# Les milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux nanostructurés avancés

Cyril Aymonier, Samuel Marre et Anne Loppinet-Serani

**Résumé** Les matériaux nanostructurés avancés constituent un des domaines actuels de développement de la technologie « fluides supercritiques ». Dans ce contexte, l'objet de notre recherche est d'étudier l'influence des principaux paramètres opératoires du procédé de synthèse sur la transformation chimique d'un précurseur métallique (mécanisme et cinétique) et la germination-croissance, processus à l'origine du contrôle des caractéristiques des nanostructures élaborées. Après une brève introduction sur les propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques, cet article présente le principe de la synthèse de matériaux dans ces milieux, ainsi que les travaux que nous avons menés en pionniers sur la réactivité chimique et la germination-croissance dans les milieux eau/alcools supercritiques. Puis sont décrits la microfluidique supercritique et l'apport de ce nouvel outil dans le domaine du développement des matériaux au travers des premiers résultats obtenus au cours des dernières années.

Mots-clés Fluides supercritiques, matériaux nanostructurés, réactivité chimique, germination-croissance, microfluidique supercritique.

### Abstract Supercritical fluids technology for advanced nanostructured materials

One of the current fields of development of the supercritical fluids technology is advanced nanostructured materials. In this context, the goal of our research activities is the study of the influence of the main process operating parameters on the chemical transformation of a metal precursor (mechanism and kinetics) and the nucleation-growth, phenomena governing the control of the nanostructure characteristics. After a brief introduction on the specific properties of supercritical fluids, this article presents first the principle of the synthesis of materials in these reaction media followed by our pioneer research works on the chemistry and nucleation-growth in supercritical water/alcohols mixtures. Finally, the new supercritical microfluidics tool is described with its added value for the development of materials through the first results obtained in the last few years.

Keywords Supercritical fluids, nanostructured materials, chemical reactivity, nucleation-growth, supercritical microfluidic.

L'utilisation des milieux fluides supercritiques s'est principalement développée au cours des quarante dernières années, motivée par une volonté croissante de remplacer les solvants organiques toxiques du fait du renforcement des règlementations environnementale et sociétale. Le dioxyde de carbone supercritique est le plus connu ; il est à l'origine de la première application industrielle de la technologie supercritique pour l'extraction de la caféine du café.

Pour le chimiste, un fluide supercritique est un solvant qui est mis en œuvre dans des conditions particulières de température (T) et de pression (p), en l'occurrence au-delà de la température critique ( $T_c$ ) et de la pression critique ( $p_c$ ) du fluide considéré. Le *tableau l* présente les coordonnées critiques d'un certain nombre de fluides utilisés en conditions supercritiques.

Comme le montre la *figure 1a*, les propriétés de ces fluides supercritiques peuvent être continûment modulées et donc ajustées des propriétés du liquide à celles du gaz par de simples variations de la pression et de la température. Ces fluides possèdent ainsi des propriétés « hybrides » entre celles des liquides et celles des gaz, et plus généralement, avec une densité proche de celle du liquide, mais une faible viscosité et de hautes diffusivités, caractéristiques du comportement des gaz. Parmi les fluides présentés dans le *tableau I*, l'eau supercritique possède des propriétés spécifiques (*figures 1b*, *c* et *d*). En particulier, l'eau est considérée, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), comme un solvant polaire avec une constante diélectrique ( $\epsilon$ ) élevée (78,5 à 25 °C et 0,1 MPa) ;  $\epsilon$  chute à une

Tableau I - Coordonnées et masses volumiques critiques de fluides mis en œuvre en conditions supercritiques.				
Fluides	Т <sub>с</sub> (°С)	р <sub>с</sub> (MPa)	ρ <sub>c</sub> (kg.m <sup>-3</sup> )	
CO <sub>2</sub>	31	7,38	468	
H <sub>2</sub> O	374	22,10	322	
NH <sub>3</sub>	132,4	11,10	235	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	234	2,90	233	
CH <sub>3</sub> OH	240	8,00	272	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	243	6,39	276	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	235,6	5,37	274	
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	235	4,76	278	



Figure 1 - a) Diagramme de phase pression-température d'un fluide pur et évolution b) de la masse volumique  $\rho$ , c) de la constant diélectrique  $\epsilon$  et d) du pK<sub>e</sub> de l'eau en fonction de la température à 25 MPa.

valeur d'environ 6 au point critique. L'eau supercritique est ainsi un solvant apolaire avec un comportement proche de celui de l'hexane. Cette évolution de la constante diélectrique peut, en particulier, s'expliquer par une évolution de la liaison hydrogène en nombre et en intensité. Il est également important de noter l'évolution du produit ionique de l'eau (K<sub>e</sub>) : une augmentation de 10<sup>-14</sup> dans les CNTP à environ 10<sup>-11</sup> à 300 °C et 25 MPa, suivie par une chute au passage du point critique : 10<sup>-20,9</sup> à 400 °C et 25 MPa. Il en découle une influence sur la réactivité chimique, en l'occurrence le passage de mécanismes de types plutôt ioniques en hydrothermale souscritique à des mécanismes de types radicalaires dans l'eau supercritique. Pour finir, une des conséquences des propriétés spécifiques de l'eau supercritique est la solubilité importante des composés organiques et la précipitation des sels.

