



**HAL**  
open science

# Nanohybrides intégrés à des puces microfluidiques pour la production d'hydrogène et la catalyse

Joseph Farah

► **To cite this version:**

Joseph Farah. Nanohybrides intégrés à des puces microfluidiques pour la production d'hydrogène et la catalyse. Catalyse. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF087 . tel-03948468

**HAL Id: tel-03948468**

**<https://theses.hal.science/tel-03948468>**

Submitted on 20 Jan 2023

**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.

# Nanohybrides intégrés à des puces microfluidiques pour la production d'hydrogène et la catalyse

*Nanohybrids in microfluidic chips for hydrogen production and catalysis*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : Sciences chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et  
Biosystèmes (2MIB)  
Spécialité : Chimie  
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans les unités de recherche **NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)** et **Médicaments et Technologies pour la Santé (Université Paris-Saclay, CEA, INRAE)** sous la direction de **Eric DORIS**, Directeur de recherche CEA et le co-encadrement de **Florent MALLOGGI**, Chercheur CEA.

Thèse soutenue à Paris-Saclay le 13 Décembre 2022, par

**Joseph FARAH**

## Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Christophe COLBEAU-JUSTIN</b> Professeur des universités, Université Paris-Saclay	Président du jury
<b>Laëtitia CHAUSSET-BOISSARIE</b> Chargée de recherche CNRS, Université de Rouen	Rapporteur et Examinatrice
<b>Cécilia MENARD-MOYON</b> Directrice de recherche CNRS, Université de Strasbourg	Rapporteur et Examinatrice
<b>François-Xavier FELPIN</b> Professeur des universités, Université de Nantes	Examinateur

**Titre :** Nanohybrides intégrés à des puces microfluidiques pour la production d'hydrogène et la catalyse

**Mots-clés :** Chimie en flux, Microfluidique, Catalyse hétérogène, Photocatalyse, Nanotubes de carbone

**Résumé :** Ces dernières années, la microfluidique s'est révélée très prometteuse pour le domaine de la photocatalyse et la catalyse hétérogène. Les réacteurs microfluidiques permettent un contrôle fin des transferts d'énergie et de matière dans des conditions de sécurité optimales. Dans cette perspective, ce travail de thèse a eu pour objectif de développer non seulement des puces microfluidiques en tant que microréacteurs mais aussi des catalyseurs hybrides supportés sur nanotubes de carbone et leur intégration sur puce. Trois domaines d'application ont été envisagés : i) la catalyse hétérogène, ii) la production photocatalysée d'hydrogène et iii) la dégradation photocatalytique de composés toxiques. Dans la première partie, nous présenterons les catalyseurs hybrides et le développement de la puce microfluidique elle-même.

L'efficacité du système microfluidique obtenu sera comparée à celle d'un système discontinu traditionnel dans une réaction modèle : l'oxydation des silanes. Dans la deuxième partie, nous étudierons la production d'hydrogène par dissociation photocatalysée de l'eau en utilisant des nanoparticules de dioxyde de titane (photocatalyseurs) associées à des nanoparticules d'or sur nanotubes de carbone (co-catalyseurs). Un dispositif adapté à la production continue d'hydrogène a été mis au point. Dans la dernière partie, nous nous intéresserons au développement d'un procédé microfluidique pour la dégradation catalytique d'un simulant du gaz moutarde. Ce procédé implique une réaction photochimique en flux continu catalysée par une porphyrine.

**Title :** Nanohybrids in microfluidic chips for hydrogen production and catalysis

**Keywords :** Flow chemistry, Microfluidics, Heterogeneous catalysis, Photocatalysis, Carbon nanotubes

**Abstract :** In recent years, microfluidics has shown great promise for the field of photocatalysis and heterogeneous catalysis. Microfluidic reactors allow fine control of energy and material transfers under optimal safety conditions. In this perspective, the work in this thesis aimed at developing not only microfluidic chips as microreactors but also hybrid catalysts supported on carbon nanotubes and their integration on chip. Three fields of application have been considered: i) heterogeneous catalysis, ii) photocatalyzed production of hydrogen and iii) photocatalytic degradation of toxic compounds. In the first part, we will present the hybrid catalysts and the development of the microfluidic chip itself.

The efficiency of the obtained microfluidic system will be compared to that of a conventional discontinuous system on a model reaction: the oxidation of silanes. In the second part, we will study the production of hydrogen by photocatalyzed dissociation of water using titanium dioxide nanoparticles (photocatalysts) associated with gold nanoparticles on carbon nanotubes (co-catalysts). A device adapted to the continuous production of hydrogen has been developed. In the last part, we will focus on the development of a microfluidic process for the catalytic degradation of a mustard gas simulant. This process involves a continuous flow photochemical reaction catalyzed by a porphyrin.

# SOMMAIRE

---

<b>ABREVIATIONS.....</b>	<b>6</b>
<b>AVANT-PROPOS .....</b>	<b>8</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>10</b>
1- Types de réacteurs chimiques.....	12
A- Réacteur « discontinu » classique.....	12
B- Réacteur tubulaire « continu ».....	13
C- Puces microfluidiques comme microréacteurs .....	15
2- Fluides à l'échelle micrométrique .....	18
3- Photochimie et microfluidique .....	21
4- Catalyse hétérogène et microfluidique .....	23
5- Objectifs de la thèse.....	27
6- Bibliographie.....	29
<b>Chapitre 1 : Microréacteur pour la catalyse en flux continu.....</b>	<b>33</b>
1.1- Nanotubes de carbone .....	35
1.2- Fonctionnalisation covalente.....	37
1.3- Fonctionnalisation non-covalente.....	38
1.4- Choix des catalyseurs pour la microfluidique .....	39
1.5- Réaction catalytique modèle : l'oxydation des silanes .....	41
1.6- Objectifs.....	42
2- Assemblage des nanoparticules d'or sur les nanotubes de carbone .....	44
3- Caractérisation des nanohybrides AuCNT.....	46
4- Intégration des catalyseurs AuCNT dans des puces microfluidiques.....	47
4.1- Description des puces microfluidiques .....	47
4.2- Fabrication des puces microfluidiques .....	50
4.3- Intégration des catalyseurs dans les microréacteurs A, B et C.....	52
4.4- Format optimisé du microréacteur et intégration de AuCNT .....	56
5- Oxydation des silanes en réacteur « discontinu » classique.....	60
6- Oxydation des silanes en flux continu .....	62
7- Discussion .....	64
8- Conclusion et perspectives.....	66
9- Bibliographie .....	68
<b>Chapitre 2 : Production d'hydrogène par photocatalyse en flux continu .....</b>	<b>73</b>
1. Contexte.....	75
1.1- Réchauffement climatique et ressources énergétiques.....	75
1.2- La photo-dissociation de l'eau.....	76
1.3- Le méthanol comme agent sacrificiel .....	78
1.4- Le dioxyde de titane.....	79
1.5- Amplification de l'activité photocatalytique du TiO <sub>2</sub> .....	80
1.6- Les photoréacteurs .....	84
1.7- Objectifs.....	86
2. Méthodes expérimentales et résultats .....	88
2.1- Production d'hydrogène en système discontinu à partir du dioxyde de titane.....	88
2.2- Effets des nanotubes de carbone sur la production d'hydrogène par P25 .....	90
2.3- Tentatives de fonctionnalisation de nanotubes de carbone avec P25. ....	92
2.4- Effets des nanohybrides AuCNT sur la production d'hydrogène par P25.....	93
2.5- Effet de la température sur le processus de photo-dissociation .....	96
2.6- Production d'hydrogène dans le microréacteur en flux continu .....	96



3.	Discussion .....	100
4.	Conclusion et perspectives.....	104
5.	Bibliographie.....	105
<b>Chapitre 3 : Neutralisation du gaz moutarde par photocatalyse en flux continu .....</b>		<b>111</b>
1.	Introduction.....	113
1.1-	Contexte.....	113
1.2-	Gaz moutarde.....	114
1.3-	Méthodes de neutralisation du gaz moutarde.....	115
1.4.	Objectifs.....	121
2.	Méthodes expérimentales et résultats .....	122
2.1-	Choix des photocatalyseurs .....	122
2.2-	Assemblage des photocatalyseurs porphyrines sur nanotubes de carbone.....	122
2.3-	Photooxydation du simulant du gaz moutarde en réacteur discontinu .....	124
2.4-	Choix du photo-microréacteur pour la photooxydation.....	127
2.5-	Fabrication du photo-microréacteur.....	128
2.6-	Photooxydation du simulant du gaz moutarde en flux continu .....	128
3.	Discussion .....	130
4.	Conclusion et perspective.....	131
5.	Bibliographie.....	133
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>137</b>
<b>Partie expérimentale.....</b>		<b>140</b>
A-	Matériel.....	142
B-	Partie expérimentale - Chapitre 1.....	143
1.	Préparation des nanohybrides AuCNT .....	143
2.	Caractérisation des nanohybrides AuCNT.....	144
3.	Oxydation des silanes en batch.....	146
4.	Simulation numérique des fluides par COMSOL.....	146
5.	Fabrication du microréacteur .....	147
6.	Intégration des catalyseurs dans le microréacteur .....	150
7.	Oxydation des silanes dans le microréacteur en flux continu.....	150
8.	Spectres RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C des silanes et silanols .....	152
C-	Partie expérimentale - Chapitre 2.....	157
1.	Matériel spécifique .....	157
2.	Production d'hydrogène par photocatalyse en batch.....	158
3.	Production d'hydrogène par microréacteur en flux continu .....	161
D-	Partie expérimentale - Chapitre 3.....	163
1-	Assemblage de la TPPC sur les nanotubes de carbone fonctionnalisés .....	163
2-	Dosage par spectrophotométrie UV-vis de la TPPC .....	163
3-	Photooxydation du simulant CEES en batch.....	164
4-	Fabrication du photo-microréacteur.....	165
5-	Photooxydation du simulant CEES en flux continu.....	166
E-	Bibliographie.....	167



## ABBREVIATIONS

---

AuCNT : Nanoparticules d'or assemblées sur des nanotubes de carbone

AuNP : Nanoparticules d'or

CCM : Chromatographies sur couche mince

CEES : Chloroéthyléthylsulfure

CEESO : 2-(chloroethyl)ethylsulfoxide

CEESO<sub>2</sub> : 2-(chloroethyl)ethylsulfone

CHCl<sub>3</sub> : Chloroforme

CNT : Nanotubes de carbone

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

DANTA : Diacetylenic NitrilotriAcetic Amphiphile

DMF: Diméthylformamide

GC : Chromatographie en phase gazeuse

HD: Gaz moutarde

HPLC: Chromatographie liquide haute performance

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

IR: Spectroscopie infrarouge

LOC: Lab-on-Chip

MeOH: Méthanol

PDADMAC: Chlorure de polydiallyldiméthylammonium

PDMS: Polydimethylsiloxane

PhMe<sub>2</sub>SiH: Diméthylphénylsilane

PMHS: Poly(méthylhydrosiloxane)

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

P25: Dioxyde de titane « Degussa »

RMN: Résonance magnétique nucléaire

TEM: Microscopie électronique en transmission

THF: Tétrahydrofurane

TPP: *meso*-tétraphénylporphyrine

TPPC: *meso*-tétrakis(4-carboxyphényl)porphyrine

UV-vis: Spectrophotométrie ultraviolet-visible

XPS: Spectroscopie photo-électronique à rayons X



## AVANT-PROPOS

---

Ces travaux de thèse ont été financés par le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA). Ils ont été réalisés à Saclay au sein de deux laboratoires appartenant à la Direction de la Recherche Fondamentale, le Service de Chimie Bioorganique et de Marquage (SCBM) et le service Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie (NIMBE), sous la co-direction du Dr. Eric Doris et du Dr. Florent Malloggi.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au développement de nanohybrides catalytiques intégrés à des puces microfluidiques pour la photo-production de l'hydrogène et pour la promotion de transformations organiques.

Ce manuscrit se divise en quatre parties :

- La première section propose une introduction générale présentant les réacteurs de chimie en flux les plus utilisés. Elle sera suivie d'un état de l'art sur les approches microfluidiques actuelles pour la catalyse hétérogène.
- La deuxième partie est dédiée à la mise en place d'un dispositif microfluidique qui sera utilisé comme microréacteur dans des transformations organiques catalysées, plus précisément dans la réaction d'oxydation de silanes en silanols.
- La troisième partie aborde la production d'hydrogène par photocatalyse hétérogène à l'aide de nanoparticules d'oxyde de titane associées à des nanotubes de carbone et à des nanoparticules d'or. Cette réaction, réalisée à partir de l'eau et du méthanol, a été étudiée en réacteur discontinu et en microréacteur.
- La dernière partie est dédiée au développement d'un système microfluidique photocatalytique capable de neutraliser, par une réaction d'oxydation, un simulant du gaz moutarde en flux continu.

Les résultats présentés dans la deuxième partie de ce document ont été valorisés par une publication parue en 2022 dans *Journal of Colloid and Interface Science* et un article en préparation sur les résultats obtenus dans la troisième partie.



# Introduction générale

---

## *Plan de l'introduction générale*

1- Types de réacteurs chimiques .....	12
A- Réacteur « discontinu » classique.....	12
B- Réacteur tubulaire « continu ».....	13
C- Puces microfluidiques comme microréacteurs.....	15
a- Techniques douces .....	16
b- Techniques dures .....	17
2- Fluides à l'échelle micrométrique.....	18
3- Photochimie et microfluidique.....	21
4- Catalyse hétérogène et microfluidique.....	23
5- Objectifs de la thèse.....	27
6- Bibliographie .....	29

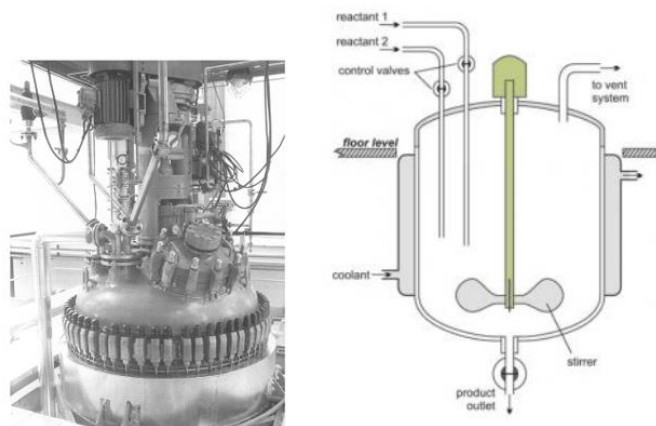


Inspirée par les technologies de miniaturisation des transistors et des microprocesseurs, la microfluidique est la science qui permet la manipulation et la caractérisation des fluides dans des canaux de taille micrométrique. À cette échelle, le comportement des fluides présente des caractéristiques différentes de celles observées habituellement à l'échelle macrométrique, avec un contrôle précis des fluides dont l'écoulement est majoritairement laminaire, un transfert rapide de matière et de chaleur ainsi qu'une augmentation significative du rapport surface sur volume ( $S/V$ ). Ces caractéristiques associées à la miniaturisation des dispositifs offrent un avantage certain dans le domaine de la chimie, notamment pour des applications en catalyse hétérogène. Dans cette perspective, cette partie introductive présentera tout d'abord les réacteurs de chimie en flux les plus utilisés. Ensuite, nous nous intéresserons à l'utilisation de puces microfluidiques comme microréacteurs et aux différentes techniques pour leur fabrication. Enfin, nous nous concentrerons sur des approches microfluidiques pour la catalyse hétérogène en présentant les applications développées de ce domaine. Les objectifs de la thèse seront détaillés à la fin de ce chapitre.

### 1- Types de réacteurs chimiques

#### A- Réacteur « discontinu » classique

Dans l'industrie chimique, le réacteur « discontinu », enceinte pour la réalisation et l'optimisation des réactions chimiques, est un des dispositifs les plus utilisés (Figure 1). Il est formé de trois composants essentiels : une cuve généralement constituée d'acier inoxydable ou d'émail qui contient le volume réactionnel, une surface d'échange constituée d'une double enveloppe ou d'un serpentin extérieur pour maintenir la température du milieu réactionnel et un système d'agitation. Les réacteurs de ce type sont simples à installer, polyvalents, permettent d'effectuer des réactions nécessitant un ajustement des conditions opératoires (température, pression...) et présentent une bonne capacité de production. Cependant, plusieurs aspects restent problématiques, en particulier le risque d'emballement du réacteur. En effet, la manipulation de grands volumes de produits chimiques, souvent dans des conditions drastiques, peut mener à une perte de contrôle des réactions menées en réacteur. C'est par exemple le cas de la catastrophe de Seveso (Italie, 1976), où une pollution majeure à la dioxine a eu lieu par emballement d'un réacteur suite à une surchauffe, entraînant des dégâts sanitaires et environnementaux importants. De plus, l'utilisation du réacteur « discontinu » requiert un temps mort entre les opérations afin de faire le remplissage, la vidange et le nettoyage, entraînant un ralentissement du processus de production.



**Figure 1.** Photographie et schéma d'un réacteur discontinu agité.

À l'échelle du laboratoire, le réacteur « discontinu », souvent sous la forme d'un ballon en verre, présente les mêmes avantages mais aussi les mêmes risques de sécurité. Il est souvent complété par des systèmes nécessaires pour obtenir les conditions réactionnelles souhaitées (système de chauffage, refroidissement, reflux, pression) et par des techniques de purification (distillation sous vide, séparation, cristallisation).

#### B- Réacteur tubulaire « continu »

Un réacteur tubulaire « continu » est un ensemble de tubes montés en parallèle, présentant une longueur au moins 100 fois supérieure à leur diamètre. Les tubes peuvent être composés d'acier (émaillé, vitrifié), d'inox ou de PTFE suivant l'application industrielle visée. Le fluide contenant les réactifs circule dans le réacteur à une vitesse précise qui détermine, avec la longueur des tubes, le temps de résidence et donc le temps nécessaire au déroulement de la réaction. Ce processus introduit le principe de chimie en flux continu, qui consiste à réaliser les réactions dans un milieu réactionnel en écoulement et non pas en mode « statique » (cas du réacteur « discontinu »). Cette caractéristique implique de nouvelles conditions opératoires pour la synthèse, permettant un travail en série sans temps mort entre les étapes du procédé. Le réacteur tubulaire « continu » permet d'opérer en sécurité à des concentrations, des températures (grâce à un système de refroidissement constitué d'un second circuit de fluide caloporteur installé autour des tubes) et des pressions plus élevées que celles du réacteur classique. Il garantit également un meilleur contrôle et une meilleure répétabilité. Toutefois, l'utilisation de ce type de réacteur nécessite une grande maîtrise du flux, notamment le débit, grâce à des pompes installées pour la circulation des fluides au sein des tubes. Les réactions dont la cinétique est lente sont souvent difficiles à mettre en œuvre en utilisant le réacteur « continu ». En effet, la longueur des tubes, qui détermine le temps de la réaction, devient trop importante et complexe à développer au niveau industriel.



**Figure 2.** Réacteur tubulaire continu industriel (premier plan) pour le dimérisation d'oléfines (Dimersol).

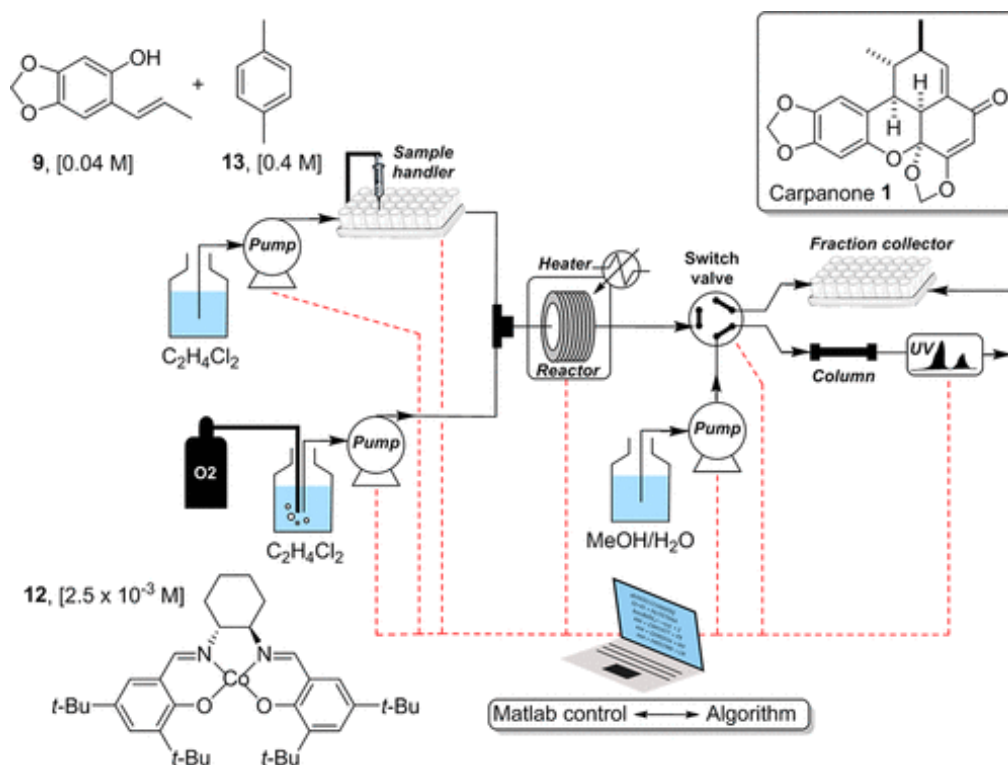
À l'échelle du laboratoire, le réacteur tubulaire « continu » est utilisé pour des études micro-, milli-, ou méso-fluidiques en fonction du diamètre des tubes (Figure 3). Il est installé avec un système de circulation des fluides dans les tubes (pompes péristaltiques, pousse seringue, boîte de pression), un système de refroidissement, et des capteurs de température, de conductivité et de pression.



**Figure 3.** Exemple de réacteur tubulaire continu à l'échelle du laboratoire.

L'écoulement en continu des produits de la réaction permet de coupler le réacteur chimique à des techniques d'analyses en ligne comme par exemple la chromatographie liquide haute performance (HPLC), la spectroscopie infrarouge (IR), ou la résonance magnétique nucléaire (RMN) en utilisant des instruments de paillasse. Ce couplage permet un suivi en temps réel de la réaction étudiée et rend possible l'automatisation des étapes nécessaires pour l'optimisation des réactions. Par exemple, Felpin *et al.*<sup>1</sup> ont développé un algorithme adapté à un réacteur tubulaire en flux continu couplé à l'analyse par spectrophotométrie UV. Le système est capable de se réguler de façon autonome en ajustant les conditions réactionnelles (temps de résidence,

température, concentration), minimisant ainsi le nombre d'expériences d'optimisation, souvent répétitives et coûteuses. Ce système a été appliqué à la synthèse de la carpanone (Figure 4).



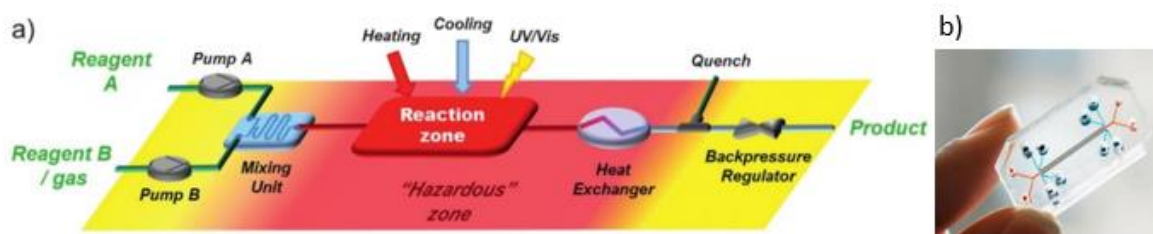
**Figure 4.** Système en flux continu pour la synthèse de la carpanone en couplant le réacteur à un algorithme capable d'optimiser la réaction de façon autonome.

### C- Puces microfluidiques comme microréacteurs

En décembre 1959, Richard Feynman, futur prix Nobel de Physique (1965), donne un discours, intitulé « There's plenty of room at the bottom » durant le congrès annuel l'American Physical Society à Pasadena.<sup>2</sup> Il prédit, malgré le peu de travail de recherche sur ce sujet à l'époque, les possibilités offertes par la miniaturisation des dispositifs : « In the year 2000, when they look back at this age, they will wonder why it was not until the year 1960 that anybody began seriously to move in this direction ». Grâce au développement de la microélectronique et à la miniaturisation des transistors, ce concept a pu être transposé au domaine biomédical et à la chimie avec l'introduction des principes de laboratoire sur puce « Lab-on-Chip » (LoC) et de microsystème d'analyse totale « Micro Total Analysis System » (μTAS).

Une puce microfluidique est un ensemble de micro-canaux, gravés ou moulés dans un matériau choisi selon les caractéristiques du fluide. Ces micro-canaux sont reliés afin de former un système géométrique (Figure 5) qui peut être appliqué à des processus de chimie analytique ou comme microréacteur pour la synthèse chimique. En général, dans un microréacteur les réactifs sont pompés dans une zone de mélange et injectés dans une zone de réaction dont la géométrie est optimisée en fonction de l'application visée. En outre, cette zone peut être chauffée ou refroidie avec précision, et couplée à des systèmes activant (par ex. source de lumière, sonication). À la sortie du microréacteur, le produit obtenu peut être analysé par un

détecteur couplé à la puce. La miniaturisation du réacteur présente de nombreux avantages, surtout à l'échelle du laboratoire : la manipulation de petits volumes de réactifs, la réduction des temps de réaction, l'analyse en temps réel avec des petites quantités de produit, le renforcement des conditions de sécurité et la réduction du temps / du coût d'optimisation des réactions.

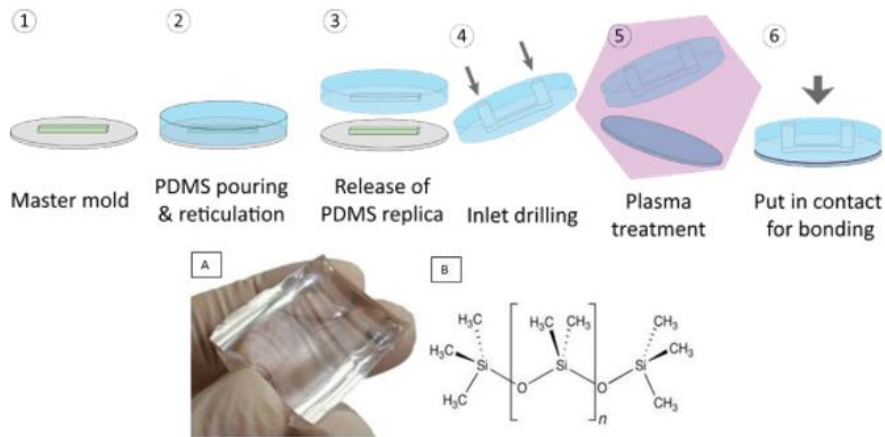


**Figure 5.** Schématisation d'une puce microfluidique comme microréacteur. b) Exemple de puce microfluidique.

Parmi les premiers exemples de puces appliquées à la chimie, S. Terry *et al.* ont développé en 1979 une puce sur plaque de silicium qui miniaturise les fonctions d'un chromatographe en phase gazeuse (GC).<sup>3</sup> Depuis ce travail pionnier, les techniques de fabrication des puces sont devenues de plus en plus rapides et précises à l'échelle micrométrique avec un choix varié des matériaux. En effet, les procédés de fabrication peuvent être divisés en deux types : techniques douces (polymère) et techniques dures (silicium, verre).

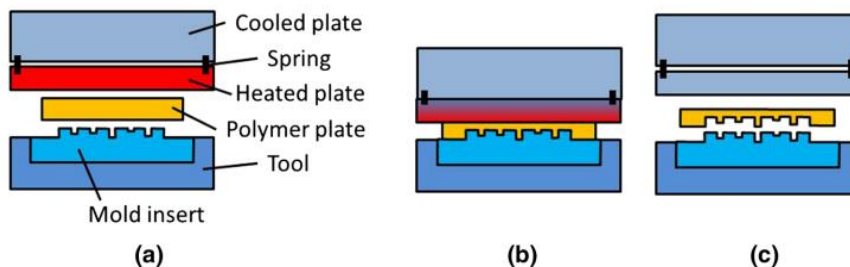
#### a- Techniques douces

À la fin des années 1990, le groupe de Georges Whitesides de l'Université de Harvard, introduit la lithographie molle (« soft-lithography »), la technique douce la plus utilisée pour fabriquer les puces (Figure 6).<sup>4</sup> Elle consiste à fabriquer un moule contenant les structures microfluidiques souhaitées et à prendre son empreinte en coulant un polymère. Le réplica ainsi obtenu est ensuite percé pour créer les entrées et les sorties. Enfin, un collage par plasma permet de fermer les canaux sur une plaque de verre ou sur une autre couche de polymère. Afin de minimiser la présence d'impuretés lors de la fabrication, le travail est réalisé dans une salle blanche. Cette technique a permis une réduction du coût de production et un prototypage rapide avec une précision allant jusqu'au micromètre. Un des matériaux les plus utilisés pour la fabrication des puces avec cette technique est le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère est liquide à température ambiante mais peut se polymériser et former un élastomère solide en ajoutant un agent réticulant. L'utilisation de ce matériau pour former les puces présente de nombreux avantages. En effet, le PDMS est bon marché et peut mouler des structures avec de très bonnes résolutions. Par ailleurs, il est facile de coller plusieurs couches de PDMS par simple traitement plasma. De plus, ce matériau est transparent et non toxique. Toutefois, le PDMS est incompatible avec plusieurs solvants organiques, ce qui limite son utilisation pour certaines applications.<sup>5</sup>



**Figure 6.** Étapes de fabrication d'une puce microfluidique.

Un autre type de fabrication douce de puce microfluidique repose sur les polymères thermoplastiques qui peuvent être moulés par embossage à chaud. Le procédé fonctionne à la température de transition vitreuse du polymère et conduit à une empreinte du moule qui va durcir après refroidissement (Figure 7). La mise en œuvre est ici plus complexe que pour la lithographie douce au PDMS, étant donné qu'une presse est nécessaire pour créer l'empreinte et qu'une étape de laminage est requise afin de fermer les canaux de la puce. Cependant, cette technique élargit le choix des polymères constitutifs de la puce et permet une industrialisation du procédé plus pratique et rapide. À titre d'exemple, le polystyrène, le polyméthylméthacrylate ou le polycarbonate peuvent être utilisés dans la technique d'embossage à chaud.



**Figure 7.** Illustration des étapes d'embossage à chaud.

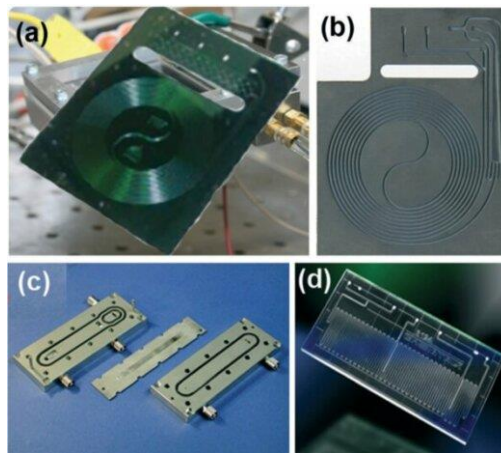
L'avènement des imprimantes 3D a également profité à la microfluidique. De nombreuses imprimantes permettent la fabrication de puces microfluidiques par impression 3D en déposant la matière première (polyamide, résine, acrylonitrile, butadiène, styrène), couche par couche, pour construire les canaux de la puce. Elle permet de tester rapidement des modèles tridimensionnels complexes. Par contre, les résolutions actuelles ne sont encore que de l'ordre de plusieurs centaines de microns. Des développements sont en cours pour améliorer ce point.<sup>6</sup>

#### b- Techniques dures

Le deuxième type de fabrication de puces microfluidiques est la technique dure, qui peut être de nature soustractive « top-down » ou additive « bottom-up ». En partant du silicium ou du



verre, la création de canaux par la méthode soustractive peut s'opérer par gravure humide, qui consiste à attaquer chimiquement en phase liquide la surface du matériau, ou par gravure sèche avec une attaque ionique sous plasma (Figure 8). À l'inverse, la méthode additive consiste à déposer des couches de matière de nature variable (métal, semi-conducteur, protéines) sur le substrat ou sur la gravure réalisée. Les techniques additives les plus couramment utilisées impliquent soit un dépôt physique par pulvérisation cathodique, soit un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Bien que les techniques dures permettent de manipuler des matériaux compatibles avec la synthèse chimique (par ex. verre), elles nécessitent des appareils coûteux et des modes opératoires fastidieux qui ne permettent pas le prototypage rapide. C'est ce qui explique que ces systèmes sont moins présents, tout du moins dans la recherche académique.



**Figure 8.** Exemples de microréacteurs fabriqués selon la technique dure en (a) silicium-Pyrex, (b) céramique, (c) acier inoxydable et (d) verre.

## 2- Fluides à l'échelle micrométrique

L'un des premiers effets de la miniaturisation est l'augmentation du rapport surface sur volume ( $S/V$ ) du microréacteur. Pour un microréacteur (dont le canal est considéré tubulaire afin de simplifier la comparaison avec le réacteur « discontinu »), ce ratio est inversement proportionnel au diamètre du tube (équation 1), donc plus celui-ci est petit, plus la surface en contact (pour un même volume) est importante.<sup>9</sup>

$$\frac{S}{V} (m^{-1}) = \frac{2\pi hr}{\pi hr^2} = \frac{2}{r} = \frac{4}{d} \quad (1)$$

L'augmentation du ratio  $S/V$  dans les microréacteurs modifie l'échange thermique, qui est la capacité du microréacteur à équilibrer sa température avec celle de son milieu.

En effet, la capacité de transfert  $P$  (exprimé en  $W m^{-3}$ ) est proportionnelle au rapport  $S/V$  selon :

$$P (W m^{-3}) = \frac{U \left( \frac{S}{V} \right)}{(T - T_{ext})} \quad (2)$$

$T$  : température à l'intérieur du réacteur.  $T_{ext}$  : température à l'extérieur du réacteur,  $U$  : coefficient de transfert thermique dans le réacteur (exprimé en  $W m^{-2} °C^{-1}$ ). Ce coefficient est inversement proportionnel au diamètre interne du réacteur.

La relation entre la capacité de transfert et le ratio  $S/V$  indique que la performance d'échange thermique entre le réacteur et le milieu extérieur augmente avec la miniaturisation. Le tableau 1 représente une comparaison entre un réacteur classique agité « discontinu » et un réacteur tubulaire « continu » avec l'eau comme fluide de référence. La capacité de transfert est près de 35 000 fois supérieure dans un microréacteur (5 mm de diamètre) comparée à celle du réacteur classique discontinu (2 m de diamètre). Pour illustrer la différence entre les deux réacteurs, le temps caractéristique de transfert thermique a été étudié dans les deux cas. Il est défini comme la constante de temps durant laquelle le nouvel équilibre thermique est atteint. Le temps caractéristique de transfert thermique se calcule suivant la relation :

$$t_{\text{transfert thermique}}(s) = \rho C_p \left( \frac{V}{U.S} \right) \quad (3)$$

$C_p$  : capacité calorifique massique (exprimé en  $J g^{-1} C^{-1}$ ),  $\rho$  : masse volumique du fluide ( $kg m^{-3}$ ). Pour l'eau liquide,  $C_p(\text{eau}) = 4,19 J g^{-1} C^{-1}$ .

En prenant le même exemple du microréacteur (5 mm de diamètre) et du réacteur classique (2 m de diamètre) contenant de l'eau comme fluide, le temps caractéristique de transfert thermique est de l'ordre de la seconde dans le microréacteur comparé à des heures dans le réacteur classique (tableau 1). Ainsi, la miniaturisation permet une dissipation rapide de la chaleur. Dans le cas d'une réaction exothermique, la chaleur dégagée par le système réactionnel est donc évacuée rapidement vers le milieu extérieur du microréacteur, évitant la surchauffe, les points chauds et le risque d'emballement réactionnel. Cette caractéristique permet de favoriser des conditions réactionnelles isothermes améliorant la sécurité des opérateurs, en particulier lorsqu'il s'agit de réactions exothermiques. Cela facilite aussi la mise en œuvre de réactions nécessitant une activation thermique importante dans les microréacteurs.

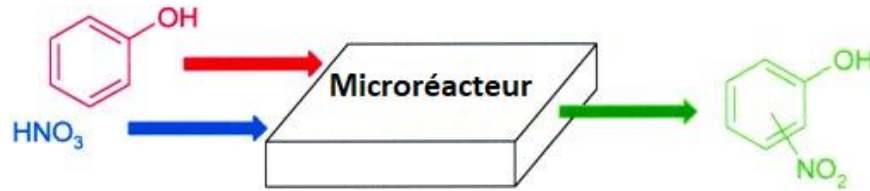
**Tableau 1.** Comparaison des grandeurs thermiques d'un réacteur agité discontinu et de réacteurs tubulaires continus avec l'eau comme fluide étudié avec  $T = 40\text{ }^{\circ}C$  et  $T_{\text{ext}} = 25\text{ }^{\circ}C$ .

Type de réacteur	Diamètre (m)	$U$ ( $W m^{-2} C^{-1}$ )	$S/V$ ( $m^{-1}$ )	$P$ ( $W m^{-3}$ )	Temps caractéristique thermique
Discontinu agité	2	200	2,4	30	2,5 h
Tube	0,1	400	40	1 000	4 min
Tube	0,005	2 200	800	100 000	2,5 s

Un exemple illustrant les avantages de la miniaturisation pour la réalisation des réactions exothermiques est la réaction de nitration du phénol. Cette réaction conduit à la formation de sous-produits nitrés qui sont non seulement toxiques mais également susceptibles d'exploser, ce qui rend difficile sa mise en œuvre à l'échelle industrielle. En utilisant un microréacteur en verre, Ducry *et al.*<sup>10</sup> ont réussi à améliorer le rendement de la réaction (77 %) comparé à celui d'un réacteur classique (32 %) avec des conditions réactionnelles plus sûres et plus contrôlées



(Figure 9). Cette amélioration a été rendue possible grâce à la bonne dissipation de la chaleur et la propagation radicalaire rapide au sein du microréacteur. D'autres exemples d'efficacité du transfert de chaleur dans des réacteurs miniaturisés incluent la réaction d'oxydation de Swern,<sup>11</sup> les diazotations,<sup>12</sup> les formylations Reimer-Teimann<sup>13</sup> et les carbonylations.<sup>14</sup>



**Figure 9.** Nitration en flux dans l'étude de Ducry *et al.*

Un autre changement du comportement des fluides à l'échelle micrométrique est la nature du régime d'écoulement, qui joue un rôle important dans les fonctions d'un microréacteur. Le nombre de Reynolds, qui est le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses d'un fluide en mouvement, permet de caractériser le régime d'écoulement selon :

$$Re = \frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces visqueuses}} = \frac{\rho v L_c}{\eta} \quad (4)$$

$Re$  : Nombre de Reynolds.,  $\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $v$  : vitesse de l'écoulement ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $L_c$  : dimension caractéristique de l'écoulement (m),  $\eta$  : viscosité dynamique du fluide (Pa s).

Si le nombre de Reynolds est supérieur à 2300, l'écoulement sera turbulent. Les forces d'inertie sont dominantes par rapport aux forces visqueuses causant une instabilité du flux. Par contre, pour des valeurs inférieures à 2000, les forces visqueuses dominent, menant à un régime laminaire. En considérant un écoulement d'eau ( $\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\eta = 10^{-3} \text{ Pa s}$ ,  $v = 100 \mu\text{m s}^{-1}$ ) dans un microréacteur ayant des canaux de longueur  $L = 500 \mu\text{m}$ , le nombre de Reynolds est égal à 0,05. Le nombre de Reynolds varie souvent entre 0,0001 et 0,5 selon les dimensions du dispositif microfluidique et les caractéristiques du fluide. Ainsi, l'écoulement est laminaire, puisque les forces visqueuses dominent, permettant une trajectoire rectiligne précise des fluides (Figure 10). Ce phénomène aide à maîtriser la manipulation des fluides en éliminant le caractère tourbillonnaire (variation constante des orientations, comportement difficilement prévisible, instabilité et mélange aléatoire de fluides) de l'écoulement turbulent. Ainsi, la maîtrise et la prédiction préalable par simulation du comportement des fluides dans les microréacteurs permettent d'améliorer les conditions de sécurité et de limiter les dangers liés à la manipulation des substances chimiques en contrôlant précisément les différentes étapes du processus réactionnel envisagé.

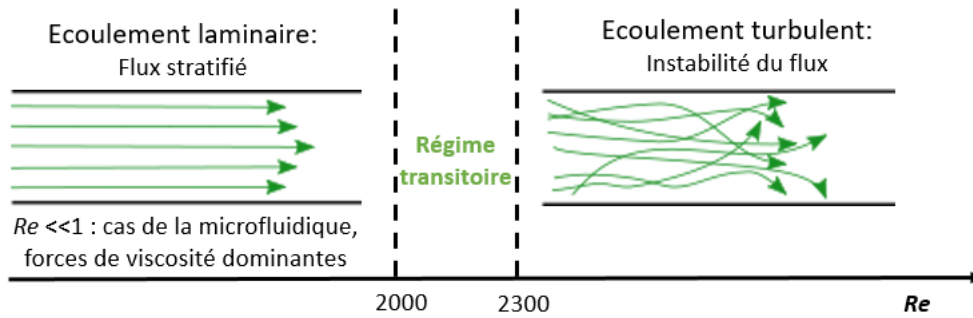


Figure 10. Illustrations des écoulements laminaires et turbulents d'un fluide.

### 3- Photochimie et microfluidique

Avec la variété des techniques et le choix des matériaux disponibles, l'intégration des dispositifs micro-fluidiques dans différentes branches de la chimie est de plus en plus répandue. Ces systèmes offrent un certain nombre d'avantages par rapport à la même réaction qui serait conduite en réacteur classique. Par exemple, dans le domaine de la photochimie, l'utilisation des microréacteurs permet, grâce à la miniaturisation, une meilleure pénétration de la lumière dans la puce avec une intensité plus forte. Cette propriété suit la loi de Beer-Lambert qui définit que plus la distance parcourue par la lumière est petite, plus l'intensité lumineuse est forte :

$$\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} l c = -\log T = A \quad (5)$$

$I$  : intensité lumineuse,  $I_0$  : intensité lumineuse incidente,  $\varepsilon_{\lambda}$  : absorptivité molaire,  $l$  : longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré,  $c$  : concentration de l'entité chimique absorbante,  $T$  : transmittance,  $A$  : absorbance.

Dans les applications photochimiques, tous les photons émis par la source lumineuse ne pénètrent pas nécessairement le réacteur. On distingue ainsi le flux de photons reçu par le réacteur et le nombre de photons traversant le réacteur. Bien que le flux de photons soit souvent plus grand dans un système classique grâce à sa surface irradiée qui est plus grande que celle du microréacteur, le nombre de photons absorbés au sein d'un microréacteur reste plus élevé. Loubrière *et al.*<sup>7</sup> ont pu mettre en évidence ces différences entre un réacteur classique « discontinu » et un réacteur microfluidique (Figure 11 – Tableau 2) en utilisant des techniques d'actinométrie.

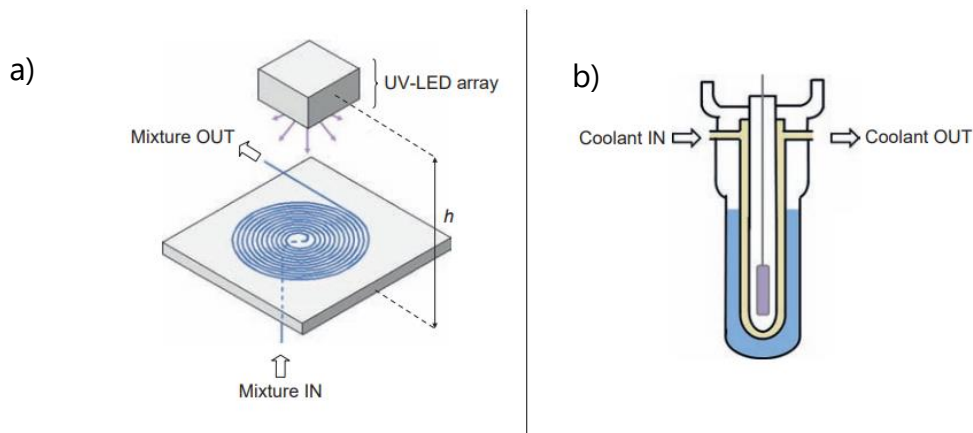
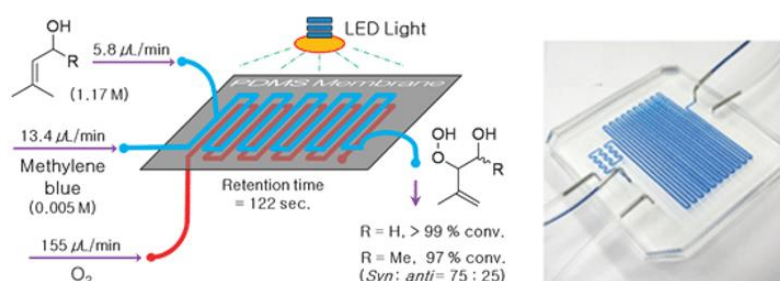


Figure 11. a) Réacteur microfluidique, b) système discontinu exposé à la lumière dans l'étude de Loubrière *et al.*

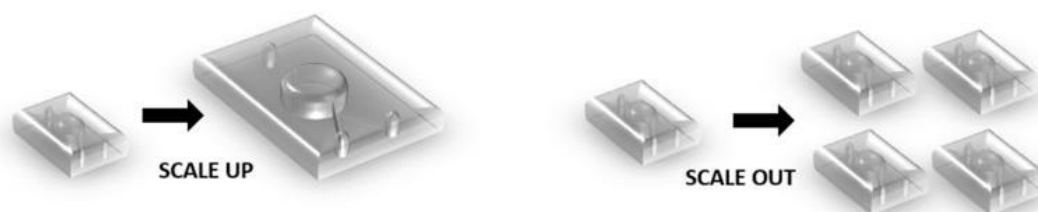
**Tableau 2.** Comparaison du flux de photon et du nombre de photons absorbés entre un système microfluidique et un système classique.

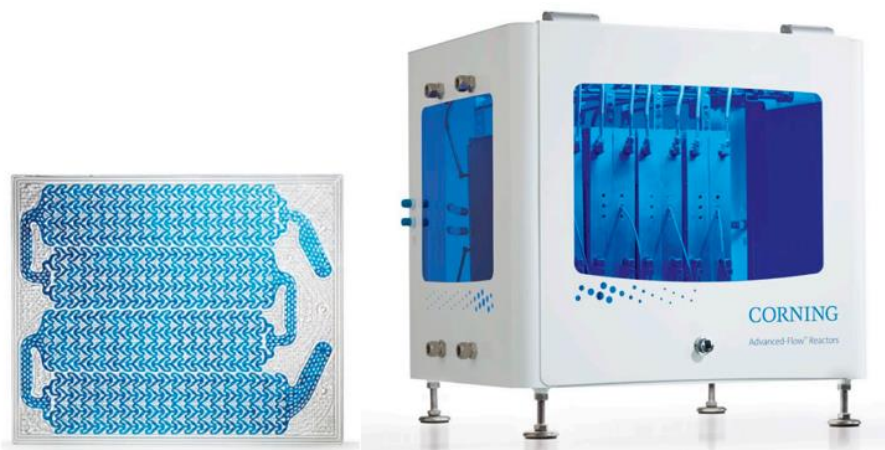
Paramètre	microfluidique (figure 10a)	classique (figure 10b)
Flux de photons ( $10^{-6}$ einstein $s^{-1}$ )	0,382	7,40
Photons absorbés (einstein $m^{-3} s^{-1}$ )	0,71	0,033

Comme exemple d'application microfluidique à la photochimie, Park *et al.*<sup>8</sup> ont développé une puce pour la photo-oxygénation d'alcools allyliques (Figure 12). Fabriqué en PDMS, le microréacteur est formé de deux canaux, l'un pour le flux d'oxygène et l'autre pour les réactifs. Sous une exposition à des LED et en présence d'un photo-catalyseur (bleu de méthylène), la réaction est complète avec un temps de résidence des réactifs dans la puce égale à 122 s (vs. 3 h de réaction en réacteur classique).

**Figure 12.** Microréacteur pour la photo-oxygénation d'alcools allyliques.

Toutefois, l'un des inconvénients qui freinent l'application des microréacteurs dans l'industrie reste la capacité de production. Avec des canaux micrométriques, les produits sont obtenus en plus petite quantité qu'en réacteur classique, ralentissant énormément le processus de production. Néanmoins, au lieu d'augmenter la taille des canaux et perdre les caractéristiques bénéfiques du travail à petite échelle, la capacité de production peut être accrue par la parallélisation du procédé avec une répartition de la production sur plusieurs microréacteurs (Figure 13).

**Figure 13.** Parallélisation du procédé (« Scale out ») qui conserve les avantages de la taille micrométrique en évitant une augmentation des dimensions des puces (« Scale Up »).



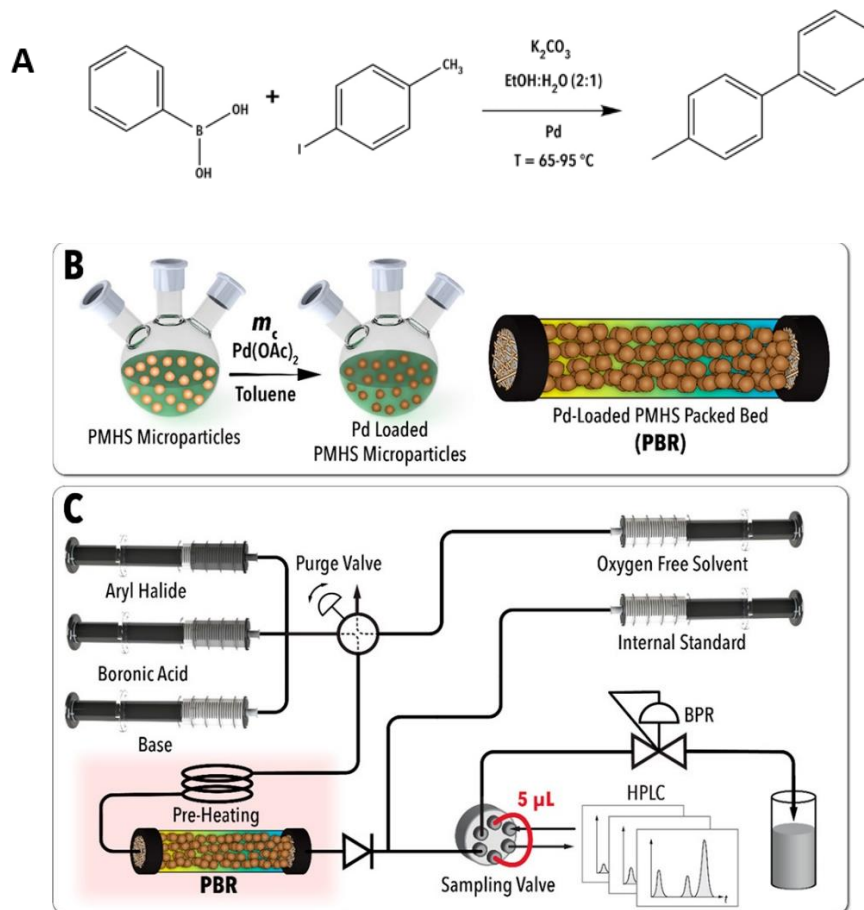
**Figure 14.** Exemple de parallélisation, photoréacteur continu G3 de Corning.

La parallélisation a été utilisée dans le développement de photoréacteurs « continus » pour l'industrie. Le photoréacteur G3 de Corning est un exemple de montée à l'échelle industrielle ( $1000 \text{ t an}^{-1}$ ) en mettant en parallèle plusieurs plaques en verre ( $310 \times 250 \text{ mm}$ ) contenant un circuit fluidique (Figure 14), ce qui permet d'intensifier le procédé photochimique tout en conservant les avantages du flux continu et de l'échelle micro/milli fluidique.

#### 4- Catalyse hétérogène et microfluidique

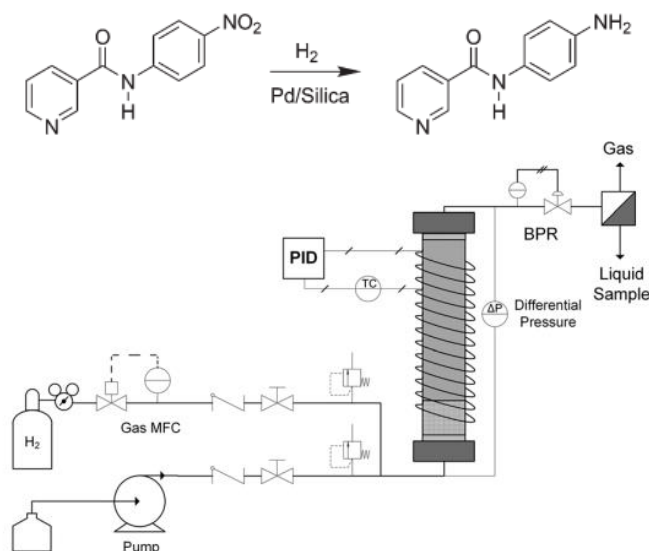
La catalyse hétérogène est un type de catalyse où les réactifs et les catalyseurs sont présents dans le milieu réactionnel sous la forme de deux phases distinctes. Généralement, les réactifs sont solubles en phase liquide, alors que les catalyseurs sont sous forme solide. Ces derniers sont généralement associés à un support (par ex. matériau carboné, mousse céramique, silice, polymère), qui permet une stabilisation du catalyseur et offre la possibilité de pouvoir le recycler facilement à la fin de la réaction. Comme la réaction se fait à l'interface entre les catalyseurs et les réactifs, la stratégie de mise en contact des catalyseurs avec les réactifs est importante. En système « discontinu » classique, les catalyseurs sont simplement mis au contact, en phase liquide, avec les réactifs au sein d'un réacteur chimique. La concentration du catalyseur est souvent faible ce qui peut engendrer une cinétique de réaction lente. Pour y remédier, des techniques en flux ont été développées pour optimiser le contact entre réactifs et catalyseur. Ces systèmes permettent d'augmenter de façon transitoire la concentration locale en catalyseur en faisant passer de petits volumes fractionnés du milieu réactionnel au contact du catalyseur supporté. À la façon d'une colonne de chromatographie, les catalyseurs peuvent être bloqués, souvent avec des filtres, des membranes ou des frittés, dans le réacteur de manière à former un poreux. Cet effet de confinement du catalyseur à un même endroit du réacteur permet un contact plus intime avec les réactifs en solution qui passent à travers la cartouche catalytique. Avec cette stratégie, il se crée localement un rapport de concentration catalyseur/réactif plus élevé que dans le cas d'un réacteur classique. Ainsi, ces nouvelles caractéristiques peuvent améliorer l'efficacité de la catalyse hétérogène quant à la cinétique, au rendement, à l'utilisation et au recyclage des catalyseurs.

Bennett *et al.*<sup>15</sup> ont étudié le couplage de Suzuki-Miyaura en flux entre le 4-iodotoluène et l'acide phenylboronique. La réaction est catalysée avec des nanoclusters de palladium supportés sur un polymère poly(méthylhydrosiloxane) (PMHS) (Figure 15). Dans cet exemple, le polymère fonctionnalisé forme un gel par réticulation, facilitant sa rétention par des frittés de 2 µm de diamètre dans la colonne en acier inoxydable. Le rendement du couplage obtenu est de 97 % en 25 min de temps de résidence et à une température de 95 °C.



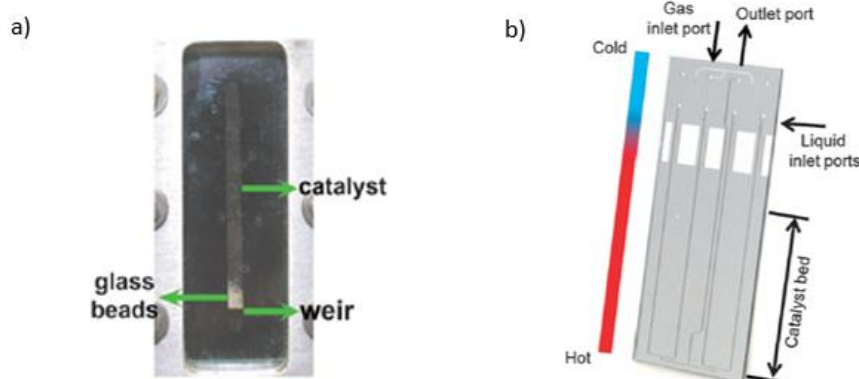
**Figure 15.** a) Réaction de Suzuki-Miyaura, b) préparation et intégration du palladium sur PMHS dans la colonne c) système en flux mis en place par Bennett *et al.*

Dans un autre exemple, Yang *et al.*<sup>16</sup> ont utilisé des catalyseurs à base de palladium intégrés dans une colonne pour la réduction du *N*-(4-nitrophényl) nicotinamide en flux (Figure 16). Les nanoparticules ont été immobilisées sur de la silice et maintenues au sein de la colonne avec des frittés de 20 µm de diamètre. La réaction d'hydrogénation est totale avec un temps de résidence de 2 min.



**Figure 16.** Système en flux utilisé par Yang *et al.* pour l'hydrogénation du *N*-(4-nitrophényl) nicotinamide.

L'intégration des catalyseurs dans le réacteur « continu » offre plusieurs avantages vis-à-vis d'un système « discontinu » classique. Toutefois, ces propriétés peuvent encore être améliorées en miniaturisant le système et en le passant à l'échelle micrométrique. Avec l'augmentation du rapport surface sur volume des puces micrométriques, l'effet de confinement est augmenté ce qui laisse entrevoir, un contact « optimal » entre les catalyseurs et les réactifs. Par exemple, Liu *et al.*<sup>17</sup> ont développé un dispositif microfluidique formé de Pyrex et silicium pour l'oxydation du 4-isopropylbenzaldehyde. Les catalyseurs (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été bloqués par des billes de verre déjà intégrées dans le microréacteur, formant ainsi un poreux (Figure 17a). Liu *et al.* ont également développé une puce microfluidique pour l'étude cinétique de l'hydrogénation du 2-méthylfurane en constituant un poreux de catalyseurs de palladium sur charbon (Pd/C) (Figure 17b). Ces microréacteurs peuvent être utilisés pour la caractérisation et le suivi des réactions.

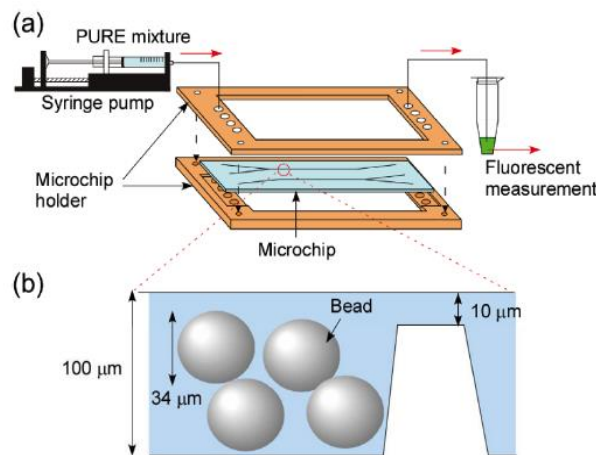


**Figure 17.** Image (a) et schéma (b) des microréacteurs développés par Liu *et al.* pour l'oxydation du 4-isopropylbenzaldehyde et l'hydrogénation du 2-méthylfurane, respectivement.

Ce type d'association entre catalyse hétérogène et puces microfluidiques reste limité dans le champ d'application malgré les progrès réalisés dans la fabrication des puces. La difficulté à

retenir les catalyseurs (souvent nanométriques) dans les microréacteurs est l'une des principales limitations. En associant les catalyseurs à des supports solides, la rétention dans le dispositif devient possible mais avec des risques de colmatage du microréacteur. Le développement de catalyseurs et de réacteurs adaptés reste ainsi nécessaire pour améliorer les procédés catalytiques en microfluidique.

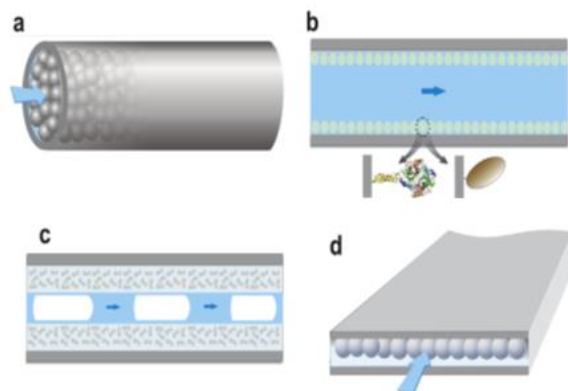
La conception de nouveaux microréacteurs adaptés à la catalyse hétérogène peut s'inspirer des innovations faites dans le domaine de la biocatalyse en flux. Par exemple, Tanaka *et al.*<sup>18</sup> ont fabriqué une puce microfluidique qui incorpore une zone de restriction dans le canal. Cette puce de verre permet de « piéger » les biocatalyseurs de 34  $\mu\text{m}$  de diamètre par une variation de la hauteur du canal de 100 à 10  $\mu\text{m}$ , formant ainsi un poreux sans avoir besoin d'ajouter un filtre, une membrane ou un fritté au dispositif (Figure 18). Cette zone permet de retenir les catalyseurs biologiques constitués d'ADN immobilisé sur des billes de sépharose. Le dispositif a été appliqué à la transcription de l'ADN et à la synthèse *in situ* de la « Green Fluorescent Protein » (GFP) dont la production a pu être suivie par des mesures de fluorescence.



**Figure 18.** a) Puce microfluidique développée pour la synthèse de protéines, b) agrandissement de la zone de restriction avec une variation de la hauteur du canal, capable de bloquer les billes de sépharose.

Une autre méthode issue du domaine de la biocatalyse repose sur l'immobilisation des catalyseurs sur les parois internes du canal microfluidique.<sup>19</sup> Les catalyseurs peuvent être directement immobilisés sur la paroi ou par l'intermédiaire d'un hydrogel (Figure 19b,c). Toutefois, seuls les réactifs au voisinage des parois sont en interaction avec les catalyseurs, ce qui rend cette approche moins efficace que la formation d'un poreux compact directement au sein du canal.





**Figure 19.** Intégration de biocatalyseurs dans des microréacteurs: a) dans un capillaire, b) par fonctionnalisation sur les parois, c) par immobilisation avec un gel sur les parois du canal et d) bloqués directement dans le canal.

