts thermiques et de matières qui sont favorisés à l'échelle microfluidique.

Enfin, afin de déterminer les potentialités de la microfluidique supercritique pour l'élaboration de matériaux, le dernier chapitre a fait l'objet de la synthèse de nanocristaux de ZnO en microfluidique supercritique. Nous avons développé un dispositif permettant de réaliser des synthèses de précision de manière à améliorer les propriétés des matériaux obtenus. Rappelons que la manipulation de solides dans les microcanaux constitue un challenge pour le chercheur désirant travailler en microfluidique, ceci en raison des phénomènes récurrents de bouchage. Le dispositif que nous avons développé, dont le principe repose sur une injection coaxiale permettant de limiter le contact du précurseur avec les parois du capillaire, a permis de s'affranchir de cette limitation. Toutefois, les procédés microfluidiques de synthèse de matériaux génèrent de faibles quantités de produit, limitant les

techniques de caractérisation utilisables (spectroscopie Raman, FTIR-ATR, microscopies électroniques, XPS et photoluminescence).

Nous avons proposé un mécanisme de formation des nanocristaux de ZnO impliquant une séparation des processus de germination-croissance et de fonctionnalisation. Ce mécanisme a été corroboré par l'étude de l'influence de plusieurs paramètres opératoires. Nous avons en effet montré que l'addition de tensioactif de différentes natures n'affectait pas les propriétés du cœur inorganique des nanocristaux obtenus. Les propriétés de surface sont par contre influencées par ces paramètres avec une incidence sur les spectres d'émission de photoluminescence. Par ailleurs, nous avons montré que les propriétés de photoluminescence des nanocristaux obtenus sont remarquables en raison de l'intensité de la bande à 3,3 eV, correspondant à la recombinaison de l'exciton, qui est, en général, très faible par rapport à la bande de « défauts » (2 eV) pour ces tailles de particules. En outre, la réactivité de surface des produits obtenus s'apparente à un processus photocatalytique permettant d'envisager une application en tant que sonde chimique.

Ces premiers travaux sur la microfluidique supercritique à l'ICMCB ouvrent de nombreuses perspectives de recherche, tant d'un point de vue fondamentale qu'appliqué. Comme nous l'avons mentionné, il s'agira de poursuivre les développements technologiques liés à l'amélioration des microréacteurs supercritiques : d'une part en élargissant leurs possibilités de travail dans de plus larges gammes de températures et de pressions en garantissant leur compatibilité avec les milieux réactionnels considérés, et d'autre part en intégrant des techniques de caractérisation et de diagnostics *in situ*. Les premiers résultats prometteurs que nous avons présentés concernant la réactivité chimique et la synthèse de nanomatériaux en microfluidique supercritique peuvent être étendus à d'autres systèmes, et notamment aux réactions de catalyse ou à l'élaboration de nanostructures complexes, *via* des procédés multi-étapes. En parallèle de ces futures activités, il s'agira également de réaliser des investigations sur l'effet du changement d'échelle (« scale-up »). Ces dernières permettraient de développer des

procédés de synthèse de précision de nanomatériaux dans des quantités plus importantes.

ANNEXES

Annexe 1

ZnO Nanocrystals

Synthesis of Exciton Luminescent ZnO Nanocrystals Using Continuous Supercritical Microfluidics**

Yann Roig, Samuel Marre, Thierry Cardinal, and Cyril Aymonier*

ZnO has been extensively studied because of its applications in photovoltaics,^[1] catalysis,^[2] and optoelectronics.^[3] Over the last two decades, the interest has been focused on ZnO high-efficiency UV photoluminescence (PL)^[4] for the development of light-emitting diodes (LEDs) and lasers^[5] or gas sensors.^[6] Typical emission spectra of ZnO at room temperature show an emission band localized in the UV domain ($\lambda \approx 360$ to 380 nm, that is, 3.18 to 3.43 eV), which is attributed to the excitonic recombination, whereas a broad band centered at $\lambda = 500$ –600 nm (2.07–2.48 eV) corresponds to crystal and surface defects.^[7] Other bands located in the range of $400 < \lambda < 500$ nm are also reported when surfactants are used because of surface hole trapping effects.^[8]

A large variety of ZnO micro- and nanostructures morphologies have been synthesized so far^[9] using several processes including chemical or physical vapor deposition,^[9a] pulsed laser deposition,^[10] spray pyrolysis,^[11] sol-gel^[12] and liquid-phase processes,^[9] hydrothermal^[13] and supercritical fluids.^[14] Most ZnO materials synthesized through liquid-phase methods show controlled sizes (from few nanometers to several hundreds of nanometers) and morphologies, taking advantages of the well-developed batch processes and the large amount of surfactant systems available.^[15] However, the low operating temperatures lead to a certain amount of defects within the synthesized nanocrystals (NCs). These defects induce poor excitonic but strong defect visible photoluminescence, incompatible with several applications—such as UV-LEDs—requiring controlled UV emitters. Oppositely, intense excitonic luminescent ZnO materials are obtained mostly through high-temperature gas-phase synthetic methods.^[16] However, these processes have a poor control over the size of the synthesized particles.^[17] Consequently, supercritical fluids (SCFs) are potentially ideal solvents for such syntheses, providing means for solution-based processes in an environment that behaves like a gas.^[18] The synthesis of ZnO nanostructures has been reported in SCFs, showing the feasibility of the process. The few examples reported so far were performed in supercritical (sc) water^[14a,19] or sc meth-

anol.^[14b] However, the PL and surface properties were hardly investigated, still showing defect luminescence.^[14a]

To improve the reproducibility of the process and to get better control over the ZnO NC properties, it is advantageous to take benefits of continuous synthetic methods based on microfluidics. These methods offer several advantages, which have already been applied to the synthesis of various nanostructures,^[20] including ZnO microparticles.^[21] The recent development of microreactors withstanding high-pressure/high-temperature conditions has opened opportunities for coupling microfluidic tools with supercritical fluids processes (“supercritical microfluidics”—SC μ F) for synthesizing nanostructures.^[22] This approach was successfully applied to obtain high-quality CdSe^[22a,23] and InP^[24] quantum dots with narrow particles size distributions (PSD).

Herein we develop an original microfluidic process to synthesize exciton luminescent ZnO NCs. The advanced optical properties of the as-synthesized ZnO nanostructures are obtained thanks to their nucleation and growth in supercritical fluids and to the separation of nucleation/growth and functionalization steps,^[25] both being performed in a hydrodynamically controlled environment provided by microreactors.^[20a,22b] Several operating parameters have been investigated: 1) the ligand (oleylamine—OL, trioctylphosphine—TOP and oleic acid—OA), 2) the ligand-to-zinc molar ratio (R_L), 3) the oxidant-to-zinc molar ratio (R_{Ox}), and 4) the fluid velocity ratio $R_{11} = V_{in}/V_{ext}$. In all cases, the correlation between NP characteristics and their photoluminescence properties is discussed.

The experiments were carried out in a coaxial flowing microsystem made of two fused silica capillaries (inner diameters: $\phi_1 = 100 \mu\text{m}$, $\phi_2 = 250 \mu\text{m}$, length = 1 m) as shown in Figure 1A. Heating was provided by an oil bath ($T = 250^\circ\text{C}$), whereas the pressure was controlled with a back-pressure regulator downstream ($p = 25 \text{ MPa}$). The precursor solution— $[\text{Zn}(\text{acac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} M) in an ethanol solution containing H_2O_2 (10^{-2} – 10^{-1} M H_2O_2 from a 35 wt % H_2O_2 /water solution)—is injected in the inner silica capillary. A second solution containing ligands (6.10^{-2} – $4.5.10^{-1} \text{ M}$ —TOP, OL or OA) in ethanol is injected externally, the overall residence time being fixed at 10 s. The coaxial injection ensures a 3D positioning of the precursor flow at the center of the main tubing, as exemplified with a dye flow used for visualization (Figure 1B).

The addition of H_2O_2 accelerates the hydrolysis of $[\text{Zn}(\text{acac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, confining the nucleation and growth of ZnO NCs in the inner flow, followed by surfactant capping achieved downstream upon mixing/diffusion of the two coaxial flows. The combined use of coaxial injection and H_2O_2 addition is necessary to prevent clogging because of

[*] Y. Roig, Dr. S. Marre, Dr. T. Cardinal, Dr. C. Aymonier
CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB
87 avenue du Dr. A. Schweitzer, 33607 Pessac (France)
E-mail: aymonier@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

[**] The author acknowledges the support of the French Agence Nationale de la Recherche (ANR), under grants SC μ F (grant number ANR-09-BLAN-0105-01) “Supercritical Microfluidics” and AMOS (grant number ANR-10-BLAN-0820) “Advanced Materials for Optical Sensors” and of the GIS “Advanced Materials in Aquitaine”.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201106201>.

Communications

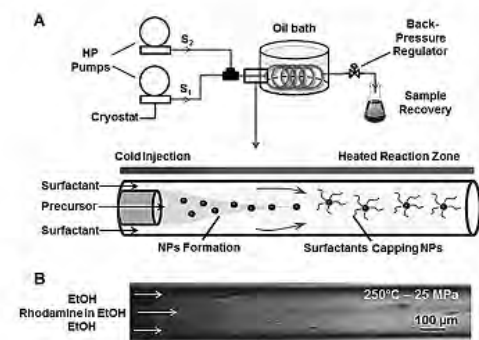


Figure 1. A) Experimental supercritical microfluidics setup with enlargement of the coflowing injection method developed (HP = high pressure, S_1 = precursor solution, and S_2 = ligand solutions). The latter is exemplified with an ethanol/rhodamine dye in ethanol coflow at 250 °C and 25 MPa (B).

either NPs deposition or decomposition of unreacted Zn precursor onto the walls. This method addresses the clogging limitations encountered in most microfluidic application for handling solids.^[25]

A typical TEM micrograph of ZnO-TOP NCs is shown in Figure 2A. Small (3.7 ± 0.5 nm) spherical nanocrystals are obtained. The electron diffraction pattern corresponds to pure wurtzite-type ZnO, which was confirmed by Raman spectroscopy (see the Supporting Information). The associated photoluminescence (PL) spectrum exhibits only one narrow peak ($E = 3.30$ eV) attributed to excitonic recombination with sub-microsecond lifetime (Figure 2B), whereas

no broad emission related to defect states is observed below the band gap.

This is to be compared with 1) size and shape-controlled ZnO NCs synthesized through conventional low-temperature liquid-phase methods,^[27] for which a low-intensity excitonic peak is generally observed combined with large defect luminescence centered at 2.20 eV ($\lambda = 600$ nm) and 2) large crystalline ZnO nanostructures with exciton PL obtained through high-temperature gas-phase synthetic approaches^[28] (Figure 2B). Note that other authors reported spray pyrolysis synthesis of agglomerated ZnO NPs without conducting PL studies.^[17b] The results obtained herein confirm the advantage of SCμF for synthesizing well-controlled crystalline ZnO nanostructures taking advantage of solution-based chemistry for a better control of the size and shape of the NPs and of high-temperature gas-phase approaches providing good crystallinity and stoichiometry, and therefore exciton PL.

The influence of the functional group of the ligand was investigated by switching from phosphorous to amine and carboxylic acid using TOP, OL, and OA, respectively. In all cases, electron diffraction and Raman spectroscopy confirmed the presence of pure wurtzite-type ZnO NCs (see the Supporting Information). Figure 3A,B shows TEM pictures of the ZnO-OL and ZnO-OA NPs. Negligible size changes are observed for the ZnO NPs (3.5 ± 0.4 nm and 3.9 ± 0.7 nm

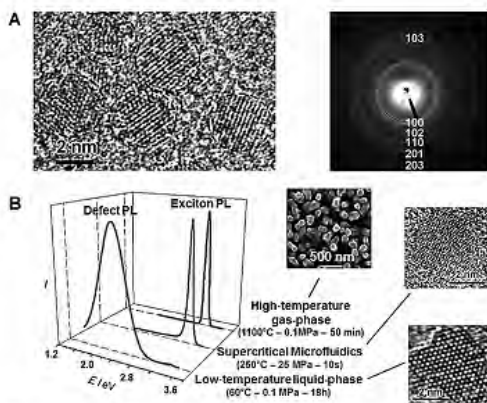


Figure 2. A) HRTEM and electron diffraction snapshot of ZnO/TOP NCs obtained for $R_{OL} = 2/1$, $R_L = 6/1$, and $R_{OL} = 0.6$. B) Comparison of the PL of ZnO nanostructures obtained through various methods: high-temperature gas-phase, low-temperature liquid-phase, and supercritical microfluidic methods for $\lambda_{excitation} = 320$ nm.

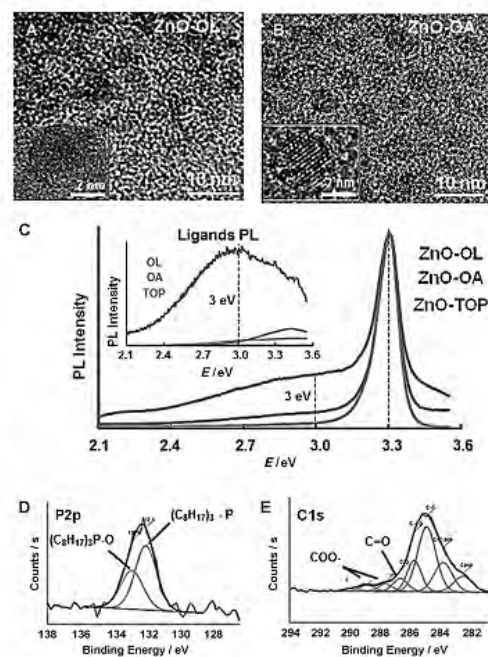


Figure 3. HRTEM snapshots of A) ZnO-OL and B) ZnO-OA NPs both obtained for $R_L = 6/1$, $R_{OL} = 2/1$, and $R_{OL} = 0.6$. C) Comparison of the PL properties of ZnO-ligands and pure ligands (inset). D,E) P2p and C1s XPS spectra for ZnO-TOP and ZnO-OA samples, respectively.

for ZnO-OL and ZnO-OA, respectively). All the PL spectra of ZnO-ligand NCs show a single excitonic peak located at 3.30 eV ($\lambda = 376$ nm; Figure 3C), while no defect band is detected. Note, however, that for ZnO-OL a shoulder is observed at around 3 eV, which can be attributed to the OL PL. This hypothesis was confirmed by performing PL analysis on pure ligands (OL, OA, and TOP—see inset in Figure 3C). OL alone shows a wide strong PL centered at around 3 eV, which could be mainly responsible for the shoulder observed in the photoluminescence of the ZnO-OL QDs. In comparison, OA and TOP have much weaker PL emissions, typically one order a magnitude lower, with little influence on the final photoluminescence of the NPs.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to get further information on the surface chemistry of ZnO NCs for the experiments performed with TOP or OA as ligands. XPS analysis of ZnO-TOP NPs (Figure 3D) confirms the presence of phosphorous. The spectra can be fitted by two functions, of which one is assigned to phosphorous atoms in a low oxygen environment ($E = 133$ eV), suggesting possible bonds between the phosphorous atom of TOP and the ZnO NP surface (ZnO-P). For ZnO-OA (Figure 3E), the C1s XPS spectra show the presence of several contributions among which are contributions from C=O and COO⁻ bonds, corresponding to oleic acid ligands. However, nitrogen is not detected for ZnO-OL, because we reach the detection limit of the XPS technique for this atom. All the above-mentioned peaks disappeared upon Ar⁺ ion etching of the surface, confirming the surface location of the ligands.