Ce sont ces propriétés spécifiques des milieux fluides supercritiques qui sont à l'origine des applications de cette technologie dans des domaines aussi variés que l'extraction/ imprégnation, l'oxydation hydrothermale des déchets aqueux industriels, la conversion thermochimique de la biomasse... ou encore l'élaboration de matériaux nanostructurés avancés qui fait l'objet d'une de nos principales activités de recherche dans le groupe « Fluides supercritiques » à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

Dans cet article, le principe de l'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques ainsi que les procédés associés seront décrits dans un premier temps. Nous exposerons ensuite les principaux intérêts de cette voie de synthèse illustrés par des exemples sur la formation de nanostructures, en particulier dans les milieux eau/alcools supercritiques. Puis nous décrirons notre nouvel outil, la microfluidique supercritique, et son apport dans le domaine du développement des matériaux au travers des premiers résultats obtenus au cours des dernières années.

## Principe de la synthèse de matériaux en milieux fluides supercritiques

Il existe deux principaux types de procédés d'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques [1-2] : les procédés physiques et chimiques.

Dans les procédés dits physiques, la force motrice de la précipitation est une détente (procédé RESS pour « rapid expansion of a supercritical solution ») ou un effet anti-solvant (procédé SAS pour « supercritical anti-solvent »), ou encore une combinaison de ces deux effets. Ces procédés sont aujourd'hui utilisés principalement pour la mise en forme de composés organiques pour la pharmacie, la cosmétique ou encore l'industrie agroalimentaire.

Quant aux procédés dits chimiques – ceux qui sont étudiés à l'ICMCB –, leur principe repose sur la mise en œuvre d'une réaction chimique dans un milieu supercritique qui va induire le processus de germination-croissance de nanostructures ; ces procédés sont bien adaptés à la synthèse contrôlée de nanoparticules inorganiques. La réaction chimique peut être une réaction de type redox, sol-gel, hydrothermale, thermolyse...

Du point de vue de la technologie, il s'agit d'un procédé de synthèse en continu comme le montre la *figure 2*. Les potentialités de changement d'échelle offertes par cette technologie ont été récemment démontrées par le lancement en novembre 2010 de la première installation industrielle (1 000 t/ an – société Hanwha Chemical en Corée du Sud) pour la synthèse en continu du matériau de batterie LiFePO<sub>4</sub> [3].



Figure 2 - Schéma du procédé de synthèse en continu de nanostructures inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques en milieux fluides supercritiques (adapté de [4]).

Les principaux paramètres opératoires sont la température ( $\leq 400$  °C), la pression (15-25 MPa), le temps de séjour (quelques dizaines de secondes), la nature des précurseurs métalliques (sels, acétates, acétylacétonates, alcoxydes...) et le solvant (CO<sub>2</sub>, EtOH, iPrOH, H<sub>2</sub>O et des mélanges).

Ainsi, l'objet de notre recherche est d'étudier l'influence des paramètres opératoires du procédé de synthèse sur la transformation chimique d'un précurseur métallique (mécanisme et cinétique) et la germination-croissance en lien direct avec les caractéristiques des nanostructures élaborées. Ceci permet d'accéder à la compréhension et à la modélisation des processus mis en œuvre – réactivité chimique et germinationcroissance – pour pouvoir élaborer de façon contrôlée des nanostructures inorganiques (nature, composition, taille et distribution en taille, morphologie).

## Elaboration en continu de nanostructures en milieux fluides supercritiques

Cette voie de synthèse a déjà été utilisée pour élaborer une grande variété de matériaux inorganiques (métaux, oxydes, nitrures...) de taille contrôlée avec des morphologies et des compositions plus ou moins complexes : Cu, Ni, Pd, Ag, Ge, Si, CdSe, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlOOH, NiO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>,  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (0 < x < 1),  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ ,  $La_2CuO_4$ , Cr<sub>2</sub>N, Co<sub>2</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, Cu<sub>3</sub>N, Ni<sub>3</sub>N... Le contrôle de la réaction chimique mise en œuvre, et ainsi des caractéristiques des matériaux élaborés (taille, distribution en taille, structure, morphologie, composition, propriétés de surface...), est obtenu à partir de l'optimisation des paramètres opératoires présentés ci-dessus. Née il y a vingt ans au Japon dans l'eau supercritique [5], cette méthode de synthèse s'est enrichie au cours des dernières années par l'étude de la réactivité chimique et de la germination-croissance de nanostructures dans de nombreux autres solvants : les mélanges scCO<sub>2</sub>/alcools (éthanol, isopropanol...) [6], du scMeOH au ncHexOH (nc signifie proche du point critique) [7-9], les mélanges scH<sub>2</sub>O/ alcools (méthanol, éthanol, isopropanol) [10], scNH<sub>3</sub> [11] ou sc-alcanes (hexane...) [12].