### 5- Objectifs de la thèse

Dans cette partie introductive, nous avons présenté l'intérêt que présente la miniaturisation des réacteurs pour le développement de processus chimiques en flux continu. Les réacteurs microfluidiques permettent un contrôle fin des transferts d'énergie et de matière dans des conditions de sécurité optimales. Ils impliquent des quantités faibles de produits et autorisent l'étude de réactions qui pourraient se révéler dangereuses à grande échelle. Toutefois, le développement de nouvelles stratégies pratiques et faciles à mettre en œuvre pour associer microfluidique et chimie de synthèse reste nécessaire, surtout dans les domaines où la performance dépend considérablement des propriétés du réacteur, comme la catalyse hétérogène et la photochimie. Dans cette perspective, ce travail de thèse a eu pour objectif de développer non seulement des puces microfluidiques en tant que microréacteurs mais aussi des catalyseurs hybrides supportés sur nanotubes de carbone et leur intégration sur puce. Trois domaines d'application ont été envisagés : i) la catalyse hétérogène et la promotion de transformations organiques, ii) la production photocatalysée d'hydrogène et iii) la dégradation photocatalytique de composés toxiques.

Dans la première partie, nous présenterons les catalyseurs hybrides (nanoparticules métalliques supportées sur nanotubes de carbone) et expliquerons le rationnel associé au développement de cet assemblage pour la microfluidique. Ensuite, nous nous intéresserons au développement de la puce microfluidique elle-même et à la méthode d'intégration des catalyseurs hybrides. L'efficacité du système microfluidique obtenu sera comparée à celle d'un système discontinu traditionnel dans une réaction modèle : l'oxydation des silanes.

Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons à la production d'hydrogène par dissociation photocatalysée de l'eau. Dans cette étude, nous présenterons l'utilisation de nanoparticules de dioxyde de titane (photocatalyseurs) associées à des nanoparticules d'or sur nanotubes de carbone (co-catalyseurs). Les performances du système ont été évaluées dans différentes conditions et ont permis la mise au point d'un dispositif adapté à la production continue d'hydrogène.



Dans la dernière partie, nous nous intéresserons au développement d'un procédé microfluidique pour la dégradation catalytique d'un simulant du gaz moutarde. Ce procédé implique une réaction photochimique « continue » catalysée par une porphyrine.

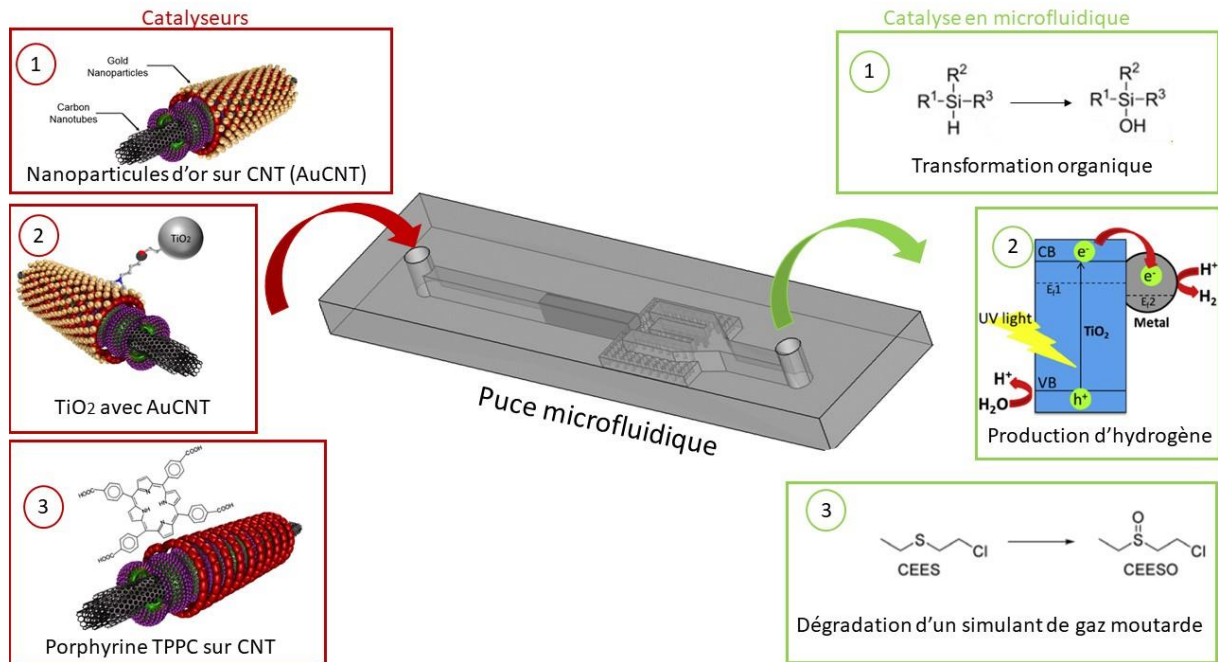


Figure 20. Synoptique des objectifs de la thèse.

6- Bibliographie

- (1) Cortés-Borda, D.; Wimmer, E.; Gouilleux, B.; Barré, E.; Oger, N.; Goulamaly, L.; Peault, L.; Charrier, B.; Truchet, C.; Giraudeau, P.; Rodriguez-Zubiri, M.; Le Grogneq, E.; Felpin, F.-X. An Autonomous Self-Optimizing Flow Reactor for the Synthesis of Natural Product Carpanone. *J. Org. Chem.* **2018**, 83 (23), 14286–14299. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b01821>.
- (2) Feynman, R. P. Plenty of Room at the Bottom. 7.
- (3) Terry, S. C.; Jerman, J. H.; Angell, J. B. A Gas Chromatographic Air Analyzer Fabricated on a Silicon Wafer. *IEEE Trans. Electron Devices* **1979**, 26 (12), 1880–1886. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1979.19791>.
- (4) Xia, Y.; Whitesides, G. M. SOFT LITHOGRAPHY. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28 (1), 153–184. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.153>.
- (5) Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M. Solvent Compatibility of Poly(Dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* **2003**, 75 (23), 6544–6554. <https://doi.org/10.1021/ac0346712>.
- (6) Urrios, A.; Parra-Cabrera, C.; Bhattacharjee, N.; Gonzalez-Suarez, A. M.; Rigat-Brugarolas, L. G.; Nallapatti, U.; Samitier, J.; DeForest, C. A.; Posas, F.; Garcia-Cordero, J. L.; Folch, A. 3D-Printing of Transparent Bio-Microfluidic Devices in PEG-DA. *Lab. Chip* **2016**, 16 (12), 2287–2294. <https://doi.org/10.1039/C6LC00153J>.
- (7) Aillet, T.; Loubiere, K.; Dechy-Cabaret, O.; Prat, L. Accurate Measurement of the Photon Flux Received Inside Two Continuous Flow Microphotoreactors by Actinometry. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2014**, 12 (1), 257–269. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2013-0121>.
- (8) Park, C. P.; Maurya, R. A.; Lee, J. H.; Kim, D.-P. Efficient Photosensitized Oxygenations in Phase Contact Enhanced Microreactors. *Lab. Chip* **2011**, 11 (11), 1941. <https://doi.org/10.1039/c1lc20071b>.
- (9) Commenge, J.-M.; Falk, L.; Corriou, J.-P.; Matlosz, M. Analysis of Microstructured Reactor Characteristics for Process Miniaturization and Intensification. *Chem. Eng. Technol.* **2005**, 28 (4), 446–458. <https://doi.org/10.1002/ceat.200500017>.
- (10) Ducry, L.; Roberge, D. M. Controlled Autocatalytic Nitration of Phenol in a Microreactor. *Angew. Chem.* **2005**, 117 (48), 8186–8189. <https://doi.org/10.1002/ange.200502387>.
- (11) Kawaguchi, T.; Miyata, H.; Ataka, K.; Mae, K.; Yoshida, J. Room-Temperature Swern Oxidations by Using a Microscale Flow System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (16), 2413–2416. <https://doi.org/10.1002/anie.200462466>.
- (12) Wootton, R. C. R.; Fortt, R.; de Mello, A. J. On-Chip Generation and Reaction of Unstable Intermediates—Monolithic Nanoreactors for Diazonium Chemistry: Azo Dyes. *Lab. Chip* **2002**, 2 (1), 5–7. <https://doi.org/10.1039/B111286D>.
- (13) Iles, A.; Fortt, R.; de Mello, A. J. Thermal Optimisation of the Reimer–Tiemann Reaction Using Thermochromic Liquid Crystals on a Microfluidic Reactor. *Lab. Chip* **2005**, 5 (5), 540. <https://doi.org/10.1039/b419081e>.
- (14) Miller, P. W.; Long, N. J.; de Mello, A. J.; Vilar, R.; Passchier, J.; Gee, A. Rapid Formation of Amides via Carbonylative Coupling Reactions Using a Microfluidic Device. *Chem Commun* **2006**, No. 5, 546–548. <https://doi.org/10.1039/B515710B>.
- (15) Bennett, J. A.; Davis, B. A.; Ramezani, M.; Genzer, J.; Efimenko, K.; Abolhasani, M. Continuous Ligand-Free Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions in a Cartridge Flow

- Reactor Using a Gel-Supported Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (26), 9418–9428. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01531>.
- (16) Yang, C.; Teixeira, A. R.; Shi, Y.; Born, S. C.; Lin, H.; Li Song, Y.; Martin, B.; Schenkel, B.; Peer Lachegurabi, M.; Jensen, K. F. Catalytic Hydrogenation of *N*-4-Nitrophenyl Nicotinamide in a Micro-Packed Bed Reactor. *Green Chem.* **2018**, *20* (4), 886–893. <https://doi.org/10.1039/C7GC03469E>.
- (17) Liu, X.; Ünal, B.; Jensen, K. F. Heterogeneous Catalysis with Continuous Flow Microreactors. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (10), 2134. <https://doi.org/10.1039/c2cy20260c>.
- (18) Tanaka, Y.; Shimizu, Y. Integration of a Reconstituted Cell-Free Protein-Synthesis System on a Glass Microchip. *Anal. Sci.* **2015**, *31* (2), 67–71. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.67>.
- (19) Žnidaršič-Plazl, P. Biocatalytic Process Intensification via Efficient Biocatalyst Immobilization, Miniaturization, and Process Integration. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *32*, 100546. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100546>.

### 7- Table des figures

**Figure 1.** Prise du site <https://www.elveflow.com/microfluidic-reviews/general-microfluidics/microreactors-and-microfluidics-in-chemistry-a-review/>

Prise de : Marie Debacq. Génie de la Réaction Chimique : réacteurs homogènes. Master. CGP215 "Génie de la réaction chimique & Évaluation économique des procédés", Cnam Paris, France. 2016. ffccl01487790v2f

**Figure 2.** Prise de : Marie Debacq. Génie de la Réaction Chimique : réacteurs homogènes. Master. CGP215 "Génie de la réaction chimique & Évaluation économique des procédés", Cnam Paris, France. 2016. ffccl01487790v2f

**Figure 3.** Prise du site <https://www.gunt.de/fr/produits/genie-des-procedes/genie-des-procedes-chimiques/activation-thermique/reacteur-tubulaire/083.31002/ce310-02/glct-1:pa-149:ca-247:pr-3>.

**Figure 4.** Prise de Cortés-Borda, D.; Wimmer, E.; Gouilleux, B.; Barré, E.; Oger, N.; Goulamaly, L.; Peault, L.; Charrier, B.; Truchet, C.; Giraudeau, P.; Rodriguez-Zubiri, M.; Le Grogneq, E.; Felpin, F.-X. An Autonomous Self-Optimizing Flow Reactor for the Synthesis of Natural Product Carpanone. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (23), 14286–14299. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b01821>.

**Figure 5.** Prise de B. Gutmann, D. Cantillo, C.O. Kappe, Continuous-flow technology—a tool for the safe manufacturing of active pharmaceutical ingredients, *Angewandte Chemie International Edition*, *54* (2015) 6688–6728.

**Figure 6.** Prise du site : <https://www.elveflow.com/microfluidic-reviews/general-microfluidics/the-polydimethylsiloxane-pdms-and-microfluidics/>

**Figure 7.** Prise de Zou, W.; Sackmann, J.; Striegel, A.; Worgull, M.; Schomburg, W. K. Comparison of Hot Embossing Micro Structures with and without Ultrasound. *Microsyst Technol* **2019**, *25* (11), 4185–4195.

**Figure 8.** Prise de K.F. Jensen, B.J. Reizman, S.G. Newman, Tools for chemical synthesis in microsystems, *Lab on a Chip*, 14 (2014) 3206-3212

**Figure 9.** Prise de Ducry, L.; Roberge, D. M. Controlled Autocatalytic Nitration of Phenol in a Microreactor. *Angew. Chem.* **2005**, *117* (48), 8186–8189. <https://doi.org/10.1002/ange.200502387>.

**Figure 11.** Prise de Aillet, T.; Loubiere, K.; Dechy-Cabaret, O.; Prat, L. Accurate Measurement of the Photon Flux Received Inside Two Continuous Flow Microphotoreactors by Actinometry. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2014**, *12* (1), 257–269. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2013-0121>

**Figure 12.** Prise de Park, C. P.; Maurya, R. A.; Lee, J. H.; Kim, D.-P. Efficient Photosensitized Oxygenations in Phase Contact Enhanced Microreactors. *Lab. Chip* **2011**, *11* (11), 1941. <https://doi.org/10.1039/c1lc20071b.9>

**Figure 13.** Prise du site <https://www.elflow.com/microfluidic-reviews/general-microfluidics/microreactors-and-microfluidics-in-chemistry-a-review/>

**Figure 14.** Prise du site <https://www.corning.com/emea/fr.html>.

**Figure 15.** Prise de Bennett, J. A.; Davis, B. A.; Ramezani, M.; Genzer, J.; Efimenko, K.; Abolhasani, M. Continuous Ligand-Free Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions in a Cartridge Flow Reactor Using a Gel-Supported Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (26), 9418–9428. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01531>.

**Figure 16.** Prise de Yang, C.; Teixeira, A. R.; Shi, Y.; Born, S. C.; Lin, H.; Li Song, Y.; Martin, B.; Schenkel, B.; Peer Lachegurabi, M.; Jensen, K. F. Catalytic Hydrogenation of *N*-4-Nitrophenyl Nicotinamide in a Micro-Packed Bed Reactor. *Green Chem.* **2018**, *20* (4), 886–893. <https://doi.org/10.1039/C7GC03469E>.

**Figure 17.** Prise de Liu, X.; Ünal, B.; Jensen, K. F. Heterogeneous Catalysis with Continuous Flow Microreactors. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (10), 2134. <https://doi.org/10.1039/c2cy20260c>.

**Figure 18.** Prise de Tanaka, Y.; Shimizu, Y. Integration of a Reconstituted Cell-Free Protein-Synthesis System on a Glass Microchip. *Anal. Sci.* **2015**, *31* (2), 67–71. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.67>.

**Figure 19.** Prise de Žnidaršič-Plazl, P. Biocatalytic Process Intensification via Efficient Biocatalyst Immobilization, Miniaturization, and Process Integration. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *32*, 100546. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100546>



# **Chapitre 1 : Microréacteur pour la catalyse en flux continu**

---

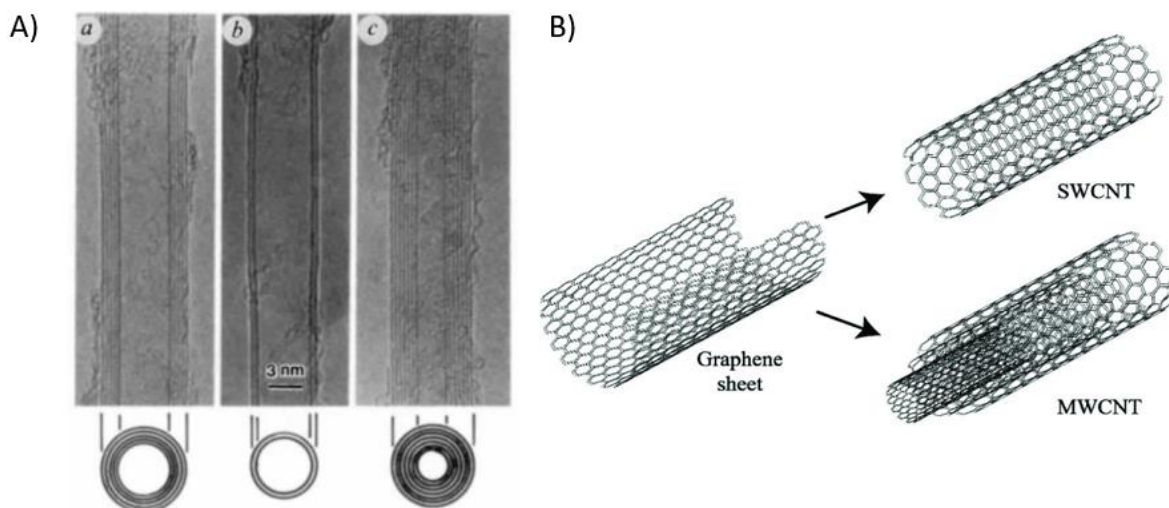
## Plan du chapitre 1

1.1-	Nanotubes de carbone .....	35
1.2-	Fonctionnalisation covalente.....	37
1.3-	Fonctionnalisation non-covalente.....	38
1.4-	Choix des catalyseurs pour la microfluidique .....	39
1.5-	Réaction catalytique modèle : l'oxydation des silanes .....	41
1.6-	Objectifs .....	42
2-	Assemblage des nanoparticules d'or sur les nanotubes de carbone .....	44
3-	Caractérisation des nanohybrides AuCNT .....	46
4-	Intégration des catalyseurs AuCNT dans des puces microfluidiques.....	47
4.1-	Description des puces microfluidiques.....	47
4.2-	Fabrication des puces microfluidiques.....	50
4.3-	Intégration des catalyseurs dans les microréacteurs A, B et C .....	52
4.4-	Format optimisé du microréacteur et intégration de AuCNT .....	56
5-	Oxydation des silanes en réacteur « discontinu » classique .....	60
6-	Oxydation des silanes en flux continu .....	62
7-	Discussion.....	64
8-	Conclusion et perspectives .....	66
9-	Bibliographie .....	68

Ce chapitre est dédié aux approches que nous avons développées pour la mise en place d'un dispositif microfluidique qui sera utilisé comme microréacteur dans des transformations organiques catalysées en phase hétérogène. Le catalyseur est constitué de nanoparticules d'or supportées sur des nanotubes de carbone et la réaction modèle que nous avons choisi d'explorer est l'oxydation des silanes. La première partie du chapitre explique notre choix de catalyseurs supportés sur nanotube de carbone pour la microfluidique, les applications déjà développées dans ce domaine et la réaction que nous souhaitons étudier. Les résultats obtenus se divisent ensuite en trois volets : i) assemblage des catalyseurs sur nanotubes de carbone, ii) fabrication et caractérisation des puces microfluidiques et l'incorporation des catalyseurs, et enfin iii) évaluation des performances catalytiques du système dans différentes transformations chimiques (avec une comparaison avec le mode « discontinu »).

### 1.1- Nanotubes de carbone

En 1991, Sumio Iijima décrit, dans son article publié dans *Nature*, des microtubules hélicoïdaux de carbone graphitique, qui seront dénommés, par la suite, nanotubes de carbone (Figure 1).<sup>1</sup> Ce matériau représente une forme allotropique du carbone composée d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes pour former une structure tubulaire. Les nanotubes mono-feuillets ou mono-parois (*Single-Wall Nanotube*, SWCNT) ont un diamètre de quelques nanomètres alors que celui des nanotubes multi-parois (*Multi-Wall Nanotube*, MWCNT) peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. La longueur des nanotubes étant comprise entre un et plusieurs micromètres pour les deux types.



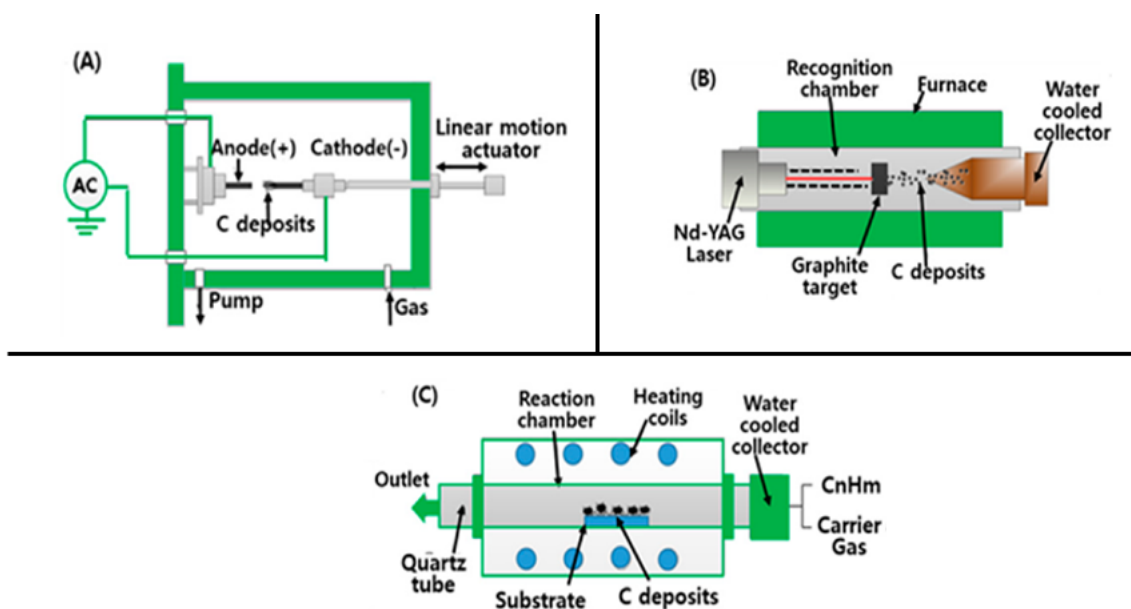
**Figure 1.** A) Premiers clichés de microscopie électronique tirés de la publication d'Iijima : a) diamètre  $d = 6,7$  nm (5 parois), b)  $d = 5$  nm (2 parois) et c)  $d = 6,5$  nm (7 parois). B) Enroulement d'un feuillet de graphène.

L'obtention de nanotubes mono- ou multi-parois dépend de la méthode de synthèse des nanotubes de carbone. En effet, on distingue deux principaux procédés, à haute température et à moyenne température (Figure 2). Le procédé à haute température se base sur le principe de l'ablation, qui consiste à évaporer dans une atmosphère inerte le carbone d'une cible solide (souvent du graphite) dans des conditions de température et de pression élevées.<sup>2</sup> La matière



sublimée se condense dans une zone froide pour former des nanotubes de carbone. On distingue : i) l'ablation à arc électrique, dans laquelle une anode de graphite se consomme pour former un plasma à 6000 °C suivi d'une condensation sur la cathode, et ii) l'ablation laser, dont la température peut atteindre 2000 °C suite à l'interaction du rayonnement laser avec la cible. Comparée à la méthode à l'arc électrique, l'ablation laser permet un meilleur rendement et une meilleure qualité de nanotubes, mais reste plus coûteuse.

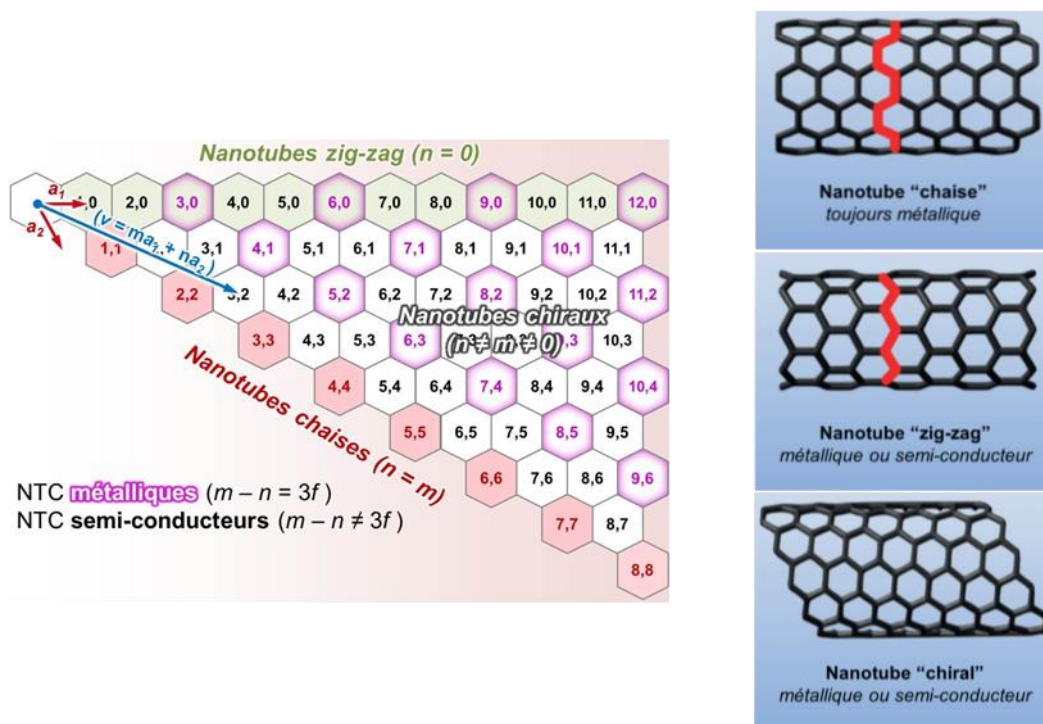
Le procédé à moyenne température correspond à un dépôt chimique en phase vapeur (CVD – *Chemical Vapor Deposition*).<sup>3</sup> On en distingue plusieurs variantes en fonction de la source de carbone qui peut être une liquide (par ex. benzène, cyclohexane, toluène) ou gazeuse (CO). Cette phase est associée à un précurseur métallique (ferrocène ou nickelocène) et transformé en aérosol avant d'être injecté dans un four tubulaire à 800 °C. Dans ces conditions, des nanotubes de carbone, généralement multi-parois, se forment sur le support. Ces nanotubes sont alignés et ont une longueur d'environ 200 µm. Afin d'éliminer les impuretés (précurseur métallique), un recuit sous atmosphère inerte est nécessaire.



**Figure 2.** Méthodes pour la synthèse des nanotubes de carbone: A) arc électrique, B) ablation laser, C) CVD.

Depuis les travaux pionniers d'Iijima, les nanotubes de carbone ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés remarquables, que ce soit au niveau mécanique, électronique, optique ou chimique. Par exemple, la rigidité des nanotubes de carbone est comparable à celle de l'acier avec un module de Young voisin de 1 TPa.<sup>4</sup> C'est la raison pour laquelle ces nanomatériaux sont utilisés dans la fabrication de composites et des textiles qui doivent résister aux déformations (par ex. gilets pare-balles). Au niveau électronique, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs en fonction de leur chiralité ou supraconducteur à basse température.<sup>5</sup> Plus précisément, la structure atomique d'un nanotube de carbone mono-paroi, aussi appelée hélicité, dépend de l'orientation des motifs hexagonaux par rapport à l'axe du tube. Ainsi, en déroulant le feuillet de graphène qui compose le nanotube de carbone, nous pouvons définir un vecteur chiral  $v$ , perpendiculaire à

l'axe du tube et ayant une norme égale à la circonférence de celui-ci. Ce vecteur a pour indice  $(m,n)$  dans la base vectorielle  $(a_1, a_2)$ . (Figure 3).



**Figure 3.** Cartographie de la nature des nanotubes de carbone en fonction de leur vecteur d'enroulement et de leur chiralité.

Dans le cas de la Figure 3, le vecteur  $v$  a comme indice  $(3,2)$ . Il est possible de différencier les structures de type « zig-zag » lorsque  $n = 0$ , les structures de type « chaise » lorsque  $m = n$  et les structures de type « chiral » pour tous les autres cas. Ces différences d'hélicité confèrent aux nanotubes de carbone des propriétés électroniques différentes, ainsi, si la différence  $(m - n)$  est un multiple de 3, alors le nanotube de carbone sera métallique (en réalité semi-conducteur avec un gap très faible) et dans les autres cas il sera semi-conducteur.

Les nanotubes de carbone sont chimiquement assez inertes et stables d'un point de vue mécanique et thermique. Ils présentent une grande surface spécifique et leur paroi peut être fonctionnalisée par des méthodes covalentes ou non-covalentes. Ces procédés permettent l'assemblage de différents motifs à la surface des nanotubes de carbone, y compris des catalyseurs métalliques ou organiques.<sup>6</sup> Ces méthodes de fonctionnalisation permettent de modifier les propriétés des nanotubes ou d'accéder à des matériaux hybrides.

### 1.2- Fonctionnalisation covalente

Un exemple de modification covalente de surface est l'oxydation des nanotubes de carbone, qui est possible soit en solution<sup>7</sup> en présence d'acides forts, soit en phase gazeuse<sup>8</sup> sous atmosphère d'air et à haute température. Cette fonctionnalisation conduit à des acides carboxyliques de surface qui rendent le nanotube dispersable en milieu aqueux mais qui peuvent également servir de point d'ancrage pour une modification ultérieure du nanotube. Les fonctions acides générées sont réparties de façon hétérogène, notamment sur les

extrémités et les sites défectueux des nanotubes de carbone. Un autre type de fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone repose sur l'addition de groupements réactifs. Par exemple, la fluoruration des nanotubes, qui se fait à des températures comprises entre 150 et 600°C.<sup>9,10</sup> Cette fonctionnalisation par des groupements fluorés permet d'intégrer par la suite d'autres fonctions d'intérêt par une réaction de substitution nucléophile avec des alcoolates, des organolithiens ou des amines. Ce procédé de fluoruration modifie cependant les propriétés électroniques des nanotubes et les rend isolants.

Un autre exemple de fonctionnalisation largement utilisé est la réaction de sels d'aryldiazonium ( $ArN_2^+$ ) avec les nanotubes.<sup>11,12</sup> Cette réaction implique la formation de radicaux aryles qui s'additionnent sur la surface des nanotubes de carbone. Ce greffage peut se faire par réduction électrochimique de l'aryldiazonium ou par voie thermique. La figure 4 présente quelques autres exemples de procédés de fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone.

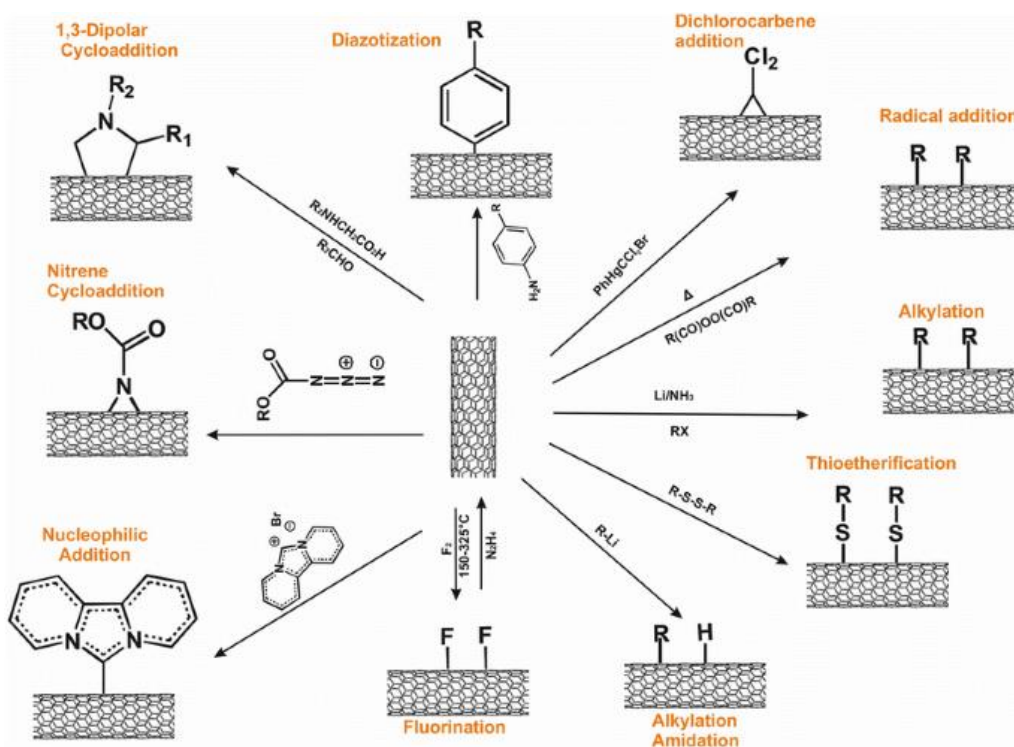
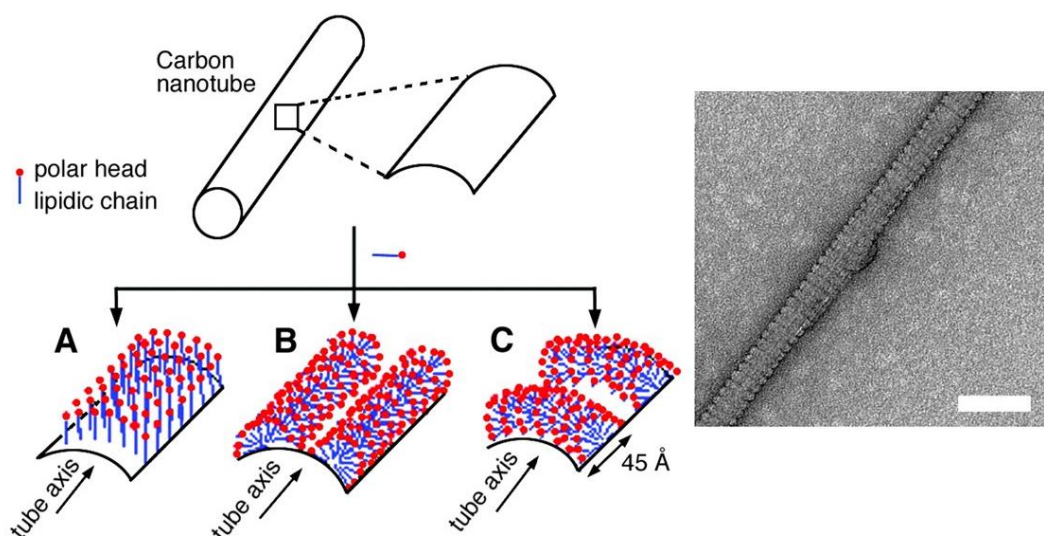


Figure 4. Exemples de fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone

### 1.3- Fonctionnalisation non-covalente

Pour la fonctionnalisation non-covalente, on distingue les interactions  $\pi$  ( $\pi$ -stacking),<sup>13</sup> où des molécules aromatiques (par exemple les dérivés du pyrène et du naphthalène) s'adsorbent à la surface des nanotubes, et l'utilisation de surfactants qui se lient aux tubes par des interactions faibles (par ex. forces de van der Waals, liaisons hydrogènes, effet hydrophobe)<sup>14</sup>. Par exemple, Mioskowski *et al.* ont développé des tensio-actifs amphiphiles composés d'une chaîne hydrophobe lipidique et d'une tête polaire hydrophile.<sup>15</sup> La chaîne peut s'assembler sur les nanotubes de carbone en par des liaisons Van der Waals orientant la tête polaire vers le milieu aqueux. Une auto-organisation de ces surfactants sous forme d'anneaux, d'hélices ou de

doubles hélices selon la symétrie des nanotubes de carbone a été visualisée par microscopie électronique (Figure 5). Un renforcement de l'assemblage est possible par polymérisation de la chaîne lipidique du surfactant, devenant ainsi résistant aux lavages avec des solvants.



**Figure 5.** Différentes organisations possibles des surfactants à la surface d'un nanotube de carbone : (A) perpendiculairement à la surface du nanotube, formant une monocouche, (B) en demi-cylindres orientés parallèlement à l'axe du tube et (C) des demi-cylindres orientés perpendiculairement à l'axe du tube. Image TEM de l'assemblage surfactant sur nanotube de carbone (échelle 35 nm).

C'est sur ce principe d'interactions non-covalentes que notre équipe développe depuis plusieurs années des assemblages supramoléculaires de nanoparticules métalliques sur des nanotubes de carbone. Les nanotubes forment ainsi une plateforme de choix pour la prise en charge de catalyseurs métalliques tels que le Pd,<sup>16</sup> Ru,<sup>17</sup> Pt,<sup>18</sup> ou le Cu<sup>19</sup> qui ont été utilisés en catalyse hétérogène.

Nous avons voulu, dans le cadre de cette thèse, exploiter ces plateformes nanotube-métal en les associant à un dispositif microfluidique. L'intégration de nanoparticules métalliques dans un microréacteur permet de combiner les avantages de la nano-catalyse et de la chimie en flux, ce qui aboutit à de la nano-catalyse en flux dont on peut espérer des performances accrues.

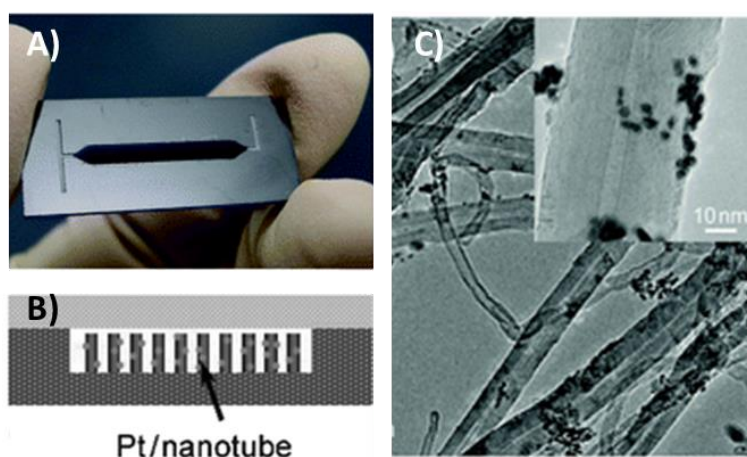
#### 1.4- Choix des catalyseurs pour la microfluidique

Les particules métalliques à activité catalytique sont généralement de taille nanométrique et les microréacteurs ont des dimensions micrométriques. Il y a ici une différence d'échelle qui empêche l'inclusion directe des nanoparticules car elles ne peuvent être retenues dans le compartiment catalytique des microréacteurs. L'utilisation des nanotubes de carbone comme support apporte une solution à ce problème grâce à leur capacité à former des agrégats micrométriques. Ces agrégats, constitués de nanotubes de carbone sur lesquels seront déposés des nanoparticules métalliques, pourront être retenus dans le dispositif par la création d'une zone de restriction micrométrique dans laquelle se fera la réaction catalytique proprement dite. Ce confinement du catalyseur peut offrir un meilleur contact avec les réactifs.



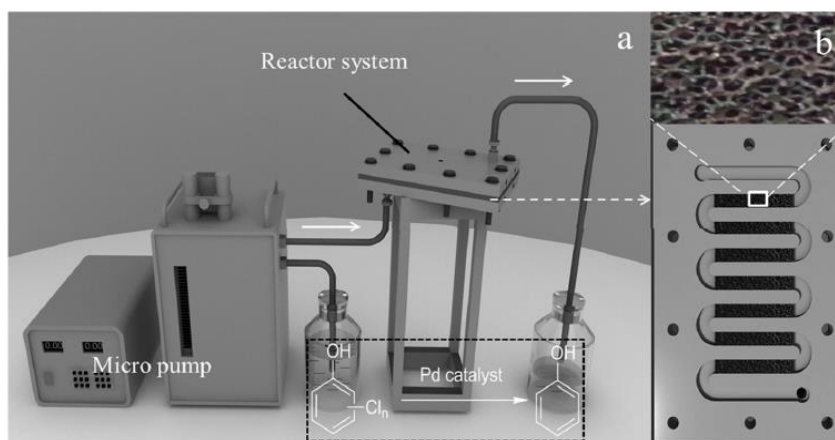
Le dispositif offre, par ailleurs, des conditions de manipulation sûres et permet de réutiliser les catalyseurs ainsi que d'automatiser le procédé.

Toutefois, les applications combinant la microfluidique avec des catalyseurs supportés sur des nanotubes de carbone restent rares. Ishigami *et al.* ont fabriqué un microréacteur en silicium dans lequel ils ont fait croître *in situ* des nanotubes de carbone multi-parois, alignés verticalement, qui ont été par la suite fonctionnalisés par des nanoparticules de platine. Ce système a été valorisé dans la réaction d'hydrosilylation d'oléfines (Figure 6).<sup>20</sup> La croissance des nanotubes a été initiée sur les parois des canaux par la technique CVD avant de les imprégner avec du platine.



**Figure 6.** Microréacteur développé par Ishigami *et al.* B) Structure intérieure du microréacteur. C) Images TEM de l'assemblage Pd/CNT obtenu.

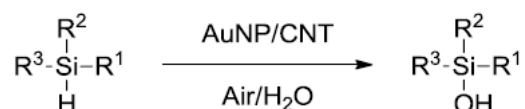
Xiong *et al.* ont développé un microréacteur en acier inoxydable contenant un composite monolithique nanotube de carbone-nickel qui a été imprégné par voie humide avec des sels de palladium. Ces sels sont ensuite réduits en nanoparticules métalliques. Ce dispositif a été utilisé dans la réaction d'hydro-déchloration catalytique de chloro-phénols (Figure 7).<sup>21</sup> Bien que le système obtenu a permis d'obtenir de meilleurs rendements avec une cinétique rapide (temps de résidence = 3 min), une désactivation du catalyseur a été observée à moyen terme.



**Figure 7.** a) Système expérimental et microréacteur monolithique Pd/CNT-Ni utilisés par Xiong *et al.* et b) structure du microréacteur Pd/CNT-Ni.

### 1.5- Réaction catalytique modèle : l'oxydation des silanes

Dans le but d'évaluer notre microréacteur en flux continu, nous avons choisi une réaction catalytique que nous allons étudier en flux continu et en réacteur classique. C'est une réaction d'oxydation aérobie des silanes catalysée par de l'or nanoparticulaire (Schéma 1). Ces nanoparticules seront, dans notre cas, assemblées à la surface des nanotubes de carbone<sup>22</sup> et intégrées à un dispositif microfluidique. Les nanohybrides or-nanotubes (AuCNT) seront évalués en mode « continu » et « discontinu », et les performances des systèmes seront comparées.



**Schéma 1.** Oxydation aérobie des silanes par AuCNT.

Les silanols sont des composés clés pour la production de molécules contenant du silicium et comme partenaires nucléophiles. Par exemple, Hiyama *et al.* ont utilisé des organo-silanols dans des réactions de couplage avec des halogénures d'aryles pour former des liaisons carbone-carbone.<sup>23</sup> Dans la littérature, plusieurs méthodes de transformation du silane en silanol ont été décrites en utilisant des quantités stœchiométriques d'oxydants forts comme les peroxydes, permanganates, peracides et l'ozone.<sup>24-27</sup> Même s'il sont efficaces, les procédés stœchiométriques impliquent le plus souvent des composés toxiques et dangereux.<sup>28</sup> De plus, ces conditions réactionnelles conduisent généralement à la formation de quantités variables d'un produit de condensation du silanol sur le silane de départ, le disiloxane.

Pour contourner ces problèmes, des procédés catalytiques, y compris hétérogènes, ont été développés et ont montré leur efficacité à transformer le silane en silanol dans des conditions plus douces et en mode aérobie (Tableau 1).<sup>29</sup> Chauhan *et al.* ont converti le diméthylphénylsilane (PhMe<sub>2</sub>SiH) en diméthylphénylsilanol (PhMe<sub>2</sub>SiOH) avec des nanoclusters de platine (Pt Nanoclusters, 0,1 mol%) en utilisant l'eau et l'oxygène de l'air comme oxydants, et avec un temps de réaction de 5 h.<sup>30</sup> Mori *et al.* ont opéré la même transformation avec du ruthénium supporté sur hydroxyapatite (RuHAP, 5 mol%) en 3 h.<sup>31</sup> Mitsudome *et al.* ont assemblé des nanoparticules d'or également sur hydroxyapatite (AuHAP, 0,83 mol%) et les ont utilisés pour l'oxydation du diméthylphénylsilane en 3 h.<sup>32</sup>

Les catalyseurs cités dans les exemples précédents, opèrent dans des conditions douces, sont efficaces (rendements supérieurs à 95 %), sélectifs (faible quantité de disiloxane), et offrent la possibilité de recycler le catalyseur hétérogénéisé. Notre équipe a également développé des nanoparticules d'or assemblées sur des nanotubes de carbone (AuCNT) capables d'oxyder efficacement le diméthylphénylsilane en 45 min avec une faible quantité de catalyseur (AuCNT, 0,1 mol%).<sup>22</sup> La charge catalytique peut être même abaissée à 0,001 mol% pour conduire à 72% de silanol en 6 h. Les paramètres cinétiques calculés pour cette réaction sont de 72 000 pour le TON (*turnover number*) et de 12 000 h<sup>-1</sup> pour le TOF (*turnover frequency*). Les

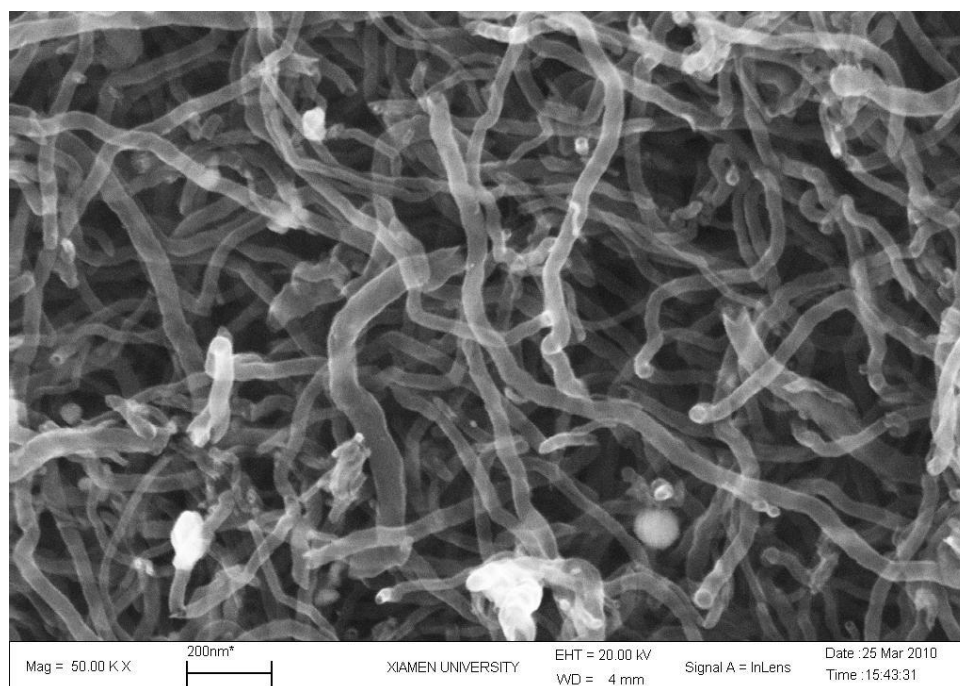
performances du système AuCNT sont principalement dues aux caractéristiques des nanotubes de carbone qui permettent notamment une stabilisation de l'or.

**Tableau 1.** Comparaison entre différents systèmes catalytiques de la littérature pour l'oxydation aérobie du diméthylphénylsilane.

Catalyseur	Type	Source d'oxdant	Charge catalytique (mol%)	T (°C)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
Pt Nanoclusters <sup>30</sup>	Hétérogène	H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	0,1	TA	950	190
RuHAP <sup>31</sup>	Hétérogène supporté	H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	5	80	20	7
AuHAP <sup>32</sup>	Hétérogène supporté	H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	0,83	80	120	40
AuCNT <sup>22</sup>	Hétérogène supporté	H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	0,001	TA	72 000	12 000

### 1.6- Objectifs

Les nanotubes de carbone utilisés comme support catalytique offrent plusieurs avantages. Outre la stabilité chimique, la grande surface spécifique et la possibilité d'assembler des nanoparticules métalliques, ils forment également un réseau enchevêtré poreux qui conduit à des agrégats insolubles dans les solvants (Figure 8).



**Figure 8.** Réseau enchevêtré des nanotubes de carbone multi-paroi synthétisés à l'Université de Xiamen observés par microscopie électronique à balayage.

La taille de ces agrégats (plusieurs dizaines de microns) les rend adaptés à une intégration dans un dispositif microfluidique, contrairement aux nanoparticules nanométriques seules. Les nanotubes de carbone peuvent donc constituer une interface entre microfluidique et nanocatalyse. Dans cette perspective, l'objectif de cette première partie est de combiner la microfluidique et la nanocatalyse en développant un microréacteur en flux continu dédié aux catalyseurs supportés sur nanotubes de carbone. Afin d'évaluer les avantages et inconvénients du système obtenu, nous allons étudier une réaction catalytique modèle d'oxydation aérobie de silanes par nanoparticules d'or assemblées sur des nanotubes de carbone.

La suite de ce chapitre sera donc dédiée à : i) l'assemblage des nanoparticules d'or sur les nanotubes de carbone et la caractérisation du nanohybride, ii) la conception et fabrication du microréacteur avec la rationalisation du design, iii) l'évaluation des catalyseurs en mode « continu » et « discontinu » dans la réaction catalytique modèle et enfin iv) une discussion comparant les avantages et inconvénients du système de microréacteur.

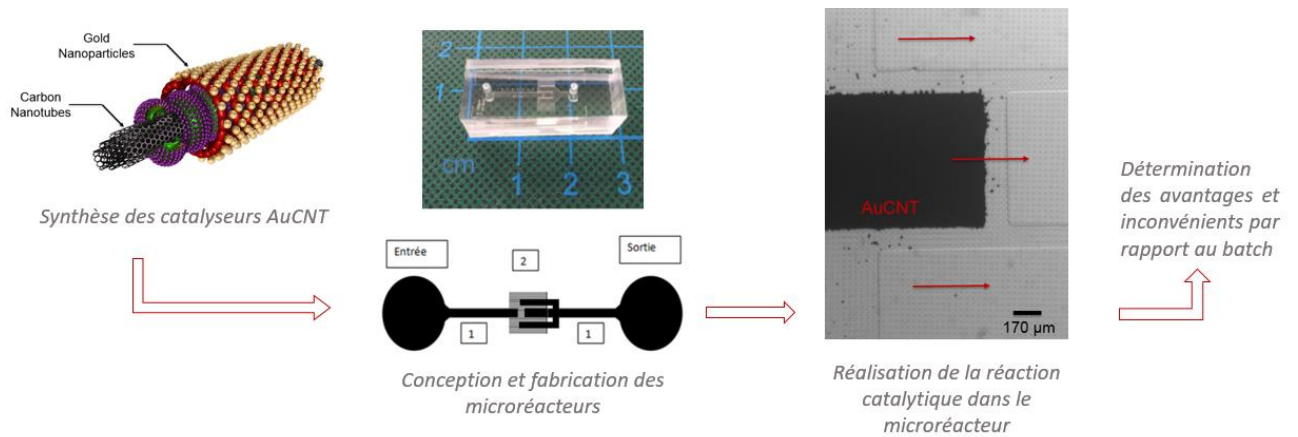
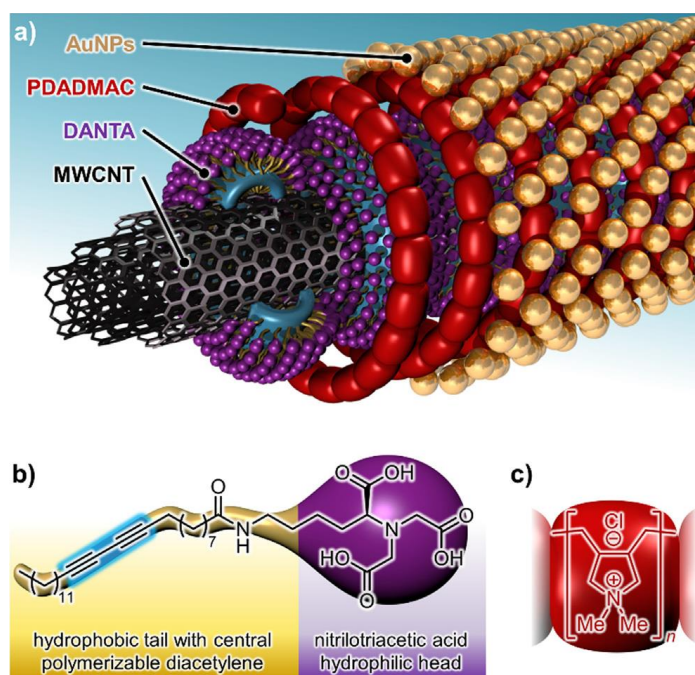


Figure 9. Synoptique des objectifs du chapitre.

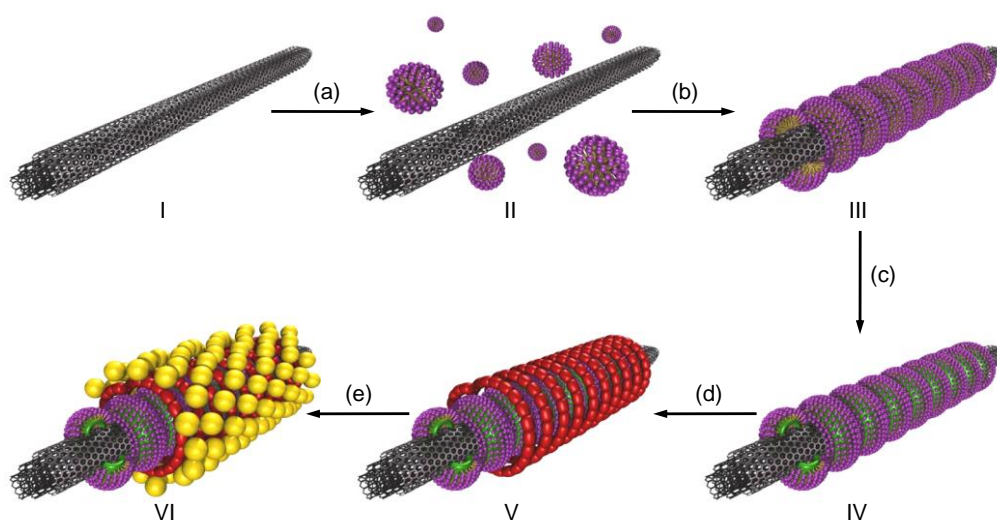


2- Assemblage des nanoparticules d'or sur les nanotubes de carbone

La technique d'assemblage des nanoparticules d'or sur les nanotubes de carbone est basée sur une méthode « couche par couche » précédemment développée au laboratoire. Les nanotubes sont des nanotubes multi-parois et ont été synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur à l'Université de Xiamen (Chine). L'assemblage supramoléculaire est obtenu par dépôt successif de différentes couches : la première couche déposée à la surface des nanotubes de carbone est formée d'un amphiphile lipidique-diyne comportant une tête polaire nitrilotriacétique (DANTA), la deuxième d'un polymère cationique, le chlorure de polydiallyldiméthylammonium (PDADMAC) et enfin la dernière de nanoparticules d'or (Figure 10).

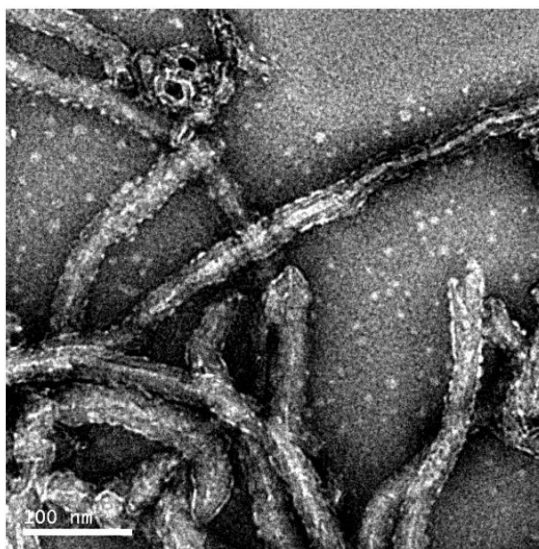


**Figure 10.** a) Nanohybrides AuCNT, b) Structure du DANTA, c) Structure du PDADMAC.



**Figure 11.** Différentes étapes de l'assemblage des catalyseurs: a) addition du DANTA aux nanotubes de carbone, b) sonication, c) polymérisation, d) addition du polymère cationique, e) addition des nanoparticules d'or.

Pour la séquence d'assemblage, les lipides amphiphiles DANTA, constitués d'une chaîne hydrophobe (contenant un motif photo-polymérisable diacétylène) et d'une tête polaire de type acide nitrilotriacétique, sont tout d'abord soniqués en présence des nanotubes de carbone dans une solution aqueuse tamponnée. Ces amphiphiles, qui forment spontanément des micelles en solution aqueuse, s'assemblent à la surface des nanotubes sous la forme de structures hémi-micellaires (Figure 11, étape b). La chaîne apolaire du DANTA présente une affinité pour les nanotubes grâce à des interactions hydrophobes et des liaisons de van der Waals, alors que la tête polaire s'oriente vers l'extérieur en direction de la solution aqueuse. Les nanotubes en interaction avec le DANTA deviennent dispersables dans l'eau.



**Figure 12.** Image TEM de l'amphiphile DANTA assemblé sur les nanotubes de carbone.

Afin de stabiliser l'assemblage obtenu, le mélange est exposé à une irradiation lumineuse dans l'UV à 254 nm (étape c). Ce processus de photopolymérisation topochemique permet de renforcer la stabilité de la première couche en liant chaque unité amphiphile avec deux de ses voisins autour du nanotube de carbone. Le nanotube devient ainsi recouvert de façon dense de motifs anioniques (acides carboxyliques du DANTA). Il est à noter que la fonctionnalisation des nanotubes par le DANTA polymérisé est robuste et résiste à des lavages organiques et à la dialyse. Après l'étape de polymérisation, un polymère cationique PDADMAC est ajoutée à l'assemblage DANTA-CNT pour conduire à la deuxième couche de l'assemblage. Ce polymère interagit avec le DANTA par interactions électrostatiques (étape e). Enfin, la dernière étape du procédé est l'ajout des nanoparticules d'or pré-synthétisées (étape e) pour conduire au système multicouche or-PDADMAC-DANTA-CNT (AuCNT).

La synthèse des nanoparticules est réalisée à part, avant ajout aux nanotubes. Le procédé de synthèse retenu est celui développée par Baiker *et al.*<sup>33</sup> : un sel d'or, l'acide tétrachloraurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) est ajouté à une solution aqueuse de soude et de chlorure de tétrahydroxyméthylphosphonium (THPC). Le mélange devient marron-orange en quelques secondes indiquant la formation des nanoparticules d'or habillées avec du THPC. Ces nanoparticules sont utilisées sans purification à cette étape. Le dépôt d'or sur le support

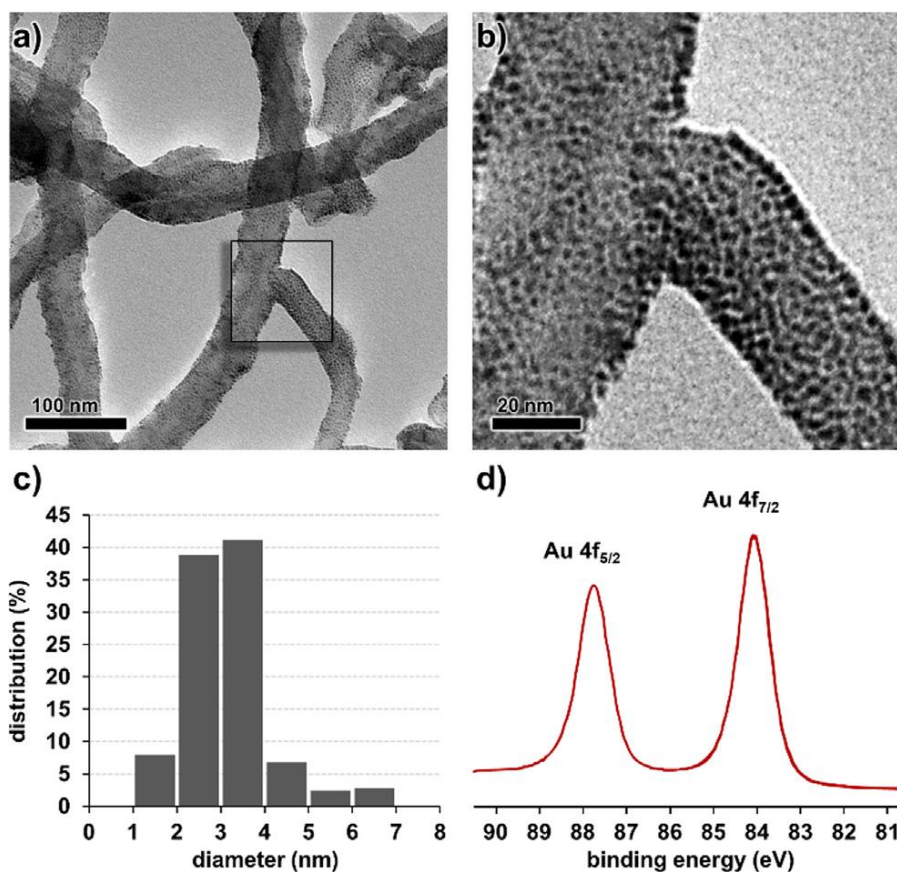
carboné est ensuite effectué par ajouts successifs de petits volumes de la suspension colloïdale à PDADMAC-DANTA-CNT. Les ligands THPC initialement présents autour de l'or sont, dans cette étape, substitués par le polymère cationique qui stabilise et maintient les nanoparticules dans un réseau tridimensionnel. Les nanoparticules sont fermement maintenues sur le nanotube fonctionnalisé grâce à l'interaction de l'or avec les groupements ammoniums présents dans la structure du polymère cationique. Les catalyseurs (AuCNT) sont finalement dispersés dans de l'eau distillée et utilisés comme suspension colloïdale dans les expériences de catalyse. Ces différentes étapes de l'assemblage sont détaillées dans la partie expérimentale.

### 3- Caractérisation des nanohybrides AuCNT

Les assemblages AuCNT ont été d'abord observés par microscopie électronique en transmission (TEM) (Figure 13 a-b-c). Les images obtenues confirment un ancrage des nanoparticules d'or sur les nanotubes de carbone avec une répartition dense et uniforme à la surface des tubes. Une étude statistique a été réalisée pour mesurer le diamètre moyen des nanoparticules d'or qui est compris entre 2 et 3 nm. Ces images montrent également qu'il n'y a pas de nanoparticules d'or non supportées dans la suspension obtenue.

D'autre part, la concentration en or de la suspension colloïdale de AuCNT a été mesurée par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif, qui est une technique qui permet la détection des métaux à de faibles concentrations. L'échantillon est tout d'abord minéralisé dans une solution acide avant d'être analysé par spectrométrie de masse. La concentration en or de la suspension aqueuse de AuCNT mesurée par ICP-MS est de 3,4 mM.