The influence of R_{Ox} on the ZnO-OL NCs is reported in Figure 4A. Experiments for $R_{Ox} \leq 1$ are not reported because they lead to clogging after few minutes, supporting the interest of adding an oxidant to form ZnO in the “bulk” fluid

and not on the reactor wall. Clogging is avoided for $R_{Ox} \geq 2$, for which value we can assume—under our working conditions—that enough H₂O₂ is injected to induce the hydrolysis of the zinc precursor.^[29] For all other experiments ($R_{Ox} \geq 2$), the single excitonic PL peak is observed in each case without being shifted. Additionally, increasing R_{Ox} results in the appearance and further increase of emission bands located at 2.96, 2.85, and 2.67 eV, respectively. Although it is still unclear to which bonds these bands can be related, assumptions can be made concerning the formation of organic compounds from the reaction between OL and H₂O₂ at high temperatures. However, R_{Ox} has neither influence on the size of the ZnO NPs, nor on the structure (wurtzite-type), therefore, $R_{Ox} = 2/1$ was the optimum value retained in this study.

The fast screening capability of the microfluidic approach was later used to study the influence of the ligand-to-zinc molar ratio (R_L). R_L was varied from 6/1 to 46/1 choosing OL as reference ligand, because it exhibits high PL, while all other parameters are kept constant (i.e. $R_{Ox} = 2/1$, $R_{H_2} = 0.6$). From TEM observations, no changes are noticed concerning the size of the ZnO NPs. As expected, the respective PL spectra (Figure 4B) show an increase in the PL shoulder because of OL ($E \approx 3$ eV, see black arrow) when R_L increases. This study shows that control of the concentration of the added ligands without changing the characteristics of the as-synthesized NCs is possible using this approach, which separates the nucleation/growth and functionalization steps. From the obtained results, a low (6/1) ligand-to-zinc molar ratio is enough to obtain well-stabilized and dispersible ZnO NCs.

Hydrodynamics gains increasing importance in such microscale coflowing synthesis processes. The influence of the ratio of the internal to external flow velocities over the NC size and PL properties was therefore investigated. We tuned the average velocity of internal to external flow from a flow-focusing ($R_{H_2} < 1$) to a flow-spreading regime ($R_{H_2} > 1$; Figure 4D), while all other parameters were kept constant (i.e. $R_{Ox} = 2/1$, $R_L = 6/1$, ligand: OL). For $R_{H_2} = 2.4$, the average size of the particles remains the same (≈ 4 nm). However, increasing R_{H_2} results in an agglomeration of the ZnO NCs, which can be attributed to the longer time required for the ligands to access the ZnO NC surface in the flow-spreading regime. PL spectra of the ZnO-OL NPs for $R_{H_2} = 0.6$, 1, and 2.4 are shown in Figure 4C. Few differences can be noticed between $R_{H_2} = 1$ and $R_{H_2} = 2.4$, however, the intensity of the OL contribution to the PL spectra (shoulder at $E \approx 3$ eV) is much more pronounced in the flow-focusing regime ($R_{H_2} = 0.6$), for which more ligands can actually access the NC surface, prior to agglomeration.

To conclude, we have demonstrated a new way to obtain UV emitting ZnO NCs with pure excitonic photoluminescence using SCμF. The conventional clogging limitation of the microchannels was overcome by hydrodynamic control over the environment provided by the microreactors and by enhanced hydrolysis of the zinc precursor with H₂O₂. The influence of several operating parameters was carefully studied showing the separation of nucleation/growth from functionalization steps. This method therefore allows for easily interchanging capping ligands without influencing the

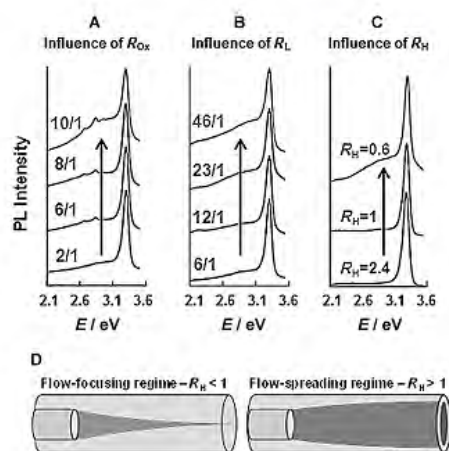


Figure 4. Evolution of photoluminescence spectra ($\lambda_{exc} = 320$ nm) with A) the oxidant-to-zinc molar ratio (R_{Ox}), B) the ligand-to-zinc molar ratio (R_L), and C) the fluid velocity ratio $R_{H_2} = V_{int}/V_{ext}$. D) The two considered flow regimes: flow-focusing ($R_{H_2} < 1$) and flow-spreading ($R_{H_2} > 1$) regimes.

Communications

ZnO NCs size or structure (wurtzite structure in each case). The ZnO NCs PL spectra display the same excitonic peak, sometimes coupled to the PL contribution of the ligands, in particular when amines are considered. We believe these UV emitting ZnO NCs are useful for applications as UV LEDs or gas sensors, which are the subject of our ongoing work.

Experimental Section

Preparation of precursor and surfactant solution: The precursor solution (S_1) was prepared (10^{-2} M) of zinc acetylacetonate monohydrate ($[Zn(acac)_2 \cdot H_2O]$) purchased from Sigma–Aldrich and different ratios ($H_2O_2:Zn$, namely R_{O_2}) of H_2O_2 at 35 wt% in water purchased from Sigma–Aldrich, all diluted in absolute ethanol. The surfactant solution (S_2) was prepared considering the dilution in the capillaries of the precursor solution. Oleylamine, trioctylphosphine, and oleic acid were purchased from Sigma–Aldrich and diluted in ethanol.

Purification of the nanoparticles: The solution of the ZnO NPs was centrifuged at 9000 rpm during 30 min and redispersed in pentane or dried in air.

Characterization techniques: TEM and high resolution (HR) TEM were performed using a HITACHI H7650 and a JEOL 2200 FS, respectively, equipped with a field emission gun, operating at 200 kV and with a point resolution of 0.23 nm. X-ray photoelectron spectra were taken with an ESCALAB 220iXL from VG, a RX source TWIN Mg (1253.6 eV), and surveys of 150 eV. The analyzed area is a circle with a diameter of 150 μ m. High-resolution spectra were obtained with an energy E_p of 40 eV. The samples were obtained by pressing a small amount of powder on indium foils. Spectra were exploited with the AVANTAGE software from Thermo Fisher Scientific. Photoluminescence spectra were obtained using a Jobin Yvon SPEX spectrofluorometer (Fluorolog 212) equipped with a double monochromator and a xenon lamp. ZnO powder was set between two quartz slides and exposed in the device $\lambda_{excitation} = 320$ nm. Raman spectra were obtained using a Thermo scientific DXR micro-Raman spectrometer at an excitation wavelength of 532 nm and a laser power of 10 mW.

Received: September 1, 2011

Published online: October 21, 2011

Keywords: microfluidics · nanocrystals · photoluminescence · supercritical fluids

- [1] Z. S. Wang, C. H. Huang, Y. Y. Huang, Y. J. Hou, P. H. Xie, B. W. Zhang, H. M. Cheng, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 678–682.
- [2] a) M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K. Fink, B. Meyer, C. Woell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2850–2854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2790–2794; b) J. A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Perez, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1351–1354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1329–1332.
- [3] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 42–46.
- [4] T. Andelman, Y. Y. Gong, M. Polking, M. Yin, I. Kuskovsky, G. Neumark, S. O'Brien, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14314–14318.
- [5] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2230–2232.
- [6] C. Baratto, S. Todros, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri, S. Lettieri, L. Santamaria, P. Maddalena, *Sens. Actuators B* **2009**, *140*, 461–466.
- [7] a) A. B. Djurišić, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. G. Rao, W. K. Chan, H. T. Lui, C. Surya, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 856–864; b) A. van Dijken, E. A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2000**, *90*, 123–128.
- [8] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, B. Chaudret, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2392–2397.
- [9] a) Z. L. Wang, *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *64*, 33–71; b) M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5479–5482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5321–5324.
- [10] C. Y. Lo, J. S. Hwang, X. M. Liu, Y. Y. Zhang, D. C. Chen, C. C. Wu, T. Y. Lin, S. Chattopadhyay, *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*, 3564–3568.
- [11] T. Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 3698–3702.
- [12] D. Mondelaers, G. Vanhoyland, H. Van den Rul, J. D'Haen, M. K. Van Bael, J. Mullens, L. C. Van Poucke, *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 901–914.
- [13] T. Mousavand, S. Ohara, T. Naka, M. Umetsu, S. Takami, T. Adschiri, *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 219–223.
- [14] a) S. Ohara, T. Mousavand, T. Sasaki, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 2393–2396; b) B. Veriansyah, J. D. Kim, B. K. Min, Y. H. Shin, Y. W. Lee, J. Kim, *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *52*, 76–83.
- [15] H. Usui, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 1489–1492.
- [16] E. Karber, T. Raadik, T. Dedova, J. Krustok, A. Mere, V. Mikli, M. Krunk, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 359.
- [17] a) I. M. Joni, A. Purwanto, F. Iskandar, M. Hazata, K. Okuyama, *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 433–441; b) S. Turner, S. M. F. Tavernier, G. Huyberechts, E. Biermans, S. Bals, K. J. Batenburg, G. Van Tendeloo, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 615–622.
- [18] a) F. Cansell, C. Aymonier, *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47*, 508–516; b) S. Marre, F. Cansell, C. Aymonier, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4594–4599.
- [19] a) T. Adschiri, Y. W. Lee, M. Goto, S. Takami, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1380–1390; b) M. Søndergaard, E. D. Bojesen, M. Christensen, B. Iversen, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4027–4033.
- [20] a) S. Marre, K. F. Jensen, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1183–1202; b) A. M. Nightingale, J. C. de Mello, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8454–8463; c) J. I. Park, A. Saffari, S. Kumar, A. Gunther, E. Kumacheva, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 415–443; d) A. Abou-Hassan, O. Sandre, V. Cabuil, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6408–6428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6268–6286.
- [21] S. Li, G. A. Gross, P. M. Gunther, J. M. Kohler, *Chem. Eng. J.* **2011**, *167*, 681–687.
- [22] a) S. Marre, J. Baek, J. Park, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *JALA* **2009**, *14*, 367–373; b) S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, K. F. Jensen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 11310–11320.
- [23] S. Marre, J. Park, J. Rempel, J. Guan, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4830–4834.
- [24] J. Baek, P. M. Allen, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 653–656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 627–630.
- [25] S. Moisan, J. D. Marty, F. Cansell, C. Aymonier, *Chem. Commun.* **2008**, 1428–1430.
- [26] R. L. Hartman, J. R. Naber, N. Zaborenko, S. L. Buchwald, K. F. Jensen, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 1347–1357.
- [27] W. M. Huang, P. Jiang, C. Y. Wei, D. K. Zhuang, J. L. Shi, *J. Mater. Res.* **2008**, *23*, 1946–1952.
- [28] M. Krunk, T. Dedova, E. Karber, V. Mikli, I. O. Acik, M. Grossberg, A. Mere, *Physica B* **2009**, *404*, 4422–4425; Y. Qiu, L. Z. Hu, D. Q. Yu, H. Q. Zhang, J. C. Sun, B. Wang, J. X. Ma, L. N. Wang, K. T. Sun, Z. W. Zhao, *Micro Nano Lett.* **2010**, *5*, 251–253.
- [29] E. Croiset, S. F. Rice, R. G. Hanush, *AIChE J.* **1997**, *43*, 2343–2352.

Annexe 2 :

Article in press : J. Supercrit. Fluids (2011), DOI : 10.1016/j.supflu.2011.11.029

Supercritical Microfluidics: Opportunities in Flow-Through Chemistry and Materials Science

S. Marre, Y. Roig, C. Aymonier *

CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr A. Schweitzer,
F-33608, Pessac, France

Corresponding author: aymonier@icmcb-bordeaux.cnrs.fr, phone: +33 5 40 00 26 72, fax: +33 5 40 00 27 61

Abstract

Working under supercritical conditions at microscale combines the advantages of size reduction provided by microsystems to the unique properties of supercritical fluids (SCFs). The so-called "Supercritical Microfluidics" therefore addresses the limitations of both macroscale SCFs reactors and conventional liquid microfluidic reactors. In this review, we present recent developments in supercritical microfluidics processes with the design of microreactors capable of working under pressure and temperature, some general characteristics of supercritical microflows and, through selected examples, flow-through chemistry and nanocrystals synthesis in supercritical microreactors.

Keywords: Supercritical Fluids, Supercritical Microfluidics, HP/HT microsystems, Hydrodynamics, Chemistry, Nanocrystals.

1 – Introduction

Processes using SuperCritical Fluids (SCFs) have attracted increasing interest over the past thirty years. This was particularly motivated by concerns about environmental aspects, given the capability of some SCFs for replacing toxic industrial solvents and the possibility to tune the solvent characteristics for highly specific reactions or separations. Since then, SCFs have been used in several applications (lab-scale or industrial) associated with the development of sustainable chemistry and engineering. These applications include extraction,[1-3] organic material processing through supercritical fluid antisolvent process,[4] SuperCritical Water Oxidation process (SCWO),[5] biomass valorisation for energy purpose,[6] materials recycling,[7, 8] chemistry[9] and materials science.[10-13]

The environmental interest of SCFs such as scCO_2 or scWater brings opportunities for replacing some more harmful solvent systems to perform green chemistry.[9, 14-17] However, while the environmental advantages of SCFs are attractive, it is their physicochemical properties that are enabling and have ultimately driven their use in materials synthesis and chemical reactivity. Indeed, SCFs exhibit “hybrids” thermophysical properties, intermediate between liquids and gases, which are continuously adjustable with small variations of pressure and temperature. For instance, they exhibit gas-like viscosities and diffusivities while having liquid-like densities. Liquid-like densities enable the dissolution of many metallic precursors in noticeable concentration, which can be used as precursors for further chemical transformation.[12] Furthermore, SCFs exhibit no surface tension, which turns out to be an undeniable advantage for processes involving surface and interface chemistries.[18-23] These unique properties provide means for solution-based processes in an environment that behaves much like a gas.

Currently, SCFs are mostly used in high pressure / high temperature blind stainless steel batch or continuous reactors, from milliliter up to liter scale, which are appropriate for studying chemical reactions and nanosized structures synthesis and for developing proof of principle processes. However, it is difficult to implement characterization techniques, fast screening and optimization of the synthesis conditions. To address these limitations, it has become critical to develop new synthesis tools integrated with advanced operating parameters control.

Such parameters control can be provided by Microfluidics. Microfluidics has advanced biological and chemical research, in particular through the integration of analytic techniques[24] with cell handling [25], biochemical assays, chemical synthesis[26, 27] and micro- nanostructures synthesis.[28-31] These tools exhibit several advantages over conventional macroscale devices. Indeed, microreactors offer a solution to feedback control of temperature, feed streams, reproducibility, *in situ* reaction monitoring[24] using sensor integration, rapid screening of parameters,[32] fast mass and heat transfer[33] and low reagent consumption during optimization. Additionally, such small, controlled reaction volumes enable reactions to be performed under more aggressive conditions (confining for example small amount of hazardous products).[34-36] The combination of the size reduction, the use of small quantities of products, the online single and/or multi-phase flows and the improved reliability of the process, can be registered in a sustainable development policy.

However, these tools were only very recently made compatible for HP / HT processes such as supercritical fluids processes.[37-39] The development of high pressure high temperature microreactors able to withstand supercritical conditions has offered additional advantages by considerably expanding the synthesis space. This led to a substantial enlargement of the set of solvents, precursors and surfactants available for chemical reactions and materials synthesis.[40, 41] In particular, working under supercritical

conditions at microscale combines the advantage of size reduction provided by microsystems to the unique properties of SCFs (Figure 1).