À l'ICMCB, nous avons été pionniers dans l'investigation de la réactivité chimique et de la germination-croissance dans les milieux autres que l'eau supercritique. Ces processus sont aujourd'hui bien compris dans les milieux scCO<sub>2</sub>/EtOH. En effet, à partir des résultats obtenus sur un de nos matériaux modèles, le cuivre métallique, nous avons développé et validé un modèle mathématique monodisperse de formation de nanoparticules métalliques en milieux fluides supercritiques qui permet de prédire – en fonction des paramètres pression, température et temps de séjour – leur croissance à partir d'un mécanisme en deux étapes : croissance par coalescence puis par agrégation (*figure 3*) [6].

Quant aux milieux  $scH_2O/alcools$ , nous étudions aujourd'hui activement ces milieux réactionnels à partir des considérations suivantes :

- possibilité de réduire (par rapport à l'eau) et d'ajuster les coordonnées critiques du système fluide à partir du ratio eau/alcool ;

- bilans enthalpiques favorables aux mélanges eau/alcool par rapport à l'eau ;

- possibilité d'utiliser tous les types de précurseurs métalliques : sels, alcoxydes, acétates, acétylacétonates... ;

•		Modèle monodisperse
	∞→●	N = nombre de particules ( $\#/m^3$ )
Germes	Coalescence Agrégation	V = volume d'une particule $(m^3)$
* <u>dN</u>	$= -\frac{1}{2}\beta N^{2}$	a = surface spécifique d'un agrégat $(m^2)$
$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{2}\beta NV$		a <sub>s</sub> = surface spécifique d'un agrégat de n particules fusionnées (m <sup>2</sup> )
dt * $\frac{da}{dt} =$	$\frac{2}{2} = \frac{1}{2} \beta \operatorname{Na} - \frac{1}{\tau} \left( a - a_{s} \right)$	$\beta$ = fréquence de collision (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ) t = temps caractéristique de coalescence (s)

Figure 3 - Modèle monodisperse de formation de nanoparticules métalliques en milieux fluides supercritiques (adapté de [6]).

- possibilité de s'affranchir des problèmes de carbonatation rencontrés dans les milieux CO<sub>2</sub>/éthanol supercritiques.

Nos investigations sur la réactivité chimique et la germination-croissance dans les milieux eau/éthanol supercritiques ont débuté avec l'étude sur la synthèse du Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> ( $0 \le x \le 1$ , BST), matériau ferroélectrique de choix pour l'élaboration de composants agiles pour la microélectronique (collaboration M. Maglione et C. Elissalde, ICMCB). Nous avons montré la possibilité d'élaborer des nanoparticules de BST (à partir de précurseurs alcoxydes) avec les caractéristiques suivantes [10] :

- la composition chimique du  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  peut être ajustée continûment de x = 0 à x = 1 sans production de carbonate de baryum ;

- des nanocristaux de BST de tailles inférieures à 30 nm et bien cristallisés sont synthétisés en continu à des températures inférieures à 400 °C, des pressions de l'ordre de 20 MPa, pour des temps de séjour de l'ordre de la minute.

L'originalité des résultats obtenus sur la synthèse du titanate de baryum strontium nous a conduits à poursuivre nos investigations et, en particulier, à étudier l'influence de la nature du précurseur métallique sur la réactivité chimique et la germination-croissance dans les milieux eau/éthanol supercritiques. Pour cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration du matériau de cathode  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  (à partir des acétates de Ni et Nd) pour piles à combustible SOFC (collaboration J.M. Bassat, ICMCB) [13]. Nous avons montré l'influence de la composition du mélange eau/éthanol sur le mécanisme réactionnel suivi : un mélange riche en eau conduit à la transformation des acétates selon un mécanisme de type hydrothermal, alors qu'un mélange riche en éthanol conduit à la transformation des précurseurs selon un mécanisme de type décomposition thermique dans les mêmes conditions expérimentales. Au final, les phases obtenues ne sont pas les mêmes ainsi que leurs caractéristiques morphologiques. Nous avons ensuite montré que la nature de l'alcool (dans le milieu eau/alcool) avait une influence considérable sur le processus de germination-croissance dans le cadre d'un projet sur l'élaboration d'une nouvelle génération de précurseurs « bulk » de catalyseurs d'hydrodésulfuration du pétrole (collaboration A. Corma, Instituto de Technologia Quimica de Valence, Espagne). Dans le cadre de la synthèse de NiMoO<sub>4</sub>, nous avons montré que la surface spécifique de la poudre peut varier de 79 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> dans un mélange eau/méthanol (50/50 molaire) à 179 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> dans un mélange eau/isopropanol (50/50 molaire), en passant par 134 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> dans un mélange eau/éthanol (50/50 molaire) [14]. Ces résultats récents ne sont pas encore totalement compris; nous pensons que la sursaturation dans les mélanges eau/isopropanol est supérieure à celle dans les mélanges eau/éthanol et eau/méthanol au regard des coordonnées critiques de ces différents mélanges (mélanges 50/50 molaire : eau/isopropanol  $p_c \approx 8,2$  MPa,  $T_c \approx 270$  °C ; eau/éthanol,  $p_c \approx 10$  MPa,  $T_c \approx 275$  °C ; et eau/méthanol,  $p_c \approx 11$  MPa,  $T_c \approx 280$  °C). L'organisation à l'échelle moléculaire de ces systèmes doit également jouer un rôle clé sur le processus de germination-croissance. D'une façon générale, l'organisation à l'échelle moléculaire des mélanges eau/alcool n'est pas connue. Nous envisageons d'étudier ces aspects en utilisant nos microréacteurs supercritiques.

