



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



---

# Synthèse en milieu aqueux de nanocristaux de semi-conducteurs via des procédés microfluidiques

---



**KOLMYKOV Oleksii**

**Thèse**

Pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

**Mention : « Génie des procédés et des Produits »**

**Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement, RP2E №410**

## COMPOSITION DU JURY

### Rapporteurs :

- **Stéphane Baudron**, Chargé de recherche CNRS, Université de Strasbourg, Institut Le Bel, Strasbourg
- **Nadine Millot**, Professeur, Université de Bourgogne, Dijon

### Examineurs :

- **Jean-Jacques Gaumet**, Professeur, Université de Lorraine, Metz
- **Brigitte Sieber**, Chargée de recherche CNRS, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq

### Directeurs de Thèse :

- **Raphaël Schneider**, Professeur, Université de Lorraine, Nancy
- **Jean-Marc Commenge**, Professeur, Université de Lorraine, Nancy

Présentée et soutenue publiquement **07 JUILLET 2017**

## Remerciements

---

*On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer cette thèse.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Raphaël Schneider** et le Professeur **Jean-Marc Commenge** de Université de Lorraine, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, pour leur encadrement tout au long de ma thèse et pour avoir accepté de diriger ce travail. Pour vos idées, votre patience, votre disponibilité, votre sympathie, vos qualités humaines et vos nombreux conseils durant la rédaction de ma thèse sans lesquels ce travail n'aurait pas pu être réalisé.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **Stéphane Baudron** et Madame **Nadine Millot** pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, à Monsieur **Jean-Jacques Gaumet** et Madame **Brigitte Sieber** pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.*

*J'adresse tout ma gratitude à Monsieur **Emilien Girod** et Monsieur **Steve Pontvianne**, pour tous les efforts qu'ils ont déployés pour m'aider à réaliser ce travail, pour leurs aides et leurs disponibilités.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Kevin Mozet**, pour le temps consacré à l'analyse de la sorption de gaz et la détermination des surfaces spécifiques ainsi que pour toutes les discussions scientifiques.*

*Je remercie également Madame **Halima Alem** pour le temps consacré la microscopie électronique à transmission.*

*Je remercie profondément Madame **Lavinia Balan** pour le temps consacré la spectrométrie photoélectronique X, à la microscopie électronique à transmission et pour toutes les discussions scientifiques.*

*Je remercie Monsieur **Ghouti Medjahdi** pour les analyses de diffraction des rayons X.*

*Je remercie Monsieur **Olivier Fabre** pour les analyses de spectroscopie RMN ainsi que pour son aide et sa disponibilité.*

*Je tiens également à remercier tous les membres du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), UMR 7274, CNRS et tous mes camarades au LRGP pour leurs*

*encouragement, disponibilités, discussions scientifiques et leurs ambiances et en particulier Aleksandra Schejn, Florian Donat et Hatem Moussa.*

*Merci à l'équipe de l'atelier mécanique du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés.*

*Je présente tout ma gratitude et mes remerciements à ma famille. J'exprime mes plus sincères remerciements à ma mère **Kolmykova Helena** et mon père **Kolmykov Valeryi**, pour tous les soutiens qu'ils m'ont apportés.*

*Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Que me pardonnent celles que j'oublie ici.*



# **Tables des Matières**



## Tables des Matières

Remerciements .....	1
Tables des Matières .....	3
Liste des Abréviations .....	11
Introduction Générale.....	15
Chapitre 1. Etude bibliographique relative aux MOFs .....	21
1.1 Metal-organic frameworks (MOFs) .....	23
1.1.1 Introduction .....	23
1.1.2 Structure.....	23
1.1.3 Propriétés .....	30
1.1.4 Application des Metal-Organic Frameworks .....	31
1.1.4.1 Catalyse.....	31
Les MOFs comme supports de catalyseurs .....	32
Le métal du MOF joue le rôle de catalyseur (le métal est considéré comme le site d'acide de Lewis) .....	33
Le ligand peut jouer le rôle de catalyseur (le ligand est considéré comme base de Lewis) .....	34
1.1.4.2 Séparation et stockage des gaz .....	36
1.2 Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF) .....	39
1.2.1 Structure.....	39
1.2.2 Zéolitic imidazolate frameworks-8.....	41
1.2.3 Synthèse de ZIF-8.....	42
Synthèse solvothermale et hydrothermale .....	42
1.2.3.1 Synthèse solvothermale .....	43
Synthèse dans le N,N-Diméthylformamide (DMF) .....	43
Synthèse dans les alcools .....	44
1.2.3.2 Synthèse en milieu aqueux.....	45
1.2.3.3 Synthèse par voie microfluidique (en microréacteur).....	48
Synthèse de ZIF-8 en microréacteurs à flux continu.....	48
Synthèse de ZIF-8 en microréacteurs à flux segmenté (liquide-liquide) .....	50
1.2.3.4 Autres méthodes de synthèse des particules de ZIF-8 .....	52
1.2.4 Structure cristalline de ZIF-8 et mécanisme de croissance des particules.....	53
1.2.5 Applications catalytiques de ZIF-8.....	54
1.2.5.1 Utilisation des particules de ZIF-8 comme support de catalyseurs .....	55

1.2.5.2 Conversion de CO <sub>2</sub> .....	55
1.2.5.3 Réaction de Friedel-Crafts .....	57
1.2.5.4 Condensation de Knoevenagel.....	58
Conclusion.....	63
1.3 Références bibliographiques .....	64
Chapitre 2. ....	73
Synthèse microfluidique de particules ZIF-8 en flux mono ou biphasique .....	73
Introduction .....	75
Graphical abstract.....	76
Abstract .....	76
2.1 Introduction .....	76
2.2. Experimental.....	78
2.2.1. Materials .....	78
2.2.2. Set-up of the microfluidic reactor .....	79
2.2.3. Synthesis of ZIF-8 particles in water .....	79
2.2.4. Synthesis of ZIF-8 crystals in biphasic flow.....	79
2.2.5. Characterization .....	80
2.3. Results and discussion .....	80
2.3.1. Monophasic continuous synthesis of ZIF-8 particles .....	80
2.3.2. Biphasic continuous synthesis of ZIF-8 particles .....	89
2.4. Conclusions .....	98
2.5. References .....	98
2.6. Supporting Information .....	102
Chapitre 3. Application de ZIF-8 pour la condensation de Knoevenagel et la synthèse de 3-cyanocoumarins.....	109
Introduction .....	111
Graphical abstract.....	112
Abstract .....	112
3.1 Introduction .....	112
3.2 Results and discussion .....	113
3.3 Conclusion .....	119
3.4 Acknowledgements .....	119
3.5 References and notes .....	119
3.6 Supplementary data .....	122
3.6.1 General information .....	123

3.6.2 Synthesis of ZIF-8 crystals .....	123
3.6.3 Spectroscopic Data of Products Reported in Table 11 .....	123
3.6.4 Spectroscopic Data of Products Reported in Table 12 .....	125
Chapitre 4. Etude bibliographique relatives aux QDs et QDs dopés .....	127
4.1 Introduction .....	129
4.2 Structure.....	129
4.2.1 Structure des Quantum Dots .....	129
4.2.2 Structure cristalline des semi-conducteurs du groupe II – VI.....	131
4.2.3 Semi-conducteur dopé .....	133
4.2.4 Structure électronique des semi-conducteurs.....	134
4.2.4.1 « Gap » direct et indirect .....	137
4.2.4.2 Conduction par trou et par électron dans le semi-conducteur .....	138
4.2.4.3 Structure électronique de semi-conducteur dopé .....	139
4.2.4.4 Semi-conducteur de type n.....	140
4.2.4.4 Semi-conducteur de type p .....	141
4.3 Propriétés des QDs et des QDs dopés .....	143
4.3.1 Influence du diamètre des QDs.....	143
4.3.2 Absorption des QDs.....	144
4.3.3 Emission de fluorescence, photoluminescence, des QDs .....	145
4.3.4 Structure des QDs cœur/coquille .....	147
4.4 Synthèse des semi-conducteurs du groupe II – VI .....	150
4.4.1 Synthèse des QDs et QDs dopés par voie organométallique .....	151
4.4.2 Synthèse des QDs et QDs dopés en milieu aqueux ou synthèse hydrothermale ...	155
4.4.3 Synthèse des QDs en microréacteur .....	159
4.4.3.1 Synthèse solvothermale.....	159
4.4.3.1 Synthèse hydrothermale .....	162
4.5 Applications des QDs dopés Mn ou Cu.....	166
4.6 Conclusion .....	168
4.7 Références bibliographiques.....	168
Chapitre 5. Synthèse contrôlée en microréacteur et en milieu aqueux .....	175
de QDs CdS, CdS dopé (Mn et Cu) et cœur/coquille.....	175
CdS /ZnS .....	175
5.1 Introduction .....	177
5.2 Partie expérimentale .....	178
5.2.1 Matériels .....	178

5.2.2. Synthèse des QDs CdS et CdS dopé $Mn^{2+}$ en microréacteur avec un flux biphasique .....	179
5.2.3. Synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé $Mn^{2+}$ avec une coquille ZnS en flux monophasique .....	180
5.2.4 Synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé $Mn^{2+}$ avec coquilles ZnS en microréacteur avec flux biphasique .....	182
5.2.5 Synthèse des QDs CdS dopé Cu en microréacteur avec flux biphasique .....	183
5.2.6 Synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé Cu/ZnS en microréacteur avec le flux monophasique .....	185
5.2.7 Caractérisations .....	186
5.3 Résultats et discussion .....	187
5.3.1 Synthèse microfluidique en milieu biphasique des cœurs CdS et CdS dopé $Mn^{2+}$ .....	187
5.3.1.1 Influence des paramètres expérimentaux .....	187
5.3.1.2 Influence du pH .....	191
5.3.1.2 Taille et cristallinité .....	191
Taille et Cristallinité .....	195
5.3.2 Introduction de la coquille ZnS en flux mono ou biphasique .....	197
5.3.2.1 Flux monophasique .....	197
Taille et Cristallinité .....	200
5.3.2.2 Introduction de la coquilles ZnS via le flux biphasique .....	203
Taille et Cristallinité .....	204
5.3.3 Conclusion .....	206
5.3.4 Synthèse du cœur CdS dopé Cu en microréacteur en milieu biphasique .....	207
Taille et Cristallinité .....	211
5.3.5 Introduction de la coquille ZnS en flux monophasique .....	215
Taille et Cristallinité .....	216
5.3.6 Conclusion .....	217
Chapitre 6. Synthèse contrôlée des QDs ZnS dopé $Mn^{2+}$ en microréacteur en milieu aqueux .....	225
6.1 Introduction .....	227
6.2 Partie expérimentale .....	228
6.2.1 Matériels .....	228
6.2.2 Synthèse des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ en microréacteur avec l'écoulement monophasique .....	228
6.2.3 Synthèse des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ en microréacteur avec un micromélangeur en T avec l'écoulement monophasique .....	230

6.2.4 Synthèse des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ en microréacteur avec l'écoulement biphasique .....	231
6.2.5 Caractérisations.....	231
6.3 Résultats et discussion .....	232
6.3.1 Synthèse des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ en microréacteur avec l'écoulement monophasique .....	232
6.3.2 Synthèse des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ en microréacteur avec un écoulement biphasique .....	238
6.4 Conclusion .....	245
6.5 Références bibliographiques.....	246
Conclusion Générale et Perspective .....	250
Liste des Figures.....	256
Liste des Tableau.....	266
Résumé .....	269
Abstract .....	270





# Liste des Abréviations



## Liste des Abréviations

<b>QDs</b>	Quantum Dots
<b>MOFs</b>	Metal-Organic Frameworks ou Metal Organic Networks
<b>DMF</b>	N, N-diméthylformamide
<b>ZIF-8</b>	Zeolitic Imidazolate Framework 8
<b>XPS</b>	La spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>BET</b>	La théorie de Brunauer, Emmett et Teller
<b>AN</b>	Aanthracène
<b>TBHP</b>	Tert-butyl hydroperoxide
<b>ECA</b>	Cyanoacétate d'éthyle
<b>MN</b>	Malononitrile
<b>MeIM ou Hmim</b>	2-méthylimidazole
<b>T.A.</b>	Température ambiante
<b>TEA</b>	Triéthylamine
<b>PTFE</b>	Polytétrafluoroéthylène
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>MET</b>	Microscopie électronique en transmission
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>I.D.</b>	Diamètre interne
<b>O.D.</b>	Oiamètre externe
<b>ODE</b>	1-Octadécène
<b>V</b>	Volume
<b>BZ</b>	Blende de Zinc
<b>W</b>	Wurtzite
<b>TOPO</b>	Oxyde de trioctylphospine
<b>TOP</b>	Trioctylphospine
<b>BV</b>	Bande de valence
<b>BC</b>	Bande de conduction
<b>FWHM</b>	Largeur à mi-hauteur
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>PL QY</b>	Rendement quantique de Photoluminescence

<b>HDA</b>	Hexadecylamine
<b>OA</b>	Acide oléique
<b>MPA</b>	Acide 3-mercaptopropionique
<b>TGA</b>	Acide thioglycolique
<b>ME</b>	2-mercaptoethanol
<b>GSH</b>	L-glutathion réduite
<b>PDMS</b>	Polydiméthylsiloxane

# **Introduction Générale**



## Introduction Générale

Au cours de ces trente dernières années, l'émergence des nanotechnologies a vu arriver sur le marché de très nombreux matériaux particuliers, répondant à une même « formule brute » mais possédant des propriétés physico-chimiques très différentes liées soit à des variations de diamètre soit à des changements de chimie de surface. Ces différences sont principalement liées au mode de synthèse de ces nanomatériaux ainsi qu'à leur mise en forme qui est fonction de l'application recherchée.

Parmi ces matériaux, les particules de semi-conducteurs Quantum Dots (QDs), et Metal-Organic Frameworks (MOFs) ont fait l'objet d'études poussées depuis vingt ans du fait de leurs propriétés originales liées en partie au phénomène de confinement quantique et ont trouvé de nombreuses applications dans des domaines très variés.

Durant de nombreuses années, les nanoparticules ont souvent été préparées en milieu organique. Il existe deux méthodes principales de synthèse des QDs du groupe II–VI (par exemple CdS, ZnS, CdS ou ZnS dopé) : la première est la synthèse par voie organométallique et la seconde, la synthèse hydrothermale. La synthèse des MOFs est le plus souvent réalisée par voie solvothermale dans des solvants organiques, comme le DMF, l'éthanol, ou le méthanol. Des synthèses alternatives « vertes » en milieu aqueux ont été développées et permettent d'utiliser des précurseurs moins toxiques.

Depuis quelques années, la microfluidique est devenue une technologie attrayante pour la synthèse en écoulement continu. Ce procédé permet un contrôle optimal des paramètres de synthèse (température, débit, concentration, temps de chauffage), offre une très bonne reproductibilité, et laisse entrevoir la possibilité de transposition à grande échelle. La synthèse en milieux aqueux par la voie microfluidique présente donc de nombreux avantages par rapport aux méthodes classiques en réacteur « batch ».

L'objectif de cette étude est la synthèse de nanoparticules de semi-conducteurs en milieu aqueux via des procédés microfluidiques. Nous avons réalisé la synthèse des nanoparticules suivantes en microréacteur : Zeolitic Imidazole Framework 8 (ZIF-8), ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$ , CdS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  et CdS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  recouvert par une coquille ZnS. Nous avons testé deux types d'écoulements en microréacteur, l'écoulement monophasique et biphasique, ainsi que son influence sur la taille et les propriétés des matériaux synthétisés. Les particules obtenues ont notamment été caractérisées par microscopie électronique à balayage et transmission, analyse

dispersive en énergie, diffraction des rayons X, XPS, absorption et photoluminescence, spectroscopie Raman, BET, etc.

Ce manuscrit se divise en deux grandes parties. La première partie décrit la synthèse, la caractérisation et l'application catalytique des particules de ZIF-8. Cette partie du travail est divisée en deux sous-parties :

- La synthèse de particules ZIF-8 en microréacteur. L'influence de différents paramètres réactionnels (température, temps de passage dans le microréacteur, débit des précurseurs, pression) sur les propriétés chimiques et physiques des particules (taille, topologie et morphologie, surface spécifique, propriétés optiques) a été évaluée.
- L'évaluation de l'activité catalytique des particules ZIF-8 pour la condensation de Knoevenagel et la synthèse de 3-cyanocoumarines.

La deuxième partie décrit la synthèse et la caractérisation des QDs dopés  $Mn^{2+}$  et Cu. Cette partie est aussi divisée en deux sous-parties :

- La synthèse en milieu aqueux et via des procédés microfluidiques de QDs CdS dopés  $Mn^{2+}$  et CdS dopés Cu recouverts d'une coquille ZnS.
- La synthèse de QDs ZnS dopés  $Mn^{2+}$  en microréacteur en milieux aqueux. Nous avons testé l'influence des différents paramètres réactionnels (température, temps de passage en microréacteur, pourcentage de dopant, rapport molaire de précurseurs, débit et nature de précurseurs). Les propriétés chimiques et physiques des particules obtenues ont été étudiées (taille, structure, rendement quantique, longueur d'onde émission, photostabilité).

Le manuscrit est divisé en six chapitres :

- Le chapitre 1 présente une étude bibliographique générale sur les MOFs et tout particulièrement le ZIF-8. Ce chapitre montre les différentes méthodes de synthèse (méthode classique solvothermale et procédés plus récents), les structures avec topologie et morphologie différentes et les propriétés chimiques et physiques. Nous présenterons également des exemples d'applications des MOFs dans différents domaines (catalyse organique, stockage et séparation des gaz).
- Le chapitre 2 décrit la synthèse de ZIF-8 en microréacteur en écoulement monophasique et biphasique. Nous avons étudié l'influence des paramètres réactionnels (température, effet de pression) et des paramètres opératoires du microréacteur (temps de passage, diamètre de canal) sur les particules obtenues. Les matériaux obtenus ont été



caractérisés par microscopie électronique à balayage et en transmission, analyse dispersive en énergie, diffraction RX, et BET.

- Le chapitre 3 présente l'évaluation des propriétés catalytiques des particules ZIF-8 dans la condensation de Knoevenagel permettant la synthèse de 3-cyanocoumarines.
- Le chapitre 4 est une étude bibliographique générale sur les QDs, et tout particulièrement dopés  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Ce chapitre montre les différentes méthodes de synthèses (synthèse solvothermale, hydrothermale, ainsi que quelques exemples de synthèse en microréacteur en milieux organique ou aqueux), leur influence sur la structure et sur les propriétés (bandgap, longueur d'onde émission et taille des particules). Ce chapitre se terminera par quelques exemples d'applications des QDs dopés  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  dans différents domaines.
- Le chapitre 5 présente la synthèse en microréacteur des QDs CdS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  et CdS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  avec une coquille ZnS. Nous avons étudié l'influence des paramètres réactionnels (température, temps de passage dans le microréacteur, concentration de dopant, effet de la concentration de ligand) sur les particules obtenues. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission, analyse dispersive en énergie, diffraction RX, XPS, photoluminescence et absorption.
- Le chapitre 6 décrit la synthèse des QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  en microréacteur avec écoulement monophasique ou biphasique. L'influence des paramètres réactionnels sur les propriétés physiques des matériaux a été évaluée.
- La dernière partie est la conclusion et les perspectives d'application des microréacteurs pour la synthèse des nanoparticules de semi-conducteurs.



# **Chapitre 1. Etude bibliographique relative aux MOFs**



## 1.1 Metal-organic frameworks (MOFs)

### 1.1.1 Introduction

Les « Metal-Organic Frameworks (MOFs) » sont des matériaux hybrides poreux, organique-inorganique, aussi connus sous le nom de « Metal Organic Networks » ou Polymères Poreux Coordinés (PPCs).

Les MOFs sont une classe de matériaux qui se sont très vite développés dans le domaine des sciences chimiques et des matériaux, grâce à leurs propriétés valorisables dans différents domaines comme le stockage et la séparation de gaz, la détection (dans les capteurs), la catalyse, ou la libération contrôlée de médicaments.<sup>1-12</sup> Un des premiers exemples de MOFs a été synthétisé et caractérisé en 1960.<sup>15</sup> Le véritable développement des MOFs comme classe de matériaux a commencé en 1980. Le nombre de publications contenant le mot clé « MOFs » dans le titre était de 193 en 1978 et est passé à 5710 en juillet 2016 (Figure 1).

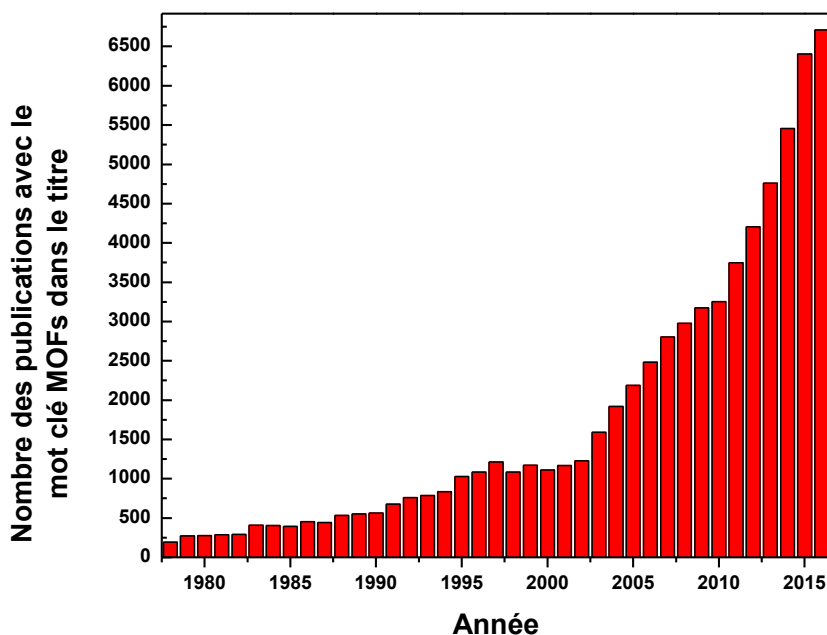
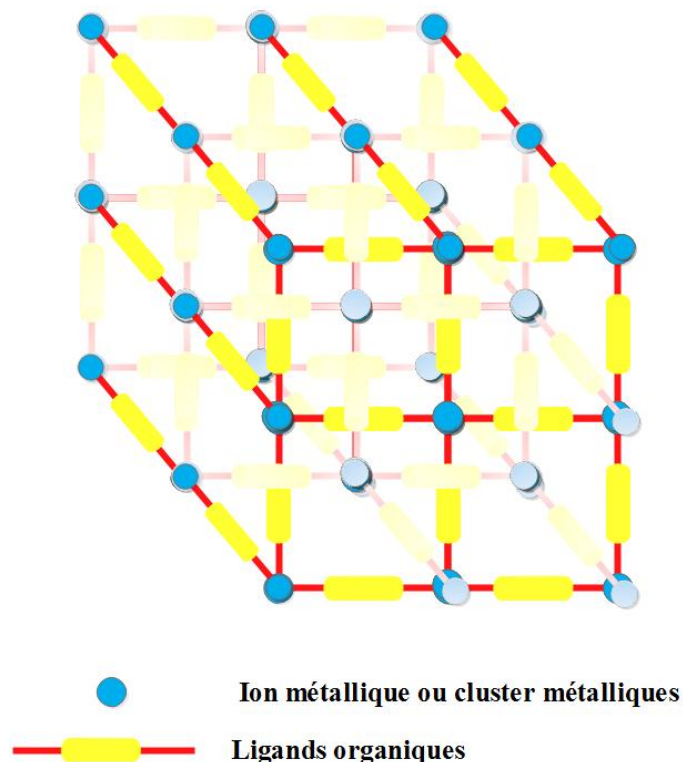


Figure 1 Nombre des publications contenant le mot clé « MOFs » dans le titre (source Science Direct, 2016)

### 1.1.2 Structure

Les MOFs contiennent deux éléments de base, des ions métalliques ou les clusters métalliques (partie inorganique) et des ligands organiques permettant de former des liaisons entre les ions métalliques (Figure 2).<sup>13,14</sup>



**Figure 2. Schéma général des Metal-Organic Frameworks**

La partie inorganique peut être constituée de différents métaux :

- Métaux de transition (fer, cuivre, zinc, cobalt,...)
- Terres rares (scandium, yttrium,...)
- Eléments P (gallium, aluminium)
- Clusters métalliques (Métal associé avec des ions tels que  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ , ...), par exemple tétraèdre  $ZnO_4$  (MOF-5)<sup>15</sup>, ou  $ZnN_4$  (ZIF-8).<sup>16</sup>

Pour la partie organique, les ligands peuvent être mono-, bi-, tri-, ou tétradentates. La littérature décrit le plus souvent l'utilisation d'acide oxalique, glutarique, isophthalique, citrique, succinique, du 2-méthylimidazole, du 1,2,3-triazole, et de l'acide téréphthalique (cas du MOF-5)<sup>15</sup>.

La synthèse des MOFs nécessite un mélange du métal ou des clusters métalliques avec le ligand organique en présence de solvant (des synthèses sans solvant ont également été développées).<sup>17</sup> Dans un premier temps, il y a formation d'unités de construction primaire (Ligand-Métal) puis la croissance des polymères poreux coordonnés a lieu. Il en résulte quatre formes de PPCs selon la manière dont s'assemblent les unités de construction (Figure 3).<sup>18</sup>

En général, la forme 0D est le complexe basé sur les principes de la chimie de coordination. La plupart des MOFs/PPCs se présentent sous forme de réseaux 3D (l'assemblage d'unités de construction a lieu dans les trois directions de l'espace). Dans certains cas, l'auto-assemblage des unités est limité dans une ou deux directions de l'espace, ce qui conduit à la formation de structures 1D et 2D.<sup>19</sup>

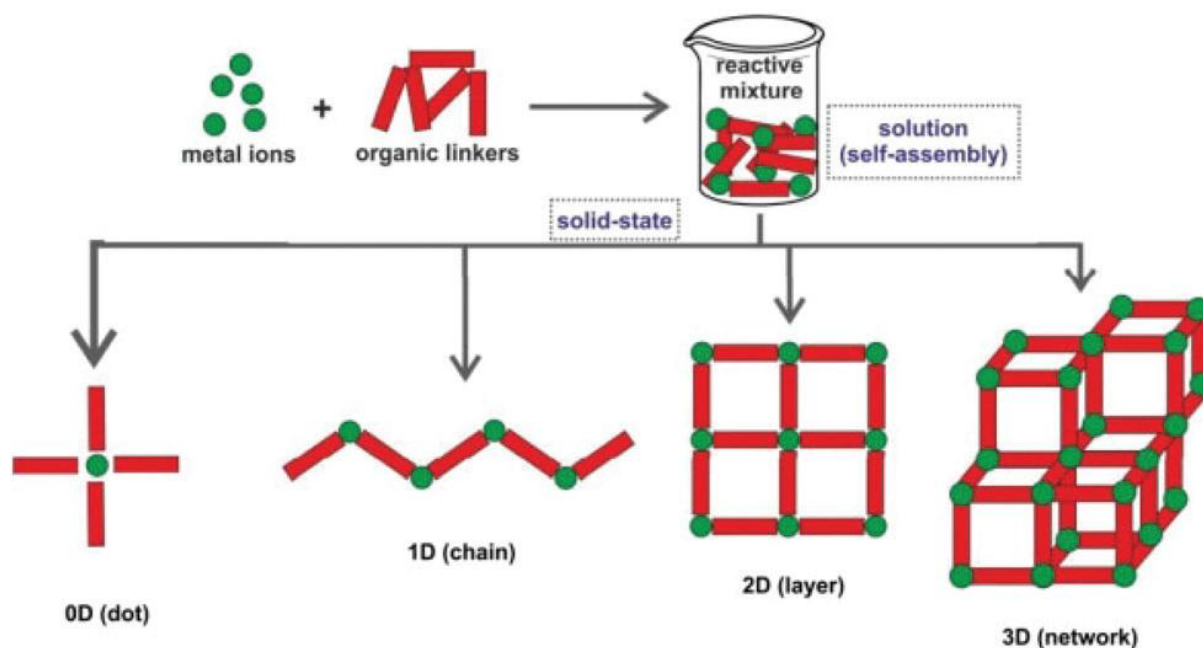


Figure 3. Schéma de formation des MOFs/PPCs 0D, 1D, 2D et 3D à partir de la même unité L-M-L<sup>19</sup>

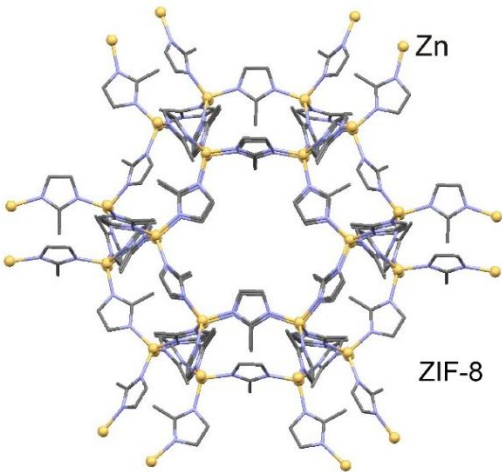
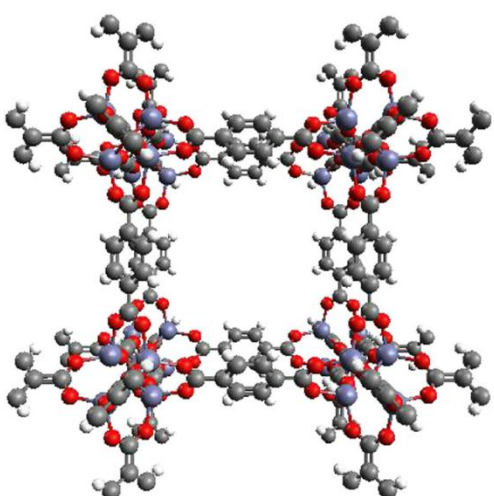
L'interpénétration des chaînes, liée à la structure des ligands organiques et à la nature de la liaison L-M-L, est également un facteur important.<sup>20</sup> Dans le cas des chaînes 1D (Figure 3), il peut y avoir interpénétration entre les chaînes parallèles ou les chaînes en zig-zag, et parfois la formation de nouvelles structures 1D est observée. S'il y a interpénétration au niveau de la structure 2D, ce phénomène peut provoquer la formation de nouvelles structures 2D ou 3D.