Enfin, le caractère métallique des nanoparticules d'or a été confirmé par spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS), qui montre les pics caractéristiques Au 4f<sub>5/2</sub> et Au 4f<sub>7/2</sub> de l'or métallique (Figure 13 d).



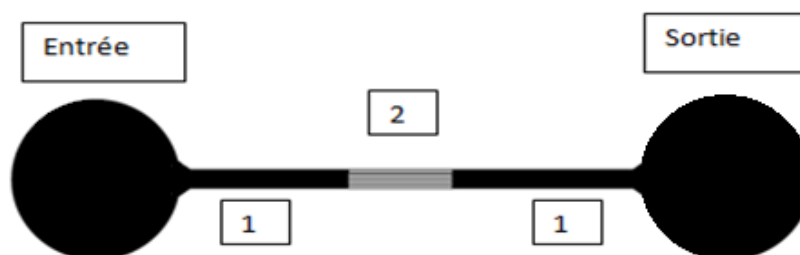
**Figure 13.** a) Image TEM du nanohybride AuCNT ; b) agrandissement d'une zone sélectionnée ; c) distribution statistique de la taille des AuNPs (basée sur la mesure de 250 particules) ; d) spectre XPS du nanohybride AuCNT.

#### 4- Intégration des catalyseurs AuCNT dans des puces microfluidiques

Le principe envisagé pour étudier la réaction d'oxydation des silanes dans une puce microfluidique, est de retenir les catalyseurs dans le microréacteur par une barrière physique qui peut être soit un obstacle, soit une variation de hauteur des micro-canaux. Une telle barrière permet la création d'un poreux catalytique (AuCNT) au travers duquel le silane en solution peut passer, être oxydé en silanol, puis être évacué par les micro-canaux jusqu'à la sortie pour la collecte. Comme déjà mentionné, cette technique pourrait avoir de nombreux avantages. Les catalyseurs peuvent être réutilisés facilement et la concentration « locale » en catalyseur à un instant «  $t$  » donné est élevée si l'on considère le volume de la solution de silane au contact du catalyseur. Pour cela, trois designs de puce microfluidique ont été évalués pour l'intégration de AuCNT.

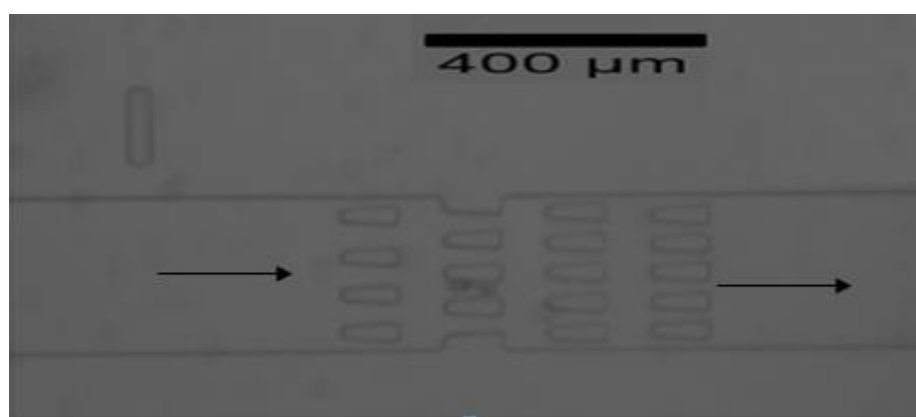
##### 4.1- Description des puces microfluidiques

Trois types de puces microfluidiques qui diffèrent par la méthode utilisée pour retenir les catalyseurs, ont été étudiés. Ainsi, les dispositifs incorporent une zone de restriction (partie 2 de la Figure 14) caractéristique de chaque type de puce. Cette zone est constituée soit de canaux plus fins, soit d'obstacles qui jouent le rôle d'un filtre, bloquant les catalyseurs.

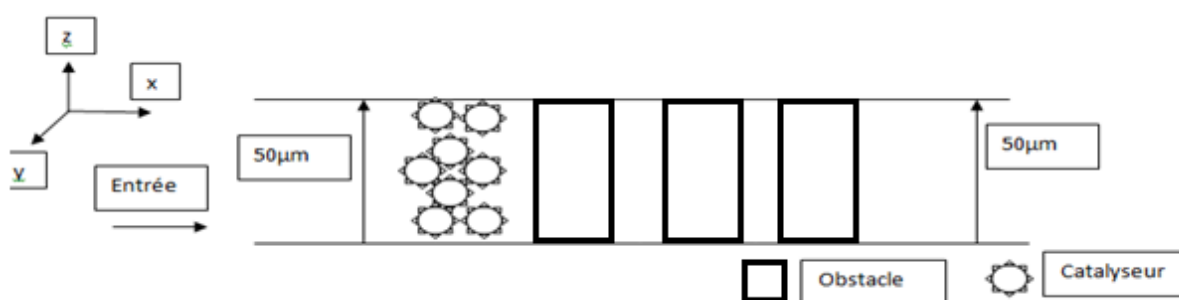


**Figure 14.** Schéma représentant le design général de la puce microfluidique vue de dessus.

Le premier type de puce microfluidique (Figure 15, puce A) que nous avons conçu est constitué d'une entrée et d'une sortie qui sont reliées par un canal unique de 50  $\mu\text{m}$  de hauteur et de 200  $\mu\text{m}$  de largeur. Pour retenir les catalyseurs dans cette puce, plusieurs rangées d'obstacles ont été positionnées dans la partie centrale du canal, sur le parcours de la solution du réactif. Ces obstacles sont séparés de 50, 30, 20, ou 15  $\mu\text{m}$  selon les rangées (Figure 16).



**Figure 15.** Image obtenue par microscopie optique ( $\times 4$ ) représentant la zone 2 de la puce A vue du dessus - Les flèches symbolisent le sens de l'écoulement.

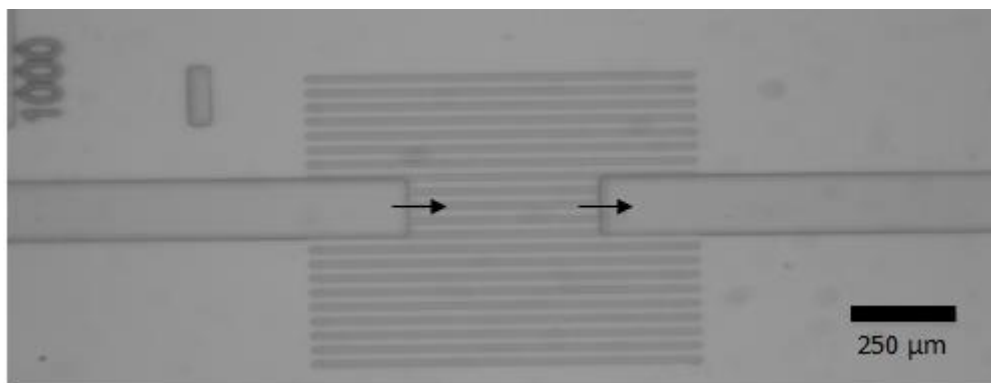


**Figure 16.** Système microfluidique A, vue en coupe.

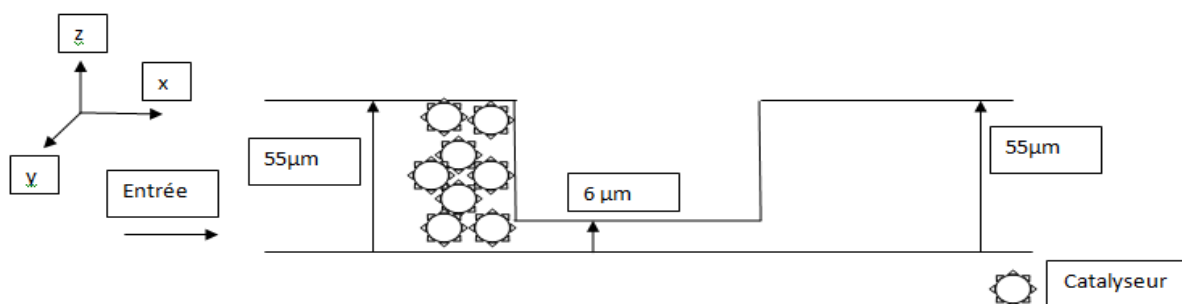
Le deuxième système (B), est formé par deux canaux principaux de 55  $\mu\text{m}$  de hauteur et 200  $\mu\text{m}$  de largeur reliés par plusieurs canaux plus petits de 6  $\mu\text{m}$  de hauteur et 20  $\mu\text{m}$  de largeur (Figure 17). La variation de la hauteur des micro-canaux joue ici le rôle d'obstacle pour la rétention des catalyseurs (Figure 18). Dans ce système, le flux des réactifs et des produits sera



unidirectionnel : ils ne peuvent passer que par les petits canaux de 6  $\mu\text{m}$  dans un sens privilégié symbolisé par les flèches sur la figure 17.

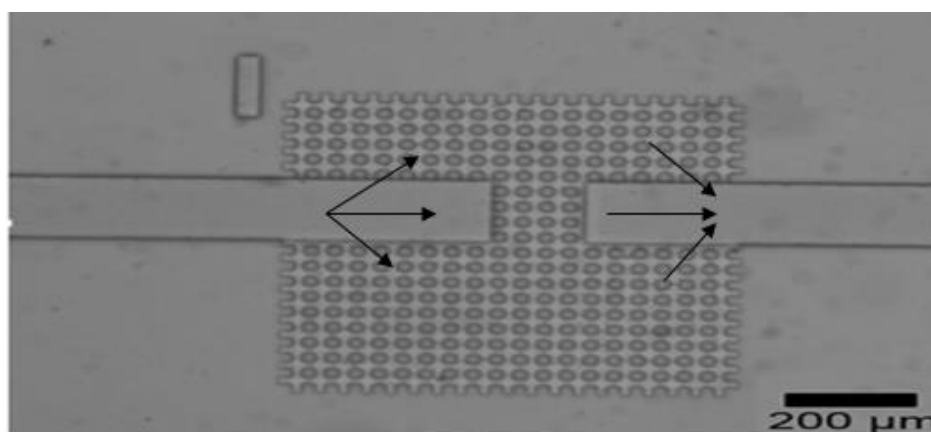


**Figure 17.** Image de microscopie optique ( $\times 4$ ) présentant la zone 2 de la puce B vue du dessus - les flèches symbolisent le sens de l'écoulement des fluides.



**Figure 18.** Puce microfluidique (B), vue en coupe.

Le troisième système (C) (Figure 19) associe le design des deux puces décrites ci-dessus. En effet, les petits canaux de 6  $\mu\text{m}$  de la puce (B) sont remplacés par des plots cylindriques de la même hauteur (Figure 20). Ces plots forment un réseau dans lequel le fluide peut s'écouler. À l'instar du design de la puce B, ce design permet toujours la formation d'un poreux, cependant le flux de réactifs n'est pas unidirectionnel (symbolisé par les flèches sur la Figure 19).



**Figure 19.** Image obtenue par microscopie optique ( $\times 4$ ) présentant la zone 2 de la puce C.

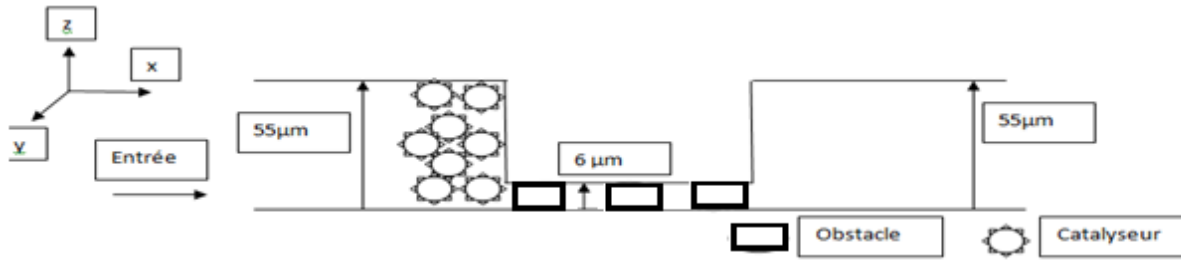


Figure 20. Système microfluidique C, vue en coupe.

#### 4.2- Fabrication des puces microfluidiques

Le matériau choisi pour la fabrication des microréacteurs est le polydiméthylsiloxane (PDMS). Comme expliqué dans la partie introductive, c'est un polymère organo-silicié capable de se réticuler et former un élastomère solide. Ces propriétés en font un matériau de choix pour mouler des structures avec une haute résolution et un coût faible. Il est facile à coller sur un support en verre ou de PDMS par simple traitement plasma. Il est en outre caractérisé par sa transparence, permettant l'observation du contenu des puces à l'aide d'un microscope.

La technique que nous avons utilisée pour fabriquer les microréacteurs est la lithographie molle (soft-lithography) développée par Georges Whitesides.<sup>34</sup> Elle consiste en trois grandes étapes : i) la conception du photo-masque contenant le design des puces par un logiciel CAO, ii) la fabrication du moule contenant les structures microfluidiques souhaitées en se basant sur le photo-masque développé, et enfin iii) la prise du réplica négatif par moulage du PDMS pour la fabrication du microréacteur.

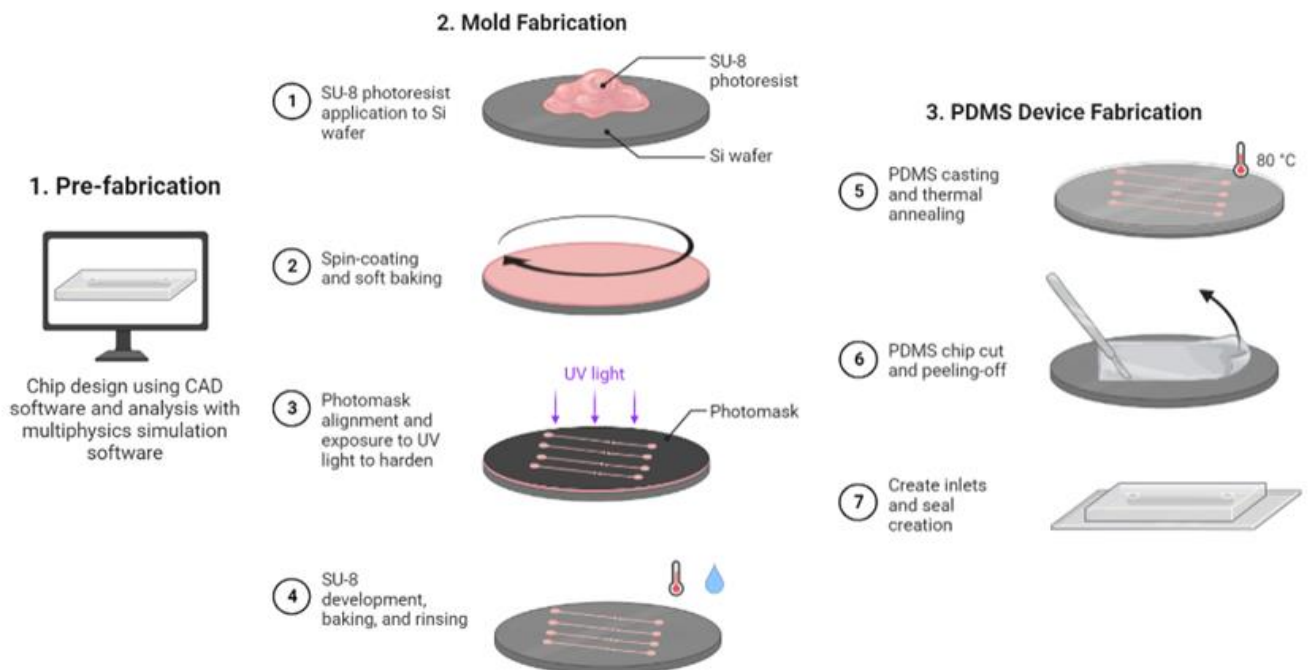


Figure 21. Étapes de fabrication de la puce microfluidique par photolithographie.

#### 4.2-1. Fabrication de la puce (A)

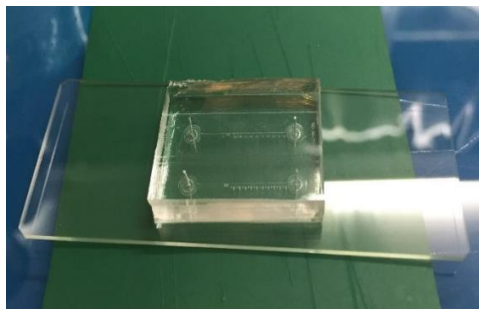
En premier lieu, la conception du microréacteur a été faite à l'aide d'un logiciel de conception assistée par ordinateur (CAO Klayout) et imprimée sur un film de polyester flexible par un service commercial (JD Photo Data, Royaume-Uni) afin de créer le photo-masque correspondant (Figure 21-1).

Pour fabriquer le moule, une résine photosensible SU8 2050 a été versée sur un wafer de silicium. Une première rotation a été réalisée afin d'étaler la résine sur toute la surface du wafer, puis une deuxième rotation à une vitesse définie afin d'obtenir la hauteur souhaitée et enfin une dernière rotation pour éliminer la résine en excès aux extrémités du wafer et éviter un effet de bord. Le wafer est ensuite chauffé pendant quelques minutes et laissé reposer à température ambiante (Figure 21-1-2).

L'étape suivante utilise les propriétés photosensibles de la résine pour créer un motif sur le wafer par photolithographie. Le photo-masque est positionné sur le wafer qui est alors exposé aux rayons de la lampe UV. La résine choisie est dite négative ce qui signifie que les rayonnements ultraviolets entraînent une polymérisation des zones exposées, empêchant leur dissolution dans le solvant de révélation contrairement aux parties non insolées qui se solubilisent dans ce même solvant (Figure 21-3).

Les structures sont ensuite développées par dissolution dans du glycol (solvant développeur) (Figure 21-4) et caractérisées en utilisant un interféromètre optique et un logiciel de reconstruction d'images. Le moule obtenu peut être visualisé en 3D et la hauteur des canaux mesurée (55  $\mu\text{m}$ ).

Du PDMS mélangé avec un agent réticulant est alors versé dans le moule et chauffé pendant 3 h à une température de 80 °C. Une fois le PDMS durci, il peut être décollé du moule, conduisant à un réplica des micro-canaux. Pour permettre l'injection des fluides, l'entrée et la sortie du dispositif microfluidique sont percées à l'aide d'un « puncher » de la taille des connectiques externes. La face du bloc de PDMS qui incorpore les micro-canaux et le support en verre sont traités sous un plasma d'oxygène. Le traitement par plasma permet une oxydation de la surface du PDMS et la rend hydrophile permettant le collage de la réplique sur son support afin de sceller les micro-canaux (Figure 21-6-7 ; Figure 22).



**Figure 22.** Puce microfluidique (A).



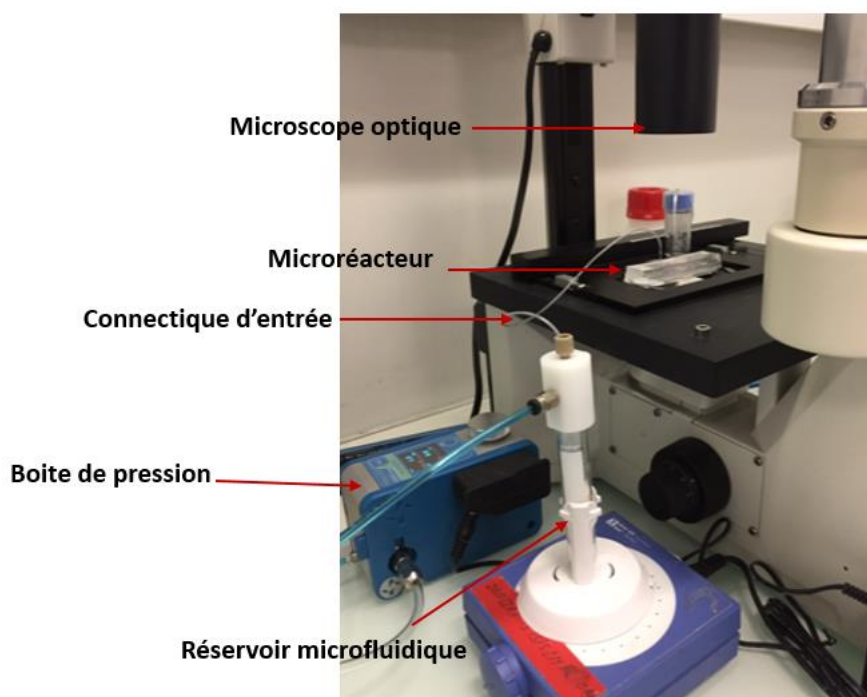
#### 4.2-2. Fabrication des puces (B) et (C)

Les puces B et C contiennent deux couches de hauteurs différentes (canal d'entrée et de sortie : 55  $\mu\text{m}$  – zone de restriction : 6  $\mu\text{m}$ ). Deux photolithographies sont donc nécessaires. Ainsi, une première couche de résine a été déposée sur un wafer de Si pour créer les plots cylindriques ayant 6  $\mu\text{m}$  de hauteur. Les étapes ultérieures de fabrication ont été effectuées telles que décrites ci-dessus, mais avec un type de résine, une vitesse de rotation, un temps de chauffage, un temps d'exposition UV et un temps de développement différents (voir partie expérimentale pour les détails).

Dans une deuxième étape, le protocole de fabrication de la puce A est répété sur le wafer contenant la zone de 6  $\mu\text{m}$ . Lors de la seconde photolithographie, les extrémités des grands canaux de 55  $\mu\text{m}$  ont été alignées avec la zone de restriction déjà présente sur le wafer. De la même manière, les répliques obtenus ont été collés sur des lames de verre.

#### 4.3- Intégration des catalyseurs dans les microréacteurs A, B et C

Pour intégrer les catalyseurs d'or supportés sur les nanotubes de carbone, le microréacteur est connecté par des tubulures de PTFE à un réservoir microfluidique contenant les catalyseurs, lui-même connecté à une boîte de pression (Figure 23). En appliquant une pression dans le réservoir, les catalyseurs suspendus dans l'eau traversent la connectique et entrent dans le microréacteur. Grâce à la transparence du PDMS, ce transfert des nanotubes peut être observé par microscopie optique.



**Figure 23.** Montage expérimental pour l'intégration des catalyseurs dans une puce microfluidique.

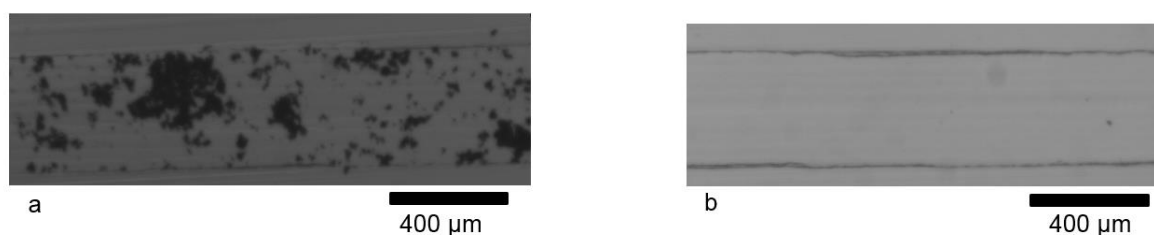
### Puce A

Les catalyseurs d'or ont été intégrés à la puce (A) avec une pression d'air de 100 mbar. Pour rappel, la puce (A) est constituée d'un seul canal de hauteur constante qui intègre des obstacles pour la rétention du catalyseur. Plusieurs points sont constatés lors des premiers essais d'intégration des catalyseurs. Premièrement, les catalyseurs forment des agrégats et ont tendance à se coller sur la lame de verre, qui constitue le support de la puce (Figure 24-a). Pour tenter d'y remédier, la puce a été collée sur du PDMS (au lieu du verre). Néanmoins, ce changement de support n'est pas suffisant, il reste encore une quantité non négligeable de catalyseur qui se colle toujours sur les parois des canaux, en dehors de la zone de rétention. Après le collage de la puce sur son support par plasma, le PDMS devient hydrophile et nous pensons que cela peut-être une des causes qui induit une adsorption des catalyseurs sur les parois.

L'aspect hydrophile/hydrophobe de la puce a donc été étudié. Deux systèmes ont été préparés. Le premier implique un simple collage par plasma. Dans ce système, les surfaces sont hydrophiles car elles présentent des fonctions silanols. Le deuxième système est quant à lui chauffé à 55 °C pendant 1 h après l'étape de collage par plasma. Ce procédé a pour effet de rendre la puce hydrophobe car les monomères non réticulés du PDMS migrent à la surface et réagissent avec les silanols.

Les catalyseurs sont centrifugés et suspendus dans un solvant organique (acétonitrile ou éthanol par exemple) avant d'être intégrés à la puce. Nous observons que le traitement thermique favorise la « non-rétention » des catalyseurs sur la paroi des canaux (Figure 24-b) et permet une formation facilitée du poreux dans la zone de restriction.

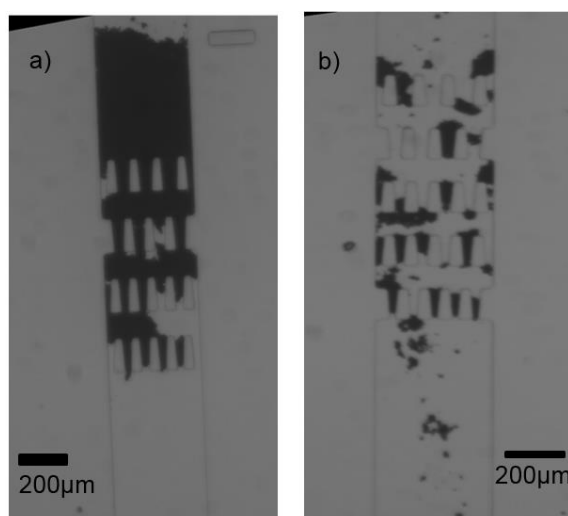
Pour la suite de nos travaux, des puces en PDMS rendues hydrophobes par chauffage seront utilisées.



**Figure 24.** Images de microscopie optique ( $\times 4$ ) présentant un canal de 100  $\mu\text{m}$  de hauteur après le passage des catalyseurs dans une puce « hydrophile » (a) et une autre « hydrophobe » (b).

Avec la puce microfluidique (A), la longueur maximale atteinte du poreux de catalyseurs est de 500  $\mu\text{m}$  (Figure 25-a). En effet, lorsque l'on augmente la quantité de catalyseur, ces derniers se compriment et finissent par franchir la barrière filtrante. De même, une pression supérieure à 100 mbar provoque également la fuite des catalyseurs qui s'échappent facilement de la zone de restriction (Figure 25-b). Il nous est donc impossible de travailler avec des pressions supérieures à 100 mbar, ce qui est problématique car cette pression implique un débit maximal de seulement 1  $\mu\text{L min}^{-1}$  et donc des temps de réaction extrêmement longs. Comme la

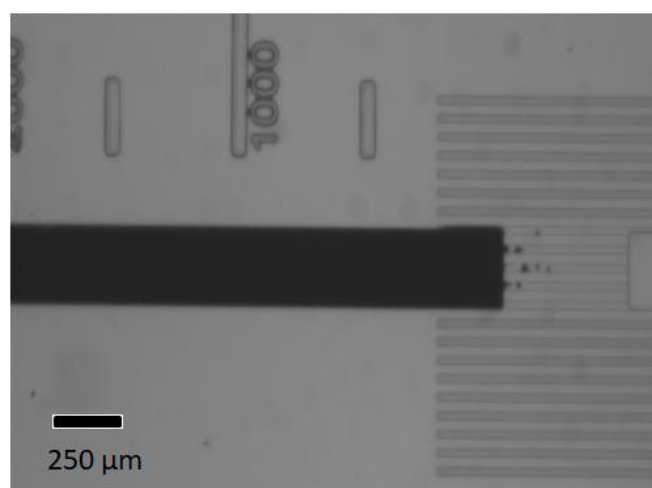
formation d'un poreux catalytique dans des conditions pratiques est complexe de mise en œuvre avec la puce (A), nous avons choisi d'explorer un autre type de puce microfluidique pour la réaction d'oxydation que nous souhaitons développer en flux.



**Figure 25.** Images de microscopie optique ( $\times 4$ ) présentant les catalyseurs vus de dessus avant (a) et après (b) l'augmentation de la pression de 100 à 500 mbar.

#### Puce B

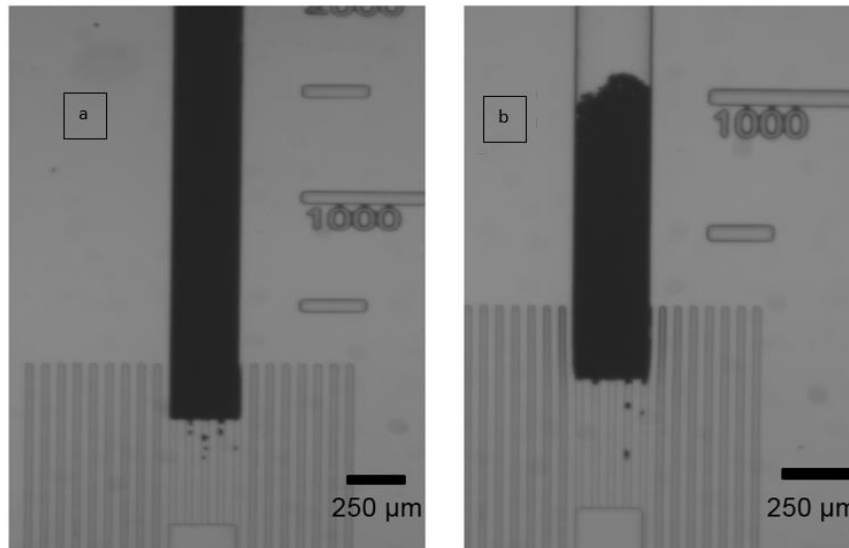
Dans cette puce microfluidique les catalyseurs sont bloqués par la variation de la hauteur des canaux. Les catalyseurs d'or ont été intégrés à la puce (B) avec une pression d'air de 100 mbar. La longueur maximale du poreux dans la puce microfluidique est de 3000  $\mu\text{m}$  (Figure 26).



**Figure 26.** Microscopie optique ( $\times 4$ ) des poreux de catalyseurs de 3000  $\mu\text{m}$  de longueur.

Cependant, certains agrégats de catalyseurs sont entraînés par l'écoulement des fluides et peuvent passer dans les micro-canaux de 6  $\mu\text{m}$ . Le phénomène conduit à un colmatage des micro-canaux comme illustré dans la Figure 27. L'écoulement ne pouvant se faire qu'à travers ces micro-canaux, la présence des catalyseurs réduit fortement le débit. Ainsi, le débit maximal que nous avons obtenu avec une pression maximale de 2 bar est de 0,5  $\mu\text{L min}^{-1}$ , soit 68 h de

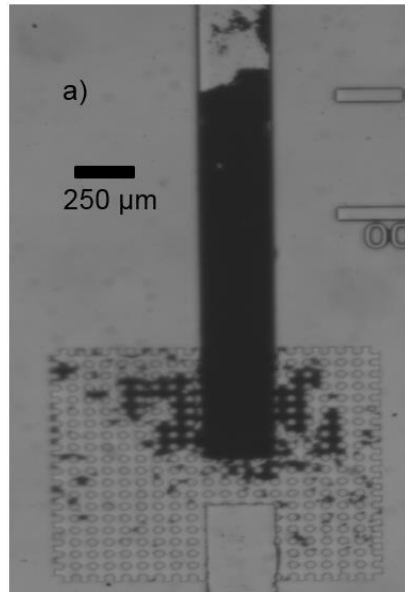
réaction pour traiter 2 mL de solution. Si l'on cherche à augmenter la pression pour permettre un passage de fluide plus rapide, le poreux se comprime et rend encore plus difficile l'écoulement des fluides. De plus, un décollage de la puce de son support est observé lorsque la pression dépasse 2 bar.



**Figure 27.** Microscopie optique ( $\times 4$ ) du même poreux après l'augmentation de la pression exercée de 1 bar (a) à 2 bar (b).

### Puce C

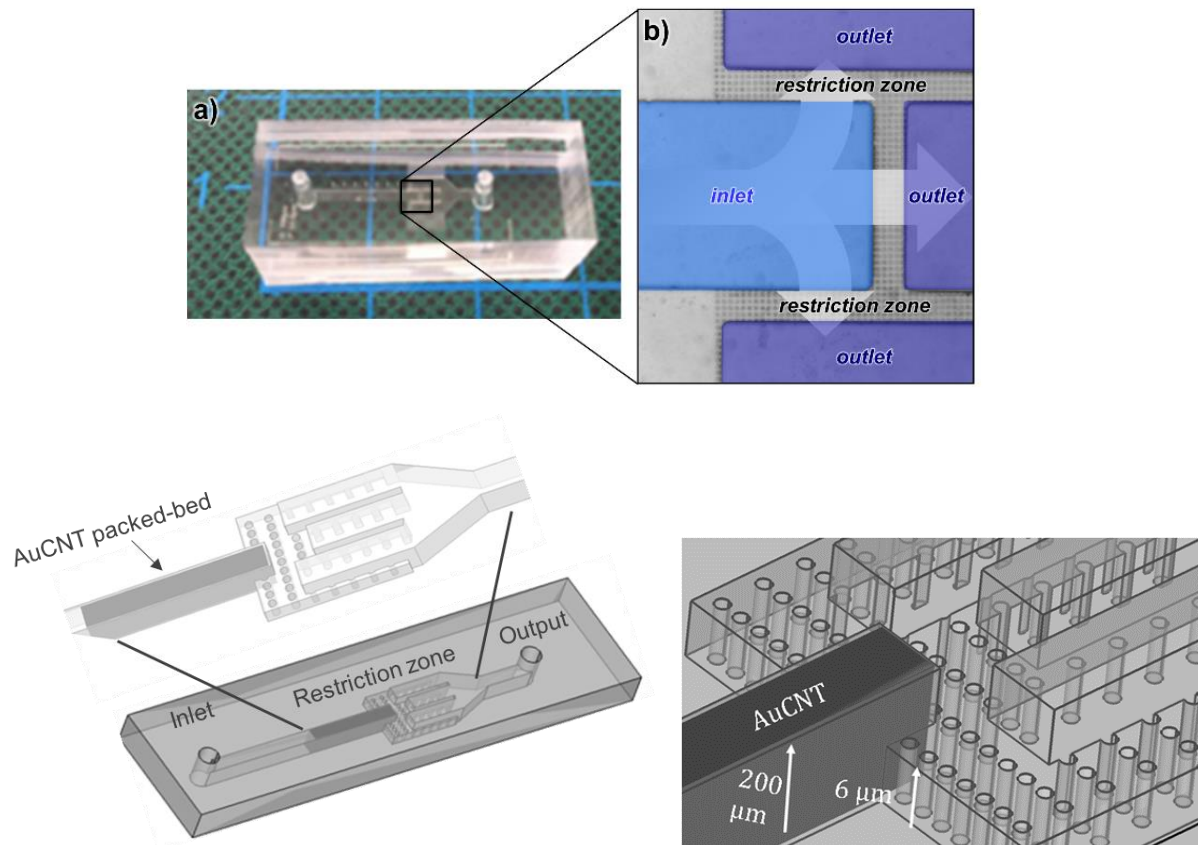
L'intégration des catalyseurs dans la puce (C) a été réalisée avec une pression de 500 mbar. La longueur maximale du poreux formé est de 2000  $\mu\text{m}$ . Comme anticipé, une certaine quantité de catalyseurs se retrouve également éparpillé dans la zone de restriction constituée d'une « forêt » de plots (Figure 28). Cependant, ce phénomène reste limité et les catalyseurs restent confinés dans la partie amont du système. À une pression de 2 bar, le débit maximal dans la puce avec le catalyseur est de 3  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Ce débit est plus important que celui mesuré avec les puces A et B. C'est la raison pour laquelle nous avons retenu ce format pour le microréacteur. Nous y apporterons cependant quelques optimisations afin d'augmenter le débit dans la puce.



**Figure 28.** Microscopie optique ( $\times 4$ ) des catalyseurs dans la puce microfluidique (C)

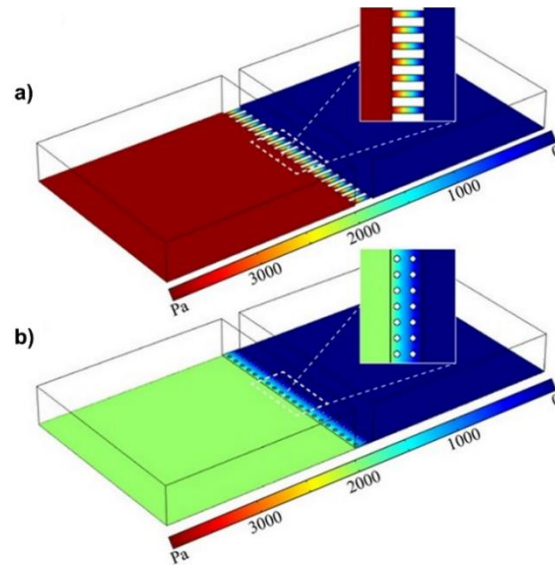
#### 4.4- Format optimisé du microréacteur et intégration de AuCNT

Le format final du microréacteur est basé sur celui de la puce microfluidique C avec cependant une augmentation des dimensions des canaux (Figure 29). Les canaux utilisés auparavant avaient une hauteur de  $100\ \mu\text{m}$  et une largeur de  $200\ \mu\text{m}$ . Nous avons augmenté ces deux dimensions avec de nouveaux canaux de  $200\ \mu\text{m}$  de hauteur et  $1000\ \mu\text{m}$  de largeur. Cette modification est destinée à limiter la compression des catalyseurs au niveau de la zone de restriction et le bouchage du canal contenant le poreux. De plus, le débit des fluides à l'intérieur du microréacteur doit être amélioré grâce à l'augmentation des dimensions. Comme le flux des fluides au sein de la zone de restriction n'est pas unidirectionnel, le débit peut être encore augmenté en utilisant trois canaux de sortie reliés à cette zone.



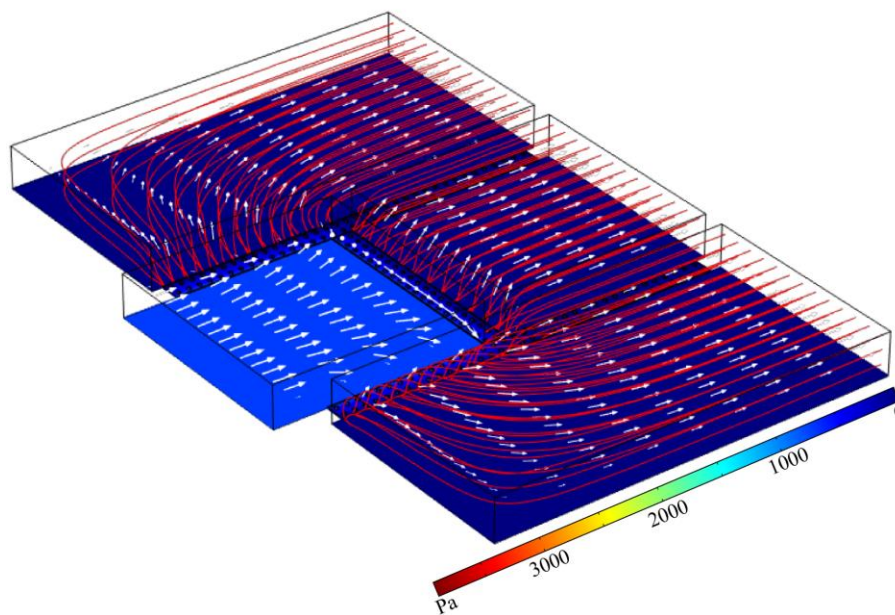
**Figure 29.** Illustration du design final adopté pour le microréacteur.

Les modifications de l'écoulement ont été, au préalable, validées par simulation numérique sur le logiciel COMSOL. Les simulations ont été réalisées dans deux géométries de restriction : un réseau de canaux rectilignes (semblable à celui de la puce B avec des dimensions plus grandes) et un réseau de piliers (tel que décrit pour la puce C). Pour le même débit initial, les simulations montrent une pression plus faible (environ 2 000 Pa) dans le cas des réseaux de piliers, par rapport aux canaux (environ 4 000 Pa) (Figure 30). Ces valeurs sont en adéquation avec les résultats exposés dans la partie précédente, qui montrent que le risque de bouchage dans la puce C est réduit.



**Figure 30.** Simulations numériques de différentes géométries de zones de restriction (entrée : gauche, sortie : droite). Répartition du champ de pression pour a) canaux et b) piliers.

L'effet de l'augmentation du nombre des canaux de sortie a été aussi étudié par simulation (Figure 31). Cette configuration joue un rôle important dans la distribution régulière de l'écoulement (lignes de courant rouges et vecteurs de vitesse des flèches blanches) et de diminution de la pression à l'intérieur du microréacteur qui est réduite à environ 700 Pa.

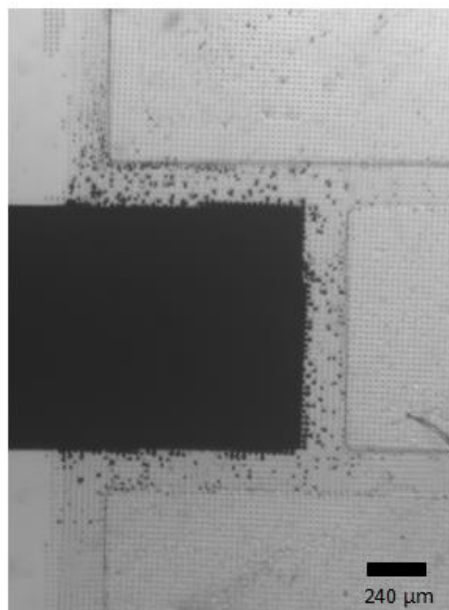


**Figure 31.** Simulation numérique de la géométrie de la zone de restriction. Répartition du champ de pression, lignes de courant (lignes rouges) et champ de vitesse (flèches blanches) du réacteur catalytique microfluidique.

En utilisant le même montage expérimental que précédemment, les catalyseurs AuCNT en suspension dans l'eau ont été introduits dans la nouvelle puce microfluidique avant d'être bloqués au niveau de la zone de restriction par la présence des plots cylindriques de 6  $\mu\text{m}$  de hauteur. Sous une pression de 100 mbar, un poreux de catalyseurs se forme en quelques



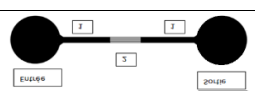
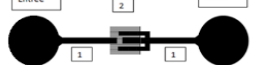
minutes et seule une faible quantité de catalyseur diffuse dans la zone de restriction (Figure 32).



**Figure 32.** Microscopie optique ( $\times 4$ ) du poreux de catalyseurs.

Comparés aux tests réalisés auparavant avec les puces dont les canaux sont de plus petite dimension, cette nouvelle puce apporte une amélioration au niveau du temps et de la pression utilisée pour former le poreux (Tableau 2). De plus, la création des poreux est devenue plus aisée grâce à l'augmentation des dimensions des canaux. En effet, le volume maximal du poreux créé est de 800 nL ( $L = 4000 \mu\text{m}$ ,  $l = 1000 \mu\text{m}$ ,  $h = 200 \mu\text{m}$ ). Cette augmentation du volume permet un temps de contact amélioré entre les réactifs et les catalyseurs. Afin d'évaluer le débit des fluides au sein du microréacteur avec la présence de ce poreux, une quantité d'éthanol a été introduite dans la puce à différentes pressions. Le débit maximal atteint est  $22 \mu\text{L min}^{-1}$  avec une pression de 800 mbar. Le nouveau design du microréacteur nous a donc permis d'optimiser plusieurs paramètres microfluidiques (temps de formation du poreux, volume du poreux, débit des fluides, pression utilisée) qui ont entraîné une amélioration des performances de la puce.

**Tableau 2.** Comparaison entre le format initial (C) et optimisé (F).

Type de microréacteur	Dimensions des canaux		Poreux Maximal formé			Caractéristique du débit	
	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$h$ ( $\mu\text{m}$ )	$P$ (mbar)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$V$ (nL)	$P$ (mbar)	Débit ( $\mu\text{L min}^{-1}$ )
C 	200	100	500	2000	40	2000	3
F 	1000	200	100	4000	800	800	22



5- Oxydation des silanes en réacteur « discontinu » classique

La réaction d'oxydation du diméthylphénylsilane ( $\text{PhSi}(\text{Me})_2\text{H}$ ) a tout d'abord été étudiée en mode discontinu (réacteur classique) à température ambiante. Le silane (0,2 mmol) est traité en présence de 0,1 mol% du catalyseur AuCNT (en suspension dans l'eau), sous air et dans le THF. Il est à noter que la réaction d'oxydation nécessite la présence simultanée de l'eau et de l'oxygène de l'air. Cette réaction d'oxydation conduit à la formation du silanol en 45 min de réaction avec la libération concomitante d'un équivalent d'hydrogène. Dans une étude préalable réalisée dans notre équipe, John *et al.* ont étudié l'origine de l'atome d'oxygène incorporé dans le produit silanol. L'eau de la réaction a été remplacée par de l'eau marquée à l'oxygène 18 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ).<sup>22</sup> Cette réaction conduit à la formation quantitative du composé  $\text{PhSi}(\text{Me})_2^{18}\text{OH}$  dans lequel l'atome d'oxygène est marqué, ce qui indique que l'eau constitue la source d'atome d'oxygène. L'oxygène (gaz) agit probablement comme un activateur de la surface de l'or,<sup>35</sup> s'en suit une réaction d'insertion de la liaison Si-H au niveau de sites déficients en électrons. L'adduit Si-Au subit alors une attaque nucléophile de l'eau sur l'atome de silicium avec la libération concomitante de  $\text{H}_2$  (Schémas 2-3).

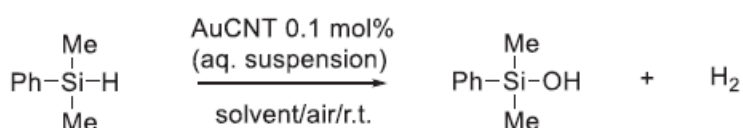


Schéma 2. Oxydation du diméthylphénylsilane par AuCNT.

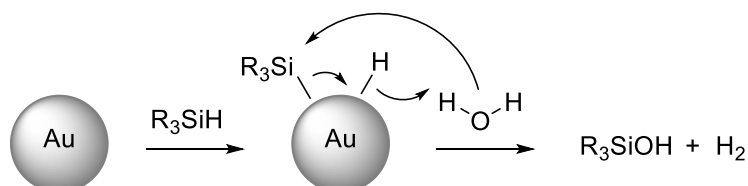
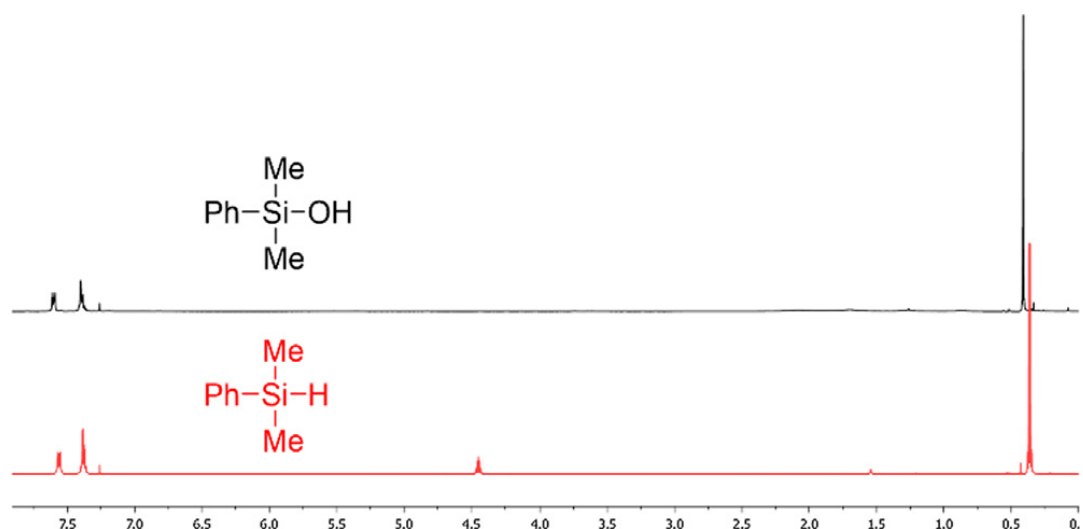


Schéma 3. Mécanisme de la réaction d'oxydation des silanes par l'or.



**Figure 33.** Spectres RMN du proton du diméthylphénylsilane de départ (rouge) et du produit diméthylphénylsilanol (noir).

Bien que le THF soit le solvant classiquement utilisé dans cette réaction, il n'est pas compatible avec le PDMS qui est le matériau constituant le microréacteur. En effet, le THF conduit à un gonflement de la matrice qui altère la puce. Il nous faut donc identifier un solvant dans lequel la réaction d'oxydation est effective et qui soit compatible avec le matériau de la puce microfluidique. En nous basant sur la publication de Whitesides *et al.* qui étudie la compatibilité de différents solvants organiques avec le PDMS,<sup>36</sup> nous avons retenu trois solvants potentiellement compatibles (acétonitrile, éthanol et méthanol) qui ont été testés pour l'oxydation du diméthylphénylsilane. L'utilisation de l'acétonitrile comme solvant présente les conditions les plus adaptées en terme de temps de réaction (60 min) proche de celui de la réaction conduite dans le THF (45 min), de compatibilité chimique avec le PDMS, et de sélectivité (pas de disiloxane détecté). De plus le produit silanol attendu est obtenu avec un rendement de 99 %. Dans le cas où l'éthanol et le méthanol ont été testés comme solvant, nous obtenons un bon rendement de conversion mais dans les temps de réaction sont supérieurs (90 min pour l'éthanol et 120 min pour le méthanol).

Trois autres substrats ont été évalués en batch dans les mêmes conditions : le benzyldiméthylsilane, le triisopropylsilane et le méthyldiphénylsilane (Tableau 3). En effet, la cinétique des oxydations varie sensiblement d'un substrat à l'autre. L'oxydation du benzyldiméthylsilane (Entrée 2) se déroule en 60 min comme le diméthylphénylsilanol (Entrée 1), alors que la conversion du triisopropylsilane (Entrée 3) et du méthyldiphénylsilane (Entrée 4) a nécessité respectivement 120 et 180 min. Cette plus faible réactivité, comparée à l'oxydation du diméthylphénylsilane, peut être rationalisée par l'encombrement stérique des substituants volumineux du triisopropylsilane, et par l'effet désactivant des deux groupements aryle du méthyldiphénylsilane sur la densité électronique du Si.

**Tableau 3.** Oxydation des silanes par AuCNT en réacteur classique.

Entrée	Silane	t (min)	Conversion (%)
1	PhSi(Me) <sub>2</sub> H	60	99
2	BnSi(Me) <sub>2</sub> H	60	94
3	(iPr) <sub>3</sub> SiH	120	97
4	MeSi(Ph) <sub>2</sub> SiH	180	98

Conditions de réaction : silane (0,2 mmol), AuCNT (0,1 % molaire - 60  $\mu$ L de la dispersion aqueuse des nanohybrides), CH<sub>3</sub>CN (2 mL).

### 6- Oxydation des silanes en flux continu

Afin de comparer les performances en réacteur classique et en microréacteur, des conditions réactionnelles identiques ont été retenues pour les deux procédés, à savoir 0,2 mmol de silane, 0,1 mol% de catalyseur et l'acétonitrile comme solvant. Le catalyseur a été chargé dans la puce microfluidique en faisant passer une suspension de AuCNT dans l'acétonitrile au niveau de la zone de restriction du microréacteur. Le catalyseur supporté sur les nanotubes migre vers cette zone où il est finalement retenu. Le volume du poreux de catalyseur obtenu est de 0,2  $\mu$ L ( $L = 1000 \mu\text{m}$ ,  $l = 1000 \mu\text{m}$ ,  $h = 200 \mu\text{m}$ ).

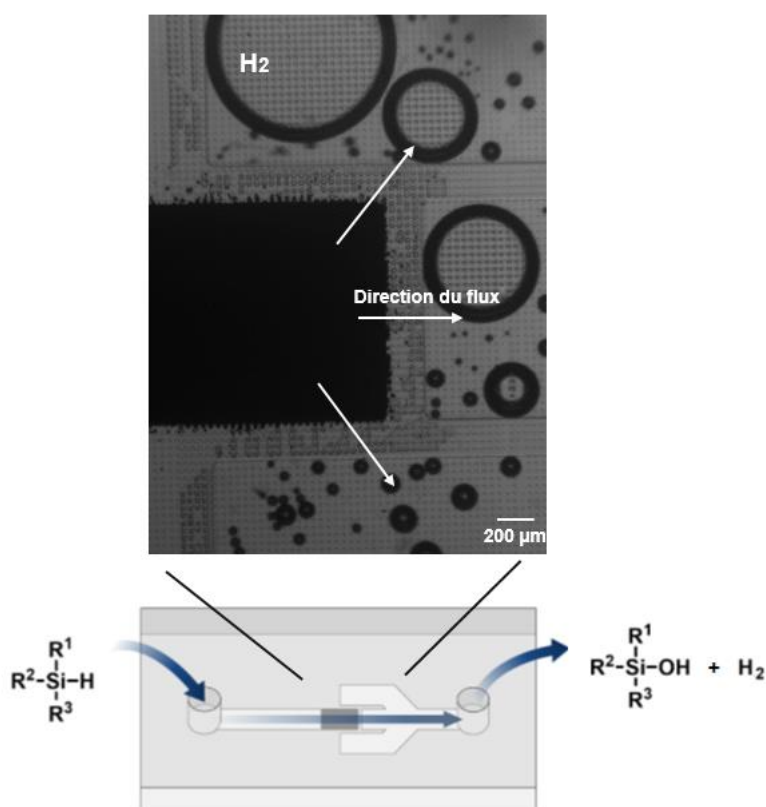
Avant d'étudier la réaction d'oxydation, le poreux est lavé avec de l'acétonitrile à un débit de 5  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Ces lavages sont effectués dans le but de déterminer s'il y a un relargage de l'or des nanotubes de carbone. Une analyse ICP-MS de la fraction acétonitrile collectée montre une absence d'or ce qui indique que les nanoparticules sont toujours assemblées à la surface des nanotubes de carbone. Ce résultat confirme également la robustesse de l'assemblage et du poreux face au flux de solvant.

L'oxydation du diméthylphénylsilane a été ensuite étudiée dans le microréacteur chargé avec AuCNT (Figure 34). Tout d'abord, 0,2 mmol de diméthylphénylsilane ont été dissous dans de l'acétonitrile (2 mL, contenant 5 % de H<sub>2</sub>O) et introduit avec un débit 20  $\mu\text{L min}^{-1}$  dans le microréacteur en appliquant une pression d'air de 800 mbar. Le temps de contact entre le réactif et les catalyseurs a été calculé en prenant en compte le volume du poreux et le débit. La progression de la réaction a été contrôlée et confirmée par des analyses RMN <sup>1</sup>H. L'oxydation totale en diméthylphénylsilanol nécessite moins d'une seconde de temps de contact (0,6 s). Par comparaison avec la réaction discontinue, une conversion similaire (99 %) a été obtenue ici avec un temps de contact très court et un traitement minimal qui consiste en une simple évaporation azéotropique du solvant sans aucune étape de séparation des catalyseurs qui sont maintenus dans le microréacteur.

Concernant l'oxygène et l'eau qui sont nécessaires au bon déroulement de la réaction, ils sont apportés dans le système microfluidique respectivement par l'air comprimé utilisé pour la circulation du flux réactionnel et par l'eau contenue dans le solvant. Dans une expérience contrôle nous avons effectué la même réaction avec de l'acétonitrile (+ 5 % H<sub>2</sub>O) mais avons utilisé l'azote (N<sub>2</sub>) comme gaz vecteur. Nous observons ici une réaction beaucoup moins

efficace que la réaction sous air avec une conversion en silanol d'environ 10 %. Le même commentaire s'applique lorsque nous effectuons la réaction avec de l'acétonitrile anhydre et l'air comme gaz vecteur. Ici aussi les rendements de conversion sont mauvais (< 10 %). Ces expériences confirment la nécessité d'avoir simultanément de l'eau et de l'oxygène pour une réaction efficace.

Dans l'équation bilan de la réaction d'oxydation du silane, il se forme un équivalent d'hydrogène gaz. Ceci se manifeste dans le dispositif microfluidique par la formation de bulles au niveau du poreux catalytique. Ces bulles d'hydrogène, qui sont visibles au microscope optique (Figure 34), apparaissent en continu lors de la catalyse au niveau de la zone de restriction, et sont progressivement évacuées du microréacteur avec le flux de solvant.



**Figure 34.** Illustration du poreux AuCNT dans le microréacteur avec une image microscopique de la zone de restriction et son application à l'oxydation catalytique en flux des silanes.

La réutilisation du même poreux catalytique a été évaluée en étudiant plusieurs cycles consécutifs. Ainsi, cinq oxydations consécutives de diméthylphénylsilane (5 réactions à l'échelle de 0,2 mmol) ont été réalisées avec succès en utilisant la même puce microfluidique, sans perte significative d'activité catalytique ni diminution de la sélectivité. Le diméthylphénylsilanol est régulièrement produit dans des conditions comparables et avec un même temps de contact ( $0,6 \pm 0,1$  s). Ces résultats mettent en évidence la robustesse du système et la stabilité du poreux catalytique, permettant sa réutilisation efficace (ou son « recyclage »). À noter, les catalyseurs incorporés à la puce peuvent être récupérés facilement du microréacteur en

inversant la direction du flux (de la sortie vers l'entrée), ce qui permet de pousser les catalyseurs vers l'extérieur de la puce.

De la même façon, l'oxydation des trois autres substrats a été étudiée en flux continu dans le dispositif microfluidique. Une bonne performance catalytique a été obtenue avec des conversions proche à celles des transformations en mode discontinu. Pour obtenir ces rendements, un ajustement du temps de contact entre les réactifs et les catalyseurs a été nécessaire en modifiant le débit au sein du microréacteur par ajustement de la pression d'air appliquée (200–800 mbar). L'oxydation du benzyldimethylsilane ne nécessite qu'un temps de contact de 1,6 s, alors que l'oxydation du triisopropylsilane et celle du methyl-diphenylsilane requièrent 2,4 et 8,3 s, respectivement. Cette tendance suit celle des réactions discontinues dans lesquelles les substrats volumineux et désactivés réagissent plus difficilement.

**Tableau 4.** Oxydation des silanes en réacteur classique « discontinu » et en microréacteur à flux continu.

Entrée	Silane	A) Réacteur classique		B) Microréacteur	
		t (min)	Conversion (%)	Temps de contact (s)	Conversion (%)
1	PhSi(Me) <sub>2</sub> H	60	99	0.6	99
2	BnSi(Me) <sub>2</sub> H	60	94	1.6	80
3	(iPr) <sub>3</sub> SiH	120	97	2.4	96
4	MeSi(Ph) <sub>2</sub> SiH	180	98	8.3	69

A) Conditions de réaction en réacteur classique : silane (0,2 mmol), AuCNT (0,1 % molaire - 60 µL de la dispersion aqueuse nanohybride), CH<sub>3</sub>CN (2 mL); B) Conditions réactionnelles en flux: silane (0,2 mmol), AuCNT (2 × 10<sup>-4</sup> mmol d'or dans le poreux), CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 95:5 (2 mL).

Le dispositif a ainsi permis l'oxydation aérobie catalytique en flux continu des silanes. L'espace confiné du microréacteur crée une concentration locale accrue du catalyseur qui active efficacement et sélectivement la production des silanols.

## 7- Discussion

Bien que l'or ait longtemps eu l'image d'un piètre catalyseur, ses propriétés sont considérablement améliorées lorsqu'il est réduit à l'échelle nanométrique. Cependant, les nanoparticules d'or « seules » sont difficilement exploitables en catalyse car elles ont tendance à s'agréger et ne peuvent pas être recyclées. Pour contourner ces limitations, une stratégie consiste à les assembler sur un support solide comme des nanotubes de carbone. Cet assemblage permet d'obtenir une grande surface spécifique et de stabiliser l'or grâce aux propriétés électroniques des nanotubes. Toutefois, la méthode d'assemblage joue un rôle décisif pour créer une structure dans laquelle la distribution des nanoparticules est homogène et dense. C'est ce que permet la stratégie « couche par couche » que nous avons adoptée pour assembler les nanoparticules d'or. La succession des différentes couches à la surface des nanotubes de carbone (amphiphile anionique polymérisé, polymère cationique et nanoparticules d'or) a permis la formation d'un assemblage robuste dans lequel nous observons un recouvrement dense et homogène par les nanoparticules.

La performance de ces nanohybrides a été évaluée dans la réaction d'oxydation des silanes conduisant sélectivement au produit silanol attendu, avec des bons rendements et un temps de réaction court.

Grâce à ses avantages, la microfluidique s'est imposée au cours des dernières années comme un procédé prometteur pour la chimie de synthèse. Son association avec la catalyse hétérogène pourrait être un excellent moyen d'améliorer les performances catalytiques. Cependant, l'incorporation directe des nanoparticules dans un système microfluidique nécessiterait des zones de restriction nanométriques qui sont complexes de mise en œuvre. L'approche visant à assembler des catalyseurs sur des nanotubes de carbone résout le problème en s'appuyant sur l'effet d'enchevêtrement/d'agrégation des nanotubes de carbone à l'échelle micrométrique. Ainsi, la création d'une simple zone de restriction, basée sur la variation de la hauteur des canaux et la présence des obstacles cylindriques, dans un microréacteur permet de bloquer les nanohybrides et de former un poreux catalytique. Cette stratégie d'immobilisation, qui ne nécessite ni traitement spécifique des canaux ni synthèse ou assemblage *in situ* des catalyseurs, est facile et plus pratique que les exemples trouvés dans la littérature. La géométrie du microréacteur a été optimisée par modélisation avec notamment l'inclusion de trois canaux de sortie et la substitution de simples canaux par des obstacles cylindriques dans la zone de restriction. Cette géométrie nous a permis d'atteindre un débit maximal du flux dans la puce qui opère ainsi dans des conditions plus rapides et pratiques.

La comparaison entre les régimes discontinus et continus (microfluidique) d'une même réaction modèle nous a permis de mettre en avant les avantages et les inconvénients du microréacteur développé. Tout d'abord, l'oxydation des silanes en flux continu s'effectue avec un temps de contact court grâce à la création, au niveau de la zone de restriction, d'une concentration locale forte en catalyseur. Elle permet une réactivité accrue des réactifs avec le catalyseur. Toutefois, l'utilisation de microréacteur n'améliore pas les temps réactionnels nécessaires pour convertir la même quantité de silane, par rapport au régime discontinu.