Pour finir, l'étude de la réactivité chimique et de la germination-croissance dans les milieux eau/alcool supercritiques a été complétée par la synthèse d'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> pour différentes applications (collaboration J.M. Bassat, ICMCB, J.J. Watkins, Université du Massachusetts (E.-U.), T. Adschiri, Université de Tohoku (Japon) et E. Mignard, Rhodia-LOF). Nous nous sommes principalement intéressés à l'étude de la transformation chimique de différents précurseurs métalliques (nitrate de cérium, nitrate de cérium ammoniacal et acétate de cérium) dans les mélanges eau/ éthanol (allant de l'eau à l'éthanol), mais également dans les alcools purs (du méthanol à l'hexanol). Il en résulte une multitude de morphologies (sphères, aiguilles, polyèdres...) dont la taille des objets peut être contrôlée. Ces résultats s'expliquent en partie par la possibilité de contrôler le chemin réactionnel suivi du mécanisme de type hydrothermal au mécanisme de type décomposition thermique.

L'élaboration de Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> ( $0 \le x \le 1$ ), Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+ $\delta$ </sub>, NiMoO<sub>4</sub> et CeO<sub>2</sub> nous a permis d'avancer sur la compréhension fondamentale de la réactivité chimique et de la germination-croissance dans les milieux eau/alcool supercritiques, milieux encore très peu explorés à ce jour.

Ces travaux ont permis de conforter l'intérêt d'élaborer des nanostructures en milieux fluides supercritiques (figure 4) sur les plans :

- **thermodynamique** : i) possibilité d'ajuster les propriétés thermo-physiques du milieu réactionnel, en particulier les coordonnées critiques, et les propriétés de solvatation du milieu en jouant sur la composition du milieu eau/alcool, et ii) bilans enthalpiques favorables pour les mélanges eau/ alcool par rapport à l'eau ;

réactivité chimique : possibilité d'orienter le chemin réactionnel (mécanismes de type sol-gel, de décomposition thermique ou encore hydrothermal) en jouant sur la composition du milieu eau/alcool et la nature des précurseurs métalliques ;
 chimie des matériaux : i) possibilité de former différentes natures de matériaux (métaux, oxydes...) illustrée sur la figure 4 par les images MET d'une nanoparticule d'aluminium métallique (AI), de nanoparticules de cérine (CeO<sub>2</sub>) et de titanate de baryum strontium (BST), ou encore une nouvelle



Figure 4 - Illustration du point de vue matériau de l'intérêt de réaliser la germination-croissance de nanostructures en milieux fluides supercritiques. NP(s) : nanoparticule(s) ; NCs : nanocristaux ; MOF : « metal organic framework » ; \* : travaux réalisés en collaboration avec L. D'Arras, L. Rozes, C. Sassoye et C. Sanchez (LCMCP, Collège de France).

phase d'un MOF à base de cérium, ii) obtention de matériaux bien cristallisés à des températures relativement douces (généralement inférieures à 400 °C) comme le montre la formation de nanostructures de BST à 400 °C en 2 min de temps de séjour dans le réacteur supercritique, iii) élaboration de matériaux à hautes surfaces spécifiques (Sp) mise en évidence par les nanopoudres de CeO<sub>2</sub> avec une Sp de 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, et iv) accès à des structures et microstructures originales illustré par la synthèse d'une nouvelle phase d'un MOF à base de cérium.

Dans le cadre de collaborations avec des collègues académiques et industriels spécialistes des propriétés concernées (collaborations mentionnées ci-dessus), nous avons ainsi élaboré de nouveaux matériaux nanostructurés avancés pour la catalyse, l'énergie et la microélectronique.

La maîtrise de la réactivité chimique et de la germinationcroissance en milieux fluides supercritiques peut donner accès à l'élaboration de matériaux nanostructurés avec des architectures plus complexes associant plusieurs fonctionnalités selon deux approches : i) modification de surface d'un matériau A par un matériau B (*figure 5*) [15], ou ii) formation de nanostructures dans des matrices polymères ou inorganiques poreuses. Ces travaux ne sont pas abordés ici mais constituent néanmoins un axe de recherche important. Il en



Figure 5 - a) Nanoparticules de Cu supportées sur une bille de silice ; b) nanoparticules de Cu déposées sur une particule de Ni ; c) couche d'alumine amorphe sur une nanoparticule de Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>.

est de même pour les études que nous menons sur la modification de surface des nanostructures par des fonctionnalités organiques.

Afin d'améliorer la compréhension des processus mis en œuvre dans nos réacteurs (thermodynamique, hydrodynamique et chimique), nous avons activement travaillé au développement de nouveaux outils permettant de développer des caractérisations *in situ* : la microfluidique supercritique en est un bel exemple.