La coordination, la stabilité, la flexibilité et la géométrie des liaisons L-M-L dans les MOFs jouent un rôle important sur les propriétés physiques et chimiques des MOFs.

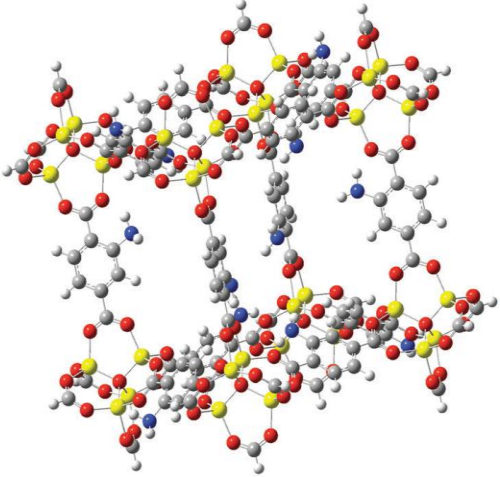
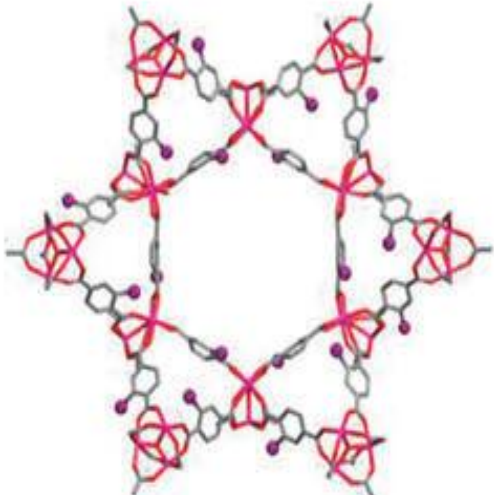
La cristallinité, la porosité, l'uniformité de la taille des pores, la surface spécifique (de 1000 à 3000 m<sup>2</sup>/g), la grande stabilité chimique et physique permettent l'utilisation des MOFs dans des domaines très différents.

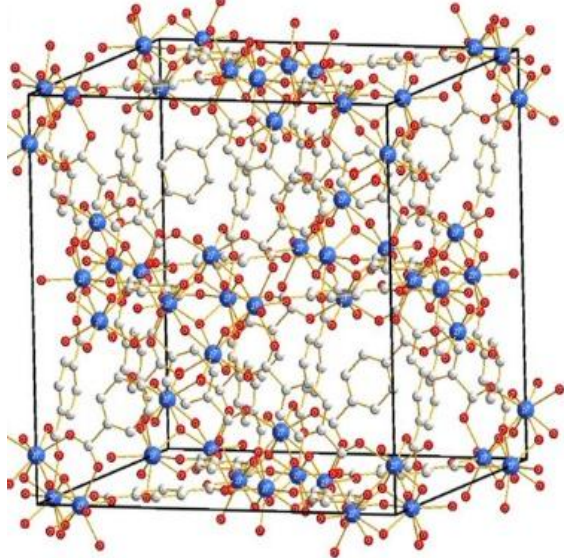
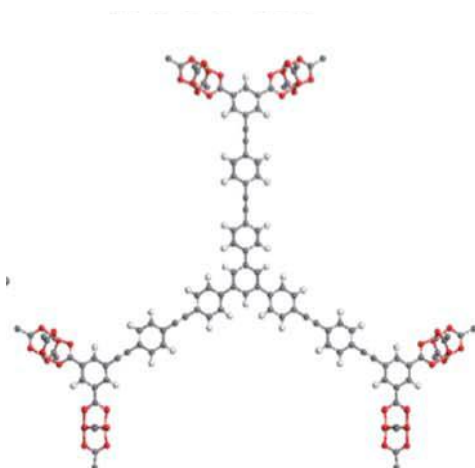
Dans la littérature, différentes classes de MOFs sont décrites à partir de différents métaux et une très large palette de ligands organiques. Les MOFs les plus connus et les plus souvent utilisés dans les différents domaines sont présentés dans le Tableau 1.

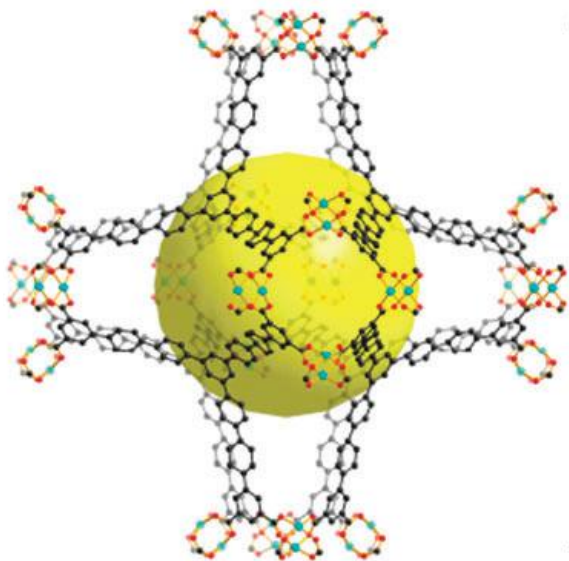
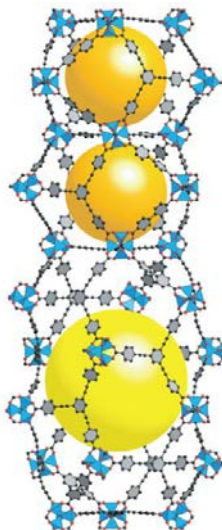
**Tableau 1. Exemples de structures et de compositions des MOFs**

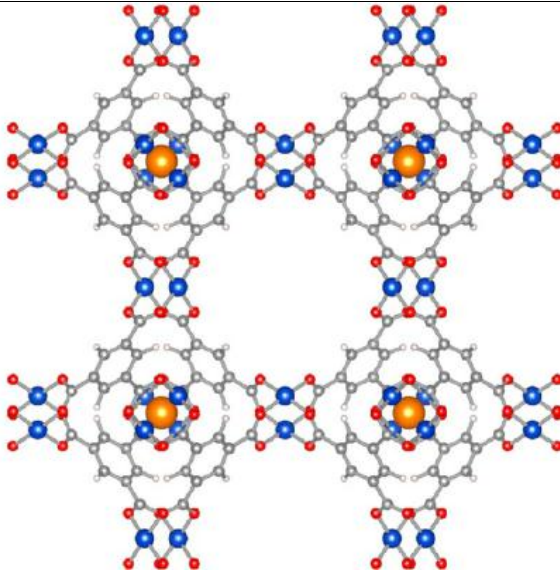

Nom / Formule MOFs	Structure	
ZIF-8 <sup>21</sup>  Basolite 1200  $C_8H_{12}N_4Zn$	 <p>● C      ● N      ● Zn      ● H</p>	
	Métal : Zn	Ligand : 2-Méthylimidazole
MOF-5 <sup>22</sup>  $C_{24}H_{12}Zn_4O_{13}$	 <p>● C      ● O      ● Zn      ● H</p>	
	Métal : Zn (tétraèdre $ZnO_4$ )	Ligand : acide benzène-1,4-dicarboxylique



<p>IRMOF-3<sup>23</sup></p> <p><math>C_{24}H_{13}Zn_4O_{13}</math></p> <p>N</p>	 <p>● C    ● O    ● N    ● H    ● Zn</p>
	<p>Métal : Zn (tétraèdre <math>ZnO_4</math>)</p> <p>Ligand : Acide 2-aminotéraphthalique</p>
<p>MIL-101<sup>24</sup></p> <p><math>C_{24}H_{17}CrO_{16}</math></p>	 <p>● C    ● O    ● Cr    ● H</p>
	<p>Métal : Cr</p> <p>Ligand : acide benzène-1,4-dicarboxylique</p>

UiO-66 <sup>25</sup>			
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Zr <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	<div><div><div>● Zr</div><div>● O</div><div>● H</div></div></div>		
	Métal : Zr	Ligand : acide benzène-1,4-dicarboxylique	
NU-110 <sup>26</sup>			
C <sub>26</sub> H <sub>11</sub> CuO <sub>4</sub>	<div><div><div>● C</div><div>● O</div><div>● Cu</div><div>● H</div></div></div>		
	Métal : Cu	Ligand : Hexacarboxylate	

<div>NOTT-119<sup>27</sup></div> <div>C<sub>171</sub>H<sub>357</sub>Cu<sub>3</sub>N<sub>3</sub></div> <div>5O<sub>85</sub></div>	<div></div> <div><div>● C</div><div>● O</div><div>● Cu</div><div>● H</div></div>		
	Métal : Cu	Ligand : acide 2,2'-diméthoxy-4,4'-biphényldicarboxylique	
<div>MOF-210<sup>28</sup></div> <div>C<sub>58</sub>H<sub>28</sub>O<sub>13</sub>Zn<sub>4</sub></div>	<div></div> <div><div>● Zn</div><div>● O</div><div>● C</div><div>● H</div></div>		
	Métal : Zn	Ligand : biphényl-4,4'-dicarboxylate(BPDC) + 4,4',4''-(benzène-1,3,5-triyl-tris(éthyne-2,1-diyl))tribenzoate (BTE)	

HKUST-1 <sup>29</sup>			
Basolite C300			
C <sub>18</sub> H <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>12</sub>			
			
	Métal : Cu	Ligand	: acide 1,3,5-benzènetricarboxylique

### 1.1.3 Propriétés

Les MOFs sont connus comme des matériaux avec une structure, un volume de pore et une surface spécifique bien définis, ces propriétés étant fonction de la méthode de synthèse et des précurseurs utilisés. Par exemple, les MOF-5 et IRMOF-3 sont préparés avec le même cluster métallique, le tétraèdre ZnO<sub>4</sub>, et possèdent la même structure cristalline, mais comme le ligand utilisé pour IRMOF-5 possède le groupe terminal NH<sub>2</sub>, la taille des pores est différente et, par conséquent, les propriétés chimiques également.<sup>23</sup>

Comme indiqué précédemment, les propriétés des différentes familles de MOFs sont très différentes. La nature de la liaison M-L-M va définir les propriétés et les domaines d'applications. Le Tableau 2 présente la surface spécifique BET et le volume des pores pour différents MOFs.

**Tableau 2. Surface spécifique et volume de pores de différents MOFs.**

MOF	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de pores (cm <sup>3</sup> /g)
ZIF-8 <sup>21</sup> Basolite 1200	1800	0.65
MOF-5 <sup>22</sup>	3800	1.55
IRMOF-3 <sup>23</sup>	2314	1.02
MIL-101 <sup>24</sup>	4230	2.15
UiO-66 <sup>25</sup>	1580	0.81
NU-110 <sup>26</sup>	7114	4.4
NU-109 <sup>26</sup>	7010	3.75
NOTT-102 <sup>27</sup>	2940	1.14
NOTT-116 <sup>27</sup>	4660	2.17
NOTT-119 <sup>27</sup>	4118	2.35
MOF-210 <sup>28</sup>	6200	3.6
HKUST-1 <sup>29</sup>	1840	0.74
Basolite C300	1499	0.64
β SiO <sub>2</sub>	842	0.31

En général, les pores des MOFs sont uniformes en taille avec des diamètres allant de 0.3 à 2 nm et un volume vide de 50 à 95%. Les MOFs sont définis comme des matériaux souples en raison de la flexibilité de leurs liaisons M-L-M.<sup>30</sup> Cette propriété permet également une bonne stabilité mécanique.<sup>31</sup> Un autre avantage des MOFs est leur stabilité chimique et thermique. En général, les MOFs sont stables jusqu'à 400 – 500 °C, au-delà de cette température les ligands organiques se décomposent.

### **1.1.4 Application des Metal-Organic Frameworks**

#### **1.1.4.1 Catalyse**

La bonne stabilité physique et chimique et la cristallinité des MOFs permettent leur utilisation en catalyse hétérogène. La catalyse hétérogène présente certains avantages par rapport à la catalyse homogène, le plus important étant la possibilité de séparer et recycler le catalyseur. Le catalyseur doit répondre aux critères suivants :

1. La synthèse du catalyseur doit être facile et rapide,
2. Le catalyseur doit avoir une bonne activité et une bonne sélectivité,
3. La séparation du mélange réactionnel et du catalyseur doit être facile et rapide.

Les MOFs correspondent à tous ces critères. La large variété de composition des MOFs (métaux de transition différents, présence de groupes chimiques différents) permet leur utilisation dans différents types de catalyse, par exemple l'hydrogénation, la condensation de Knoevenagel, et la réaction de Friedel-Crafts.<sup>33,37,38</sup>

Les MOFs remplissent les trois rôles principaux nécessaires dans la catalyse :

- Comme support de catalyseurs (les particules de catalyseur sont déposées sur la surface ou absorbées dans les pores des MOFs),
- Le métal du MOF peut jouer le rôle de catalyseur (le métal est considéré comme le site acide de Lewis),
- Le ligand peut aussi jouer le rôle de catalyseur (le ligand est considéré comme la base de Lewis).

- ***Les MOFs comme supports de catalyseurs***

Dans la littérature, il existe différents exemples de matériaux catalytiquement actifs utilisant un MOF comme support. On peut notamment citer le Pd/MIL-101, les particules de palladium sont adsorbées sur la surface de MOFs MIL-101 ou le IrNPs@ZIF-8, les nanoparticules d'iridium sont déposées à la surface de ZIF-8).<sup>32,33</sup>

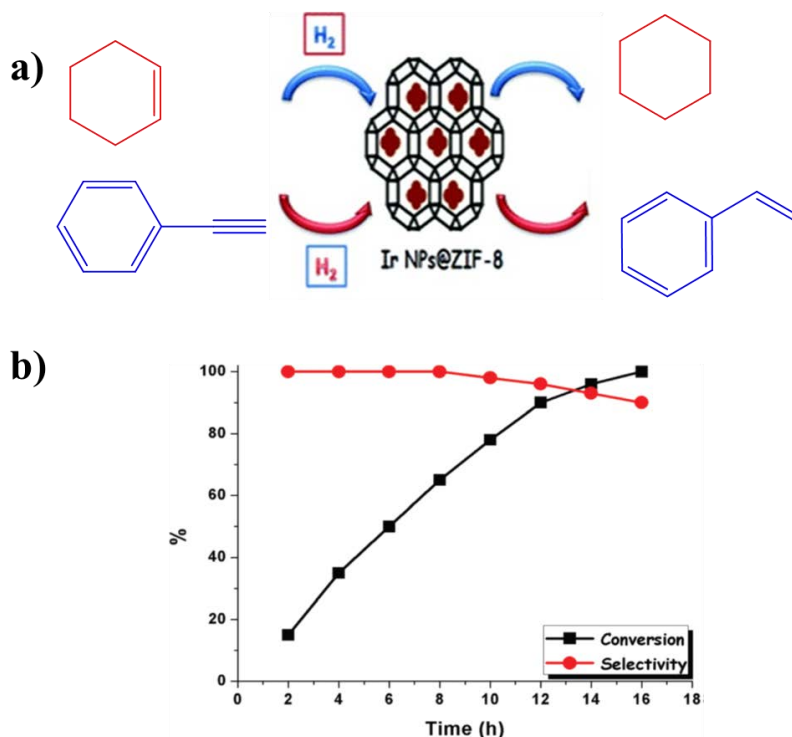
#### *Pd/MIL-101*<sup>32</sup>

Toan Van Vu *et al.* ont adsorbé des particules de palladium (de 0.9 à 4.5 pourcent massique) à la surface de MIL-101 et le matériau obtenu a été testé dans différents solvants organiques afin d'oxyder l'alcool benzylique en benzaldéhyde. Le catalyseur a montré de bonnes sélectivité et activité (87% de conversion). Le catalyseur est également actif dans l'hydrogénation catalytique de la double liaison C=O du benzaldéhyde pour former l'alcool benzylique. Le catalyseur a été recyclé plusieurs fois sans perte de sélectivité et d'activité catalytique.

#### *IrNPs@ZIF-8*<sup>33</sup>

Zahmakiran a utilisé la méthode d'infiltration en phase gazeuse pour déposer des nanoparticules d'iridium à la surface et dans les pores de ZIF-8 (Figure 4a). L'activité et la sélectivité du catalyseur ont été testées dans l'hydrogénation catalytique du cyclohexène et du

phénylacétylène. La Figure 4b montre une bonne activité et une bonne sélectivité du catalyseur déposé sur les particules de ZIF-8.



**Figure 4. Hydrogénation du cyclohexène et du phénylacétylène (a) Schéma général de catalyse avec les particules IrNPs@ZIF-8 (b) Conversion et sélectivité de l'hydrogénation de phénylacétylène avec IrNPs@ZIF-8 à 40°C.**

La littérature donne d'autres exemples d'utilisation des MOFs comme support de particules actives de catalyseur.<sup>34, 35</sup>

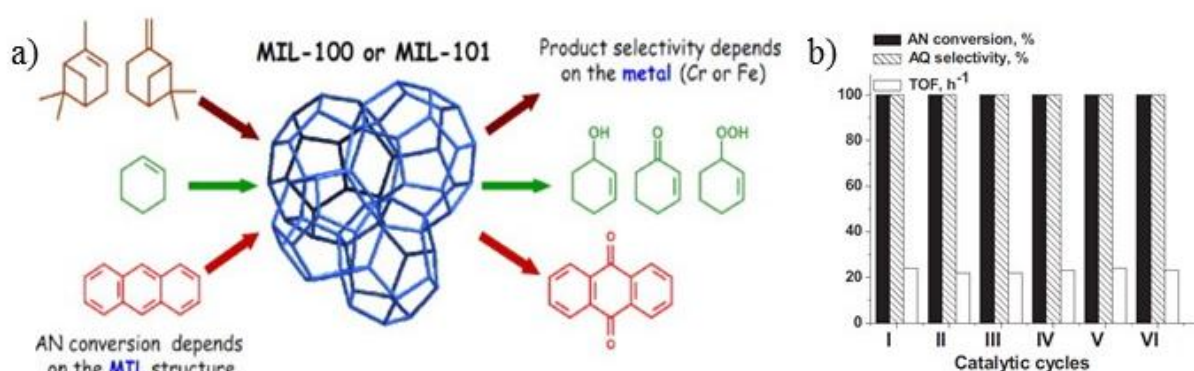
- ***Le métal du MOF joue le rôle de catalyseur (le métal est considéré comme le site d'acide de Lewis)***

*MIL-100 et MIL-101*<sup>36, 37, 38, 39</sup>

Kholdeeva *et al.* ont montré les différentes possibilités d'utilisation de MIL-100 et MIL-101 à base de fer et chrome dans les réactions d'oxydation des alcènes (cyclohexène et  $\alpha$ -pinènes avec l'oxygène moléculaire et de l'anthracène (AN) avec le tert-butyl hydroperoxide (TBHP)) (Figure 5a).<sup>36</sup> Dans le cas de l'oxydation des alcènes, la sélectivité des produits dépend uniquement du métal, Fe ou Cr. Dans le cas de l'oxydation de l'anthracène, utilisant Cr et Fe-MIL-101 et MIL-100, un seul produit a été obtenu, la 9,10-anthraquinone, et la conversion de réactifs de départ est de 92–100%. Le recyclage du catalyseur a également été réalisé (Figure 5b). Après 6 cycles, la conversion et la sélectivité sont inchangées (100%), et la dégradation du

D'autres familles de MOFs peuvent aussi être utilisées :

- Yue Qi *et al.* ont montré que  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  est un catalyseur efficace pour l'oxydation d'alcool et l'époxidation d'oléfines.<sup>39</sup>
- Carreon a montré une bonne sélectivité et activité catalytique des particules de ZIF-8 pour la conversion catalytique de  $\text{CO}_2$  en carbonate cyclique.<sup>40</sup>



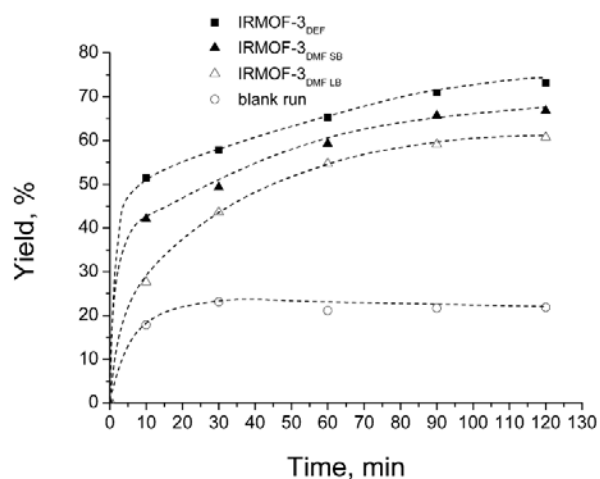
**Figure 5. MIL-100 et MIL-101 à base de Fe et Cr dans les réactions d'oxydation des alcènes (a) Schéma général d'oxydation et produits formés à partir de l' $\alpha$ -pinène (marron), du cyclohexène (vert) et de l'anthracène (rouge) (b) sélectivité et conversion de l'anthracène avec TBHP en présence de Cr-MIL-101 pendant six cycles de recyclage.**

*Le ligand peut jouer le rôle de catalyseur (le ligand est considéré comme base de Lewis)*

*IRMIF-3, MIL-53<sup>41</sup> et MOF-74<sup>42</sup>*

Gascon *et al.* ont testé l'activité et la sélectivité des IRMOF-3 et MIL-53 avec les groupements amino (site basique) non coordonnés dans la condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le cyanoacétate d'éthyle ou l'acétoacetate d'éthyle.<sup>41</sup> Les deux familles de MOFs ont montré de bons résultats. La Figure 6 montre la conversion du benzaldéhyde en utilisant IRMOF-3 préparé dans deux solvants différents : IRMOF-3<sub>DEF</sub> (préparé dans le diéthylformamide) et IRMOF-3<sub>DMF</sub> (préparé dans le diméthylformamide (DMF)). En utilisant IRMOF-3<sub>DEF</sub>, la conversion atteint 75% par rapport à 20% sans catalyseur.

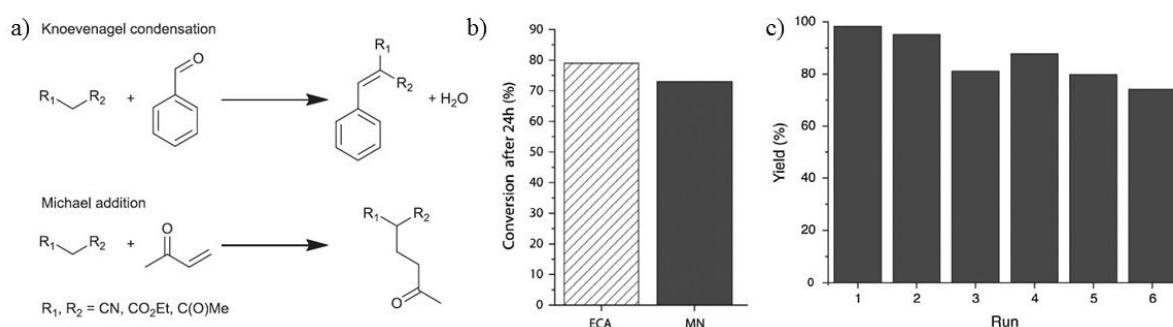




**Figure 6. Condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle dans le DMF à 60°C.**

Valvekens *et al.*<sup>42</sup> ont montré des exemples d'utilisation de MOF-74 (ligand : 2,5-dioxidoterephthalate,  $\text{Me}^{2+}$  :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) comme catalyseur basique efficace dans les réactions de condensation de Knoevenagel et d'addition de Michael (Figure 7a). Les atomes d'oxygène du ligand chargé négativement (deux oxygènes des groupements OH et deux oxygènes des groupements acides) jouent le rôle de base de Lewis. Le MOF-74 préparé à base de  $\text{Ni}^{2+}$  a montré les meilleurs résultats dans les deux réactions.

La Figure 7b montre 80% de conversion du benzaldéhyde et 74% pour le malononitrile dans les réactions d'addition de Michael avec la méthylvinylcétone en présence de MOF-74 après 24 h. La Figure 7c décrit l'évolution du rendement du produit final de la condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde avec le malononitrile, après 6 cycles de recyclage du catalyseur. Les résultats montrent une bonne activité catalytique et une bonne stabilité du MOF-74 qui constitue un bon catalyseur pour les réactions de condensation de Knoevenagel et d'addition de Michael.



**Figure 7. a) Schéma général des réactions de Knoevenagel et d'addition de Michael (b) conversions du cyanoacétate d'éthyle (ECA) et malononitrile (MN) dans les réactions d'addition de Michael avec la méthyl**

vinyle cétone en présence de MOF-74 après 24 h (c) Recyclage du MOF-74 lors de la condensation de Knoevenagel du malononitrile avec le benzaldéhyde.

#### 1.1.4.2 Séparation et stockage des gaz

L'ensemble des propriétés chimiques et physiques telles que la bonne stabilité, la structure poreuse bien définie, la grande surface spécifique et la petite taille de pore, permettent d'utiliser les MOFs dans le domaine du stockage et de la séparation des gaz. Dans la littérature, il y a différents exemples d'applications des MOFs dans ce domaine :

- Britt *et al.* ont présenté un exemple de sorption de gaz nocifs (dioxyde de soufre, ammoniac, monoxyde de carbone, benzène, dichlorométhane, oxyde d'éthylène et tétrahydrothiophène) avec six MOFs différents et ont comparé les résultats avec le charbon actif (BPL Charbon).<sup>43</sup> Dans le cas du monoxyde de carbone, aucun substrat n'a montré de rétention (Figure 8d). Dans le cas de la sorption du dioxyde de soufre (Figure 8a), le MOF-74 a donné le meilleur résultat. Pour la sorption d'ammoniac (Figure 8b) et du chlore (Figure 8c), les MOF-74 et IRMOF-3 ont donné de meilleurs résultats que le charbon. En plus, les MOF-74 et MOF-199 montrent de meilleures propriétés de sorption du tétrahydrothiophène, du dichlorométhane, de l'oxyde d'éthylène que le charbon actif (la surface spécifique des MOF est plus grande que celle du charbon actif).