En outre, le système offre certains avantages en terme de mise en œuvre. Par exemple, le flux constitué par la phase d'acétonitrile transporte à la fois le réactif silane et les activateurs eau/oxygène. Un autre avantage est la fixation des catalyseurs au niveau de la zone de restriction, ce qui permet de s'affranchir de l'étape supplémentaire de séparation des catalyseurs du produit de la réaction. Le poreux reste actif pour au moins 5 cycles réactionnels consécutifs avec une possibilité de récupération facile des catalyseurs. De plus, cette technique permet d'évacuer directement et en continu l'hydrogène produit, évitant donc son accumulation à l'intérieur du réacteur.

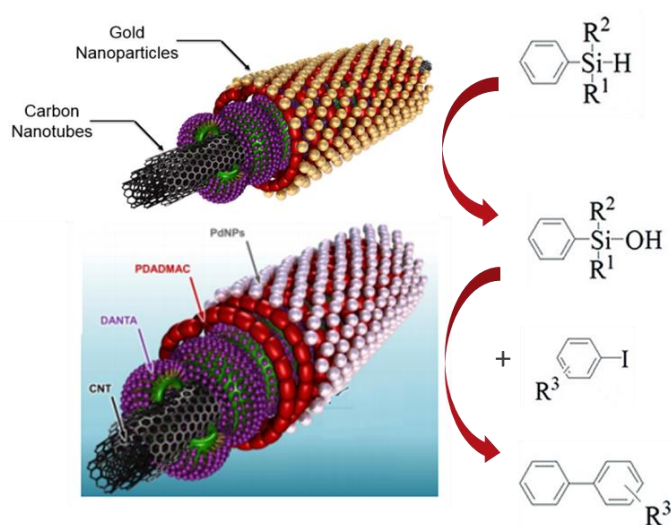
Un des inconvénients majeurs de notre microréacteur est l'incompatibilité du polymère PDMS constituant la puce avec certains solvants organiques. Bien que le PDMS permette un mode de fabrication plutôt facile, rapide et peu coûteux (comparé au verre ou au silicium), son utilisation est limitée aux solvants compatibles et peut nécessiter d'adapter le procédé en conséquence (par ex. l'acétonitrile au lieu du THF). Un autre inconvénient, qui est partagé avec d'autres types de microréacteur, reste la capacité à produire en masse et à industrialiser le procédé. En effet,

l'échelle micrométrique d'une puce n'autorise pas la production de grandes quantités de produit par unité de temps. Face à cette limite, la parallélisation du système, comme expliqué dans l'introduction, pourrait être la solution la plus pratique pour augmenter les quantités produites tout en conservant les caractéristiques avantageuses du microréacteur.

### 8- Conclusion et perspectives

Dans cette première partie, nous avons développé un microréacteur contenant des nanohybrides AuCNT qui forment un agrégat retenu dans une zone de restriction dédiée. Le système a été appliqué à l'oxydation des silanes en flux et a montré certains avantages par rapport aux transformations utilisant un système discontinu traditionnel. Le dispositif permet un contrôle fin de la réaction ce qui diminue le risque chimique. Il offre en outre la possibilité de réutiliser le dispositif et son catalyseur ce qui va dans le sens d'une chimie durable. L'association de la nanocatalyse et de la chimie en flux aboutit à une nanocatalyse en flux et une plateforme catalytique performante. Le processus d'assemblage sur les nanotubes de carbone ne se limitant pas à l'or, notre étude ouvre la voie à l'utilisation d'autres espèces catalytiques telles les métaux de base ou nobles,<sup>17</sup> les complexes moléculaires,<sup>37</sup> les polyoxométalates,<sup>38</sup> les matériaux semi-conducteurs, etc.

L'utilisation de ce type de microréacteur peut être aussi avantageuse pour la réalisation d'une cascade réactionnelle en connectant plusieurs puces entre elles contenant des catalyseurs de nature différente suivant les réactions étudiées. Par exemple, l'oxydation du silane peut être combinée à la réaction de couplage d'Hiyama-Denmark ( $\text{Ar}_1\text{RR}'\text{SiOH} + \text{X-Ar}_2 \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$ ).<sup>39</sup> La première transformation serait catalysée, comme démontrée précédemment, par AuCNT, alors que la seconde réaction nécessiterait un autre poreux de nanoparticules de palladium supportées sur les nanotubes de carbone (Figure 35). Les produits biaryliques attendus, pourraient ainsi être obtenus de manière simple et continue, sans étapes intermédiaires (comme la purification ou la séparation des catalyseurs), grâce à la combinaison de deux puces contenant un poreux AuCNT et PdCNT, respectivement.



**Figure 35.** Exemple de cascade réactionnelle : oxydation du silane suivi du couplage Hiyama-Denmark.

Plusieurs améliorations peuvent être apportées au microréacteur que nous avons développé afin d'optimiser le procédé. L'utilisation d'un matériau compatible avec les solvants organiques permettrait d'utiliser ce type de microréacteur pour des applications plus générales en synthèse organique. Récemment, Geczy *et al.* ont montré qu'un polymère à base de thiol-ène, commercialement connu sous le nom « d'Ostemer », est compatible avec une plus large gamme de solvants (THF, DMF, CHCl<sub>3</sub>) que le PDMS.<sup>40</sup> Avec des techniques de fabrication de puces proches de celles utilisées pour le PDMS (la prise du réplica d'un moule par réticulation), ce polymère peut être employé comme matériau alternatif pour le microréacteur.

Enfin, une automatisation du procédé pourrait être envisagée afin de contrôler la réaction en temps réel. Par exemple, le couplage en ligne du microréacteur à une technique d'analyse comme la RMN constituerait un outil de choix pour suivre instantanément la formation des produits des réactions étudiées et ajuster facilement le temps de contact entre les réactifs et les catalyseurs.



9- Bibliographie

- (1) Iijima, S. Helical Microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354, 56–38.
- (2) Yoshimura, S., Chang, R. P. H., Eds.; Gonser, U., Hull, R., Osgood, R. M., Sakaki, H., *Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications*; Series Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998; Vol. 33. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03569-6>.
- (3) Dziomba, S.; Araya-Farias, M.; Smadja, C.; Taverna, M.; Carbonnier, B.; Tran, N. T. Solid Supports for Extraction and Preconcentration of Proteins and Peptides in Microfluidic Devices: A Review. *Analytica Chimica Acta* **2017**, 955, 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.12.017>.
- (4) Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review. *Composites Science and Technology* **2001**, 61 (13), 1899–1912. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X).
- (5) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Charlier, J. C.; Hernández, E. Electronic, Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2004**, 362 (1823), 2065–2098. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1430>.
- (6) John, J.; Gravel, E.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. Advances in Carbon Nanotube-Noble Metal Catalyzed Organic Transformations. *Nanotechnology Reviews* **2012**, 1 (6), 515–539. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2012-0025>.
- (7) Chiang, Y.-C.; Lin, W.-H.; Chang, Y.-C. The Influence of Treatment Duration on Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> Oxidation. *Applied Surface Science* **2011**, 257 (6), 2401–2410. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.110>.
- (8) Ansón-Casaos, A.; González, M.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T. Influence of Air Oxidation on the Surfactant-Assisted Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Langmuir* **2011**, 27 (11), 7192–7198. <https://doi.org/10.1021/la200730k>.
- (9) Hayashi, T.; Shimamoto, D.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Okino, F.; Touhara, H.; Shimada, T.; Miyauchi, Y.; Maruyama, S.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S.; Endo, M. Selective Optical Property Modification of Double-Walled Carbon Nanotubes by Fluorination. *ACS Nano* **2008**, 2 (3), 485–488. <https://doi.org/10.1021/nn700391w>.
- (10) Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters* **1998**, 296 (1–2), 188–194. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01026-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01026-4).
- (11) Syrgiannis, Z.; Melchionna, M.; Prato, M. Covalent Carbon Nanotube Functionalization. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*; Kobayashi, S., Müllen, K., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp 1–8. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9\\_363-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_363-1).
- (12) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34 (5), 429. <https://doi.org/10.1039/b406228k>.
- (13) Anilkumar, P.; Fernando, K. A. S.; Cao, L.; Lu, F.; Yang, F.; Song, W.; Sahu, S.; Qian, H.; Thorne, T. J.; Anderson, A.; Sun, Y.-P. Noncovalent Interactions of Derivatized Pyrenes with Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (22), 11010–11015. <https://doi.org/10.1021/jp202508r>.

- (14) Kim, S. W.; Kim, T.; Kim, Y. S.; Choi, H. S.; Lim, H. J.; Yang, S. J.; Park, C. R. Surface Modifications for the Effective Dispersion of Carbon Nanotubes in Solvents and Polymers. *Carbon* **2012**, *50* (1), 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.011>.
- (15) Richard, C.; Balavoine, F.; Schultz, P.; Ebbesen, T. W.; Mioskowski, C. Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, *300* (5620), 775–778. <https://doi.org/10.1126/science.1080848>.
- (16) Jawale, D. V.; Gravel, E.; Boudet, C.; Shah, N.; Geertsen, V.; Li, H.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. Room Temperature Suzuki Coupling of Aryl Iodides, Bromides, and Chlorides Using a Heterogeneous Carbon Nanotube-Palladium Nanohybrid Catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (4), 2388–2392. <https://doi.org/10.1039/C4CY01680G>.
- (17) Jawale, D. V.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Doris, E.; Gravel, E. Bimetallic Ruthenium–Rhodium Particles Supported on Carbon Nanotubes for the Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12* (16), 4983–4987. <https://doi.org/10.1039/D2CY00857B>.
- (18) Jawale, D. V.; Geertsen, V.; Miserque, F.; Berthault, P.; Gravel, E.; Doris, E. Solvent-Free Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes Using Recyclable Platinum on Carbon Nanotubes. *Green Chem.* **2021**, *23* (2), 815–820. <https://doi.org/10.1039/D0GC03943H>.
- (19) Jardim, G. A. M.; Bozzi, Í. A. O.; Oliveira, W. X. C.; Mesquita-Rodrigues, C.; Menna-Barreto, R. F. S.; Kumar, R. A.; Gravel, E.; Doris, E.; Braga, A. L.; da Silva Júnior, E. N. Copper Complexes and Carbon Nanotube–Copper Ferrite-Catalyzed Benzenoid A-Ring Selenation of Quinones: An Efficient Method for the Synthesis of Trypanocidal Agents. *New J. Chem.* **2019**, *43* (35), 13751–13763. <https://doi.org/10.1039/C9NJ02026H>.
- (20) Ishigami, N.; Ago, H.; Motoyama, Y.; Takasaki, M.; Shinagawa, M.; Takahashi, K.; Ikuta, T.; Tsuji, M. Microreactor Utilizing a Vertically-Aligned Carbon Nanotube Array Grown inside the Channels. *Chem. Commun.* **2007**, No. 16, 1626. <https://doi.org/10.1039/b617356j>.
- (21) Xiong, J.; Ma, Y. Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols in a Continuous Flow Pd/CNT-Ni Foam Micro Reactor Using Formic Acid as a Hydrogen Source. *Catalysts* **2019**, *9* (1), 77. <https://doi.org/10.3390/catal9010077>.
- (22) John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. Catalytic Oxidation of Silanes by Carbon Nanotube–Gold Nanohybrids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (33), 7533–7536. <https://doi.org/10.1002/anie.201101993>.
- (23) Nakao, Y.; Hiyama, T. Silicon-Based Cross-Coupling Reaction: An Environmentally Benign Version. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (10), 4893. <https://doi.org/10.1039/c1cs15122c>.
- (24) Lickiss, P. D.; Lucas, R. Oxidation of Sterically Hindered Organosilicon Hydrides Using Potassium Permanganate. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *521* (1–2), 229–234. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(95\)06068-8](https://doi.org/10.1016/0022-328X(95)06068-8).
- (25) Spialter, L.; Austin, J. D. Ozone: A New Cleavage Reagent for Organosilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (19), 4406–4406. <https://doi.org/10.1021/ja00947a048>.
- (26) Sommer, L. H.; Ulland, L. A.; Parker, G. A. Stereochemistry of Asymmetric Silicon. XX. Hydroxylation and Carbene Insertion Reactions of R<sub>3</sub>SiH. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (10), 3469–3471. <https://doi.org/10.1021/ja00765a036>.
- (27) Ishimoto, R.; Kamata, K.; Mizuno, N. Highly Selective Oxidation of Organosilanes to Silanols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Lacunary Polyoxotungstate. *Angewandte Chemie* **2009**, *121* (47), 9062–9066. <https://doi.org/10.1002/ange.200904694>.

- (28) Valliant-Saunders, K.; Gunn, E.; Shelton, G. R.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T.; Mayer, J. M. Oxidation of Tertiary Silanes by Osmium Tetroxide. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (13), 5212–5219. <https://doi.org/10.1021/ic062468u>.
- (29) Li, Z.; Zhang, C.; Tian, J.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Ding, Y. Highly Selective Oxidation of Organosilanes with a Reusable Nanoporous Silver Catalyst. *Catalysis Communications* **2014**, *53*, 53–56. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.04.009>.
- (30) Chauhan, B. P. S.; Sarkar, A.; Chauhan, M.; Roka, A. Water as Green Oxidant: A Highly Selective Conversion of Organosilanes to Silanols with Water. *Appl. Organometal. Chem.* **2009**, *23* (10), 385–390. <https://doi.org/10.1002/aoc.1528>.
- (31) Mori, K.; Tano, M.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. Efficient Heterogeneous Oxidation of Organosilanes to Silanols Catalysed by a Hydroxyapatite-Bound Ru Complex in the Presence of Water and Molecular Oxygen. *New J. Chem.* **2002**, *26* (11), 1536–1538. <https://doi.org/10.1039/b205498c>.
- (32) Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Supported Gold Nanoparticle Catalyst for the Selective Oxidation of Silanes to Silanols in Water. *Chem. Commun.* **2009**, No. 35, 5302. <https://doi.org/10.1039/b910208f>.
- (33) Duff, D. G.; Baiker, A.; Edwards, P. P. A New Hydrosol of Gold Clusters. 1. Formation and Particle Size Variation. *Langmuir* **1993**, *9* (9), 2301–2309. <https://doi.org/10.1021/la00033a010>.
- (34) Xia, Y.; Whitesides, G. M. SOFT LITHOGRAPHY. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28* (1), 153–184. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.153>.
- (35) Mitsudome, T.; Yamamoto, Y.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Highly Efficient Etherification of Silanes by Using a Gold Nanoparticle Catalyst: Remarkable Effect of O<sub>2</sub>. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (43), 14398–14402. <https://doi.org/10.1002/chem.201302807>.
- (36) Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M. Solvent Compatibility of Poly(Dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* **2003**, *75* (23), 6544–6554. <https://doi.org/10.1021/ac0346712>.
- (37) Donck, S.; Fize, J.; Gravel, E.; Doris, E.; Artero, V. Supramolecular Assembly of Cobaloxime on Nanoring-Coated Carbon Nanotubes: Addressing the Stability of the Pyridine–Cobalt Linkage under Hydrogen Evolution Turnover Conditions. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (79), 11783–11786. <https://doi.org/10.1039/C6CC06059E>.
- (38) Jawale, D. V.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Teillout, A.-L.; de Oliveira, P.; Mbomekallé, I. M.; Gravel, E.; Doris, E. Carbon Nanotube-Polyoxometalate Nanohybrids as Efficient Electro-Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Carbon* **2022**, *188*, 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.11.046>.
- (39) Denmark, S. E.; Regens, C. S. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organosilanols and Their Salts: Practical Alternatives to Boron- and Tin-Based Methods. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (11), 1486–1499. <https://doi.org/10.1021/ar800037p>.
- (40) Geczy, R.; Sticker, D.; Bovet, N.; Häfeli, U. O.; Kutter, J. P. Chloroform Compatible, Thiol-Ene Based Replica Molded Micro Chemical Devices as an Alternative to Glass Microfluidic Chips. *Lab Chip* **2019**, *19* (5), 798–806. <https://doi.org/10.1039/C8LC01260A>.

Sources des figures

**Figure 1.** A) Prise de Iijima, S. Helical Microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354, 56–38. B) Prise de Sheikhpour, M.; Golbabaie, A.; Kasaeian, A. Carbon Nanotubes: A Review of Novel Strategies for Cancer Diagnosis and Treatment. *Materials Science and Engineering: C* **2017**, 76, 1289–1304.

**Figure 2.** Prise de Hwang, H. S.; Jeong, J. W.; Kim, Y. A.; Chang, M. Carbon Nanomaterials as Versatile Platforms for Biosensing Applications. *Micromachines* **2020**, 11 (9), 814.

**Figure 3.** Prise de la thèse Simon Donck. Catalyse supportée sur nanotubes de carbone. Catalyse. Université Paris-Saclay, 2015.

**Figure 4.** Prise de Syrgiannis, Z.; Melchionna, M.; Prato, M. Covalent Carbon Nanotube Functionalization. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*; Kobayashi, S., Müllen, K., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp 1–8.

**Figure 5.** Prise de Richard, C.; Balavoine, F.; Schultz, P.; Ebbesen, T. W.; Mioskowski, C. Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, 300 (5620), 775–778

**Figure 6.** Prise de Ishigami, N.; Ago, H.; Motoyama, Y.; Takasaki, M.; Shinagawa, M.; Takahashi, K.; Ikuta, T.; Tsuji, M. Microreactor Utilizing a Vertically-Aligned Carbon Nanotube Array Grown inside the Channels. *Chem. Commun.* **2007**, No. 16, 1626

**Figure 7.** Prise de Xiong, J.; Ma, Y. Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols in a Continuous Flow Pd/CNT-Ni Foam Micro Reactor Using Formic Acid as a Hydrogen Source. *Catalysts* **2019**, 9 (1), 77.

**Figure 8.** Prise de John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. Catalytic Oxidation of Silanes by Carbon Nanotube-Gold Nanohybrids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (33), 7533–7536.

**Figure 9.** Faite sur FreeCAD

**Figure 10-12.** Prises de John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. Catalytic Oxidation of Silanes by Carbon Nanotube-Gold Nanohybrids. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50 (33), 7533–7536.

**Figure 13.** Prise de Farah, J.; Gravel, E.; Doris, E.; Malloggi, F. Direct Integration of Gold-Carbon Nanotube Hybrids in Continuous-Flow Microfluidic Chips: A Versatile Approach for Nanocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, 613, 359–367

**Figure 21.** Prise du template Biorender sur <https://app.biorender.com/>.

**Figure 30-31.** Faites sur le logiciel COMSOL.



## **Chapitre 2 : Production d'hydrogène par photocatalyse en flux continu**

---

## Plan du chapitre 2

1. Contexte.....	75
1.1- Réchauffement climatique et ressources énergétiques.....	75
1.2- La photo-dissociation de l'eau.....	76
1.3- Le méthanol comme agent sacrificiel.....	78
1.4- Le dioxyde de titane.....	79
1.5- Amplification de l'activité photocatalytique du TiO <sub>2</sub> .....	80
1.6- Les photoréacteurs.....	84
1.7- Objectifs.....	86
2. Méthodes expérimentales et résultats.....	88
2.1- Production d'hydrogène en système discontinu à partir du dioxyde de titane.....	88
2.2- Effets des nanotubes de carbone sur la production d'hydrogène par P25.....	90
2.3- Tentatives de fonctionnalisation de nanotubes de carbone avec P25.....	92
2.4- Effets des nanohybrides AuCNT sur la production d'hydrogène par P25.....	93
2.5- Effet de la température sur le processus de photo-dissociation.....	96
2.6- Production d'hydrogène dans le microréacteur en flux continu.....	96
3. Discussion.....	100
4. Conclusion et perspectives.....	104
5. Bibliographie.....	105

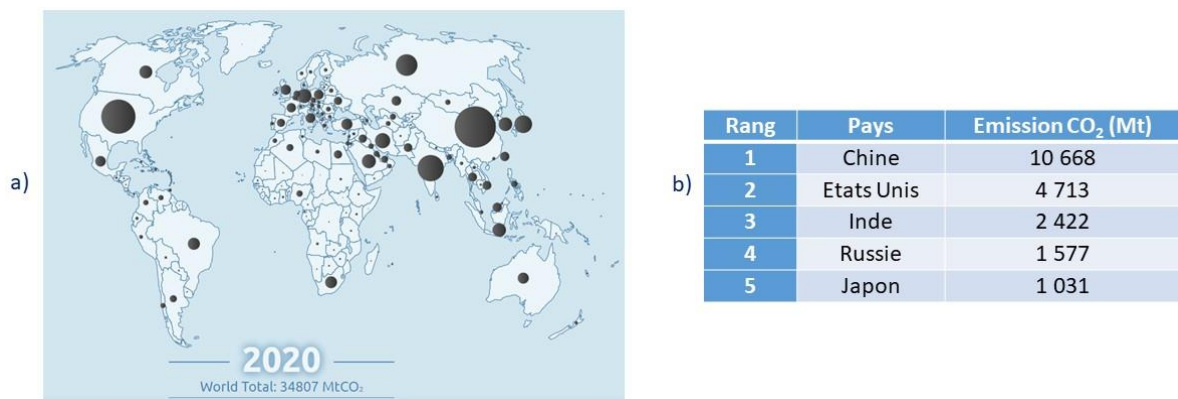


Ce deuxième chapitre traite de la production d'hydrogène par photocatalyse hétérogène en milieu aqueux. Dans une partie introductive nous rappellerons les enjeux liés à la production d'hydrogène. Nous présenterons ensuite les mécanismes de production d'hydrogène en détaillant le rôle des photocatalyseurs, notamment le dioxyde de titane, puis nous nous concentrons sur les modèles de photoréacteurs actuels en présentant quelques exemples d'application. Nous détaillerons enfin les résultats obtenus qui se divisent en plusieurs volets : i) la stratégie employée pour la production d'hydrogène, ii) les effets « activateurs » des nanotubes de carbone et des nanohybrides AuCNT sur le dioxyde de titane dans un système « discontinu », iii) l'évaluation des performances photocatalytiques en microréacteur et iv) une discussion générale.

## 1. Contexte

### 1.1- Réchauffement climatique et ressources énergétiques

Au cours des dernières décennies, les conséquences du réchauffement climatique (sécheresse, canicule, fonte des glaces et recul des glaciers, hausse du niveau de la mer et inondations) ont un impact croissant sur nos sociétés (crise alimentaire et de l'eau, risques sanitaires, perte de la biodiversité et impact économique). L'une des principales causes du réchauffement climatique est l'émission des gaz à effet de serre lié aux activités humaines, notamment l'émission de dioxyde de carbone.<sup>1-3</sup> Dans le secteur de l'énergie et de l'industrie, la combustion des ressources fossiles comme le pétrole et le charbon, largement employée depuis la révolution industrielle, a participé d'une manière significative à l'augmentation du taux du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (34 807 Mt de CO<sub>2</sub> en 2020 (Figure 1)).<sup>4</sup> Avec l'épuisement de ces ressources naturelles et les dangers climatiques associés, la transition vers une énergie plus verte et renouvelable est nécessaire.



Parmi les alternatives possibles, l'énergie solaire représente un solution prometteuse car elle est abondante, inépuisable et bien distribuée sur l'ensemble du globe terrestre. Cependant, cette énergie étant intermittente, elle doit être efficacement convertie en combustibles chimiques stockables, transportables et utilisables à la demande afin de répondre aux besoins énergétiques actuels. Une des approches prometteuses pour relever ce défi repose sur la photoproduction d'hydrogène à partir de l'eau. En s'inspirant de la nature et de la

photosynthèse, l'énergie solaire peut en effet être stockée sous la forme de liaisons chimiques grâce à des catalyseurs photoactivables (Figure 2).<sup>5-8</sup> Cette conversion de l'énergie solaire en énergie chimique offre ainsi une stratégie efficace vers un vecteur énergétique durable avec un impact minime sur l'environnement. Par exemple, dans ce système, l'eau est d'abord injectée dans un réacteur où elle est exposée aux rayonnements solaires, en présence d'un catalyseur, ce qui permet sa conversion en hydrogène qui peut ensuite être utilisé dans des systèmes de production d'électricité, notamment les piles à combustible. D'autre part, l'hydrogène peut être aussi combiné avec du dioxyde de carbone, capturé dans l'atmosphère ou à partir des émissions des usines qui utilisent du charbon ou du gaz naturel comme combustible, afin de générer par exemple du méthanol ou des précurseurs moléculaires pour les plastiques et les engrais.<sup>9</sup> Toutefois, un des défis les plus importants associés à la réalisation de tels processus est la dissociation efficace et rentable de l'eau pour répondre à la demande énergétique mondiale.

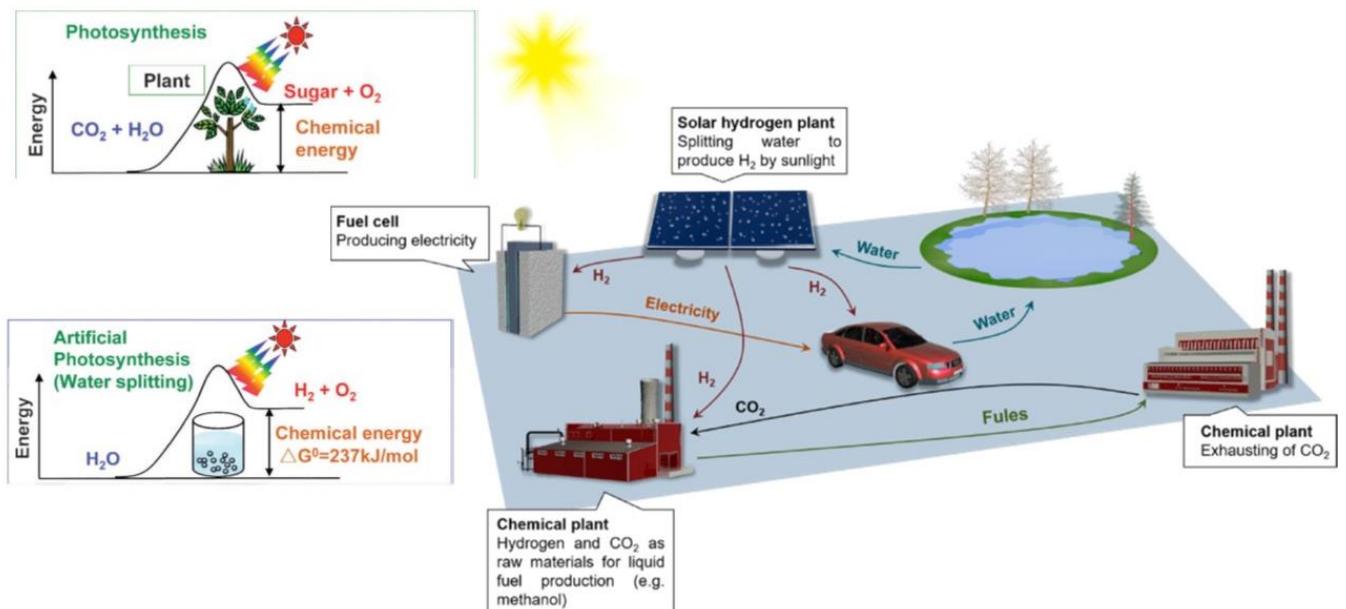
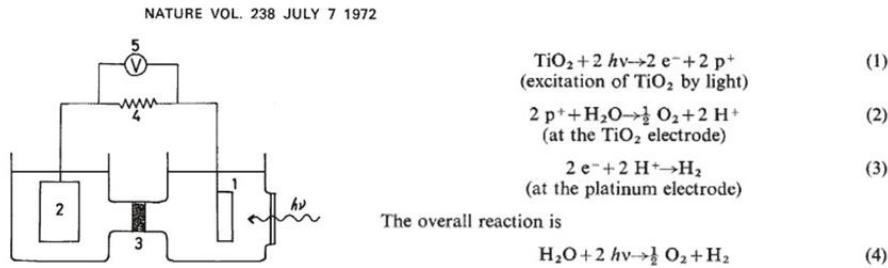


Figure 2. Exemple du cycle de l'hydrogène basé sur la conversion solaire en énergie chimique.

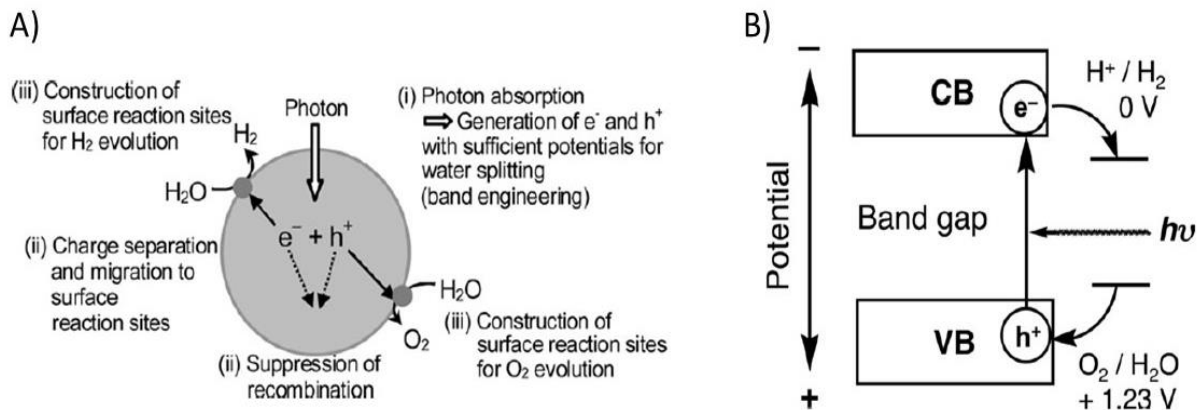
### 1.2- La photo-dissociation de l'eau

C'est en 1972 que Fujishima et Honda ont réussi pour la première fois à produire de l'hydrogène à partir de l'eau sous irradiation UV en utilisant une cellule photo-électrochimique constituée d'une photo-anode en dioxyde de titane et une électrode auxiliaire en platine (Figure 3).<sup>10</sup> Ces travaux pionniers constituent la preuve de concept qui ouvre la voie à la production de l'hydrogène à partir de l'eau, source naturelle verte et propre. Les recherches dans le domaine se sont alors accélérées et en 1977, Schrauzer *et al.* ont démontré la faisabilité d'une réaction de dissociation photochimique simple sans aucune autre source d'énergie que la lumière UV.<sup>11</sup> Cette réaction implique des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane.



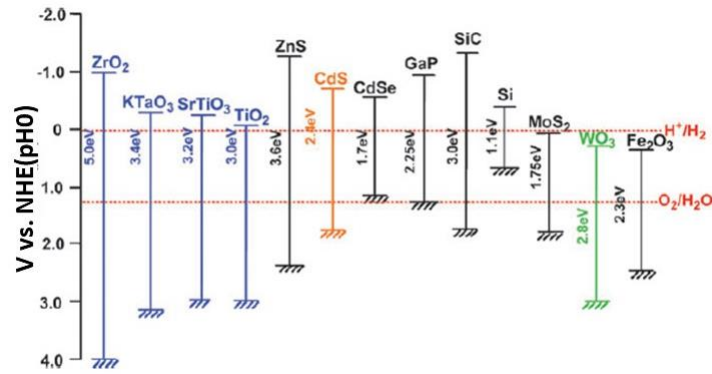
**Figure 3.** La cellule photo-électrochimique utilisée dans les travaux de Fujishima et Honda pour la production de l'hydrogène à partir de l'eau et équations réactionnelles correspondantes.

La dissociation de l'eau sous rayonnement lumineux repose essentiellement sur les capacités des photocatalyseurs à absorber l'énergie lumineuse et la transformer en énergie chimique. Ce sont souvent des matériaux de type semi-conducteur. La production de l'hydrogène par cette méthode consiste en trois étapes principales : i) l'absorption des photons par les photocatalyseurs et la création d'une paire électron-trou entre la bande de valence et la bande de conduction, ii) la séparation de charge et la migration des transporteurs de charge générés et iii) la création de sites réactionnels à la surface des photocatalyseurs pour la production d'hydrogène par réduction de l'eau (ou des protons en fonction du pH) par les électrons et son oxydation concomitante en dioxygène par les trous (Figure 4).<sup>6,9,12</sup>



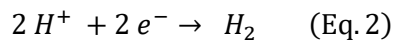
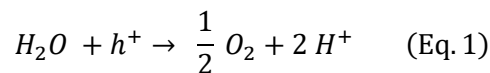
**Figure 4.** A) Étapes principales de la dissociation de l'eau par photocatalyse, B) Principes de la photocatalyse de l'eau dans les bandes de valence (VB) et de conduction (CB) du semi-conducteur.

Afin d'activer la création de la paire électron-trou au niveau du photocatalyseur dans la première étape du processus, plusieurs conditions doivent être réunies. L'énergie des photons incidents doit être supérieure à celle de la bande interdite (band gap) du semi-conducteur. De plus, le niveau inférieur de la bande de conduction doit être plus électronégatif que le potentiel redox  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (0 V vs NHE (électrode normale à hydrogène)), tandis que le niveau supérieur de la bande de valence doit être plus électropositif que le potentiel redox de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (+ 1,23 V) pour réaliser les réactions redox correspondantes. Les semi-conducteurs qui répondent à ce cahier des charges sont par exemple  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2$  (Figure 5).



**Figure 5.** A) Structure de bandes de semi-conducteurs en fonction du potentiel redox de la dissociation de l'eau.

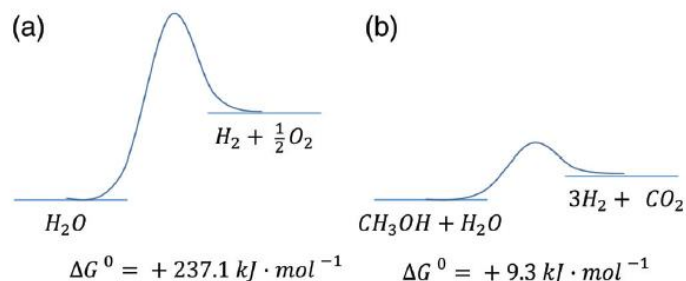
La deuxième étape de la photocatalyse est la séparation de la paire électron-trou et leur migration vers la surface du matériau semi-conducteur. Avec l'énergie lumineuse absorbée, l'électron généré peut passer de la bande de valence à la bande de conduction en laissant une charge positive à sa place. Cependant, la recombinaison rapide de ces transporteurs de charge est toujours possible au sein du photocatalyseur, ce qui présente une limite majeure de ce processus car il entraîne une diminution de l'activité photocatalytique. Ce problème est principalement dû à la structure cristalline et la taille des particules composant le photocatalyseur.<sup>3,6</sup> En effet, les défauts cristallins sont des sites de piégeage des électrons et des trous, facilitant donc leur recombinaison. Ainsi, plus le photocatalyseur a un réseau cristallin organisé, plus le nombre de défaut est faible et meilleure est l'activité catalytique. De même, plus la taille des photocatalyseurs est petite, plus la distance à parcourir par les électrons et les trous vers la surface réactionnelle est faible, plus la probabilité de la recombinaison diminue. Enfin, la dernière étape du processus est la réalisation de la réaction redox à la surface réactionnelle du photocatalyseur : les molécules d'eau sont oxydées par les trous en oxygène (équation 1); les protons obtenus sont réduits en hydrogène par les électrons générés (équation 2).



### 1.3- Le méthanol comme agent sacrificiel

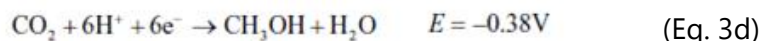
La photo-dissociation de l'eau par des matériaux semi-conducteurs et en présence d'un rayonnement lumineux reste une réaction difficile avec des rendements faibles en hydrogène. En effet, c'est une réaction endergonique possédant une énergie de Gibbs égale à + 237,1 kJ mol<sup>-1</sup> (Figure 6a) et il existe une forte probabilité de recombinaison de la paire électron-trou générée dans le semi-conducteur.<sup>13-15</sup> Pour contourner ces limitations, des agents sacrificiels, comme le méthanol, l'éthanol, ou le glycérol, sont souvent ajoutés au système réactionnel et servent de donneurs d'électrons pour la réduction des protons, augmentant l'efficacité du processus. De plus, ces molécules sont oxydées en des produits qui sont moins réactifs que l'oxygène vis-à-vis de l'hydrogène. Il est donc intéressant de combiner la

production photocatalytique d'hydrogène avec la dégradation de substances chimiques pour aboutir à des procédés durables. L'agent sacrificiel le plus utilisé est le méthanol avec une énergie de Gibbs pour la production d'hydrogène (+ 9,3 kJ mol<sup>-1</sup>) inférieure à celle de l'eau pure (Figure 6b).<sup>16,17</sup>



**Figure 6.** a) Production d'hydrogène à partir de l'eau pure et b) en présence de méthanol.

Notons que le dioxyde de carbone, produit secondaire de la photocatalyse en présence du méthanol, peut être valorisé par la même stratégie de réduction photocatalytique en des molécules à plus forte valeur ajoutée en fonction de la bande interdite des photocatalyseurs utilisés (équations 3a-e).<sup>18</sup>



#### 1.4- Le dioxyde de titane

Depuis les premiers travaux de Fujishima et Honda, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) a été largement employé comme photocatalyseur dans des études de dégradation de polluants chimiques et la dissociation de l'eau grâce à sa structure de bande, sa stabilité, son bas coût et son abondance. TiO<sub>2</sub> existe essentiellement sous la forme de trois structures cristallines : anatase, rutile et brookite (Figure 7).<sup>3,8</sup> Ces structures sont toutes formées d'un motif octaédrique répété (Ti-O<sub>6</sub>) avec des distorsions différentes. La phase rutile possède un système réticulaire tétragonal, la phase anatase est tétragonale et la phase brookite est orthorhombique. Le rutile est la phase la plus stable alors que l'anatase et la brookite sont métastables et se transforment de façon irréversible en rutile à haute température (550–750 °C). La bande interdite des trois phases est comprise entre 3,0 et 3,3 eV, ce qui est en correspondance avec les conditions nécessaires pour la photo-dissociation de l'eau, mais avec des rayonnements lumineux de longueur d'onde inférieure à 413 et 375 nm, respectivement. Ces fenêtres spectrales d'absorption, qui correspondent à environ 5 % du spectre solaire (composé pour l'essentiel de lumière visible), rendent le processus peu efficace en dehors du domaine de l'UV, minoritaire dans le spectre solaire.



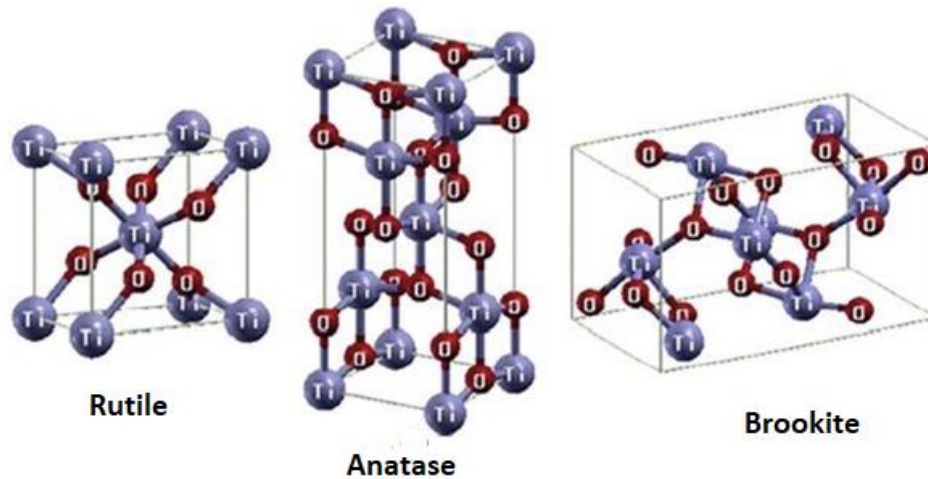


Figure 7. Différentes phases cristallines du dioxyde de titane.

### 1.5- Amplification de l'activité photocatalytique du $\text{TiO}_2$

Plusieurs techniques existent pour augmenter l'activité photocatalytique du dioxyde de titane, dont l'atténuation du processus de recombinaison de la paire électron-trou. L'utilisation d'un mélange de phase comme l'anatase et le rutile crée une barrière d'énergie similaire à une hétérojonction pour le transfert d'électron inter-bandes des deux phases lors de la photocatalyse.<sup>19</sup> Ainsi, une meilleure séparation de charge est possible dans ce système. C'est le cas du Degussa P25, nom commercial du dioxyde de titane formé d'un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%), qui présente des activités photocatalytiques plus efficaces qu'une phase simple. Par observation en TEM, le dioxyde de titane P25 se présente sous forme de nanoparticules d'environ 20 nm de diamètre, formant souvent des agrégats dans l'eau (Figure 8).

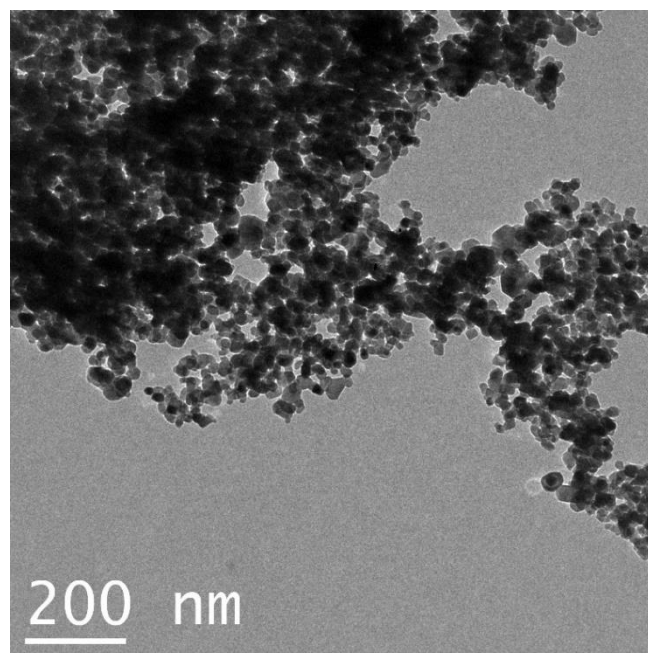
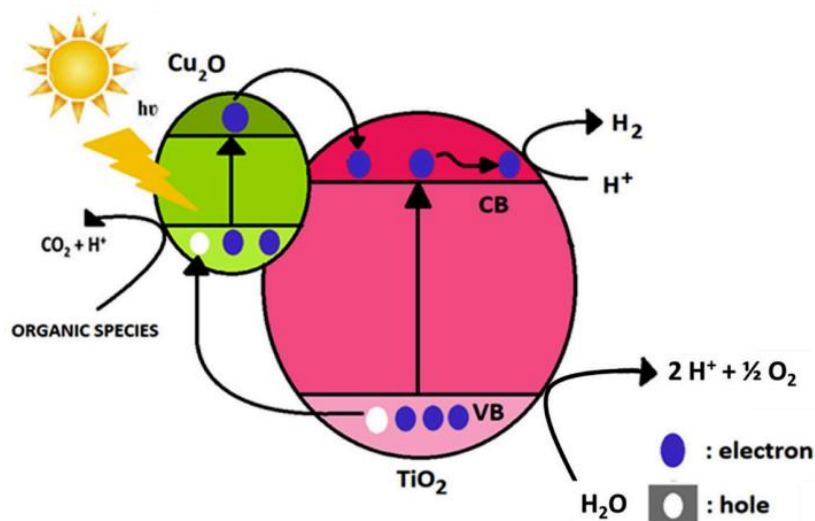


Figure 8. Image TEM du dioxyde de titane commercial - Degussa P25.

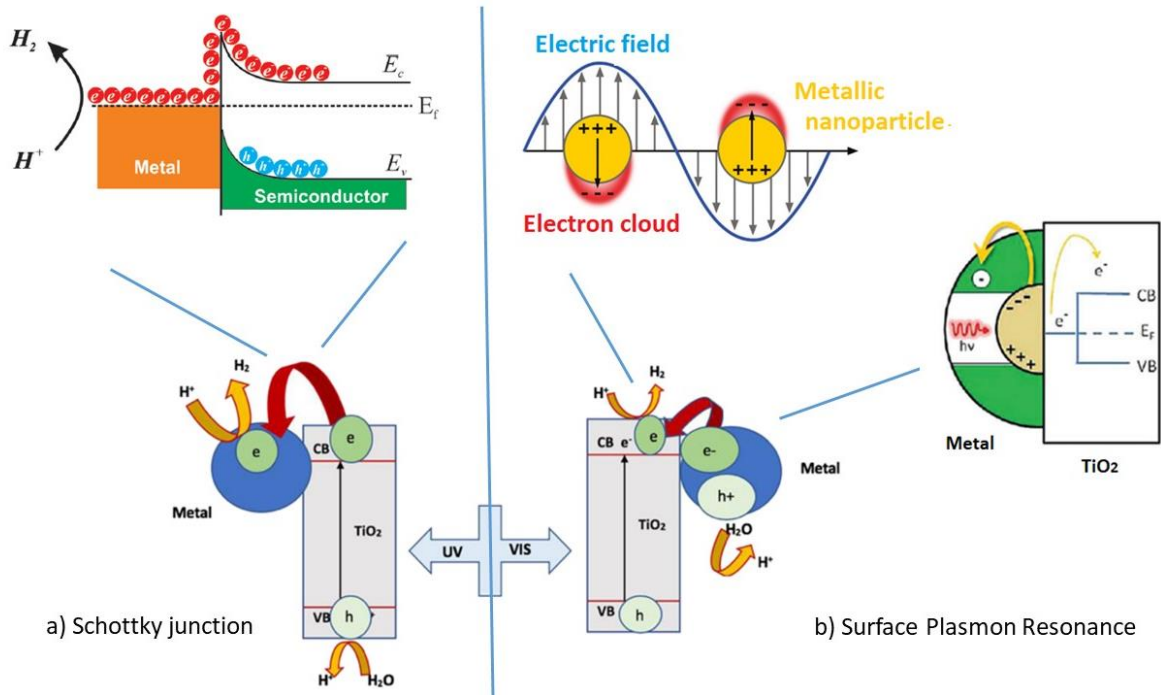
Dans la même perspective, le dioxyde de titane peut être couplé à d'autres semi-conducteurs pour former un matériau composite à hétérojonction. Par exemple, l'oxyde de cuivre(I) est un semi-conducteur avec une bande interdite de 2,0–2,2 eV et donc actif sous lumière visible (620–530 nm). Le couplage de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec le dioxyde de titane génère une hétérojonction qui permet le passage des électrons et des trous d'un matériau à l'autre, limitant la recombinaison et menant à une photocatalyse efficace sous lumière ultraviolette et visible (Figure 9).<sup>20–22</sup>



**Figure 9.** Photo-dissociation de l'eau avec le couplage  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  en présence d'agents sacrificiels. On considère, dans ce schéma, que la génération des porteurs de charge se fait dans les deux matériaux, en illustrant les deux voies de transfert de charge possibles.

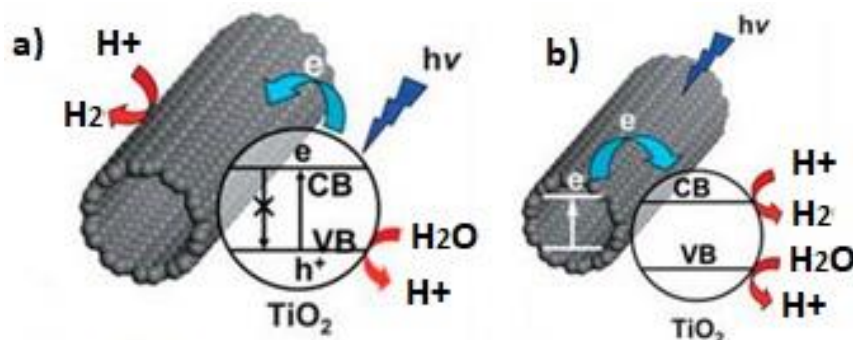
Une autre stratégie pour la limitation de la recombinaison électron-trou repose sur la fonctionnalisation du dioxyde de titane par des nanoparticules métalliques, souvent composées de métaux nobles comme Au, Pt et Ag. Sous irradiation UV, les électrons excités présents dans la bande de conduction migrent vers la surface des nanoparticules métalliques, à travers la jonction métal-semi-conducteur (appelée la barrière Schottky) (Figure 10a).<sup>8,23</sup> Ce phénomène conduit à la formation d'une surface métallique active pour la production d'hydrogène en diminuant la probabilité de recombinaison. En effet, les électrons sont piégés dans le métal alors que les trous demeurent dans la bande de valence du semi-conducteur. D'autre part, sous lumière visible, les nanoparticules métalliques peuvent jouer le rôle de co-catalyseurs grâce à l'effet de la résonance plasmonique de surface (Figure 10b).<sup>24</sup> Suite à l'interaction avec la lumière visible, l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction du métal crée un champ électrique intense et augmente la capacité du métal à absorber la lumière à sa surface. Si l'énergie lumineuse est supérieure à celle de la barrière de Schottky, ces électrons en oscillation, dits électrons chauds, passent vers la bande de conduction du dioxyde de titane et effectuent la réduction des protons en hydrogène.





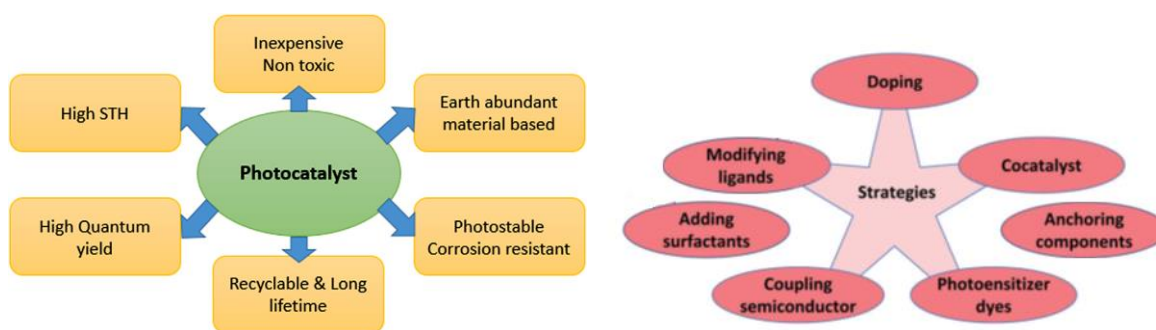
**Figure 10.** Photo-dissociation de l'eau par le dioxyde de titane et un métal (a) sous UV et (b) lumière visible.

Certaines formes allotropiques du carbone peuvent améliorer l'activité catalytique du dioxyde de titane, comme par exemple les nanotubes de carbone (CNT). En effet, de par leurs caractéristiques électroniques similaires à un métal ou un semi-conducteur selon leur chiralité (comme mentionné dans le chapitre 1), ils peuvent interagir avec le matériau photocatalytique et améliorer ses performances. Plusieurs équipes de recherche ont décrit l'augmentation du rendement de photo-production d'hydrogène par TiO<sub>2</sub> en présence de CNT.<sup>24,25</sup> Faria et Wang ont mis en évidence une augmentation du rendement en hydrogène en utilisant des nanotubes de carbone mono-paroi avec TiO<sub>2</sub> à partir d'une solution aqueuse de méthanol. Les auteurs ont observé une production d'hydrogène 10 fois supérieure avec le système TiO<sub>2</sub>/CNT comparé à TiO<sub>2</sub> seul.<sup>26</sup> Wang *et al.* ont réussi la photo-dégradation oxydante du bleu de méthylène par le couplage de nanotubes de carbone avec TiO<sub>2</sub>.<sup>27</sup> Toutefois, les mécanismes sous-jacents aux améliorations observées dans les processus photocatalytiques restent incertains. Une première hypothèse est basée sur la capacité des nanotubes à piéger les électrons du TiO<sub>2</sub>, ce qui limite les phénomènes de recombinaison. Les nanotubes de carbone possèdent en ce sens des caractéristiques favorables, surtout les nanotubes métalliques qui ont une bande de conduction inférieure à celle du dioxyde de titane (CNT,  $E_{CB} = 0,3 \text{ V vs NHE}$  et TiO<sub>2</sub>,  $E_{CB} = 0,5 \text{ V vs NHE}$ ). Cette différence autorise le transfert spontané des électrons de TiO<sub>2</sub> vers CNT (Figure 11a). Le deuxième mécanisme repose sur l'hypothèse que les nanotubes de carbone semi-conducteurs jouent le rôle du photo-captur et transfèrent leurs électrons vers la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>, comme expliqué dans le cas d'une hétérojonction (Figure 11b).<sup>21,28,29</sup>



**Figure 11.** Mécanismes de la photo-dissociation de l'eau en utilisant les CNT-TiO<sub>2</sub> : a) CNT métalliques comme accepteurs d'électrons, b) CNT semi-conducteurs comme photocatalyseurs et donneurs d'électrons.

En résumé, le dioxyde de titane possède un certain nombre des propriétés requises pour la photo-dissociation de l'eau (activité catalytique, faible coût, abondance, photo-stabilité), mais aussi certaines limites (faible rendement, recombinaison rapide des charges, incapacité à générer des électrons dans le visible) (Figure 12). Afin d'améliorer l'activité catalytique, des techniques complémentaires peuvent être employées (couplage avec des semi-conducteurs, des métaux, dopage, modification par des ligands), mais restent encore confinées à l'échelle du laboratoire avec une production de l'ordre de quelques micromoles de H<sub>2</sub>/g (catalyseurs)/h (temps d'exposition à la lumière) (Tableau 1).<sup>7,16</sup>



**Figure 12.** Caractéristiques nécessaires des photocatalyseurs et stratégies pour les optimiser (STH: Solar To Hydrogen conversion).

**Tableau 1.** Exemples de photocatalyseurs pour la production d'hydrogène et rendements correspondants.

Photocatalyseur	Conditions expérimentales	H <sub>2</sub> (μmol/g/h)	Référence
TiO <sub>2</sub> /Au	Lampe Xe 300 W	3 550	30
TiO <sub>2</sub> /Pt	Lampe Mercure (λ < 420 nm)	1 023	31
TiO <sub>2</sub> /Ag	Lampe Mercure (λ = 365 nm)	910	32
Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	Lampe Xe 300 W (λ > 400 nm)	2 142	33
CdS/TiO <sub>2</sub>	Lampe Xe 300 W (λ = 420 nm)	679	34
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Lampe Xe 300 W	2 160	35
TiO <sub>2</sub> /MWCNT	Tube cathodique Hg 20 W (λ = 365 nm)	830	36

### 1.6- Les photoréacteurs

La production d'hydrogène par photocatalyse implique l'utilisation d'un photoréacteur qui constitue l'interface entre les catalyseurs et la source lumineuse. Un photoréacteur idéal doit permettre une distribution uniforme de la lumière dans son volume afin de garantir une bonne activité catalytique. On distingue plusieurs types de photoréacteurs, classiquement utilisés dans les laboratoires de recherche académiques et dans l'industrie, qui présentent chacun des avantages et des limites, comme par exemple les photoréacteurs « discontinus », à lit fixe et monolithiques.<sup>5,12</sup>

Dans les photoréacteurs « discontinus », les photocatalyseurs sont souvent sous forme de poudre suspendue dans un mélange d'eau et d'agent sacrificiel, sous agitation continue. Ces photoréacteurs peuvent être en quartz si les photocatalyseurs étudiés sont actifs dans l'UV, ou en verre borosilicaté si les longueurs d'onde d'activation sont supérieures à 350–400 nm. Afin de minimiser la réversibilité de la réaction de production d'hydrogène, un système d'injection d'un gaz noble (souvent l'argon) est associé au photoréacteur pour éliminer l'oxygène de la solution. L'hydrogène produit est quantifié par chromatographie en phase gazeuse. Les photoréacteurs discontinus sont simples et pratiques à mettre en œuvre. Toutefois, ce système présente certains inconvénients qui impactent l'activité photocatalytique. En effet, une partie de l'irradiation lumineuse est absorbée par la phase liquide (eau + agent sacrificiel), ce qui diminue le flux de photons qui arrive aux catalyseurs. De plus, il existe une différence d'échelle entre les catalyseurs (nanométriques voire micrométriques) et le photoréacteur (cm) qui réduit l'efficacité d'illumination. Par ailleurs, des étapes supplémentaires sont à prévoir, comme la récupération des photocatalyseurs si on envisage le recyclage et un temps mort pour ajouter les réactifs sous atmosphère inerte dans un système fermé.

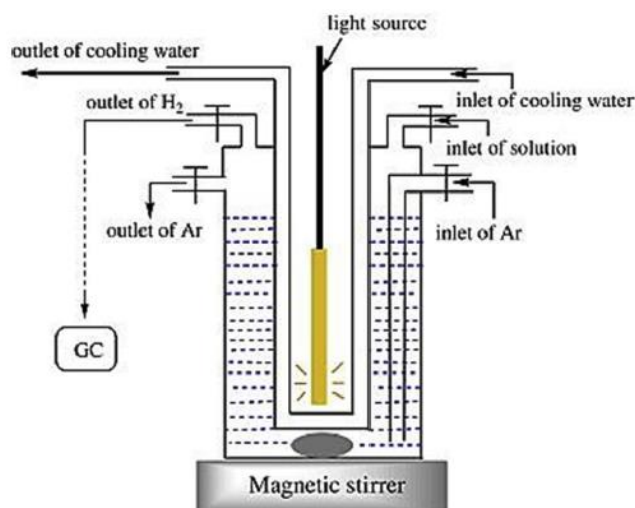


Figure 13. Potoréacteur discontinu.

Un autre type de photoréacteur repose sur l'utilisation de systèmes micrométriques à flux continu, comme les puces monolithiques ou à lit fixe. Dans ces systèmes, les photocatalyseurs sont immobilisés dans des canaux au travers desquels la solution passe en continu. À cette échelle micrométrique, le transfert de masse et de chaleur est favorisé avec une meilleure

surface spécifique et un meilleur contact entre les photocatalyseurs et les effluents, comparés aux systèmes discontinus. De plus, la miniaturisation des photoréacteurs permet une exposition « optimisée » puisque la lumière ne parcourt qu'un court trajet pour interagir avec les photocatalyseurs. Il existe cependant des limitations liées à la difficulté de fonctionnaliser les parois avec les catalyseurs (monolithes) ou à immobiliser les catalyseurs dans une zone de restriction. Ces systèmes présentent en outre un coût élevé, en particulier si le quartz ou le verre sont choisis comme matériau. Des polymères peuvent cependant être utilisés comme substituts selon les longueurs d'onde nécessaires pour l'activation. Par exemple, le PDMS, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont transparents aux rayonnements lumineux dans le visible et dans l'UV (entre 250–400 nm).<sup>37</sup> Une autre limite est la difficulté d'isoler le système sous atmosphère inerte et éviter les fuites d'hydrogène .

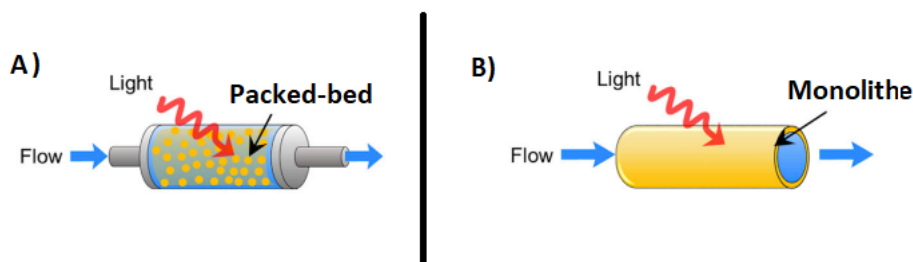


Figure 14. Photo-microréacteur à lit fixe (A) et monolithique (B).

Pala *et al.* ont développé un photo-microréacteur constitué d'un film mince de dioxyde de titane fonctionnalisé par des nanoparticules de platine (Figure 15).<sup>38</sup> Le réacteur est formé de deux plaques de verre, l'une portant la structure du canal (Figure 15b) et l'autre incorporant le film photocatalytique (Figure 15a). Les deux plaques ont été collées pour former le microréacteur. Un rendement d'hydrogène de 16,35 mmol/g/h a été obtenu sous irradiation dans le visible (300 W) d'une solution contenant du méthanol comme agent sacrificiel. La création du canal dans la plaque de verre par gravure humide à l'acide fluorhydrique est complexe et fait intervenir des réactifs toxiques.

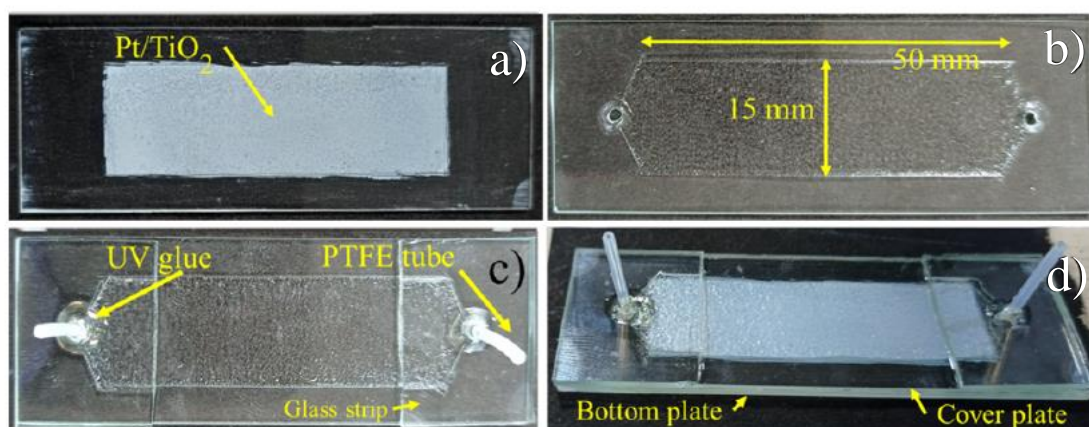
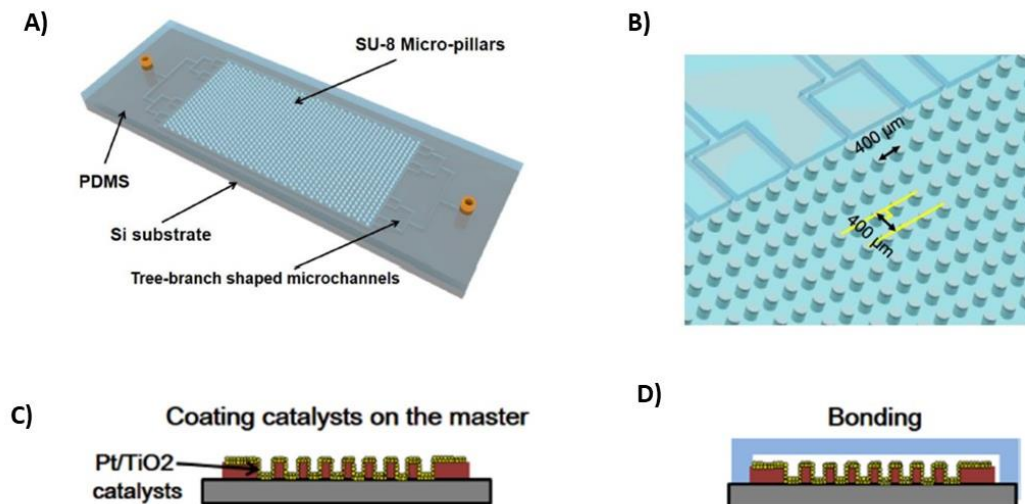


Figure 15. Photoréacteur développé par Pala *et al.* : a) plaque en verre avec les films  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ , b) plaque en verre contenant la structure du canal, c) connexion de l'entrée et la sortie, d) photoréacteur après collage des deux plaques.