## La microfluidique supercritique

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les milieux fluides supercritiques sont actuellement mis en œuvre principalement dans des réacteurs « aveugles » en acier inoxydable ayant des volumes allant du millilitre au litre. Il est difficile de mettre en œuvre des techniques de caractérisation *in situ*, ou de réaliser un criblage rapide des conditions de synthèse pour les optimiser, ou encore de développer de nouveaux matériaux. Pour répondre à ces limitations, il est devenu essentiel de développer de nouveaux outils de synthèse, ce qui peut être réalisé avec les outils microfluidiques.

La microfluidique - manipulation de fluides dans des volumes allant du nL au µL - a permis au cours des quinze dernières années des avancées majeures pour les recherches en biologie et en chimie, en particulier grâce à l'intégration de techniques analytiques [16] pour réaliser des essais biochimiques, des synthèses chimiques [17], et plus récemment des synthèses de micro- et nanostructures [18]. Cependant, ces outils n'ont été que très récemment rendus compatibles pour les procédés haute pression/haute température, tels que ceux utilisant les milieux fluides supercritiques [19]. La possibilité de travailler en conditions supercritiques offre des avantages supplémentaires par rapport à la microfluidique « classique » (T < 100 °C et p = 1 bar) en élargissant considérablement les possibilités de synthèse via le nombre de solvants, de précurseurs et de tensioactifs disponibles pour la synthèse chimique et de matériaux [20-21]. Il est important de mentionner que les régimes d'écoulements sont essentiellement laminaires en microfluidique « classique » en phase liquide. En effet, les nombres de Reynolds (Re =  $\rho$ vd/ $\eta$ , avec  $\rho$  la masse volumique du fluide, v sa vitesse, n sa viscosité et d la dimension caractéristique de l'écoulement) sont presque toujours inférieurs à 1. Toutefois, les faibles viscosités des fluides supercritiques couplées à leur densité proche de celle des liquides permettent d'atteindre des nombres de Reynolds plus importants (typiquement dans la plage 1-2000), ce qui correspond à des régimes transitoires, voire turbulents, selon les conditions et les fluides considérés. En particulier, le fait de travailler dans des conditions supercritiques en milieu confiné permet de combiner l'avantage de la réduction de la taille fournie par les microsystèmes aux propriétés uniques des milieux fluides supercritiques (tableau II) [22].

Tableau II - Intérêts du couplage microfluidique/fluides supercritiques.

Fluides supercritiques
Milieux aux propriétés modulables
Cinétiques rapides et modulables
Milieu réactionnel « propre »
Maîtrise de la réactivité chimique
Sursaturations élevées
Faible tension de surface

La microfluidique supercritique permet donc à la fois de répondre aux limitations des procédés supercritiques macroscopiques et de la microfluidique classique. Il existe ainsi plusieurs motivations pour développer l'élaboration de nanocristaux avancés dans des dispositifs microfluidiques supercritiques : i) une meilleure compréhension des processus mis en œuvre par le développement de caractérisations *in situ* (visualisation de l'hydrodynamique [23] ou utilisation de techniques spectroscopiques [24]), et ii) l'exploitation des avantages de la microfluidique pour l'élaboration de nouveaux matériaux (contrôle de l'hydrodynamique, amélioration des transferts de masse et de chaleur, reproductibilité, criblage rapide, contrôle des paramètres et faible consommation de réactifs lors de l'optimisation).

Le principal défi pour la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques dans des systèmes microfluidiques a été de concevoir des microréacteurs transparents capables de travailler dans des conditions compatibles avec l'utilisation des milieux fluides supercritiques. Ces microsystèmes ont évolué depuis les simples capillaires en silice fondue utilisés en chromatographie jusqu'à des systèmes plus complexes intégrant des techniques de contrôle et de caractérisation *in situ* [20, 25].

Les microsystèmes capillaires offrent une approche simple et bon marché pour les expériences en flux continu à haute pression avec un bon contrôle des paramètres opératoires (temps de séjour, etc.) (*figure 6a*) [26]. Bien que relativement simples à mettre en œuvre, les systèmes microfluidiques capillaires manquent souvent de souplesse dans leur conception et sont extrêmement limités quant à l'intégration de techniques de caractérisation *in situ*.



Figure 6 - (a) Microréacteurs capillaires en silice fondue ; (b) microréacteur sur puce fabriqué en verre et (c) en silicium/Pyrex.

Les microsystèmes sur puce permettent de répondre à ces limitations grâce à leur grande flexibilité de « design » en deux ou trois dimensions. Les systèmes microfluidiques couramment utilisés sont fabriqués à partir de polymères, comme le polydiméthylsiloxane (PDMS), et ne peuvent donc pas être employés pour mettre en œuvre les milieux fluides supercritiques, compte tenu de leur faible résistance en température et en pression. Ainsi, plusieurs stratégies ont été développées pour accéder à

> des conditions de travail compatibles avec la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques, en utilisant des matériaux de fabrication plus robustes (métaux, verre, silicium).

> Les microréacteurs verre/verre (figure 6b) [27] permettent un accès optique facile pour l'utilisation d'un large éventail de techniques de caractérisation *in situ*. Ils sont généralement fabriqués par gravure chimique ou sablage [28]

et peuvent supporter des pressions importantes [29]. Toutefois, la faible conductivité thermique du verre limite les applications exigeant de bons transferts thermiques et leur utilisation pour la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques se limite actuellement aux applications avec le CO<sub>2</sub> supercritique (31 °C < T < 100 °C).