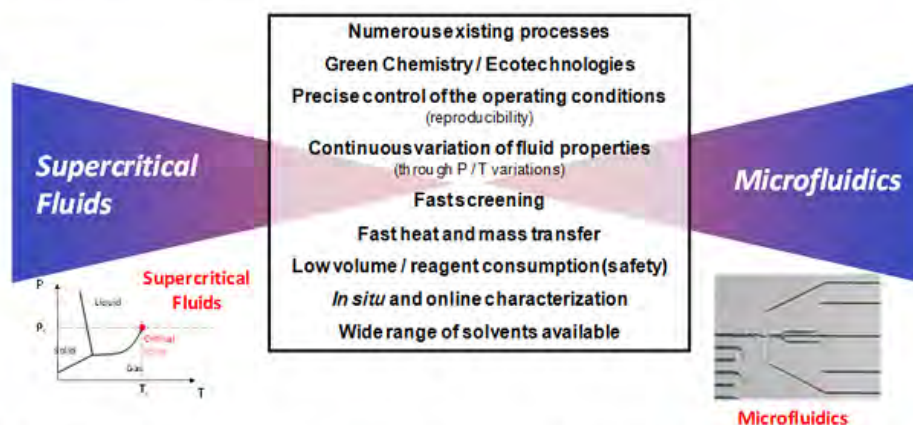


Figure 1. Summary of the main advantages of combining supercritical fluids to microfluidics systems

The so-called “Supercritical Microfluidics” therefore addresses the limitations of both macroscale SCFs reactors and conventional liquid microfluidic reactors.

In this review, we present, through selected examples, recent developments in supercritical microfluidics processes for performing chemical reactions and for synthesizing nanostructures. Strategies for developing SCFs-compatible microsystems will be first presented. We will then discuss the main characteristics of supercritical microflows in comparison with milliscale supercritical flows and conventional liquid microflows. Finally, we will present some examples of chemical reactions and nanomaterials synthesis performed in supercritical microreactors.

2 – Supercritical fluid-compatible microsystems

The main challenge of implementing supercritical fluids in microfluidic systems is to design microreactors capable of working at the desired working conditions compatible with the use of most supercritical fluids (pressure, temperature, chemical compatibility, concentration ...) without breaking the system.

The development of SCFs-compatible microsystems has evolved from simple tubing to more complex systems integrating control of operating parameters and *in situ* characterization techniques.[24, 42] Capillary tubings (stainless steel, silica) were used from the very beginning to access small scale flows within the simplest feature. They provide cheap and simple approaches for continuous high pressure flow experiments and easy manipulation of operating parameters (residence time, etc.).[43] Silica capillaries-based microfluidic systems have been combined to achieve specific co-flow structures for mixing reagents and / or generating hydrodynamic microstructures, which can be used for chemical or materials synthesis.[44-46] In liquid low pressure microsystems, droplets, jets[47, 48] (Figure 2-a) and double emulsions (Figure 2-b)[49-51] have been realized. More recently, we have developed similar strategies for creating such hydrodynamic structures at high pressure using immiscible liquid – SCFs (water – scCO_2) microflows

(Figure 2-c).[52]

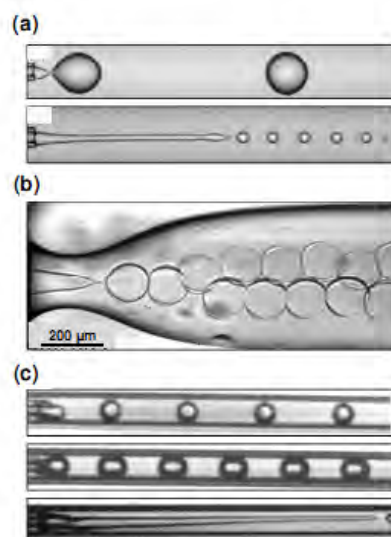


Figure 2. Capillaries-based microsystems assemblies for (a) droplets / emulsions and jets formation,[48] and (b) multiple emulsions[50] at low pressure and (c) high pressure SCFs-liquid micro coflows.[52]

Although relatively simple to implement, capillary-based microfluidic systems often lack of flexibility in design and face challenges in integration of actuation and monitoring components. “On-chip” microsystems address these limitations, providing for a wide range of designs, from two to three dimensional structures. This design flexibility imparted by microfabrication allows for precise manipulation of hydrodynamics for fast mixing[53, 54] and controlled addition of reagents[55, 56] - two process features typically needed in chemistry and materials synthesis. As a result of advances in microfabrication processes, several materials can now be chosen among for building pressure-resistant microreactors, depending on the constraints imposed by the materials synthesis processes.

2-1 “On Chip” supercritical microreactors

Commonly used microfluidic systems made of polymers, such as PDMS, cannot be employed for SCFs-based processes, given their poor temperature and pressure resistance. However, researchers have developed several other strategies to access SCFs-compatible working conditions, by using more robust fabrication materials.

First, metal-based microreactors are especially advantageous for processes involving high heat load and toxic chemicals thanks to good chemical compatibility and thermal resistance, except for strong acids. Metal microreactors (Figure 3-a) are typically fabricated using conventional machining, electroforming, electro-discharge machining (EDM), or laser ablation.[57] They have been demonstrated in chemical synthesis applications,[58] including fluorination reactions,[59, 60] and in materials synthesis.[61] More recently, several examples from the report the use of such microreactors for supercritical water gasification of organic molecules in temperature and pressure range as high as 650°C and 25 MPa.[62, 63] These microreactors can be realized in without clean

room facilities, but current micromachining tools limit feature sizes to few hundreds of micrometers. Additionally, similarly to macroscale stainless steel reactors, implementation of *in situ* characterization techniques is not easy since metal does not offer any optical access.

Glass/glass microreactors (Figure 3-b)[64] are typically fabricated through HF/BOE (Buffered Oxide Etchant) etching or sandblasting of either borosilicate[65, 66] or soda-lime glasses[67, 68] with further thermal bonding. They have the advantage of easy optical access, providing a mean for a wide range of *in situ* characterization techniques. Although high pressures can be reached using these microreactors,[69] the low thermal conductivity of glass limits applications requiring good heat transfer. However, such microsystems exhibit acceptable ranges of use for most applications using supercritical CO₂, in a low temperature range (20°C – 100°C).

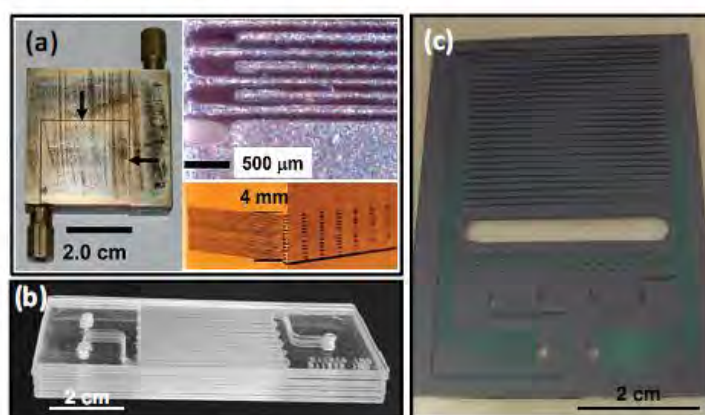


Figure 3. Examples of (a) metal,[62] (b) Glass / Glass,[64] and (c) Silicon/Pyrex [84, 85] microreactors.

Reactors microfabricated in silicon and Pyrex[37, 70] (Figure 3-c) by silicon etching followed by anodic bonding provide good thermal, chemical and pressure characteristics, while maintaining optical access through the Pyrex side. The good thermal conductivity of silicon devices make them excellent candidates for HT processes, such as fuel conversion.[70-73] These microsystems present a good compromise between metal and glass microreactors. Additionally, glass and silicon-based microfluidic reactors offer the opportunity to modify the wettability properties of the channels, thanks to the wide range of silane chemistry for surface modifications.[74-76]

2-2 - Packaging techniques

The connection of microreactors to macroscopic fluid handling systems raises additional engineering challenges, in particular when high pressure and high temperature, typical from supercritical fluids operating conditions, are considered. The easiest packaging can be realized with metal microreactors, since most of the fluidic connections can be fabricated to fit the sizes of commercially available fittings (Figure 4-a). For other microreactors materials such as glasses or silicon, conventional connection methods can be first permanent integrated connections (Figure 4-b-c), including epoxy glueing, which can be used to connect tubing on the microreactor top[77] or cross section[69, 78] metal soldering,[39, 79] or anodic bonding of Kovar tubes to glass.[80] These fluidic

connections are reported to stand up to 20 MPa or more with particular designs. However, these techniques generally require complicated microfabrication procedures to optimize the connection strength and are not versatile in term of chemical compatibility. The second family constitutes non-permanent modular connections such as commercial microfluidic interfaces assembly that can stand up to 10 MPa[81-83] or modular fluidic connections through compression sealing with rubber O-rings (Figure 4-d).[84, 85] This latter method provides an efficient way to access high pressure (up to 45 MPa) with the ability to easily interchange the microreactors.

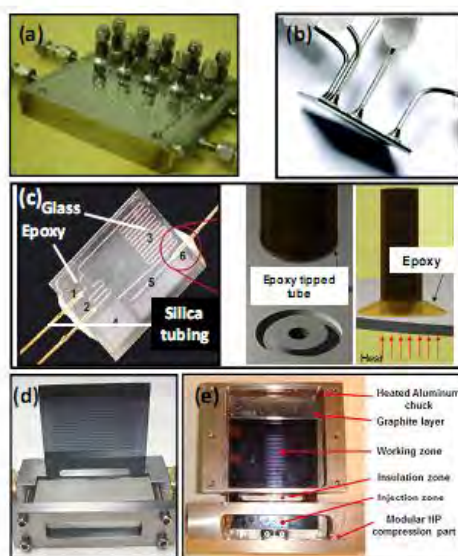


Figure 4. Examples of packaging techniques: (a) commercially available fittings for metal microreactors, (b) solder-based approach,[79] (c) epoxy glueing of silica capillary tubings to a silicon – Pyrex microreactor from the cross section[69] or from the top,[77] (d) modular compression fittings.[85]. Final assembly microreactor + packaging + heating device.[37]

The packaging schemes can be combined with heater and temperature controllers to realize a single or multiple temperature zones on the microreactors (Figure 4-e). Multiple zones heating allows for decoupling of nucleation and growth in nanomaterials synthesis processes or to realized multi-step chemistry on a single chip. Finally, the incorporation of optical fibers directly into a channel, enable spectroscopic information of chemical transformations by spectroscopy techniques.[24]

Figure 5 presents the maximal operating conditions of different microsystems [packaging + microreactors]. The critical parameter is the ability to use both high pressure and high temperature at the same time. Depending on the required conditions, one can choose among several approaches depending on cost and time required for the microfabrication. Note however that only Si-Pyrex microsystems allow for *in situ* observations and characterizations in the HP, HT conditions.

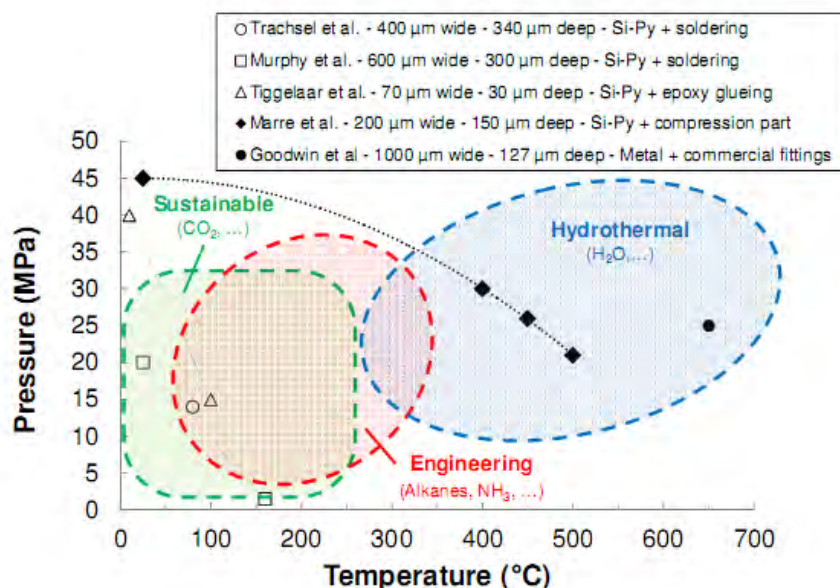


Figure 5. Maximal operating conditions tested for several high pressure, high temperature supercritical fluids compatible microsystems assemblies from Trachsel et al.,[39] Murphy et al.,[79] Tiggelaar et al.,[69] Marre et al.,[37] and Goodwin et al.,[62] The typical range of P , T conditions for the use of three kinds of fluids (sustainable, engineering and hydrothermal fluids) is reported on the same diagram.

3 - General characteristics of supercritical microflows

Reaching supercritical conditions in microfluidic devices offers substantial advantages over both liquid microfluidics and macroscale standard SCFs reactors. As above mentioned, potential useful characteristics of supercritical fluids (SCFs) when microscale flows are considered include high diffusivity (typically one to two orders of magnitude higher than in liquid phases), gas-like viscosity (in the order of few tens of $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$), and the ability to dissolve a wide range of reagents thanks to the liquid-like density (typically $200 - 1000 \text{ kg/m}^3$). These properties generally lead to a wide range of Reynolds numbers for flows in conventional continuous macroscale reactors. The Reynolds number is defined as: $Re = \rho v d_h / \eta$, with ρ being the fluid density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), v the average fluid velocity ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), d_h the diameter of the cylinder (m) and η the fluid viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$). Therefore, whether researchers use low or high flow rate in a 1/8 inch tubing (internal diameter $\sim 1.6 \text{ mm}$), they will switch from the laminar to the turbulent regime, as reported in Table 1.

Table 1. Comparison of calculated Reynolds numbers for various water flows in supercritical or liquid conditions used in conventional applications at different scales.

	Density (kg.m ⁻³)	Viscosity (μPa.s)	Fluid velocity (m.s ⁻¹)	d _h (mm)	Re
Sc-Microfluidics (1/4" tubing) (sc-Water, 400°C – 25 MPa)	166	29	10 ⁻¹ - 1	3.8	2000 - 20000
Sc-Microfluidics (1/8" tubing) (sc-Water, 400°C – 25 MPa)	166	29	10 ⁻² - 10 ⁻¹	1.6	100 - 1000
Liquid Microfluidics (liquid Water, 25°C – 0.1 MPa)	997	890	10 ⁻³ - 10 ⁻²	0.1	0.1 - 1
Sc-Microfluidics (sc-Water, 400°C – 25 MPa)	166	29	10 ⁻³ - 10 ⁻¹	0.1	0.5 - 500

Oppositely, much smaller Reynolds numbers are conventionally obtained when considering liquid microfluidics (Re < 1), restricting fluids flows to the laminar regime.

Thanks to the intrinsic properties of SCFs, supercritical microflows Reynolds numbers can be easily tuned from laminar to almost turbulent (0.5 < Re < 500), playing on pressure and temperature conditions. Note that although the laminar to turbulent (L- T) transition admittedly occurred for Reynolds numbers around 2000, it is unsure to date whether this is still true at microscale. Depending on the flow scale and more importantly on the flow geometry and the roughness of the microchannels surface, authors reported L-T transition for Reynolds numbers ranging from 400 to 2000.[86-90] The ability to confine SCFs flows in the laminar regime allows for creating stable hydrodynamic structures such as droplets-based flows, which can be further used for interface chemistry applications.

As mentioned earlier, microfluidics takes advantage of high surface-area-to-volume ratios, which implies that heat and mass transfer distances are significantly reduced. On the other hand, when considering mixing, small length scales constrain fluid flow to the laminar regime. The absence of turbulence or recirculation makes mixing primarily dependent upon diffusion between fluids. Therefore, researchers have developed various strategies to overcome the mixing challenge, by creating passive[91, 92] or active[93] micromixers, which, however, add complexity in the system, making it more difficult to be characterized and understood. Back to a simple single phase laminar flow in a straight capillary, one can

estimate the mixing time as: $t_{\text{mixing}} = \frac{x^2}{D}$, with x being the typical flow width and D being

the diffusion coefficient expressed from the Stokes-Einstein equation by: $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$, where k

is the Boltzman constant (J.K⁻¹), T is the temperature (K), η is the fluid viscosity (Pa.s) and a is the hydrodynamic diameter of the considered molecules or nanoparticles in the fluid (m).