Dans un autre exemple, Li *et al.* ont créé un photo-microréacteur composé d'un wafer de silicium comme support associé à une structure microfluidique (canaux et piliers) en SU-8 et une couche externe en PDMS (Figure 16).<sup>39</sup> Les canaux et les piliers ont été fonctionnalisés par TiO<sub>2</sub>/Pt afin de former un monolithe destiné à une irradiation UV (lampe à mercure de 150 W). La production d'hydrogène dans ce système a été confirmée non pas par chromatographie gazeuse mais en suivant la concentration du couple (I<sup>-</sup> / IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) utilisé comme agent oxydant et réducteur dans la réaction. La limitation de ce système est la fragilité du microréacteur, notamment la partie en silicium.



**Figure 16.** A) Microréacteur développé par Li *et al.* B) Schéma de la structure microfluidique. C) Fonctionnalisation du canal et des piliers par les catalyseurs. D) Coupe du photo-microréacteur (partie bleue = PDMS).

### 1.7- Objectifs

Dans cette partie introductive, nous avons présenté le potentiel de l'hydrogène comme source d'énergie durable et compatible avec les stratégies énergétiques pour lutter contre le réchauffement climatique. La production efficace d'hydrogène par photo-dissociation de l'eau sous rayonnement solaire pourrait être une clé pour accélérer son intégration dans le système énergétique actuel. Toutefois, les photocatalyseurs classiquement utilisés, souvent de type semi-conducteur comme le dioxyde de titane, présentent un certain nombre de limitations qui peuvent être contournées par l'addition de co-catalyseurs qui améliorent la séparation des charges et limitent leur recombinaison. Nous avons ainsi envisagé l'association à des nanotubes de carbone qui peuvent jouer le rôle de support et interagir électroniquement. Une autre piste d'optimisation a porté sur la conception de photoréacteurs de mise en œuvre plus aisée que les systèmes traditionnels et qui présentent des améliorations au niveau de la pénétration de la lumière.

L'objectif du travail présenté dans cette partie est d'évaluer l'effet des nanotubes de carbone nus ou fonctionnalisés par des nanoparticules d'or sur les performances du dioxyde de titane P25 pour la production d'hydrogène à partir de l'eau et du méthanol comme agent sacrificiel. Deux types de photoréacteurs, « discontinus » et « continus », seront étudiés.



La suite de ce chapitre sera donc consacrée à la stratégie mise en place pour : i) étudier la réaction de photo-production d'hydrogène en mode discontinu en présence de  $\text{TiO}_2$ , ii) l'évaluation des effets des nanotubes de carbone et des hybrides or-nanotube sur les performances de  $\text{TiO}_2$ , iii) l'intégration du système photocatalytique dans un microréacteur en flux continu et enfin iv) une discussion sur les avantages et inconvénients des nano-hybrides et du microréacteur dans la production d'hydrogène.

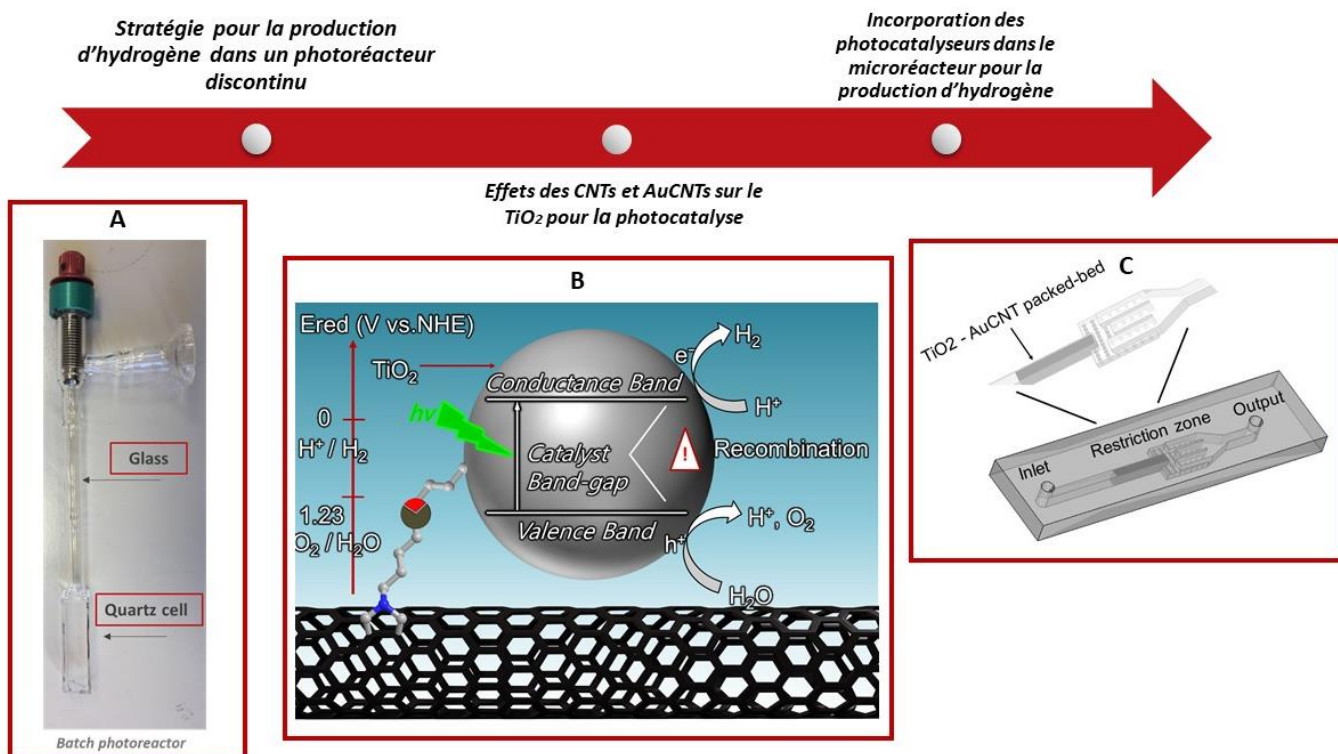
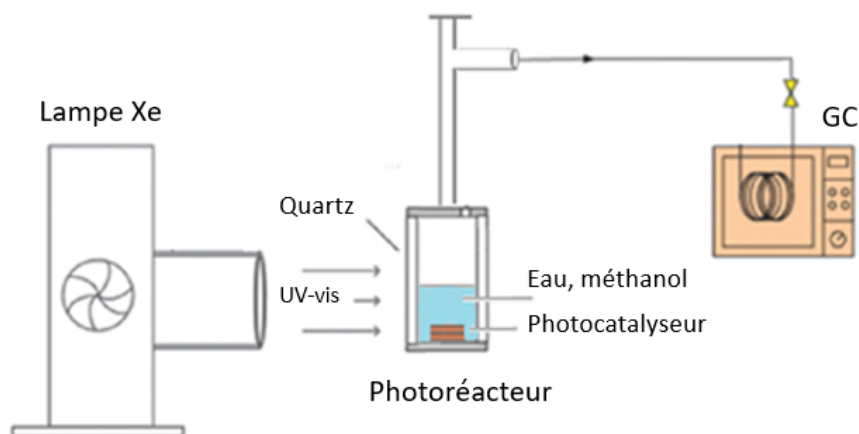


Figure 17. Synoptique des objectifs du chapitre 2.

## 2. Méthodes expérimentales et résultats

### 2.1- Production d'hydrogène en système discontinu à partir du dioxyde de titane

Notre étude sur la production d'hydrogène par photocatalyse repose sur un montage expérimental clos (Figure 18) constitué d'un réacteur en quartz dans lequel le photocatalyseur sera irradié en suspension dans un mélange eau/agent sacrificiel sous agitation mécanique. La lampe utilisée est une lampe Xenon et la quantité d'hydrogène produite sera mesurée par chromatographie en phase gazeuse.

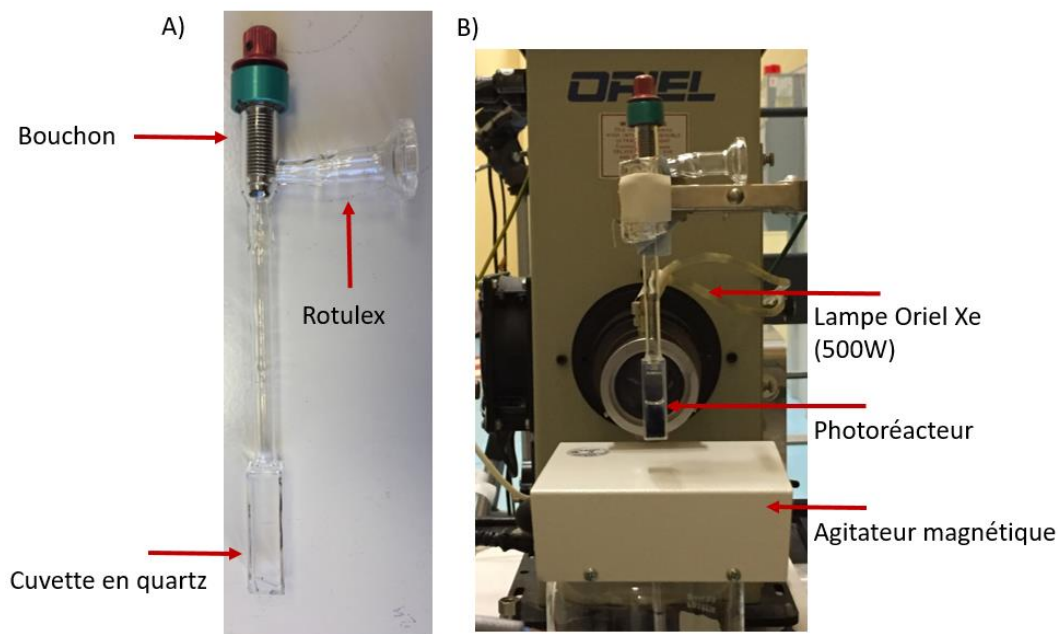


**Figure 18.** Dispositif expérimental utilisé pour la photo-production d'hydrogène en mode discontinu.

Nous avons choisi d'utiliser le dioxyde de titane Degussa P25 commercial comme photocatalyseur car c'est un catalyseur de référence dans la littérature. Il nous servira d'élément étalon pour évaluer les effets des co-catalyseurs sur la production d'hydrogène par photocatalyse. Comme expliqué dans la partie introductive, le méthanol est ajouté en tant qu'agent sacrificiel dans le but d'améliorer l'activité catalytique. Le photoréacteur discontinu utilisé dans notre étude est formé de deux parties.<sup>40</sup> Puisque le P25 est actif dans le domaine ultra-violet, la partie inférieure de notre montage est constituée d'une cuvette en quartz (chemin optique 1 cm) qui sera exposée à la source de lumière. La partie supérieure est composée d'un bouchon qui garantit l'étanchéité, et d'un système rotulex en verre permettant la connexion du photoréacteur à l'appareil de chromatographie en phase gazeuse. Une lampe Oriol arc au xénon (500 W de puissance) a été choisie comme source d'irradiation. Elle transmet une lumière polychromatique entre 200 et 800 nm.

Une étape préalable à l'irradiation consiste à buller de l'argon dans le système réactionnel constitué d'eau, de méthanol et du P25 en suspension pendant 30 min pour éliminer l'oxygène de la solution. Le photoréacteur est ensuite exposé au rayonnement de la lampe Xe pendant 45 min tout en agitant la suspension. La quantité d'hydrogène produite est quantifiée par  $\mu$ -GC et exprimée en  $\mu\text{mol d'H}_2/\text{g (TiO}_2\text{)}/\text{h}$ . Le mode opératoire est détaillé dans la partie « matériels et méthodes ».





**Figure 19.** A) Photoréacteur « discontinu ». B) Dispositif expérimental pour la production d'hydrogène en réacteur « discontinu ».

Dans un premier temps, l'activité photocatalytique du dioxyde de titane Degussa P25 a été évaluée avec ce dispositif expérimental. Le système réactionnel est formé du P25 (2 mg) dans 2 mL d'eau/méthanol (80:20 en volume). Après une exposition à la lampe pendant 45 min, un rendement d'hydrogène de  $1497 \pm 627 \mu\text{mol/g/h}$  a été obtenu, confirmant ainsi le bon déroulement de la photocatalyse à partir de l'eau et du méthanol. Ce rendement moyen a été déterminé pour cinq expériences distinctes, conduites en parallèle. L'écart-type de  $627 \mu\text{mol/g/h}$  reflète une certaine variabilité entre chaque expérience et souligne la difficulté à obtenir une mesure constante.

Cependant, si l'on considère l'activité photocatalytique d'un système donné qui est réutilisé plusieurs fois, la production d'hydrogène reste stable pour au moins trois irradiations supplémentaires de 45 min, soit quatre utilisations du même catalyseur. En effet, nous observons ici un écart-type réduit de  $133 \mu\text{mol/g/h}$ . D'autre part, une faible quantité de dioxyde de carbone, sous-produit de la photocatalyse, a été aussi détectée ( $9 \pm 2 \mu\text{mol/g/h}$ ).

Des contrôles ont été effectués pour mettre en évidence le rôle du P25, de l'agent sacrificiel et de l'argon (tableau 2). En absence de P25 l'irradiation d'une solution eau/méthanol ne permet pas la production d'hydrogène (entrée 2). Une faible quantité d' $\text{H}_2$  a été détectée quand P25 est irradié dans l'eau seule en absence de méthanol (entrée 3,  $50 \mu\text{mol/g/h}$ ). Ce résultat met en avant le rôle prépondérant du méthanol comme agent sacrificiel. L'absence de bullage à l'argon (entrée 4) dans un système classique P25/eau/méthanol est également délétère puisque nous n'observons la formation que de  $396 \mu\text{mol/g/h}$  d'hydrogène. Ce résultat est à comparer aux  $1497 \mu\text{mol/g/h}$  d'hydrogène obtenus dans le système P25/eau/méthanol dégazé (entrée 1).

**Tableau 2.** Production d'hydrogène en fonction du photocatalyseur P25 et de l'agent sacrificiel.

Entrée	Photocatalyseur	Production d'H <sub>2</sub> (μmol/g/h)
1	P25/eau-méthanol (dégazage argon)	1 497
2	Eau - méthanol (dégazage argon)	0
3	P25 / eau (dégazage argon)	50
4	P25 / eau-méthanol (sans dégazage argon)	396

Conditions expérimentales : La solution catalytique (1 mg/mL) dans 2 mL H<sub>2</sub>O/MeOH (80:20) est exposée au rayonnement lumineux (200–800 nm) pendant 45 min sous agitation dans le photoréacteur.

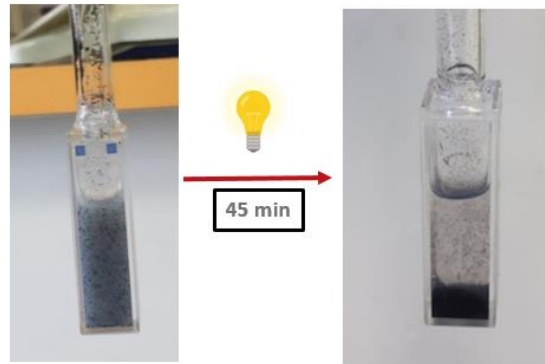
### 2.2- Effets des nanotubes de carbone sur la production d'hydrogène par P25

Comme expliqué dans la partie introductive, l'association des nanotubes de carbone avec un matériau semi-conducteur peut contribuer à améliorer l'activité photocatalytique de ce dernier en favorisant le transfert des charges générés sous irradiation lumineuse vers le nanotube. Cette séparation de charge minimise potentiellement la recombinaison. Afin d'évaluer cette hypothèse, des nanotubes de carbone multi-parois obtenus auprès de la société « Nanocyl » (synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur) ont été étudiés en interaction avec le P25 dans le dispositif discontinu.

Comme le rendement de production d'hydrogène reste stable entre la première et la deuxième exposition du P25 à la lumière, la stratégie que nous avons retenue repose sur l'évolution du rendement en H<sub>2</sub> suite à l'addition des CNT entre la première et la deuxième exposition. Ainsi, si le rendement est constant entre les deux expositions, nous pourrions en conclure que les CNT n'ont pas d'effet sur la photocatalyse. Par contre, si la quantité d'H<sub>2</sub> augmente ou diminue, on pourra conclure que les CNT ont un effet positif ou négatif sur le P25 et le système réactionnel. La concentration du P25 a été fixée à 1 mg/mL de même que celle des CNT (1 mg/mL) dans la solution eau/méthanol (2 mL, 80:20).

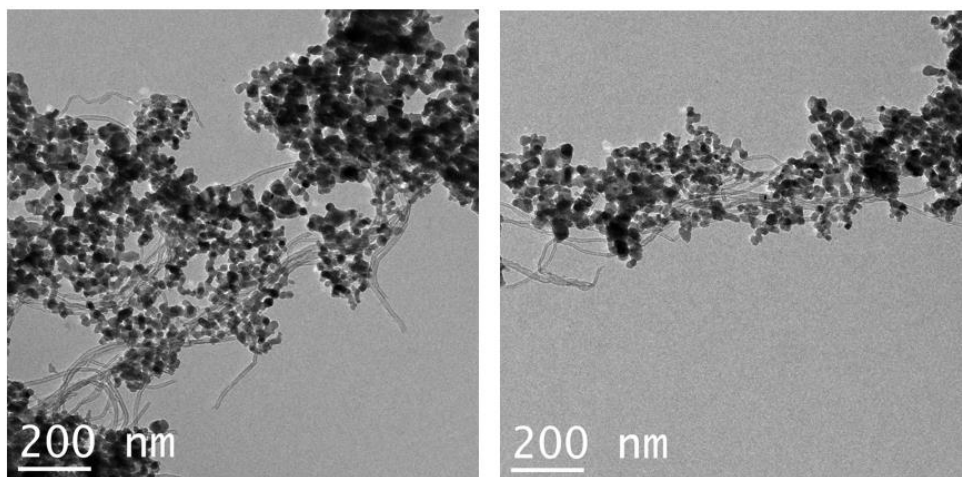
Pour rappel, un cycle d'irradiation de 45 minutes de P25 seul conduit à la formation de 1 497 ± 627 μmol/g/h de H<sub>2</sub>. Lorsque des nanotubes de carbone (2 mg) sont ajoutés à cette réaction en vue du 2<sup>e</sup> cycle d'irradiation, nous observons après 45 minutes d'exposition à la lampe xénon, une augmentation d'un facteur 8 de la quantité d'hydrogène produite avec 12 273 ± 2 802 μmol/g/h détectés par analyse μ-GC. Notons également l'augmentation de la quantité de dioxyde de carbone mesuré à 100 ± 11 μmol/g/h qui est à comparer à 9 ± 2 μmol/g/h avec TiO<sub>2</sub> seul. Dans une expérience contrôle, des CNT ont été irradiés seuls (sans P25) en suspension dans H<sub>2</sub>O/MeOH. Après 45 min de réaction, les analyses par μ-GC montrent une absence totale de production d'hydrogène.

D'un point de vue macroscopique, l'aspect de la solution incorporant P25 et les nanotubes change après l'irradiation lumineuse (Figure 20). En effet, après addition des CNT au P25 dans le photoréacteur, la solution catalytique est classiquement bleue-blanchâtre, couleur caractéristique du TiO<sub>2</sub> mais devient incolore après une irradiation de 45 min. De plus, une partie des CNT et de P25 qui étaient en suspension au départ se sédimentent rapidement après l'irradiation.



**Figure 20.** Solution catalytique (P25/CNT/eau/méthanol) avant et après irradiation.

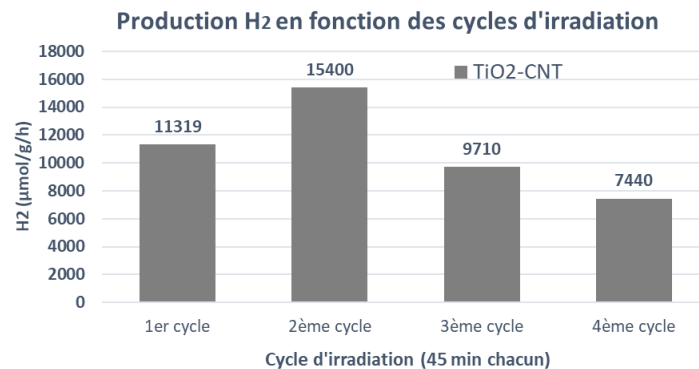
Ces observations suggèrent que l'irradiation lumineuse induit une interaction entre les nanoparticules P25 et les CNT, ce qui conduit à la sédimentation de l'échantillon. Afin de confirmer cette hypothèse, la fraction sédimentée a été observé par microscopie électronique en transmission (TEM, figure 21). Les images obtenues montrent des nanoparticules de P25 agglomérées autour des nanotubes de carbone. Cependant, la répartition du P25 est non homogène et l'on distingue que certains nanotubes sont nus. Afin de déterminer si cette interaction est initiée par activation lumineuse, un mélange de P25 et de CNT a simplement été agité en continu dans un mélange eau/méthanol (sans irradiation) pendant une semaine. La solution correspondante reste bleu-blanchâtre sans sédimentation rapide. Ce résultat nous indique que l'exposition à la lumière est responsable du phénomène d'association et d'agrégation de CNT/P25.



**Figure 21.** Images TEM du P25-CNT.

L'activité catalytique d'un même échantillon de P25-CNT a été ensuite étudiée sur trois cycles supplémentaires d'exposition à la lampe avec des intervalles de 45 min (Figure 22). Les photocatalyseurs restent actifs même après la quatrième exposition (3 h d'exposition lumineuse au total) avec un rendement ( $7\,440\ \mu\text{mol/g/h}$ ) qui est toujours supérieur à celui de P25 seul. Toutefois, une diminution de la quantité d'hydrogène produite est mesurée en

fonction du temps. Nous observons également une certaine variabilité entre deux expériences consécutives.



**Figure 22.** Activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> P25-CNT en fonction du temps d'exposition.

Afin de déterminer si la diminution du rendement de production d'hydrogène au cours du temps pouvait être imputable à la consommation de l'agent sacrificiel (méthanol), un volume d'eau-méthanol (250 µL, 80:20) a été ajouté au système entre chaque cycle d'exposition à la lumière pour compenser la perte potentielle. Le milieu réactionnel a ensuite été illuminé et la production d'hydrogène mesurée. Trois cycles supplémentaires ont été réalisés en suivant la séquence décrite ci-dessus. Malheureusement, nous observons que le rendement en hydrogène continue à diminuer ce qui nous indique que la baisse de performance n'est pas imputable à la consommation du méthanol en solution mais à un autre phénomène qui reste non-élucidé.

Nous observons donc que pour le système P25/nanotubes de carbone, l'irradiation lumineuse conduit à phénomène d'association entre les deux entités, qui doit correspondre à l'espèce photocatalytique proprement dite. Cependant cette association P25/CNT reste stochastique. Nous avons ainsi envisagé de pouvoir contrôler plus finement l'assemblage des deux partenaires en fonctionnalisant la surface des nanotubes de carbone, de telle sorte à pouvoir y introduire des motifs chimiques capable de se lier aux nanoparticules de TiO<sub>2</sub>.

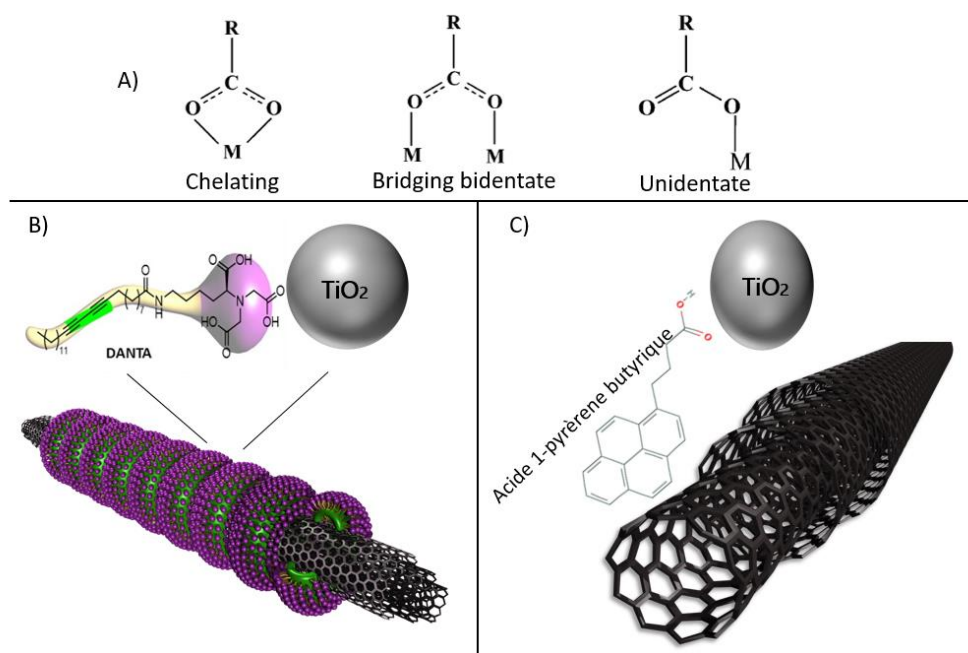
### 2.3- Tentatives de fonctionnalisation de nanotubes de carbone avec P25.

Des essais de fonctionnalisation des nanotubes de carbone ont été effectués pour introduire des groupement carboxylates de surface qui peuvent s'associer à TiO<sub>2</sub> comme ligand monodentate, ligand pontant ou ligand chélatant (Figure 23-A).<sup>41</sup>

Deux types de ligands ont été étudiés. Le premier est l'amphiphile DANTA (présenté dans le premier chapitre) formé d'une chaîne hydrophobe et d'une tête polaire portant trois groupements carboxylates. La partie hydrophobe s'adsorbe sur les CNT par interactions hydrophobes et van der Waals, orientant la tête polaire, et donc les groupements carboxylates vers l'extérieur (Figure 23-B). La méthode d'assemblage est la même que celle utilisée dans le premier chapitre, qui consiste à mélanger les amphiphiles avec les nanotubes de carbone dans une solution tampon suivie d'un traitement par sonication. La suspension obtenue a été exposée à l'UV pour renforcer l'assemblage par polymérisation du motif diyne présent dans la

chaîne lipidique. Des analyses thermogravimétriques de l'assemblage DANTA-CNT indiquent un pourcentage massique de DANTA égal à 33%.

Le deuxième ligand est l'acide 1-pyrènebutyrique, qui peut s'assembler sur les CNT par  $\pi$ -stacking *via* l'unité pyrène (Figure 23-C). La méthode d'assemblage consiste à mélanger l'acide 1-pyrènebutyrique avec les CNT dans une solution aqueuse à pH 9 et de traiter le mélange par sonication. Les analyses thermogravimétriques de l'assemblage 1-pyrènebutyrique-CNT indiquent un pourcentage massique d'acide 1-pyrènebutyrique égal à 10%.



**Figure 23.** A) Modes de liaison possibles du groupe carboxyle à  $\text{TiO}_2$ . Assemblage attendu de B)  $\text{TiO}_2$ -DANTA-CNT et C)  $\text{TiO}_2$ -acide 1-pyrènebutyrique-CNT.

Les deux assemblages obtenus ont été évalués en photocatalyse, en présence de  $\text{TiO}_2$ . Les nanotubes fonctionnalisés ont été additionnés à la solution photocatalytique contenant du P25 entre le premier et le deuxième cycle d'irradiation (comme ce que nous avons fait pour P25/CNT).

Dans le cas de l'assemblage DANTA-CNT, le rendement d'hydrogène obtenu est le même que P25 seul sans effet positif sur la photocatalyse. Dans le cas de l'assemblage pyrènebutyrique-CNT, la quantité d'hydrogène produite est environ deux fois supérieure ( $3\,415\ \mu\text{mol/g/h}$ ) à celle de P25 seul mais reste très inférieure à celle observée avec les nanotubes non fonctionnalisés ( $12\,273\ \mu\text{mol/g/h}$ ). Ainsi, les nanotubes de carbone « nus » (non fonctionnalisés) restent les plus efficaces dans notre système photocatalytique.

#### 2.4- Effets des nanohybrides AuCNT sur la production d'hydrogène par P25

Dans la littérature, il existe plusieurs exemples d'amplification des performances photocatalytiques du dioxyde de titane par ajout de nanoparticules d'or. Par exemple, Caps *et al.* décrivent une amélioration d'un facteur 4 de la réduction du  $\text{CO}_2$  avec Au- $\text{TiO}_2$  comparé au dioxyde de titane seul.<sup>42</sup> En agissant comme des pièges à électrons, les nanoparticules d'or



augmentent la séparation des charges et la durée de vie des porteurs de charges. Ce résultat a été rationalisé dans cette publication par la création de la jonction Schottky avec le dioxyde de titane et la résonance plasmonique de surface.

Un autre exemple des effets bénéfiques des nanoparticules d'or est le travail reporté par Wang *et al.* pour la dégradation du bleu de méthylène par photocatalyse.<sup>27</sup> Du dioxyde de titane supporté sur des nanotubes de carbone associé à des nanoparticules d'or a montré une activité photocatalytique plus élevée que TiO<sub>2</sub> seul ou TiO<sub>2</sub>-CNT. On trouve ici aussi le même rationnel avec une dissociation de la paire électron-trou favorisée par l'or, et la contribution de la résonance plasmonique de surface de l'or qui augmente l'absorption des photons dans la région visible.

Dans le domaine de la photo-production d'hydrogène, Liu *et al.* ont, par exemple, conçu des nanostructures dans lesquelles les nanoparticules ultrafines de TiO<sub>2</sub> ont été assemblées à la surface de nanoparticules d'or.<sup>43</sup> Appliquées la réaction de photo-dissociation de l'eau en H<sub>2</sub>, les nano-architectures Au/TiO<sub>2</sub> présentent des performances photocatalytiques supérieures à TiO<sub>2</sub> seul sous lumière visible. Les performances de ce système ont été attribuées à l'effet synergique de la résonance plasmonique de surface des nanoparticules d'or et à la séparation rapide des paires de porteurs de charge.

En nous basant sur ces résultats de la littérature qui nous indiquent que les nanoparticules d'or ont un effet activateur sur les processus photocatalytiques et nos propres observations qui mettent en avant la contribution bénéfique des nanotubes de carbone au même processus, nous avons envisagé d'étudier l'apport simultané des nanoparticules d'or associées aux nanotubes de carbone (nanohybride AuCNT déjà étudié dans le chapitre 1) aux performances de P25 dans la réaction de photo-production d'hydrogène.

Des nanoparticules d'or ont été assemblées sur des nanotubes de carbone en suivant la méthode « couche par couche » utilisée dans le premier chapitre. En bref, la première couche est formée d'amphiphiles anioniques « DANTA » qui s'assemblent par effet hydrophobe à la surface des CNT, la deuxième d'un polymère cationique « PDADMAC » assemblé par interaction électrostatique et enfin les nanoparticules d'or par interaction avec les groupements ammoniums du polymère. Les nanohybrides obtenus sont suspendus dans l'eau. La concentration correspondante en or a été déterminée par ICP-MS (6 mM). Une partie de la suspension a été par ailleurs lyophilisée pour pouvoir peser précisément la quantité d'AuCNT à introduire dans la suspension photocatalytique (c.-à-d. 1 mg/mL de AuCNT).

La méthode d'évaluation du système AuCNT/P25 est la même que celle utilisée pour CNT/P25. Une comparaison du rendement en hydrogène est réalisée entre une première exposition avec le P25 seul dans le photoréacteur discontinu et une deuxième pour laquelle AuCNT a été ajouté au milieu réactionnel. Une augmentation d'un facteur 20 de la quantité d'hydrogène produite ( $30\,430 \pm 4\,458 \mu\text{mol/g/h}$ ) a été mesurée entre la première et la deuxième expérience. Il apparaît donc que AuCNT a un effet activateur sur la photocatalyse et que cet effet est supérieur à celui observé avec CNT/P25 avec une amélioration d'un facteur 2,5. Nous observons également en parallèle une augmentation de la quantité de dioxyde de carbone produite à  $248 \pm 29$

$\mu\text{mol/g/h}$ . Comme précédemment, un changement de couleur et la sédimentation rapide du P25-AuCNT ont été observés.

La tendance générale qui se dégage de ces séries d'expériences dans lesquelles P25 est associé à des nanotubes seuls ou à des nanotubes portant des nanoparticules d'or, est la contribution bénéfique des « co-catalyseurs » à base de nanotubes sur les performances du système (tableau 3). En effet, nous observons une augmentation du rendement de production en hydrogène qui passe de 1 497  $\mu\text{mol/g/h}$  pour P25 seul (entrée 1) à 12 273  $\mu\text{mol/g/h}$  pour P25/CNT (entrée 2) et à 30 430  $\mu\text{mol/g/h}$  pour P25/AuCNT (entrée 3). Des expériences contrôles ont été réalisées afin d'identifier le rôle de AuCNT dans la photocatalyse. Les nanohybrides AuCNT ont été exposés à une irradiation lumineuse dans une solution eau/méthanol en absence de P25 (entrée 4). Nous n'observons ici qu'une faible production d'hydrogène ( $540 \pm 119 \mu\text{mol/g/h}$ ) qui n'est pas significative. P25 a ensuite été associé à des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec l'amphiphile DANTA et le polymère PDADMAC mais sans nanoparticules d'or (entrée 5). Nous observons pour P25/CNT-DANTA-PDADMAC une diminution de la production d'hydrogène ( $1\,018 \pm 144 \mu\text{mol/g/h}$ ) comparé à celle de P25 seul et à P25/CNT. Contrairement à ce qui avait été observé pour P25/CNT, la présence des nanotubes de carbone (ici habillés de DANTA et PDADMAC) semble inhiber la production d'hydrogène par P25. Une des causes probables à ce phénomène d'inhibition réside peut-être dans la présence du polymère cationique de surface qui empêche l'interaction du nanotube avec  $\text{TiO}_2$ . Enfin, l'addition de nanotubes de carbone « nus » et de nanoparticules d'or « individuelles » à P25 a permis une amélioration du rendement à 13 851  $\mu\text{mol/g/h}$  d'hydrogène, soit 9 fois plus que le P25 simple (entrée 6). Cependant, ce rendement reste inférieur à celui obtenu avec P25 associé à AuCNT (30 430  $\mu\text{mol/g/h}$ , entrée 3) mais est comparable au résultat obtenu par association des tubes nus avec P25 (12 276  $\mu\text{mol/g/h}$ , entrée 2). Il n'y a donc pas ici de contribution mesurable de l'or ajouté.

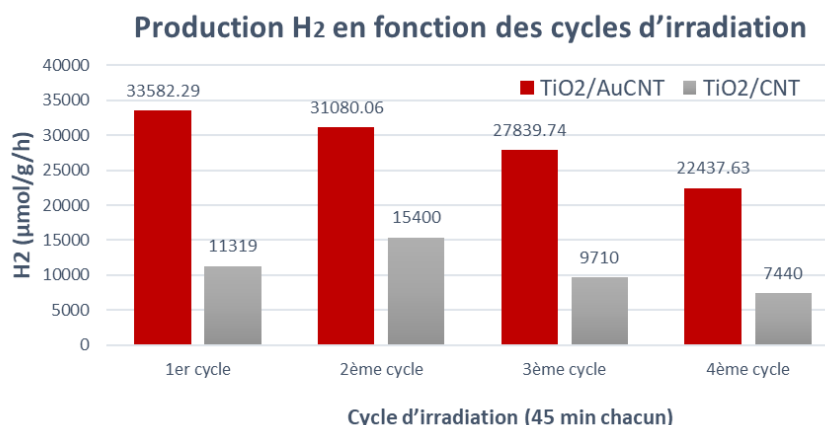
**Tableau 3.** Production d'hydrogène en fonction des photocatalyseurs.

Entrée	Photocatalyseur	Production d' $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol/g/h}$ )
1	P25	1 497
2	P25-CNT	12 273
3	P25-AuCNT	30 430
4	AuCNT	540
5	P25-CNT/DANTA/PDADMAC	1 018
6	P25-CNT-AuNP	13 851

Conditions expérimentales : La solution catalytique (1 mg/mL du photocatalyseur étudié) est exposée au rayonnement lumineux (200–800 nm) pour 45 min sous agitation dans le photoréacteur discontinu.

L'activité photocatalytique de P25-AuCNT a été mesurée sur trois cycles supplémentaires (Figure 24). La quantité d'hydrogène produite diminue avec l'augmentation des cycles d'exposition. Par comparaison avec P25-CNT, cette production d'hydrogène par P25-AuCNT est systématiquement supérieure d'au moins un facteur 2 tout au long des expositions.





**Figure 24.** Activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>/P25-CNT et TiO<sub>2</sub>/P25-AuCNT en fonction du temps d'exposition.

### 2.5- Effet de la température sur le processus de photo-dissociation

Nous avons observé que les expériences conduites avec la lampe à Xénon induisaient une élévation de la température du montage expérimental. Des températures de l'ordre de 80 à 100 °C ont été mesurées au niveau du réacteur en quartz. Afin d'évaluer l'effet de la température sur le processus photocatalytique nous avons répété une expérience type de photo-production d'hydrogène mais dans laquelle le montage est refroidi par un flux d'air comprimé. Grâce à ce système nous arrivons à maintenir la température du dispositif à environ 25 °C.

Le système P25-AuCNT a donc été évalué dans ces conditions plus douces de température mais nous observons ici une baisse significative du rendement en hydrogène. En effet, à 25 °C le système P25-AuCNT ne produit plus que 7 780 µmol/g/h qui sont à comparer aux 30 430 µmol/g/h obtenus par chauffage induit par la lampe. Ce résultat nous indique que la température a un effet bénéfique sur les rendements obtenus en jouant un rôle de co-activateur. Ce constat est en accord avec les travaux de Meng *et al.* qui ont étudié l'effet de la température sur la photo-dégradation du rouge Congo par le dioxyde de titane P25.<sup>44</sup> Une augmentation de 45% de l'activité photocatalytique du P25 a été observée suite à l'augmentation de la température. Bien que le processus de migration des porteurs de charge soit inhibé dans la phase rutile, les fortes températures semblent favoriser la génération de radicaux libres sous activation lumineuse ce qui accélère la dégradation du polluant étudié.

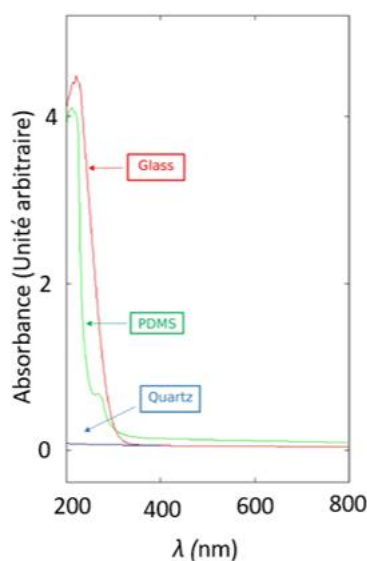
### 2.6- Production d'hydrogène dans le microréacteur en flux continu

Nous avons donc identifié des systèmes efficaces pour la photo-production d'hydrogène en réacteur discontinu dans lequel les nanotubes de carbone et l'or apportent une contribution bénéfique aux performances de TiO<sub>2</sub>. Nous avons, dans la suite de ce travail, souhaité pouvoir transposer ces systèmes à la production continue d'hydrogène en incorporant les catalyseurs dans un dispositif microfluidique. Outre la production continue, l'utilisation de la microfluidique permet un contact plus intime entre la phase liquide qui incorpore l'agent sacrificiel et les photocatalyseurs. Le passage en microréacteur assure également une illumination optimale de l'ensemble du volume réactionnel et un meilleur transfert de matière

et de chaleur. L'ensemble de ces avantages a motivé notre étude de la production d'hydrogène par les photocatalyseurs P25-CNT et P25-AuCNT dans un dispositif microfluidique.

La puce microfluidique développée dans la première partie de ce document a été utilisée comme photo-microréacteur. En bref, elle est constituée d'un canal d'entrée et d'un canal de sortie (200  $\mu\text{m}$  de hauteur et 1 000  $\mu\text{m}$  de largeur) séparés par une zone de restriction contenant des piliers cylindriques de 6  $\mu\text{m}$  de hauteur. Cette zone de restriction est capable de bloquer les nanotubes de carbone par la variation abrupte de hauteur et la présence des piliers insérés comme obstacles sur le parcours. Ainsi, le microréacteur peut retenir, au niveau de la zone de restriction, les catalyseurs supportés sur CNT (*i.e.* P25-CNT et P25-AuCNT).

La puce étant constituée de PDMS, nous avons vérifié au préalable qu'elle était effectivement transparente aux longueurs d'onde qui permettent d'activer le P25-TiO<sub>2</sub>. Pour rappel, P25 est photo-actif dans le domaine de l'UV et jusqu'à environ 380–400 nm. Les spectres absorption du quartz, du verre et du PDMS sont présentés dans la Figure 25. Alors que le quartz est transparent sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde étudiée, le verre et le PDMS absorbent une partie du rayonnement UV, avec un effet « moins prononcé » pour PDMS. En effet, PDMS peut être considéré comme étant transparent au-delà de 300 nm, ce qui est le rend compatible avec les longueurs d'ondes nécessaires à la photo-activation de P25.



**Figure 25.** Spectrophotométrie UV-visible du quartz (bleu), PDMS (vert) et du verre (rouge).

Le dispositif expérimental a été adapté en fonction des prérequis de la photocatalyse en flux continu (Figure 26). Le photocatalyseur (200  $\mu\text{g}$  de P25-CNT ou P25-AuCNT) a tout d'abord été introduit, sous la forme d'une suspension, dans la puce microfluidique. Le catalyseur forme un poreux de 4 000  $\mu\text{m}$  de longueur au niveau de la zone de restriction. Un lavage à l'eau/méthanol est effectué pour éliminer les nanoparticules qui ne seraient pas en interaction avec les nanotubes de carbone.

La puce est ensuite exposée à une source de lumière avant d'y injecter un mélange eau/méthanol. Il est à noter que l'utilisation de la lampe à xénon est ici difficile de mise en

œuvre car le diamètre du faisceau lumineux est beaucoup plus grand que la taille de la puce, menant à une irradiation non focalisée et donc une dissipation de la lumière. Nous avons contourné ce problème en utilisant une lampe à arc au mercure-xénon de 250 W qui émet une irradiation polychromatique entre 200 et 600 nm. Cette lampe possède une fibre optique qui permet d'emmener le rayon lumineux « au contact » de la puce et qui concentre la lumière en un spot dont le diamètre est beaucoup plus petit que celui de la lampe à Xenon. Une comparaison entre les 2 lampes a été effectuée en mesurant la performance de la nouvelle lampe mercure-xénon de 250 W en interaction avec P25-CNT en mode discontinu. Nous observons ici un rendement en hydrogène de 7 367  $\mu\text{mol/g/h}$ . Cette valeur est plus faible que celle obtenue avec la lampe au Xe de 500 W (12 273  $\mu\text{mol/g/h}$ ). La différence de puissance des deux lampes et la focalisation du faisceau de la fibre optique sont probablement responsable du rendement moindre obtenu avec la fibre optique.

La fibre optique est positionnée à 5 cm au-dessus de la puce et une solution d'eau et de méthanol 80:20 (1 mL) est introduite en continu dans le dispositif microfluidique par pressurisation à l'argon. Cette solution a été au préalable désoxygénée par bullage à l'Argon pendant 30 min. En exerçant une pression dans le réservoir microfluidique de 200 mbar, la solution passe à travers un tube en PTFE et est injectée dans la puce contenant les photocatalyseurs qui sont exposés à la lumière (Figure 26).

L'hydrogène produit est récupéré dans un ballon clos de 5 mL en même temps que la phase éluée eau/méthanol. La quantité d'hydrogène produite est quantifiée par prélèvement d'un échantillon de l'atmosphère régnant dans le ballon par  $\mu\text{-GC}$ . Le mode opératoire est détaillé dans la partie « matériels et méthodes ».

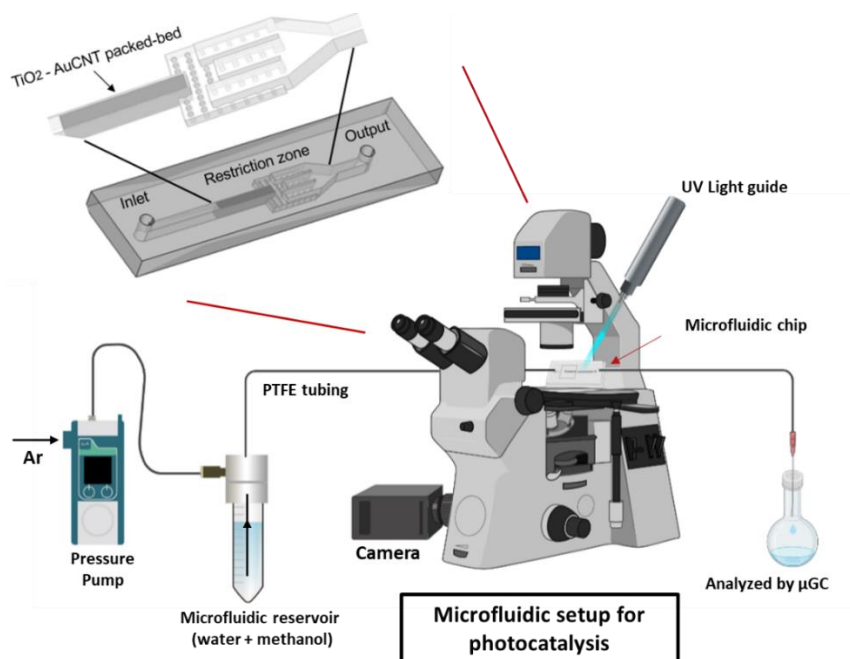


Figure 26. Dispositif expérimental de photocatalyse en flux continu.

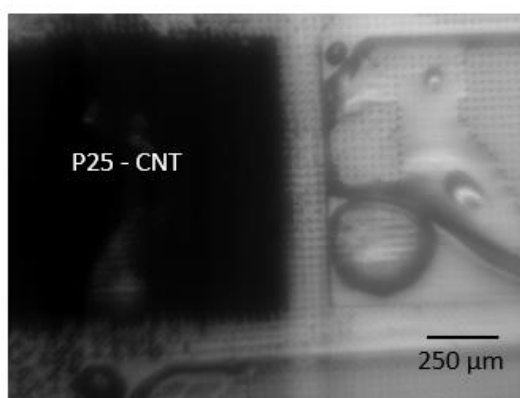
Un premier test de contrôle est effectué en exposant uniquement un flux d'eau et méthanol à 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  dans la puce (vide) exposée à la lumière (Tableau 3, entrée 1). Dans ces conditions, les analyses  $\mu\text{-GC}$  mettent en évidence l'absence de production d'hydrogène. Le même résultat a été obtenu en utilisant des nanotubes de carbone seuls qui sont irradiés en présence du flux d'eau et de méthanol (entrée 2). Comme le P25 seul ne peut être maintenu dans la zone de restriction du photo-microréacteur, il n'a pas été étudié dans ce dispositif. Par contre, comme déjà évoqué, P25 se lie avec les CNT après une exposition à la lampe au Xénon. Il se forme un nanohybride P25-CNT dont 200  $\mu\text{g}$  ont été introduits dans la puce microfluidique.

Le poreux photocatalytique obtenu (4000  $\mu\text{m}$  de longueur) est exposé à la lumière provenant de la fibre optique et le mélange eau-méthanol est injecté avec un débit de 8  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Dans ces conditions, il nous faut 2 h pour traiter 1 mL de solution. Le temps de contact entre la solution eau-méthanol et les photocatalyseurs est de 6 s. Notons qu'une légère évaporation de la solution a été constatée du fait de la chaleur émise localement par la fibre optique. Cette chaleur conduit parfois également à la formation de bulles de gaz au niveau de la zone de restriction (Figure 27). La quantité d'hydrogène produite par le P25-CNT en puce microfluidique est  $2\,296 \pm 223 \mu\text{mol}/\text{g}/\text{h}$ .

**Tableau 3.** Production d'hydrogène en mode continu en fonction des photocatalyseurs.

Entrée	Photocatalyseur	Production d' $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol}/\text{g}/\text{h}$ )
1	-	0
2	CNT	0
3	P25-CNT	2 296
4	AuCNT	415
5	P25-AuCNT	5 462

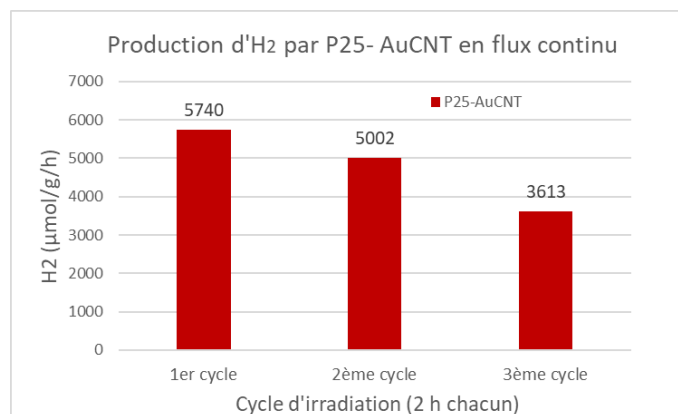
Conditions expérimentales: Photocatalyseur (200  $\mu\text{g}$ ) est exposée au rayonnement lumineux (200–600 nm) à un débit eau-méthanol (1 mL ; 80:20) de 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ .



**Figure 27.** Zone de restriction contenant P25-CNT lors de l'exposition à la fibre optique.

La même stratégie est employée pour le nanohybride P25-AuCNT, c.-à-d. que le nanohybride P25-AuCNT formé après un premier cycle d'exposition à la lumière (réaction « discontinue ») est récupéré et introduit (200 µg) dans la puce microfluidique.

Un test de contrôle avec les AuCNT seuls, sans P25, est réalisé dans la photo-microréacteur en gardant les mêmes conditions de débit et de temps de résidence. Une production d'hydrogène de 415 µmol/g/h a été mesurée (entrée 4). Par la suite, P25-AuCNT ont été irradiés dans la puce et une production d'hydrogène égale à  $5\,462 \pm 394$  µmol/g/h a été mesurée (entrée 5). Le temps de contact entre les photocatalyseurs et le flux d'eau-méthanol est de 6 s. Nous observons pour P25-AuCNT une augmentation de la production d'hydrogène d'un coefficient 2,3 par rapport à P25-CNT. Les catalyseurs exposés à un premier cycle d'irradiation dans la puce ont été exposés à deux cycles additionnels (soit au total 6 h d'irradiation). Les photocatalyseurs P25-AuCNT restent actifs mais avec une diminution en production d'hydrogène en fonction du temps d'exposition.



**Figure 28.** Activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> P25-AuCNT en fonction du temps d'exposition en flux continu.

### 3. Discussion

Dans cette partie, le travail expérimental s'est focalisé sur la production d'hydrogène par photocatalyse à partir d'un mélange d'eau et de méthanol avec le P25 comme photocatalyseur de référence. Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique de P25, ce dernier a été associé à des nanotubes de carbone et à des nanoparticules d'or préassemblées sur des nanotubes de carbone. Les effets activateurs de CNT et AuCNT ont été évalués dans un premier temps en photoréacteur « discontinue » et puis en photo-microréacteur « continu ».

Le rôle de chaque constituant de la photocatalyse a été étudié dans le photoréacteur discontinu sous irradiation de la lampe à xénon. L'activité photocatalytique du P25 a été mesurée à  $1\,497 \pm 627$  µmol/g/h. Cependant, avec ce système nous n'avons pas réussi à avoir une très grande reproductibilité car la quantité d'hydrogène produite d'une expérience à l'autre présente un écart-type de 627 µmol/g/h. Cette variabilité pourrait avoir pour origine les différences morphologiques du P25 au sein d'un même lot. Bien que nous prélevons la même masse et que nous traitons les échantillons aux ultrasons, il subsiste de nombreux agrégats qui sont de taille variable (cf. Figure 21). Ainsi, pour chaque échantillon, la surface accessible du catalyseur diffère, ce qui pourrait expliquer les écarts de production d'hydrogène constatés.

Par contre, l'activité photocatalytique d'un même échantillon de P25 est stable pour quatre cycles d'exposition consécutifs, avec un écart-type faible de  $133 \mu\text{mol/g/h}$ .

En nous basant sur ce constat, nous avons pu mettre en place une approche pour étudier la contribution de CNT et de AuCNT au processus photo-catalytique. Comme l'activité photocatalytique d'un même échantillon de P25-TiO<sub>2</sub> est stable jusqu'à quatre cycles d'exposition consécutifs, CNT ou AuCNT ont simplement été additionnés entre la première et la deuxième exposition. Ce protocole nous a permis de comparer les rendements de photo-production d'hydrogène « avant/après », la variation brute de la quantité d'hydrogène produite étant nécessairement due à la présence de CNT ou AuCNT.

Ainsi, l'addition de CNT au P25 entre la première et la deuxième exposition améliore le rendement en H<sub>2</sub> d'un facteur 8. Nous passons de  $1\,497 \pm 627 \mu\text{mol/g/h}$  de H<sub>2</sub> mesurés dans le premier cycle avec P25 seul à  $12\,273 \pm 2\,802 \mu\text{mol/g/h}$  de H<sub>2</sub> produit dans le deuxième cycle en présence de P25 et de CNT. Cette augmentation spectaculaire est attribuée à la seule présence des nanotubes de carbone.

Si les nanotubes mono-paroi peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon l'enroulement du feuillet de graphène, les nanotubes de carbone multi-paroi (notre cas) ont un comportement globalement métallique. Notre hypothèse est que le nanotube de carbone contribue à la dissociation des charges de la paire électron-trou de TiO<sub>2</sub> générée par photo activation. Cette dissociation permet de minimiser la recombinaison des charges qui est non-productive. Même s'il est communément admis que les nanotubes de carbone multi-paroi peuvent jouer le rôle d'accepteur d'électrons quand ils sont associés à des composés photo-actifs, une publication récente rapporte qu'un transfert de trous ultrarapide ( $< 1 \text{ ps}$ ) peut également se produire aux interfaces entre CNT et TiO<sub>2</sub>.<sup>45,46</sup> Ce transfert conduit à une accumulation des électrons dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>. Cette accumulation fournit une forte densité de sites actifs sur TiO<sub>2</sub> pour la photo-dissociation du mélange eau/méthanol et la production d'hydrogène. La cinétique de la recombinaison électron-trou est, du fait de la séparation de charge entre le nanotube et TiO<sub>2</sub>, minimisée. Cette hypothèse a été étayée par des calculs DFT qui ont été appliqués aux interfaces formées entre le graphène et l'anatase. Ces calculs montrent que le processus de transfert de charge est favorisé par l'hybridation et la présence de liaisons Ti-O-C.<sup>47</sup> Ce transfert permet l'accumulation des électrons photo-excités dans TiO<sub>2</sub> et la délocalisation des trous dans le nano-carbone.

Nous avons donc un effet de synergie entre P25 et CNT et non un effet cumulatif, puisque CNT seul ne produit pas d'hydrogène sous irradiation lumineuse. Cette synergie est rendue possible grâce à la formation d'un complexe hybride entre CNT et P25 au cours de la première irradiation lumineuse. Des images de microscopie électronique montrent l'association des particules d'oxyde de titane avec les nanotubes. L'arrangement n'est pas très structuré mais conduit malgré tout à un hybride au sein duquel TiO<sub>2</sub> est intimement lié aux CNT. Nous observons également un changement au niveau macroscopique de la suspension avec une sédimentation rapide et une décoloration de la solution, post irradiation. La nature précise de

l'interaction P25-CNT reste à ce jour non élucidée, les systèmes apparentés étant le plus souvent assemblés par croissance *in situ* des nanoparticules d'oxyde de titane.<sup>48-50</sup>

L'activité photocatalytique du P25-CNT a été évaluée sur trois cycles d'exposition supplémentaires de 45 min. Le catalyseur hybride reste actif mais nous observons une diminution de l'activité après la troisième exposition ( $12\,273 \pm 2\,802 \mu\text{mol/g/h} \rightarrow 7\,440 \mu\text{mol/g/h}$ ). Ce rendement reste toutefois très supérieur à celui obtenu avec du P25 seul ( $1\,497 \pm 627 \mu\text{mol/g/h}$ ).

Dans un deuxième temps, les nanohybrides AuCNT ont été testés avec P25 pour la photocatalyse dans le photoréacteur « discontinu ». L'addition de AuCNT au P25 entre la première et la deuxième exposition améliore le rendement en H<sub>2</sub> d'un facteur 20. Nous passons de  $1\,497 \mu\text{mol/g/h}$  de H<sub>2</sub> mesurés dans le premier cycle avec P25 seul à  $30\,430 \pm 4\,458 \mu\text{mol/g/h}$  de H<sub>2</sub> produit dans le deuxième cycle en présence de P25 et de AuCNT. Ce résultat est également à comparer à celui obtenu pour P25-CNT où nous avons mesuré une production de  $12\,273 \mu\text{mol/g/h}$  de H<sub>2</sub>. Nous observons ainsi un effet bénéfique de l'or sur les performances du système avec une amélioration le rendement en H<sub>2</sub> d'un facteur 2,5 par rapport à P25-CNT. Cependant, la structuration de l'or à la surface des nanotubes de carbone semble jouer ici un rôle important car l'ajout « simple » de nanoparticules d'or à P25-CNT ne modifie quasiment pas la production d'hydrogène ( $13\,851 \mu\text{mol/g/h}$ ).

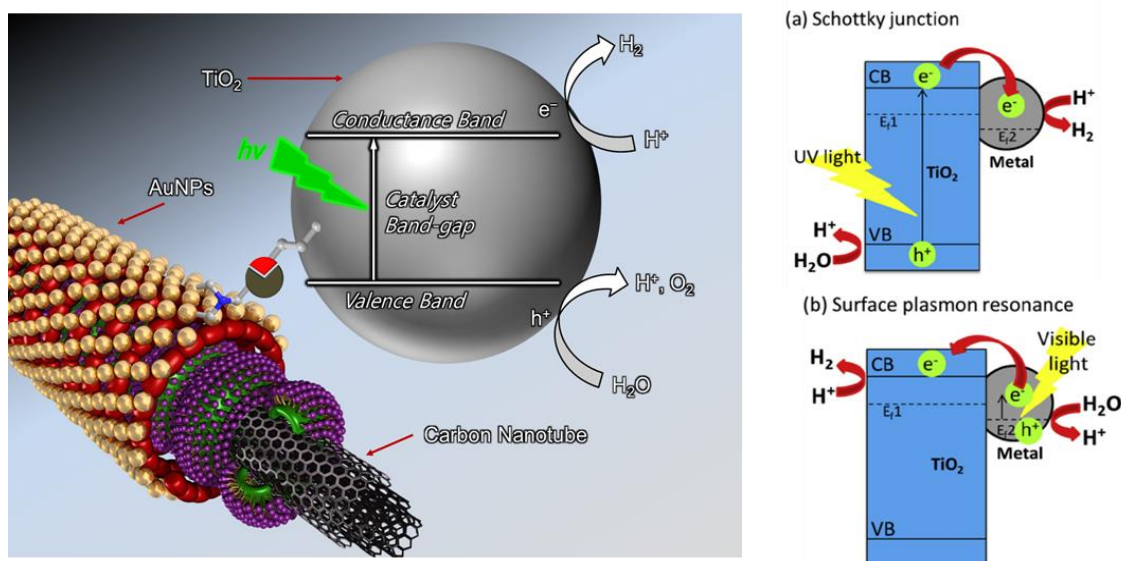
AuCNT seul étant également photo-actif pour la production d'hydrogène ( $540 \mu\text{mol/g/h}$ ) nous pourrions penser que la performance mesurée en présence de P25 est due à un effet cumulatif. Si tel était le cas, nous aurions une production d'hydrogène de l'ordre de  $2\,000 \mu\text{mol/g/h}$  ( $1\,497 \mu\text{mol/g/h} + 540 \mu\text{mol/g/h}$ ). Or nous mesurons pour P25-AuCNT une production d'hydrogène qui est 15 fois supérieure. Il y a donc ici également un effet de synergie entre nanotubes de carbone, nanoparticules d'or et P25-TiO<sub>2</sub>.

Deux hypothèses peuvent être mises en avant pour tenter de rationaliser l'effet observé :

- La création d'une jonction de Schottky entre les nanoparticules d'or et le dioxyde de titane au travers de laquelle les électrons produits par photo-excitation de TiO<sub>2</sub> peuvent migrer et s'accumuler à la surface des nanoparticules d'or (Figure 29). Cette accumulation d'électrons sur l'or serait concomitante à la migration des trous vers les nanotubes comme évoqué ci-dessus pour P25-CNT. Il en résulte une dissociation de charges qui favorise la production de H<sub>2</sub>.
- La contribution de la résonance des plasmons de surface de l'or qui permet de produire, sous irradiation lumineuse dans le domaine du visible, des électrons aux propriétés réductrices. Ce mécanisme s'explique par l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction de l'or suite à l'interaction avec la lumière visible, qui crée un champ électrique intense et augmente la capacité des nanoparticules d'or à absorber la lumière à sa surface. Si l'énergie lumineuse est supérieure à celle de la barrière de Schottky, ces électrons en oscillation passent vers la bande de conduction du dioxyde de titane et effectuent la réduction des protons en hydrogène. Ces électrons « chauds » peuvent ainsi augmenter la densité électronique sur le matériau semi-conducteur. Il est



également envisageable que les trous du métal puissent migrer vers les nanotubes de carbone pour une dissociation accrue des charges.



**Figure 29.** Mécanisme de production d'hydrogène par P25-AuCNT.

Cependant, la contribution respective de chaque mécanisme dans l'amélioration de la production d'hydrogène est difficile à élucider. En effet nous utilisons une lampe polychromatique qui est active aussi bien dans le domaine de l'UV, favorable à la photo-excitation de  $\text{TiO}_2$  et celui du visible, favorable à l'activation des plasmons de surface de l'or. Nous avons cependant qu'il existe une contribution de ce dernier mécanisme puisque AuCNT seul génère  $540 \mu\text{mol/g/h}$  de  $\text{H}_2$ .