Les microréacteurs fabriqués à partir de silicium et de Pyrex [19] (*figure 6c*) possèdent de bonnes caractéristiques thermiques, chimiques et mécaniques, tout en conservant l'accès optique par le côté en Pyrex. Ces microsystèmes présentent un bon compromis entre les microréacteurs métalliques ou en verre et sont donc principalement utilisés dans nos activités de synthèse de nanomatériaux en microfluidique supercritique.

Nos microréacteurs sont reliés à leur environnement extérieur (pompes, systèmes fluidiques, etc.) avec des pièces de compression développées au laboratoire permettant l'injection de fluides à haute pression. Comme mentionné précédemment, ces microréacteurs peuvent ensuite être équipés de techniques de caractérisation *in situ* (caméra rapide, spectromètre UV-visible ou microscope Raman confocal). Il est important de souligner que ce type de dispositif constitue une véritable rupture technologique dans l'étude de la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques.

La première démonstration des avantages de la microfluidique supercritique a été réalisée par nos collègues du MIT dans une étude sur la synthèse de « quantum dots » de CdSe dans un microréacteur HP/HT. Cette étude a permis de comparer la synthèse microfluidique en phase liquide avec la synthèse en milieux fluides supercritiques. L'approche microfluidique supercritique a permis de produire des nanocristaux ayant une distribution en taille plus resserrée (écart-type  $\sigma < 5$  %) que celle obtenue en phase liquide dans les mêmes conditions ( $\sigma \sim 10$  %) [12]. Ceci est principalement attribué à la réduction de la distribution des temps de séjour résultant des propriétés des fluides supercritiques (grande diffusivité et faible viscosité). De la même manière, une synthèse « multiétapes » (mélange, germination-croissance dans trois microréacteurs distincts) a pu être appliquée avec succès à la synthèse de « quantum dots » de InP [30].

Nous avons développé à l'ICMCB une autre approche originale en microfluidique supercritique qui consiste, par un contrôle de l'hydrodynamique, à séparer les processus de germination-croissance des processus de fonctionnalisation des nanostructures. Nous nous sommes notamment intéressés à la synthèse de nanocristaux hybrides organiques/inorganiques à l'aide d'un microréacteur à flux coaxiaux (interne et externe, figure 7a). Cette approche a dans un premier temps été appliquée à la synthèse de nanocristaux de ZnO (~ 4 nm) [31]. La solution de précurseur est injectée dans un capillaire de silice interne, tandis qu'une seconde solution contenant les ligands est injectée par le capillaire extérieur. Une micrographie typique de microscopie électronique à transmission des nanocristaux de ZnO fonctionnalisés avec de la trioctylphosphine est présentée sur la figure 7b. Le spectre de photoluminescence de ces nanocristaux est caractéristique d'une luminescence de type excitonique (figure 7b, collaboration T. Cardinal, V. Jubéra et A. Garcia, ICMCB). Cette approche permet donc de coupler les avantages des méthodes en phase liquide à basse température (permettant d'obtenir des nanocristaux de ZnO de taille et de forme bien contrôlées) avec les avantages de méthodes en phase gazeuse (permettant d'obtenir une photoluminescence essentiellement de type excitonique, du fait de la très bonne cristallinité et stœchiométrie des matériaux



Figure 7 - a) Schéma de principe du réacteur microfluidique à flux coaxiaux ; b) spectre de photoluminescence et micrographie MET des nanocristaux (NCs) de ZnO (~ 4 nm), et c) librairie de nanoparticules (NPs) de palladium aux propriétés de surface contrôlées.

synthétisés). Nous attribuons aujourd'hui ce résultat à la séparation des étapes de germination-croissance et de fonctionnalisation qui permet : i) de tirer profit de la germinationcroissance en milieux fluides supercritiques, et ii) d'éviter toute interaction entre la nanostructure et le stabilisant au cours de la croissance.

Dans un second temps, en utilisant toujours la même approche de microflux coaxiaux, nous avons élaboré des nanoparticules de palladium aux propriétés stéréoélectroniques de surface contrôlées pour des réactions catalytiques de couplage (collaboration M. Vaultier et M. Pucheault, Institut des Sciences Moléculaires, Pessac) [32]. Les nanoparticules ont été préparées à partir de la réduction – dans le flux central – d'un précurseur de palladium par l'hydrogène. Suite à la formation des nanoparticules de Pd « nues » dans le flux interne, la fonctionnalisation a lieu dans un second temps avec les différents tensioactifs considérés provenant du flux externe. Cette méthode a permis d'élaborer une librairie de nanocatalyseurs aux propriétés de surface contrôlées.

L'approche « microfluidique supercritique » offre ainsi de nombreuses possibilités pour la synthèse de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques, tout en permettant une meilleure compréhension des processus mis en jeu.

#### Conclusion

La méthode d'élaboration de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques fête cette année son vingtième anniversaire, lui conférant ainsi un certain niveau de maturité, en particulier par le lancement en novembre 2010 de la première installation industrielle de production de nanopoudres par cette approche en Corée du Sud.