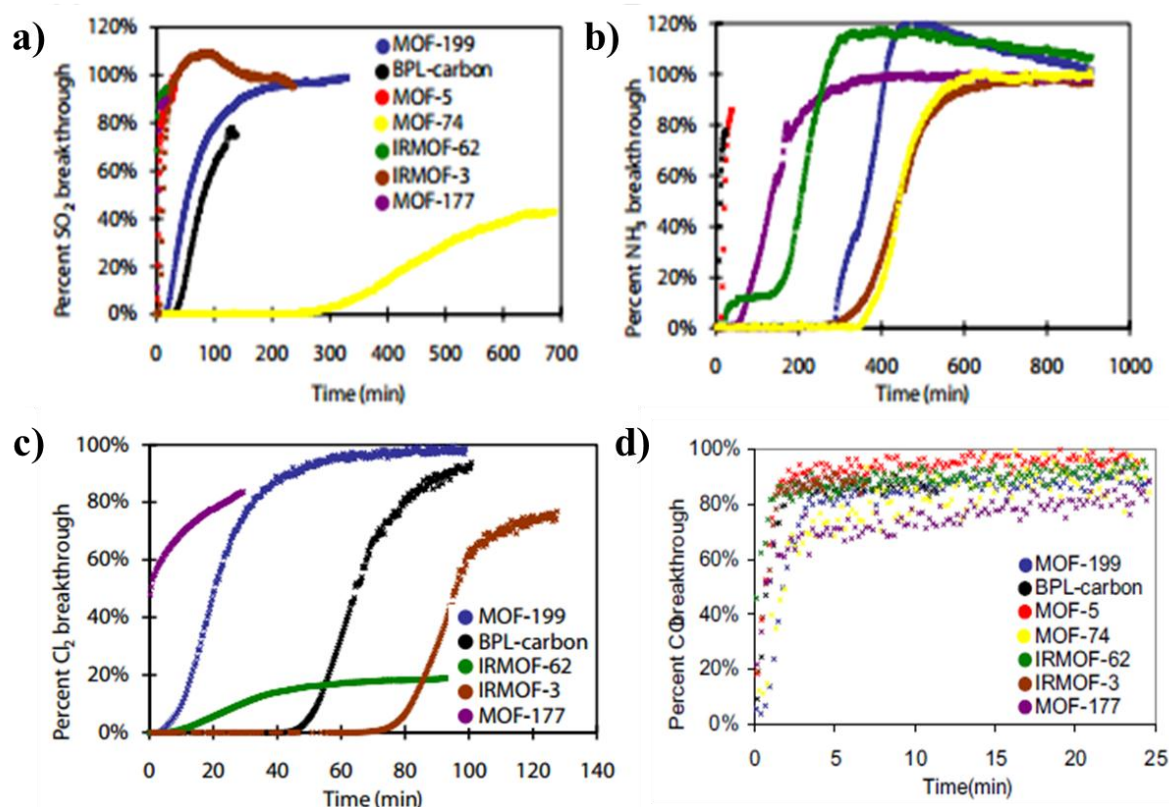


Figure 8. Courbes de capacité de sorption dynamique de gaz nocifs (a) dioxyde de soufre (b) ammoniac (c) chlore et (d) monoxyde de carbone avec différents MOF et le charbon actif (BPL Charbon).

- Barea *et al.*<sup>44</sup> ont étudié l'utilisation des MOFs pour piéger les composés organiques volatils, ainsi que d'autres applications intéressantes des MOFs pour la dégradation catalytique de gaz nocifs et de composés organiques volatils. Par exemple, le MOF [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] avec des molécules de [CuPW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> prisonnières dans la structure, permet de dégrader les thiols et H<sub>2</sub>S en S<sub>8</sub>, ce dernier n'étant pas dangereux pour l'environnement et la santé humaine (Figure 9).

Les MOFs grâce à leur grande surface spécifique sont utilisés pour le stockage de différents gaz comme H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.<sup>45-47</sup> L'utilisation des MOFs permettent de stocker plus de gaz par unité de volume par rapport aux méthodes de stockage classiques. En plus, le stockage de gaz combustibles dans les MOFs présente moins de risque de fuite ou d'explosion. En général, les MOFs sont utilisés pour stocker les gaz combustibles H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.<sup>45-47</sup>

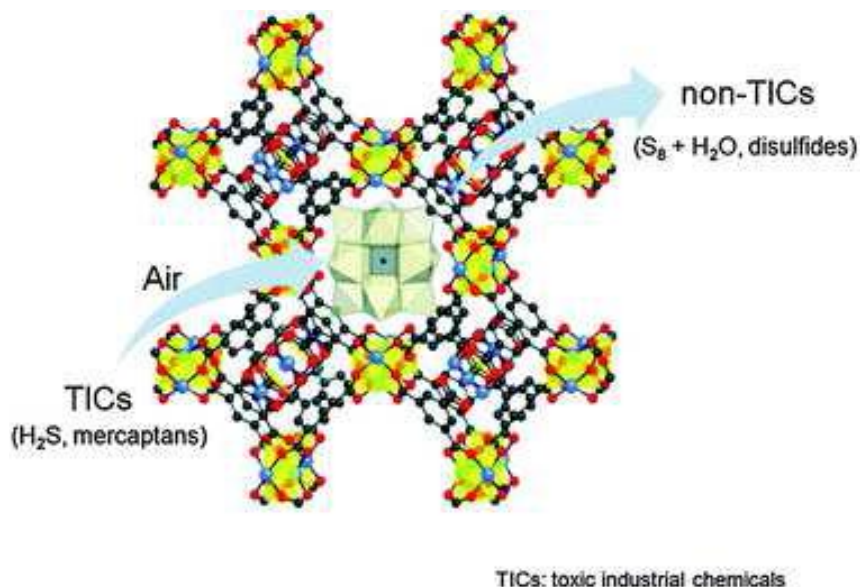


Figure 9. Schéma d'oxydation sélective de l'air pollué avec  $\text{H}_2\text{S}$  et des thiols en  $\text{S}_8$  avec le MOF  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  associé aux molécules de POM  $[\text{CuPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  prisonnières dans la structure.

David Britt *et al.*<sup>48</sup> ont étudié le MOF-74 (à base de magnésium) pour la séparation de mélanges  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ . La Figure 10a présente une bonne séparation du mélange  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  jusqu'à la saturation du Mg-MOF-74 avec le  $\text{CO}_2$ . Le matériau est également recyclable (Figure 10b). Cette étude montre des résultats intéressants pour l'utilisation des MOFs dans le domaine de la séparation et de la purification des gaz combustibles.

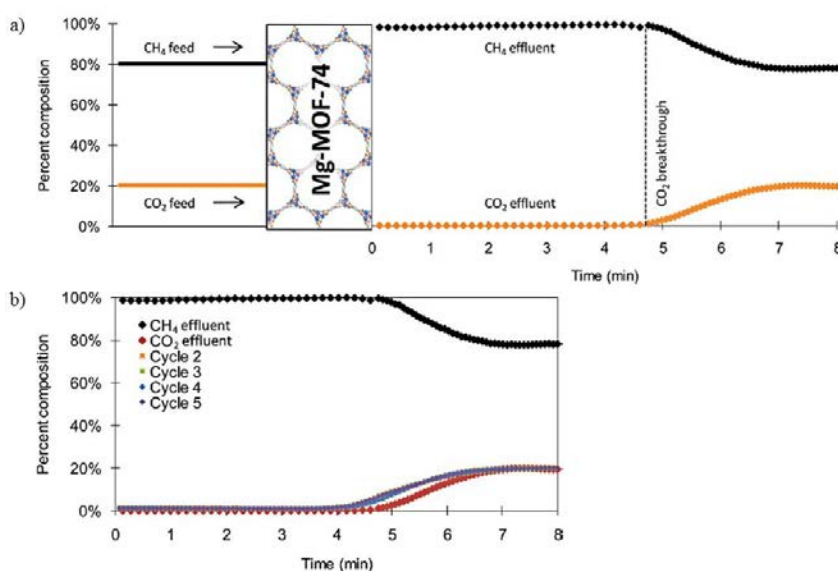


Figure 10. (a) Adsorption sélective du  $\text{CO}_2$  par la membrane Mg-MOF-74 pendant huit min. Le mélange entrant est de 20% de  $\text{CO}_2$  et 80% de  $\text{CH}_4$  et le débit est de 25 ml/min (b) recyclage du Mg-MOF-74 dans les mêmes conditions de flux.

## 1.2 Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF)

### 1.2.1 Structure

Les ZIFs sont une famille de MOFs avec une structure simple et bien définie. La morphologie des zéolites et des ZIFs est très proche. L'unité élémentaire de la structure est la même, ce sont des tétraèdres avec un atome métallique au centre du tétraèdre. Pour les zéolites, l'unité élémentaire est le tétraèdre avec le métal (silicium ou aluminium) au centre et quatre atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre ( $\text{SiO}_4^{4-}$  ou  $\text{AlO}_4^{4-}$ ). Chaque atome d'oxygène appartient à deux tétraèdres, et au final, la structure des zéolites est le tétraèdre de  $\text{SiO}_4^{4-}$  ou  $\text{AlO}_4^{4-}$  coordonné avec un autre tétraèdre par les atomes d'oxygène (Figure 11a).<sup>49</sup> La première zéolite minérale a été développée en 1756. Les zéolites sont utilisées dans différents domaines, par exemple les matériaux de construction, l'industrie pétrolière ou l'agriculture.

Pour les ZIFs, l'unité élémentaire est un tétraèdre avec l'atome de métal (zinc ou cobalt) au centre et quatre atomes d'azote provenant de l'imidazole aux sommets du tétraèdre. Chaque atome d'azote est lié à l'atome de zinc. Au final, les tétraèdres de  $\text{ZnN}_4$  sont coordonnés l'un à l'autre par l'imidazole (Figure 11b adapté de Shen et al.).<sup>50</sup>

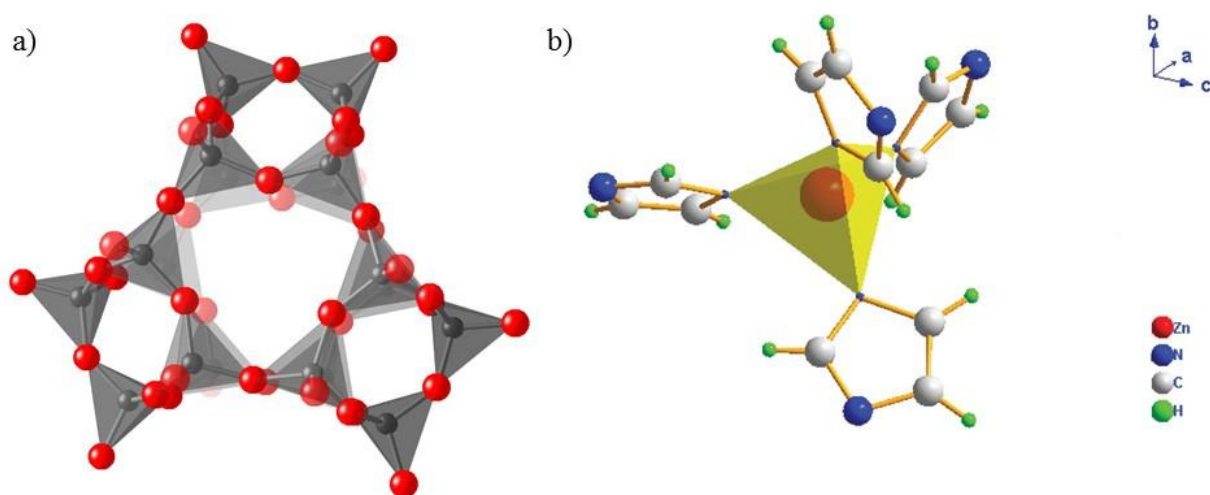


Figure 11. Morphologies (a) des zéolites et (b) des zeolitic imidazolate frameworks (exemple de  $[\text{Zn}_2(\text{IM})_4 \cdot (\text{DMF})]$  polymorphe (IM: imidazolate; DMF: diméthylformamide)).

Le ZIF est une classe de MOF qui s'est très vite développée, et au cours des dix dernières années, beaucoup de nouvelles structures sont apparues utilisant des ligands organiques différents et donc avec des morphologies différentes (Figure 12).<sup>51</sup>



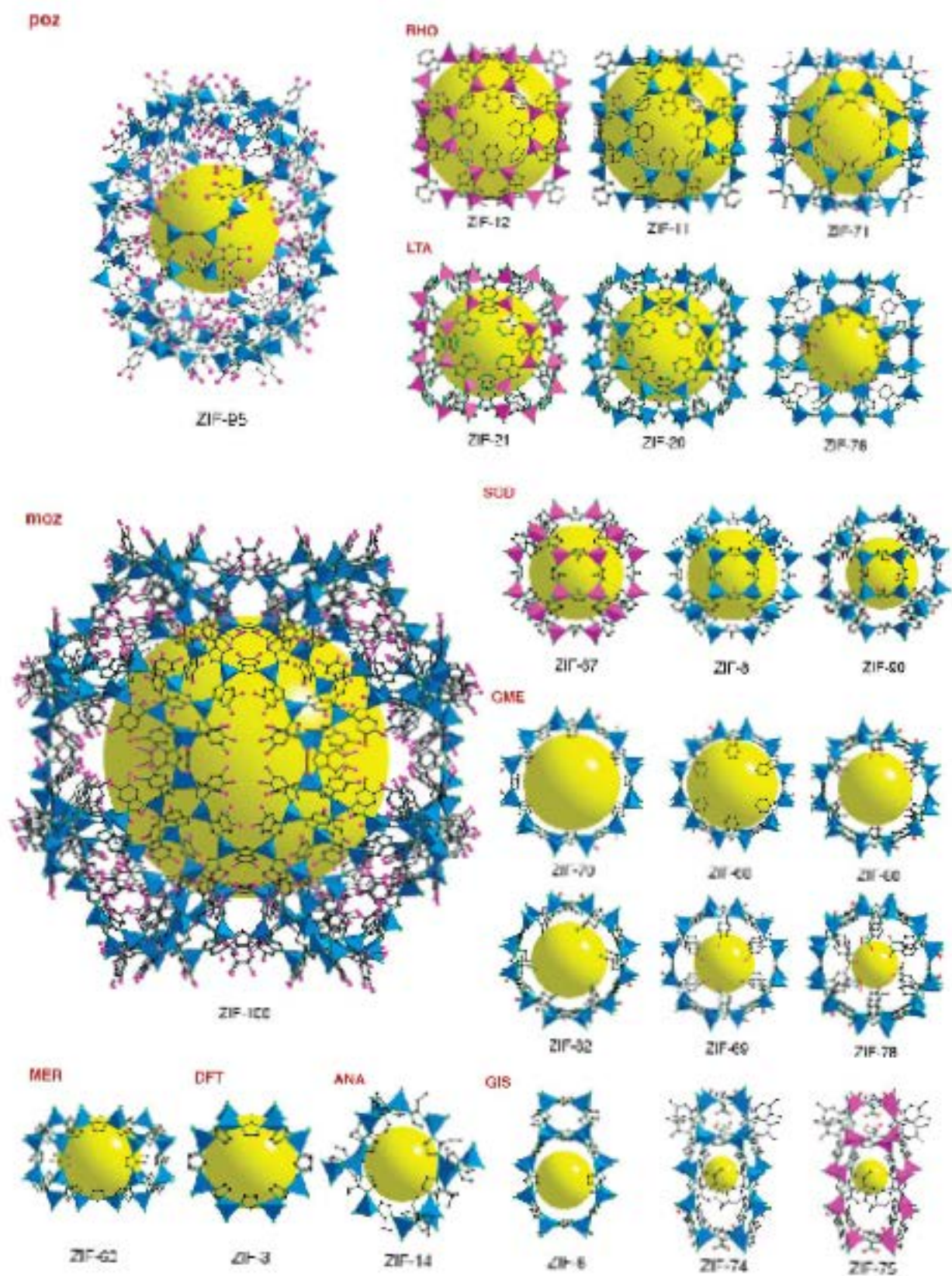


Figure 12. Exemples de ZIFs avec des morphologies différentes : tétraèdre de  $\text{ZnN}_4$  (bleu), polyèdre de  $\text{CoN}_4$  (rose), la sphère jaune est l'espace libre dans la structure (atomes de C (noir), N (vert), O (rouge) et Cl (rose)).<sup>51</sup>

Le nombre « n » dans ZIF-n ne donne aucune information, ce nombre est donné par la personne ou l'équipe qui est le premier à développer la nouvelle structure. Pour la synthèse de ZIF, la partie inorganique est le plus souvent le zinc ou le cobalt et le ligand est un dérivé d'imidazole. La topologie du matériau final dépend de plusieurs facteurs : métal utilisé, structure du ligand, méthode de synthèse, solvant et temps de synthèse.

Le métal le plus souvent utilisé est le zinc, mais de nombreux exemples de ZIF à base de cobalt sont décrits (ZIF-12, 21, 67 et 75) (Figure 12). Les ligands sont des dérivés d'imidazole : l'imidazole (ZIF-3, ZIF-6 et ZIF-70) ou l'imidazole avec différents groupements fonctionnels en positions 2, 4 ou 5. En général, si cette fonction est en position 2 (2-méthylimidazole, ZIF-8 ou ZIF-67), le ZIF possède la structure sodalite. Si le groupement fonctionnel est en position 4 ou 5 (benzimidazole, ZIF-11, 12), la topologie RHO est obtenue (Figure 11). Dans le cas du benzimidazole substitué en position 5 ou 7 (purine, ZIF-20 et ZIF-21), la topologie LTA apparaît. Des morphologies plus complexes ont également été décrites : la topologie POZ, ZIF-95 (le ligand est le 5-chlorobenzimidazole) ou la topologie MOZ, ZIF-100 (Figure 12).

### 1.2.2 Zéolitic imidazolate frameworks-8

Le ZIF-8 est un matériau intéressant parce qu'il combine les propriétés des deux matériaux : zéolite et Metal-Organic Frameworks. Le ZIF-8 possède une grande surface spécifique (BET de 1300-1800 m<sup>2</sup>/g), les pores sont uniformes avec un diamètre de 11.6 Å, une stabilité thermique jusqu'à 550 °C, une bonne stabilité chimique dans les solvants organiques et l'eau alcaline. Le ZIF-8 possède la topologie sodalite, avec la symétrie cubique (Figure 13 a et b). Le 2-méthylimidazole possède deux groupes amino non équivalents : quand le group NH est déprotoné, le ligand commence à se coordonner avec le Zn pour former les tétraèdres de ZnN<sub>4</sub> (Zn(MeIM)<sub>4</sub>), et ensuite la formation du réseau ZIF-8 a lieu. La structure ZIF-8 ressemble à la structure de zéolite, l'angle de liaison dans les deux matériaux est 145° (Figure 13 c). Dans la structure ZIF-8, le 2-méthylimidazole est flexible et peut tourner autour de l'axe Zn-MeIM-Zn et l'ouverture des pores peut varier.

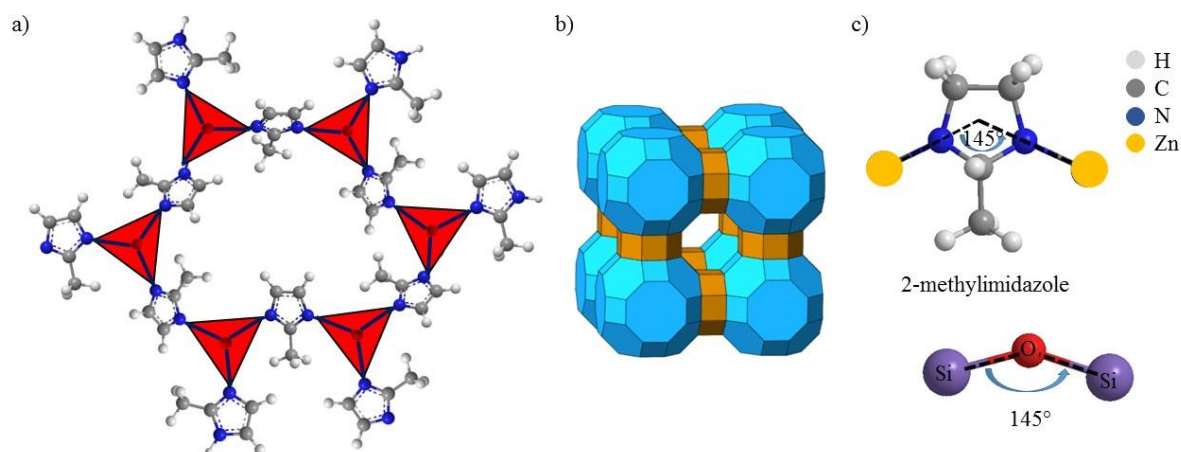


Figure 13. Structure du matériau ZIF-8 (a), structure sodalite (b) et angles de liaison dans les structures ZIF-8 et zéolite (c).

Un autre avantage du ZIF-8 est que le cation  $\text{Zn}^{2+}$  possède des propriétés acides de Lewis et que  $\text{N}^-$  est une base de Lewis. Ces propriétés acido-basiques permettent l'utilisation du ZIF-8 dans la catalyse organique acido-basique.

### 1.2.3 Synthèse de ZIF-8

Il existe beaucoup de méthodes de synthèse de ZIF-8. On peut citer les synthèses solvothermale ou hydrothermale, les synthèses sous rayonnement micro-ondes, les synthèses sans solvant, et les synthèses par voie électrochimique ou microfluidique.

#### Synthèse solvothermale et hydrothermale

La synthèse du ZIF-8 via la méthode solvothermale permet l'utilisation de différents solvants (DMF, acétone, alcool, eau ou mélange DMF/alcool) avec des températures et des temps de synthèse variables. Les premières synthèses de ZIF-8 ont été réalisées dans le DMF. Le choix du solvant joue un rôle clé sur les propriétés des particules de ZIF-8 obtenues. Le rapport molaire du précurseur de zinc (en général, le nitrate de zinc hexahydraté  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et du 2-méthylimidazole dépend du solvant utilisé lors de la synthèse :

- DMF : 1 eq. de zinc pour 1 eq. de 2-méthylimidazole (Hmim)
- Alcools : 1 eq. de zinc pour 8 eq. de 2-méthylimidazole (Hmim)
- Eau : 1 eq. de zinc pour 70 eq. de 2-méthylimidazole (Hmim)

La solvation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  joue un rôle important sur la cinétique de la nucléation et la croissance du ZIF-8 et donc sur les propriétés et la taille des particules obtenues. La solvation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dépend du solvant et de la nature du précurseur de zinc, ce qui explique la



différence de rapport molaire des précurseurs de  $\text{Zn}^{2+}$  et de 2-méthylimidazole dans les différents solvants. Par exemple, dans le cas de la synthèse du ZIF-8 dans le méthanol utilisant le nitrate de zinc hexahydraté, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  forment un complexe instable et une coordination rapide des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec le 2-méthylimidazole est observée. Dans ce cas, de petites particules de tailles très homogènes sont obtenues. Par contre, en utilisant l'acétate de zinc, la solvation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  est plus faible, ce qui conduit à des cinétiques de nucléation et de croissance plus lentes, et donc à la formation de plus grandes particules.<sup>52</sup>

### 1.2.3.1 Synthèse solvothermale

#### *Synthèse dans le N,N-Diméthylformamide (DMF)*

Les premières synthèses de ZIF-8 ont été réalisées dans le DMF. Le protocole de synthèse est :

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5.621 mmol ; 1.672 g) et le 2-méthylimidazole (5.117 mmol ; 0.42 g) sont solubilisés dans 125 ml de DMF puis le mélange est chauffé à 140 °C (gradient de température : 5 °C par min.) pendant 24 h. Ensuite, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante avec un gradient de 0.4°C par min.<sup>53</sup>

La synthèse du ZIF-8 dans le DMF présente certains inconvénients : l'utilisation de solvants organiques polluants pour la nature et dangereux pour la santé humaine, la température élevée (>100 °C), le temps ( $\approx$  24 h), la faible surface spécifique des particules obtenues ( $\approx$  700-800  $\text{m}^2/\text{g}$ , le DMF restant dans les pores). La littérature décrit des particules ZIF-8 synthétisées dans le DMF avec une grande surface spécifique (Tableau 3) mais le matériau obtenu après synthèse est chauffé à environ 200°C pendant plusieurs heures afin d'évacuer les molécules de solvant.

**Tableau 3. Synthèses de ZIF-8 dans le DMF**

Conditions de synthèse	Propriétés des matériaux obtenus	Références
DMF, 140 °C, 24 h	Surface spécifique : 1810 $\text{m}^2/\text{g}$ (par la méthode de Langmuir) 1630 $\text{m}^2/\text{g}$ (par la méthode de BET)	54
DMF, 140 °C, 24 h	Surface spécifique : 1810 $\text{m}^2/\text{g}$ (par la méthode de SOD)	55
DMF, 140 °C, 6 – 8 h	Surface spécifique : 1500 $\text{m}^2/\text{g}$ (Langmuir) 1300 $\text{m}^2/\text{g}$ (BET)	56
DMF, 140 °C, 24 h	Surface spécifique : 1501 $\text{m}^2/\text{g}$ (BET)	57

En conclusion, nous pouvons dire que le DMF n'est pas le meilleur solvant pour la synthèse de ZIF-8.

### ***Synthèse dans les alcools***

Le méthanol est le solvant le plus couramment utilisé :  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.933 g, 9.87 mmol) et le 2-méthylimidazole (6.489 g, 79.04 mmol) sont solubilisés dans 400 ml de méthanol à température ambiante et le mélange est agité pendant 1 h. Les particules ZIF-8 sont récupérées par centrifugation.<sup>58</sup>

Par rapport au DMF, la synthèse dans les alcools présente les avantages suivants :

- diminution du temps de réaction (de 12 h à 1 h) : les ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans le méthanol forment des complexes instables et peuvent se coordonner avec le 2-méthylimidazole plus facilement que dans le DMF. Le rapport molaire  $\text{Zn}^{2+}/2\text{-méthylimidazole}$  est de 1/8, ce qui diminue le temps de nucléation et de croissance des particules.
- la formation de complexes instables de  $\text{Zn}^{2+}$  permet de réaliser la synthèse à température ambiante.
- la surface spécifique des particules de ZIF-8 est plus grande (1800-1900  $\text{m}^2/\text{g}$  BET) : les molécules de méthanol sont plus petites et ne restent pas emprisonnées dans les pores du ZIF-8.

Le Tableau 4 présente quelques exemples de synthèse du ZIF-8 dans les alcools.

**Tableau 4. Synthèses de ZIF-8 dans les alcools.**

Conditions de synthèse	Propriétés de matériaux obtenus	Références
Méthanol, Ethanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, n-octanol 1 min. – 8 h ; T.A.	120-500 nm	59
Méthanol, isopropanol 5h, 150°C, 100 psia (H <sub>2</sub> )	500 - 3000 nm méthanol, 500 – 1500 nm isopropanol	60
Méthanol 1 h, T.A.	≈ 28 nm ≈ 1900 m <sup>2</sup> / g Langmuir ≈ 1700 m <sup>2</sup> / g BET	58
Méthanol 1 h, T.A.	3–4 μm	61
Méthanol 1 h, T.A.	Zn(acac) <sub>2</sub> ≈ 45 nm ZnSO <sub>4</sub> ≈ 200 nm ZnCl <sub>2</sub> ≈ 300 nm ZnBr <sub>2</sub> ≈ 1100 nm ≈ 1700 m <sup>2</sup> / g BET	62

Le principal inconvénient des alcools est qu'ils sont dangereux pour la nature et la santé.

### 1.2.3.2 Synthèse en milieu aqueux

Le grand avantage de la synthèse en milieu aqueux est l'utilisation de l'eau, solvant non toxique pour la santé. Dans la plupart des synthèses, le rapport molaire du précurseur de zinc et du 2-méthylimidazole est 1 pour 70. La bonne solvation des ions Zn<sup>2+</sup> dans l'eau et le fort excès de 2-méthylimidazole permettent de réduire le temps de synthèse et de réaliser la synthèse à température ambiante. L'excès de 2-méthylimidazole permet de diminuer le temps de nucléation et de croissance des particules.