Since diffusion coefficients of molecules in SCFs are generally at least 2 orders of magnitude higher than in liquids, typical mixing times will be greatly reduced. This will therefore lead to better mixing thanks to the enhanced diffusivities and to the ability to reach larger Reynolds numbers. More importantly, these short mixing times can be achieved without the use of any micromixing part.

This trend is exemplified in Figure 6, where a solution of Rhodamine in ethanol is coaxially injected within a flow of pure ethanol. The microsystem was realized by inserted two capillaries in each other. The pressure was set at 25 MPa and the internal / external flow rates were kept constant ($Q_{\text{int}} = 50 \mu\text{L.min}^{-1}$ and $Q_{\text{ext}} = 200 \mu\text{L.min}^{-1}$). Optical microscope pictures were taken at two different temperature: 25°C, where EtOH is liquid and 250°C, where EtOH is supercritical (for EtOH: $T_c = 241^\circ\text{C}$ and $p_c = 6.1 \text{ MPa}$). In both

cases, the coaxial injection first results in a flow focusing effect on the inner flow.

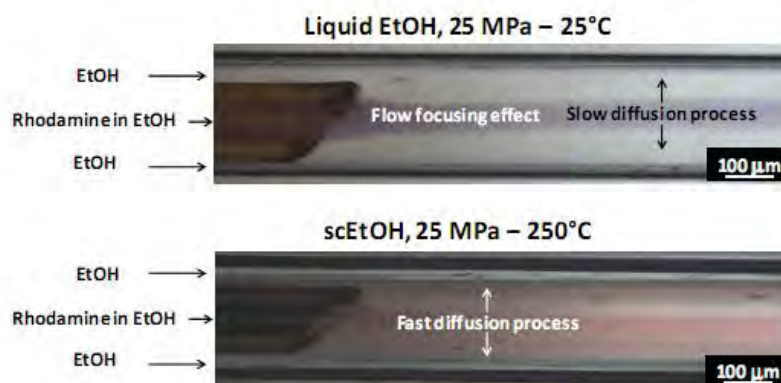


Figure 6. Optical microscope picture obtained from the coaxial injection of a Rhodamine in EtOH solution within a pure EtOH flow at 25 MPa, for two different temperatures (sub and supercritical ethanol conditions).

In a second step, the width of the created jet starts increasing thanks to the diffusion of Rhodamine molecules from the inner flow to the outer pure ethanol flow. It can be noticed that this effect is much more pronounced when sc-EtOH is considered compared to liquid ethanol. Indeed the diffusion mechanism can be visualized right upon the contact of the two flows, resulting in the fast pink-reddish coloration of the outer flow. The fast diffusion process can therefore be used for fast mixing of solutions during chemical reactions.

The properties of SCFs also lead to narrow residence time distributions (RTD) in microchannels, thanks to low viscosities and high diffusivities. This dramatically reduces the dispersion along the channel, and therefore providing an useful option for efficiently narrowing the size distributions of nanomaterials during synthesis or to obtain better control over reaction yields. Indeed, by considering a simple Taylor dispersion model, the residence time distribution (E curve) can be estimated as[94]:

$$(1) \quad E_{\theta}(L) = \frac{1}{\sqrt{4\theta\pi\left(\frac{D^*}{vL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\left(\frac{D^*}{vL}\right)}\right]$$

With θ being defined as: $\theta = t / t_{average}$ (t and $t_{average}$ being respectively the actual residence time and the mean residence time obtained by divided the reactor volume by the volumetric flow rate) and L the length of the capillary tubing or microchannel. D^* is called the dispersion coefficient and can be expressed as follow when considering a Taylor flow in cylindrical geometries (i.e., Peclet number ($Pe = vd_h/D$) > 100 , which is a reasonable assumption in the considered experimental conditions):

$$(2) \quad D^* = \frac{v^2 d_h^2}{196D}$$

The E curve is highly dependent on the D^*/vL value. The smaller this value, the narrower the RTD. By using the Stokes–Einstein expression of D , D^*/vL can thus be expressed as:

$$(3) \quad \frac{D^*}{vL} = \frac{vd_p^2\pi\eta a}{32kTL} = A \times d_h^{-2}\eta$$

With A being a constant dependent on the length of the cylinder (reactor), the fluid velocity, the temperature and the hydrodynamic radius of the considered molecules diffusing within the fluid.

From this expression, by considering the same molecule in fluids of various viscosity, flowing at the same velocity in different reactor sizes, two main effects can be discussed. First, thanks to their intrinsic low viscosities, SCFs will lead to narrower RTD than liquids, which are typically more viscous (see Figure 7-a). This advantage was recently demonstrated for the synthesis of narrow size distributed CdSe quantum dots in microfluidic devices, using as solvents either different viscous high boiling point liquids or supercritical alkanes.[40, 84] The second effect results from the change in reactors dimensions. By comparing microfluidic-scale supercritical fluid continuous reactor (reactor internal diameter ~ 1.6 mm) with supercritical microreactors (hydraulic diameter ranging typically from 100 to 500 μm), both being in the laminar regime, it becomes obvious that small scale systems provide much narrower RTD than large continuous reactors (Figure 7-b). Indeed, for channel dimensions below 100 μm , laminar supercritical microflows can almost be considered as plug-flows. Note that similar plug-flow system can be obtained at large scale thanks to turbulence at high Reynolds numbers.

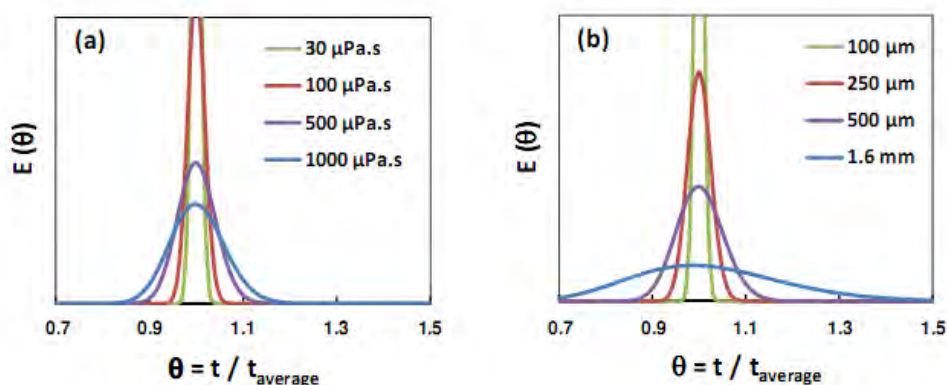


Figure 7. Effect of (a) the fluid viscosity (in a 100 μm wide capillary) and (b) the cylinder (reactor) diameter (for a fluid viscosity of 10^{-4} Pa.s) on the E curve (RTD) calculated through the Taylor dispersion model. In both cases, we considered for the calculation a 3nm particle or large molecule in fluids flowing at $v = 10^{-2}$ m.s $^{-1}$ and $T = 50^\circ\text{C}$ in a 1m long reactor.

In brief, supercritical microflows combine the advantages of SCFs (low viscosities, high diffusivities) with these of liquid microflows (large surface to volume ratios), resulting in:

- (i) Tunable Reynolds number flows from laminar to almost turbulent
- (ii) Fast mixing
- (iii) Fast heat and mass transfers
- (iv) Narrow residence time distributions

These characteristics make supercritical microreactors ideal tools for performing chemical reaction or synthesizing nanostructures in an advanced controlled environment, which will

be discussed in the next sections.

4 – Flow-through Chemistry in Supercritical Microreactors

Continuous microfluidic reactors have opened new potentialities for organic chemistry.[95] The use of microreactors to perform chemistry has been described in several reviews.[96-98]. However, most organic chemical reactions performed in on chip microsystems have been carried out close to ambient conditions. This is largely due to the lack of high pressure capable microsystems limiting the set of available solvents at high temperature. Nevertheless, some examples of continuous-flow microreactor organic syntheses at HT/HP can now be found in the literature and were recently reviewed.[99-102] These studies include the use of supercritical fluids at microscale as solvents or reagents. We selected few examples from the literature concerning the use of SCW and supercritical CO₂ (scCO₂) as solvent in microsystem (Table 2).

Table 2: *Selected examples of chemical reactions carried out in supercritical continuous microreactors*

Fluid	Reactor type	Reactor material	Optical access for <i>in situ</i> characterization	Reaction	T, p conditions	Typical size	References
SCW	Capillary microsystem	Hastelloy with HPLC fittings	No	ϵ -caprolactam synthesis	400°C 25 MPa	Diameter: 250 μ m	[131]
	On chip microsystem	304 stainless steel or Hastelloy with HPLC fittings	No	Gasification of Glucose and Xylose	Up to 750°C 25MPa	Width: 1000 μ m Depth: 127 μ m	[62, 63, 106, 107]
	Capillary microsystem	Quartz with HPLC fittings	Yes	SCWO of acetic acid	530°C 28 MPa	Diameter: 750 μ m	[110]
	On Chip microsystem	Si/Pyrex with compression fittings	Yes	sub- and SCWO of MeOH and Phenol	300 - 400°C 25MPa	Width: 200 μ m Depth: 150 μ m	[37]
	On Chip microsystem	Glass	Yes	Hydrogenation	60°C 9 MPa	Width: 200 μ m Depth: 100 μ m	[111]
scCO ₂	On Chip microsystem	Si/Pyrex with metal soldering	Yes	Hydrogenation of cyclohexene	80°C 14 MPa	Width: 400 μ m Depth: 300 μ m	[112]
	On Chip microsystem	Borofloat with epoxy glueing	Yes	Esterification	100°C 110 MPa	Width: 70 μ m Depth: 30 μ m	[41]
	On Chip microsystem	Borofloat with epoxy glueing	Yes	Carbamic acid formation	100°C 40 MPa	Width: 70 μ m Depth: 30 μ m	[69]

Probably the most studied SCF to date in microscale systems is supercritical water (SCW) since it has already been largely used as reaction media in macroscale processes.[9] However, given the difficulties encountered for fabricating HP/HT compatible on chip microsystem, most researchers have focused their work on stainless steel / Hastelloy capillary tubings, which can be considered as “blind” microfluidic systems. Such microsystems can handle harsh conditions which are compatible with SCW conditions. For instance, conventional

supercritical fluids equipment coupled to microscale size Hastelloy tubing was used by Ikushima *et al.* to produce ϵ -caprolactam from the non-catalytic Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in SCW (up to 400°C and 25 MPa). Thanks to fast heat transfer provided by microscale continuous reactor, the authors report nearly 100% in yield with a 100% selectivity in residence time as short as 1s, [103] which turns out to be far better than what can be obtained in the same conditions in macroscale batch reactor. Although there is a limited number of examples concerning the use of SCW as solvent in microsystems, it is worth noticing that other works have reported organic chemical reactions in hydrothermal sub-critical water, [104, 105] which provide the advantages of high ionic product of sub-critical water solvent in less aggressive conditions towards the reagents.

The specific properties of SCW have been largely used - for instance - for biomass valorization (through liquefaction or gasification) [6, 7] In particular, Goodwin *et al.* recently largely investigated the conversion of several organic molecules (glucose, xylose and xylose/phenol mixtures) to hydrogen-rich gas using supercritical microreactors. [62, 63, 106] For instance, at 750°C for a residence time of 2s, glucose was fully converted to gas, yielding more than 50% H₂ in composition.

To access the required temperature and pressure conditions (up to 750°C and 25 MPa), the authors have developed smart 304 stainless steel or Hastelloy microreactors, which are from far the best HP/HT capable microsystems to date. The only disadvantage of these being that *in situ* characterization cannot be implemented easily. However, the authors made a CFD modeling of the heat and mass transfer inside their microchannel reactor, which provide insight in the gasification process. [107]

Supercritical water oxidation (SCWO) is yet another interesting application of SCW used for the degradation of organic molecules. [108, 109] This process is generally performed in slightly lower temperature conditions than gasification (typically 380 – 500°C for $p = 25$ -30 MPa). Similarly to biomass conversion processes, SCWO is highly dependent on heat transfer. High heat transfer provided by microreactors (up to 1000 K.s⁻¹) allows for accessing in short time (generally less than 0.3s, depending on the microchannel size) the temperature working conditions. Therefore, performing such reaction at microscale can bring additional control over the chemical reaction towards the desired output product. Although only metal can provide the high T, p conditions required for gasification, other materials can be used to fabricate microsystems for SCWO. The simplest kind was reported by Maharrey *et al.*, who used a quartz capillary (operating up to 580°C and 28MPa) to study the SCWO of acetic acid. [110] However, such microsystem is not flexible in term of design, and could not benefit - for instance - from special injection designs, which can be helpful to mix reagent in the early stage of the reaction. We recently addressed this limitation by developing on chip Silicon – Pyrex microsystems capable of reaching 400°C – 25 MPa conditions. [37] Using these microsystems, we have investigated the sub- and SCWO of methanol and phenol by mixing aqueous solution of each with hydrogen peroxide solution at room temperature before the mixture flows towards HT conditions (Figure 8-a). The oxidation of both phenol and methanol proceeds within seconds and it was found that higher conversion values were obtained compared to literature. In details, conversion of methanol up to 37% was achieved in 2 s even in sub-critical water conditions (300°C), while this value increases up to 80% when SCW conditions are used (380°C). Results from the literature obtained in larger stainless steel equipments report the same order of magnitude in conversion, but at much higher temperature (460°C). Several assumptions can be made to explain these results including the short induction period obtained thanks to fast heat transfer.

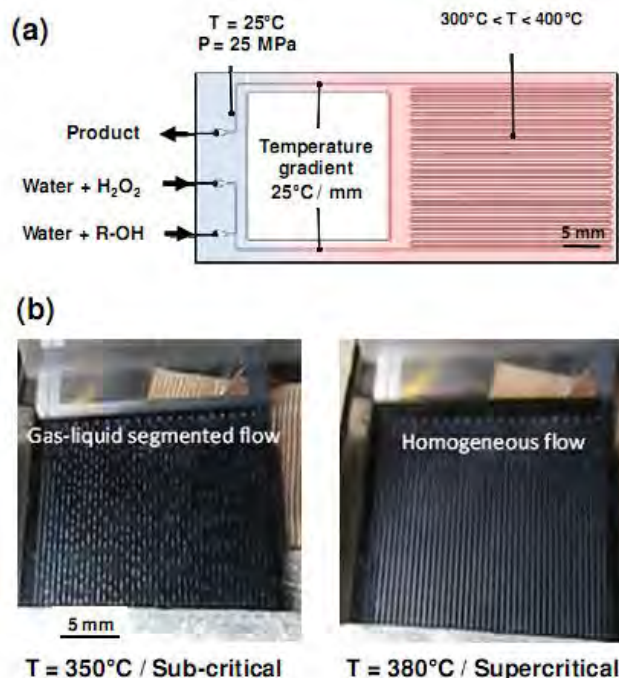


Figure 8. (a) Microsystem layout (45 μL microreactor) for SCWO conversion rate measurements of MeOH and PhOH and (b) in situ visualization of flow during SCWO of methanol in sub (left) and supercritical water conditions (right).

These Si – Pyrex microreactors allow for *in situ* visualization (and spectroscopy characterization) thanks to the optical access provided by the Pyrex side. This was exemplified by visualizing segmented gas-liquid microflows in water sub-critical conditions (Figure 8-b, left) with gas being composed of O_2 (from the decomposition of H_2O_2) and CO_2 (from the oxidation of methanol). Oppositely, in SCW conditions, a homogeneous single phase flow is observed (Figure 8-b, right).

In summary, all the above mentioned studies using SCW in microsystems have mainly shown that the heating rate was a crucial parameter to control the reaction network underlying the conversion or the chemical reaction of organic compounds. This confirms the promise of supercritical microreactors working with SCW for (i) the replacement of conventional solvent by water, (ii) the thermochemical conversion of biomass constituents to useful chemicals and fuels and (iii) the efficiency of such microscale processes to degrade organic compounds.