La dernière partie de notre étude avait pour but de transposer la photocatalyse du photoréacteur discontinu à un photo-microréacteur en flux continu. Nous avons utilisé la puce microfluidique, développée dans le premier chapitre pour intégrer les photocatalyseurs P25-CNT et P25-AuCNT. L'association de P25 avec les matrices carbonées (CNT et AuCNT) a été réalisée par un premier cycle d'irradiation P25/CNT et P25/AuCNT qui crée une interaction entre le dioxyde de titane et les matrices. Par la suite, un poreux photocatalytique a été formé dans la puce pour la mise au contact du mélange eau-méthanol sous irradiation.

Comme déjà observé pour les expériences en mode discontinu, l'activité photocatalytique de P25-AuCNT est plus élevée que celle de P25-CNT, en mode continu. Nous avons mesuré 2,3 fois plus d'hydrogène produit avec P25-AuCNT qu'avec P25-CNT. Ce rapport entre les activités photocatalytiques est comparable à celui calculé pour le mode discontinu. Cependant, la production « brute » d'hydrogène par le dispositif microfluidique reste systématiquement inférieure à celle des expériences conduites en « batch ». La comparaison directe est toutefois difficile car les deux modes n'utilisent pas la même source d'irradiation et les temps d'exposition sont différents. Le dispositif microfluidique offre malgré tout un certain nombre d'avantages comme une production instantanée et à la demande d'hydrogène. Notons que ce

dernier ne s'accumule pas dans le photo-microréacteur mais est produit en continu et entraîné vers un réservoir de collecte.

#### 4. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons développé des nanohybrides pour la production de l'hydrogène par photocatalyse à partir de l'eau et d'un agent sacrificiel en mode discontinu et en flux continu. La quantité maximale d'hydrogène produite est de 30 430  $\mu\text{mol/g/h}$  d'hydrogène en utilisant le dioxyde de titane P25 associé à des nanoparticules d'or supportées sur nanotubes de carbone. Ce résultat est prometteur si on le compare aux rendements obtenus dans la littérature dans des conditions similaires. Plusieurs mécanismes ont été proposés afin d'expliquer la contribution de AuCNT dans la photocatalyse comme la création d'une jonction de Schottky ou la résonance des plasmons de surface. Nous avons également transposé les catalyseurs à la photocatalyse en mode continu grâce à la microfluidique avec une production d'hydrogène maximale de 5 462  $\mu\text{mol/g/h}$  obtenue avec P25-AuCNT.

Plusieurs améliorations restent nécessaires afin d'optimiser le système photocatalytique. Des études d'actinométrie seraient à prévoir afin de pouvoir mesurer les intensités de flux de photons et établir une comparaison plus précise entre les systèmes « continus » et « discontinus ». Une étude conduite avec des lampes monochromatiques pourrait également apporter des éléments de réponse quant aux mécanismes mis en jeu entre P25, l'or et les nanotubes. Par rapport au dioxyde de titane, les nanohybrides AuCNT devront être testés avec d'autres types de semi-conducteur qui sont actifs dans le domaine visible comme par exemple les quantum dots (CdS, ZnS et PbSe). Cette association permettrait d'exploiter l'intégralité du spectre solaire et d'éviter l'utilisation d'une source lumineuse artificielle.

Les résultats de cette étude, bien qu'ils concernent essentiellement la production d'hydrogène, confirment la pertinence de l'approche qui pourrait être appliquée à d'autres transformations photo-catalysées comme la valorisation du dioxyde de carbone en des substances à plus forte valeur ajoutée (méthane, méthanol, formaldéhyde, acide formique) ou la photo-dégradation de polluants (pesticides, colorants, dérivés du benzène).

5. Bibliographie

- (1) White, J. L.; Baruch, M. F.; Pander, J. E.; Hu, Y.; Fortmeyer, I. C.; Park, J. E.; Zhang, T.; Liao, K.; Gu, J.; Yan, Y.; Shaw, T. W.; Abelev, E.; Bocarsly, A. B. Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (23), 12888–12935. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00370>.
- (2) Wang, B.; Chen, W.; Song, Y.; Li, G.; Wei, W.; Fang, J.; Sun, Y. Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Aqueous Carbon Dioxide. *Catalysis Today* **2018**, *311*, 23–39. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.006>.
- (3) Ahmad, H.; Kamarudin, S. K.; Minggu, L. J.; Kassim, M. Hydrogen from Photo-Catalytic Water Splitting Process: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *43*, 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>.
- (4) Wang, C.; Sun, Z.; Zheng, Y.; Hu, Y. H. Recent Progress in Visible Light Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (3), 865–887. <https://doi.org/10.1039/C8TA09865D>.
- (5) Fajrina, N.; Tahir, M. A Critical Review in Strategies to Improve Photocatalytic Water Splitting towards Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (2), 540–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>.
- (6) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 253–278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>.
- (7) Tentu, R. D. Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Production. *Current Opinion in Electrochemistry* **2017**, *7*.
- (8) Guo, Q.; Zhou, C.; Ma, Z.; Yang, X. Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (50), 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.
- (9) Wang, Q.; Domen, K. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 919–985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>.
- (10) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (11) Schrauzer, G. N.; Guth, T. D. Photolysis of Water and Photoreduction of Nitrogen on Titanium Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (22), 7189–7193. <https://doi.org/10.1021/ja00464a015>.
- (12) Schaming, D.; Colbeau-Justin, C.; Remita, H. Photocatalyse: des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques. *Chimie verte* **2017**. <https://doi.org/10.51257/a-v1-nm3600>.
- (13) Schneider, J.; Bahnemann, D. W. Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (20), 3479–3483. <https://doi.org/10.1021/jz4018199>.
- (14) Nada, A.; Barakat, M.; Hamed, H.; Mohamed, N.; Veziroglu, T. Studies on the Photocatalytic Hydrogen Production Using Suspended Modified Photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30* (7), 687–691. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.06.007>.
- (15) Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. Photoassisted Hydrogen Production from a Water-Ethanol Solution: A Comparison of Activities of Au-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *89* (2), 177–189. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04039-l](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04039-l).

- (16) Corredor, J.; Rivero, M. J.; Rangel, C. M.; Gloaguen, F.; Ortiz, I. Comprehensive Review and Future Perspectives on the Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2019**, *94* (10), 3049–3063. <https://doi.org/10.1002/jctb.6123>.
- (17) Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO<sub>2</sub> for Hydrogen Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11* (3), 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>.
- (18) Mao, J.; Li, K.; Peng, T. Recent Advances in the Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction over Semiconductors. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (10), 2481. <https://doi.org/10.1039/c3cy00345k>.
- (19) Zhang, Y.; Chen, J.; Li, X. Preparation and Photocatalytic Performance of Anatase/Rutile Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Catal Lett* **2010**, *139* (3–4), 129–133. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0425-x>.
- (20) Lettieri, S.; Pavone, M.; Fioravanti, A.; Santamaria Amato, L.; Maddalena, P. Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. *Materials* **2021**, *14* (7), 1645. <https://doi.org/10.3390/ma14071645>.
- (21) Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W. Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Environmental Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2013**, *15*, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001>.
- (22) Gholipour, M. R.; Dinh, C.-T.; Béland, F.; Do, T.-O. Nanocomposite Heterojunctions as Sunlight-Driven Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting. **2015**, 23.
- (23) Aziz Aljar, M. A.; Zulqarnain, M.; Shah, A.; Akhter, M. S.; Iftikhar, F. J. A Review of Renewable Energy Generation Using Modified Titania for Photocatalytic Water Splitting. *AIP Advances* **2020**, *10* (7), 070701. <https://doi.org/10.1063/5.0006196>.
- (24) Liu, X.; Wang, M.; Zhang, S.; Pan, B. Application Potential of Carbon Nanotubes in Water Treatment: A Review. *Journal of Environmental Sciences* **2013**, *25* (7), 1263–1280. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60161-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60161-2).
- (25) Karimi Estahbanati, M. R.; Feilizadeh, M.; Shokrollahi Yancheshmeh, M.; Iliuta, M. C. Effects of Carbon Nanotube and Carbon Sphere Templates in TiO<sub>2</sub> Composites for Photocatalytic Hydrogen Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (8), 2770–2783. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05815>.
- (26) Wang, W.; Serp, P.; Kalck, P.; Silva, C. G.; Faria, J. L. Preparation and Characterization of Nanostructured MWCNT-TiO<sub>2</sub> Composite Materials for Photocatalytic Water Treatment Applications. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43* (4), 958–967. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.04.032>.
- (27) Wang, H.; Dong, S.; Chang, Y.; Faria, J. L. Enhancing the Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> by Coupling with Carbon Nanotubes and Supporting Gold. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *235–236*, 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.050>.
- (28) Li, N.; Ma, Y.; Wang, B.; Huang, Y.; Wu, Y.; Yang, X.; Chen, Y. Synthesis of Semiconducting SWNTs by Arc Discharge and Their Enhancement of Water Splitting Performance with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Carbon* **2011**, *49* (15), 5132–5141. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.097>.
- (29) Sakar; Prakash; Do. Insights into the TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalytic Systems and Their Mechanisms. *Catalysts* **2019**, *9* (8), 680. <https://doi.org/10.3390/catal9080680>.
- (30) Naik, G. K.; Majhi, S. M.; Jeong, K.-U.; Lee, I.-H.; Yu, Y. T. Nitrogen Doping on the Core-Shell Structured Au@TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Its Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *771*, 505–512. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.277>.

- (31) Zhu, Z.; Kao, C.-T.; Tang, B.-H.; Chang, W.-C.; Wu, R.-J. Efficient Hydrogen Production by Photocatalytic Water-Splitting Using Pt-Doped TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres under Visible Light. *Ceramics International* **2016**, *42* (6), 6749–6754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.047>.
- (32) Saravanan, R. Mechanochemical Synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Methyl Orange Degradation and Hydrogen Production. *Process Safety and Environmental Protection* **2018**, *9*.
- (33) Le, L.; Wu, Y.; Zhou, Z.; Wang, H.; Xiong, R.; Shi, J. Cu<sub>2</sub>O Clusters Decorated on Flower-like TiO<sub>2</sub> Nanorod Array Film for Enhanced Hydrogen Production under Solar Light Irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *351*, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.08.073>.
- (34) Tian, F. Porous TiO<sub>2</sub> Nanofibers Decorated CdS Nanoparticles by SILAR Method for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science* **2017**, *8*.
- (35) Hu, X.; Lu, S.; Tian, J.; Wei, N.; Song, X.; Wang, X.; Cui, H. The Selective Deposition of MoS<sub>2</sub> Nanosheets onto (101) Facets of TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed (001) Facets and Their Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *241*, 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.051>.
- (36) Zhang, S.; Gu, P.; Ma, R.; Luo, C.; Wen, T.; Zhao, G.; Cheng, W.; Wang, X. Recent Developments in Fabrication and Structure Regulation of Visible-Light-Driven g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Photocatalysts towards Water Purification: A Critical Review. *Catalysis Today* **2019**, *335*, 65–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.013>.
- (37) Zahid, A.; Dai, B.; Hong, R.; Zhang, D. Optical Properties Study of Silicone Polymer PDMS Substrate Surfaces Modified by Plasma Treatment. *Mater. Res. Express* **2017**, *4* (10), 105301. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8645>.
- (38) Rao Pala, L. P.; Peela, N. R. Green Hydrogen Production in an Optofluidic Planar Microreactor via Photocatalytic Water Splitting under Visible/Simulated Sunlight Irradiation. *Energy Fuels* **2021**, *35* (23), 19737–19747. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02686>.
- (39) Li, L.; Chen, R.; Liao, Q.; Zhu, X.; Wang, G.; Wang, D. High Surface Area Optofluidic Microreactor for Redox Mediated Photocatalytic Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (33), 19270–19276. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.098>.
- (40) Patra, S.; Schaming, D.; Picot, P.; Pignié, M.-C.; Brubach, J.-B.; Sicard, L.; Le Caër, S.; Thill, A. Inorganic Nanotubes with Permanent Wall Polarization as Dual Photo-Reactors for Wastewater Treatment with Simultaneous Fuel Production. *Environ. Sci.: Nano* **2021**, *10*.1039.D1EN00405K. <https://doi.org/10.1039/D1EN00405K>.
- (41) Nazeeruddin, Md. K.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Grätzel, M. Investigation of Sensitizer Adsorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cell. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (34), 8981–8987. <https://doi.org/10.1021/jp022656f>.
- (42) Bardey, S.; Bonduelle-Skrzypczak, A.; Fécant, A.; Cui, Z.; Colbeau-Justin, C.; Caps, V.; Keller, V. Plasmonic Photocatalysis Applied to Solar Fuels. *Faraday Discuss.* **2019**, *214*, 417–439. <https://doi.org/10.1039/C8FD00144H>.
- (43) Liu, T.; Chen, W.; Huang, T.; Duan, G.; Yang, X.; Liu, X. Titania-on-Gold Nanoarchitectures for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution from Water Splitting. *J Mater Sci* **2016**, *51* (14), 6987–6997. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9987-3>.



- (44) Meng, F.; Liu, Y.; Wang, J.; Tan, X.; Sun, H.; Liu, S.; Wang, S. Temperature Dependent Photocatalysis of G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO: Differences in Photoactive Mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *532*, 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.131>.
- (45) Yu, Y.; Yu, J. C.; Chan, C.-Y.; Che, Y.-K.; Zhao, J.-C.; Ding, L.; Ge, W.-K.; Wong, P.-K. Enhancement of Adsorption and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> by Using Carbon Nanotubes for the Treatment of Azo Dye. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *61* (1–2), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.008>.
- (46) Saha, A.; Moya, A.; Kahnt, A.; Iglesias, D.; Marchesan, S.; Wannemacher, R.; Prato, M.; Vilatela, J. J.; Guldi, D. M. Interfacial Charge Transfer in Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube@TiO<sub>2</sub> Nanofibres. *Nanoscale* **2017**, *9* (23), 7911–7921. <https://doi.org/10.1039/C7NR00759K>.
- (47) Ferrighi, L.; Fazio, G.; Valentin, C. D. Charge Carriers Separation at the Graphene/(101) Anatase TiO<sub>2</sub> Interface. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3* (6), 1500624. <https://doi.org/10.1002/admi.201500624>.
- (48) Božič, M.; Vivod, V.; Vogrinčič, R.; Ban, I.; Jakša, G.; Hribernik, S.; Fakin, D.; Kokol, V. Enhanced Catalytic Activity of the Surface Modified TiO<sub>2</sub>-MWCNT Nanocomposites under Visible Light. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *465*, 93–105. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.051>.
- (49) Guo, M. Y.; Liu, F.; Leung, Y. H.; Ng, A. M. C.; Djurišić, A. B.; Chan, W. K. TiO<sub>2</sub>-Carbon Nanotube Composites for Visible Photocatalysts – Influence of TiO<sub>2</sub> Crystal Structure. *Current Applied Physics* **2013**, *13* (7), 1280–1287. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.03.022>.
- (50) Yang, H.; Wu, S.; Duan, Y.; Fu, X.; Wu, J. Surface Modification of CNTs and Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Coated on Hydrophilically Modified CNTs. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (7), 3012–3018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.029>.

Sources des figures :

**Figure 1.** Prise du site <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>.

**Figure 2.** Prise de Wang, Q.; Domen, K. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 919–985.

**Figure 3.** Prise de Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38.

**Figure 4-5.** Prise de Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 253–278

**Figure 6.** Prise de Corredor, J.; Rivero, M. J.; Rangel, C. M.; Gloaguen, F.; Ortiz, I. Comprehensive Review and Future Perspectives on the Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2019**, *94* (10), 3049–3063.

**Figure 7.** Prise de Mohamad, M.; Ul Haq, B.; Ahmed, R.; Shaari, A.; Ali, N.; Hussain, R. A Density Functional Study of Structural, Electronic and Optical Properties of Titanium Dioxide: Characterization of Rutile, Anatase and Brookite Polymorphs. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2015**, *31*, 405–414.

**Figure 9.** Prise de Lettieri, S.; Pavone, M.; Fioravanti, A.; Santamaria Amato, L.; Maddalena, P. Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. *Materials* **2021**, *14* (7), 1645.

**Figure 10.** Prise de Aziz Aljar, M. A.; Zulqarnain, M.; Shah, A.; Akhter, M. S.; Iftikhar, F. J. A Review of Renewable Energy Generation Using Modified Titania for Photocatalytic Water Splitting. *AIP Advances* **2020**, *10* (7), 070701.

**Figure 11.** Prise de Sakar; Prakash; Do. Insights into the TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalytic Systems and Their Mechanisms. *Catalysts* **2019**, *9* (8), 680.

**Figure 12.** Prise de Corredor, J.; Rivero, M. J.; Rangel, C. M.; Gloaguen, F.; Ortiz, I. Comprehensive Review and Future Perspectives on the Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2019**, *94* (10), 3049–3063.

**Figure 13.** Prise de Fajrina, N.; Tahir, M. A Critical Review in Strategies to Improve Photocatalytic Water Splitting towards Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (2), 540–577.

**Figure 14.** Prise de Byun, J.; Hong, Y.; Zhang, K. A. I. Beyond the Batch: Process and Material Design of Polymeric Photocatalysts for Flow Photochemistry. *Chem Catalysis* **2021**, *1* (4), 771–781.

**Figure 15.** Prise de Rao Pala, L. P.; Peela, N. R. Green Hydrogen Production in an Optofluidic Planar Microreactor via Photocatalytic Water Splitting under Visible/Simulated Sunlight Irradiation. *Energy Fuels* **2021**, *35* (23), 19737–19747.

**Figure 16.** Prise de Li, L.; Chen, R.; Liao, Q.; Zhu, X.; Wang, G.; Wang, D. High Surface Area Optofluidic Microreactor for Redox Mediated Photocatalytic Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (33), 19270–19276.

**Figure 26.** Faite en utilisant un template du site Biorender : <https://app.biorender.com/biorender-templates> et le logiciel Freedcad





## **Chapitre 3 : Neutralisation du gaz moutarde par photocatalyse en flux continu**

---

## Plan du chapitre 3

1. Introduction.....	113
1.1- Contexte.....	113
1.2- Gaz moutarde.....	114
1.3- Méthodes de neutralisation du gaz moutarde .....	115
1.3-1. Hydrolyse .....	115
1.3-2. Déshydrohalogénéation .....	116
1.3-3. Oxydation.....	116
1.3-4. Oxydation en flux continu .....	119
1.4- Objectifs.....	121
2. Méthodes expérimentales et résultats .....	122
2.1- Choix des photocatalyseurs .....	122
2.2- Assemblage des photocatalyseurs porphyrines sur nanotubes de carbone.....	122
2.3- Photooxydation du simulant du gaz moutarde en réacteur discontinu .....	124
2.4- Choix du photo-microréacteur pour la photooxydation .....	127
2.5- Fabrication du photo-microréacteur .....	128
2.6- Photooxydation du simulant du gaz moutarde en flux continu .....	128
3. Discussion.....	130
4. Conclusion et perspective.....	131
5. Bibliographie.....	133

Dans ce troisième chapitre, nous nous intéresserons au développement d'une méthode pour la neutralisation d'un agent toxique, le gaz moutarde qui est un composé qui a été utilisé dans différents conflits comme une arme de guerre chimique. Après une présentation brève des différentes familles d'armes chimiques, nous introduirons les procédés actuellement utilisés pour la neutralisation du gaz moutarde. Dans cette perspective, l'objectif de ce chapitre est de développer un système photocatalytique capable de neutraliser un simulant du gaz moutarde en utilisant un photo-microréacteur à flux continu. Cette partie sera donc divisée en : i) un volet développement de photocatalyseurs à base de porphyrine supportée sur nanotube de carbone, ii) leur évaluation en mode « discontinu », iii) un volet conception du microréacteur et évaluation du système en flux continu et enfin iv) une discussion sur les avantages et inconvénients du procédé développé.

## 1. Introduction

### 1.1- Contexte

En 1993, la convention internationale sur l'interdiction des armes chimiques (CIAC) a été signée par 130 états à Paris, interdisant leur fabrication, leur utilisation et leur stockage.<sup>1</sup> Les molécules en question sont classées essentiellement en deux familles : les agents innervants et les agents vésicants.

Un agent innervant interfère avec la transmission des informations nerveuses vers les organes, provoquant la mort par arrêt respiratoire ou cardiaque. Ce sont, pour la plupart, des composés organophosphorés (Figure 1) dont il existe plusieurs classes qui diffèrent de par leur toxicité et leur stabilité. La série G comprend des esters d'acide phosphorique volatils tels que le Soman, le Tabun et le Sarin. Les composés de la série V, comme le VX, sont plus stables, faiblement volatils mais dix fois plus toxiques que ceux de la série G.<sup>2</sup> Ces composés inhibent une enzyme clé impliquée dans le processus de neurotransmission, l'acétylcholine estérase.

D'autre part, les agents vésicants provoquent des irritations graves des tissus et provoquent des brûlures. Ces composés sont également cytotoxiques par alkylation de l'ADN.<sup>3</sup> On distingue les composés organo-arséniés tels le Lewisite, les moutardes azotées et les composés organo-soufrés comme le gaz moutarde (Figure 1). Contrairement à ce que pourrait laisser croire leur dénomination, ces agents chimiques ne sont pas des gaz mais des liquides à température ambiante qui sont dispersés sous forme d'aérosols.

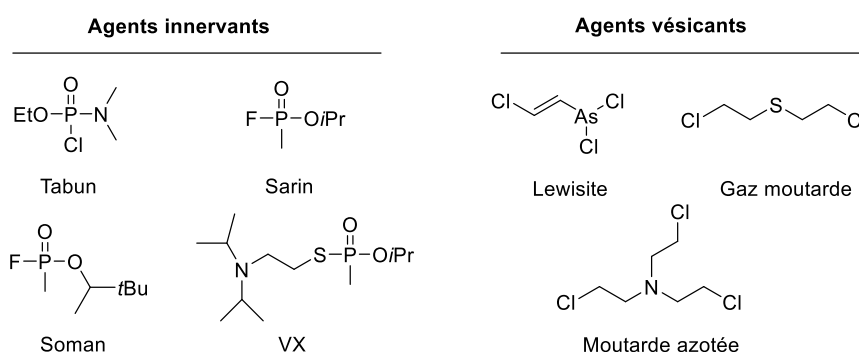


Figure 1. Structure des différents composés innervants/vésicants utilisés comme armes de guerre chimique.

Malgré la signature d'une convention internationale, les stocks d'armes chimiques restent une préoccupation<sup>4</sup> comme en témoigne leur utilisation dans le récent conflit Syrien. Le développement de nouvelles techniques pour la neutralisation fiable et écoresponsable d'agents chimiques est souhaitable.

### 1.2- Gaz moutarde

En 1886, le chimiste allemand Viktor Meyer publie un article décrivant la première synthèse du sulfure de bis[2-chloroéthyle] qui a permis par la suite la production du gaz moutarde à grande échelle.<sup>5</sup> Bien qu'il soit dénommé « gaz », ce composé est un liquide incolore à température ambiante dont l'odeur ressemble à celle de la moutarde et de l'ail. Lors de la première guerre mondiale, le gaz moutarde a été utilisé comme une arme chimique sous forme d'aérosol afin de provoquer des brûlures de la peau, des yeux et des poumons. Le gaz moutarde est aussi connu sous le nom « ypérite » qui fait référence à la première utilisation sur le champ de bataille en septembre 1917 dans la ville d'Ypres en Belgique par les troupes allemandes.<sup>6</sup> Après le deuxième conflit mondial, des stocks d'ypérite ont été « neutralisés » par immersion dans la mer Baltique, une solution à haut risque environnemental (Figure 2). Une autre méthode de destruction repose sur la combustion du gaz moutarde à haute température ce qui produit de l'eau, du dioxyde de carbone, et des gaz toxiques comme le dioxyde de soufre et le chlorure d'hydrogène.



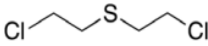
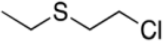
**Figure 2.** A) Affiche de la deuxième guerre mondiale sur le gaz moutarde. B) Destruction des stocks dans la mer Baltique.

Afin de trouver des alternatives à ces procédés, les thématiques de recherche actuelles se concentrent sur des solutions durables qui permettent de transformer le gaz moutarde en un composé non toxique par catalyse.

Du fait de sa forte toxicité et des restrictions liées aux conventions internationales, la plupart des études de la littérature utilise un simulant de gaz moutarde comme composé modèle. Le chloroéthyléthylsulfure (CEES) est le simulant le plus fréquent. Il possède des propriétés réactionnelles apparentées et une structure qui correspond à une « demi-molécule » de gaz moutarde.<sup>4</sup> Le CEES est beaucoup moins toxique que le gaz moutarde quel que soit le mode d'exposition (Tableau 1). L'utilisation de CEES comme simulant est acceptable dans de nombreuses expériences notamment celles qui visent à étudier la réactivité chimique, mais

peut ne pas être appropriée dans le cas de la recherche d'un antidote du fait de la différence de toxicité avec le gaz moutarde.

**Tableau 1.** Comparaison entre la plus faible dose létale entre le gaz moutarde et le simulant CEES par différentes voies (étude sur souris).

	<b>Gaz moutarde</b>	<b>Simulant CEES</b>
Structure		
Dose létale transcutanée (mg/kg)	9,7	1425
Dose létale sous-cutané (mg/kg)	13,5	100
Dose létale orale (mg/kg)	19,3	566
Dose létale intrapéritonéale (mg/kg)	4,8	17,7

### 1.3- Méthodes de neutralisation du gaz moutarde

Il faut faire la distinction entre méthodes de dégradation et méthodes de neutralisation du gaz moutarde. En effet, les méthodes de dégradation opèrent souvent en une seule étape mais dans des conditions extrêmes nécessitant des équipements et installations spécifiques. Par exemple, la pyrolyse du gaz moutarde, essentiellement en éthylène et chlorure de vinyle, se fait en présence d'azote et d'air à haute température (entre 300 et 500 °C).<sup>7</sup> Par contre, les méthodes de neutralisation se basent sur la transformation chimique du gaz moutarde en composés non-toxiques.

#### 1.3.1- Hydrolyse

La molécule du gaz moutarde, nommée à la suite [HD], est formée de trois parties essentielles : un centre nucléophile (atome de soufre) et deux chaînes latérales « électrophiles », portant chacune un atome de chlore nucléophile.<sup>6</sup> Cette structure particulière permet à l'atome de soufre central de réagir par substitution nucléophile du chlore pour former un intermédiaire instable épisulfonium [epi-HD]. Ainsi, le mécanisme de l'hydrolyse du gaz moutarde se fait en deux étapes avec une formation limitante d'intermédiaires [épi-HD], suivie d'une réaction rapide avec de l'eau pour former du 2-([2-chloroéthyl]thio)éthanol [CH] et du HCl (Figure 3). [CH] peut subir une hydrolyse selon le même mécanisme et conduire au thiodiglycol [TG]. Toutefois, une réaction secondaire, favorisée à haute concentration, a lieu. En effet, le thiodiglycol agit comme un nucléophile et entre en compétition avec l'eau pour la substitution nucléophile des intermédiaires [epi-HD] et [epi-CH], conduisant à des oligomères et qui finissent par s'agréger. Ces agrégats formés peuvent contenir certaines fonctions non hydrolysées et donc rester vésicants. Afin d'augmenter le rendement de l'hydrolyse du gaz moutarde en [TG] et réduire l'oligomérisation, il est possible de faire une solution concentrée de [HD] dans un solvant organique approprié puis de diluer l'ensemble dans l'eau à des concentrations de l'ordre du millimolaire. Cette méthodologie reste incompatible avec une neutralisation à grande échelle car elle génère de grandes quantités d'eaux usées et de solvants à traiter. Cette voie est donc rarement utilisée pour la neutralisation du gaz moutarde.

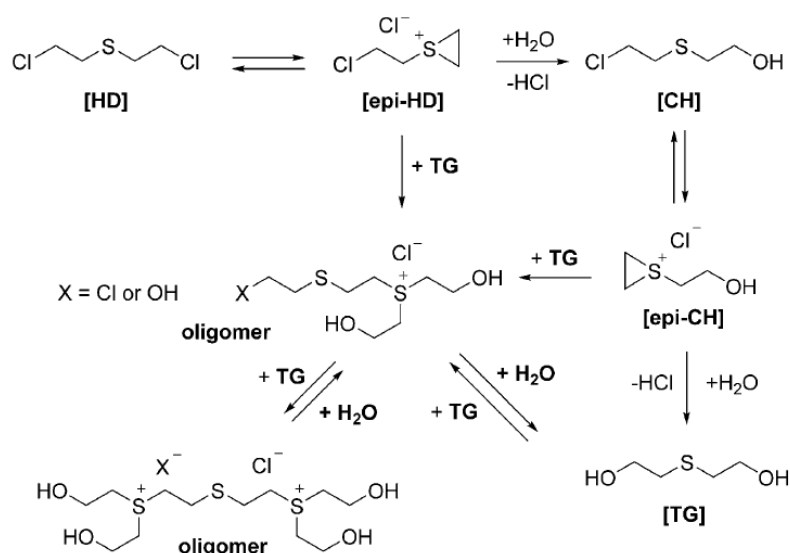


Figure 3. Hydrolyse du gaz moutarde.

### 1.3.2- Déshydrohalogénéation

La déshydrohalogénéation du gaz moutarde se fait par  $\beta$ -élimination de l'atome de chlore en présence d'une base forte en produisant du [2-chloroéthyl]vinylsulfure (CEVS), qui peut aussi se transformer en divinylsulfure (DVS) par une deuxième élimination du HCl (Figure 4).<sup>6</sup>

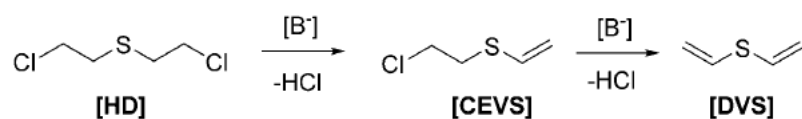


Figure 4. Déshydrohalogénéation du gaz moutarde.

Ce processus a permis le développement des solutions de décontamination du gaz moutarde utilisables directement sur les champs de bataille après la seconde guerre mondiale. Par exemple, le DS2 est un mélange de diéthylènetriamine, 2-méthoxyéthanol et l'hydroxyde de sodium capable de transformer le gaz moutarde en [DVS]. Cependant, ces solutions restent corrosives pour la peau.

### 1.3.3- Oxydation

L'oxydation sélective du gaz moutarde en sulfoxyde [HDO] est un processus de neutralisation prometteur, surtout en présence du dioxygène comme source d'oxydant. En effet, le sulfoxyde obtenu est stable chimiquement et non vésicant. Toutefois, son oxydation doit être contrôlée car le produit de sur-oxydation (sulfone [HDO<sub>2</sub>]), peut se transformer rapidement en une vinylsulfone par élimination de HCl. Les vinylsulfones sont toxiques et vésicantes au même titre que le gaz moutarde (Figure 5).<sup>4,6,8</sup> L'enjeu consiste donc à développer des procédés sélectifs qui permettent de s'arrêter au stade du sulfoxyde sans aller vers la sulfone, elle-même toxique.



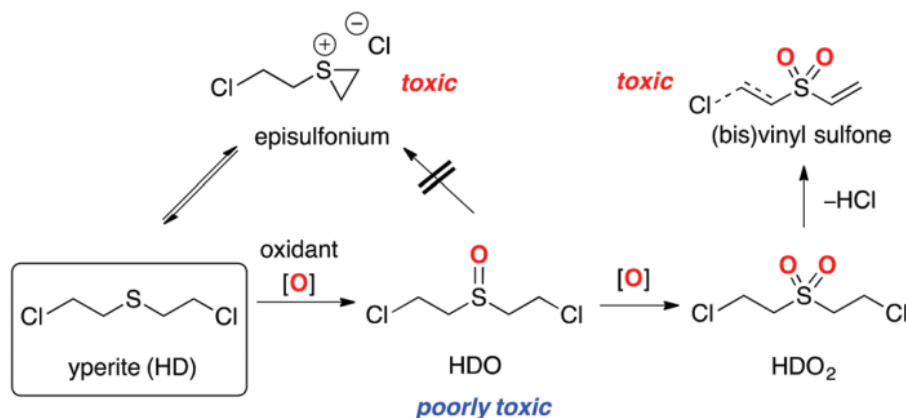


Figure 5. Oxidation du gaz moutarde.

De nombreux systèmes catalytiques ont été développés sur cette thématique en étudiant le simulant CEES (Tableau 3). Landry *et al.* ont utilisé du vanadium supporté sur de la silice comme catalyseur pour l'oxydation du CEES en présence du propanal et d'air, l'agent oxydant étant un peracide ( $\text{EtCO}_3\text{H}$ ) généré *in situ*.<sup>9</sup> Cependant, la sélectivité de la méthode est mauvaise avec 30 % de sulfone [ $\text{CEESO}_2$ ] produite. Des rendements et sélectivités similaires ont été reportés avec du niobium supporté sur une argile (sépiolite) avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  en tant qu'oxydant.<sup>10</sup>

D'autre part, des catalyseurs à base de polyoxométallate (POM), qui sont des clusters anioniques à base de complexes oxo de métaux de transition comme le polyoxomolybdate ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ), le polyoxotungstate ( $\text{W}^{\text{VI}}$ ) et le polyoxovanadate ( $\text{V}^{\text{VI}}$ ), ont montré leur efficacité pour l'oxydation du CEES. Par exemple, Hou *et al.* ont réussi l'oxydation rapide (5 min pour 0,25 mmol de CEES) et sélective de CEES grâce à des POM à base d'arsénomolybdates en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figure 6).<sup>11</sup> De même, Li *et al.* ont développé des polyoxoniobates amphiphiles capables d'oxyder le CEES en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (solution aqueuse à 3 %) en 20 min (pour 0,5 mmol de CEES) et avec une sélectivité de 98 % pour le sulfoxyde [ $\text{CEESO}$ ].<sup>12</sup>

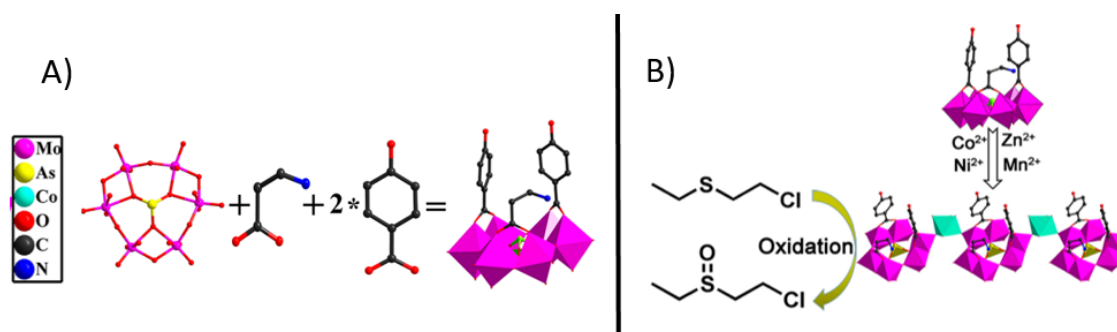
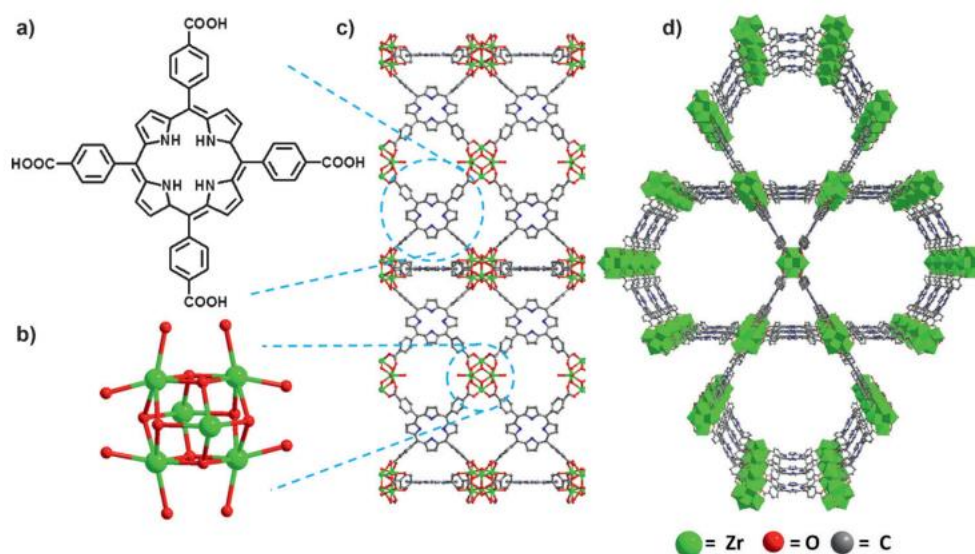


Figure 6. Synthèse de POM modifiés par des ligands d'acides carboxyliques mixtes et B) leur utilisation pour l'oxydation du CEES (de l'article de Hou *et al.*).

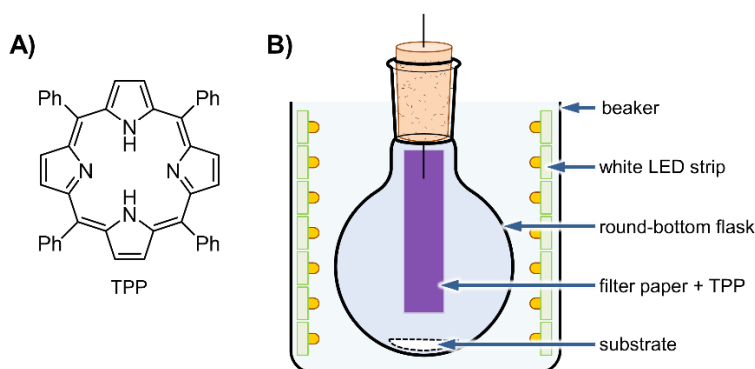
L'oxydation du gaz moutarde peut se faire aussi par photocatalyse. En effet, de bons rendements et sélectivités ont été obtenus avec des photocatalyseurs à base de réseaux métallo-organiques (MOF), qui sont constitués d'ions métalliques liés à des ligands organiques. Liu *et al.* ont reporté une photooxydation totale du CEES en CEESO en 20 min avec des photocatalyseurs MOF à base de porphyrine (PCN-222/MOF-545) avec le dioxygène en tant

qu'oxydant et une irradiation dans le bleu (LED) (Figure 7).<sup>13</sup> De même, Wang *et al.* ont décrit un MOF fonctionnalisé par le triazolobenzothiadiazole (TBTD/UiO-68) pour l'oxydation complète et sélective en 10 min par de la lumière bleue sous air.<sup>14</sup>



**Figure 7.** Exemple du système photocatalytique (PCN-222/MOF-545) développé par Liu *et al.* a) Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrine comme ligand. B)  $[Zr_6(\mu_3-O)_8(O)_8]^{-8}$  comme nœud. C) MOF vue en 2D. d) MOF vue en 3D.

Dans notre équipe, Oheix *et al.* ont utilisé un photocatalyseur organique, la *meso*-tétraphénylporphyrine (TPP) qui a été imprégnée sur un papier filtre. Le catalyseur supporté a ensuite été suspendu dans un ballon réactionnel au fond duquel a été déposées du CEES. Le ballon est placé sous atmosphère d'air, fermé par un bouchon et le montage expérimental exposé à une source de lumière blanche (LED) (Figure 8A).<sup>15</sup> Une conversion totale du CEES en CEESO (en phase vapeur) a été observée en 1 h avec une sélectivité de 92 % en CEESO. Le système photocatalytique peut être réutilisé et reste efficace pour plusieurs cycles supplémentaires. Le même type de transformation a pu être observé en phase liquide par Oheix *et al.* en solubilisant la porphyrine et le CEES dans un mélange chloroforme/méthanol.



**Figure 8.** A) Structure TPP et B) dispositif expérimental pour la photooxydation du CEES en phase vapeur par Oheix *et al.*

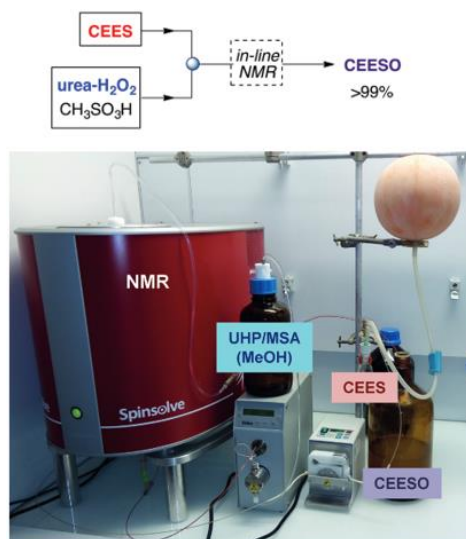
**Tableau 3.** Exemple de catalyseurs utilisés pour l'oxydation du CEES.

Catalyseur	Oxydant	Temps de réaction	Sélectivité CEESO (sous-produit)	Référence
Vanadium supporté sur de la silice	EtCHO /air	45 min	70 % (CEESO <sub>2</sub> )	9
Niobium supporté sur sépiolite	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 % solution aq.)	420 min	66 % (CEESO <sub>2</sub> )	10
POM à base d'arsénomolybdates	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 min	99 %	11
POM à base polyoxoniobates amphiphiles	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3 % solution aq.)	20 min	98 %	12
(PCN-222/MOF-545)	O <sub>2</sub> – lumière bleue (LED)	20 min	99 %	13
(TBTD/UiO-68)	Air – lumière bleue (LED)	10 min	99 %	14
TPP	Air – Lumière blanche (LED)	60 min	92 % (CEESO <sub>2</sub> )	15

#### 1.3.4- Oxydation en flux continu

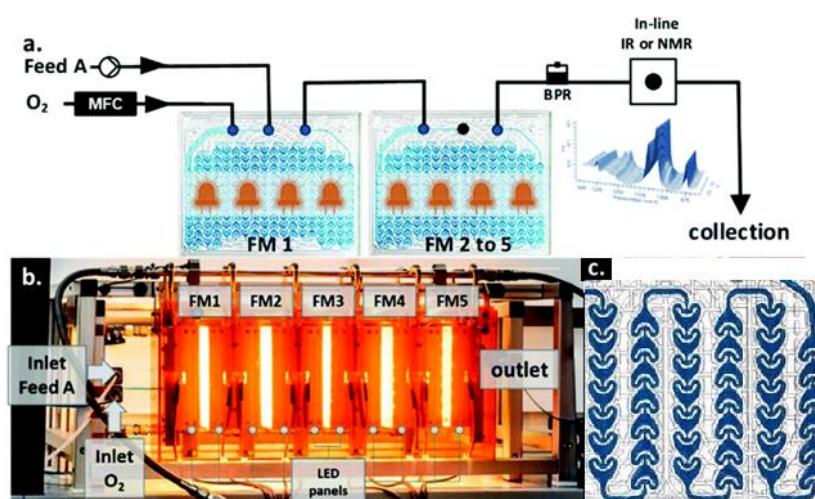
La mise en place d'un dispositif expérimental en mode continu pourrait être bénéfique dans l'amélioration du processus d'oxydation du gaz moutarde, notamment vis-à-vis de réactions qui seraient conduites à grande échelle. Ce mode offre un avantage lié à la sécurité puisque, à un instant « *t* » donné, seule une petite fraction du volume global est mise en réaction, ce qui minimise les risques associés à la toxicité et à l'emballement chimique.

Legros *et al.* ont réalisé l'oxydation du CEES en flux continu grâce à un réacteur tubulaire millimétrique constitué de tubes de diamètre interne 1,6 mm, de longueur 10,7 m, et de volume 21,5 mL. La source oxydante est un mélange d'urée, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'acide méthane sulfonique dans le méthanol.<sup>16</sup> Ce système catalytique a montré une conversion totale et sélective en CEESO avec un temps de résidence de 3,9 min. Le suivi de la réaction d'oxydation a été effectué en utilisant un spectromètre RMN de paillasse qui a été couplé au dispositif, permettant un ajustement des conditions réactionnelles en temps réel (Figure 9). Le contact entre le manipulateur et les produits chimiques est réduit car les réactifs sont pompés automatiquement et mélangés avec une jonction « T » et analysés par RMN.



**Figure 9.** Dispositif expérimental en flux continu de Legros *et al.* comprenant un spectromètre RMN de paillasse directement connecté à la sortie du réacteur (UHP : urée- $H_2O_2$ , MSA : acide méthylsulonique).

Pour la conversion photo-oxydante du CEES, Monbaliu *et al.* ont utilisé un photoréacteur G1 de Corning (Corning® Advanced-Flow™ LF/G1 skid photoreactor) composé de 5 circuits fluidiques (volume interne : 2,6 mL chacun, soit 13 mL pour les 5 circuits) en série liés par des tubulures en PFA.<sup>17</sup> La sortie du réacteur peut être couplée à un spectromètre RMN de paillasse ou à d'autres techniques d'analyse comme la spectroscopie infrarouge. La réaction photocatalytique opère avec du bleu de méthylène comme photo-activateur (0,06 % mole) qui est co-injecté avec CEES et une irradiation à la lumière blanche. Le système est pressurisé au dioxygène (9 bar), et le CEES (1 M dans l'éthanol) converti en CEESO en 4 min avec un rendement de 98 %. Des traces de  $CEESO_2$  ont été détectées dans cette réaction.



**Figure 10.** a) Photooxydation du CEES par Monbaliu *et al.* (BPR = régulateur de pression ; MFC = contrôleur de débit ; FM = circuit fluidique ; Débit A = CEES (1 M dans l'éthanol) avec 0,06 mol% du bleu de méthylène. b) Photographie du réacteur. c) Design du circuit fluidique en verre.

#### 1.4. Objectifs

Le but du travail décrit dans ce chapitre est de développer un microréacteur en flux continu pour la photooxydation d'un simulant du gaz moutarde en utilisant l'oxygène de l'air comme source d'oxydant. La combinaison de la microfluidique et de la photooxydation pourrait aboutir à un système photocatalytique efficace pour la neutralisation oxydante du gaz moutarde. En nous basant sur les travaux antérieurs du laboratoire, des photocatalyseurs à base de porphyrine seront utilisés dans notre système. Ces catalyseurs seront associés à une matrice de nanotubes de carbone ce qui permettra leur intégration dans le dispositif microfluidique.

La suite du chapitre sera donc dédiée à : i) l'assemblage des porphyrines sur les nanotubes de carbone, ii) leur évaluation pour la photooxydation du CEES en réacteur « discontinu », iii) les approches mises en places pour la neutralisation du CEES en flux continu et enfin iv) une discussion comparant les avantages et inconvénients du système sur la neutralisation du simulant.

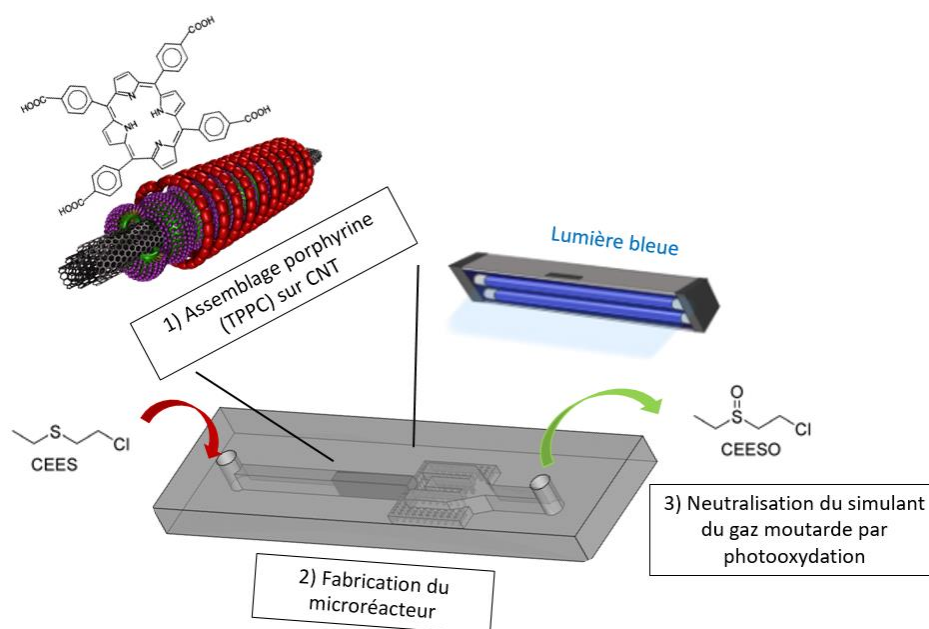


Figure 11. Descriptif de l'approche envisagée.

## 2. Méthodes expérimentales et résultats

### 2.1- Choix des photocatalyseurs

La porphyrine est une molécule à structure cyclique constituée de quatre sous-unités « pyrrole » liées par quatre ponts méthines et qui peut se lier à des métaux (Figure 12). Les porphyrines et leurs dérivés métalliques ont été largement utilisés en tant que marqueurs biologiques et comme principes actifs pour le traitement de nombreuses pathologies.<sup>18,19</sup>

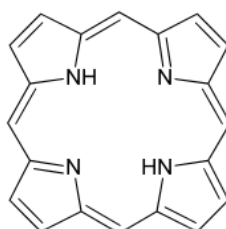


Figure 12. Structure de base d'une porphyrine.

Grâce à leur capacité à produire de l'oxygène singulet sous activation lumineuse, les porphyrines ont été largement utilisées en tant que photocatalyseurs dans des réactions d'oxydation. Par exemple, la *meso*-tetraphénylporphyrine (TPP) permet la photooxydation du simulant CEES en CEESO en phase vapeur mais également en phase liquide. En nous basant sur cette étude issue de notre laboratoire, nous avons choisi d'évaluer les performances photocatalytiques d'un dérivé de TPP lié à des nanotubes de carbone. L'utilisation des CNT comme support permettrait de mettre en place une photocatalyse hétérogène qui serait intégrée à un dispositif microfluidique selon une approche que nous avons précédemment validée pour l'oxydation des silanes (voir chapitre 1).

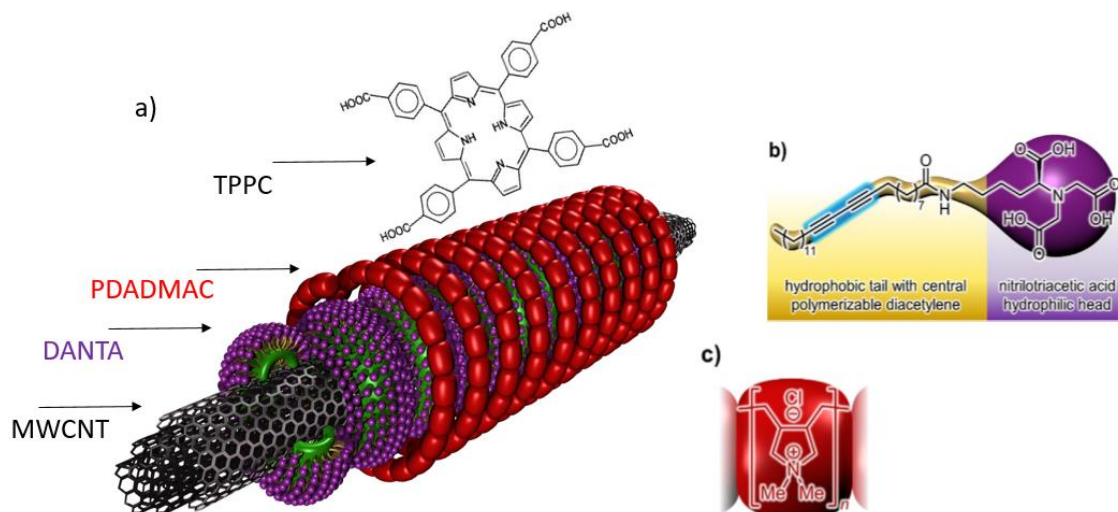
### 2.2- Assemblage des photocatalyseurs porphyrines sur nanotubes de carbone

La porphyrine que nous avons choisi d'utiliser est la *meso*-tetrakis(4-carboxyphényl)porphyrine (TPPC). Ce photocatalyseur possède une structure et des propriétés photo-physiques proches de la *meso*-tetraphénylporphyrine classiquement utilisée dans notre laboratoire pour l'oxydation des simulants de l'ypérite. TPPC incorpore cependant quatre groupements carboxyliques que nous allons exploiter pour l'association du catalyseur avec le nanotube. Pour l'assemblage de ce nouvel hybride, nous avons utilisé la fonctionnalisation des CNT par la stratégie « couche-par-couche » déjà évoquée dans les chapitres précédents (Figure 13). Les nanotubes de carbone sont tout d'abord recouverts par l'amphiphile DANTA qui se structure en anneaux à la surface des nanotubes. Cette première couche est polymérisée par irradiation UV. Un polymère cationique (chlorure de poly(diallyldiméthylammonium), PDADMAC) est ensuite ajouté et constitue la deuxième couche, maintenue par des interactions électrostatiques avec le DANTA. Enfin, la porphyrine TPPC est ajoutée au milieu et se lie au polymère cationique, toujours par des interactions électrostatiques (Figure 13).

L'assemblage en dernière étape de la porphyrine se fait par ajout de 0,5 mL d'une solution aqueuse à 0,12 mM de TPPC. Nous travaillons ici à pH basique afin de déprotoner les fonctions acides carboxyliques de TPPC afin de permettre une association au nanotube « multi-couche »



par des interactions électrostatiques. La suspension est vortexée en présence de 0,5 mg de l'assemblage PDADMAC-DANTA-CNT pendant 30 min. Nous observons que la solution initialement rouge (de par la présence de TPPC), devient presque incolore (après sédimentation des nanotubes). Cette observation nous indique que TPPC s'est lié aux nanotubes de carbone qui sont récupérés par centrifugation à  $3000 \times g$  pendant 5 min. La fraction surnageante est recueillie et dosée par spectrophotométrie UV-visible. Les nanohybrides sont également lavés à l'eau et les eaux de lavage analysées par la même technique. Ces mesures UV-vis ont pour objectif de quantifier la fraction de TPPC liée au nanotube.



**Figure 13.** a) Stratégie d'assemblage de la porphyrine TPPC sur les CNT multi-parois. b) Structure de l'amphiphile DANTA. c) Structure de polymère cationique PDADMAC

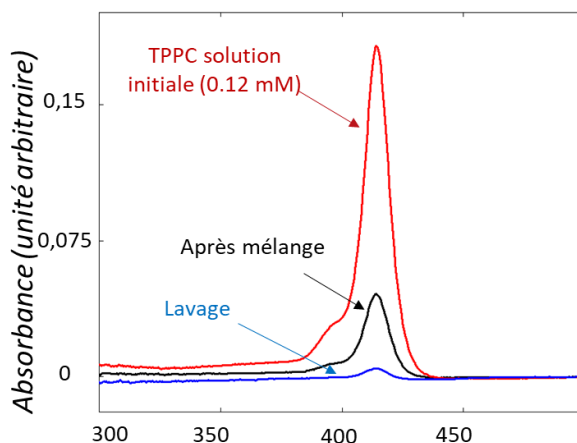
La détermination de la quantité de TPPC assemblé sur PDADMAC-DANTA-CNT par spectrophotométrie UV-vis se base sur la différence de quantité de matière (TPPC) initialement introduite et celle résiduelle en solution et dans les eaux de lavage (Equation 1). Cette différence correspond à la fraction liée au nanotubes de carbone. TPPC présente une bande d'absorption caractéristique à 415 nm (Figure 14)<sup>20</sup> qui permet de quantifier les quantités de TPPC en solution.

$$n_{TPPC \text{ assemblée}} (mol) = [n_{TPPC} (solution \text{ initiale})] - [n_{TPPC} (après \text{ mélange}) + n_{TPPC} (lavage)] \quad (1)$$

$$= C_{TPPC} \times V (solution \text{ initiale}) - [C_{TPPC} \times V (après \text{ mélange}) + C_{TPPC} \times V (lavage)]$$

C : concentration de la solution étudiée en mol/L, V : volume de la solution initiale ou lavée en L.





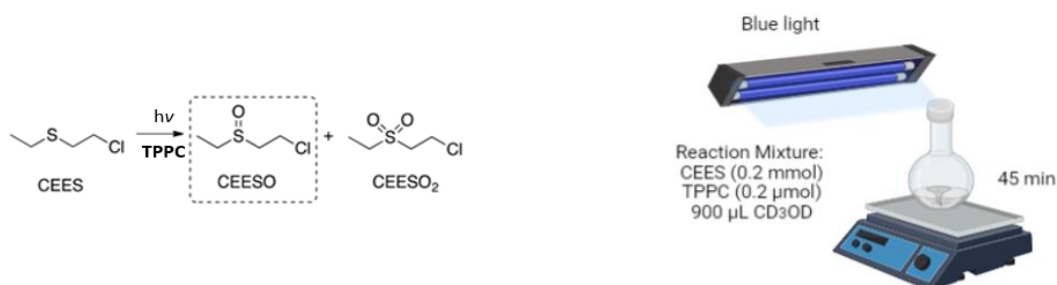
**Figure 14.** Spectrophotométrie UV-vis de la solution initiale TPPC avant et après mélange avec l'assemblage PDADMAC-DANTA-CNT et de la solution de lavage.

Une droite d'étalonnage a été tracée à partir des mesures obtenues avec de solutions de concentrations connues en TPPC. Cette droite nous a permis de caractériser les concentrations des fractions surnageantes et de lavage (*détaillée dans la partie matériels et méthodes*). La quantité de TPPC lié à 0,5 mg de PDADMAC-DANTA-CNT est de 0,0385  $\mu\text{mol}$ . Notons que l'assemblage TPPC-PDADMAC-DANTA-CNT est stable dans l'eau. En effet, des étapes de lavages supplémentaires ne montrent pas de relargage de TPPC de la matrice carbonée.

### 2.3- Photooxydation du simulant du gaz moutarde en réacteur discontinu

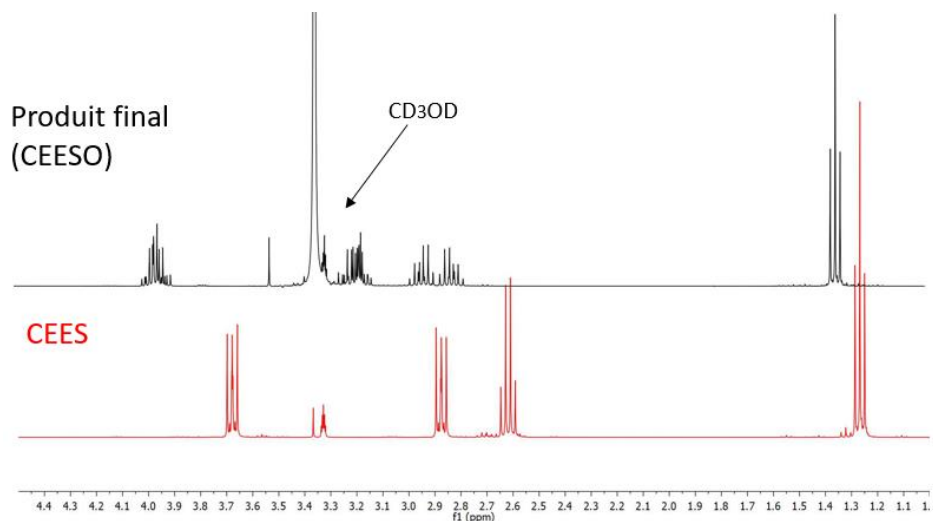
La photooxydation du CEES, choisi comme simulant du gaz moutarde, a tout d'abord été étudiée en phase liquide et en mode discontinu. Le dispositif expérimental (Figure 15) consiste en une lampe LED de 50 W qui éclaire le ballon réactionnel avec de la lumière bleue (380–450 nm).

La première réaction a consisté à valider la performance de TPPC seul dans la photooxydation de CEES. CEES (200  $\mu\text{mol}$ ) est mis en solution dans le méthanol deutéré (900  $\mu\text{L}$ ) avant ajout de TPPC (100  $\mu\text{L}$  d'une solution à 2 mM dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 0,2  $\mu\text{mol}$ -0,1 mol%). Le mélange est agité sous air et irradié à la lumière bleue pendant 45 min. L'utilisation de méthanol deutéré dans ces expériences permet d'analyser directement le mélange réactionnel brut par RMN, sans avoir besoin d'isoler les produits.



**Figure 15.** Dispositif expérimental discontinu pour la photooxydation du CEES.

L'analyse par RMN du proton nous indique que nous avons une conversion totale après 45 min de réaction du CEES avec une sélectivité CEESO/CEESO<sub>2</sub> > 99 % (Figure 16). Des contrôles conduits avec le catalyseur en absence de lumière ou sans catalyseur mais sous irradiation lumineuse ne permettent aucune conversion oxydante du CEES.



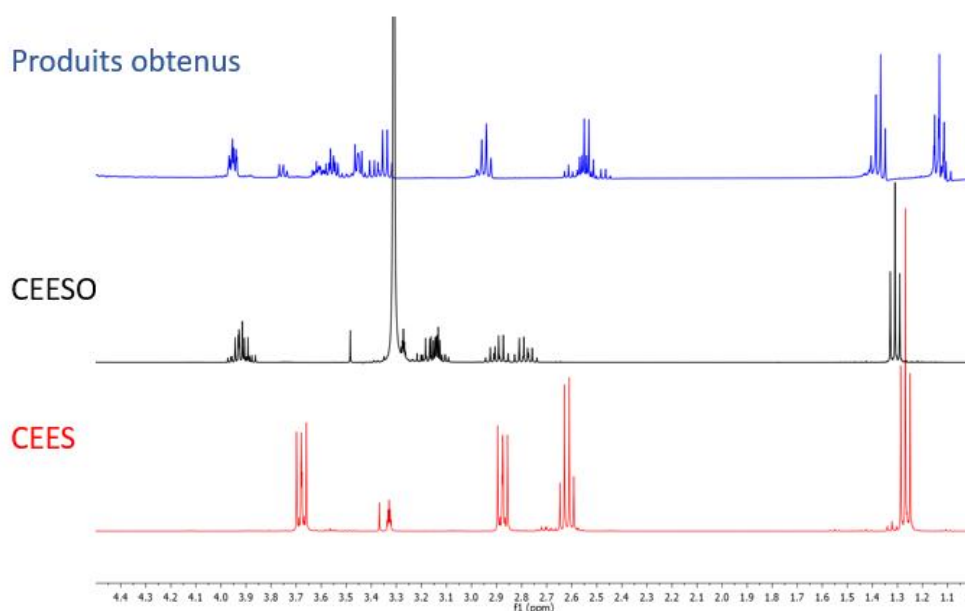
**Figure 16.** RMN-<sup>1</sup>H du CEES (rouge) et produit obtenu (noir) par photocatalyse avec TPPC.