Yamamoto *et al.* ont montré que la nucléation des particules est finie après 20 s., ensuite de 20 à 100 secondes, il y a croissance des particules, et après 100 s., la croissance ralentit (Figure 14).<sup>63</sup>

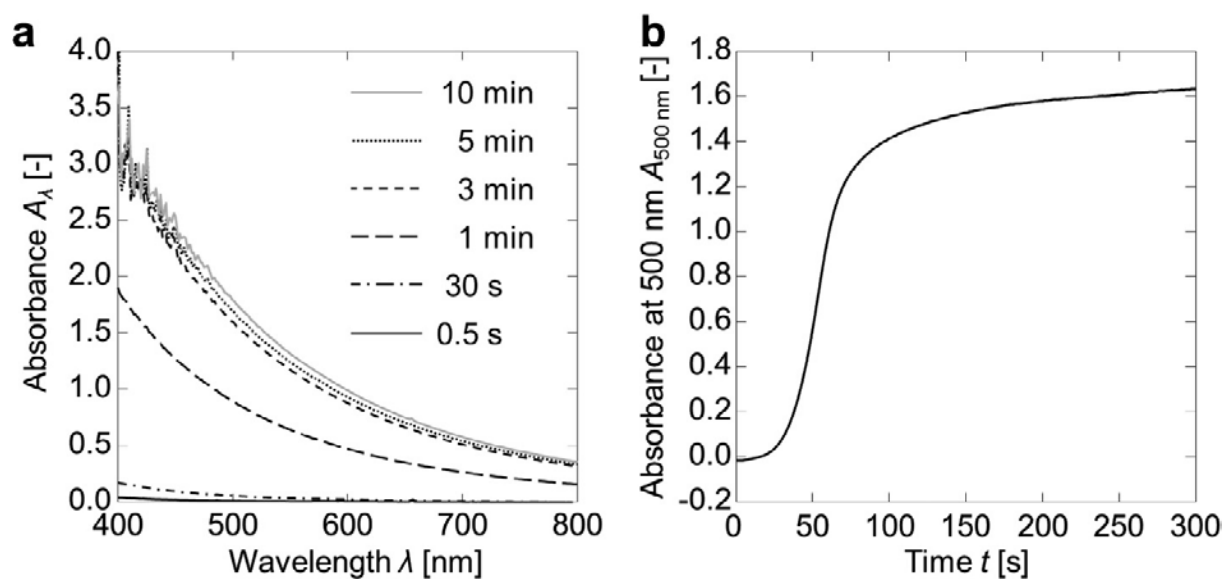


Figure 14.<sup>63</sup> (a) Spectres d'absorption UV-visible des particules de ZIF-8 après mélange du précurseur de zinc et du 2-méthylimidazole (rapport molaire 1 sur 70) dans le micromélangeur en forme de T (b) valeurs d'absorption à 500 nm enregistrées en continu avec un intervalle de 0,1 s.

Le Tableau 5 présente des exemples de synthèses de ZIF-8 dans l'eau avec différentes conditions de synthèse ainsi que les propriétés des particules obtenues.

**Tableau 5. Synthèses de ZIF-8 dans l'eau**

Conditions de synthèse	Propriétés des matériaux obtenus	Référence
Solvant : eau, 10 min., T.A. Rapport molaire de $Zn^{2+}/Hmim/TEA/H_2O$ est 1/de 4 à 16/ de 4 à 16/2255	Taille des particules : de 100 à 200 nm Surface spécifique $\approx 528 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) (1/4/4/2255) $\approx 811 \text{ m}^2/\text{g}$ BET (1/16/16/2255) structure SOD	64
Solvant : eau, 10 min., T.A. Rapport molaire de $Zn^{2+}/Hmim/NH_3/H_2O$ est 1/2/32/157	Taille des particules : 700-800 nm structure SOD Surface spécifique $\approx 1430 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir) $\approx 1080 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET)	65
Solvant : eau, temps de réaction = 5 min. à 24 h., T.A. Rapport molaire de $Zn^{2+}/Hmim/H_2O$ est 1/ de 20 à 100/ de 450 à 2228	Taille des particules : 250-2000 nm ( $Zn^{2+}/Hmim/H_2O$ : 1/ de 20 à 100/ 2228) structure SOD Surface spécifique : $\approx 1080 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir) $\approx 1073 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET)	66
Solvant : eau, temps de réaction = 5 min. à T.A. Rapport molaire $Zn^{2+}/Hmim$ = 1/70	Taille des particules : 85 nm structure SOD Surface spécifique $\approx 1173 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir) et $\approx 1079 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET)	67
Solvant : eau, temps de réaction = 10 min. à T.A. Rapport molaire $Zn^{2+}/Hmim$ = 1/70	Taille des particules est 30-70 nm	68

La synthèse en milieu aqueux du ZIF-8 présente de nombreux avantages par rapport à la synthèse solvothermale : diminution du temps de synthèse, possibilité de faire la synthèse à température ambiante, et contrôle de la taille des particules. Le seul inconvénient est la nécessité d'utiliser un fort excès de 2-méthylimidazole, ce qui engendre une augmentation du coût de la synthèse.

### 1.2.3.3 Synthèse par voie microfluidique (en microréacteur)

Les technologies microfluidiques proposent de nombreux avantages par rapport aux technologies classiques pour la synthèse de nanoparticules.<sup>69</sup> Tout d'abord, le faible volume interne des microréacteurs permet l'utilisation de faibles quantités de produits chimiques, ce qui a un intérêt si ces derniers sont coûteux et/ou toxiques.

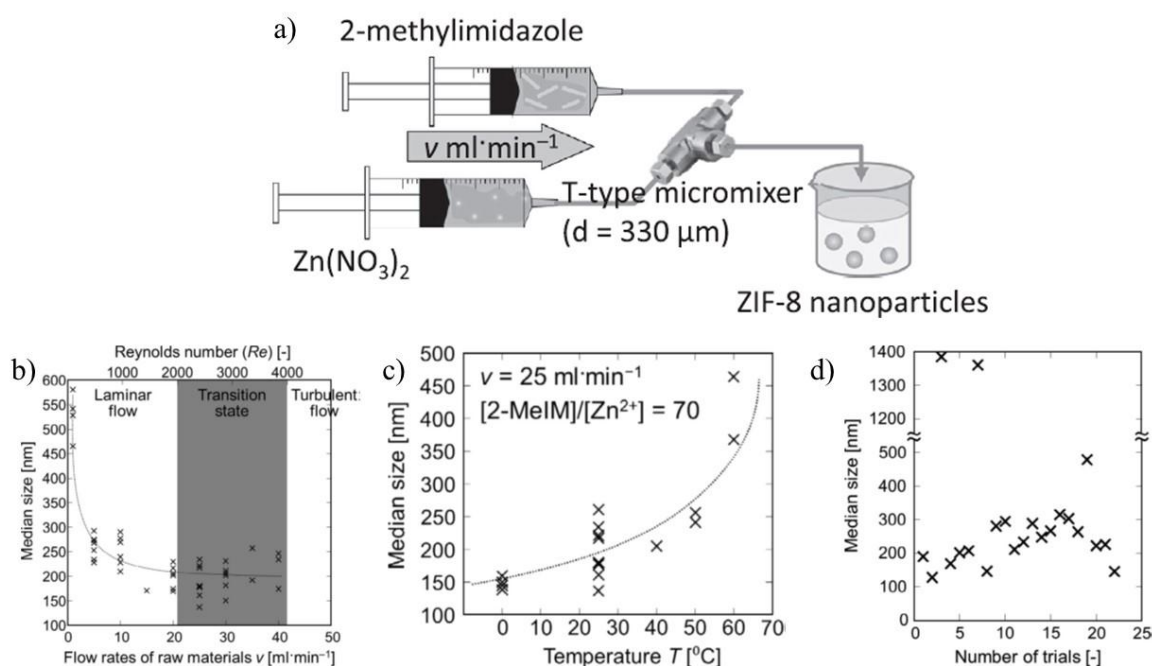
D'autre part, le grand rapport surface-sur-volume des microréacteurs permet d'améliorer le transfert de chaleur et de matière par rapport aux réacteurs classiques. Certaines réactions, trop rapides et difficilement contrôlables dans les réacteurs traditionnels, peuvent être facilement contrôlées en microréacteurs en raison du temps de transfert, qui peut être comparable à celui de la réaction chimique. Par ailleurs, le mélange plus homogène des réactifs est un point clé dans les microréacteurs. Les dispositifs microfluidiques ont également un fort potentiel pour l'automatisation des synthèses et analyses multi-étapes, comme par exemple la combinaison de l'analyse, des réactions et la purification en une seule étape. En résumé, les microréacteurs possèdent de nombreux avantages pour le développement de nouvelles voies de synthèse.<sup>70</sup>

Les microréacteurs peuvent être regroupés principalement en deux catégories : les microréacteurs à flux continu et les microréacteurs à flux segmenté. Les microréacteurs à flux segmenté peuvent être divisés en deux sous-groupes : les réacteurs microfluidiques segmentés gaz-liquide et les réacteurs microfluidiques segmentés liquide-liquide.

#### *Synthèse de ZIF-8 en microréacteurs à flux continu*

La synthèse en continu est considérée comme l'un des avantages les plus prometteurs de la technologie des microréacteurs. Les microréacteurs continus sont généralement plus productifs, et en mesure d'améliorer l'homogénéité des solutions réactionnelles, ce qui conduit à un produit plus uniforme.<sup>71</sup> La composition chimique du mélange peut être modifiée en continu, car différents réactifs peuvent être ajoutés le long du canal de réaction, ce qui permet la connexion de réactions individuelles en plusieurs étapes de réaction.<sup>72</sup> Avantage supplémentaire de la synthèse en continu, il est possible d'augmenter le temps de réaction ou de réaliser des réactions en parallèle.<sup>73</sup>

Le premier exemple de synthèse de ZIF-8 en microréacteur a été décrit en 2013 par Yamamoto *et al.* qui ont réalisé la synthèse contrôlée des particules de ZIF-8 en utilisant un micromélangeur en forme de T possédant un diamètre interne de 330  $\mu\text{m}$  (Figure 15a).<sup>63</sup>



**Figure 15. (a) Schéma du montage expérimental pour la synthèse de ZIF-8 (b) Influence du débit des précurseurs sur la taille des particules de ZIF-8 (c) Influence de la température sur la taille des particules de ZIF-8, le débit des précurseurs est fixé à 25 ml/min. (d) Taille des particules de ZIF-8 synthétisées en batch (20 synthèses).**

L'influence du débit du précurseur de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et du 2-méthylimidazole sur la taille des particules a été étudiée (Figure 15b). La taille de particules diminue de 550 nm à 250 nm avec une augmentation du débit de 1 à 10 ml/min (le débit du précurseur de zinc et du 2-méthylimidazole est identique). Si le débit est supérieur à 10 ml/min, aucune influence sur la taille de particules n'a été observée. En guise de comparaison, la synthèse de ZIF-8 a été réalisée en batch et la taille moyenne des particules est de 344 nm (Figure 15d). De plus, l'utilisation du micromélangeur permet d'obtenir les particules avec une grande reproductibilité ( $188 \pm 33$  nm, si le débit est de 25 ml/min., Figure 15b).

L'influence de la température a également été évaluée (Figure 15c). Le débit a été fixé à 25 ml/min. Avec l'augmentation de la température, la taille des particules augmente : elle est de 150 nm à  $0^{\circ}\text{C}$  et d'environ 420 nm à  $60^{\circ}\text{C}$ . À faible température, la solubilité des précurseurs diminue, le nombre de nucléi augmente et beaucoup de petites particules sont obtenues. À  $60^{\circ}\text{C}$ , la solubilité des précurseurs augmente, le nombre de nucléi diminue et la croissance des particules est favorisée.

Polyzoidis *et al.* ont décrit un second exemple de synthèse de ZIF-8 par voie microfluidique.<sup>74</sup> Le schéma général de synthèse est présenté sur la Figure 16a et la photographie du montage

expérimental sur la Figure 16b. Les paramètres du montage sont les suivants : le micromélangeur en forme de T avec un diamètre interne de 500  $\mu\text{m}$  est connecté avec le canal en polytétrafluoroéthylène (PTFE) possédant un diamètre interne de 1.6 mm et un volume total de 3 ml. Trois solvants différents ont été testés : le MeOH, un mélange MeOH/NH<sub>3</sub>(aq) et un mélange H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub>(aq). Le rapport molaire des précurseurs est  $\text{Zn}/\text{Hmim}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/2/32/218$  et le débit des précurseurs est fixé à 2 ml/min. La taille des particules de ZIF-8 obtenues est d'environ 1000 nm et la surface spécifique BET est de 650 m<sup>2</sup>/g. Toutes les particules de ZIF-8 obtenues possèdent la structure sodalite.

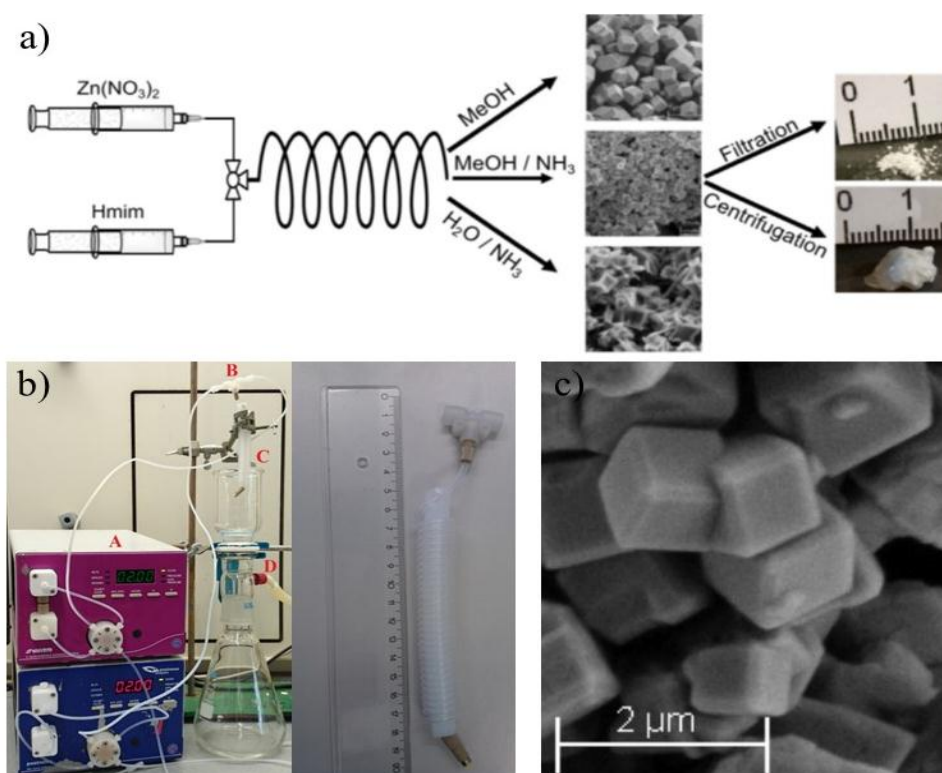


Figure 16. (a) Schéma de synthèse des particules ZIF-8 en microréacteur avec différents solvants (b) Photographie du dispositif expérimental pour la synthèse des particules ZIF-8 et (c) Image MEB des particules ZIF-8 synthétisées dans le mélange H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> (35 %, aq).

### *Synthèse de ZIF-8 en microréacteurs à flux segmenté (liquide-liquide)*

L'écoulement microfluidique biphasique a fait des progrès significatifs lors de la dernière décennie. Ses avantages sont les suivants : la grande surface interne du canal du microréacteur, le transfert de masse et le mélange rapide, et le contrôle et l'efficacité de formation des gouttelettes qui ont été largement utilisés dans la synthèse des nanoparticules. En outre, l'encapsulation du mélange réactionnel dans des gouttelettes permet de protéger les



nanoparticules du contact avec les parois des microcanaux, et donc d'éviter le blocage indésirable ou la contamination des canaux.<sup>75</sup> La technique microfluidique des gouttelettes a été largement développée et fournit une approche capable d'améliorer l'efficacité du mélange et un meilleur contrôle de la concentration des réactifs.

Austin *et al.* ont réalisé le premier exemple de synthèse de matériaux composites  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$  en microréacteur avec un écoulement biphasique.<sup>76</sup> Le schéma de synthèse général en milieu biphasique est présenté sur la figure 17d. Tout d'abord, le cœur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a été synthétisé en microréacteur en écoulement biphasique (le rapport molaire des précurseurs est  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NaOAc}/\text{éthylène glycol} = 1/7/80$ ) puis la solution a été agitée pendant 30 min. Cette dernière a été transférée dans la seringue et injectée dans le microréacteur, la phase continue est l'huile de silicone. La taille des particules obtenues est environ 800 nm (Figure 17b). L'analyse DRX confirme la structure de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figure 17a, lignes verte et noire). Le matériau composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$  a ensuite été synthétisé. La solution des précurseurs de ZIF-8 a été préparée avec le rapport molaire de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/2\text{-méthylimidazole}/\text{polystyrènesulfonate}/\text{méthanol} = 1/10/20/1000$ , puis la solution a été agitée pendant 30 min. La solution des précurseurs de ZIF-8 et des particules  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ont été mélangées dans le micromélangeur en forme de T, et le deuxième micromélangeur en forme de T a été connecté pour générer le flux biphasique (la phase continue est l'huile de silicone). Sur la photographie MEB, nous pouvons observer les particules de ZIF-8 à la surface du cœur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la taille des particules est d'environ 800 nm (Figure 17c). L'analyse DRX confirme la structure composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$  (Figure 17a, ligne rouge).

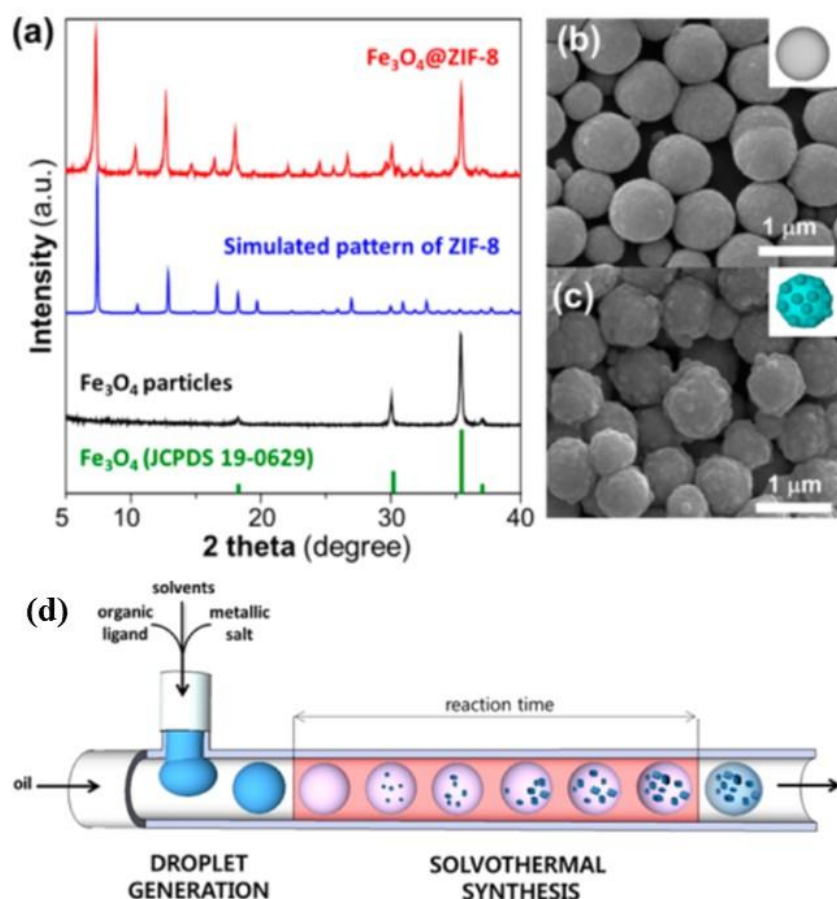


Figure 17. (a) Diffractogrammes des rayons X pour les particules Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8, (b) Image MEB de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthétisé à une température de 80°C et un temps de séjour de 2 min. (c) Image MEB des particules cœur - coquille Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8 synthétisées à une température de 50°C et un temps de séjour dans le microréacteur de 5 min. (d) Schéma général de synthèse en milieu biphasique.

#### 1.2.3.4 Autres méthodes de synthèse des particules de ZIF-8

Dans la littérature, il existe d'autres exemples de synthèses de ZIF-8 :

- Paseta *et al.* ont étudié la synthèse de ZIF-8 sans solvant et sous pression (Figure 18 e).<sup>77</sup> Le rapport molaire des précurseurs ZnO/Hmim est de 1/2. La pression lors de la synthèse est de 0.31 GPa pour des temps allant de 2 à 60 min (Figure 18 a-d, adaptée de la référence 77). Les particules sont de structure sodalite. Avec un temps de synthèse de 60 min, les particules sont plus homogènes en taille et de forme dodécaédrique rhombique.

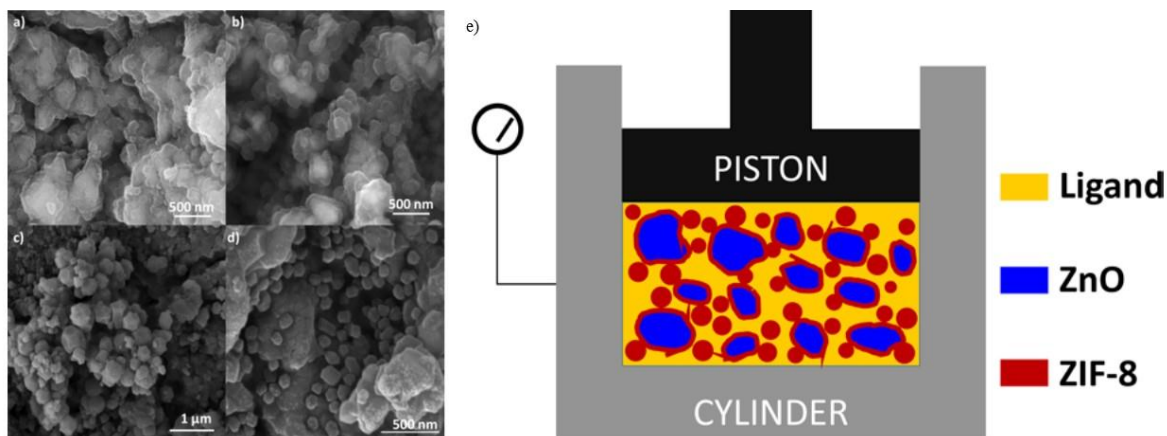


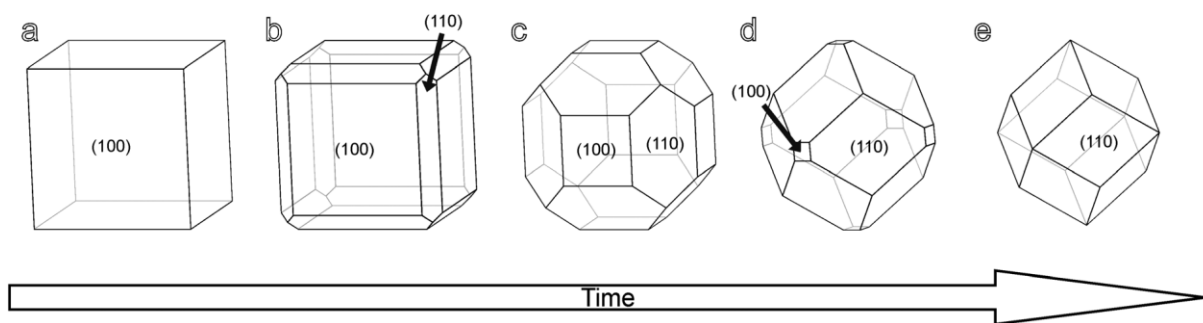
Figure 18. Images MEB des particules de ZIF-8 obtenues sous pression avec le temps de (a) 2 min. (b) 5 min. (c) 10 min. et (d) 60 min. e) Schéma général de synthèse de ZIF-8 sans solvant sous pression.

- Tanaka *et al.* ont décrit la synthèse de ZIF-8 sans solvant par voie mécano-chimique.<sup>78</sup> La poudre de ZnO a été mélangée avec Hmim dans un pot en céramique (la vitesse de rotation est fixée à 100 t/min) et le temps de réaction varie de 3 à 240 h. à température ambiante. Les particules de ZIF-8 apparaissent à la surface de ZnO au cours du temps. La taille des particules obtenues est environ 10 nm, leur surface spécifique est de 390-1480 m<sup>2</sup>/g BET.
- Lisha *et al.* ont réalisé la synthèse de ZIF-8 sous microondes en utilisant le liquide ionique 1-butyl-3-méthyl-imidazolium tétrafluoroborate comme solvant.<sup>79</sup> Le rapport molaire de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/2-méthylimidazole est de 1/4, la température de synthèse est de 140°C et le temps de réaction varie de 10 à 60 min. La taille des particules obtenues varie entre 300 et 500 nm, la surface spécifique est de 470 m<sup>2</sup>/g BET. Les particules possèdent la structure sodalite et une géométrie dodécaédrique rhombique. Park *et al.* ont également décrit la synthèse de ZIF-8 sous microondes.<sup>80</sup>

La littérature décrit également des exemples de synthèse par voie électrochimique et sol-gel.<sup>81,82</sup>

#### 1.2.4 Structure cristalline de ZIF-8 et mécanisme de croissance des particules

Comme nous l'avons vu précédemment, les particules ZIF-8 sont de topologie sodalite avec symétrie cubique. La forme géométrique du matériau joue un rôle important sur les propriétés chimiques et physiques. La forme de ZIF-8 la plus stable est le dodécaèdre rhombique. Cette forme dépend des conditions opératoires et du temps de synthèse. L'évolution de la forme géométrique pendant la synthèse solvothermale est présentée sur la Figure 19.<sup>83</sup>



**Figure 19. Evolution de la forme géométrique des particules de ZIF-8 pendant la synthèse solvothermale : (a) cube, (b) cube à arêtes tronquées, (c et d) dodécaèdre rhombique avec angles tronqués, et (e) dodécaèdre rhombique.**

La forme cubique, formée en début de synthèse, n'est pas thermodynamiquement stable et sa durée de vie est courte (Figure 19 a). Quand le cristal commence à grossir (le plan (100) n'étant pas thermodynamiquement stable), le plan (110) commence à apparaître, et le cube avec des arêtes tronquées est obtenu (Figure 19 b). Avec le temps, le plan (110) devient majoritaire, la croissance du cristal se fait dans la direction 110, et nous observons la transformation du cube avec arêtes tronquées en dodécaèdre rhombique avec angles tronqués (Figure 19 c et d). Au final, le plan (100) disparaît totalement, et le dodécaèdre rhombique avec les angles tronqués se transforme en dodécaèdre rhombique (Figure 19e).

### 1.2.5 Applications catalytiques de ZIF-8

Le ZIF-8 est utilisé en catalyse organique en raison de ses propriétés chimiques et physiques : Les atomes  $\text{Zn}^{2+}$  sont des acides de Lewis et  $\text{N}^-$  une base de Lewis, ce qui permet l'utilisation du ZIF-8 dans la catalyse acido-basique. La grande surface spécifique des particules permet d'utiliser une faible quantité de ZIF-8 lors de la catalyse. La bonne résistance chimique ainsi que la stabilité thermique permettent d'utiliser différents solvants organiques et des températures élevées. De plus, les précurseurs du ZIF-8 (sel de zinc et 2-méthylimidazole) sont bon marché et peu toxiques et le catalyseur est donc de prix raisonnable.

La catalyse hétérogène présente certains avantages par rapport à la catalyse homogène. La grande stabilité du ZIF-8 permet de recycler les particules sans perte d'efficacité catalytique. Les particules de ZIF-8 peuvent également être utilisées comme la matrice porteuse des sites actifs catalytiques sur sa surface, dans les réactions catalytiques.<sup>33</sup>

### 1.2.5.1 Utilisation des particules de ZIF-8 comme support de catalyseurs

Cette stratégie permet de réaliser différents types de catalyses au cours desquelles le ZIF-8 est utilisé comme support/matrice. La grande stabilité chimique et thermique du ZIF-8 permet d'utiliser des conditions réactionnelles très différentes. Quelques exemples significatifs sont présentés dans le Tableau 6.