In addition to SCW, supercritical CO_2 (scCO_2) demonstrates itself to be another promising solvent for environmentally-friendly chemical synthesis, being able to replace some more harmful solvent system conventionally used. Organic synthesis process at microscale can therefore take advantage of the high diffusivity provided by scCO_2 intrinsic properties to enhance reaction yield. Moreover, since scCO_2 can dissolve gases in large proportions, their use is convenient when mass diffusion limited processes are considered (such as gases in liquid). This can indeed allow for switching from a three phases reaction (in solid / liquid / gas catalytic reaction) to a two phases system (solid / supercritical mixture). Kobayashi *et al.*

and Trachsel *et al.* have used this approach to perform hydrogenation reaction in scCO_2 within on chip microreactors. In the first case, the authors have reported the hydrogenation of several organic compounds in scCO_2 using a palladium surface-decorated glass-glass microreactor.[111] All reactions proceed in a residence time of 1s in mild conditions (60°C , 9 MPa), demonstrating the interest of combining the large surface (covered by catalyst) to volume ratio provided by microreactor with the unique properties of scCO_2 used as solvent. In the second case, Trachsel *et al.* developed a catalyst packed bed silicon-Pyrex microreactor (Figure 9-a) for studying the hydrogenation of cyclohexene in scCO_2 . [112] Fluidic connections were realized through metal soldering. The catalyst (Pd on Al_2O_3) was first loaded in a microchannel equipped with micromachined sieves, which allow defining the length of the packed bed. Cyclohexene and H_2 are injected within the microreactor to create a two-phase flow, prior to the injection of scCO_2 , which dissolves both reagents leading to a single phase flow. The single supercritical phase then flows through the catalyst packed where the hydrogenation reaction occurs at mild conditions ($T = 40\text{--}70^\circ\text{C}$, $p = 8\text{--}15$ MPa) in short residence times in the range 0.17 – 0.5 s. The capability of such microsystem to implement *in situ* optical and spectroscopy characterization techniques finds here all its interest. The authors can indeed follow the reaction over time (taking advantage of the space-time correlation provided by the continuous microfluidic approach) with a confocal Raman spectrometer (Figure 9-b).[113]

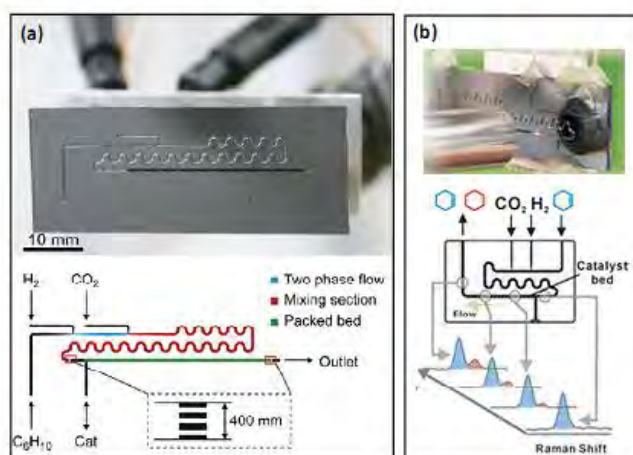


Figure 9. (a) Silicon – Pyrex microsystem developed by Trachsel *et al.* for the continuous packed bed solid catalyzed hydrogenation of cyclohexene[112] and (b) *in situ* Raman characterization of the hydrogenation reaction.[113]

Other organic chemical reactions in microfluidic reactor using scCO_2 as cosolvent or reagent include the formation of carbamic acid from the reaction of N-benzyl methylamine with CO_2 [69] and the esterification reaction of phthalic anhydride with methanol.[41] In both cases, the authors used a silicon-Borofloat (or Borofloat – Borofloat) microreactor integrated with high pressure fluidic connections (silica capillary tubing epoxy glued in the microreactor cross section) capable of withstanding up to 40 MPa (Figure 10).

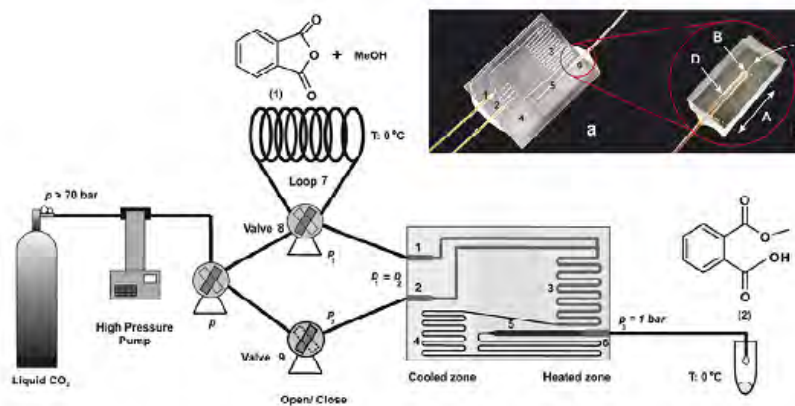


Figure 10. (a) Silicon – Pyrex microsystem developed by Benito-Lopez, et al. for the continuous esterification of methanol with phthalic acid in $scCO_2$ with extra detail on the fluidic connection and general view of the experimental set-up

The main difference of this system compare to others previously discussed concern the pressure management on chip, which is achieved thanks to a pressure drop microchannel. The advantage of such a method is that no back pressure regulator is needed; however, the pressure inside the device is completely dependent on the working flow rate, which also governs the residence time. For the particular case of the esterification reaction, both liquid reagents are confined in a sample loop maintained at 0°C before being injected and mixed on chip in the heated zone with the $scCO_2$ flow. The esterification reaction of phthalic anhydride with methanol occurs in a $70\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ microchannel heated at $T = 20 - 100^\circ\text{C}$. Residence time obtained for $p = 11\ \text{MPa}$ is closed to 0.35s. The authors demonstrate that the activation energy (E^a) of the reaction is largely decreased (from $40\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ down to $19\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) thanks to the use of $scCO_2$ as solvent. The same reaction performed in similar conditions without $scCO_2$ does not reach such low E^a values ($34\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), which confirms that the observed effect is not only due to pressure.

Although there are only few examples to date in the literature, $scCO_2$ as sustainable solvent or cosolvent for organic chemical reactions in microreactor turns out to be promising. The main advantage stands in its ability to replace conventional solvents and on its intrinsic properties, intermediate between these of gases and liquids, which can be powerful to carry out multiphase reactions.

5 – Continuous supercritical microfluidics synthesis of nanocrystals

The use of supercritical fluids in the field of Materials Science starts from the beginning of the 90's and is closely linked to the rise of Nanosciences and Nanotechnologies associated with the development of sustainable chemistry and engineering. The synthesis of nanomaterials using supercritical fluids has been reviewed several times over the last five years.[11, 12, 114] Design of inorganic and organic-inorganic hybrid nanomaterials using supercritical fluids as solvent and/or reagent is achieved through the chemical transformation of a metal precursor in such media. This method has been used to synthesize various inorganic materials (metals, semiconductors, nitrides, oxides, etc.) with controlled size from micrometer down to nanometer scale and complex shapes and compositions (multi-cation materials): Cu, Ni, Pd, Ag, Ge, Si, CdSe, ZnO, Al_2O_3 , $AlOOH$, NiO, TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ,

CeO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, LiCoO₂, LiFePO₄, Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (0<x<1), Nd₂NiO_{4+δ}, La₂CuO₄,... The control of the chemical reaction, and thus of materials characteristics (size, morphology, structure, composition and architecture) is achieved by choosing specific operating parameters: solvent nature, pressure, temperature, reagent nature and concentration, reactor technology, residence time in the reactor, additive agents. Born in scH₂O,[115, 116] this approach was extended in the last 20 years to other supercritical fluids to synthesize nanostructures, mainly scCO₂/alcohols (ethanol, isopropanol...),[117-119] sc-MeOH,[120] sc-iPrOH,[121] alcohols/water (ethanol, isopropanol...)[122, 123],[124] scNH₃[125] or sc-alkanes (hexane,...).[84] This variety of solvents opens avenue towards the use of numerous precursors and for a very rich chemistry at the origin of the formation of a wide range of materials nature and composition. Beyond the versatility, other advantages of this synthetic method for material design stand in the high crystallinity of the obtained materials, the high specific surface area (nucleation is favored over growth) and the opportunity for new discoveries. The synthesis of organic-inorganic hybrid nanoparticles has also been investigated to support the development of hybrid materials taking generally benefit of the physico-chemical property of the inorganic nanoparticles and the processability of the polymer matrix. Two main ways have been proposed adapted from the continuous synthesis of inorganic nanocrystals in supercritical fluids: i) the separation of the nucleation and growth in the supercritical reactor and the functionalization in a vessel operating at room pressure and temperature[126] and ii) the *in situ* functionalization in the supercritical reactor.[127]

Today the method of nanomaterials synthesis using supercritical fluids is considered as a cutting-edge technology with the development of the first industrial applications[14] and the possibility to design efficient materials in comparison with more conventional synthetic approaches in many fields such as energy, microelectronics, catalysis, pharmacy... In this context, the question is: what is the interest in using supercritical microfluidics to synthesize advanced nanocrystals?

In our opinion, there are three main motivations to develop the synthesis of advanced nanocrystals using supercritical microfluidics: i) a better understanding of what is going on for a better control through *in situ* characterization opportunities, ii) an exploitation of microfluidics advantages - hydrodynamics control, enhancement of mass and heat transfer, reproducibility, rapid screening of parameters, and low reagent consumption during optimization - for the design and synthesis of high quality nanocrystals and iii) a process intensification for the development of a cheaper, safer and greener technologies. We are at the beginning of this story (since 2008) and the first four published papers allow already illustrating the aforementioned two first points. As discussed in section 2, the technological breakthrough of developing "on chip" supercritical microreactors makes it possible to integrate characterization techniques, allowing controlling the reaction parameters as well as collecting time- and space-resolved information (Figure 11) Potential characterization techniques include physical measurements (thermocouples and piezo electric pressure monitoring) and chemical measurements via *in situ* spectroscopy ultraviolet-visible (UV-vis), infrared (IR).

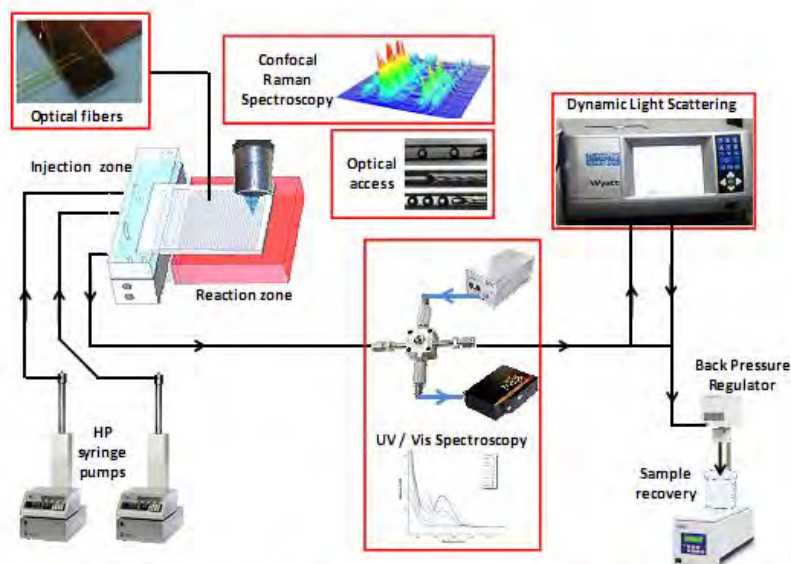


Figure 11. ICMCB supercritical microfluidics set-up: HP/HT microreactors (si-Pyrex or borosilicate/borosilicate,...) implemented with *in situ* and online characterization techniques.

Conventional online characterization techniques, well developed for microfluidic applications, could be used as well, such as microparticle image velocimetry or dynamic light scattering (DLS), allowing measurement of flow profiles and particles size distribution (PSD), respectively.[40] Such an experimental setup is now operating in our group at ICMCB (Figure 11) for the understanding of the chemistry and nucleation / growth in supercritical fluids but also for the development of high quality nanocrystals.[128] This new powerful tool is complementary to the time-resolved *in situ* synchrotron X-ray study performed by Iversen *et al.* in the last five years on numerous materials.[129] The use of this well characterized and controlled setup with optimization software could provide useful laboratory scale tools for processes optimization and fast screening of reaction conditions (about 100 conditions a week), similarly to what can be done in conventional microfluidic conditions.

In term of nanocrystals synthesis, the advantages of supercritical microfluidics have recently been demonstrated in a study of CdSe QD synthesis in a HP/HT microreactor comparing the high boiling point squalane solvent with supercritical hexane (sc-hexane). The supercritical fluid synthesis produced a narrower FWHM and particles size distribution than liquid phase synthesis at the same conditions.[84] In fact, comparison of the data shows that the size distribution percentage (standard deviation/ d_{avg}) for QDs synthesized in sc-hexane, 4–6% (FWHM: 25–27 nm), is much smaller than for that for QDs synthesized in liquid squalane, 9–12% (FWHM: 41–49 nm). So the use of a supercritical solvent in a microfluidic reactor results in narrower residence time distribution, producing homogeneous reaction conditions ideal for nanocrystals synthesis. Recently, it was shown that we can develop original microfluidic-based continuous processes to play with chemistry, thermodynamics, physico-chemistry and hydrodynamics for the synthesis of well controlled and high quality nanocrystals, namely indium phosphide[130] and exciton luminescent zinc oxide nanocrystals.[128]

Baek *et al.* proposed continuous three-stage silicon-based microfluidic system (operating pressure of 6.5 MPa) consisting of mixing (130-175°C), aging (200-340°C), and sequential injection stages (80-320°C) for the production of high-quality InP nanocrystal in as little as 2 minutes (Figure 12).[130] The first two stages of the reactor were utilized for the systematic study of InP nanocrystal formation (Figure 12-a,b). Indium myristate [In(MA)₃] in octane was mixed with a 2:1 ratio with tris(trimethylsilyl) phosphine [(TMS)₃P] at various temperatures in the first “mixing” reactor stage, and subsequent aging at different reaction temperatures in the second “aging” reactor stage. The third stage (Figure 12-c), namely the sequential injection microreactor with six additional injection channels, proposes a way for larger InP nanocrystals from 2 to 3.2 nm while maintaining a homogeneous size distribution.

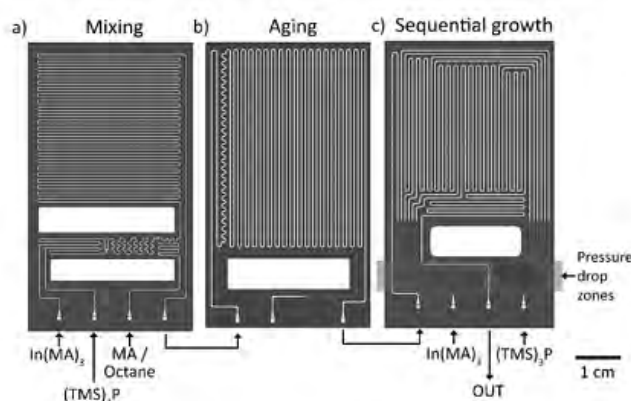


Figure 12. Three-stage high-temperature and high-pressure microfluidic system developed by Baek *et al.* with a) a mixing stage, b) an aging stage, and c) a sequential injection microreactor with six additional injection channels.