Nous avons proposé dans cet article de mettre en lumière des travaux de recherche récents et originaux menés à l'ICMCB, en l'occurrence l'étude de la réactivité chimique et la germination-croissance dans les milieux eau/alcools supercritiques ainsi que la séparation des étapes de germination-croissance et de fonctionnalisation de nanostructures en microfluidique supercritique, nouvel outil offrant une véritable rupture technologique dans la mise en œuvre des milieux fluides supercritiques.

Afin d'accompagner le développement de cette technologie, nous devons faire face à trois principaux challenges : i) améliorer la compréhension des processus mis en jeu, ii) élaborer de façon contrôlée des matériaux combinant un nombre croissant de fonctionnalités, et iii) travailler au changement d'échelle. De plus, nous souhaitons poursuivre, au travers du recyclage, une nouvelle voie d'élaboration de matériaux, et ceci sur la base des résultats obtenus sur le recyclage des fibres de carbone de matériaux composites.

Les auteurs souhaitent remercier les directeurs successifs de l'ICMCB pour leur soutien au développement de cette activité de recherche, à savoir le professeur Jean Etourneau, le docteur Claude Delmas et, aujourd'hui, le docteur Mario Maglione. Un grand merci au professeur François Cansell qui a initié ces recherches à l'ICMCB et qui leur a témoigné sa confiance. Ils remercient également les autres collègues permanents du groupe « Fluides supercritiques » de l'ICMCB, Yves Garrabos et Carole Lecoutre, et l'ensemble des étudiants qui ont contribué à ces avancées scientifiques, ainsi que leurs collaborateurs académiques et industriels.

#### Références

- Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y, Cansell F., [1] Review of supercritical fluids in inorganic materials science, J. Supercrit. Fluids, 2006, 38, p. 242
- Cansell F., Aymonier C., Design of functional nanostructured materials [2] using supercritical fluids, J. Supercrit. Fluids, 2009, 47, p. 508.
- Adschiri T., Lee Y.W., Goto M., Takami S., Green materials synthesis with [3] supercritical water, Green Chem., 2011, 13, p. 1380.
- [4] Marre S., Aymonier C., Nanostructured materials synthesis in supercritical fluids for catalysis applications, Nanomaterials in Catalysis, K. Philippot, P. Serp (eds), Wiley-VCH, 2013.
- Adschiri T., Kanazawa K., Arai K., Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water, J. Am. [5] Ceram. Soc., 1992, 75(4), p. 1019 ; Adschiri T., Kanazawa K., Arai K., Rapid and continuous hydrothermal synthesis of boehmite particles in subcritical and supercritical water, J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75(9), p. 2615.
- Pessey V., Garriga R., Weill F., Chevalier B., Etourneau J., Cansell F., [6] Control of particle growth by chemical transformation in supercritical CO<sub>2</sub>/ ethanol mixtures, J. Mater. Chem., 2002, 12, p. 958; Erriguible A., Marias F., Cansell F., Aymonier C., Monodisperse model to predict the growth of inorganic nanostructured particles in supercritical fluids through a coalescence and aggregation mechanism, J. Supercrit. Fluids, 2009, 48, p. 79.
- Kim J., Park Y.S., Veriansyah B., Kim J.D., Lee Y.W., Continuous synthe-[7] sis of surface-modified metal oxide nanoparticles using supercritical methanol for highly stabilized nanofluids, Chem. Mater., 2008, 20, p 6301
- Bocquet J.F., Chhor K., Pommier C., Barium titanate powders synthesis [8] from solvothermal reaction and supercritical treatment, Mater. Chem. Phys., **1999**, 57, p. 273.
- Slostowski C., Marre S., Babot O., Toupance T., Aymonier C., Near- and [9] supercritical alcohols as solvents and surface modifiers for the continuous synthesis of cerium oxide nanoparticles. Langmuir. doi 10.1021/la303265t. sous presse.
- [10] Reveron H., Aymonier C., Loppinet-Serani A., Elissalde C., Maglione M., Cansell F., Single-step synthesis of well-crystallized and pure barium titanate nanoparticles in supercritical fluids, Nanotechnology, 2005, 16, p. 1137 ; Reveron H., Elissalde C., Aymonier C., Bidault O., Maglione M., Cansell F., Supercritical fluid route for synthesizing crystalline barium strontium titanate nanoparticles, J. Nanosc. Nanotech., 2005, 5, p. 1741 Reveron H., Elissalde C., Aymonier C., Bousquet C., Maglione M., Cansell Continuous supercritical synthesis and dielectric behaviour of the whole BST solid solution, Nanotechnology, 2006, 17, p. 3527 ; Bousquet C., Elissalde C., Aymonier C., Maglione M., Cansell F, Heintz J.M., Tunability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallinity using supercritical fluid media: effect on sintering, J. Eur. Ceram. Soc., **2008**, 28, p. 223.
- [11] Cansell F., Chevalier B., Demourgues A., Etourneau J., Christophe E., Pessey V., Petit S., Tressaud A., Weill F., Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis, J. Mater. Chem., 1999, 9, p. 67 Desmoulins-Krawiec S., Aymonier C., Loppinet-Serani A., Weill F., Gorsse S., Etourneau J., Cansell F., Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides, J. Mater. Chem., 2004, 14(1), p. 228.
- [12] Marre S., Park J., Rempel J., Guan J., Bawendi M.G., Jensen K.F., Supercritical continuous-microflow synthesis of narrow size distribution quantum dots, Adv. Mater., 2008, 20, p. 4830.
- [13] Mesguich D., Élaboration de matériaux nanostructurés pour piles à combustible SOFC : application à  $Nd_2NiO_{4+\delta}$  et  $Ce_{1-x}A_xO_{2-y}$ , Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2010.