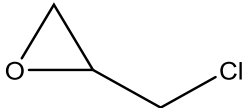
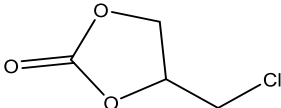
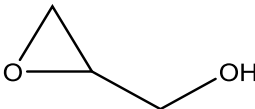
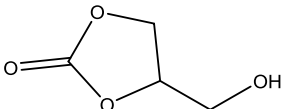
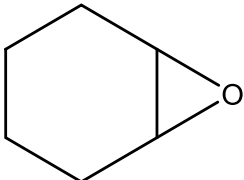
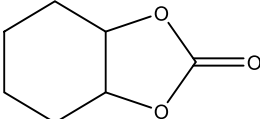
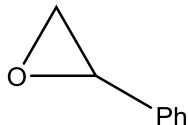
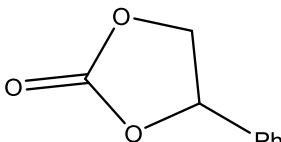
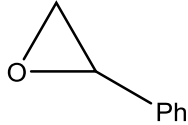
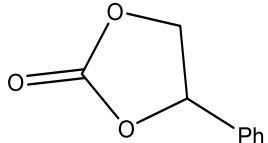
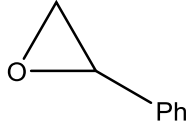
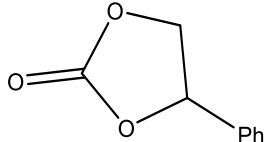
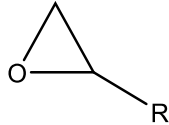
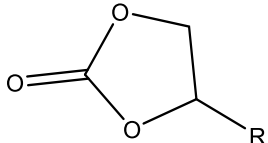
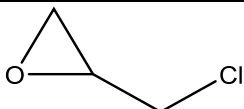
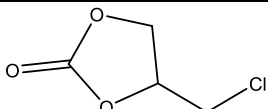
**Tableau 6. Exemples d'utilisation du support ZIF-8 dans des réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, de réduction et de dégradation catalytique.**

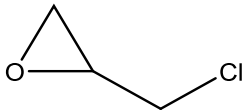
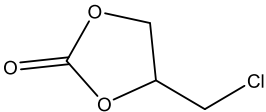
Sites actifs / Formule	Application	Référence
<i>IrNPs@ZIF-8</i>	Hydrogénation de cyclohexène et phénylacétylène	33
<i>PVP-Pd@ZIF-8</i>	Hydrogénation sélective de 1,4-butynediol en 1,4-butènediol	84
<i>Pd/ZIF-8</i>	Hydrogénation de 1-hexène et de cis-cyclooctène Hydrogénation sélective de l'aldéhyde cinnamique en hydro-aldéhyde cinnamique	85
<i>Pd/SiO2@ZIF-8</i>	Hydrogénation du 1-hexène	86
<i>ZIF-8</i>	Déshydrogénation de complexes de borane	87
<i>Ru/ZIF-8</i>	diéthylamide	88
<i>Pd@ZIF-8</i>	Réduction de p-nitrophénol en p-aminophénol	89
<i>Pt/ZIF-8</i>	Dégradation des phénols	90

### 1.2.5.2 Conversion de CO<sub>2</sub>

Le développement industriel de ces cent dernières années a provoqué une forte augmentation de la production de CO<sub>2</sub>, gaz à l'origine du réchauffement climatique. Il y a plusieurs solutions pour réduire la quantité de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, l'une des plus connues et des plus populaires est de le capter et de l'injecter dans des formations géologiques naturelles afin de le stocker. Une alternative plus récente est de transformer le CO<sub>2</sub> en composés organiques valorisables. Il existe de nombreuses méthodes catalytiques de transformation du CO<sub>2</sub> en composés organiques<sup>91</sup> et le ZIF-8 est un bon candidat pour ce type de réactions. Sa structure ainsi que ses propriétés acido-basiques lui permettent d'adsorber de grandes quantités de CO<sub>2</sub> puis de le transformer. Quelques exemples significatifs sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Exemples d'utilisation du ZIF-8 pour la conversion catalytique du CO<sub>2</sub>.

Produit de départ	Produit final	Conditions réactionnelles	Rendement (%)	Référence
		T = 70 °C, Pression de CO <sub>2</sub> = 9 bar, 15 h.	99	92
		T = 70 °C, Pression de CO <sub>2</sub> = 9 bar, 6 h.	86	
		T = 70 °C, Pression de CO <sub>2</sub> = 10 bar, 15 h.	42	
		T = 70 °C, Pression de CO <sub>2</sub> = 10 bar, 15 h.  Solvant : chlorobenzène	97.7	
		T = 50 - 100 °C, Pression de CO <sub>2</sub> = 7 bar, 0.5 - 10 h.	≈ 75	93
		T = 100 °C, Pression de CO <sub>2</sub> = 20 bar, 4 h.	≈ 11	94
 R = CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		T = 60 - 100 °C, Pression de CO <sub>2</sub> = 7 bar, 4 h.	65.5-98.2	95
		T = 100 °C, Pression de CO <sub>2</sub> = 10 bar, 4 h.	33- 43	96

		T = 60 - 100 °C, Pression de CO <sub>2</sub> = 7 bar, 4 h.	100	97
---	---	---	-----	----

### 1.2.5.3 Réaction de Friedel-Crafts

La réaction de Friedel-Crafts est une substitution électrophile aromatique mettant en jeu un noyau aromatique et un halogénure d'alkyle. Cette réaction est catalysée par un acide de Lewis qui permet l'activation du dérivé halogéné. Les catalyseurs classiquement utilisés sont AlX<sub>3</sub> (X = Br, Cl, I) et SbF<sub>5</sub>.

- Nguyen *et al.* ont démontré que les particules de ZIF-8 pouvaient être utilisées comme catalyseur dans la réaction de Friedel-Crafts.<sup>98</sup> La réaction de l'anisole avec le chlorure de benzoyle a été étudiée. Le produit majoritaire obtenu est le para-benzoylanisole avec un rendement de 93-95 % (Figure 20 a). La réaction peut être réalisée à 120 °C pendant 6 h. L'influence de la charge en catalyseur et de la taille des particules a été évaluée (Figure 20 a et b). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec 6% molaire de particules ZIF-8 d'une taille de 92 µm. Après cinq cycles de recyclage, une faible diminution de l'activité du catalyseur a été observée (de 80 % à 70 %).

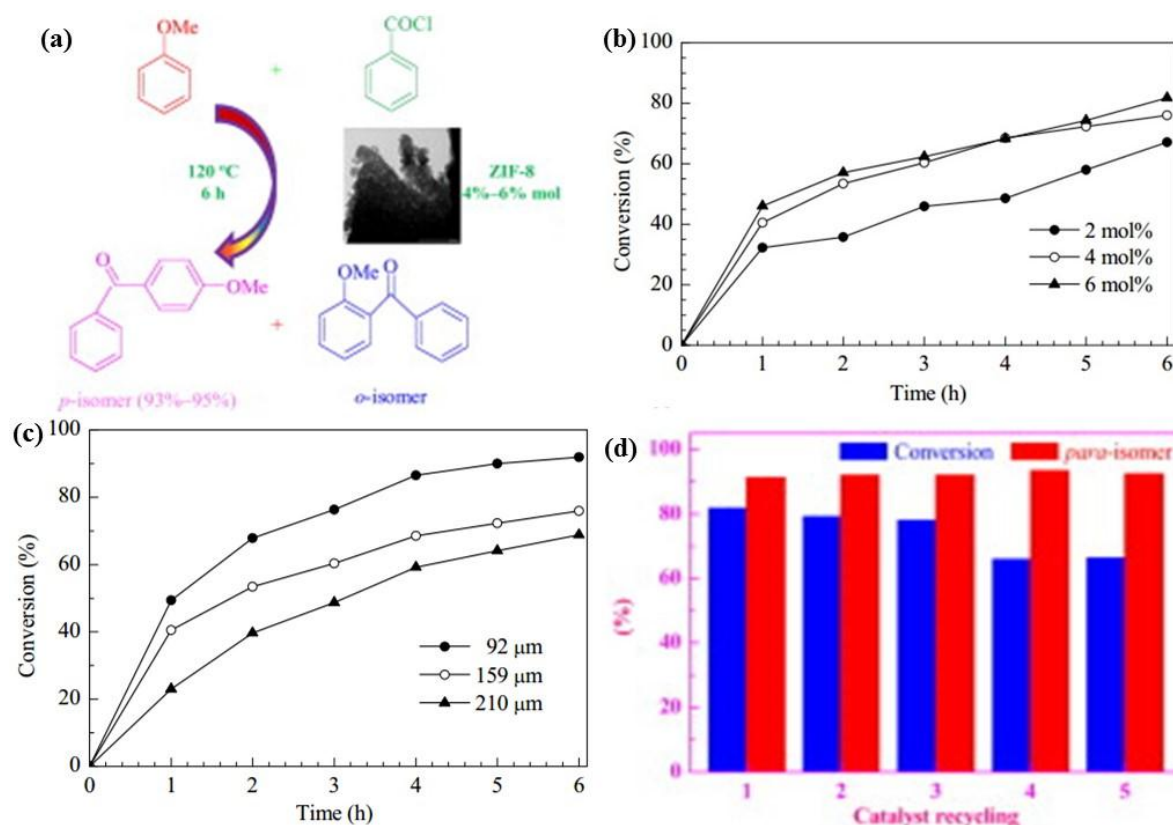


Figure 20. (a) Schéma de la réaction de Friedel-Crafts catalysée par les particules de ZIF-8, (b) Influence du pourcentage molaire de catalyseur sur la conversion de l'anisole, (c) Influence de la taille des particules de catalyseur, (d) Conversion et sélectivité de catalyseur après 5 cycles de recyclage (Figure adaptée de la référence 98).

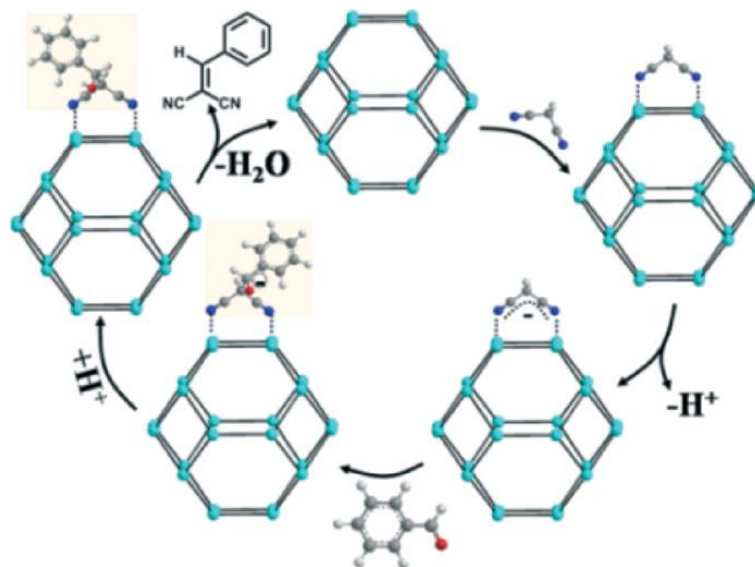
#### 1.2.5.4 Condensation de Knoevenagel

La condensation de Knoevenagel est une réaction entre un aldéhyde ou une cétone et un composé bis-activé, catalysée par une base, et qui permet la formation d'un composé carbonyle  $\alpha,\beta$ -insaturé.<sup>99</sup> Les produits organiques synthétisés via la condensation de Knoevenagel trouvent des applications dans différents domaines comme la pharmacie, la cosmétique ou la biologie.<sup>100-101</sup> En général, la condensation de Knoevenagel est catalysée par des bases de Lewis comme le fluorure de potassium, la pipéridine, l'éthylènediamine, certains acides aminés ( $\beta$ -alanine ou  $\alpha$ -proline) ou des liquides ioniques.<sup>102-107</sup> L'utilisation de sels métalliques jouant le rôle d'acide de Lewis comme  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{LaCl}_3$  a également été décrite.<sup>108-110</sup>

La première utilisation de zéolites comme catalyseur dans la réaction de Knoevenagel a été décrite par Reddy et Varma en 1997.<sup>111</sup> Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont montré l'intérêt des particules ZIF-8 dans cette réaction.



Chen *et al.*<sup>112</sup> ont proposé un mécanisme pour la condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le malononitrile catalysée par les particules de ZIF-8 (Figure 21).

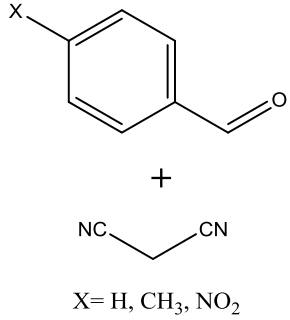
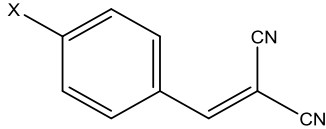
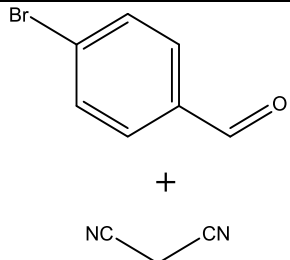
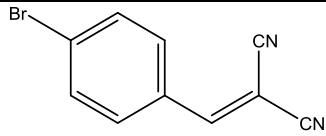
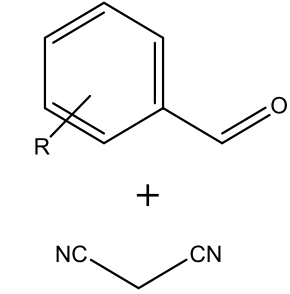
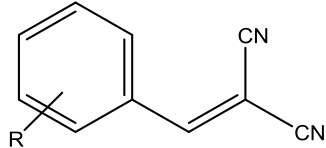
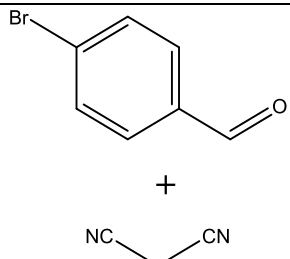
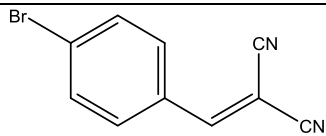


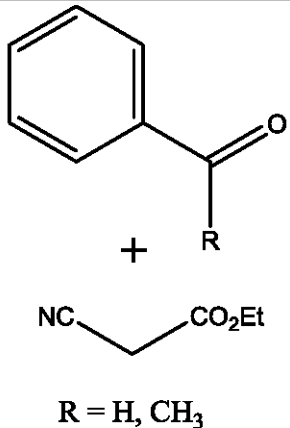
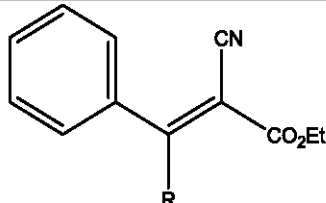
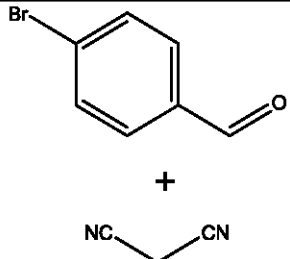
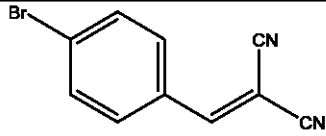
**Figure 21. Mécanisme de la condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le malononitrile catalysée par les particules de ZIF-8<sup>112</sup>.**

Dans un premier temps, les ions  $Zn^{2+}$  situés sur la surface jouent le rôle de catalyseur et permettent l'adsorption du malononitrile via une coordination avec les atomes d'azote du malononitrile. Le ligand imidazolate permet ensuite la déprotonation du malononitrile. Le carbanion formé attaque l'aldéhyde et la condensation de Knoevenagel est amorcée. La dernière étape est la déshydratation suivie de la désorption du produit.

Quelques exemples d'application du ZIF-8 dans la condensation de Knoevenagel sont présentés dans le Tableau 8.

**Tableau 8 Exemples d'application de ZIF-8 pour la condensation de Knoevenagel.**

Combinaison	Produit final	Conditions	Rendement (%)	Référence
 <p>X= H, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub></p>		4.4 % mol de ZIF-8 Solvant : éthanol/ toluène T.A 1 h.	100	112
		Solvant : toluène T.A 5 h. 8 % mol de ZIF-8 ZIF-8 préparé avec : Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn(OAc) <sub>2</sub> ZnBr <sub>2</sub>	99 88 80	113
 <p>R = p Cl ; o, m et p Br ;            p CH<sub>3</sub>, o, m et p OCH<sub>3</sub></p>		5 % mol de ZIF-8 Solvant : toluène T.A 12 h.	90 - 96	114
		5 % mol de ZIF-8 Solvant : toluène T.A 6 h. 5 cycles de recyclage de ZIF-8	100 - 91	115

 <p>R = H, CH<sub>3</sub></p>		0.1 % mol de ZIF-8 50 °C 0.5 h.	40	116
		1.2 % mol de ZIF-8 Solvant : THF T.A 0.5 h. Taille des particules de ZIF-8 (nm) :		117
		37	92	
		135	80	
		300	68	

Zhang *et al.* ont décrit un exemple de condensation de Knoevenagel en microréacteur.<sup>118</sup> Dans un premier temps, des particules Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8 sont synthétisées (la surface des particules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est modifiée avec le polystyrène sulfonate de sodium, afin d'améliorer l'ancrage de la coquille ZIF-8 (Figure 22 a). Les images de microscopie MEB des particules Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8 (Figure 22 b et c) montrent des particules sphériques avec un diamètre d'environ 600 nm pour le cœur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et environ 700 nm pour Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8. L'image MET montre la présence de coquilles ZIF-8 avec une épaisseur d'environ 100 nm.

Les particules Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8 ont été déposées dans un microcanal d'un diamètre de 580 µm et d'une longueur de 800 mm. Puis, un aimant (14000 Gs) a été installé à la surface du serpentin pour fixer les particules sur les parois du microcanal. La solution de benzaldéhyde et d'éthyle cyanoacétate dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) est ensuite injectée dans le microréacteur (Figure 23 a). La conversion du benzaldéhyde dans le microréacteur est deux fois plus élevée que dans une synthèse en batch dans les mêmes conditions réactionnelles (Figure 23 b).

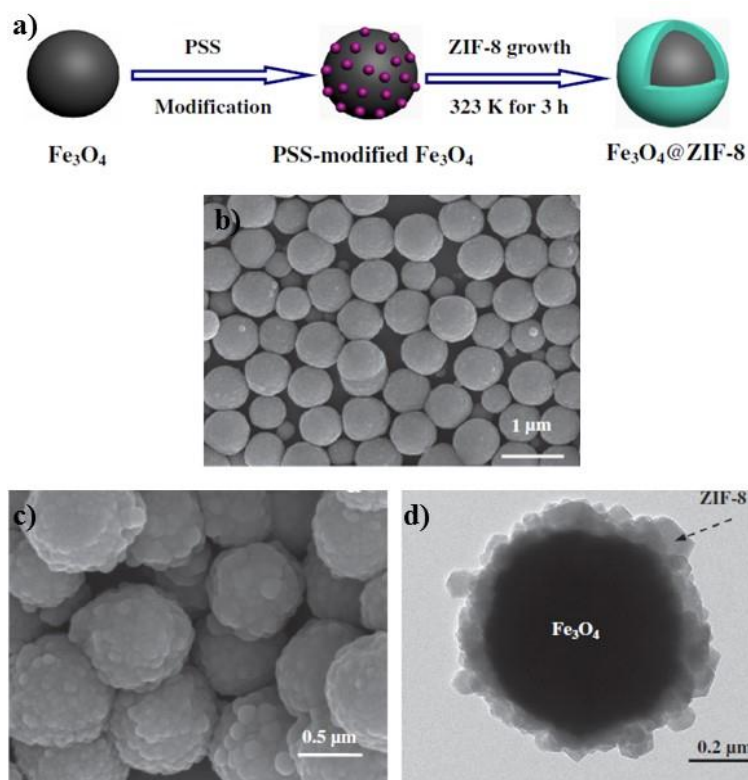


Figure 22 (a) Schéma de synthèse des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ , (b) Photographie MEB des particules  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (c) Photographie MEB des particules  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ , (d) Photographie MET des particules  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$  (Figure adaptée de la référence 118).

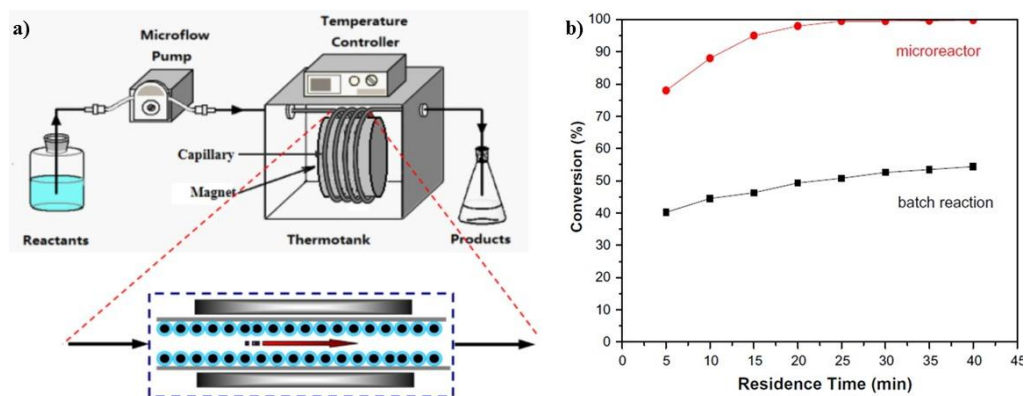


Figure 23. (a) Schéma du microréacteur utilisant les particules  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ , (b) Conversion du benzaldéhyde en fonction du temps dans le microréacteur et en batch à 80°C (Figure adaptée de la référence 118).

## Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit les différentes familles des MOFs, leurs structures et les applications dans des domaines comme la séparation et le stockage des gaz ou la catalyse organique. Ces applications ont pu être développées grâce aux propriétés uniques des MOFs telles que leur forte stabilité chimique et thermique, leur structure poreuse, leur grande surface spécifique et leurs propriétés acido-basiques.

La synthèse, les propriétés structurales et les applications des « Zeolitic Imidazole Frameworks (ZIF) », et tout particulièrement du matériau ZIF-8, ont ensuite été développées. L'étude bibliographique montre qu'il existe de nombreuses voies de préparation de ce matériau comme les synthèses solvothermale ou hydrothermale, la voie sol-gel, l'électrochimie, ou les procédés microfluidiques. Les synthèses hydrothermales et microfluidiques présentent de nombreux avantages mais la littérature ne décrit que deux exemples de synthèse de ZIF-8 combinant microréacteur et milieux aqueux. La suite de ce travail vise au développement de procédés microfluidiques utilisant le solvant eau pour la synthèse de particules de ZIF-8.

### 1.3 Références bibliographiques

1. Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004;43(18):2334–2375.
2. Zhou H-C, Long JR, Yaghi OM. Introduction to metal–organic frameworks [Internet]. ACS Publications; 2012 [cité 6 févr 2017]. Disponible sur: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr300014x>
3. Li J-R, Sculley J, Zhou H-C. Metal–organic frameworks for separations. *Chemical reviews*. 2011;112(2):869–932.
4. Cheon YE, Suh MP. Enhanced Hydrogen Storage by Palladium Nanoparticles Fabricated in a Redox-Active Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie*. 2009;121(16):2943–2947.
5. Seo JS, Whang D, Lee H, Im Jun S, Oh J, Jeon YJ, et al. A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature*. 2000;404(6781):982–986.
6. Jiang H-L, Xu Q. Porous metal–organic frameworks as platforms for functional applications. *Chemical Communications*. 2011;47(12):3351–3370.
7. Chen B, Xiang S, Qian G. Metal- organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules. *Accounts of chemical research*. 2010;43(8):1115–1124.
8. Kreno LE, Leong K, Farha OK, Allendorf M, Van Duyne RP, Hupp JT. Metal–organic framework materials as chemical sensors. *Chemical reviews*. 2011;112(2):1105–1125.
9. Horcajada P, Serre C, Vallet-Regí M, Sebba M, Taulelle F, Férey G. Metal–organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte chemie*. 2006;118(36):6120–6124.
10. An J, Geib SJ, Rosi NL. Cation-triggered drug release from a porous zinc- adeninate metal- organic framework. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(24):8376–8377.
11. Qiu S, Zhu G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009;253(23):2891–2911.
12. Cohen SM. Modifying MOFs: new chemistry, new materials. *Chemical Science*. 2010;1(1):32–36.
13. Moulton B, Zaworotko MJ. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chemical Reviews*. 2001;101(6):1629–1658.
14. Robin AY, Fromm KM. Coordination polymer networks with O-and N-donors: what they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews*. 2006;250(15):2127–2157.

15. Ranocchiari M, van Bokhoven JA. Catalysis by metal–organic frameworks: fundamentals and opportunities. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(14):6388–6396.
16. Schejn A, Balan L, Falk V, Aranda L, Medjahdi G, Schneider R. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. *Cryst Eng Comm*. 2014;16(21):4493–4500.
17. Paseta L, Potier G, Sorribas S, Coronas J. Solventless synthesis of MOFs at high pressure. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(7):3780–3785.
18. Mendes RF, Paz FAA. Transforming metal–organic frameworks into functional materials. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2015;2(6):495–509.
19. Liu H-Y, Wu H, Yang J, Liu Y-Y, Liu B, Liu Y-Y, et al. pH-Dependent assembly of 1D to 3D octamolybdate hybrid materials based on a new flexible bis-[(pyridyl)-benzimidazole] ligand. *Crystal Growth & Design*. 2011;11(7):2920–2927.
20. Jiang H-L, Makal TA, Zhou H-C. Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2013;257(15):2232–2249.
21. Frišćić T, Halasz I, Beldon PJ, Belenguer AM, Adams F, Kimber SA, et al. Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. *Nature chemistry*. 2013;5(1):66–73.
22. Dixit M, Maark TA, Pal S. Ab initio and periodic DFT investigation of hydrogen storage on light metal-decorated MOF-5. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(17):10816–10827.
23. Cortese R, Duca D. A DFT study of IRMOF-3 catalysed Knoevenagel condensation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(35):15995–16004.
24. Tanabe KK, Cohen SM. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report. *Chemical Society Reviews*. 2011;40(2):498–519.
25. Wang C, Liu X, Chen JP, Li K. Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66. *Scientific reports* [Internet]. 2015 [cité 6 févr 2017];5. Disponible sur: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4642326/>
26. Zhang K, Nalaparaju A, Jiang J. CO<sub>2</sub> capture in rht metal–organic frameworks: multiscale modeling from molecular simulation to breakthrough prediction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(31):16327–16336.
27. Yan Y, Yang S, Blake AJ, Lewis W, Poirier E, Barnett SA, et al. A mesoporous metal–organic framework constructed from a nanosized C 3-symmetric linker and [Cu 24 (isophthalate) 24] cuboctahedra. *Chemical Communications*. 2011;47(36):9995–9997.
28. Li H, Eddaoudi M, O’Keeffe M, Yaghi OM. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*. 1999;402(6759):276–279.
29. Hulvey Z, Lawler KV, Qiao Z, Zhou J, Fairen-Jimenez D, Snurr RQ, et al. Noble gas adsorption in copper trimesate, HKUST-1: an experimental and computational study.

The Journal of Physical Chemistry C. 2013;117(39):20116–20126.