Another original approach offered by supercritical microfluidics was proposed to separate the nucleation and growth of the nanocrystals and the functionalization for the synthesis of ZnO nanocrystals with advanced optical properties.[128] The experiments were carried out in a coaxial flowing microsystem made of two fused silica capillaries (inner diameters: $\phi_1 = 100 \mu\text{m}$, $\phi_2 = 250 \mu\text{m}$) for a total length of 1 m as shown on Figure 13-a. The precursor solution - Zn(acac)₂·H₂O in an ethanol solution containing H₂O₂ - is injected in an inner silica capillary. Meanwhile, a second solution containing ligands (trioctylphosphine - TOP, oleylamine - OL or oleic acid - OA) in ethanol is injected externally, the overall residence time being fixed at 10 s, the temperature at 250°C and the pressure at 25 MPa. The conventional microchannels clogging limitation was overcome acting on both hydrodynamics (co-flow system) and chemistry (addition of H₂O₂ to accelerate the hydrolysis of Zn(acac)₂ and confine the formation of ZnO nanocrystals in the inner flow). The influence of several operating parameters was carefully studied demonstrating the separation of nucleation/growth from functionalization steps. Typical TEM micrograph of ZnO-TOP nanocrystals is shown in Figure 13-b. Small ($3.7 \pm 0.5 \text{ nm}$) spherical nanocrystals are obtained. Electron diffraction pattern corresponds to pure wurtzite-type ZnO, which was confirmed by Raman spectroscopy (Figure 13-c,d). This method therefore allows for easily interchanging capping ligands without influencing the ZnO nanocrystals size or structure (wurtzite structure in each case). The associated photoluminescence (PL) spectrum exhibits only one narrow peak ($E = 3.30$

eV) attributed to excitonic recombination (Figure 13-e), while no broad emission related to defect states is observed below the band gap. This is to be compared with (i) size and shape-controlled ZnO QDs synthesized through conventional low temperature liquid phase method, for which low intensity excitonic peak is generally observed combined to large defect luminescence centered at 2.20 eV ($\lambda = 600$ nm) and (ii) large crystalline ZnO nanostructures with exciton PL obtained through high temperature gas phase synthesis approaches. The result is the access to ZnO UV emitter for development of LEDs and lasers or gas sensors.

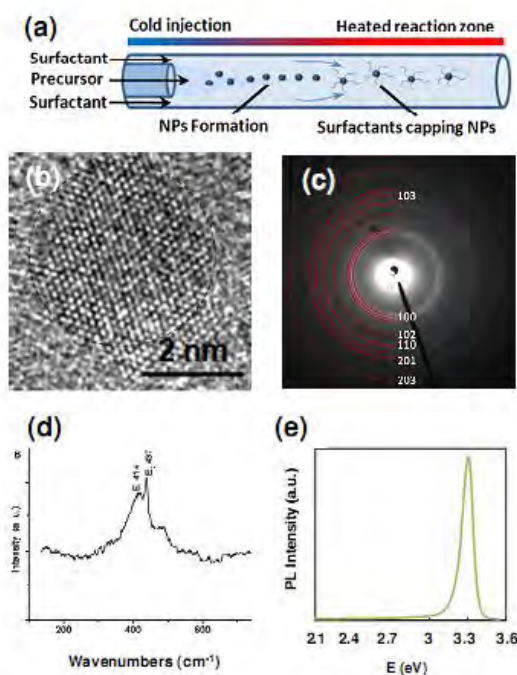


Figure 13. (a) Experimental supercritical microfluidics set-up with coaxial injection developed by Roig et al.,[128] (b, c) HRTEM and electron diffraction snapshot of as-synthesized ZnO nanocrystals, respectively, (d) micro-Raman spectrum obtained from the same sample ($\lambda_{\text{excitation}} = 532$ nm) and (e) photoluminescence spectrum of ZnO nanocrystals obtained through supercritical microfluidics ($\lambda_{\text{excitation}} = 320$ nm).

The supercritical microfluidic approach offers new opportunities in the continuous synthesis of nanomaterials from a better understanding to more performant advanced nanostructured materials.

5 – Conclusion

The last few years have seen the development of a new field of investigation, so called “Supercritical Microfluidics” with the basic idea to combine the advantages of size reduction

provided by microsystems – advanced control of operating parameters, reproducibility, *in situ* and online characterization, rapid screening, fast mass and heat transfer and low reagent consumption – to the unique properties of supercritical fluids - “hybrids” thermophysical properties, intermediate between liquids and gases, continuously adjustable with small variations of pressure and temperature, gas-like viscosities and diffusivities, liquid-like densities.

The first challenge was to implement supercritical fluids in microfluidic systems by designing microreactors capable of working at the desired working conditions compatible with the use of most supercritical fluids. The development of SCFs-compatible microsystems has evolved from simple tubings (stainless steel, silica) to “on chip” supercritical microreactors, systems integrating control of operating parameters with *in situ* and online characterization techniques. “On chip” supercritical microreactors can be manufactured with glass (glass/glass microreactors, up to 100°C), silicon and Pyrex (silicon/Pyrex microreactors, up to 500°C) and metal (up to 650°C). Packaging adapted to the different microreactors can be combined with heater and temperature controllers to realize a single or multiple temperature zones on the microreactors. Depending on the required conditions, one can choose among these different microsystems depending on cost and time required for the microfabrication. However, note that only Si-Pyrex microsystems allow for *in situ* observations and characterizations in the HP, HT conditions.

Reaching supercritical conditions in microfluidic devices offers substantial advantages over both liquid microfluidics and macroscale standard SCFs reactors. In brief, supercritical microflows combine the advantages of SCFs (low viscosities, high diffusivities) with those of liquid microflows (large surface to volume ratios), resulting in: (i) tunable Reynolds number flows from laminar to almost turbulent, (ii) fast mixing, (iii) fast heat and mass transfers and (iv) narrow residence time distributions. These characteristics make supercritical microreactors ideal tools for performing flow-through chemistry or nanocrystals synthesis in supercritical microreactors.

Indeed, continuous supercritical microfluidics has opened new potentialities for chemistry supercritical water and carbon dioxide. All the aforementioned studies using SCW in microsystems have mainly shown that the heating rate was a crucial parameter to control the reaction network underlying the conversion or the chemical reaction of organic compounds. This confirms the promise of supercritical microreactors working with SCW for (i) the replacement of conventional solvent by water, (ii) the thermochemical conversion of biomass constituents to useful chemicals and fuels and (iii) the efficiency of such microscale processes to degrade organic compounds. In addition to SCW, scCO₂ demonstrates itself to be another promising solvent for environmentally-friendly chemical synthesis, being able to replace some more harmful solvent system conventionally used, although there are only few examples to date in the literature. The main advantage stands in its ability to replace conventional solvents and on its intrinsic properties, intermediate between those of gases and liquids, which can be powerful to carry out multiphase reactions.

In the field of nanocrystals synthesis, supercritical microfluidic will also bring the opportunity to: (i) better understand of what is going on for a better control through *in situ* characterization, (ii) take advantage of microfluidics for the design and synthesis of high quality nanocrystals and (iii) propose process intensification for the development of cheaper, safer and greener technologies. Although there are only few examples to date in the literature as for chemistry, the first examples demonstrate the opportunities offered by supercritical microfluidics to synthesize high quality nanocrystals, namely CdSe or InP QDs and UV emitter ZnO nanocrystals.

Acknowledgements

Article in press : J. Supercrit. Fluids (2011), DOI : 10.1016/j.supflu.2011.11.029

The author acknowledges the support of the French Agence Nationale de la Recherche (ANR), under grants SC μ F (ANR-09-BLAN-0105-01) "Supercritical Microfluidics" and AMOS (ANR-10-BLAN-0820) "Advanced Materials for Optical Sensors" and of the GIS "Advanced Materials in Aquitaine". The "Région Aquitaine" is also acknowledged for supporting the equipment funding. Y. Roig gratefully acknowledges the French ministry of research and education for his PhD grant.

References

- [1] N. Kapucu, A. Guvenc, U. Mehmetoglu, A. Calimli, Reactive extraction of organic acids by supercritical CO₂, *Reviews in Chemical Engineering*, 15 (1999) 233-243.
- [2] J.M. Del Valle, J.C. De La Fuente, Supercritical CO₂ extraction of oilseeds: Review of kinetic and equilibrium models, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46 (2006) 131-160.
- [3] F. Sahena, I.S.M. Zaidul, S. Jinap, A.A. Karim, K.A. Abbas, N.A.N. Norulaini, A.K.M. Omar, Application of supercritical CO₂ in lipid extraction - A review, *Journal of Food Engineering*, 95 (2009) 240-253.
- [4] E. Reverchon, R. Adami, G. Caputo, I. De Marco, Spherical microparticles production by supercritical antisolvent precipitation: Interpretation of results, *Journal of Supercritical Fluids*, 47 (2008) 70-84.
- [5] M.D. Bermejo, M.J. Cocero, Supercritical water oxidation: A technical review, *AIChE Journal*, 52 (2006) 3933-3951.
- [6] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell, Current and Foreseeable Applications of Supercritical Water for Energy and the Environment, *Chemsuschem*, 1 (2008) 486-503.
- [7] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell, Supercritical Water for Environmental Technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85 (2010) 583-589.
- [8] C. Morin, A. Loppinet-Serani, F. Cansell, C. Aymonier, Near Sub and Supercritical Solvolysis of Carbon Reinforced Polymers (CFRPs) for Recycling Carbon Fibers as a Valuable Ressource: State of the Art, *The Journal of Supercritical Fluids*, Submitted (2011).
- [9] P.E. Savage, Organic chemical reactions in supercritical water, *Chemical Reviews*, 99 (1999) 603-621.
- [10] K.P. Johnston, S.R.P. da Rocha, Colloids in supercritical fluids over the last 20 years and future directions, *Journal of Supercritical Fluids*, 47 (2009) 523-530.
- [11] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reveron, Y. Garrabos, F. Cansell, Review of supercritical fluids in inorganic materials science, *Journal of Supercritical Fluids*, 38 (2006) 242-251.
- [12] F. Cansell, C. Aymonier, Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids, *Journal of Supercritical Fluids*, 47 (2009) 508-516.
- [13] F. Cansell, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, Review on materials science and supercritical fluids, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 7 (2003) 331-340.
- [14] T. Adschiri, Y.W. Lee, M. Goto, S. Takami, Green materials synthesis with supercritical water, *Green Chemistry*, 13 (2011) 1380-1390.
- [15] P. Munshi, S. Bhaduri, Supercritical CO₂: a twenty-first century solvent for the chemical industry, *Current Science*, 97 (2009) 63-72.
- [16] H. Weingartner, E.U. Franck, Supercritical water as a solvent, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44 (2005) 2672-2692.
- [17] J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young, J.M. DeSimone, Polymerizations in supercritical carbon dioxide, *Chemical Reviews*, 99 (1999) 543-563.
- [18] A.H. Romang, J.J. Watkins, Supercritical Fluids for the Fabrication of Semiconductor Devices: Emerging or Missed Opportunities?, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 459-478.
- [19] C. Aymonier, C. Elissalde, H. Reveron, F. Weill, M. Maglione, F. Cansell, Supercritical fluid technology of nanoparticle coating for new ceramic materials, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (2005) 980-983.
- [20] S. Marre, F. Cansell, C. Aymonier, Design at the nanometre scale of multifunctional materials using supercritical fluid chemical deposition, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4594-4599.
- [21] C. Aymonier, A. Denis, Y. Roig, M. Iturbe, E. Sellier, S. Marre, F. Cansell, J.L. Bobet, Supported metal NPs on magnesium using SCFs for hydrogen storage: Interface and interphase characterization, *Journal of Supercritical Fluids*, 53 (2010) 102-107.
- [22] S. Marre, F. Cansell, C. Aymonier, Tailor-made surface properties of particles with a hydrophilic or hydrophobic polymer shell mediated by supercritical CO₂, *Langmuir*, 24 (2008) 252-258.
- [23] S. Marre, A. Erriguible, A. Perdomo, F. Cansell, F. Marias, C. Aymonier, Kinetically Controlled Formation of Supported Nanoparticles in Low Temperature Supercritical Media for the Development of Advanced Nanostructured Materials, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 5096-5104.
- [24] A.J. deMello, Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems, *nature*, 422 (2006) 394-402.
- [25] J. El-Ali, P.K. Sorger, K.F. Jensen, Cells on chips, *Nature*, 442 (2006) 403-411.
- [26] R.L. Hartman, K.F. Jensen, Microchemical systems for continuous-flow synthesis, *Lab on a chip*, 9 (2009) 2495-2507.
- [27] H. RL, M. JP, J. KF, Deciding whether to go with the flow: Evaluating the merits of flow reactors for synthesis, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 7502-7519.

- [28] S. Marre, K.F. Jensen, Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 1183-1202.
- [29] A.M. Nightingale, J.C. de Mello, Microscale synthesis of quantum dots, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 8454-8463.
- [30] A. Abou-Hassan, O. Sandre, V. Cabuil, Microfluidics in Inorganic Chemistry, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49 (2010) 6268-6286.
- [31] J. Il Park, A. Saffari, S. Kumar, A. Gunther, E. Kumacheva, Microfluidic Synthesis of Polymer and Inorganic Particulate Materials, in: *Annual Review of Materials Research*, Vol 40, 2010, pp. 415-443.
- [32] K.F. Jensen, S.K. Ajmera, S.L. Firebaugh, T.M. Floyd, A.J. Franz, M.W. Losey, D. Quiram, M.A. Schmidt, Microfabricated chemical systems for product screening and synthesis, *Automated Synthetic Methods for Speciality Chemicals*, (2000) 14-24.
- [33] T. Gervais, K.F. Jensen, Mass transport and surface reactions in microfluidic systems, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 1102-1121.
- [34] J.C. Brandt, T. Wirth, Controlling hazardous chemicals in microreactors: Synthesis with iodine azide, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 5 (2009).
- [35] A.G. O'Brien, F. Levesque, Y. Suzuki, P.H. Seeberger, Safe use of azides in continuous flow, *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 29 (2011) 57-+.
- [36] G. Panke, T. Schwalbe, W. Stimer, S. Taghavi-Moghadam, G. Wille, A practical approach of continuous processing to high energetic nitration reactions in microreactors, *Synthesis-Stuttgart*, (2003) 2827-2830.
- [37] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, K.F. Jensen, Design and Packaging of Microreactors for High Pressure and High Temperature Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 11310-11320.
- [38] R.E. Oosterbroek, D.C. Hermes, M. Kakuta, F. Benito-Lopez, J.G.E. Gardeniers, W. Verboom, D.N. Reinhoudt, A. van den Berg, Fabrication and mechanical testing of glass chips for high-pressure synthetic or analytical chemistry, *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, 12 (2006) 450-454.
- [39] F. Trachsel, C. Hutter, P.R. von Rohr, Transparent silicon/glass microreactor for high-pressure and high-temperature reactions, *Chemical Engineering Journal*, 135 (2008) S309-S316.
- [40] S. Marre, J. Baek, J. Park, M.G. Bawendi, K.F. Jensen, High-Pressure/High-Temperature Microreactors for Nanostructure Synthesis, *Jala*, 14 (2009) 367-373.
- [41] F. Benito-Lopez, R.M. Tiggelaar, K. Salbut, J. Huskens, R.J.M. Egberink, D.N. Reinhoudt, H. Gardeniers, W. Verboom, Substantial rate enhancements of the esterification reaction of phthalic anhydride with methanol at high pressure and using supercritical CO₂ as a co-solvent in a glass microreactor, *Lab on a Chip*, 7 (2007) 1345-1351.
- [42] S. Krishnadasan, R.J.C. Brown, A.J. Demello, J.C. Demello, Intelligent routes to the controlled synthesis of nanoparticles, *Lab on a Chip*, 7 (2007) 1434-1441.
- [43] H. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Maeda, M. Uehara, P. Mulvaney, Preparation of CdSe nanocrystals in a micro-flow-reactor, *Chemical Communications*, (2002) 2844-2845.
- [44] N. Lorber, F. Sarrazin, P. Guillot, P. Panizza, A. Colin, B. Pavageau, C. Hany, P. Maestro, S. Marre, T. Delclos, C. Aymonier, P. Subra, L. Prat, C. Gourdon, E. Mignard, Some recent advances in the design and the use of miniaturized droplet-based continuous process: Applications in chemistry and high-pressure microflows, *Lab on a Chip*, 11 (2011) 779-787.
- [45] N. Lorber, B. Pavageau, E. Mignard, Droplet-Based Microfluidics as a New Miniaturized Tool to Investigate Polymerization Reactions, *Macromolecules*, 43 (2010) 5524-5529.
- [46] A. Perro, C. Nicolet, J. Angy, S. Lecommandoux, J.F. Le Meins, A. Colin, Mastering a Double Emulsion in a Simple Co-Flow Microfluidic to Generate Complex Polymersomes, *Langmuir*, 27 (2011) 9034-9042.
- [47] R.K. Shah, H.C. Shum, A.C. Rowat, D. Lee, J.J. Agresti, A.S. Utada, L.Y. Chu, J.W. Kim, A. Fernandez-Nieves, C.J. Martinez, D.A. Weitz, Designer emulsions using microfluidics, *Materials Today*, 11 (2008) 18-27.
- [48] A.S. Utada, A. Fernandez-Nieves, H.A. Stone, D.A. Weitz, Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams, *Physical Review Letters*, 99 (2007).
- [49] L.Y. Chu, A.S. Utada, R.K. Shah, J.W. Kim, D.A. Weitz, Controllable monodisperse multiple emulsions, *Angewandte Chemie-International Edition*, 46 (2007) 8970-8974.
- [50] A.S. Utada, E. Lorenceau, D.R. Link, P.D. Kaplan, H.A. Stone, D.A. Weitz, Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device, *Science*, 308 (2005) 537-541.
- [51] A.S. Utada, L.Y. Chu, A. Fernandez-Nieves, D.R. Link, C. Holtze, D.A. Weitz, Dripping, jetting, drops, and wetting: The magic of microfluidics, *Mrs Bulletin*, 32 (2007) 702-708.