Recherche et développement

- [14] Théodet M., Synthesis using supercritical fluids of catalytic nanostructured materials with very high specific surface area for deep HDS, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2010 ; Aymonier C., Théodet M., Sanchez C., Corma A., Bulk catalyst precursors and method for obtaining such bulk catalyst precursors, Brevet WO2012/059523A1, 2012.
- [15] Majimel M., Marre S., Garrido E., Aymonier C., Supercritical fluid chemical deposition as an alternative process to CVD for the surface modification of materials, Chem. Vap. Deposition, 2011, 17, p. 342.
- [16] DeMello A.J., Control and detection of chemical reactions in microfluidic
- systems, *Nature*, **2006**, *422*, p. 394.
  [17] Hartman R.L., Jensen K.F., Microchemical systems for continuous-flow synthesis, *Lab on a Chip*, **2009**, *9*, p. 2495.
- [18] Marre S., Jensen K.F., Synthesis of micro and nanostructures in microflu-idic systems, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, p. 1183.
- [19] Marre S., Adamo A., Basak S., Aymonier C., Jensen K.F., Design packaging of microreactors for high pressure and high temperature applications, Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49, p. 11310.
- [20] Marre S., Baek J., Park J., Bawendi M.G., Jensen K.F., High-pressure/ high-temperature microreactors for nanostructure synthesis, JALA, 2009. 14, p. 367.
- [21] Benito-Lopez F., Tiggelaar R.M., Salbut K., Huskens J., Egberink R.J.M., Reinhoudt D.N., Gardeniers H., Verboom W., Substantial rate enhancements of the esterification reaction of phthalic anhydride with methanol at high pressure and using supercritical  $\mbox{CO}_2$  as a co-solvent in a glass microreactor, Lab on a Chip, 2007, 7, p. 1345. [22] Marre S., Roig Y., Aymonier C., Supercritical microfluidics: Opportunities
- in flow-through chemistry and materials science, J. Supercrit. Fluids, **2012**, 66, p. 251.
- [23] Marre S., Aymonier C., Subra P., Mignard E., Dripping to Jetting transition observed from supercritical fluid in liquid micro coflows, Appl. Phys. Lett., 2009, 95, p. 134105.
- [24] Liu N., Aymonier C., Lecoutre C., Garrabos Y., Marre S., Microfluidic approach for studying CO2 solubility in water and brine, Chem. Phys. *Lett.*, **2012**, 551, p. 139.
- [25] Krishnadasan S., Brown R.J.C., Demello A.J., Demello J.C., Intelligent routes to the controlled synthesis of nanoparticles, Lab on a Chip, 2007, 7, p. 1434.
- [26] Nakamura H., Yamaguchi Y., Miyazaki M., Maeda H., Uehara M., Mulvaney P., Preparation of CdSe nanocrystals in a micro-flow-reactor, Chem. Commun., 2002, 23, p. 2844.
- [27] Dietrich T.R., Freitag A., Scholz R., Production and characteristics of microreactors made from glass, Chem. Eng. Techn., 2005, 28, p. 1
- [28] Zhu J.J., Cheng J., Ang S.S., Wang H., Microfabrication of microfluidic channels on soda-lime glass, Prog. Mach. Tech. Proceedings, 2006, n 389
- [29] Tiggelaar R.M., Benito-Lopez F., Hermes D.C., Rathgen H., Egberink R.J.M., Mugele F.G., Reinhoudt D.N., van den Berg A., Verboom W., Gardeniers H., Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips, Chem. Eng. J., 2007, 131, p. 163
- [30] Baek J., Allen P.M., Bawendi M.G., Jensen K.F., Investigation of indium phosphide nanocrystal synthesis using a high-temperature and highpressure continuous flow microreactor, Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, o. 627
- [31] Roig Y., Marre S., Cardinal T., Aymonier C., Supercritical microfluidics synthesis of exciton luminescent ZnO nanocrystals, Angew. Chem. Int. *Ed.*, **2011**, *50*, p. 12071. [32] Gendrineau T., Marre S., Vautier M., Pucheault M., Aymonier C.,
- Microfluidic synthesis of palladium nanocrystals assisted by supercritical CO<sub>2</sub>: tailored surface properties towards applications in boron chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 8525.







S. Marre

A. Loppinet-Serani

Cyril Aymonier (auteur correspondant) et Samuel Marre sont chargés de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS)\*

Cyril Aymonier a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2011. Anne Lopinnet-Serani est maître de conférences à l'Université Bordeaux 1.

ICMCB-CNRS, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex. Courriel : aymonier@icmcb-bordeaux.cnrs.fr