30. Sarkisov L, Martin RL, Haranczyk M, Smit B. On the flexibility of metal–organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136(6):2228–2231.
31. Wu H, Yildirim T, Zhou W. Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal–organic framework UiO-66 and its important implications. *The journal of physical chemistry letters*. 2013;4(6):925–930.
32. Bhattacharjee S, Kim J, Ahn W-S. Pd Nanoparticles Supported on MIL-101: An Efficient Recyclable Catalyst in Oxidation and Hydrogenation Reactions. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2014;14(3):2546–2552.
33. Zahmakiran M. Iridium nanoparticles stabilized by metal organic frameworks (IrNPs@ZIF-8): synthesis, structural properties and catalytic performance. *Dalton Transactions*. 2012;41(41):12690–12696.
34. Zhen W, Li B, Lu G, Ma J. Enhancing catalytic activity and stability for CO 2 methanation on Ni@ MOF-5 via control of active species dispersion. *Chemical Communications*. 2015;51(9):1728–1731.
35. Van Vu T, Kosslick H, Schulz A, Harloff J, Paetzold E, Lund H, et al. Influence of the textural properties of Rh/MOF-5 on the catalytic properties in the hydroformylation of olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;154:100–106.
36. Kholdeeva OA, Skobelev IY, Ivanchikova ID, Kovalenko KA, Fedin VP, Sorokin AB. Hydrocarbon oxidation over Fe-and Cr-containing metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101—a comparative study. *Catalysis Today*. 2014;238:54–61.
37. Opanasenko M, Dhakshinamoorthy A, Čejka J, Garcia H. Deactivation pathways of the catalytic activity of metal–organic frameworks in condensation reactions. *ChemCatChem*. 2013;5(6):1553–1561.
38. Horcajada P, Surblé S, Serre C, Hong D-Y, Seo Y-K, Chang J-S, et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100 (Fe), an iron (III) carboxylate with large pores. *Chemical Communications*. 2007;(27):2820–2822.
39. Qi Y, Luan Y, Yu J, Peng X, Wang G. Nanoscaled Copper Metal–Organic Framework (MOF) Based on Carboxylate Ligands as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Aerobic Epoxidation of Olefins and Oxidation of Benzylic and Allylic Alcohols. *Chemistry—A European Journal*. 2015;21(4):1589–1597.
40. Carreon MA. Metal organic frameworks as catalysts in the conversion of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates. 2012 [cité 6 février 2017]; Disponible sur: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/14666>
41. Gascon J, Aktay U, Hernandez-Alonso MD, van Klink GP, Kapteijn F. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. *Journal of Catalysis*. 2009;261(1):75–87.
42. Valvekens P, Vandichel M, Waroquier M, Van Speybroeck V, De Vos D. Metal-dioxidoterephthalate MOFs of the MOF-74 type: Microporous basic catalysts with well-



- defined active sites. *Journal of Catalysis*. 2014;317:1–10.
43. Britt D, Tranchemontagne D, Yaghi OM. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008;105(33):11623–11627.
  44. Barea E, Montoro C, Navarro JA. Toxic gas removal–metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chemical Society Reviews*. 2014;43(16):5419–5430.
  45. Furukawa H, Ko N, Go YB, Aratani N, Choi SB, Choi E, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*. 2010;329(5990):424–428.
  46. Farha OK, Yazaydin AÖ, Eryazici I, Malliakas CD, Hauser BG, Kanatzidis MG, et al. De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nature chemistry*. 2010;2(11):944–948.
  47. Ma S, Sun D, Simmons JM, Collier CD, Yuan D, Zhou H-C. Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(3):1012–1016.
  48. Britt D, Furukawa H, Wang B, Glover TG, Yaghi OM. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2009;106(49):20637–20640.
  49. Wells SA, Sartbaeva A, Gatta GD. Flexibility windows and phase transitions of ordered and disordered ANA framework zeolites. *EPL (Europhysics Letters)*. 2011;94(5):56001.
  50. Shen C-C, Chen W-T, Liu R-S. Zeolitic imidazolate framework [Zn<sub>2</sub>(IM)<sub>4</sub>(DMF)] for UV-white light-emitting diodes. *Dalton Transactions*. 2012;41(38):11885–11888.
  51. Phan A, Doonan CJ, Uribe-Romo FJ, Knobler CB, O’keeffe M, Yaghi OM. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc Chem Res*. 2010;43(1):58–67.
  52. Torad NL, Hu M, Kamachi Y, Takai K, Imura M, Naito M, et al. Facile synthesis of nanoporous carbons with controlled particle sizes by direct carbonization of monodispersed ZIF-8 crystals. *Chemical Communications*. 2013;49(25):2521–2523.
  53. Liu S, Xiang Z, Hu Z, Zheng X, Cao D. Zeolitic imidazolate framework-8 as a luminescent material for the sensing of metal ions and small molecules. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(18):6649–6653.
  54. Park KS, Ni Z, Côté AP, Choi JY, Huang R, Uribe-Romo FJ, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006;103(27):10186–10191.
  55. Nguyen LT, Ky KL, Nam TS. A zeolite imidazolate framework ZIF-8 catalyst for Friedel-Crafts acylation. *Chinese Journal of Catalysis*. 2012;33(4):688–696.
  56. Ordonez MJC, Balkus KJ, Ferraris JP, Musselman IH. Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science*.

2010;361(1):28–37.

57. Liu S, Xiang Z, Hu Z, Zheng X, Cao D. Zeolitic imidazolate framework-8 as a luminescent material for the sensing of metal ions and small molecules. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(18):6649–6653.
58. Demessence A, Boissière C, Grosso D, Horcajada P, Serre C, Férey G, et al. Adsorption properties in high optical quality nanoZIF-8 thin films with tunable thickness. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(36):7676–7681.
59. Bustamante EL, Fernández JL, Zamaro JM. Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *Journal of colloid and interface science*. 2014;424:37–43.
60. Zhu M, Jasinski JB, Carreon MA. Growth of zeolitic imidazolate framework-8 crystals from the solid–liquid interface. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(16):7684–7686.
61. Xu G, Yao J, Wang K, He L, Webley PA, Chen C, et al. Preparation of ZIF-8 membranes supported on ceramic hollow fibers from a concentrated synthesis gel. *Journal of Membrane Science*. 2011;385:187–193.
62. Schejn A, Balan L, Falk V, Aranda L, Medjahdi G, Schneider R. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. *Cryst Eng Comm*. 2014;16(21):4493–4500.
63. Yamamoto D, Maki T, Watanabe S, Tanaka H, Miyahara MT, Mae K. Synthesis and adsorption properties of ZIF-8 nanoparticles using a micromixer. *Chemical Engineering Journal*. 2013;227:145–150.
64. Gross AF, Sherman E, Vajo JJ. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. *Dalton Transactions*. 2012;41(18):5458–5460.
65. He M, Yao J, Liu Q, Wang K, Chen F, Wang H. Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014;184:55–60.
66. Kida K, Okita M, Fujita K, Tanaka S, Miyake Y. Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. *Cryst Eng Comm*. 2013;15(9):1794–1801.
67. Pan Y, Liu Y, Zeng G, Zhao L, Lai Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communications*. 2011;47(7):2071–2073.
68. Liu S, Wang L, Tian J, Luo Y, Chang G, Asiri AM, et al. Application of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanoparticles for the Fluorescence-Enhanced Detection of Nucleic Acids. *Chem Plus Chem*. 2012;77(1):23–26.
69. Marre S, Jensen KF. Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems. *Chemical Society Reviews*. 2010;39(3):1183–1202.
70. Jiang W, Papa E, Fischer H, Mardyani S, Chan WC. Semiconductor quantum dots as contrast agents for whole animal imaging. *TRENDS in Biotechnology*.

2004;22(12):607–609.

71. Jahn A, Reiner JE, Vreeland WN, DeVoe DL, Locascio LE, Gaitan M. Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics. *Journal of Nanoparticle Research*. 2008;10(6):925–934.
72. Abou-Hassan A, Bazzi R, Cabuil V. Multistep Continuous-Flow Microsynthesis of Magnetic and Fluorescent  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  Core/Shell Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009;48(39):7180–7183.
73. Ying Y, Chen G, Zhao Y, Li S, Yuan Q. A high throughput methodology for continuous preparation of monodispersed nanocrystals in microfluidic reactors. *Chemical Engineering Journal*. 2008;135(3):209–215.
74. Polyzoidis A, Altenburg T, Schwarzer M, Loebbecke S, Kaskel S. Continuous microreactor synthesis of ZIF-8 with high space–time–yield and tunable particle size. *Chemical Engineering Journal*. 2016;283:971–977.
75. Poe SL, Cummings MA, Haaf MP, McQuade DT. Solving the Clogging Problem: Precipitate-Forming Reactions in Flow. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006;45(10):1544–1548.
76. Faustini M, Kim J, Jeong G-Y, Kim JY, Moon HR, Ahn W-S, et al. Microfluidic approach toward continuous and ultrafast synthesis of metal–organic framework crystals and hetero structures in confined microdroplets. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(39):14619–14626.
77. Paseta L, Potier G, Sorribas S, Coronas J. Solventless synthesis of MOFs at high pressure. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(7):3780–3785.
78. Tanaka S, Kida K, Nagaoka T, Ota T, Miyake Y. Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework. *Chemical Communications*. 2013;49(72):7884–7886.
79. Yang L, Lu H. Microwave-assisted Ionothermal Synthesis and Characterization of Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Chinese Journal of Chemistry*. 2012;30(5):1040–1044.
80. Park J-H, Park S-H, Jhung S-H. Microwave-Syntheses of Zeolitic Imidazolate Framework Material, ZIF-8. *Journal of the Korean Chemical Society*. 2009;53(5):553–559.
81. Martinez Joaristi A, Juan-Alcañiz J, Serra-Crespo P, Kapteijn F, Gascon J. Electrochemical synthesis of some archetypical  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Al}^{3+}$  metal organic frameworks. *Crystal Growth & Design*. 2012;12(7):3489–3498.
82. Shi Q, Chen Z, Song Z, Li J, Dong J. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by Steam-Assisted Conversion and an Investigation of Their Tribological Behaviors. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(3):672–675.
83. Cravillon J, Schröder CA, Bux H, Rothkirch A, Caro J, Wiebcke M. Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray

- diffraction and scanning electron microscopy. *Cryst Eng Comm*. 2012;14(2):492–498.
84. Zhang M, Yang Y, Li C, Liu Q, Williams CT, Liang C. PVP–Pd@ ZIF-8 as highly efficient and stable catalysts for selective hydrogenation of 1, 4-butyne-1,3-diol. *Catalysis Science & Technology*. 2014;4(2):329–332.
  85. Yin H, Choi J, Yip AC. Anti-poisoning core–shell metal/ZIF-8 catalyst for selective alkene hydrogenation. *Catalysis Today*. 2016;265:203–209.
  86. Lin L, Zhang T, Zhang X, Liu H, Yeung KL, Qiu J. New Pd/SiO<sub>2</sub>@ ZIF-8 Core–Shell Catalyst with Selective, Antipoisoning, and Antileaching Properties for the Hydrogenation of Alkenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;53(27):10906–10913.
  87. Kalidindi SB, Esken D, Fischer RA. Chemistry ZIF-8: Dehydrocoupling of Dimethylamine Borane at Room Temperature by Size-Confinement Effects. *Chemistry-A European Journal*. 2011;17(24):6594–6597.
  88. Yurderi M, Bulut A, Zahmakiran M, Gülcan M, Özkar S. Ruthenium (0) nanoparticles stabilized by metal-organic framework (ZIF-8): Highly efficient catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane and transfer hydrogenation of unsaturated hydrocarbons using dimethylamine-borane as hydrogen source. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;160:534–541.
  89. Jiang H, Yan Q, Du Y, Chen R. Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol reduction over Pd@ ZIF-8. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2016;117(1):307–317.
  90. Isimjan TT, Kazemian H, Rohani S, Ray AK. Photocatalytic activities of Pt/ZIF-8 loaded highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(45):10241–10245.
  91. Arakawa H, Aresta M, Armor JN, Barteau MA, Beckman EJ, Bell AT, et al. Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities. *Chemical Reviews*. 2001;101(4):953–996.
  92. Aleksandra S, Fahima G, Falk V, Balan L, Schneider R. Synthesis of ZIF-8 crystals and application to carbon dioxide conversion. In: *Science et Technologie des Poudres, Poudres et Matériaux Frittés 2015* [Internet]. 2015. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01154242/>
  93. Zhu M, Srinivas D, Bhogeswararao S, Ratnasamy P, Carreon MA. Catalytic activity of ZIF-8 in the synthesis of styrene carbonate from CO<sub>2</sub> and styrene oxide. *Catalysis Communications*. 2013;32:36–40.
  94. Kim J, Kim S-N, Jang H-G, Seo G, Ahn W-S. CO<sub>2</sub> cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2013;453:175–180.
  95. Carreon MA. Metal organic frameworks as catalysts in the conversion of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates. 2012 [cité 6 févr 2017]; Disponible sur: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/14666>

96. Xie Z, Zhu M, Nambo A, Jasinski JB, Carreon MA. Microwave-assisted synthesized SAPO-56 as a catalyst in the conversion of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates. *Dalton Transactions*. 2013;42(19):6732–6735.
97. Miralda CM, Macias EE, Zhu M, Ratnasamy P, Carreon MA. Zeolitic imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO<sub>2</sub> to chloropropene carbonate. *ACS Catalysis*. 2011;2(1):180–183.
98. Nguyen LT, Ky KL, Nam TS. A zeolite imidazolate framework ZIF-8 catalyst for Friedel-Crafts acylation. *Chinese Journal of Catalysis*. 2012;33(4):688–696.
99. Knoevenagel E. Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine. *Chemische Berichte*. 1898;31(3):2596–2619.
100. Uyen P. N. Tran, Ky K. A. Le, and Nam T. S. Phan. Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. *ACS Catal*. 2011;1(2):120-127.
101. Quin LD, Szewczyk J, Szewczyk KM, McPhail AT. Synthesis of phosphinamides in the 5, 6-oxaphosphabicyclo [2.2. 2] octene series as possible precursors of metaphosphoramidates. *The Journal of Organic Chemistry*. 1986;51(17):3341–3347.
102. Yu N, Aramini JM, Germann MW, Huang Z. Reactions of salicylaldehydes with alkyl cyanoacetates on the surface of solid catalysts: syntheses of 4H-chromene derivatives. *Tetrahedron Letters*. 2000;41(36):6993–6996.
103. Horning EC. *Org synth coll vol III*. New York: Wiley; 1955.
104. Rand L, Swisher JV, Cronin CJ. Reactions catalyzed by potassium fluoride. III. The Knoevenagel reaction. *The Journal of Organic Chemistry*. 1962;27(10):3505–3507.
105. Acker DS, Hertler WR. Substituted quinodimethans. I. Preparation and chemistry of 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethan. *Journal of the American Chemical Society*. 1962;84(17):3370–3374.
106. Cardillo G, Fabbroni S, Gentilucci L, Gianotti M, Tolomelli A. A straightforward method for the synthesis of alkylidene and arylidene malonates through proline-catalyzed Knoevenagel condensation. *Synthetic communications*. 2003;33(9):1587–1594.
107. Leelavathi P, Kumar SR. Niobium (V) chloride catalyzed Knoevenagel condensation: An efficient protocol for the preparation of electrophilic alkenes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;240(1):99–102.
108. Rao PS, Venkataratnam RV. Zinc chloride as a new catalyst for Knoevenagel condensation. *Tetrahedron Letters*. 1991;32(41):5821–5822.
109. Attanasi O, Filippone P, Mei A. Effect of metal ions in organic synthesis. Part XVI. Knoevenagel condensations of aldehydes and tosylhydrazones with 2, 4-pentanedione by copper (II) chloride-catalyzed reaction. *Synthetic Communications*. 1983;13(14):1203–1208.
110. Narsaiah AV, Nagaiah K. An Efficient Knoevenagel Condensation Catalyzed by LaCl<sub>3</sub>.

- 7H<sub>2</sub>O in Heterogeneous Medium. *Synthetic communications*. 2003;33(21):3825–3832.
111. Reddy TI, Varma RS. Rare-earth (RE) exchanged NaY zeolite promoted Knoevenagel condensation. *Tetrahedron letters*. 1997;38(10):1721–1724.
  112. Chen L, Duan B, Luo Q, Gu Z, Liu J, Duan C. Facet-dependent catalytic activity of ZIF-8 nanocubes and rhombic dodecahedra based on tracing substrate diffusion in pores by SERS: a case study for surface catalysis of MOFs. *Catalysis Science & Technology*. 2016;6(6):1616–1620.
  113. Schejñ A, Balan L, Falk V, Aranda L, Medjahdi G, Schneider R. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. *Cryst Eng Comm*. 2014;16(21):4493–4500.
  114. Jin R, Bian Z, Li J, Ding M, Gao L. ZIF-8 crystal coatings on a polyimide substrate and their catalytic behaviours for the Knoevenagel reaction. *Dalton Transactions*. 2013;42(11):3936–3940.
  115. Tran UP, Le KK, Phan NT. Expanding applications of metal- organic frameworks: zeolite imidazolate framework ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction. *ACS Catalysis*. 2011;1(2):120–127.
  116. Canivet J, Aguado S, Daniel C, Farrusseng D. Engineering the Environment of a Catalytic Metal–Organic Framework by Postsynthetic Hydrophobization. *Chem Cat Chem*. 2011;3(4):675–678.
  117. Zhao X, Fang X, Wu B, Zheng L, Zheng N. Facile synthesis of size-tunable ZIF-8 nanocrystals using reverse micelles as nanoreactors. *Science China Chemistry*. 2014;57(1):141–146.
  118. Zhang T, Zhang X, Yan X, Kong L, Zhang G, Liu H, et al. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ ZIF-8 magnetic core–shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor. *Chemical Engineering Journal*. 2013;228:398–404.

## **Chapitre 2.**

# **Synthèse microfluidique de particules ZIF-8 en flux mono ou biphasique**





## Introduction

Au cours de ces dernières années, différents matériaux de la famille des « zeolitic imidazolate frameworks » comme le ZIF-8 ou le ZIF-67 ont été développés, principalement pour le stockage et/ou la séparation de mélanges gazeux. Les résultats obtenus montrent que les propriétés physico-chimiques des particules sont liées à leur mode de synthèse. Pour préparer le matériau ZIF-8, les synthèses solvothermales dans le méthanol ou l'éthanol ont été les plus étudiées car elles permettent d'obtenir des particules bien structurées et possédant une forte surface spécifique (environ 1700 m<sup>2</sup>/g).

La synthèse des particules ZIF-8 en milieu aqueux présente de nombreux avantages par rapport aux synthèses solvothermales parmi lesquels nous pouvons citer la diminution du temps de réaction (en raison du fort excès de Hmim généralement utilisé) ainsi que l'emploi du solvant eau qui n'est pas toxique.

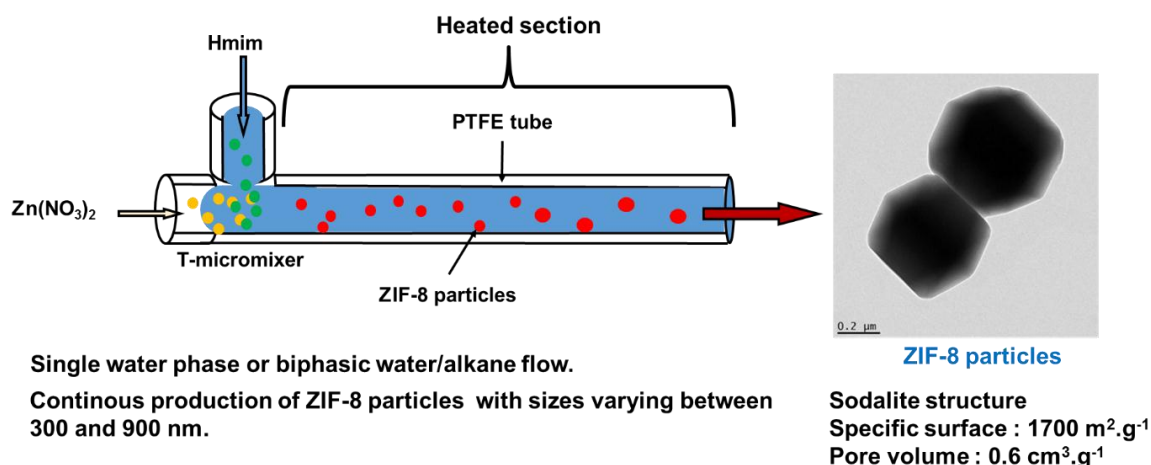
Par ailleurs, les technologies microfluidiques sont devenues des procédés de choix pour la préparation de nanoparticules car elles permettent la synthèse en continu de ces matériaux avec une maîtrise optimale de leur taille via le contrôle du mélange ainsi que de la température et du temps réactionnel.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la synthèse des particules ZIF-8 en microréacteur en milieu aqueux monophasique ou biphasique (eau/huile). Nos résultats montrent que la taille de particules peut être contrôlée par le temps de séjour dans le microréacteur ainsi que par la température. L'influence du procédé de synthèse sur la taille ainsi que sur les propriétés des particules ZIF-8 a été évalué.

Ce travail a été publié dans le journal *Materials and Design*, en 2017 :

- Oleksii Kolmykov, Jean-Marc Commenge, Halima Alem, Emilien Girot, Kevin Mozet, Ghouti Medjahdi, Raphaël Schneider. Microfluidic reactors for the size-controlled synthesis of ZIF-8 crystals in aqueous phase. *Materials and Design*. 2017;122:31–41.

## Graphical abstract



## Abstract

Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) crystals can be produced effectively via continuous processes using either a single water phase or a biphasic water/alkane flow in a three-dimensional microchannel. ZIF-8 particles were characterized by SEM, TEM, XRD, BET and Raman spectroscopy. The microfluidic technology developed allows the fast synthesis (10 min) of ZIF-8 crystals over a wide size range (from ca. 300 to 900 nm) simply by varying the experimental parameters (flow rates, temperature,...), while maintaining the high specific surface of this material (ca.  $1700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) and the sodalite crystalline structure. The microfluidic processes developed operate in water between 25 and  $100^\circ\text{C}$  and at atmospheric pressure and are therefore valuable alternatives for the environmentally friendly preparation of ZIF-8 particles.

**Keywords :** ZIF-8 crystals; aqueous synthesis; microreactor

## 2.1 Introduction

The zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) constructed from 2-methylimidazole (Hmim) and  $\text{Zn}^{2+}$  ions has become a leader among microporous metal-organic frameworks (MOFs) due to its highly porous structure, low density, high thermal stability ( $400^\circ\text{C}$ ) and large surface area (ca.  $1700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) [1, 2]. ZIF-8 is related to zeolites through the  $145^\circ$  angle subtended at the bridging imidazolate ( $\text{mim}^-$ ) ligand and is characterized by the sodalite (SOD) type structure with large cavities ( $11.6 \text{ \AA}$ ) and small pore apertures ( $3.4 \text{ \AA}$ ) [3-5]. ZIF-8 has a Gibbs formation

enthalpy of  $-81.46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indicating that the formation of this material is favored despite its high porosity [6]. In recent years, ZIF-8 has gained interest due to its high potential in gas separation [4, 7, 8], gas storage [9, 10] and catalysis [11-13]. The synthesis of ZIF-8 crystals was initially developed in DMF. However, this solvent remains trapped inside the pores of ZIF-8 particles due to the small size of the aperture of the SOD cage and the purification of the crystals prepared requires solvent exchange and thermal treatment [1]. Therefore, DMF was gradually replaced by methanol which can more easily be removed from the ZIF-8 porous network [2, 5, 14-17]. By varying the reaction time and/or the temperature, the  $\text{Zn}^{2+}/\text{Hmim}$  molar ratio or the zinc precursor, high quality ZIF-8 crystals with sizes varying from 10 nm to 1  $\mu\text{m}$  and high surface specific areas ( $S_{\text{BET}}$  of ca.  $1700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) could be prepared. Because organic solvents are toxic and may cause environmental problems, ZIF-8 synthesis in water has gained interest recently. However, the materials obtained exhibit lower specific surface than those prepared in organic solvents ( $S_{\text{BET}}$  varying from 811 to  $1550 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), thus indicating that ZIF-8 crystals contain by-products (mainly unreacted starting materials) trapped in the network [18-24].

Recently, continuous-flow microreactors have been demonstrated to be highly efficient for the production of nanoparticles with narrow size distribution because these reactors provide precise control over reaction conditions like heat and mass transfer, mixing or reaction time [24-28]. Moreover, the high surface-to-volume ratios associated to the short diffusion lengths in a microchannel allow high reproducibility and efficiency for a reaction conducted in a microreactor. The continuous flow processes not only allow gaining repeatability from batch to batch but also upscaling.

Regardless of the solvent used for the production of ZIF-8 crystals, an excess of Hmim is generally used to provide high supersaturation conditions and to ensure the fast nucleation of ZIF-8 clusters. Then, the nucleation rate reduces due to the rapid decrease in supersaturation and particles growth further by attachment to the clusters of the  $\text{mim}^-$  linkers and  $\text{Zn}^{2+}$  ions until the framework is formed. Because the mixing efficiency of  $\text{Zn}^{2+}$  ions and Hmim, and more generally of MOFs precursors, may affect both the nucleation and the growth of these particles, the microreactor technology has recently emerged for the production in organic solvents of MOFs like UiO-66, HKUST-1, MOF-5 or CuBTC [29-34]. A few processes related to the continuous production of ZIF-8 crystals also appeared to avoid product variations among batches. ZIF-8 particles with sizes adjustable between 150 and 500 nm can be prepared using a T-micromixer that favors the fast coordination of Hmim with  $\text{Zn}^{2+}$  ions. Next, the growth of the nuclei formed in the T-micromixer was achieved by ageing in a flask [35]. A solvo-jet process,

involving the nucleation of ZIF-8 in methanol for 10 min followed by a fast heating at temperatures varying between 120 and 180°C in a tubular reactor, was also reported for the synthesis of small-sized ZIF-8 crystals (the sizes vary between 30 and 160 nm when varying the temperature or the flow rate) [36]. Syntheses of ZIF-8 nanoparticles using conventional microfluidic platforms were only described very recently [37, 38]. When DMF was used as solvent at 150°C, ca. 10 µm-sized ZIF-8 particles with a cubic morphology were produced [37]. The specific surface area of these nanoparticles ( $S_{\text{BET}} = 1435 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) is also lower than the theoretical value of ZIF-8 ( $1700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), indicating that DMF and/or starting reagents are trapped in the pores. Very recently, Polyzoidis *et al.* reported the use of MeOH, MeOH/NH<sub>3</sub> or H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> as solvents for the continuous production of ZIF-8 in microreactors using a Zn<sup>2+</sup>/Hmim ratio of 1/2 [38]. Only the use of pure MeOH or of a water/35% aqueous NH<sub>3</sub> (1:1) mixture allowed the production of well-shaped ZIF-8 particles with SOD structure. Herein, we demonstrate that the use of a Zn<sup>2+</sup>/Hmim molar ratio of 1/70 and of continuous flow microreactors allow the production under mild conditions of pure ZIF-8 crystals with the stable rhombic dodecahedron shape and of SOD structure. The synthesis of ZIF-8 particles could be achieved either in a single-phase microfluidic system (water as sole solvent) or in a multi-phase flow where the water droplets are constrained in an alkane to achieve narrow residence time distributions [39]. The size of ZIF-8 particles can be adjusted from ca. 300 to 900 nm by varying the experimental parameters (flow rate, residence time, temperature). All particles prepared under optimized reaction conditions exhibit a specific surface area  $S_{\text{BET}}$  of ca.  $1700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , similar to that of particles produced in MeOH, indicating that no residual species are blocked in the pores and that ZIF-8 particles prepared via the processes described in this work are ideal reservoirs for gas storage.

## 2.2. Experimental

### 2.2.1. Materials

Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 98%, Sigma), 2-methylimidazole (Hmim, 99%, Sigma), decane (> 95%, Sigma), 1-octadecene (ODE, 90%, Sigma) and silicone oil Rhodorsil 47V1000 (M<sub>w</sub> : 38000-40000 g.mol<sup>-1</sup>) were used as received without further purification. All solutions were prepared using Milli-Q water (18.2 MΩ.cm, Millipore) as solvent.

### 2.2.2. Set-up of the microfluidic reactor

The microfluidic reactor is schematically described in Fig. 1. The  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and Hmim stock solutions were separately loaded into two syringes of 50 mL and the flow rates (30, 60, 120, and 240  $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ) controlled by two syringe pumps (KDS Legato 200). The connection between the syringes and the T-mixer was made using polytetrafluoroethylene (PTFE) tubes with 1.6 mm inner diameter (I.D.) and with a length of 30 cm. The rapid mixing of the precursors solutions was achieved using a T-mixer ( $V = 0.0348 \mu\text{L}$ ) made in Inox 316L (Swagelok) connected to a 3D serpentine channel (1.6 mm I.D.). This channel was heated in a thermally stable oil bath at temperatures varying between 25 and 100°C. The length of the channel was varied to control the residence time. For example, 2.5, 5, 10 and 20 m ( $V = 5, 10, 20$  and 40 mL, respectively) of channel were used for flow rates of 30, 60, 120, and 240  $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$  to maintain the residence time equal 10 min. The mass flow controller located just before the outlet allows to reduce the flow instability and prevents reagents or products from back flowing.

### 2.2.3. Synthesis of ZIF-8 particles in water

Solutions of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (669 mg, 2.25 mmol) and Hmim (12.930 g, 157.5 mmol) were separately prepared in 45 mL of ultrapure water and then transferred into 50 mL syringes. After nucleation in the T-micromixer and growth in the serpentine channel, the formed ZIF-8 particles that flowed from the outlet were collected and separated by centrifugation (4000 rpm, 15 min). ZIF-8 crystals were washed with water ( $3 \times 30 \text{ mL}$ ), with ethanol ( $2 \times 30 \text{ mL}$ ) and dried in air overnight before characterization.

### 2.2.4. Synthesis of ZIF-8 crystals in biphasic flow

For the synthesis of ZIF-8 in biphasic flow, a second T-mixer ( $V = 0.0348 \mu\text{L}$ ) made in Inox 316L is added after the first one. The oil phase (decane, ODE or silicone oil) was delivered into the microreactor using a syringe pump (KDS Legato 200) at a flow rate of 30  $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ . Monodispersed water droplets are generated before reaching the heated section of 5 m length for a residence time of 10 min (See Figure 36(S1) for the experimental setup). After synthesis, the aqueous and oil phases were separated. ZIF-8 crystals were isolated from the aqueous phase by centrifugation (4000 rpm, 15 min) and purified as previously described.