- [52] S. Marre, C. Aymonier, P. Subra, E. Mignard, Dripping to jetting transitions observed from supercritical fluid in liquid microflows, *Applied Physics Letters*, 95 (2009).
- [53] A.D. Stroock, S.K.W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic, H.A. Stone, G.M. Whitesides, Chaotic mixer for microchannels, *Science*, 295 (2002) 647-651.
- [54] E. Villermaux, A.D. Stroock, H.A. Stone, Bridging kinematics and concentration content in a chaotic micromixer, *Physical Review E*, 77 (2008).
- [55] S.A. Khan, K.F. Jensen, Microfluidic synthesis of titania shells on colloidal silica, *Advanced Materials*, 19 (2007) 2556-+.
- [56] C.W. Li, R.S. Chen, M.S. Yang, Generation of linear and non-linear concentration gradients along microfluidic channel by microtunnel controlled stepwise addition of sample solution, *Lab on a Chip*, 7 (2007) 1371-1373.
- [57] J. Lichtenberg, H. Baltes, Low-cost, chemically resistant microreactors fabricated by laser micromachining in stainless steel, *Micro Total Analysis Systems 2004*, Vol 2, (2005) 351-353.
- [58] K. Jahnisch, V. Hessel, H. Lowe, M. Baerns, Chemistry in microstructured reactors, *Angewandte Chemie-International Edition*, 43 (2004) 406-446.
- [59] R.D. Chambers, M.A. Fox, G. Sandford, Elemental fluorine - Part 18. Selective direct fluorination of 1,3-ketoesters and 1,3-diketones using gas/liquid microreactor technology, *Lab on a Chip*, 5 (2005) 1132-1139.
- [60] R.D. Chambers, M.A. Fox, G. Sandford, J. Trmcic, A. Goeta, Elemental fluorine - Part 20. Direct fluorination of deactivated aromatic systems using microreactor techniques, *Journal of Fluorine Chemistry*, 128 (2007) 29-33.
- [61] O. de la Iglesia, V. Sebastian, R. Mallada, G. Nikolaidis, J. Coronas, G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, J. Santamaria, Preparation of Pt/ZSM-5 films on stainless steel microreactors, *Catalysis Today*, 125 (2007) 2-10.
- [62] A.K. Goodwin, G.L. Rorrer, Conversion of glucose to hydrogen-rich gas by supercritical water in a microchannel reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 4106-4114.
- [63] A.K. Goodwin, G.L. Rorrer, Conversion of Xylose and Xylose-Phenol Mixtures to Hydrogen-Rich Gas by Supercritical Water in an Isothermal Microtube Flow Reactor, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 3818-3825.
- [64] Y. Kikutani, A. Hibara, K. Uchiyama, H. Hisamoto, M. Tokeshi, T. Kitamori, Pile-up glass microreactor, *Lab on a Chip*, 2 (2002) 193-196.
- [65] C. Iliescu, B. Chen, J. Miao, On the wet etching of Pyrex glass, *Sensors and Actuators a-Physical*, 143 (2008) 154-161.
- [66] F.E.H. Tay, C. Iliescu, J. Jing, J.M. Miao, Defect-free wet etching through pyrex glass using Cr/Au mask, *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, 12 (2006) 935-939.
- [67] R. Mazurczyk, G. El Khoury, V. Dugas, B. Hannes, E. Laurenceau, M. Cabrera, S. Krawczyk, E. Souteyrand, J.P. Cloarec, Y. Chevolot, Low-cost, fast prototyping method of fabrication of the microreactor devices in soda-lime glass, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 128 (2008) 552-559.
- [68] J.J. Zhu, J. Cheng, S.S. Ang, H. Wang, Microfabrication of microfluidic channels on soda-lime glass, *Progress of Machining Technology, Proceedings*, (2006) 389-392.
- [69] R.M. Tiggelaar, F. Benito-Lopez, D.C. Hermes, H. Rathgen, R.J.M. Egberink, F.G. Mugele, D.N. Reinhoudt, A. van den Berg, W. Verboom, H. Gardeniers, Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips, *Chemical Engineering Journal*, 131 (2007) 163-170.
- [70] K.F. Jensen, Silicon-based microchemical systems: Characteristics and applications, *Mrs Bulletin*, 31 (2006) 101-107.
- [71] S.C. Kelley, G.A. Deluga, W.H. Smyrl, Miniature fuel cells fabricated on silicon substrates, *Aiche Journal*, 48 (2002) 1071-1082.
- [72] N. Sabate, J.P. Esquivel, J. Santander, N. Torres, I. Gracia, P. Ivanov, L. Fonseca, E. Figueras, C. Cane, Passive direct methanol fuel cells in silicon technology, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 11 (2008) 143-146.
- [73] X.H. Wu, H. Guo, F. Ye, C.F. Ma, Application of Silicon in Micro Fuel Cells, *Progress in Chemistry*, 21 (2009) 1344-1348.
- [74] D. Appelhans, D. Ferse, H.J.P. Adler, W. Plieth, A. Fikus, K. Grundke, F.J. Schmitt, T. Bayer, B. Adolph, Self-assembled monolayers prepared from omega-thiophene-functionalized n-alkyltrichlorosilane on silicon substrates, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 161 (2000) 203-212.

- [75] S.A. Kulkarni, K.P. Vijayamohanan, Interfacial behavior of alkyltrichlorosilane monolayers on silicon: Control of flat-band potential and surface state distribution using chain length variation, *Surface Science*, 601 (2007) 2983-2993.
- [76] U. Srinivasan, M.R. Houston, R.T. Howe, R. Maboudian, Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 7 (1998) 252-260.
- [77] S. Mukherjee, M.K. Hatalis, M.V. Kothare, Water Gas Shift Reaction in a glass microreactor, *Catalysis Today*, 120 (2007) 107-120.
- [78] A.V. Pattekar, M.V. Kothare, Novel microfluidic interconnectors for high temperature and pressure applications, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13 (2003) 337-345.
- [79] E.R. Murphy, T. Inoue, H.R. Sahoo, N. Zaborenko, K.F. Jensen, Solder-based chip-to-tube and chip-to-chip packaging for microfluidic devices, *Lab on a Chip*, 7 (2007) 1309-1314.
- [80] M.T. Blom, E. Chmela, J.G.E. Gardeniers, J.W. Berenschot, M. Elwenspoek, R. Tjissen, A. van den Berg, Local anodic bonding of Kovar to Pyrex aimed at high-pressure, solvent-resistant microfluidic connections, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11 (2001) 382-385.
- [81] C. Koch, J. Ingle, V. Remcho, Chips & Tips: Bonding Upchurch® NanoPorts to PDMS, (2008).
- [82] V. Nittis, R. Fortt, C.H. Legge, A.J. de Mello, A high-pressure interconnect for chemical microsystem applications, *Lab on a Chip*, 1 (2001) 148-152.
- [83] A. Muller, V. Cominos, V. Hessel, B. Horn, J. Schurer, A. Ziogas, K. Jahnisch, V. Hillmann, V. Grosser, K.A. Jam, A. Bazzanella, G. Rinke, A. Kraute, Fluidic bus system for chemical process engineering in the laboratory and for small-scale production, *Chemical Engineering Journal*, 107 (2005) 205-214.
- [84] S. Marre, J. Park, J. Rempel, J. Guan, M.G. Bawendi, K.F. Jensen, Supercritical Continuous-Microflow Synthesis of Narrow Size Distribution Quantum Dots, *Advanced Materials*, 20 (2008) 4830+.
- [85] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, K. Jensen, Design and Packaging of Microreactors for High Pressure / High Temperature Applications, Submitted.
- [86] A. Pohar, I. Plazl, Laminar to turbulent transition and heat transfer in a microreactor: Mathematical modeling and experiments, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 7447-7455.
- [87] W. Wibel, P. Ehrhard, Experiments on the laminar/turbulent transition of liquid flows in rectangular microchannels, *Heat Transfer Engineering*, 30 (2009) 70-77.
- [88] K.V. Sharp, R.J. Adrian, Transition from laminar to turbulent flow in liquid filled microtubes, *Experiments in Fluids*, 36 (2004) 741-747.
- [89] G.L. Morini, M. Lorenzini, S. Salvigni, M. Spiga, Analysis of laminar-to-turbulent transition for isothermal gas flows in microchannels, *Microfluidics and Nanofluidics*, 7 (2009) 181-190.
- [90] X.F. Peng, G.P. Peterson, Convective heat transfer and flow friction for water flow in microchannel structures, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39 (1996) 2599-2608.
- [91] A. Gunther, K.F. Jensen, Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis, *Lab on a Chip*, 6 (2006) 1487-1503.
- [92] H. Song, D.L. Chen, R.F. Ismagilov, Reactions in droplets in microfluidic channels, *Angewandte Chemie-International Edition*, 45 (2006) 7336-7356.
- [93] I. Glasgow, N. Aubry, Enhancement of microfluidic mixing using time pulsing, *Lab on a Chip*, 3 (2003) 114-120.
- [94] O. Levenspiel, Modeling in chemical engineering, *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 4691-4696.
- [95] R.L. Hartman, J.P. McMullen, K.E. Jensen, Deciding Whether To Go with the Flow: Evaluating the Merits of Flow Reactors for Synthesis, *Angewandte Chemie-International Edition*, 50 (2011) 7502-7519.
- [96] C. Wiles, P. Watts, Continuous flow reactors, a tool for the modern synthetic chemist, *European Journal of Organic Chemistry*, (2008) 1655-1671.
- [97] M. Brivio, W. Verboom, D.N. Reinhoudt, Miniaturized continuous flow reaction vessels: influence on chemical reactions, *Lab on a Chip*, 6 (2006) 329-344.
- [98] R.L. Hartman, K.F. Jensen, Microchemical systems for continuous-flow synthesis, *Lab on a Chip*, 9 (2009) 2495-2507.
- [99] F. Benito-Lopez, R.J. Egberink, D.N. Reinhoudt, W. Verboom, High pressure in organic chemistry on the way to miniaturization, *Tetrahedron*, 64 (2008) 10023-10040.
- [100] W. Verboom, Selected Examples of High-Pressure Reactions in Glass Microreactors, *Chemical Engineering & Technology*, 32 (2009) 1695-1701.
- [101] T. Razaq, T.N. Glasnov, C.O. Kappe, Accessing Novel Process Windows in a High-Temperature/Pressure Capillary Flow Reactor, *Chemical Engineering & Technology*, 32 (2009) 1702-1716.

- [102] T. Razzaq, T.N. Glasnov, C.O. Kappe, Continuous-Flow Microreactor Chemistry under High-Temperature/Pressure Conditions, *European Journal of Organic Chemistry*, (2009) 1321-1325.
- [103] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, Acceleration of synthetic organic reactions using supercritical water: Noncatalytic Beckmann and pinacol rearrangements, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 1908-1918.
- [104] H. Kawanami, M. Sato, M. Chatterjee, N. Otake, T. Tuji, Y. Ikushima, T. Ishizaka, T. Yokoyama, T.M. Suzuki, Highly selective non-catalytic Claisen rearrangement in a high-pressure and high-temperature water microreaction system, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 572-577.
- [105] H. Kawanami, K. Matsushima, M. Sato, Y. Ikushima, Rapid and highly selective copper-free Sonogashira coupling in high-pressure, high-temperature water in a microfluidic system, *Angewandte Chemie-International Edition*, 46 (2007) 5129-5132.
- [106] A.K. Goodwin, G.L. Rorrer, Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor, *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 10-21.
- [107] A.K. Goodwin, G.L. Rorrer, Modeling of Supercritical Water Gasification of Xylose to Hydrogen-Rich Gas in a Hastelloy Microchannel Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 7172-7182.
- [108] J.W. Tester, H.R. Holgate, F.J. Armellini, P.A. Webley, W.R. Killilea, G.T. Hong, H.E. Barner, SUPERCRITICAL WATER OXIDATION TECHNOLOGY - PROCESS-DEVELOPMENT AND FUNDAMENTAL RESEARCH, *Acs Symposium Series*, 518 (1993) 35-76.
- [109] F. Vogel, J.L.D. Blanchard, P.A. Marrone, S.F. Rice, P.A. Webley, W.A. Peters, K.A. Smith, J.W. Tester, Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, 34 (2005) 249-286.
- [110] S.P. Maharrey, D.R. Miller, Quartz capillary microreactor for studies of oxidation in supercritical water, *Aiche Journal*, 47 (2001) 1203-1211.
- [111] J. Kobayashi, Y. Mori, S. Kobayashi, Hydrogenation reactions using scCO₂ as a solvent in microchannel reactors, *Chemical Communications*, (2005) 2567-2568.
- [112] F. Trachsel, B. Tidona, S. Desportes, P.R. von Rohr, Solid catalyzed hydrogenation in a Si/glass microreactor using supercritical CO₂ as the reaction solvent, *Journal of Supercritical Fluids*, 48 (2009) 146-153.
- [113] A. Urakawa, F. Trachsel, P.R. von Rohr, A. Bäker, On-chip Raman analysis of heterogeneous catalytic reaction in supercritical CO₂: phase behaviour monitoring and activity profiling, *Analyst*, 133 (2008) 1352-1354.
- [114] E. Reverchon, R. Adami, Nanomaterials and supercritical fluids, *Journal of Supercritical Fluids*, 37 (2006) 1-22.
- [115] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, RAPID AND CONTINUOUS HYDROTHERMAL CRYSTALLIZATION OF METAL-OXIDE PARTICLES IN SUPERCRITICAL WATER, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (1992) 1019-1022.
- [116] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, RAPID AND CONTINUOUS HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF BOEHMITE PARTICLES IN SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL WATER, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (1992) 2615-2618.
- [117] V. Pessey, R. Garriga, F. Weill, B. Chevalier, J. Etoumeau, F. Cansell, Control of particle growth by chemical transformation in supercritical CO₂/ethanol mixtures, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 958-965.
- [118] F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etoumeau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill, Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 67-75.
- [119] M. Besnard, T. Tassaing, Y. Danten, J.M. Andanson, J.C. Soetens, F. Cansell, A. Loppinet-Serani, H. Reveron, C. Aymonier, Bringing together fundamental and applied science: The supercritical fluids route, *Journal of Molecular Liquids*, 125 (2006) 88-99.
- [120] J. Kim, Y.S. Park, B. Veriansyah, J.D. Kim, Y.W. Lee, Continuous Synthesis of Surface-Modified Metal Oxide Nanoparticles Using Supercritical Methanol for Highly Stabilized Nanofluids, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 6301-6303.
- [121] J.F. Bocquet, K. Chhor, C. Pommier, Barium titanate powders synthesis from solvothermal reaction and supercritical treatment, *Materials Chemistry and Physics*, 57 (1999) 273-280.
- [122] H. Reveron, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, C. Elissalde, M. Maglione, F. Cansell, Single-step synthesis of well-crystallized and pure barium titanate nanoparticles in supercritical fluids, *Nanotechnology*, 16 (2005) 1137-1143.
- [123] H. Reveron, C. Elissalde, C. Aymonier, O. Bidault, M. Maglione, F. Cansell, Supercritical fluid route for synthesizing crystalline barium strontium titanate nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (2005) 1741-1744.