Les performances de TPPC seul ayant été validées, l'assemblage TPPC-PDADMAC-DANTA-CNT a ensuite été testé pour la même transformation en mode « discontinu ». L'assemblage préparé ci-dessus est centrifugé et le culot est repris dans 100  $\mu$ L de méthanol deutéré avant d'être additionné à la solution de CEES (200  $\mu$ mol) dans 900  $\mu$ L de méthanol deutéré. Il est à noter que la quantité de porphyrine introduite ici (porphyrine sur CNT) est inférieure à celle de notre expérience précédente. En effet, nous travaillons ici avec 0,0385  $\mu$ mol de TPPC qui sont à comparer aux 0,2  $\mu$ mol utilisées dans la réaction « discontinu » en phase homogène (soit 5 fois moins). Nous avons en effet une limitation imposée par la capacité des nanotubes à prendre en charge le TPPC. Le mélange est irradié à la lumière bleue pendant 45 min. Le produit est ensuite séparé du catalyseur hybride par centrifugation 3000  $\times$  *g* pendant 5 min. La fraction surnageante est récupérée et analysé directement par RMN-<sup>1</sup>H qui nous indique que nous avons une conversion totale et sélective en CEESO. Cependant, nous observons également que la solution réactionnelle alcoolique se colore au cours du temps ce qui indique probablement un désassemblage du TPPC du support PDADMAC-DANTA-CNT. Cette dissociation nanotube-catalyseur a été confirmée lorsque nous avons voulu réutiliser le nanohybride pour un deuxième cycle d'oxydation dans lequel il s'est montré quasiment inactif avec une conversion de 11 % seulement après 45 min de réaction.

Ce constat nous indique que le méthanol, bien que solvant de réaction efficace, n'est pas compatible avec le maintien de l'intégrité structurale du catalyseur supramoléculaire. Plusieurs autres solvants, comme l'acétonitrile, le DMF ou le dichlorométhane ont été testés pour la photooxydation mais le bilan reste globalement le même. Ils induisent tous une solubilisation de la porphyrine dans le milieu organique et sa dissociation de la plateforme carbonée. De

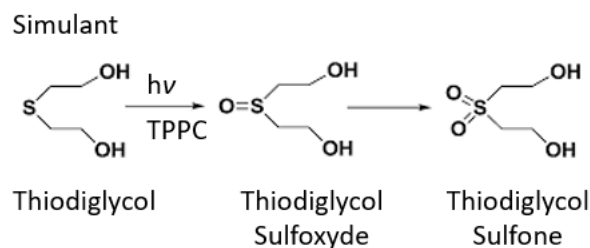
plus, ces solvants sont globalement moins efficaces du point de vue de la réactivité/sélectivité chimique que le méthanol.

Le seul milieu dans lequel l'assemblage TPPC-PDADMAC-DANTA-CNT est stable est donc l'eau. Nous avons tenté une réaction de photooxydation de CEES dans ce milieu mais malheureusement, le CEES est difficilement soluble dans l'eau, ce qui rend la réaction de photooxydation problématique. Nous observons, à l'issue de l'irradiation, la formation d'une multitude de produits, au détriment de la sélectivité (Figure 17). Ces produits sont probablement issus à la fois de réactions d'oxydation (multiples) mais également d'hydrolyse/oligomérisation du CEES.



**Figure 17.** Spectres RMN-<sup>1</sup>H du CEES (produit de départ) dans CD<sub>3</sub>OD, CEESO (produit attendu) dans CD<sub>3</sub>OD et du brut réactionnel dans D<sub>2</sub>O.

Nous avons ici une contrainte qui est d'utiliser l'eau comme milieu réactionnel car elle permet de préserver l'assemblage de TPPC sur le nanotube. Cependant CEES n'est pas soluble dans l'eau et conduit à la formation de nombreux produits de dégradation. Ce constat nous a conduit à explorer la réactivité d'un autre substrat dans les conditions réactionnelles décrites ci-dessus, le thiodiglycol. Ce composé, même s'il n'est pas considéré à proprement parler comme un simulant de l'ypérite, présente une structure chimique apparentée. Il offre en outre l'avantage d'être parfaitement soluble dans l'eau. Pour évaluer la photooxydation du thiodiglycol (Figure 18), 200 μmol du composé est mis en solution dans de l'eau deutérée (900 μL) avant ajout de TPPC (100 μL d'une solution à 2 mM dans D<sub>2</sub>O, 0,2 μmol-0.1 mol%). Le mélange est agité sous air et irradié à la lumière bleue pendant 45 min. Dans ces conditions, seule une faible conversion en thiodiglycol sulfoxyde (11 %) a été détectée par RMN-<sup>1</sup>H. L'utilisation de TPPC-CNT, en lieu et place de TPPC, selon le même protocole fournit le sulfoxyde attendu avec seulement 5 % de rendement.



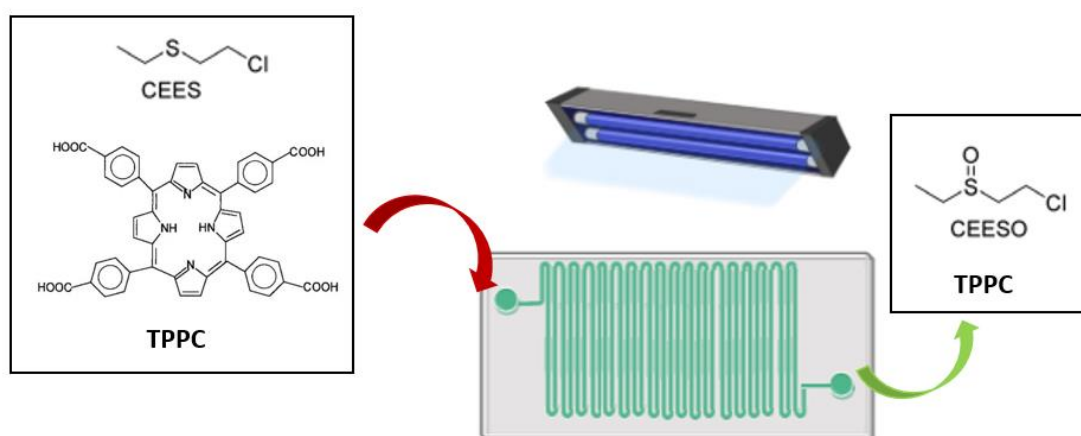
**Figure 18.** Photooxydation du simulant thiodiglycol.

Face aux problèmes rencontrés dans la mise en place d'un processus photocatalytique hétérogène à base de TPPC et de nanotubes de carbone, nous avons décidé de ne pas explorer plus avant cette approche, notamment en ce qui concerne l'inclusion du catalyseur hybride dans un dispositif microfluidique. Nous avons néanmoins envisagé la possibilité de réaliser la neutralisation photo-oxydante de CEES par TPPC dans un dispositif microfluidique mais en phase homogène.

#### 2.4- Choix du photo-microréacteur pour la photooxydation

La stratégie microfluidique retenue est de co-injecter le réactif et le photocatalyseur dans les canaux du photo-microréacteur où ils seront exposés à la lumière bleue.

Nous avons ainsi revu le format de la puce microfluidique qui sera ici composée d'une entrée et d'une sortie qui sont séparées par un canal dans lequel les réactifs et les photocatalyseurs circulent. Le canal est en forme de serpentin, ce qui permet une augmentation du temps de résidence et de la durée d'exposition lumineuse lors du trajet des effluents dans la puce, par rapport à un canal linéaire. La hauteur du canal est de 50  $\mu\text{m}$ , sa largeur est de 150  $\mu\text{m}$  et la longueur totale est de 240 mm. La structure en serpentin est constituée de 16 sections de 15 mm chacune et le volume interne total est de 1,8  $\mu\text{L}$ . Le photo-microréacteur est constitué d'une matrice du polymère PDMS, qui transmet la lumière bleue et qui est compatible avec le solvant à utiliser (méthanol).



**Figure 19.** Stratégie pour la photooxydation catalytique du CEES par TPPC en flux continu.

### 2.5- Fabrication du photo-microréacteur

La fabrication de la puce microfluidique repose sur les procédés de « soft-lithography » déjà utilisés dans les chapitres précédents (Figure 20). Brièvement, le trajet du canal est dessiné sur un logiciel CAO et transféré sur un masque optique. Une résine photosensible négative (SU8) est étalée sur un support en silicium avec une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$  (Figure 20, étape 1). Elle est ensuite mise au contact avec le masque et exposée à des rayonnements ultraviolets, entraînant une polymérisation des zones exposées (2). Le moule est développé dans du glycol. Comme c'est une résine négative, les parties polymérisées résistent au glycol alors que les parties non-irradiées sont solubles dans ce solvant (3). Ainsi, un moule contenant une réplique du design souhaité en résine est obtenu (4). Du PDMS est versé dans le moule, mélangé à un agent réticulant et chauffé à 60 °C pendant 5 h. Une réplique du design est obtenue en décollant le PDMS durci du moule (5-6). L'entrée et la sortie de la puce sont ensuite percées (7). Afin de sceller les canaux créés, un traitement par plasma est effectué sur la réplique et le support en verre, ce qui entraîne l'oxydation de la surface du PDMS et son collage sur le support (8).

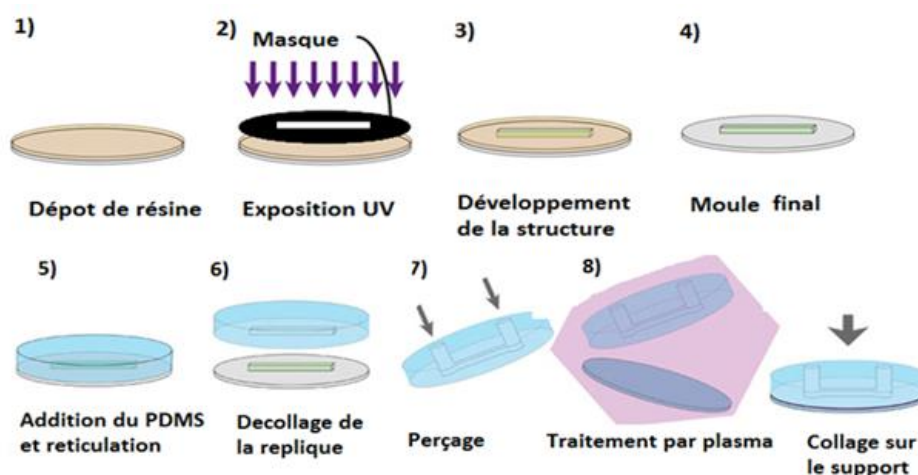
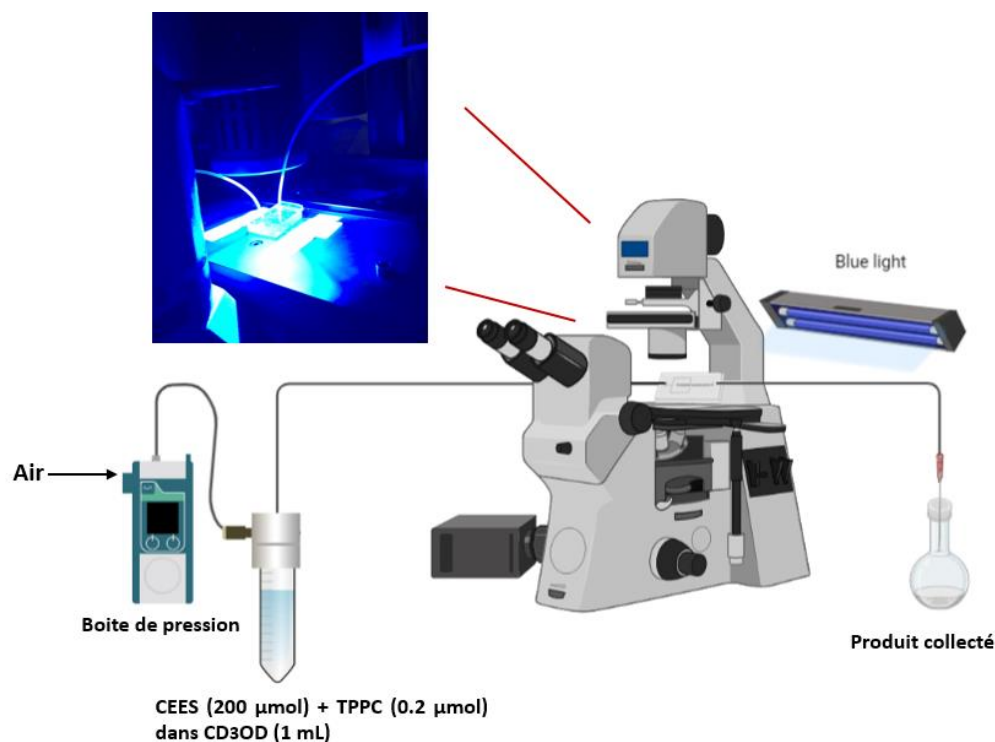


Figure 20. Fabrication d'une puce microfluidique en PDMS par lithographie molle.

### 2.6- Photooxydation du simulant du gaz moutarde en flux continu

Le dispositif expérimental est composé du photo-microréacteur qui est connecté à des tubes en PTFE (Figure 21). Ces tubes sont reliés, pour la partie amont du dispositif, à un réservoir microfluidique associé à une boîte de pression et, pour la partie aval, à un ballon pour la collecte des produits. La puce peut être observée par microscopie optique pour faciliter la mise en place des connectiques. Une lampe LED (Kessil PR160L – 50 W) est positionnée au-dessus de la puce de manière à pouvoir irradier le mélange circulant. La solution à traiter par photocatalyse a été préparée par mélange du CEES (200  $\mu\text{mol}$ ) avec le TPPC (0.2  $\mu\text{mol}$  – 0,1 mol%) dans 1 mL de  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Ce mélange est placé dans le réservoir microfluidique qui est pressurisé avec de l'air. L'air joue ici un double rôle, celui de gaz « pousseur » pour l'écoulement de la phase liquide, mais également celui de source d'oxygène pour la réaction de photo-oxydation proprement dite. Avec une pression de 100 mbar, l'effluent dans le réservoir passe à travers les

tubes en PTFE vers la puce avec un débit de 2  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Le mélange circule dans la puce et est exposé à la lumière de la lampe qui est fixée à 5 cm au-dessus du dispositif. Le débit de 2  $\mu\text{L}/\text{min}$  implique un temps de résidence des réactifs dans la puce de 55 s. Le produit obtenu est collecté en solution dans le ballon et analysé directement par RMN  $^1\text{H}$ .



**Figure 21.** Dispositif expérimental en flux continu pour la photooxydation du CEES, avec une photographie de la puce exposée à la lumière bleue.

Dans ces conditions réactionnelles, nous observons la formation du produit attendu (CEESO) avec un rendement de 36 % mais également une faible proportion de produit de sur-oxydation (4 % de  $\text{CEESO}_2$ ). Ce bilan n'est globalement pas très satisfaisant car la conversion de CEES en produit oxydé est faible. Nous avons ainsi envisagé d'autres options pour améliorer la conversion oxydante.

La première optimisation a consisté à augmenter la concentration en TPPC de la solution circulante dans la puce, tout en gardant le même débit (2  $\mu\text{L}/\text{min}$ ) et le même temps de résidence (55 s). Ainsi, la quantité de la TPPC a été doublée dans la solution initiale, soit 0,4  $\mu\text{mol}$  de TPPC au total (0,2 mol%). Nous observons, dans ces conditions, une amélioration dans la conversion de CEES en CEESO qui est ici obtenu avec 57 % de rendement, en mélange avec environ 1 % de  $\text{CEESO}_2$ .

Une deuxième optimisation, nous a conduit à conserver cette charge catalytique qui représente 0,2 mol%, et à augmenter le temps de résidence de la solution dans la puce. Afin d'éviter de diminuer le débit des effluents, ce qui aurait eu pour effet d'augmenter la durée nécessaire pour collecter le produit, deux puces ont été connectées en série. Ce mode permet de doubler le temps de résidence des réactifs (soit 1 min 50 s au total) sans modifier au débit (2  $\mu\text{L}/\text{min}$ ). Cette construction en série nous a permis d'améliorer la conversion en CEESO qui a été obtenu

avec 91 % de rendement (Figure 22). Ce résultat est proche du résultat obtenu dans les conditions optimisées du mode discontinu. Il est à noter que nous observons également la formation de 2 % de CEESO<sub>2</sub>.

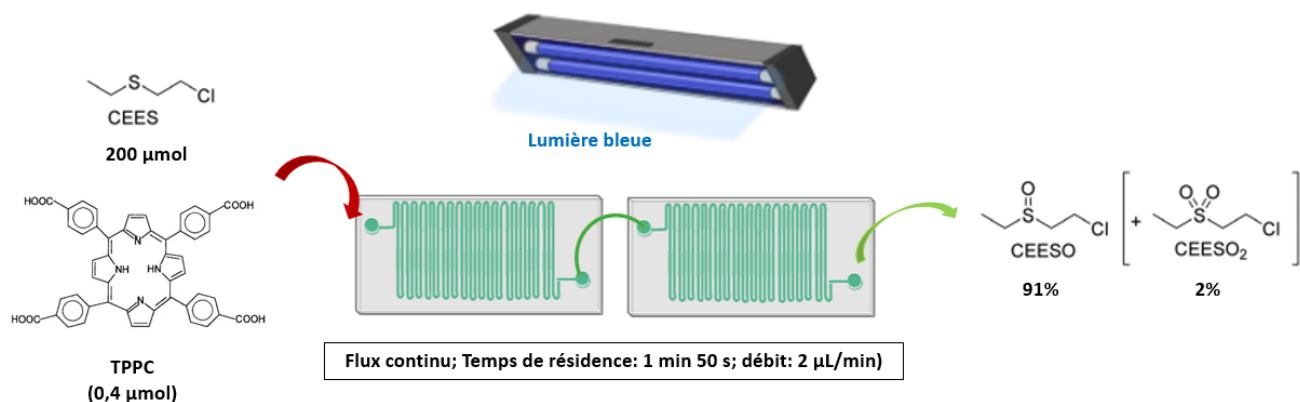


Figure 22. Photooxydation du simulant CEES en flux continu.

### 3. Discussion

Dans cette partie, la photooxydation du simulant du gaz moutarde a été évaluée en mode discontinu dans un réacteur classique et en mode continu dans une puce microfluidique. Un assemblage de TPPC (une porphyrine photo-active dans l'oxydation de CEES) a été réalisé à la surface des nanotubes de carbone. TPPC-CNT a tout d'abord été étudié dans la photooxydation en batch de CEES. Si les rendements de conversion oxydante et la sélectivité sont bons, un désassemblage de TPPC de la surface du nanotube a été observé. En effet, la porphyrine se solubilise dans le méthanol utilisé comme solvant de la réaction ce qui le rend incompatible avec notre système. Le seul solvant qui permet de maintenir l'intégrité de l'assemblage TPPC-CNT est l'eau. Malheureusement, nous ne sommes pas arrivés à transposer la photo-oxydation dans l'eau du fait de problèmes liés à la non-solubilité/dégradation des substrats (pour CEES) ou la quasi-absence de réactivité chimique (pour le thiodiglycol).

Nous avons ainsi envisagé une chimie fluide en mode homogène en développant un photomicroréacteur pour la photooxydation de CEES co-injecté avec le catalyseur TPPC. Le photomicroréacteur est formé d'un simple canal en serpentin qui permet la circulation des réactifs en phase homogène et leur irradiation continue sous lumière bleue. Une optimisation du système (parallélisation de la puce) a permis l'obtention d'une conversion de 91 % en CEESO après 1 min 50 s de temps de résidence.

Dans les transformations ci-dessus, deux voies de photo-oxydation peuvent être potentiellement opérationnelles (Figure 23), c'est-à-dire un transfert d'énergie (Figure 23-a) impliquant l'oxygène singulet ou un transfert d'électrons (Figure 23-b) impliquant l'oxygène triplet. Cependant, dans le cas des porphyrines, l'oxydation de l'atome de soufre semble être principalement médiée par un mécanisme de transfert d'énergie et un quenching chimique de l'oxygène singulet par le soufre (voie a).<sup>21</sup> Cette voie conduit à un intermédiaire persulfoxyde





Dans cette perspective, ces stratégies pourraient être élargies à la neutralisation d'autres agents vésicants ou innervants sur site avec un dispositif transportable et automatisé.

## 5. Bibliographie

- (1) Singh, B.; Prasad, G. K.; Pandey, K. S.; Danikhel, R. K.; Vijayaraghavan, R. Decontamination of Chemical Warfare Agents. *DEF SCI J* **2010**, *60* (4), 15.
- (2) Wiener, S. W.; Hoffman, R. S. Nerve Agents: A Comprehensive Review. *J Intensive Care Med* **2004**, *19* (1), 22–37. <https://doi.org/10.1177/0885066603258659>.
- (3) Muir, B.; Quick, S.; Slater, B. J.; Cooper, D. B.; Moran, M. C.; Timperley, C. M.; Carrick, W. A.; Burnell, C. K. Analysis of Chemical Warfare Agents. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1068* (2), 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.01.094>.
- (4) Picard, B.; Chataigner, I.; Maddaluno, J.; Legros, J. Introduction to Chemical Warfare Agents, Relevant Simulants and Modern Neutralisation Methods. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17* (27), 6528–6537. <https://doi.org/10.1039/C9OB00802K>.
- (5) Derby, G. S. Ocular Manifestations Following ExpoSure To Various Types Of Poisonous Gases. 21.
- (6) Oheix, E.; Gravel, E.; Doris, E. Catalytic Processes for the Neutralization of Sulfur Mustard. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (1), 54–68. <https://doi.org/10.1002/chem.202003665>.
- (7) Nawala, J.; Jóźwik, P.; Popiel, S. Thermal and Catalytic Methods Used for Destruction of Chemical Warfare Agents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *16* (7), 3899–3912. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02370-y>.
- (8) Smith, B. M. Catalytic Methods for the Destruction of Chemical Warfare Agents under Ambient Conditions. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (3), 470–478. <https://doi.org/10.1039/B705025A>.
- (9) Livingston, S. R.; Landry, C. C. Oxidation of a Mustard Gas Analogue Using an Aldehyde/O<sub>2</sub> System Catalyzed by V-Doped Mesoporous Silica. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (40), 13214–13215. <https://doi.org/10.1021/ja8056166>.
- (10) Carniato, F.; Bisio, C.; Psaro, R.; Marchese, L.; Guidotti, M. Niobium(V) Saponite Clay for the Catalytic Oxidative Abatement of Chemical Warfare Agents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (38), 10095–10098. <https://doi.org/10.1002/anie.201405134>.
- (11) Hou, Y.; An, H.; Zhang, Y.; Hu, T.; Yang, W.; Chang, S. Rapid Destruction of Two Types of Chemical Warfare Agent Simulants by Hybrid Polyoxomolybdates Modified by Carboxylic Acid Ligands. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6062–6069. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00972>.
- (12) Li, X.; Dong, J.; Liu, H.; Sun, X.; Chi, Y.; Hu, C. Recoverable Amphiphilic Polyoxoniobates Catalyzing Oxidative and Hydrolytic Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants in Emulsion. *Journal of Hazardous Materials* **2018**, *344*, 994–999. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.061>.
- (13) Liu, Y.; Howarth, A. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Selective Photooxidation of a Mustard-Gas Simulant Catalyzed by a Porphyrinic Metal-Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (31), 9001–9005. <https://doi.org/10.1002/anie.201503741>.
- (14) Zhang, W.-Q.; Cheng, K.; Zhang, H.; Li, Q.-Y.; Ma, Z.; Wang, Z.; Sheng, J.; Li, Y.; Zhao, X.; Wang, X.-J. Highly Efficient and Selective Photooxidation of Sulfur Mustard Simulant by a Triazolobenzothiadiazole-Moiety-Functionalized Metal–Organic Framework in Air. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (8), 4230–4233. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00106>.
- (15) Oheix, E.; Gravel, E.; Doris, E. Vapor Phase Catalytic Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides: Application to the Neutralization of Sulfur Mustard Simulants. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12* (6), 1751–1755. <https://doi.org/10.1039/D1CY02349G>.

- (16) Picard, B.; Gouilleux, B.; Lebleu, T.; Maddaluno, J.; Chataigner, J.; Penhoat, M.; Felpin, F.X.; Giraudeau, P.; Legros, J.; Oxidative Neutralization of Mustard-Gas Simulants in an On-Board Flow Device with In-Line NMR Monitoring. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7568–7572
- (17) Emmanuel, N.; Bianchi, P.; Legros, J.; Monbaliu, J.-C. M. A Safe and Compact Flow Platform for the Neutralization of a Mustard Gas Simulant with Air and Light. *Green Chem.* **2020**, *22* (13), 4105–4115. <https://doi.org/10.1039/D0GC01142H>.
- (18) Bazylińska, U.; Frąckowiak, R.; Brzózka, Z.; Wilk, K. A. The Effect of Anionic Diccephalic Surfactants on Fabrication of Varied-Core Nanocarriers for Sustained Release of Porphyrin Photosensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2017**, *166*, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.11.012>.
- (19) Frühbeißer, S.; Mariani, G.; Gröhn, F. Porphyrin Diacid-Polyelectrolyte Assemblies: Effective Photocatalysts in Solution. *Polymers* **2016**, *8* (5), 180. <https://doi.org/10.3390/polym8050180>.
- (20) Castriciano, M. A.; Romeo, A.; Angelini, N.; Micali, N.; Guccione, S.; Scolaro, L. M. Spectroscopic Investigation and Molecular Modeling on Porphyrin/PAMAM Supramolecular Adduct. *Photochemistry and Photobiology* **2011**, *87* (2), 292–301. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2010.00872.x>.
- (21) Buglak, A. A.; Filatov, M. A.; Hussain, M. A.; Sugimoto, M. Singlet Oxygen Generation by Porphyrins and Metalloporphyrins Revisited: A Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) Study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2020**, *403*, 112833. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112833>.
- (22) Clennan, E. L. Persulfoxide: Key Intermediate in Reactions of Singlet Oxygen with Sulfides. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34* (11), 875–884. <https://doi.org/10.1021/ar0100879>.

Sources des figures :

**Figure 2.** Prise de Walters, D. B.; Ho, P.; Hardesty, J. Safety, Security and Dual-Use Chemicals. *J. Chem. Health Saf.* **2015**, *22* (5), 3–16.

**Figure 3 - 4.** Prise de Oheix, E.; Gravel, E.; Doris, E. Catalytic Processes for the Neutralization of Sulfur Mustard. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (1), 54–68.

**Figure 5.** Prise de Picard, B.; Chataigner, I.; Maddaluno, J.; Legros, J. Introduction to Chemical Warfare Agents, Relevant Simulants and Modern Neutralisation Methods. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17* (27), 6528–6537.

**Figure 6.** Prise de Hou, Y.; An, H.; Zhang, Y.; Hu, T.; Yang, W.; Chang, S. Rapid Destruction of Two Types of Chemical Warfare Agent Simulants by Hybrid Polyoxomolybdates Modified by Carboxylic Acid Ligands. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6062–6069.

**Figure 7.** Prise de Liu, Y.; Howarth, A. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Selective Photooxidation of a Mustard-Gas Simulant Catalyzed by a Porphyrinic Metal-Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (31), 9001–9005.

**Figure 8.** Prise de Oheix, E.; Gravel, E.; Doris, E. Vapor Phase Catalytic Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides: Application to the Neutralization of Sulfur Mustard Simulants. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12* (6), 1751–1755. <https://doi.org/10.1039/D1CY02349G>.

**Figure 9.** Prise de Picard, B.; Gouilleux, B.; Lebleu, T.; Maddaluno, J.; Chataigner, J.; Penhoat, M.; Felpin, F.X.; Giraudeau, P.; Legros, J.; Oxidative Neutralization of Mustard-Gas Simulants in an On-Board Flow Device with In-Line NMR Monitoring. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 7568 – 7572

**Figure 10.** Prise de Emmanuel, N.; Bianchi, P.; Legros, J.; Monbaliu, J.-C. M. A Safe and Compact Flow Platform for the Neutralization of a Mustard Gas Simulant with Air and Light. *Green Chem.* **2020**, 22 (13), 4105–4115.

**Figure 11.** Faite sur FreeCAD.

**Figure 13.** Prise de Farah, J.; Gravel, E.; Doris, E.; Malloggi, F. Direct Integration of Gold-Carbon Nanotube Hybrids in Continuous-Flow Microfluidic Chips: A Versatile Approach for Nanocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, 613, 359–367.

**Figure 15 - 19.** Faite sur un template de Biorender.

**Figure 20.** Prise du site <https://www.elveflow.com/microfluidic-reviews/general-microfluidics/the-polydimethylsiloxane-pdms-and-microfluidics/>

**Figure 23.** Prise de Oheix, E.; Gravel, E.; Doris, E. Vapor Phase Catalytic Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides: Application to the Neutralization of Sulfur Mustard Simulants. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12 (6), 1751–1755.



## **Conclusion générale**

---



Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au développement de nanohybrides intégrés à des puces microfluidiques, utilisées i) comme microréacteurs chimiques, ii) pour la photo-production d'hydrogène et iii) pour la neutralisation catalytique de toxiques.

Dans un premier temps, l'oxydation aérobie des silanes a été étudiée comme réaction modèle afin d'évaluer les avantages et les inconvénients de la microfluidique par rapport à la même réaction conduite en réacteur discontinu. Pour cela, des catalyseurs hybrides composés de nanoparticules d'or assemblées sur des nanotubes de carbone (CNT) ont été produits par une technique « couche par couche ». Les caractéristiques morphologiques du support carboné, font de ce catalyseur un bon candidat pour une intégration dans un microréacteur. Ce dernier a été construit par photolithographie molle. Il est constitué d'un canal d'entrée et de sortie séparés par une zone de restriction capable de bloquer les nanohybrides et de former un poreux catalytique. L'oxydation des silanes a été évaluée en réacteur classique et en microréacteur. L'utilisation du microréacteur présente plusieurs avantages comme le contrôle fin de la réaction et la possibilité de réutiliser le dispositif et son catalyseur, ce qui va dans le sens d'une chimie durable. Ainsi, l'association de nanoparticules et d'un microréacteur aboutit à une plateforme catalytique performante qui permet la nanocatalyse en flux continu. Ce dispositif pourrait être optimisé pour des applications plus avancées, par exemple des cascades réactionnelles avec des microréacteurs connectés, tout en automatisant le système par couplage avec des méthodes d'analyse en ligne.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié la production de l'hydrogène par photocatalyse à partir de l'eau et un agent sacrificiel en photoréacteur discontinu et en microréacteur. La combinaison des nanoparticules de dioxyde de titane avec les nanohybrides AuCNT a montré la meilleure performance photocatalytique. Ce résultat a été rationalisé par la contribution combinée de l'or (création de la barrière Schottky/résonance plasmon) et des nanotubes de carbone (diminution de la recombinaison des électrons et trous photo-générés). En adaptant le dispositif microfluidique de la première partie à la photocatalyse, la production d'hydrogène a été réalisée dans des microréacteurs contenant un poreux photocatalytique ( $\text{TiO}_2$ -CNT ou  $\text{TiO}_2$ -AuCNT) qui ont été exposés à la lumière. Certains avantages du système microfluidique ont été montrés comme la collection continue de l'hydrogène produit qui ne s'accumule pas dans le dispositif et la fixation des photocatalyseurs au niveau de la zone de restriction, ce qui permet un recyclage facile. En perspective, le système photocatalytique développé ouvre la voie vers d'autres transformations telles que la valorisation du dioxyde de carbone.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la neutralisation d'un simulant du gaz moutarde par photooxydation. Bien que nous ayons assemblé la porphyrine sur les nanotubes de carbone, les nanohybrides se désassemblent en présence des solvants organiques, ce qui empêche leur utilisation dans la puce microfluidique. C'est pour cette raison que la photooxydation du simulant de l'ypérite a été effectuée en phase homogène avec la porphyrine seule comme photocatalyseurs en réacteur classique et en flux continu. Un photo-microréacteur en serpentin, qui permet la circulation du simulant et des photocatalyseurs irradiés sous lumière bleue, a été développé. Une conversion et une sélectivité élevées ont été obtenues en utilisant ce dispositif. Les perspectives de cette étude consisteraient à renforcer l'assemblage de la porphyrine sur les nanotubes de carbone afin de pouvoir inclure les structures obtenues comme catalyseurs hétérogènes dans un dispositif de neutralisation photocatalytique.



## **Partie expérimentale**

---

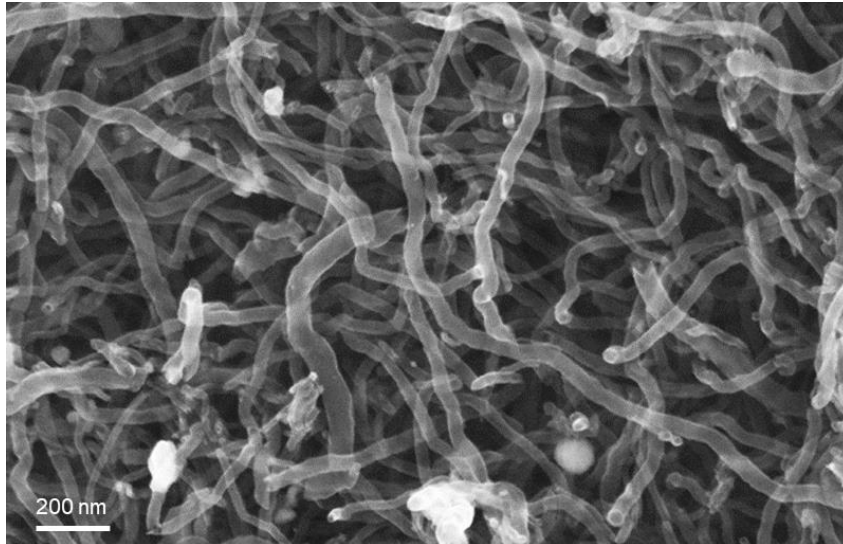
## Plan de la partie expérimentale

A- Matériel .....	142
B- Partie expérimentale - Chapitre 1 .....	143
1. Préparation des nanohybrides AuCNT .....	143
2. Caractérisation des nanohybrides AuCNT.....	144
2.1 Détermination de la concentration des nanohybrides en or.....	144
2.2 Observation des nanohybrides par microscopie électronique en transmission...	145
3. Oxydation des silanes en batch.....	146
4. Simulation numérique des fluides par COMSOL .....	146
5. Fabrication du microréacteur .....	147
5.1 Fabrication du moule.....	147
5.2 Fabrication des puces microfluidiques.....	149
6. Intégration des catalyseurs dans le microréacteur .....	150
7. Oxydation des silanes dans le microréacteur en flux continu .....	150
8. Spectres RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ des silanes et silanols.....	152
C- Partie expérimentale - Chapitre 2 .....	157
1. Matériel spécifique.....	157
2. Production d'hydrogène par photocatalyse en batch.....	158
2.1. Préparation des solution photocatalytiques .....	158
2.2. Irradiation et analyse par chromatographie gazeuse .....	158
2.3. Addition de CNT ou de AuCNT à la solution photocatalytique.....	160
2.4. Nettoyage du photoréacteur .....	161
3. Production d'hydrogène par microréacteur en flux continu.....	161
D- Partie expérimentale - Chapitre 3 .....	163
1- Assemblage de la TPPC sur les nanotubes de carbone fonctionnalisés.....	163
2- Dosage par spectrophotométrie UV-vis de la TPPC.....	163
3- Photooxydation du simulant CEES en batch .....	164
4- Fabrication du photo-microréacteur.....	165
5- Photooxydation du simulant CEES en flux continu.....	166
E- Bibliographie.....	167

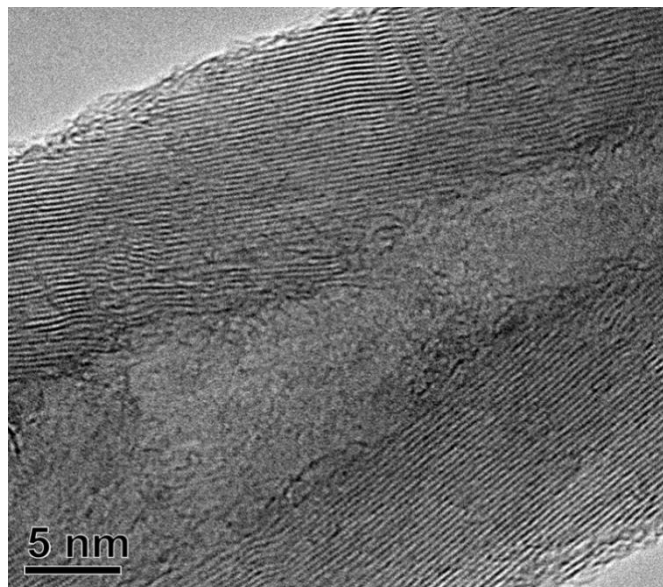
### A- Matériel

Les produits chimiques ont été achetés, sauf indication contraire, auprès de Sigma-Aldrich. Les solvants deutérés ont été commandés auprès d'Eurisotop (Saclay, France).

Les nanotubes de carbone multi-parois (Figures 1-2), utilisés dans les expériences du chapitre 1 et 3, ont été synthétisés à l'Université de Xiamen (Chine) par décomposition catalytique du méthane sur un catalyseur Ni-MgO. Les nanotubes de carbone multi-parois (réf. NC700), utilisé dans les expériences du chapitre 2, ont été achetés chez Nanocyl, Sambreville (Belgique).



**Figure 1.** CNT par microscopie électronique à balayage.



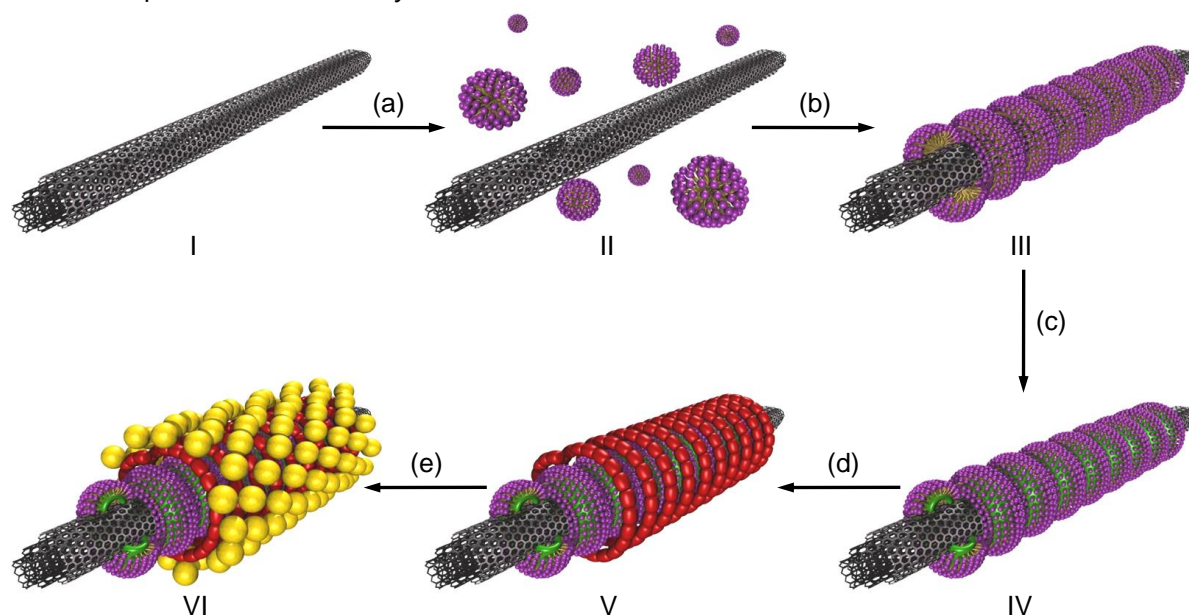
**Figure 2.** CNT par microscopie électronique en transmission.

Le DANTA a été préalablement synthétisé au laboratoire selon la procédure précédemment décrite par John *et al.*<sup>1</sup>

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur des plaques de gel de silice Merck (60 F254). Les spectres RMN ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker AVANCE DPX 400 à 400 MHz ( $^1\text{H}$ ) et 100 MHz ( $^{13}\text{C}$ ).

## B- Partie expérimentale - Chapitre 1

### 1. Préparation des nanohybrides AuCNT



**Figure 3.** Etapes de la synthèse des catalyseurs AuCNT: a) addition du DANTA aux nanotubes de carbone, b) Sonication, c) Polymérisation, d) Addition du polymère cationique, e) addition des nanoparticules d'or.

L'amphiphile DANTA (20 mg) et les nanotubes de carbone (50 mg) sont suspendus dans une solution tampon Tris (2 mL, pH = 8) et l'ensemble est soumis à un traitement par ultrasonication pendant 5 min (impulsions de 300 ms par seconde, 25 W) (Figure 3 – a/b).

Le mélange est transféré dans deux Eppendorfs de 2 mL et centrifugé à  $5\,000 \times g$  pendant 3 min pour éliminer le carbone amorphe qui pourrait être présent avec les nanotubes de carbone. Le surnageant (solution tampon contenant les amphiphiles assemblés sur les nanotubes de carbone) est collecté et placé dans deux Eppendorfs de 2 mL. Une nouvelle centrifugation est réalisée à  $11\,000 \times g$  pendant 45 min pour éliminer cette fois les amphiphiles libres en excès. Les surnageants sont éliminés et les culots, contenant les nanotubes décorés avec DANTA (III), sont récupérés. Les culots sont rassemblés et suspendus dans une solution tampon (1,5 mL) dans un petit cristallisateur avant irradiation sous lumière UV (254 nm, 40 W) pendant 8 h (Figure 3-c) pour conduire à DANTA-CNT (IV).

Après la polymérisation, du chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDADMAC, 700  $\mu\text{L}$ ) est ajouté à l'assemblage DANTA-CNT à l'aide d'une micropipette tout en ajustant le volume de la solution tampon à 1,5 mL (Figure 3-d). Le mélange est ensuite agité pendant 1 h à l'aide d'un agitateur Vortex. La suspension obtenue est répartie dans quatre Eppendorfs de 2 mL et centrifugée à  $11\,000 \times g$  pendant 30 min afin d'éliminer le polymère en excès. Le surnageant est éliminé et le culot repris dans de l'eau distillée avant une nouvelle centrifugation ( $11\,000$

$\times g$ , 30 min). Cette étape est répétée deux autres fois pour conduire à PDADMAC-DANTA-CNT (V).

L'étape suivante consiste à assembler les nanoparticules d'or sur le support PDADMAC-DANTA-CNT (Figure 3-e). Les nanoparticules d'or ont été synthétisées juste avant leur assemblage selon le protocole décrit par Baiker.<sup>2</sup> 1,5 mL d'une solution de NaOH 0,2 M et 1 mL de chlorure de tetrahydroxymethylphosphonium (THPC en solution aqueuse à 0,8 %) sont ajoutés à 42,5 mL d'eau distillée. Après 2 min d'agitation, une solution aqueuse de HAuCl<sub>4</sub> (5 mL, 0,01 M) est additionnée. Le mélange devient marron-orange en quelques secondes, indiquant la formation des nanoparticules d'or.

1 mL de la solution d'or préparée ci-dessus est ajouté à chacun des quatre Eppendorfs contenant les assemblages PDADMAC-DANTA-CNT. Les Eppendorfs sont agités pendant 30 min à l'aide d'un agitateur Vortex. La couleur marron-orange de la solution devient presque incolore indiquant la réalisation effective de l'assemblage des nanoparticules d'or sur les nanotubes de carbone. Une centrifugation (3 000  $\times g$ , 5 min) permet de récupérer Au-PDADMAC-DANTA-CNT (AuCNT) dans le culot qui est repris dans 1 mL de la solution colloïdale d'or. Le procédé est répété encore deux fois jusqu'à ce que la couleur marron-orange du surnageant persiste, indiquant que l'assemblage est saturé en nanoparticules d'or.

Le culot est lavé par des cycles de centrifugation (3000  $\times g$ , 15 min) en présence de 2 mL d'eau distillée. Cette étape est répétée deux fois. Enfin, les culots sont réunis dans un tube Wheaton et repris dans 4 mL l'eau distillée pour conduire à une suspension colloïdale « finale » de AuCNT.

## 2. Caractérisation des nanohybrides AuCNT

### 2.1 Détermination de la concentration des nanohybrides en or

La concentration d'or des nanohybrides AuCNT dans l'eau distillé est mesurée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, 7700 Agilent). La préparation de l'échantillon pour cette analyse consiste à minéraliser 50  $\mu\text{L}$  de la solution colloïdale d'or sur nanotubes dans 1 mL d'eau régale pendant 16 h. Le mélange obtenu est dilué avec 5 mL d'eau distillée. Une dilution supplémentaire par 100 avec du HCl (2% en solution aqueuse) est effectuée. L'analyse se divise en quatre étapes : introduction, ionisation, séparation en masse et détection. L'échantillon est injecté grâce à une pompe péristaltique à 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  dans une chambre de vaporisation et se transforme en aérosol grâce à un nébuliseur. L'aérosol obtenu passe ensuite dans une torche à plasma à très haute température. Une partie de ce plasma est accélérée grâce à la variation de la pression vers des lentilles ioniques, qui séparent les ions des molécules non chargées et les envoient vers le spectromètre de masse. Les ions d'or présents sont ainsi caractérisés et quantifiés selon leur rapport masse/charge ( $m/z = 197$ ), ce qui permet la détermination de la concentration correspondante.

La concentration en or de la suspension des nanohybrides AuCNT dans l'eau distillée mesurée par ICP-MS est de 3,4 mM.



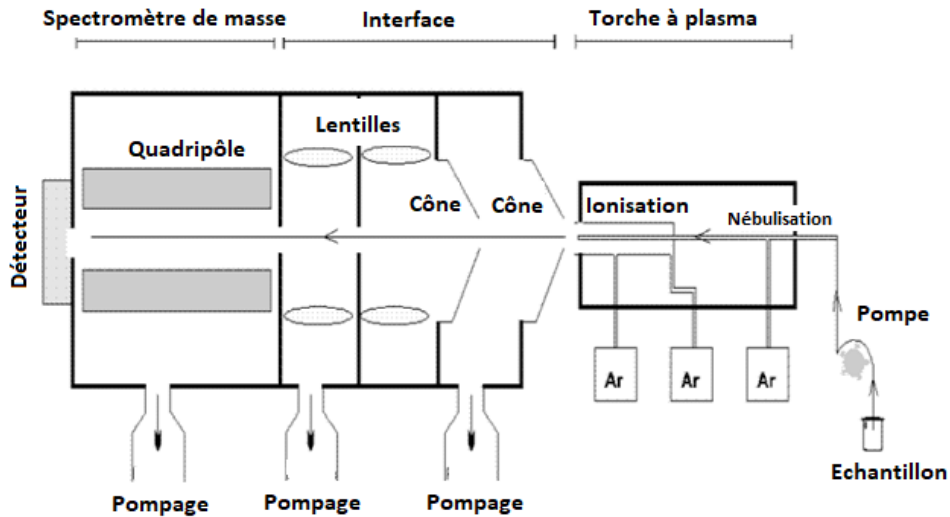


Figure 4. Différents composants de l'ICP-MS.

## 2.2 Observation des nanohybrides par microscopie électronique en transmission

Les observations ont été effectuées sur un microscope Philips CM12 opérant à 80 kV. 10  $\mu$ L de la suspension de AuCNT dans l'eau distillé ont été déposés sur une grille métallique en cuivre. Les grilles sont séchées sur un papier filtre à l'air libre avant d'être observées au microscope. Les tailles des nanoparticules d'or ont été mesurées à l'aide du logiciel ImageJ afin de déterminer le diamètre moyen des nanoparticules d'or (ca. 3 nm).

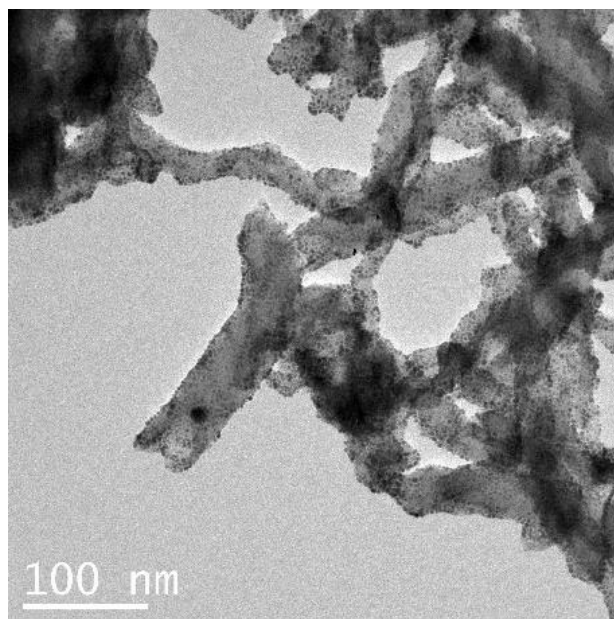
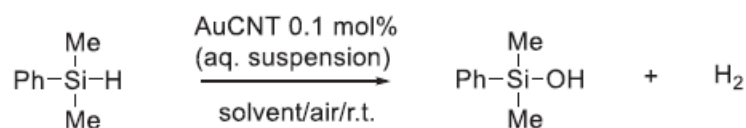


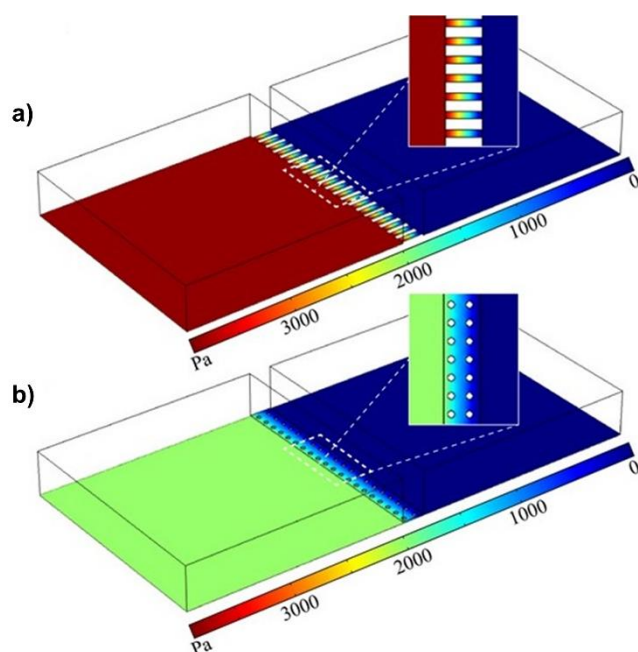
Figure 5. Nanohybrides AuCNT par TEM.

3. Oxydation des silanes en batch

Les catalyseurs AuCNT (60 mL de suspension aqueuse 0,1 mol%) sont ajoutés à une solution du silane (0,2 mmol) dans l'acétonitrile (2 mL). Le mélange réactionnel est agité sous air et à température ambiante jusqu'à la fin de la réaction (contrôle CCM). Les catalyseurs sont ensuite éliminés par filtration et la phase organique est traitée avec de l'acétate d'éthyle et de l'eau. La phase organique est collectée, séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et concentrée sous vide. Si nécessaire, les produits peuvent être purifiés par chromatographie sur gel de silice (cyclohexane/acétate d'éthyle 9:1). Le produit est analysé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

4. Simulation numérique des fluides par COMSOL

Les simulations numériques ont été réalisées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Nous avons utilisé le module CFD (Computational Fluid Dynamic) pour résoudre l'équation de Navier-Stokes en régime laminaire. Pour les conditions aux limites, nous avons fixé l'entrée à un débit constant et l'équilibre de pression à la sortie (pression atmosphérique). Nous avons simulé deux géométries différentes, le réseau de canaux rectilignes et le réseau de plots cylindriques (Figure 6), afin d'évaluer la meilleure géométrie pour minimiser le colmatage du microréacteur.



**Figure 6.** Simulations numériques de différentes géométries de zones de restriction (entrée : gauche, sortie : droite). Répartition du champ de pression pour a) canaux et b) piliers.

## 5. Fabrication du microréacteur

La technique utilisée pour fabriquer les microréacteurs est la lithographie molle (« soft-lithography »). Elle consiste à faire un moule contenant les structures microfluidiques souhaitées et de prendre son empreinte par moulage avec un polymère. Le réplica ainsi obtenu est ensuite percé pour créer les entrées et les sorties. Enfin, un collage par plasma permet de fermer les canaux sur une plaque de verre ou sur une autre couche du polymère. Afin de réduire les impuretés intervenant lors de la fabrication, le travail est réalisé dans une salle blanche.

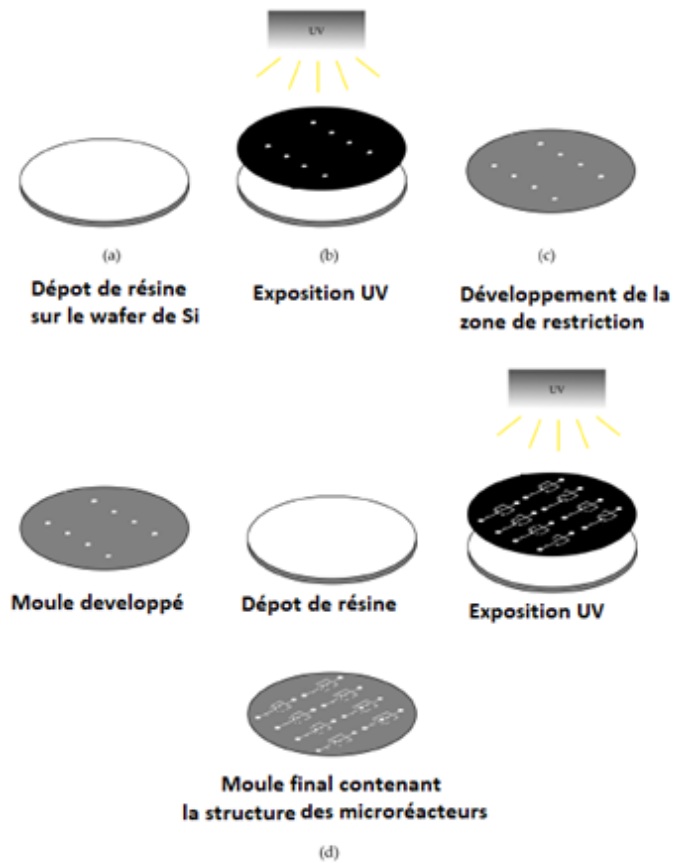
### 5.1 Fabrication du moule

Comme le microréacteur présente des hauteurs variables (200  $\mu\text{m}$  pour les canaux et 6  $\mu\text{m}$  pour la zone de restriction), la fabrication du moule se divise en deux grandes étapes. La première consiste à créer la structure correspondante à la zone de restriction sur le moule (Figure 7- a/b/c) alors que la deuxième étape (Figure 7- d) permet l'addition de la structure des canaux.

- a) 5 mL d'une résine photosensible SU8 2007 (Chimietech, France) sont versés sur un wafer de silicium (diamètre 4 inches, Sil'Tronix Silicon Technologies). Une première rotation de 500 rpm est réalisée par un spincoater (SPIN150, SPS-Europe) pendant 10 s afin d'étaler la résine sur toute la surface du wafer. Pour obtenir une couche de 6  $\mu\text{m}$  de hauteur, une deuxième rotation de 4 000 rpm pendant 30 s est faite, suivie d'une dernière rotation de 3 000 rpm pendant 2 s pour éliminer la quantité de résine en excès aux extrémités du wafer et l'effet de bord. Ensuite, l'ensemble est chauffé à une température de 95 °C pendant 2 min. Le wafer est laissé refroidir pendant 5 min à température ambiante.
- b) Pour créer la zone de restriction formée des plots cylindriques, une photolithographie est réalisée grâce à la propriété photosensible de la résine utilisée. Le wafer couvert de la couche de résine est mis en contact avec un masque, présentant la structure de la zone de restriction souhaitée, sous une lampe d'insolation UV (UV-KUB, KLOE, France). Pour créer le photomasque, la structure du dispositif a été conçue à l'aide d'un logiciel CAO (Klayout) et imprimée sur un film de polyester flexible par un service commercial (JD Photo Data, Royaume-Uni). Après, une exposition aux rayons UV se fait pour une durée de 13 s, soit une dose de 110  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . La résine choisie est dite négative ce qui signifie que les rayonnements ultraviolets entraînent une polymérisation des zones exposées selon les motifs du masque, empêchant leur dissolution dans le solvant de révélation alors que les parties non insolées sont dissoutes dans ce solvant. La polymérisation et la dissolution des zones de la résine créent la structure de la zone de restriction sur le moule.
- c) Avant le développement des structures par dissolution dans le développeur, un chauffage du wafer est nécessaire (95 °C – 5 min) pour éliminer le solvant présent dans la résine. Après avoir passé 5 min à température ambiante, le wafer est mis dans du

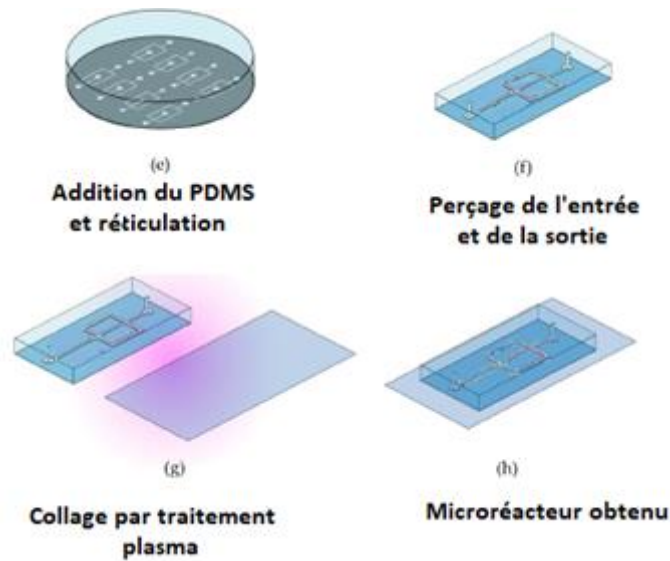
glycol (solvant développeur) pendant 3 min. Ensuite, le wafer est rincé par de l'isopropanol et séché sous un flux d'azote gaz.

- d) Afin d'ajouter la structure des canaux sur le wafer obtenu, les étapes a/b/c précédentes sont répétées mais avec un type de résine (SU8 2150), une vitesse de rotation (4 000 rpm), un temps de chauffage (10 min à 65 °C et 60 min à 95 °C), un temps d'exposition UV (14 s, 400 mJ/cm<sup>2</sup>) et un temps de développement (30 min) différents. Les canaux créés présentent une largeur de 1 000 μm et une hauteur de 200 μm.



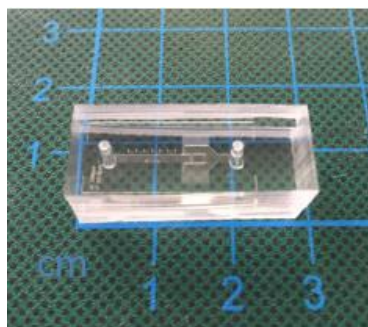
**Figure 7.** Etapes de fabrication du moule de la structure des microréacteurs.

## 5.2 Fabrication des puces microfluidiques



**Figure 8.** Fabrication de la puce microfluidique.

- 50 g de PDMS (Sylgard 184) mélangés avec 5 g d'un agent réticulant (Neyco, France) sont mis dans le moule préparé et sont chauffés pendant 3 h à une température de 55 °C. Le PDMS polymérise et forme un élastomère solide en prenant la géométrie et les structures des motifs du moule avec une haute résolution.
- Une fois le PDMS durci, il peut être décollé du moule. Un réplica des canaux séparés par la zone de restriction est obtenu.
- Pour permettre l'injection des fluides et grâce à la flexibilité du PDMS réticulé, l'entrée et la sortie du dispositif microfluidique sont percées à l'aide d'un « puncher » de la taille des connectiques extérieures.
- Le réplica obtenu et le support (formé lui aussi de PDMS) sont traités au plasma  $O_2$  (CUTE, Femto Science Inc.). Le traitement par plasma permet une oxydation de la surface du PDMS, et produit des terminaisons silanol ( $SiOH$ ) sur la surface réticulée et la rend hydrophile permettant le collage de la réplique sur le support, ce qui donne naissance au microréacteur final (Figure 9). Le microréacteur est ensuite replacé dans une étuve à 60 °C pendant 1 h pour une récupération hydrophobe.



**Figure 9.** Microréacteur fabriqué par la technique de « soft-lithography ».

#### 6. Intégration des catalyseurs dans le microréacteur

60  $\mu\text{L}$  de la suspension aqueuse de AuCNT (correspondant à 0,1 mol% de charge catalytique pour une réaction conduite sur une échelle de 0,2 millimole) sont ajoutés à 1 mL d'acétonitrile et centrifugée (5 000  $\times g$ ) pendant 5 min. Le culot est collecté et remis en suspension dans 100  $\mu\text{L}$  d'acétonitrile. La suspension est introduite dans un réservoir microfluidique qui est connecté au microréacteur par une tubulure en PTFE de 1,5 mm de diamètre. Le débit est établi avec un système de contrôle de débit microfluidique (FLOW-EZ de Fluigent) utilisant de l'air comprimé comme gaz vecteur. En appliquant une pression d'air comprimé de 200 mbar à l'intérieur du réservoir, les nanohybrides en suspension dans l'acétonitrile sont transférés vers le tube de PTFE et piégés à l'intérieur du microréacteur, formant un poreux fixe catalytique. Le microréacteur est placé sur un microscope optique pour observer le déroulement de la réaction avec précision.

#### 7. Oxydation des silanes dans le microréacteur en flux continu

Une solution du silane (0,2 mmol) dissous dans l'acétonitrile (2 mL contenant 5% de l'eau) est injectée selon le processus décrit pour le chargement des nanohybrides à un débit de 20  $\mu\text{L}/\text{min}$  (200 mbar de pression d'air). Le produit est récupéré à la sortie du microréacteur et le solvant est simplement évaporé sous vide. Le produit obtenu est analysé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

Pour les expériences de réutilisation des nanohybrides dans la puce, le microréacteur a été testé sur cinq cycles consécutifs en étudiant l'oxydation du diméthylphénylsilane comme réaction catalytique modèle. À chaque cycle, du diméthylphénylsilane (0,2 mmol - 27 mg) dans de l'acétonitrile (2 mL contenant 5 % de l'eau) a été injecté dans le microréacteur à un débit de 20  $\mu\text{L}/\text{min}$ , suivi par un lavage à l'acétonitrile pendant 30 min. Le produit a été recueilli et traité comme décrit ci-dessus par simple évaporation du solvant.