### 2.2.5. Characterization

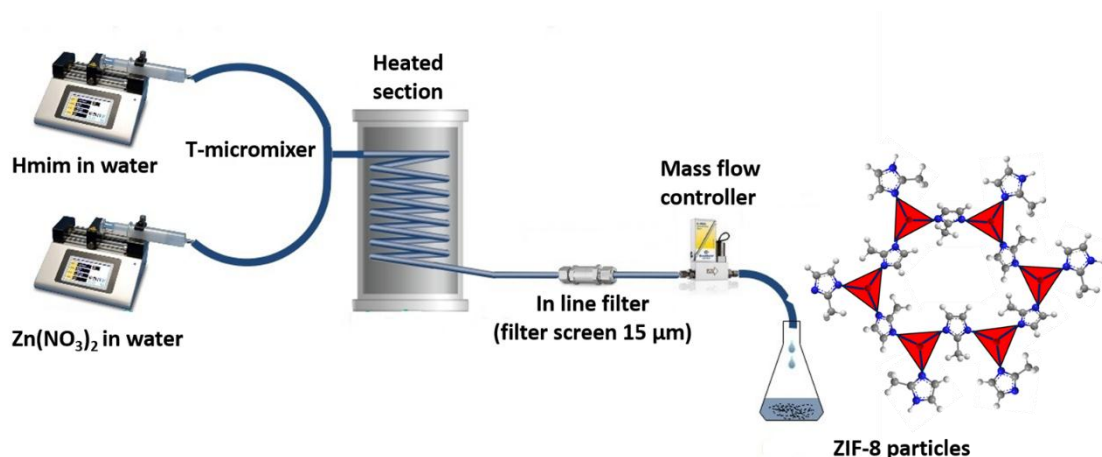
Scanning electron microscopy (SEM) was performed using a JEOL Scanning Electron Microscope JSM-6490 LV operated at 10 kV. SEM images were used to determine particles size distributions (more than 100 non-touching particles were counted). Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded using a Philips CM200 instrument operating at 200 kV. To prepare samples for TEM, a drop of the particles dispersed in methanol was dispersed onto a carbon film-supported copper grid and allowed to dry in air. Powder X-ray diffraction (XRD) was performed at room temperature in a X'Pert MPD diffractometer (Panalytical AXS) with a goniometer radius 240 mm, fixed divergence slit module ( $1/2^\circ$  divergence slit, 0.04 rd Sollers slits) and an X'Celerator as a detector. The powder samples were placed on a silicon zero-background sample holder and the XRD patterns were recorded using Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15418$  nm). All adsorption experiments were performed on a Micromeritics ASAP 2420 instrument using liquid nitrogen ( $-196^\circ\text{C}$ ). Prior to the analyses, the samples were out-gassed overnight in vacuum at  $40^\circ\text{C}$  on the degassing port followed by 4 h out-gassing on the analyse port. The isotherms were analysed using the BET (Brunauer-Emmett-Teller) model while the micropore volume ( $V_{\text{micro}}$ ) was determined using the Horvath-Kawazoe (HK) equation. Raman spectra of ZIF-8 crystals were recorded using a Xplora spectrometer (Horiba Scientific) with 532 nm wavelength incident light (the raw were baseline corrected).

## 2.3. Results and discussion

### 2.3.1. Monophasic continuous synthesis of ZIF-8 particles

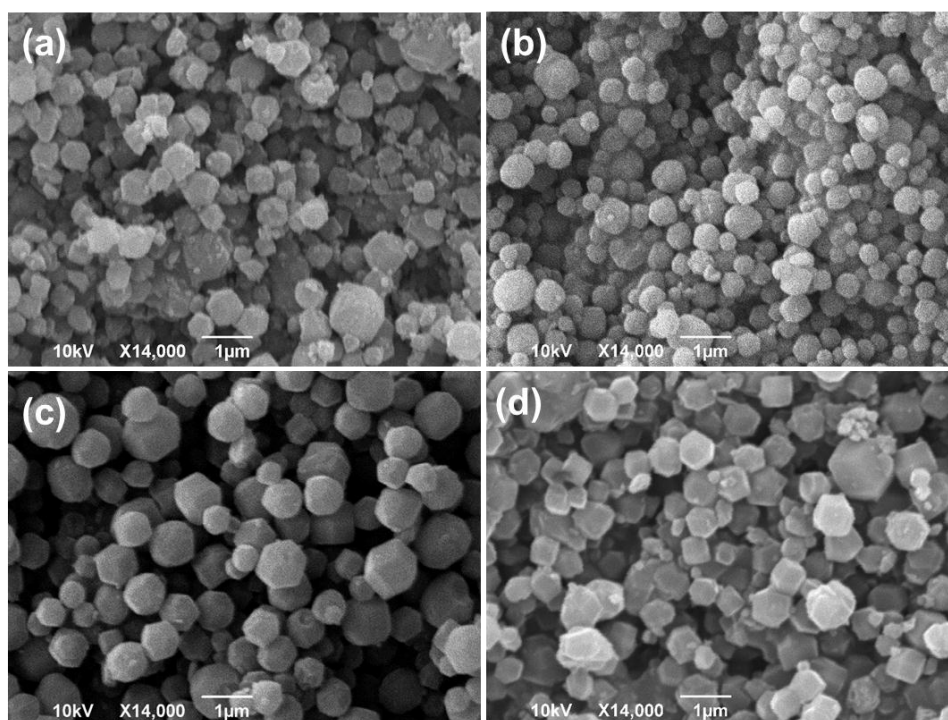
A monophasic continuous synthesis of ZIF-8 crystals was first investigated. The flow reactor is composed of a T-type mixer followed by a Teflon channel (1.6 or 4 mm I.D.) maintained at a constant temperature (25, 50, 75 or  $100^\circ\text{C}$ ).  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and Hmim aqueous solutions were delivered in two separate flows and combined in the T-mixer before reaching the heated reaction section (Figure 24). Due to the high nucleation rate between  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and Hmim (generally less than 20 s) for reaction conducted with a  $\text{Zn}^{2+}/\text{Hmim}$  ratio of 1/70 [2, 35], small ZIF-8 clusters form in the mixer. These seeds agglomerate to form small-sized ZIF-8 particles that further grow in the heated serpentine channel. Further growth of these particles occurs via Ostwald ripening (a thermodynamically driven process in which small particles dissolve due to enhanced solubility arising from their high curvature and large particles grow). The use of a serpentine channel has been demonstrated to be efficient for improving the mixing efficiency at the microscale [40, 41]. Local fluctuations of velocity can be achieved by the recirculation

around turns due to the “continuously stretching and refolding of solute volumes induced by the variation in channel geometries”.



**Figure 24** Schematic illustration of the experimental set-up for the continuous synthesis of ZIF-8 particles in aqueous phase.

In a first set of reactions conducted at 25°C and using the 1.6 mm I.D. reaction tube, we varied the flow rate (30, 60, 120 or 240 mL.h<sup>-1</sup>), fixed the reaction time at 10 min and the ZIF-8 crystals obtained produced were characterized by SEM (Figure 25). Only the reaction conducted at a flow rate of 60 mL.h<sup>-1</sup> afforded good quality particles with sharp edges possessing the stable rhombic dodecahedron morphology and with the lowest size distribution (355 ± 70 nm). All other samples were composed of particles with poorly defined shapes (spherical particles, cubes with rounded edges,...) and larger particles co-exist with much smaller ones. This probably originates from a heterogeneous nucleation of crystals at the surface of existing ones, although a fast and homogeneous nucleation should be obtained using microreactors, and/or from Ostwald ripening. The average diameters of particles produced decrease when increasing the flow rate (376 ± 102, 355 ± 71, 330 ± 75 and 284 ± 53 nm for flow rates of 30, 60, 120, and 240 mL.h<sup>-1</sup>, respectively). Finally, it is worth to mention that sedimentation of ZIF-8 crystals in the microreactor was not observed due to the high flow rate used for the synthesis.

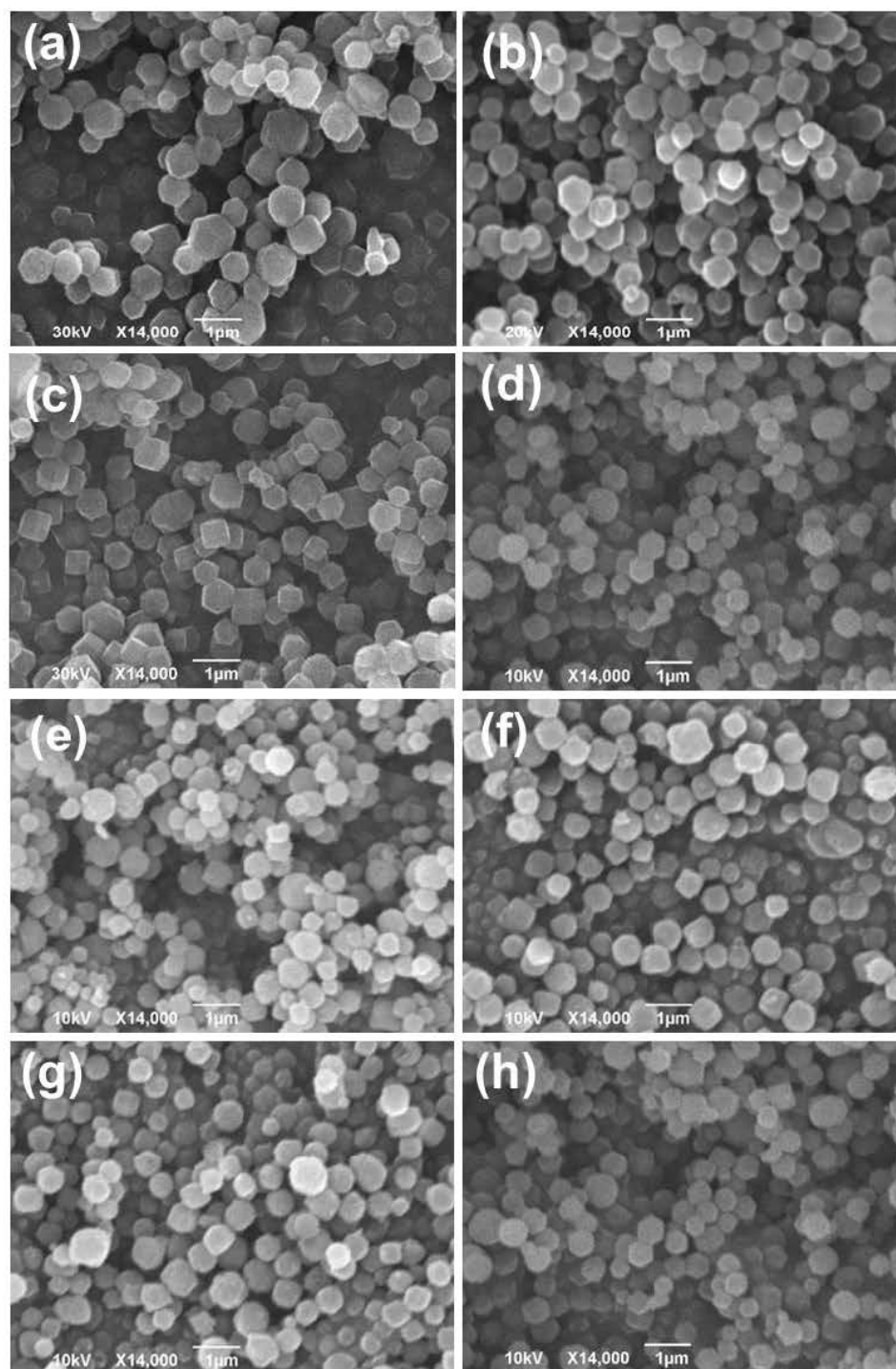


**Figure 25 SEM images of ZIF-8 produced by varying the aqueous flow rate (a) 30, (b) 60, (c) 120 and (d) 240 mL/h.**

We next varied the residence time (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 and 60 min) while maintaining the flow rate at 60 mL.h<sup>-1</sup> and the temperature at 25°C. Using the Teflon channel with a 1.6 mm I.D., a gradual increase in particles diameter was observed when increasing the residence time (345 ± 70, 355 ± 71, 360 ± 85, 403 ± 94 nm for residence times of 5, 10, 15, 20 min, respectively) before reaching a quasi-plateau for residence times of 30, 40, 50, and 60 min (Figure 26). The slower growth towards a nearly constant particle size observed at high residence times probably originates from the consumption of Zn(mim)<sub>2</sub> monomers that permit ZIF-8 particles to grow. Noteworthy is also that the size distributions broadened slightly due to Ostwald ripening. ZIF-8 particles produced with the 10 min residence time were one of the samples obtained with the narrowest size distribution and crystals exhibit sharp hexagonal facets (Figure 26(b) and Figure 37 (S2)). A residence time of 10 min will be used in further experiments. It is also of importance to note that increasing the residence time and conducting the reaction at 50°C had only little influence both on the size (ca. 600 nm) and on the morphology of ZIF-8 crystals produced. The increase in size was more pronounced when using the 4 mm I.D. tube (365 ± 83, 566 ± 103, 681 ± 150 and 727 ± 160 nm for residence times of 15, 30, 45, and 60 min, respectively) (Figure 38(S3)). However, particles exhibit poorly defined shapes and polyhedral and spherical particles co-exist in the samples. Moreover, numerous small-sized ZIF-8 crystals were present at the surface of the largest ones. Thus, no further



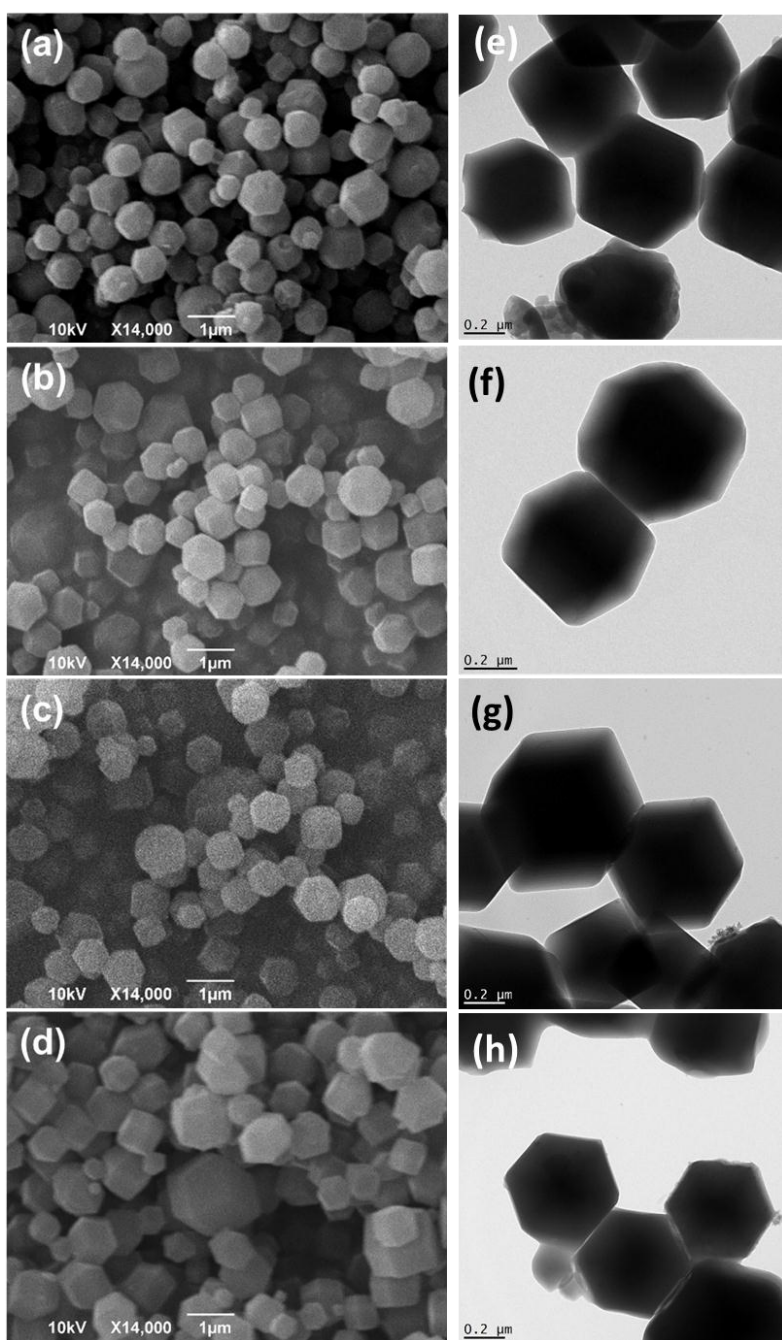
experiment was conducted with this experimental setup. The increases in size observed in these experiments probably result from the association of primary formed crystals and/or Ostwald ripening when increasing the residence time.



**Figure 26** SEM images of ZIF-8 crystals when increasing the residence time (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 30 min, (f) 40 min, (g) 50 min, and (h) 60 min (flow rate : 60 mL.h<sup>-1</sup> and t : 25°C).

Using a flow rate of 60 mL.h<sup>-1</sup>, a residence time of 10 min and the experimental setup with a tube diameter of 1.6 mm, we finally increased the temperature from 25 to 50, 75 and 100 °C.

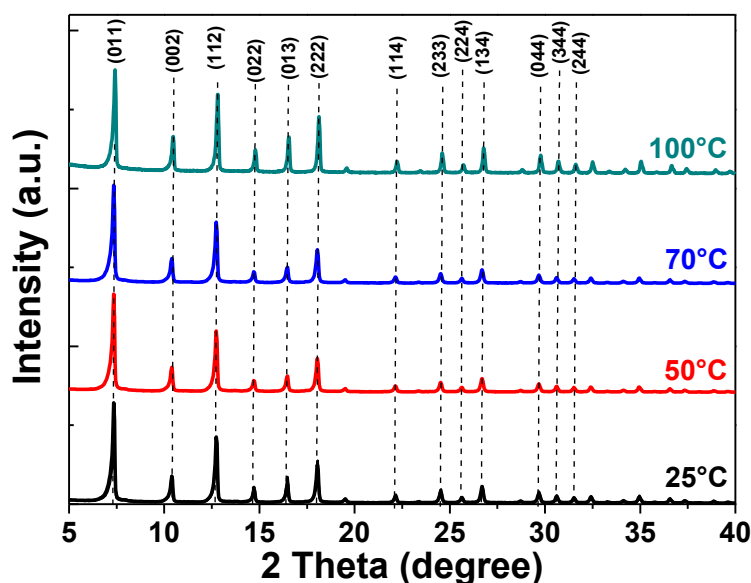
As can be seen from SEM images depicted in Figure 27 a-d, the crystal size increased when increasing the temperature (ca.  $355 \pm 71$  and  $666 \pm 140$  nm for reactions conducted at 25, 50°C, respectively) and then reached a plateau (ca. 738 nm for reactions performed at 75 and 100°C). ZIF-8 particles of smaller size are produced at 25 or 50°C because a higher number of nuclei are former at low temperature due to the high degree of supersaturation [35]. These results demonstrate that the size of ZIF-8 particles can easily be controlled in microreactors by varying the temperature and that the size tuning can more readily be accomplished through variation of the temperature rather than the residence time.



**Figure 27** SEM and TEM images of ZIF-8 crystals produced when varying the reaction temperature (a and e) 25°C, (b and f) 50°C, (c and g) 75°C and (d and h) 100°C (flow rate : 60 mL.h<sup>-1</sup>; residence time : 10 min).

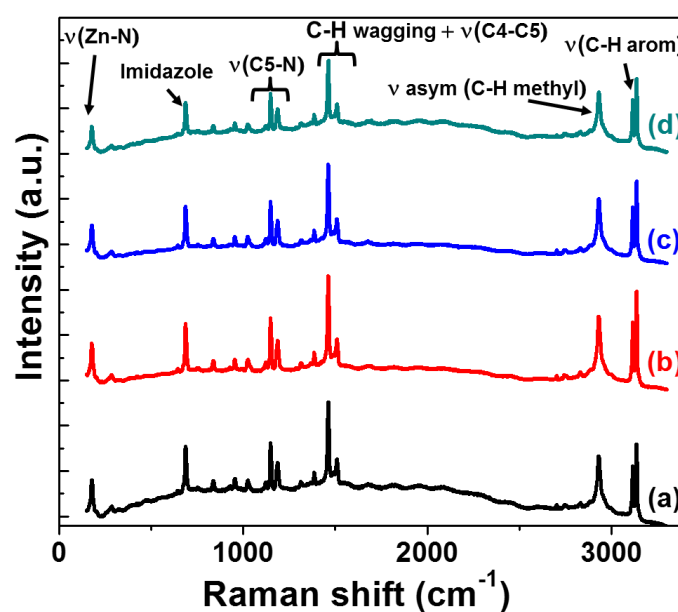
The TEM images recorded from these nanoparticles confirm that ZIF-8 crystals exhibit relatively narrow size distributions and have the shape of a rhombic dodecahedron (Figure 27e-h). ZIF-8 particles are single crystals with twelve hexagon {110} and six rhombic {100} exposed faces and were used for further characterizations [2]. EDS studies were first carried out to get informations on the composition of the produced ZIF-8 crystals. EDS measurements confirm that the particles only contain the Zn, C, and N elements and that no detectable impurities are present (see Figure 39(S4) for a typical EDS spectrum). Elemental quantification

of the spectrum yields  $30.5 \pm 3.3$  and  $31.5 \pm 1.6$  mass % N and Zn, respectively, which is in relative good agreement with the ZIF-8 structure.



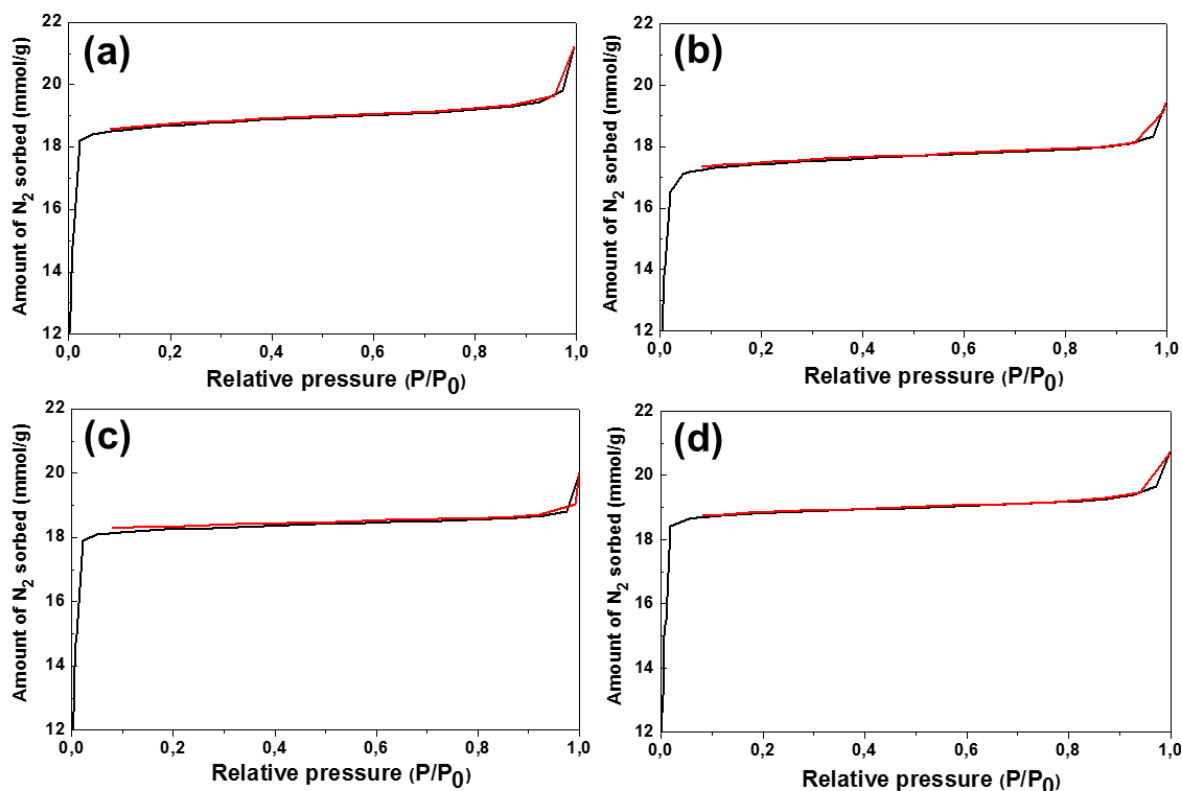
**Figure 28** XRD patterns of ZIF-8 crystals produced at 25, 50, 75 and 100°C.

Figure 28 shows the powder XRD patterns of the ZIF-8 particles prepared when varying the temperature of the heated section from 25 to 100°C. All reflections can be assigned to pure ZIF-8 with SOD structure and are in good agreement with the XRD pattern obtained from pure ZIF-8 nanocrystals [1, 2]. The well-defined peaks demonstrate the high crystallinity of the particles produced using the microreactor technology and no impurities were detected. The areas of these peaks were quite similar for the ZIF-8 crystals produced at 25, 50, 75 and 100°C, indicating that the temperature used in the microreactor has no effect on the crystallinity of the particles.



**Figure 29** Raman spectra of ZIF-8 particles produced at (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C and (d) 100°C.

The room temperature Raman spectra of the corresponding ZIF-8 crystals are similar (Figure 29). The main peaks are located at 178, 687, 1149, 1186, 1462, 1568, 2931, 3114 and 3131  $\text{cm}^{-1}$  and can be assigned to  $\nu(\text{Zn-N})$ , imidazole ring puckering,  $\text{C}_5\text{-N}$  stretching,  $\nu(\text{C-N})$ , C-H wagging,  $\nu(\text{C}_4\text{-C}_5)$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{C-H methyl})$ ,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$  and  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ , respectively. These values are in good agreement with previous reports and confirm the production of high quality ZIF-8 particles [42].



**Figure 30** Nitrogen sorption isotherms measured at 77 K on the ZIF-8 crystals prepared at (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C and (d) 100°C. Black and red data correspond to the adsorption and desorption branches, respectively.

Liquid nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K of ZIF-8 particles produced at 25, 50, 75 and 100°C are shown in Figure 30 and Table 9 summarizes the results of specific surface area, pore width and pore volume. Defect free ZIF-8 particles have a theoretical surface area of 1947 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> and a micropore volume of 0.663 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> [1]. After evacuation, all crystals exhibit typical type I isotherms with ca. 1700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> of surface area, indicating their microporous nature. The micropore volume was estimated to be of ca. 0.6 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. The pore size distributions were determined using the Horvath-Kawazoe method and are shown in Figure 40(S5). The nitrogen uptake at  $P/P_0$  close to 1 shows the existence of textural meso/macroporosity formed by the assembly of ZIF-8 particles. Noteworthy is that all the ZIF-8 particles exhibit similar BET surface areas and micropore volumes as those prepared in organic solvent [2], further highlighting their good quality.