- [124] P. Hald, J. Becker, M. Bremholm, J.S. Pedersen, J. Chevallier, S.B. Iversen, B.B. Iversen, Supercritical propanol-water synthesis and comprehensive size characterisation of highly crystalline anatase TiO₂ nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2674-2680.
- [125] S. Desmoulins-Krawiec, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, F. Weill, S. Gorsse, J. Etourneau, F. Cansell, Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 228-232.
- [126] S. Moisan, J.D. Marty, F. Cansell, C. Aymonier, Preparation of functional hybrid palladium nanoparticles using supercritical fluids: a novel approach to detach the growth and functionalization steps, *Chemical Communications*, (2008) 1428-1430.
- [127] T. Sasaki, S. Ohara, T. Naka, J. Vejpravova, V. Sechovsky, M. Umetsu, S. Takami, B. Jeyadevan, T. Adschiri, Continuous synthesis of fine MgFe(2)O(4) nanoparticles by supercritical hydrothermal reaction, *Journal of Supercritical Fluids*, 53 (2010) 92-94.
- [128] Y. Roig, S. Marre, T. Cardinal, C. Aymonier, Supercritical Microfluidics Synthesis of Exciton Luminescent ZnO Nanocrystals, *Angewandte Chemie International Edition*, (2011).
- [129] M. Bremholm, M. Felicissimo, B.B. Iversen, Time-Resolved In Situ Synchrotron X-ray Study and Large-Scale Production of Magnetite Nanoparticles in Supercritical Water, *Angewandte Chemie-International Edition*, 48 (2009) 4788-4791.
- [130] J. Baek, P.M. Allen, M.G. Bawendi, K.F. Jensen, Investigation of Indium Phosphide Nanocrystal Synthesis Using a High-Temperature and High-Pressure Continuous Flow Microreactor, *Angewandte Chemie-International Edition*, 50 (2011) 627-630.
- [131] Y. Ikushima, K. Hataheda, M. Sato, O. Sato, M. Arai, Innovation in a chemical reaction process using a supercritical water microreaction system: environmentally friendly production of epsilon-caprolactam, *Chemical Communications*, (2002) 2208-2209.

Annexe 3 : techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées au cours de ces travaux de thèse. Nous les présentons ci-après.

Les microscopies électroniques

Les microscopies électroniques à transmission conventionnelles et haute résolution (MET et METHR) permettent d'observer la morphologie et d'estimer la taille et la distribution en taille des particules obtenues. Les clichés haute résolution sont susceptibles de fournir également des informations sur la structure cristalline du matériau. Cette technique est généralement couplée à la diffraction électronique, permettant d'identifier la structure du composé.

Les échantillons de microscopie à transmission sont préparés en déposant une goutte d'une suspension des nanoparticules, préalablement réalisée dans un solvant adéquat (éthanol ou pentane) à l'aide d'un bain à ultrason, sur une grille en cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film ou de filaments de carbone. La grille est ensuite séchée sous air à l'étuve.

Les observations en haute résolution ont été réalisées avec un microscope JEOL 2200 FS équipé d'un faisceau à champ d'émission opérant à 200 kV et avec un point de résolution de 0.23 nm. Les mesures conventionnelles sont réalisées avec un microscope HITASHI H7650, le faisceau opérant à 80 kV.

La spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une technique physique d'analyse de surface permettant d'identifier les espèces chimiques et d'obtenir des informations sur leurs environnements atomiques et les types de liaisons chimiques mises en jeu à la surface des matériaux (état de valence et degré d'oxydation). Elle est donc idéale pour la détection d'espèces adsorbées telles que les ligands. Le principe consiste en l'irradiation de l'échantillon par un rayonnement X monochromatique permettant l'ionisation des atomes. Une partie de l'énergie du rayonnement sert à rompre la liaison tandis que le reste est transféré en énergie

cinétique. Cette dernière est mesurée et permet ainsi d'avoir accès aux énergies de liaison.

Les spectres XPS ont été obtenus avec un instrument ESCALAB 220iXL de VG équipé d'une source de rayons x Mg (1253,6 eV) et une vue d'ensemble à 150 eV (E_p). La zone d'analyse correspond à une surface de 150 μm et une profondeur de 3 à 5 nm. Les spectres à haute résolution ont été réalisés avec une énergie E_p de 40 eV. Les échantillons ont été obtenus en pressant une petite quantité de poudre sur des feuillets d'indium. L'exploitation et la désomation des spectres ont été réalisées à l'aide du logiciel AVANTAGE de thermo Fisher Scientific.

La spectroscopie infrarouge à réflexion total atténuée

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) permet d'accéder à la structure moléculaire des composés de par la relation existant entre l'absorption du rayonnement infrarouge et l'énergie des mouvements internes des molécules (vibrations). Dans le cadre de nos synthèses, il s'agit d'observer le devenir des tensioactifs et molécules de précurseurs après leur passage dans les conditions d'élaboration.

Il existe plusieurs types de spectromètres demandant différentes méthodes d'échantillonnages. La réflexion totale atténuée ou plus communément appelée ATR (Attenuated Total Reflectance) a pour principe de faire subir une succession de réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant, Ge...). Ce dernier est transparent au rayonnement infrarouge mais présente un indice de réfraction élevé n_2 , supérieur, en général, à celui de l'échantillon n_1 .

En théorie, d'après la loi de Descartes, l'onde provenant de la source I_s traverse le cristal et est totalement réfléchi vers le détecteur. Cependant, une onde progressive dite évanescence (*Figure A.1*) vient perturber le système. Elle pénètre dans l'échantillon sur quelques micromètres et peut être absorbée. Ainsi la réflexion totale est atténuée de par la perte de cette énergie. L'intensité du signal d'absorption est généralement amplifiée à l'aide de multiples réflexions internes.

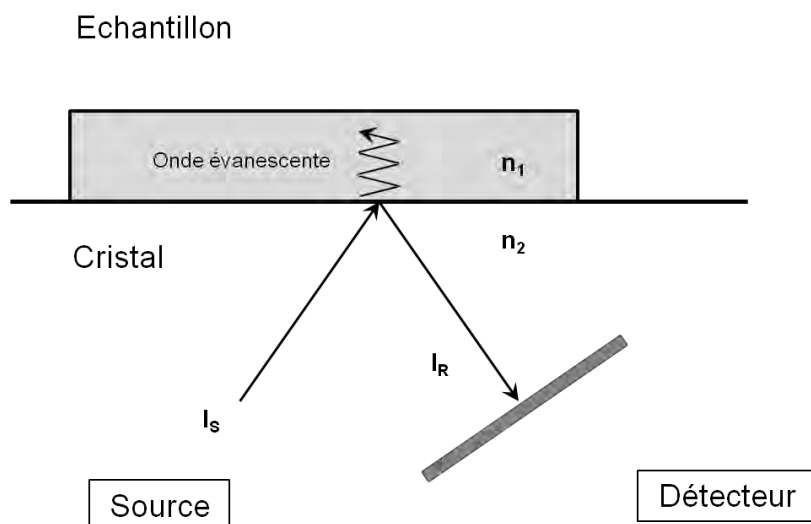


Figure A.1 Principe de la spectrométrie infrarouge à réflexion atténuée.

Les analyses de spectrométrie infrarouge ont été réalisées avec un spectromètre FTIR-ATR NEXUS 670 possédant un cristal de germanium. La préparation des échantillons est minimale. La poudre est déposée sur le cristal puis mise sous pression de manière à favoriser le contact entre le cristal et l'échantillon. Cette technique est donc idéale dans notre cas puisque ne nécessitant qu'une très faible quantité de produit. L'appareil utilisé est équipé d'un cristal de germanium permettant d'observer des spectres jusqu'à 400 cm^{-1} .

La spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est, tout comme la spectrométrie infrarouge, une technique permettant l'observation des états vibrationnels, voire rotationnels des molécules. C'est une technique puissante, utile pour caractériser les systèmes cristallins. Elle est non destructive, sensible et ne nécessite pas de préparation d'échantillon. Son principe consiste à exciter un échantillon à l'aide d'une source laser (Ar) à 514,5 ou 532 nm notamment. L'analyse du signal rétrodiffusé permet de remonter aux caractéristiques structurales du matériau. Il s'agit d'observer le phénomène de diffusion inélastique, où la diffusion se fait avec une légère perte d'énergie correspondant à une transition vibrationnelle. Les vibrations atomiques d'un cristal résultent de l'agitation thermique du laser à laquelle le matériau est soumis. Chaque mouvement d'un atome est couplé à ses voisins, ceci implique la présence d'ondes vibrationnelles délocalisées sur l'ensemble du réseau. Comme

cela a été décrit précédemment, les fréquences des raies Raman sont reliées aux énergies de vibrations au sein du matériau et donc à sa structure moléculaire.

Les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Thermo scientifique DXR micro-Raman. L'échantillon est déposé sur une lame en verre (lame de microscope) et est excité sous une longueur d'onde de 532 nm avec une puissance du laser de 10 mW.

La spectroscopie de photoluminescence

ZnO, étudié dans le cadre de ces travaux de thèse, est un semi-conducteur à gap direct (3,30 à 3,47 eV). Nous avons précédemment exposés dans le chapitre 4, les cas typiques de luminescence de l'oxyde de zinc. Dans le cas de l'émission intrinsèque, il s'agit de recombinaisons bande à bande des états proches du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence.

Les spectres de photoluminescence ont été réalisés avec un spectrofluorimètre Jobin Yvon SPEX (Fluorolog 212) (*Figure A.2*). L'appareil présenté possède une source de type lampe xénon qui permet d'obtenir un spectre continu de l'ultraviolet au proche infrarouge, une fine bande de longueur d'onde est ensuite sélectionnée grâce à un double monochromateur, elle est ensuite focalisée sur l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est quant à elle collectée par le monochromateur d'émission, cette lumière est alors transformée en signal électrique à l'aide d'un photomultiplicateur, le tout est traité par un système informatique relié à l'appareil. Plusieurs spectres sont accessibles, soit d'émission, où la longueur d'onde d'excitation est fixée et un balayage des longueurs d'onde d'émission réalisé, soit d'excitation où la longueur d'onde d'émission est fixée tandis que sont balayées les longueurs d'onde d'excitation. Il est également possible d'observer la stabilité de l'émission dans le temps.

Typiquement, l'échantillon de poudre de ZnO est disposé entre deux lames en quartz et exposé à une radiation de 320 nm au sein de l'appareil, sous air. Les spectres peuvent être obtenus sous différentes atmosphères. Dans ce cas, la poudre de ZnO insérée entre les lames de quartz est disposé dans une cellule étanche dont l'atmosphère peut être modifiée avec différents gaz.

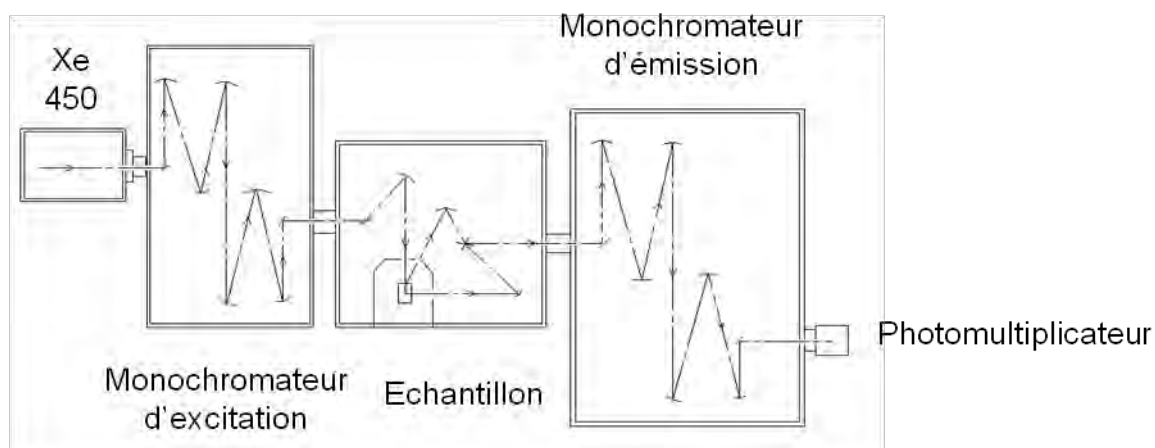


Figure A.2 Schématisation du spectrofluorimètre.

Résumé :

Les propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques sont exploitées depuis de nombreuses années dans les domaines de la séparation, de la chimie et des matériaux. Aujourd'hui, les activités de recherche se focalisent vers une meilleure compréhension et un meilleur contrôle des processus thermodynamiques, physiques et chimiques mis en jeu, ce qui nous a naturellement amené à développer la microfluidique supercritique. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse ayant pour objet le développement et l'utilisation de l'outil microfluidique pour l'étude de la réactivité chimique et de la germination-croissance en milieux fluides supercritiques.

Notre premier objectif a concerné le développement de l'outil microfluidique supercritique et de microsystèmes résistants aux conditions de température et de pression. Quelques caractéristiques physiques associées à ces dispositifs sont proposées de manière à observer clairement les avantages attendus du couplage de la microfluidique et des fluides supercritiques.

Nous avons ensuite validé l'apport de la microfluidique supercritique sur la réactivité chimique et la chimie des matériaux *via*, d'une part, l'étude de l'oxydation hydrothermale du méthanol et, d'autre part, l'élaboration de nanocristaux de ZnO. Les propriétés de photoluminescence de ces nanocristaux de ZnO ont été caractérisées; nous avons montré que l'outil microfluidique supercritique permet de synthétiser des nanocristaux de ZnO avec une luminescence excitonique.

Mots clés :

- | | | |
|---------------------------------|-----------------------|------------|
| • Fluides supercritiques | • Microfluidique | • ZnO |
| • Photoluminescence excitonique | • Réactivité chimique | • Méthanol |
-

Abstract:

The unique properties of supercritical fluids (SCFs) have been widely used since the 1980's in a wide range of applications including separation, chemistry and materials synthesis. Currently, the research activities are focused toward a better understanding and tailoring of thermodynamical, physical and chemical phenomena involved in SCFs processes. In this context, this is why we have chosen to develop supercritical microfluidics in the frame of this PhD work, which aims at developing and using microfluidic tools in order to study the chemical reactivity and the nucleation-growth in supercritical fluids.

First of all, our strategy aimed at fabricating microsystems which could handle to the SCFs operating conditions (high pressure and high temperature). Then, we have studied some physical characteristics of these devices and in particular we determined the expected advantages associated with the combination of microfluidic tools and supercritical fluids. Afterwards, we have demonstrated the benefits of the supercritical microfluidics to materials synthesis and chemical reactivity through the hydrothermal oxidation of methanol and the synthesis of ZnO nanocrystals. This last point was also the subject of a photoluminescence study, demonstrating that supercritical microfluidics tools can be used as "precision synthesis" reactors.

Keywords:

- | | | |
|-------------------------------|-----------------------|------------|
| • Supercritical fluids | • Microfluidics | • ZnO |
| • Excitonic photoluminescence | • Chemical reactivity | • Methanol |