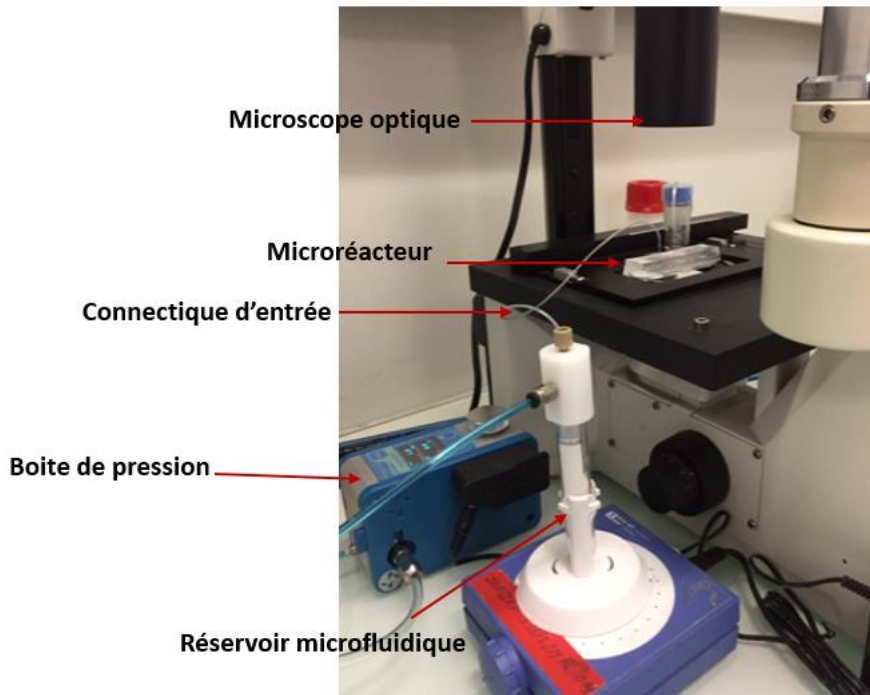


Figure 10. Montage microfluidique pour l'oxydation des silanes.

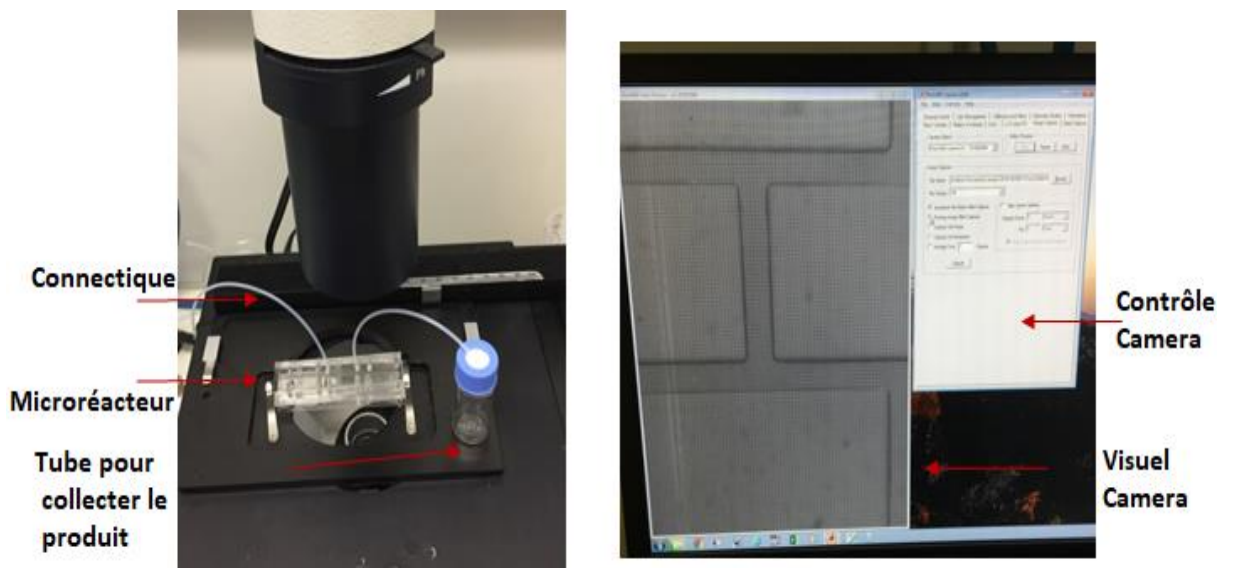


Figure 11. Connectiques du microréacteur positionné sur le microscope et visuel du pilotage sur ordinateur.



8. Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des silanes et silanols

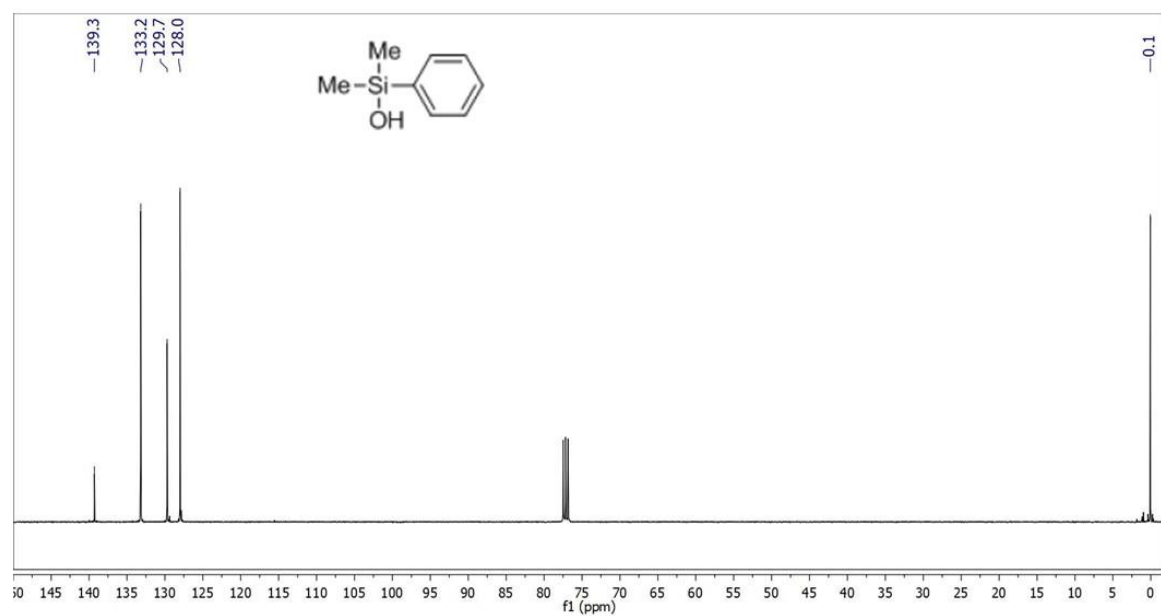
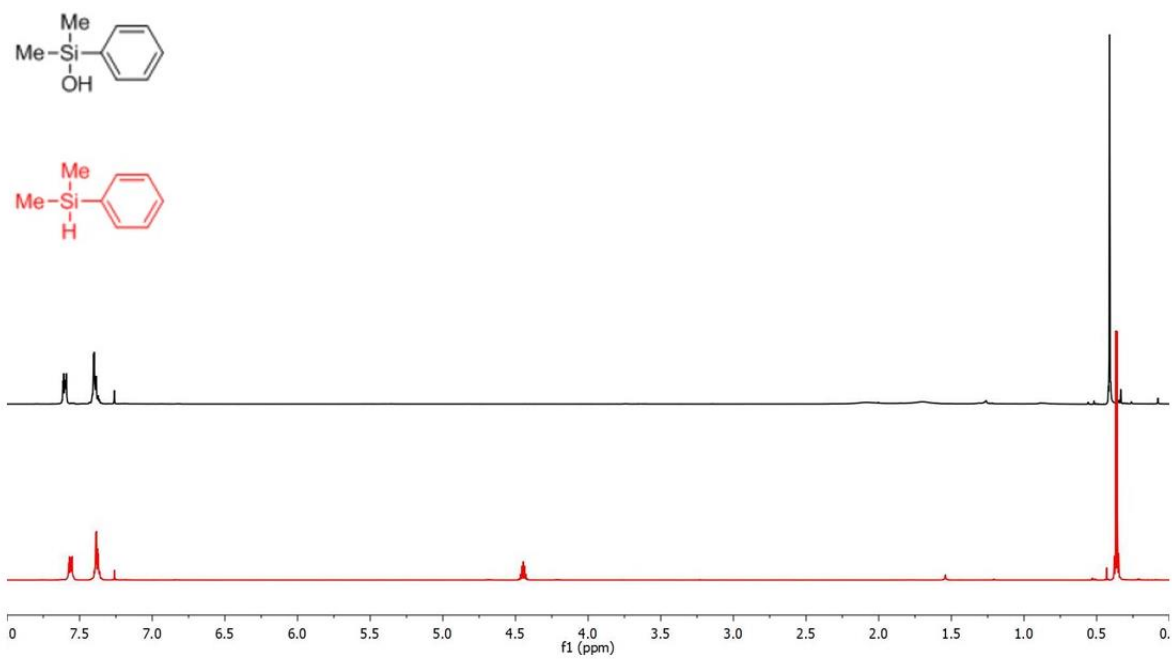
Diméthylphénylsilanol :  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.42 (s, 6H), 2.03 (sl, 1H), 7.42–7.38 (m, 3H), 7.62–7.59 ppm (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.1, 128.0, 129.7, 133.2, 139.3 ppm.

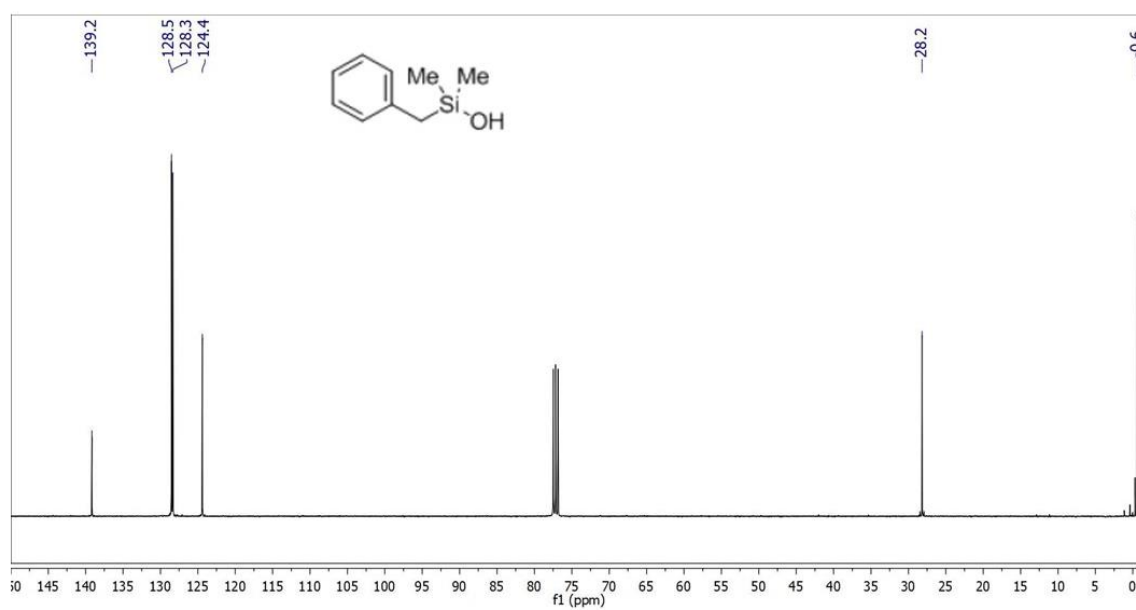
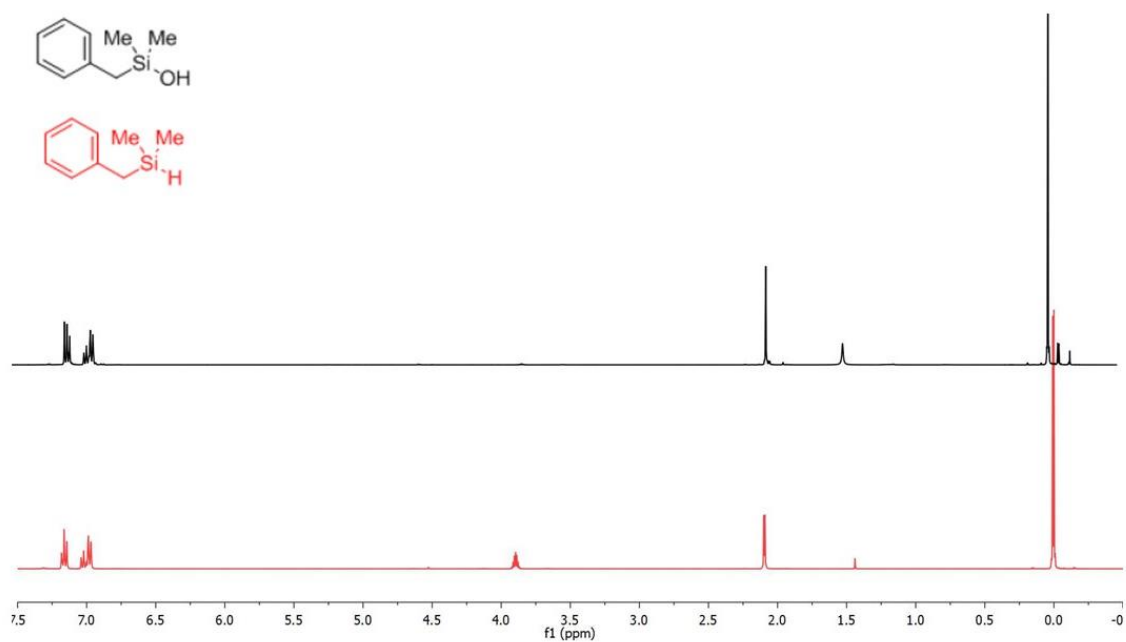
Diméthylbenzylsilanol:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.15 (s, 6H), 1.71 (sl, 1H), 2.19 (s, 2H), 7.06–7.12 (m, 3H), 7.23–7.26 ppm (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.6, 28.2, 124.4, 128.3, 128.5, 139.2 ppm.

Triisopropylsilanol:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.04 (s, 21H), 1.49 ppm (sl, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12.5, 17.9 ppm.

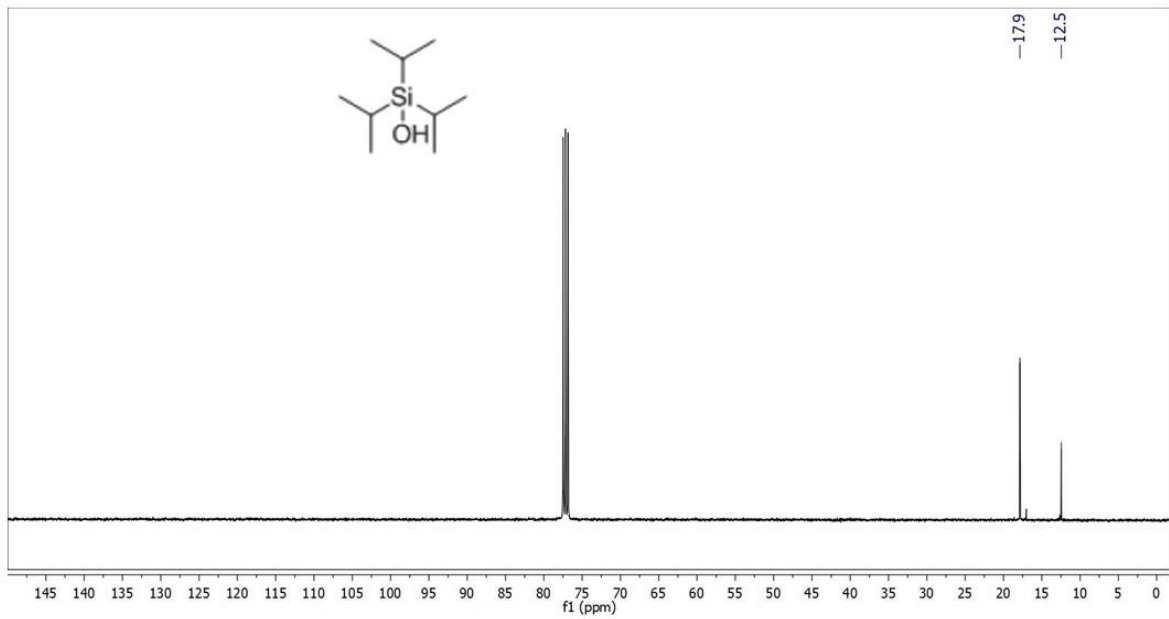
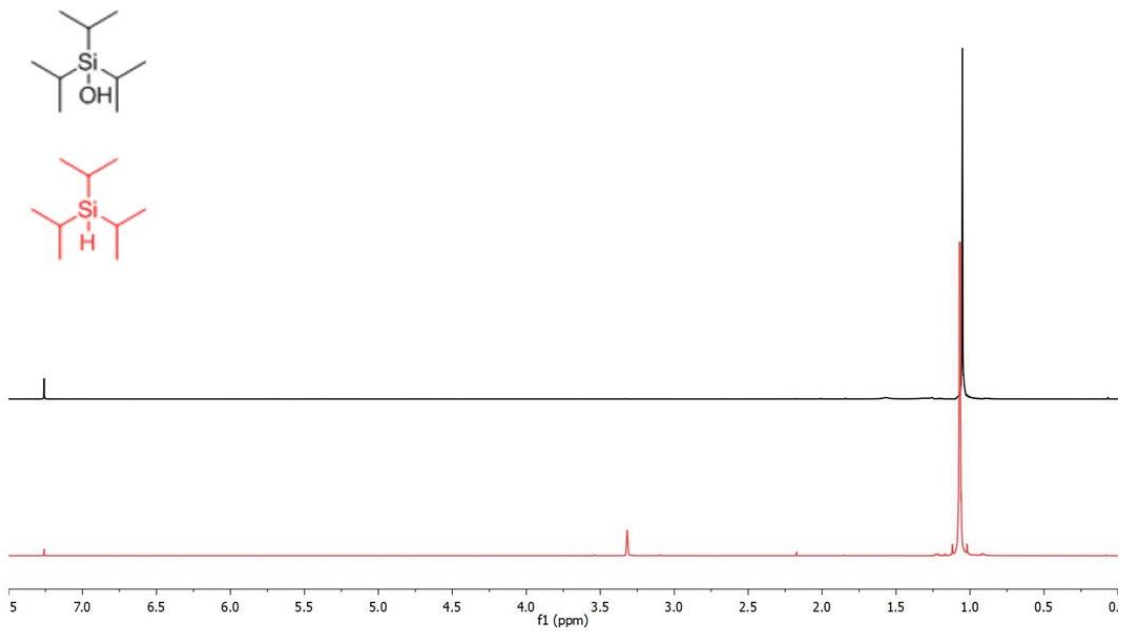
Diphénylméthylsilanol :  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.68 (s, 3H), 2.50 (s, 1H), 7.38–7.46 (m, 6H), 7.61–7.63 ppm (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -1.1, 128.0, 130.0, 134.1, 137.2 ppm.

Partie expérimentale

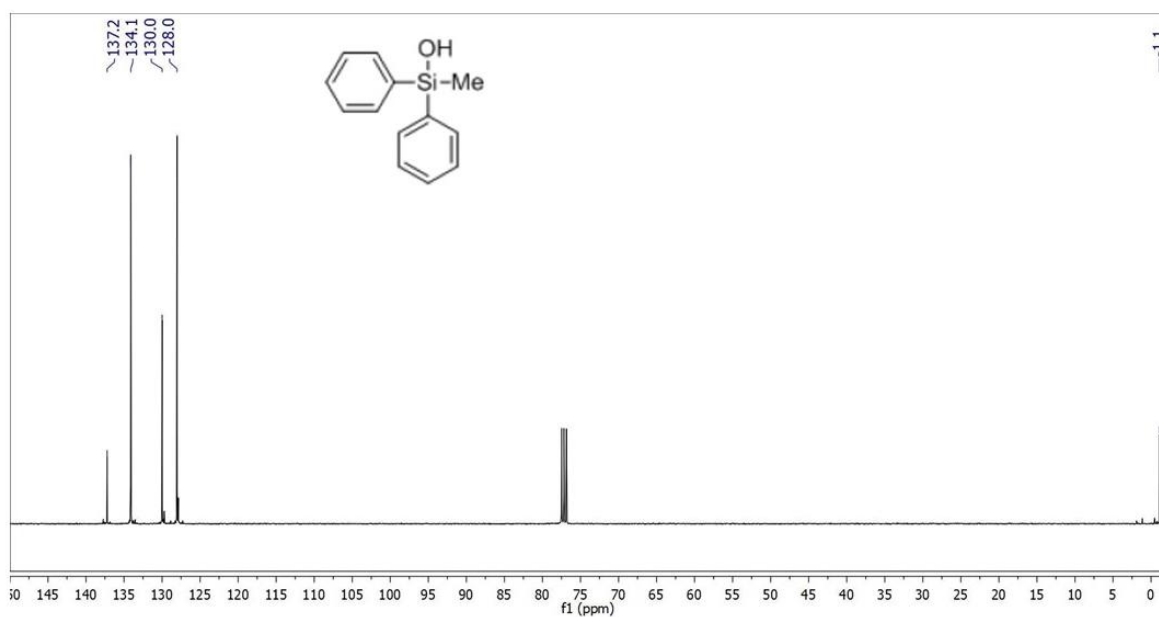
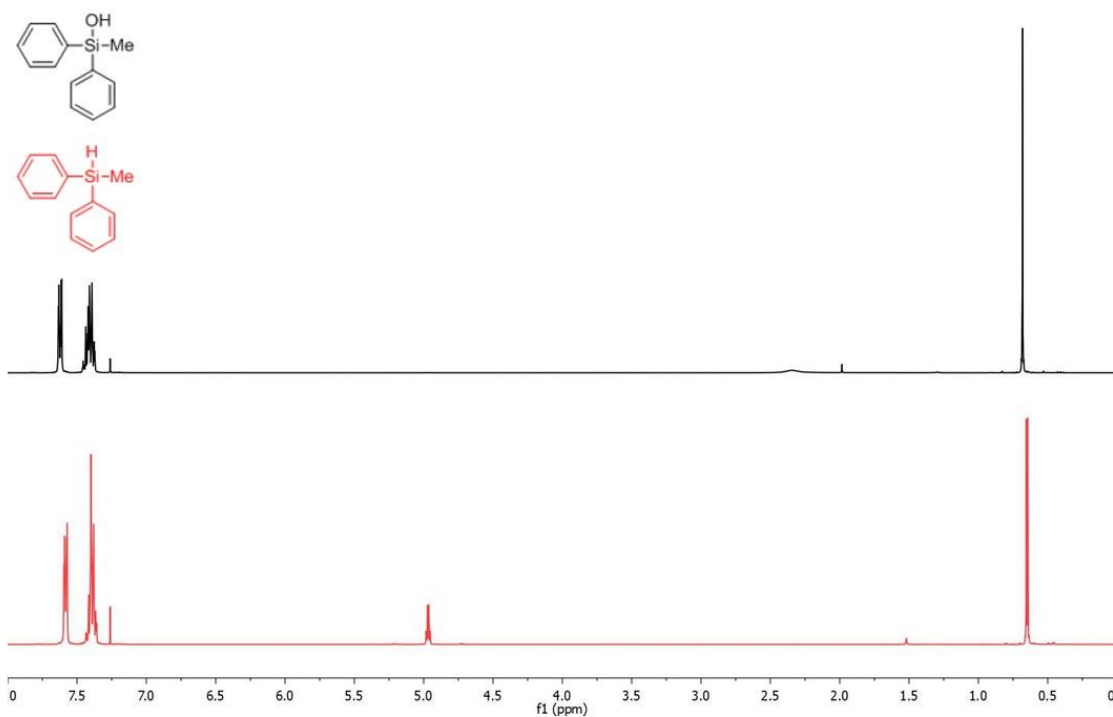




Partie expérimentale



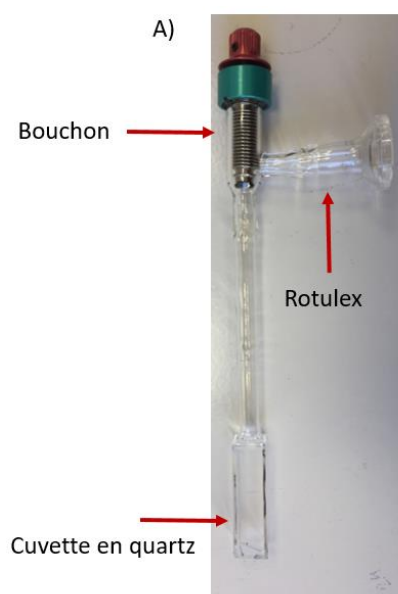
Partie expérimentale



C- Partie expérimentale - Chapitre 2

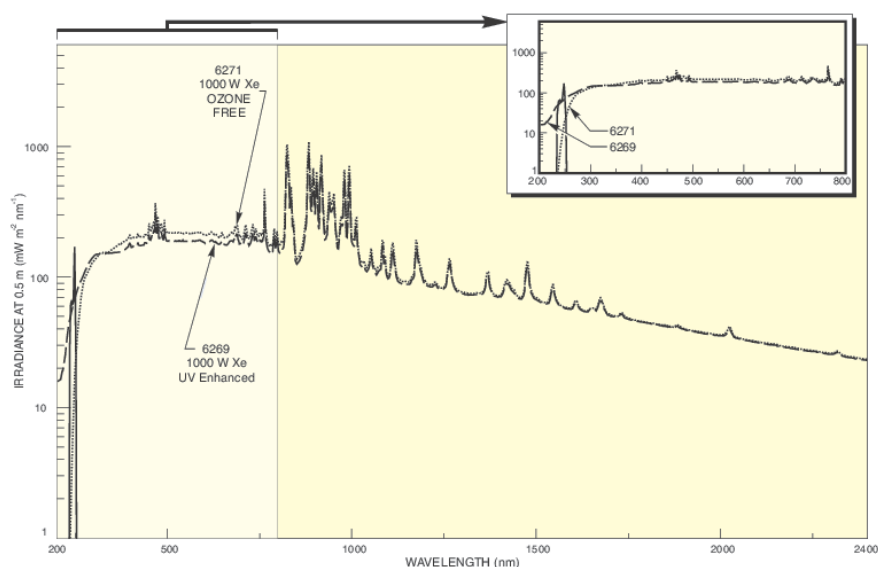
1. Matériel spécifique

Le dioxyde de titane utilisé est commercial « Degussa P25 » sous forme de nanoparticules de 21 nm de diamètre (acheté auprès de Sigma-Aldrich). Le photoréacteur « discontinu » (Figure 12) a été assemblé par le verrier du service. La cuvette en quartz a été commandée chez Hellma (France) sous la référence (221-10-40). La partie supérieure en verre et le bouchon ont été commandés chez CTVM (France) sous la référence (90-04D).<sup>3</sup>



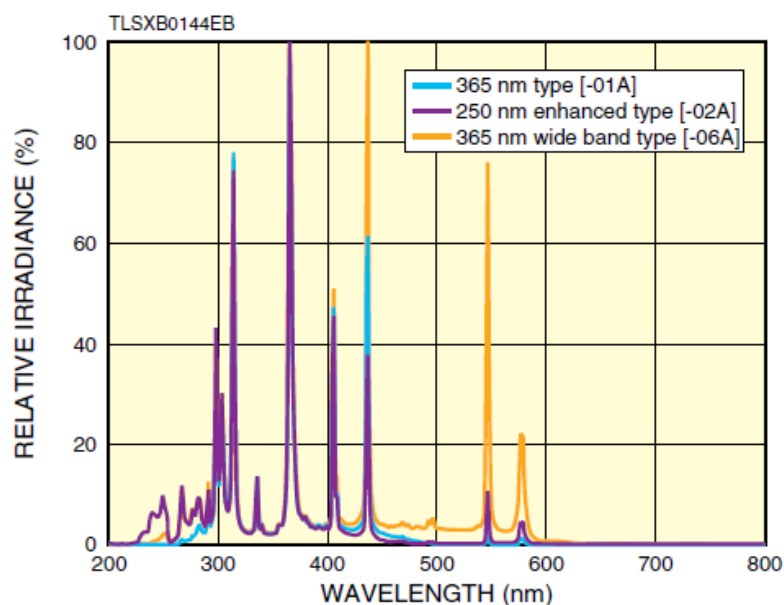
**Figure 12.** Photoréacteur « discontinu ».

La lampe utilisée pour la photocatalyse en réacteur « discontinu » est une lampe Oriel arc au xénon (500 W de puissance). Elle transmet une lumière polychromatique blanche essentiellement entre 200 nm à 800 nm. Le spectre d'émission est présenté dans la Figure 13.



**Figure 13.** Spectre d'émission de la lampe Oriel.

La lampe utilisée pour la photocatalyse en flux continu est une lampe à arc au mercure-xénon (Hamamatsu LC8 01A - 250 W), qui émet une lumière polychromatique (200 à 600 nm) guidée par une fibre optique. Le spectre d'émission est présenté dans la Figure 14.



**Figure 14.** Spectre d'émission de la lampe LC8 A01 (spectre bleu).

## 2. Production d'hydrogène par photocatalyse en batch

### 2.1. Préparation des solution photocatalytiques

Une « solution » mère à 10 mg/mL de dioxyde de titane P25 dans l'eau est préparée et traitée au bain à ultrasons pendant 1 h. A partir de cette dernière, une solution photocatalytique à 1 mg/mL de P25 dans un volume total de 2 mL H<sub>2</sub>O/MeOH (80/20), est introduite dans le réacteur. La solution photocatalytique est dégazée pendant 30 min par bullage à l'argon, puis par des cycles vide ( $5 \times 10^{-3}$  mbar)/argon. Cette opération est répétée cinq fois afin de bien éliminer l'oxygène de l'air dans le photoréacteur.

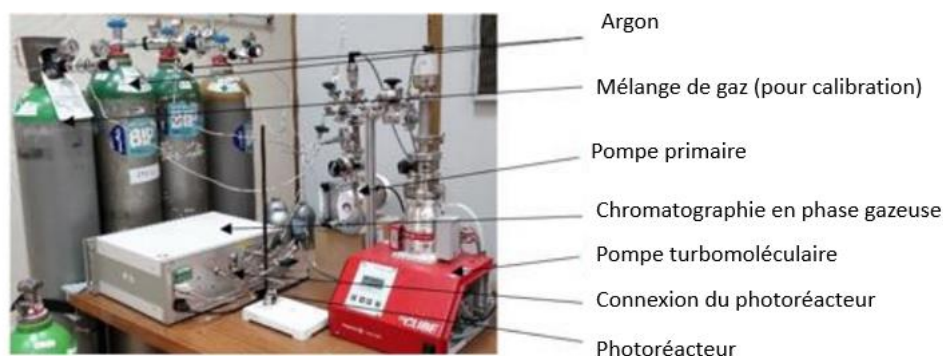
### 2.2. Irradiation et analyse par chromatographie gazeuse

Le photoréacteur « discontinu » contenant la solution photocatalytique est placé à 5 cm de la lampe Oriel et exposé à sa lumière pendant 45 min. Suite à l'illumination, le photoréacteur est connecté à la  $\mu$ GC par l'intermédiaire du rotulex. Le gaz présent dans le photoréacteur est introduit dans la ligne d'injection de la  $\mu$ GC par ouverture du bouchon (en mesurant la pression correspondante).

Les quantités d'hydrogène et de dioxyde de carbone produites sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse  $\mu$ GC-R3000 (SRA Instrument).<sup>4</sup> Cette technique se base sur la séparation des gaz en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire de la  $\mu$ GC. La quantification des gaz se fait par conductivité thermique. L'argon est utilisé comme gaz vecteur et est ajouté dans la ligne d'injection pour obtenir une pression égale à 1,5 bar. Le mélange de gaz provenant du photoréacteur et d'argon est homogénéisé pendant 5 min et ensuite injecté dans la  $\mu$ GC. Les résultats sont traités en utilisant le logiciel Soprane (SRA Instrument). Chaque

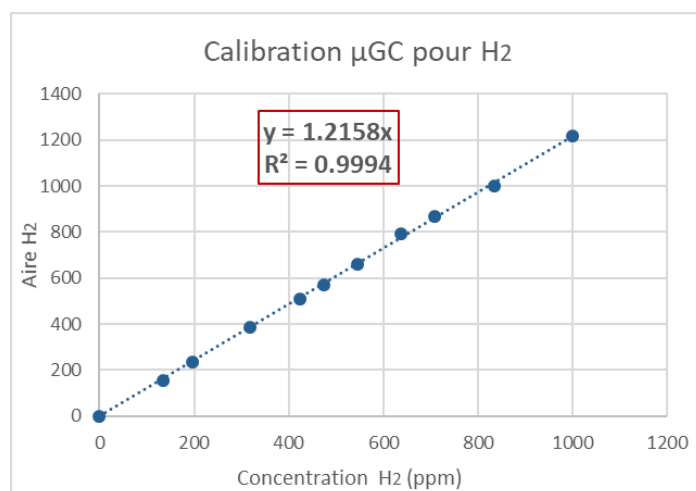


gaz est identifié par un temps de rétention caractéristique et sa quantité est calculée en fonction de l'aire du pic chromatographique correspondant.

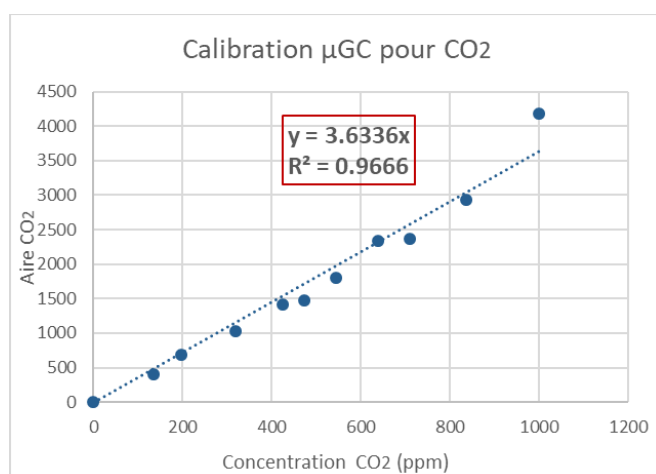


**Figure 15.** Montage expérimental pour la mesure de gaz produit par photocatalyse.

Un étalonnage préalable est effectué avec un mélange de gaz de concentration connue afin d'établir une relation entre l'aire du pic et la concentration de chaque gaz (Figures 16 et 17).



**Figure 16.** Calibration µGC pour le dihydrogène.



**Figure 17.** Calibration µGC pour le dioxyde de carbone.

Ainsi, la quantité d'hydrogène ou dioxyde de carbone est calculée en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits tout en tenant compte de la dilution effectuée entre le gaz du photoréacteur et l'argon introduit dans la ligne d'injection.

$$\text{Concentration } (H_2)(\text{ppm}) = \frac{\text{Aire} \times f(\text{dilution})}{f(\text{calibration})(\text{ppm}^{-1})}$$

$f(\text{dilution})$  : facteur de dilution effectué entre le gaz du photoréacteur et l'argon dans la ligne.

$f(\text{calibration})$  : facteur de calibration qui correspond au coefficient directeur de la droite d'étalonnage.

$$n(\text{gaz total dans le photoréacteur})(\text{mol}) = \frac{P(\text{potoréacteur}) \times V(\text{potoréacteur})}{R \times T}$$

$n(\text{gaz total dans le photoréacteur})$  : quantité de matière totale des différents gaz régnant dans le photoréacteur.

$P$  : pression à l'intérieur du photoréacteur (1,5 bar).

$V$  : volume libre du photoréacteur (4,6 mL) sans celui de la solution photocatalytique.

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

$T$  : température ambiante (K).

$$n(H_2)(\text{mol}) = \text{Concentration}(H_2) \times 10^{-6} \times n(\text{gaz total photoréacteur})$$

$n(H_2)$  : nombre de mol de dihydrogène produite dans le photoréacteur.

Le facteur  $10^{-6}$  provient de l'unité ppm.

Enfin, le nombre de mol obtenu est divisé par la masse des photocatalyseurs et le temps d'irradiation pour obtenir le rendement de la photocatalyse en mol/g/h.

### 2.3. Addition de CNT ou de AuCNT à la solution photocatalytique

Une « solution » mère à 10 mg/mL de CNT dans un mélange eau/méthanol (80/20) est tout d'abord préparée en utilisant une balance de précision. Elle est ensuite traitée au bain à ultrasons pendant 1 h. 220  $\mu\text{L}$  de cette solution sont additionnés au milieu réactionnel dans le photoréacteur après la première exposition du dioxyde de titane P25 seul.

Les nanohybrides AuCNT sont synthétisés selon le protocole explicité dans la partie expérimentale 1, section 1. La suspension obtenue dans l'eau est lyophilisée, ce qui permet de déterminer la masse des nanohybrides et de préparer une solution mère à 10 mg/mL dans un mélange eau/méthanol (80/20). 220  $\mu\text{L}$  de cette solution sont additionnés au milieu réactionnel dans le photoréacteur après la première exposition du dioxyde de titane P25 seul.

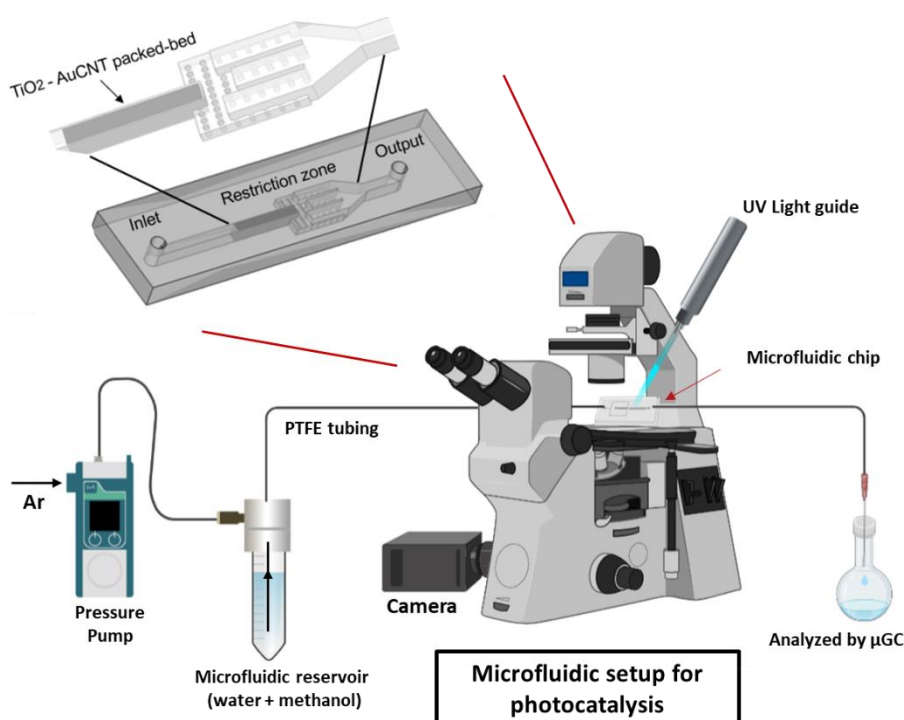
Le photoréacteur, contenant le dioxyde de titane en mélange avec CNT ou AuCNT selon l'étude, est photo-irradié dans un deuxième cycle avec la lampe Oriel pour 45 min supplémentaires. La quantité d'hydrogène produite est quantifiée par  $\mu\text{GC}$ . A l'issue du 2<sup>e</sup> cycle d'irradiation, nous obtenons des agrégats de P25-CNT et de P25-AuCNT qui seront utilisés comme photo-catalyseurs dans le dispositif microfluidique.

#### 2.4. Nettoyage du photoréacteur

Afin de nettoyer le photoréacteur de la solution photocatalytique, il est d'abord lavé avec de l'eau en utilisant une brosse pour éliminer les catalyseurs collés sur les parois de la cuvette. Le photoréacteur est ensuite rempli d'eau régale et laissé pendant 5 h. Puis, il est vidé et de nouveau lavé plusieurs fois avec de l'eau. Enfin, le photoréacteur est séché dans une étuve à 80 °C.

#### 3. Production d'hydrogène par microréacteur en flux continu

Le microréacteur développé dans le premier chapitre (préparé par photolithographie molle, partie 1- section 5) a été utilisé pour les expériences de photocatalyse en flux continu.

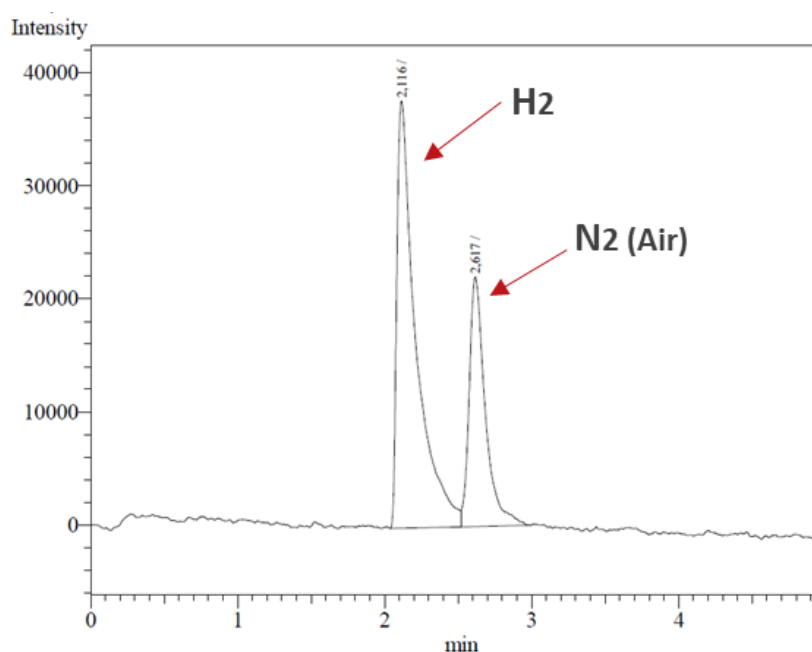


**Figure 18.** Dispositif expérimental de la photocatalyse en flux continu.

Le dispositif expérimental (Figure 18) est formé, de gauche à droite : i) d'une boîte de pression (Fluigent EZ), ii) d'un réservoir microfluidique, iii) d'un tube d'admission en PTFE, iv) du microréacteur proprement dit au-dessus duquel est positionnée une lampe Hamamatsu LC8 muni d'une fibre optique, v) d'un tube de sortie en PTFE connecté à un ballon fermé pour la collecte des gaz et des effluents. La puce est positionnée sous un microscope optique.

200 μg du photocatalyseur à étudier, c.-à-d. P25-CNT ou P25-AuCNT, dans 200 μL du mélange eau-méthanol (80/20) sont introduits dans le réservoir microfluidique connecté au microréacteur. Le débit est établi avec la boîte de pression utilisant un flux d'argon. En appliquant une pression à l'intérieur du réservoir de 200 mbar, les photocatalyseurs passent à travers le tube d'entrée et sont piégés à l'intérieur du microréacteur, formant un poreux fixe photocatalytique. Le microréacteur est placé sur un microscope optique pour observer le processus de rétention des photocatalyseurs.

1 mL du mélange eau-méthanol (80/20) est préalablement dégazé en faisant buller de l'argon dans le réservoir microfluidique pendant 30 min. Ce mélange de solvant est ensuite injecté avec un débit de 8  $\mu\text{L}/\text{min}$  dans le dispositif. La fibre optique est fixée à 3 cm du microréacteur. Le gaz produit et le mélange eau-méthanol sont récupérés à la sortie du microréacteur et collectés dans le ballon mis préalablement sous argon. L'atmosphère gazeuse est analysée par chromatographie en phase gazeuse (Shimadzu GC-2010 Plus). La méthode de quantification utilisée est la même que celle de pour l'expérience en mode discontinu est utilisée en établissant une relation entre l'aire du pic caractéristique de l'hydrogène et la quantité totale d'hydrogène dans le ballon à la suite d'une série d'étalonnage.



**Figure 19.** Exemple de spectre de  $\mu\text{GC}$  montrant la production d'hydrogène par photocatalyse en flux continu avec le P25-AuCNT comme photocatalyseur. A noter le pic de  $\text{N}_2$  provient d'une contamination avec de l'air lors de l'analyse.

Pour les expériences de recyclage/réutilisation des photocatalyseurs, le microréacteur a été testé sur deux cycles supplémentaires. À chaque cycle, 1 mL du mélange l'eau-méthanol (80/20) sont injectés dans le microréacteur contenant les photocatalyseurs bloqués au niveau de la zone de restriction, à un débit de 8  $\mu\text{L}/\text{min}$  suivi d'un lavage de 30 min. Le gaz produit et le mélange eau-méthanol sont récupérés à la sortie du microréacteur et collectés dans le ballon mis préalablement sous argon. L'atmosphère gazeuse est analysée par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer le rendement correspondant.

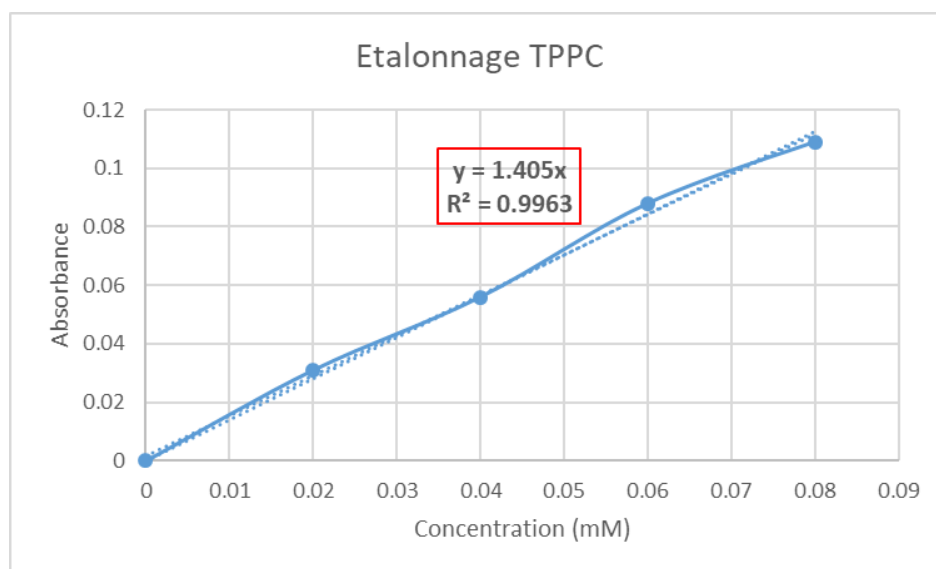
D- Partie expérimentale - Chapitre 31- Assemblage de la TPPC sur les nanotubes de carbone fonctionnalisés

L'assemblage de la *meso*-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrine (TPPC) sur les nanotubes de carbone a été effectué par interaction électrostatiques sur le système PDADMAC-DANTA-CNT décrit dans la partie 1, section 1.

0,5 mL d'une solution 0,12 mM de TPPC (0,06  $\mu$ mol) dans l'eau est ajoutée à l'assemblage PDADMAC-DANTA-CNT (0,5 mg) dans de l'eau à pH 9 (ajusté par addition de quelques gouttes d'une solution de soude). Le mélange est agité au vortex pendant 30 min. La suspension de TPPC initialement de couleur rouge devient presque incolore au contact des nanotubes. La suspension est centrifugée à 3 000  $\times g$  pendant 5 min. Le surnageant est collecté et analysé par spectrophotométrie UV-visible. Les nanohybrides du culot sont également lavés à l'eau, centrifugés et les eaux de lavage analysées par la même technique. La spectrophotométrie UV-visible nous permet de mesurer la fraction résiduelle de TPPC dans les surnageants et donc par différence, la fraction liée aux nanotubes de carbone.

2- Dosage par spectrophotométrie UV-vis de la TPPC

La TPPC présente en spectrophotométrie UV-visible une bande d'absorption caractéristique à 415 nm et un étalonnage avec différentes solutions de TPPC de concentrations connues est effectué (Figure 20).



**Figure 20.** Etalonnage de TPPC en fonction de l'absorbance et de la concentration correspondante.

Les solutions obtenues après mélange avec le PDADMAC-DANTA-CNT et les solutions de lavage sont analysées par spectrophotométrie UV-visible. Les concentrations correspondantes sont calculées en se référant à la droite d'étalonnage.

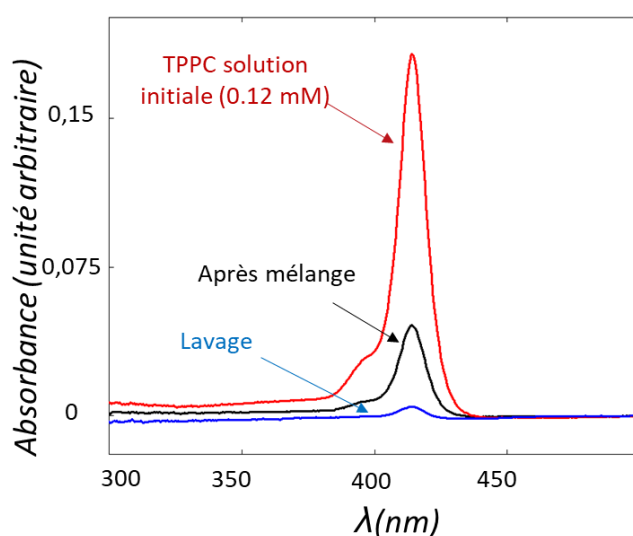
La détermination de la quantité de TPPC assemblée sur PDADMAC-DANTA-CNT se base sur la différence entre la quantité de matière TPPC de la solution initiale et celle résiduelle dans le surnageant post-assemblage + la solution de lavage (équation ci-dessous). En calculant les

quantités de TPPC restantes dans la solution après mélange avec PDADMAC-DANTA-CNT et celle de la solution du lavage, une comparaison avec la solution initiale (0,12 mM) est donc possible. Cette différence nous permet de connaître la quantité de TPPC accroché à la surface des nanotubes. La quantité de TPPC fonctionnalisée sur PDADMAC-DANTA-CNT (0,5 mg) est de 0,0385  $\mu\text{mol}$ . La suspension est centrifugée à 3000  $\times g$  pendant 10 min et le culot est resuspendu dans 100  $\mu\text{L}$  d'eau.

$$\begin{aligned} n_{\text{TPPCassemblée}}(\text{mol}) &= [n_{\text{TPPC}}(\text{solution initiale})] - [n_{\text{TPPC}}(\text{après mélange}) + n_{\text{TPPC}}(\text{lavage})] \\ &= C_{\text{TPPC}} \times V(\text{solution initiale}) \\ &\quad - [C_{\text{TPPC}} \times V(\text{après mélange}) + C_{\text{TPPC}} \times V(\text{lavage})] \end{aligned}$$

C : concentration de la solution étudiée en mol/L.

V : volume de la solution initiale ou lavée en L.



**Figure 21.** Spectrophotométrie UV-vis de la solution initiale TPPC avant (rouge) et après mélange avec l'assemblage PDADMAC-DANTA-CNT (noir) et de la solution de lavage (bleu).

### 3- Photooxydation du simulant CEES en batch

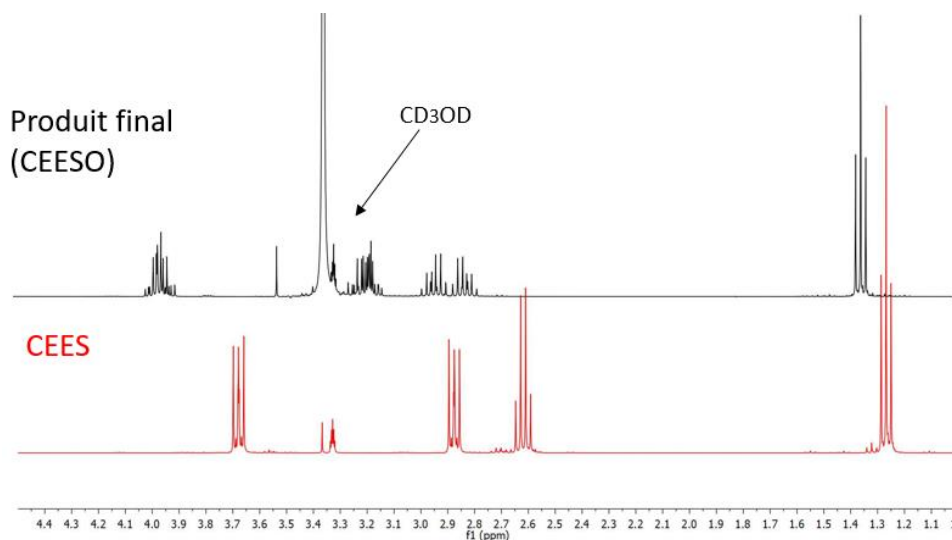
*Photo-oxydation du CEES en réacteur « discontinu » avec TPPC :*

100  $\mu\text{L}$  d'une solution 2 mM de TPPC/ $\text{CDCl}_3$  (0,2  $\mu\text{mol}$ ) est ajouté à 900  $\mu\text{L}$  de  $\text{CD}_3\text{OD}$  dans un ballon de 25 mL sous atmosphère d'air. 23,5  $\mu\text{L}$  de 2-chloroéthyléthylsulfure CEES (200  $\mu\text{mol}$ ) sont ensuite additionnés et le ballon est fermé avec un septum. Le ballon est éclairé par la lampe LED Kessil PR160L, émettant de la lumière bleue à une longueur d'onde 440 nm (50 W), pendant 45 min sous agitation. Le produit obtenu est analysé directement par RMN  $^1\text{H}$ . Pour une quantification absolue, une solution de dioxane (20  $\mu\text{L}$ , 1 M) a été ajoutée au tube RMN pour servir d'étalon interne.

*Photo-oxydation du CEES en réacteur « discontinu » avec TPPC-CNT :*

La même méthode que celle décrite ci-dessus a été utilisée pour la photooxydation avec les nanohybrides TPPC-CNT, à la différence près que la catalyseur est ici constitué de 100  $\mu\text{L}$  de la suspension TPPC-CNT/ $\text{H}_2\text{O}$ , soit 0,0385  $\mu\text{mol}$  de TPPC. À la fin de la réaction, les nanohybrides

sont récupérés par centrifugation (3 000  $\times g$ ), lavés avec de l'eau et utilisés de nouveau pour les tests de recyclage.



**Figure 22.** Spectre RMN  $^1H$  du CEES et CEESO.

#### 4- Fabrication du photo-microréacteur

La fabrication du photo-microéacteur en serpentin a été effectuée avec la même technique de photolithographie molle mais en utilisant une résine photosensible, des temps de rotation, d'exposition à la lumière et de chauffage différents par rapport au microréacteur du chapitre 1-2 (partie 1 – section 5), étant donné que les dimensions des canaux ne sont pas les mêmes.

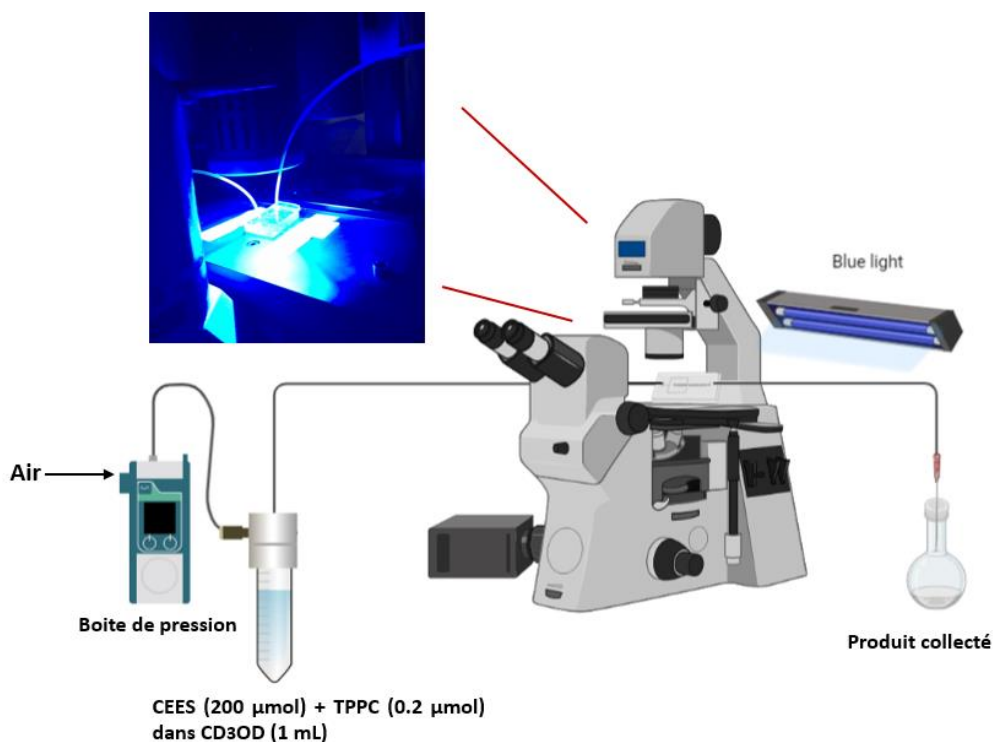
- a) Pour fabriquer le moule, 5 mL d'une résine photosensible SU8 2050 sont versés sur un wafer de silicium. Une première rotation de 500 rpm (accélération 300 rpm/s) est réalisée pendant 10 s afin d'étaler la résine sur toute la surface du wafer. Pour obtenir la hauteur souhaitée, une deuxième rotation de 2 000 rpm (300 rpm/s) pendant 30 s est faite, suivie d'une dernière rotation de 3 000 rpm pendant 2 s pour éliminer la quantité de résine en excès aux extrémités du wafer et l'effet du bord. Ensuite, l'ensemble est chauffé à une température de 65 °C pendant 1 min suivi d'un chauffage à 95 °C pendant 7 min. Le wafer est laissé pendant 5 min à température ambiante.
- b) Après avoir installé le wafer sous la lampe d'insolation UV, le masque préalablement préparé par le logiciel Klayout est mis en contact direct avec le wafer. L'exposition aux rayons UV se fait pour une durée de 15 s, soit une dose de 215 mJ/cm<sup>2</sup>.
- c) Avant le développement des structures par dissolution dans le développeur, un chauffage du wafer est nécessaire (65 °C - 2 min et 95 °C - 7 min) pour éliminer le solvant présent dans la résine. Après 5 min à température ambiante, le wafer est mis dans du glycol (solvant développeur) pendant 6 min.



- d) Le wafer est rincé par de l'isopropanol et séché avec du diazote. En caractérisant le moule obtenu par un interféromètre optique et un logiciel de reconstruction d'images, les structures sont visualisées en 3D et la hauteur des canaux obtenus est de 50  $\mu\text{m}$ .

Les étapes d'addition du PDMS dans le moule obtenu pour la fabrication du photo-microréacteur sont les mêmes que celles expliquées dans la partie expérimentale du chapitre 1, partie 1, section 5.

#### 5- Photooxydation du simulant CEES en flux continu



**Figure 23.** Dispositif expérimental en flux continu pour la photooxydation du CEES., avec une photographie de la puce exposée à la lumière bleue.

Le dispositif expérimental (Figure 23) est formé, de gauche à droite : i) d'une boîte de pression (Fluigent EZ), ii) d'un réservoir microfluidique, iii) d'un tube d'admission en PTFE, iv) de deux puces microfluidiques associées en série comme photo-microréacteur au-dessus desquelles est positionné une lampe à LED Kessil, v) d'un tube de sortie en PTFE connecté à un ballon fermé pour la collecte des gaz et des effluents. La puce est positionnée sous un microscope optique.

23,5  $\mu\text{L}$  de CEES (200  $\mu\text{mol}$ ) et TPPC (0.4  $\mu\text{mol}$  – 200  $\mu\text{L}$  d'une solution 2 mM dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) sont ajoutées à 800  $\mu\text{L}$  du  $\text{CD}_3\text{OD}$  dans le réservoir microfluidique. Le réservoir est pressurisé à l'air (100 mbar) afin de transférer l'effluent du réservoir vers les deux puces (connectées par un tube) avec un débit de 2  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Les deux puces sont exposées à la source lumière bleue, fixée à 5 cm au-dessus des puces. Le produit obtenu est collecté dans un ballon et analysé par RMN-

<sup>1</sup>H. Le temps de résidence correspond au volume interne des deux puces ( $2 \times 1,8 \mu\text{L}$ ) divisé par le débit des effluents ( $2 \mu\text{L}/\text{min}$ ), soit 1 min 50s.

#### E- Bibliographie

- (1) John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. Catalytic Oxidation of Silanes by Carbon Nanotube-Gold Nanohybrids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (33), 7533–7536. <https://doi.org/10.1002/anie.201101993>.
- (2) Duff, D. G.; Baiker, A.; Edwards, P. P. A New Hydrosol of Gold Clusters. 1. Formation and Particle Size Variation. *Langmuir* **1993**, *9* (9), 2301–2309. <https://doi.org/10.1021/la00033a010>.
- (3) Patra, S.; Schaming, D.; Picot, P.; Pignié, M.-C.; Brubach, J.-B.; Sicard, L.; Le Caër, S.; Thill, A. Inorganic Nanotubes with Permanent Wall Polarization as Dual Photo-Reactors for Wastewater Treatment with Simultaneous Fuel Production. *Environ. Sci.: Nano* **2021**, *10.1039.D1EN00405K*. <https://doi.org/10.1039/D1EN00405K>.
- (4) Pignié, M.-C.; Shcherbakov, V.; Charpentier, T.; Moskura, M.; Carteret, C.; Denisov, S.; Mostafavi, M.; Thill, A.; Le Caër, S. Confined Water Radiolysis in Aluminosilicate Nanotubes: The Importance of Charge Separation Effects. *Nanoscale* **2021**, *13* (5), 3092–3105. <https://doi.org/10.1039/D0NR08948F>.

#### Sources des figures :

**Figure 1 - 3.** Prise de John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. Catalytic Oxidation of Silanes by Carbon Nanotube-Gold Nanohybrids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (33), 7533–7536.

**Figure 4.** Prise du site: [https://iramis.cea.fr/nimbe/Phocea/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast\\_groupe.php?id\\_groupe=50&voir=images](https://iramis.cea.fr/nimbe/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_groupe.php?id_groupe=50&voir=images)

**Figure 6.** Réalisée sur COMSOL.

**Figure 7.** Prise de la thèse Noemi Bodin. Formation d'émulsions multiples stables, stimulables et biocompatibles; application à l'encapsulation et au relargage contrôlé de principes actifs. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2018.

**Figure 8.** Prise du site. <https://www.elveflow.com/microfluidic-reviews/general-microfluidics/the-polydimethylsiloxane-pdms-and-microfluidics/>

**Figure 13.** Prise du site <https://www.newport.com/f/xenon-arc-lamps>.

**Figure 14.** Prise du site <https://www.hi-techlamps.com/hamamatsu-l9588-lightningcure-spot-light-source-lc8/>

**Figure 23.** Réalisée sur un template Biorender : <https://app.biorender.com/biorender-templates>.