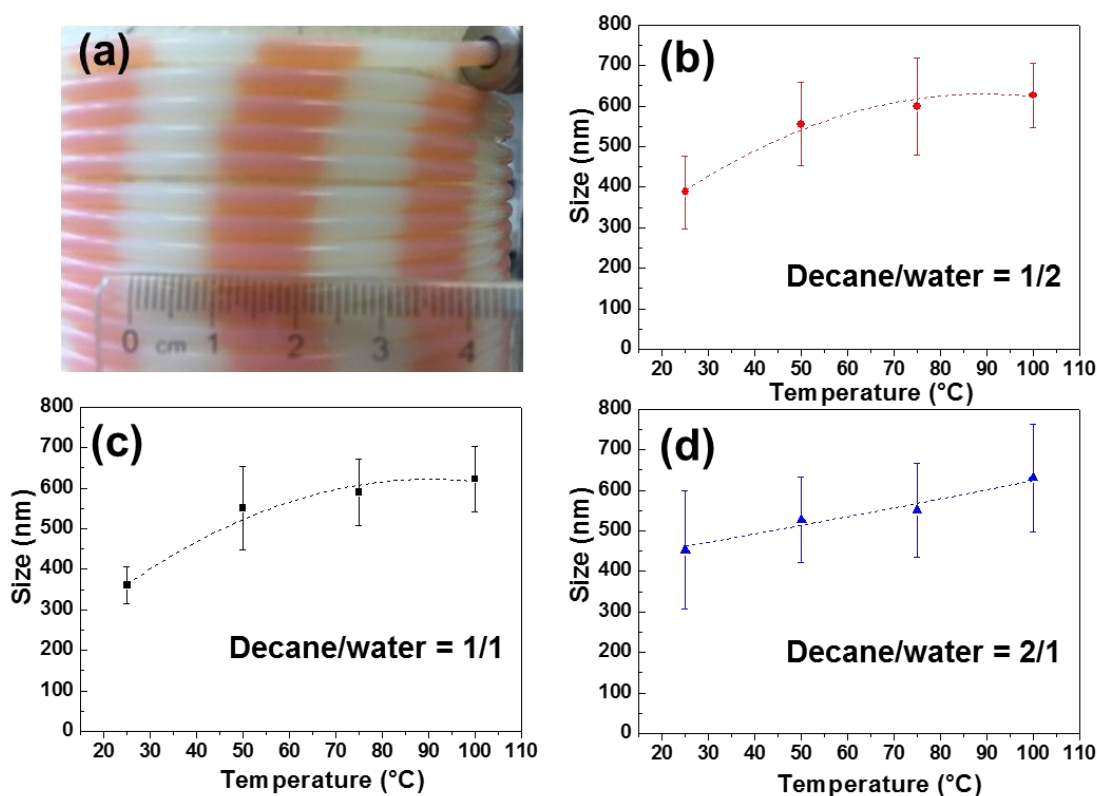
**Tableau 9 Structural characteristics of ZIF-8 particles produced at 25, 50, 75 and 100°C**

Temperature (°C)	25	50	75	100
BET Surface Area (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	1786 ± 32	1696 ± 12	1690 ± 13	1730 ± 14
Median pore width (Å)	12.8	12.8	12.7	12.7
Maximum pore volume (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0.64	0.60	0.63	0.56

### 2.3.2. Biphasic continuous synthesis of ZIF-8 particles

We next investigated the production of ZIF-8 crystals using the two-phase continuous process described in Figure 36(S1). Compared to the single-phase process, a new inlet was introduced after the T-micromixer in which ZIF-8 clusters are generated. Water droplets in oil were generated using a second T-mixer before reaching the serpentine microchannel (heated section). Monodisperse aqueous drops in the oil phase were produced by controlling the flow rate of the aqueous phase containing the ZIF-8 precursors and the oil phase by syringe pumps. The coalescence of water droplets was avoided by using droplets large enough to block the channel width and separated by the oil phase slugs.

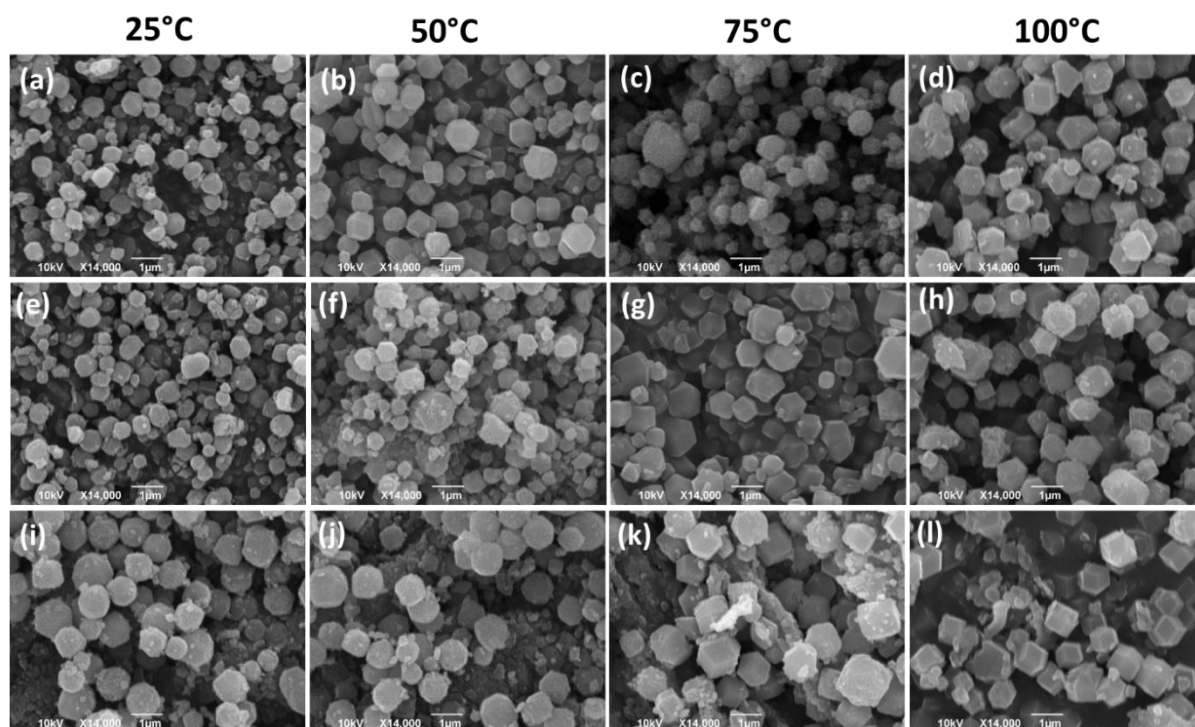
Initial experiments were conducted using decane as the oil phase and the residence time was fixed at 10 min. The flow pattern was identified in the case of decane/water (1/1) two-phase flow (the Orange II dye was added in the aqueous phase for better visualization). As can be seen on Figure 31a, a slug-flow pattern was observed with a slug length of ca. 1.1 cm and a volume of ca. 0.03 cm<sup>3</sup>. Similar observations were made by Kashid *et al.* when conducting experiments at relatively low two-phase flow rate and when using an oil (toluene) with a low dynamic viscosity [43].



**Figure 31 (a) Slug pattern observed with the 1/1 decane/water flow. (b-d) Influence of the decane/water ratio on the sizes and sizes distributions of ZIF-8 particles prepared under biphasic flow.**

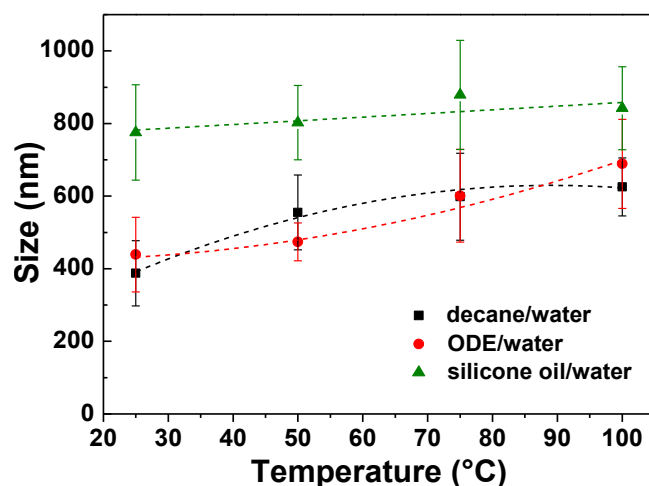
The influence of the temperature and of the decane/water ratio (1/2, 1/1, or 2/1) were first investigated and results are described in Figure 31b-d. As previously observed for reactions conducted in water, an increase of ZIF-8 crystals diameters from  $ca\ 400 \pm 90$  to  $ca\ 600 \pm 80$  nm was observed when increasing the temperature of the heated section from 25 to 100°C. The crystals sizes distributions were improved when using a decane/water ratio of 1/1 and this ratio was used in further experiments (see Figure 41(S6) for SEM images). All particles produced were pure ZIF-8 crystals with the SOD zeolite-type structure as demonstrated by the XRD patterns (Figure 42(S7)-44(S9)) and the EDX analyses (Figure 45(S10)).





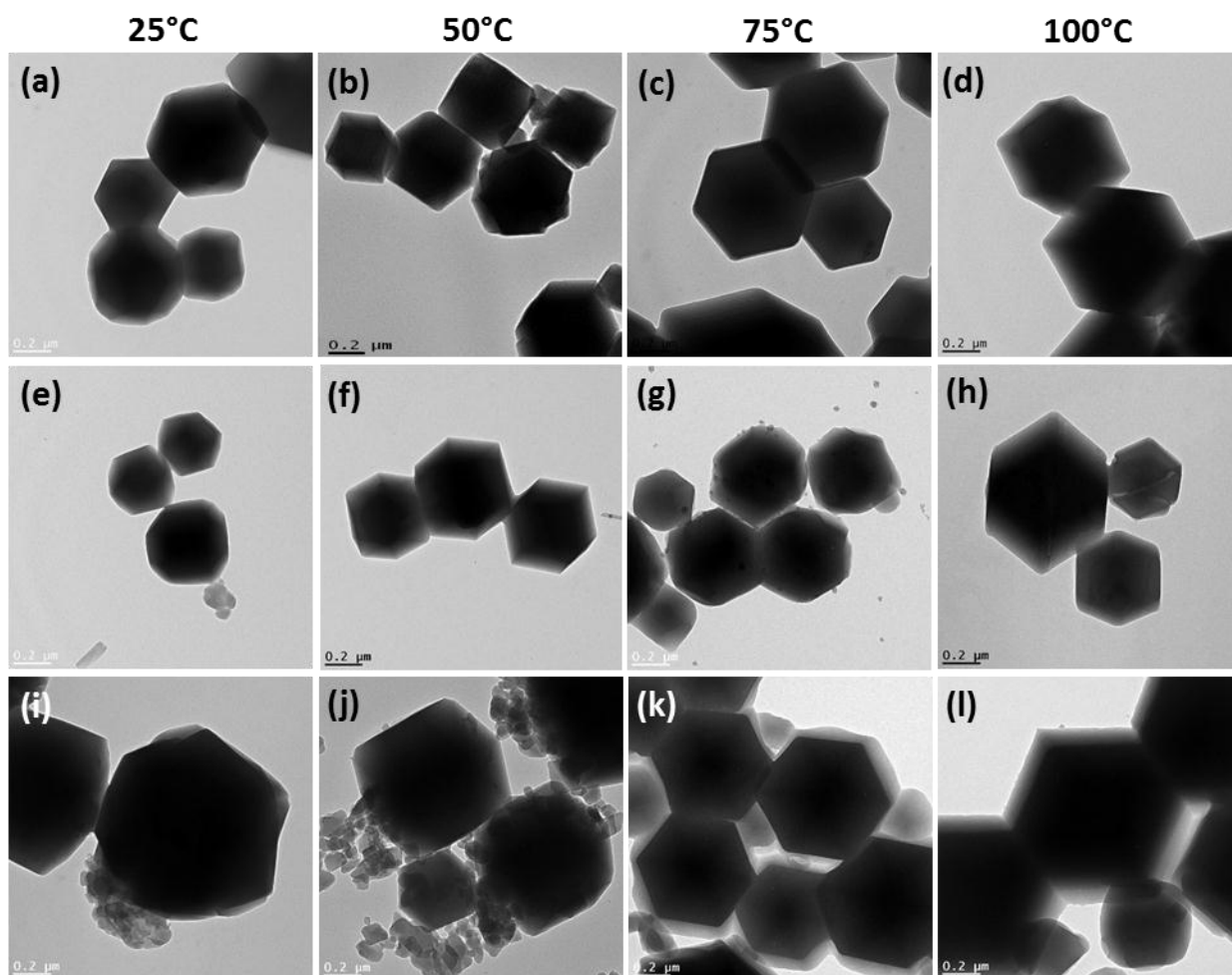
**Figure 32** SEM images of ZIF-8 crystals prepared in biphasic flow (a-d) 1/1 decane/water, (e-h) 1/1 ODE/water, (i-l) silicone oil/water and by varying the temperature from 25 to 100°C.

The influence of the oil, and especially of its viscosity, on the size and on the crystallinity of ZIF-8 particles produced was also investigated and we used decane, 1-octadecene (ODE) and silicone oil for this study (the dynamic viscosities of decane, ODE, and silicone oil are  $18.3 \cdot 10^{-4}$ ,  $38 \cdot 10^{-4}$  and  $10000 \cdot 10^{-4}$  Pa.s, respectively). The oil and water (containing ZIF-8 clusters) phases were delivered into the microfluidic channel at identical flow rates ( $30 \text{ mL.h}^{-1}$ , superficial velocity of  $4.12 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ) and the temperatures were varied from 25 to 100°C. Figure 32 shows typical SEM images of particles obtained in these experimental conditions and the evolution of sizes and sizes distributions are described in Figure 33.



**Figure 33** Average sizes and standard deviations of ZIF-8 crystals produced in 1/1 oil/water mixtures by varying the temperatures from 25 to 100°C.

All syntheses conducted to pure ZIF-8 crystals as demonstrated by XRD analyses (Figure 46(S11) and 47(S12)). As expected from the results of the monophasic continuous synthesis of ZIF-8 particles, when using decane or ODE, the production of larger particles was observed when increasing the temperature. No significant differences in ZIF-8 sizes and sizes distributions were found using these oils (ca.  $400 \pm 70$  nm at 25°C and  $600 \pm 80$  nm at 100°C). The TEM micrographs confirm that all nanocrystals exhibit sharp hexagonal facets (Figure 34 a-h) and that their sizes are in good agreement with SEM results.



**Figure 34** TEM images of ZIF-8 crystals prepared in biphasic flow (a-d) 1/1 decane/water, (e-h) 1/1 ODE/water, (i-l) silicone oil/water and by varying the temperature from 25 to 100°C.

The slug-flow pattern was maintained using silicone oil, which is in accordance with the literature [44]. However, the slug pattern observed for the silicone oil/water two-phase flow indicates that the length and the volume of the slug (0.5 cm and 0.02 cm<sup>3</sup>, respectively) are decreased compared to experiments conducted with decane and ODE (Figure 48(S13)). In silicone oil, much larger particles of ca. 800-900 nm could be observed by SEM and the sizes were not significantly influenced by the temperature (Figure 32i-l), indicating that the steps of nucleation and growth of the nanocrystals is influenced by the viscosity of the oil. The TEM images of these samples prepared at 25 and 50°C also show that large ZIF-8 particles of ca. 1 μm with poorly defined shapes and bumpy surfaces coexist with smaller ones with an average size of ca. 120 nm (Figure 34i-j). At 75 and 100°C, the crystal morphology and size distributions changed. The average size of ZIF-8 particles is  $900 \pm 100$  nm and the typical rhombic dodecahedron morphology was recovered for most of the nanoparticles present in the samples (Figure 34k-l).

Whereas the increase in oil viscosity reduces the slug length and could impact the mixing inside the slugs, this effect is not likely to impact significantly the particle size since the mixing time inside slugs remains much shorter than the contact time along the tubular reactor. On the contrary, the viscosity may drastically increase the pressure in the microreactor after the second T-micromixer and modify the kinetics of nucleation and growth of the nanocrystals. The Hagen-Poiseuille equation (eq. 1) was used to estimate the local pressure as a function of the length of the PTFE channel.

$$\Delta P = \frac{32\mu VL}{D^2} \quad (1)$$

where  $\Delta P$  is the pressure drop along the channel (Pa),  $\mu$  the dynamic viscosity (Pa.s),  $V$  the superficial velocity ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $D$  the channel diameter ( $1.6 \cdot 10^{-3}$  m), and  $L$  is the length of the channel (m).  $\Delta P$  values for water, decane and ODE are weak (518, 932 and 1969 Pa, respectively) and can be neglected. The  $\Delta P$  value increases markedly for silicone oil (518125 Pa), and thus may have an influence on the kinetics of nucleation and growth of the nanocrystals.

The Lockhart-Martinelli model [45] was adapted to more precisely estimate the pressure drop effect on the two-phase flow, using the following notations proposed by Salim *et al.* [45]:

Gas-phase multiplier:

$$\phi_g = \sqrt{\frac{(\Delta P / L)_{TP}}{(\Delta P / L)_g}} \quad (2)$$

Liquid-phase multiplier:

$$\phi_l = \sqrt{\frac{(\Delta P / L)_{TP}}{(\Delta P / L)_l}} \quad (3)$$

Martinelli parameter:

$$\chi = \frac{\phi_g}{\phi_l} = \sqrt{\frac{(\Delta P / L)_l}{(\Delta P / L)_g}} \quad (4)$$

where  $(\Delta P / L)_{TP}$  is the two-phase pressure drop by unit length,  $(\Delta P / L)_l$  and  $(\Delta P / L)_g$  are the liquid and gas single-phase pressure drop by unit length. By using equation 1, the Martinelli parameter can be written:

$$\chi = \sqrt{\frac{\mu_l V_l}{\mu_g V_g}} \quad (5)$$

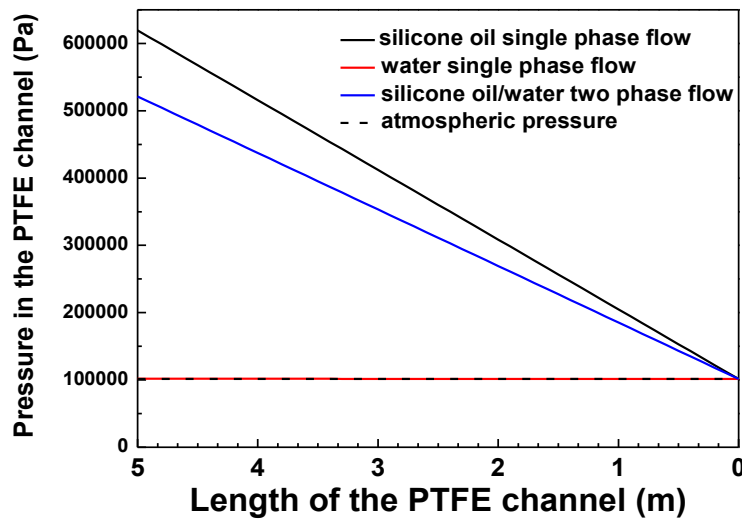
where  $\mu_l$  and  $\mu_g$  are the dynamic viscosities of the liquid and gas phase (Pa.s), and  $V_l$  and  $V_g$  are the superficial velocities of the liquid and gas phase (m.s<sup>-1</sup>), respectively. Using the Chisholm correlation,  $\chi$  can be related to  $\phi$  via equation 6:

$$\phi_g^2 = 1 + C\chi + \chi^2 \quad (6)$$

The constant  $C$  depends on the phase and on the hydraulic diameter of the channel. The modification of the Lockhart-Martinelli model [45] for liquid-liquid two-phase flow was used (eq. 7).

$$\phi_w^2 = 1 + \alpha\chi + \beta\chi^2 \quad (7)$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  are constants. By using the  $\alpha$  and  $\beta$  values determined by Salim *et al.* [45], the pressure profile as a function of the channel axial position was estimated and results are summarized in Figure 35. The use of silicone oil for maintaining the two-phase slug-flow pattern induces a very large pressure drop along the channel, which intensifies the impact of the pressure as an additional operating parameter.



**Figure 35** Influence of the PTFE channel length on the pressure in the channel.

To the best of our knowledge, the influence of pressure during the synthesis of ZIF-8 particles is not documented in the literature. This was evaluated by conducting the preparation of these crystals in a Parr reactor. At atmospheric pressure, the size of ZIF-8 crystals produced by reacting  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  with Hmim and using water as solvent was  $242 \pm 21$  nm. When the pressure inside the reactor was increased to  $5 \cdot 10^5$  Pa (in accordance with the pressure estimated for the silicone oil/water flow just after the T-microximer, see Figure 35), an increase of the crystal size to  $328 \pm 29$  nm was observed. These results suggest that the large size of ZIF-8 crystals

(800-900 nm) obtained using the silicone oil/water flow and the weak influence of the temperature on crystals sizes may be related to the pressure in the microfluidic device.

Finally, the nitrogen isotherm of all ZIF-8 crystals produced in water/oil biphasic flow exhibits the same type I shape. The specific surface area (ca.  $1700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), pore width (ca.  $12.8 \text{ \AA}$ ) and pore volume (ca.  $0.65 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) are typical of high quality ZIF-8 crystals (Table 10) and similar to those previously measured for ZIF-8 particles prepared in monophasic flow. These measurements also indicate that the oils used for the synthesis in biphasic flow are not trapped and do not block the cavities of ZIF-8 crystals.

**Tableau 10 Texture parameters of ZIF-8 crystals produced in biphasic flow.**

Oil	Decane				ODE				Silicone oil			
Temperature (°C)	25	50	75	100	25	50	75	100	25	50	75	100
BET Surface Area (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	1734 ± 29.1	1699 ± 25.6	1650 ± 19.8	1680 ± 35.3	1690 ± 17.6	1710 ± 32.8	1680 ± 20.9	1650 ± 18.4	1943 ± 125.7	1890 ± 50.7	1896 ± 57.1	1921 ± 56.5
Median pore width (Å)	12.8	12.8	12.6	12.7	12.8	12.6	12.7	12.7	12.8	12.9	12.9	12.9
Maximum pore volume (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0.62	0.65	0.62	0.64	0.64	0.65	0.63	0.64	0.70	0.69	0.70	0.69

## 2.4. Conclusions

In summary, we have demonstrated economically and environmentally sustainable continuous processes using either a single water phase or a biphasic water/alkane flow for the large scale and controlled synthesis of ZIF-8 crystals. The microfluidic technology allows the fast synthesis (10 min) of ZIF-8 crystals over a wide size range (from ca. 300 to 900 nm) simply by varying the experimental parameters (flow rates, temperature,...). SEM, TEM, XRD, Raman and BET analyses demonstrate that the variations in experimental conditions influence only the size and size distributions of nanoparticles but not their quality. Pure ZIF-8 crystals with the stable rhombic dodecahedron shape and of SOD structure were obtained and their specific surface area (ca.  $1700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) is comparable to that of ZIF-8 particles produced in organic solvents, indicating their high potential for gas storage and catalysis. Using the microfluidic reactor with continuous monophasic flow, 10 – 15 g of pure ZIF-8 crystals can be synthesized in 24 h. We expect to extend the present study to the size-controlled preparation of other MOFs in a near future.

## 2.5. References

- [1] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006) 10186-10191.
- [2] A. Schejn, L. Balan, V. Falk, L. Aranda, G. Medjahdi, R. Schneider, Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations, *CrystEngComm* 16 (2014) 4493-4500.
- [3] X.-C. Huang, Y.-Y. Liu, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 1557-1559.
- [4] K. Li, D.H. Olson, J. Seidel, T. J. Emge, H. Gong, H. Zeng, J. Li, Zeolitic imidazolate frameworks for kinetic separation of propane and propene, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 10368-10369.
- [5] J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1410-1412.



- [6] J.T. Hughes, T.D. Bennett, A.J. Cheetham, A. Navrotsky, Thermochemistry of zeolitic imidazolate frameworks of varying porosity, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 598-601.
- [7] S.R. Venna, M. A. Carreon, Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 18030-18033.
- [8] H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y. S. Li, J. Caro, Oriented zeolitic imidazolate framework-8 membrane with sharp H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> molecular sieve separation, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2262-2269.
- [9] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, Hydrogen storage in a prototypical zeolitic imidazolate framework-8, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 5314-5315.
- [10] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture, *Science* 319 (2008) 939-943.
- [11] A. Schejn, A. Aboulaich, L. Balan, V. Falk, J. Lalevée, G. Medjahdi, L. Aranda, K. Mozet, R. Schneider, Cu<sup>2+</sup>-doped zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8): efficient and stable catalysts for cycloadditions and condensation reactions, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1829-1839.
- [12] U.P.N. Tran, K.K.A. Le, N.T.S. Phan, Expanding applications of metal-organic frameworks: Zeolite imidazolate framework ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction, *ACS Catal.* 1 (2011) 120–127.
- [13] M. Zhua, D. Srinivas, S. Bhogeswararao, P. Ratnasamy, M.A. Carreon, Catalytic activity of ZIF-8 in the synthesis of styrene carbonate from CO<sub>2</sub> and styrene oxide, *Catal. Commun.* 32 (2013) 36-40.
- [13] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16000-16001.
- [15] M. Zhu, S.R. Venna, J.B. Jasinski, M.A. Carreon, Room-temperature synthesis of ZIF-8: The coexistence of ZnO nanoneedles, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3590-3592.
- [16] J. Cravillon, C.A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, K. Huber, M. Wiebcke, Fast nucleation and growth of ZIF-8 nanocrystals monitored by time-resolved in situ small-angle and wide-angle X-Ray scattering, *Angew. Chem.* 123 (2011) 8217-8221.
- [17] J. Cravillon, C. A. Schröder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, M. Wiebcke, Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy, *CrystEngComm* 14 (2012) 492-498.

- [18] Q. Shi, Z. Chen, Z. Song, J. Li, J. Dong, Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 672-675.
- [19] Y. Pan, Z. Lai, Sharp separation of C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions, *Chem. Commun.* 47 (2011) 10275-10277.
- [20] Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2071-2073.
- [21] Y. Pan, D. Heryadi, F. Zhou, L. Zhao, G. Lestari, H. Su, Z. Lai, Tuning the crystal morphology and size of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution by surfactants, *CrystEngComm* 13 (2011) 6937-6940.
- [22] S. Tanaka, E. Sherman, J. J. Vajo, Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks, *Dalton Trans.* 41 (2012) 5458-5460.
- [23] K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka, Y. Miyake, Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution, *CrystEngComm* 15 (2013) 1794-1801.
- [24] H. Song, D.L. Chen, R.F. Ismagilov, Reactions in droplets in microfluidic channels, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7336-7356.
- [25] A. Jahn, J.E. Reiner, W.N. Vreeland, D.L. De Voe, L.E. Locascio, M. Gaifen, Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics, *J. Nanopart. Res.* 10 (2008) 925-934.
- [26] C.-X. Zhao, L. He, S.Z. Qiao, A.P.J. Middelberg, Nanoparticle synthesis in microreactors, *Chem. Engineer. J.* 66 (2011) 1463-1479.
- [27] J. Puigmarti-Luis, Microfluidic platforms: a mainstream technology for the preparation of crystals, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 2253-2271.
- [28] A. Schejn, M. Frégnaux, J.-M. Commenge, L. Balan, L. Falk, R. Schneider, Size-controlled synthesis of ZnO quantum dots in microreactors, *Nanotechnology* 25 (2014) 145606.
- [29] P.M. Schoenecker, G.A. Belancik, B.E. Grabicka, K.S. Walton, Kinetics study and crystallization process design for scale-up of UiO-66-NH<sub>2</sub> synthesis, *AIChE J.* 59 (2013) 1255-1262.
- [30] M. Faustini, J. Kim, G.-Y. Jeong, J.Y. Kim, H.R. Moon, W.-S. Ahn, D.-P. Kim, Microfluidic approach toward continuous and ultrafast synthesis of metal-organic framework crystals and hetero structures in confined microdroplets, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 14619-14626.

- [31] K.J. Kim, Y. J. Li, P.B. Kreider, C.H. Chang, N. Wannenmacher, P.K. Thallapally, H.G. Ahn, High-rate synthesis of Cu-BTC metal-organic frameworks, *Chem. Commun.* 49 (2013) 11518-11520.
- [32] L. Paseta, B. Seoane, D. Julve, V. Sebastian, C. Tellez, J. Coronas, Accelerating the controlled synthesis of metal-organic frameworks by a microfluidic approach: A nanoliter continuous reactor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 9405-9410.
- [33] C. McKinstry, R.J. Cathcart, E.J. Cussen, A.J. Fletcher, S.V. Patwardhay, J. Sefcik, Scalable continuous solvothermal synthesis of metal organic framework (MOF-5) crystals, *Chem. Engineer. J.* 285 (2016) 718-725.
- [34] M. Rubio-Martinez, M.P. Batten, A. Polyzos, K.-C. Carey, J.I. Mardel, K.-S. Lim, M.R. Hill, Versatile, High quality and scalable continuous flow production of metal-organic frameworks, *Sci. Reports* 4 (2014) 5443.
- [35] D. Yamamoto, T. Maki, S. Watanabe, H. Tanaka, M. T. Miyahara, K. Mae, Synthesis and adsorption properties of ZIF-8 nanoparticles using a micromixer, *Chem. Engineer. J.* 227 (2013) 145-150.
- [36] H.-S. Choi, S.-J. Lee, Y.-S. Bae, S.-J. Choung, S.H. Im, J. Kim, Scalable continuous solvo-jet process for ZIF-8 nanoparticles, *Chem. Engineer. J.* 266 (2015) 56-63.
- [37] Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, W.-S. Ahn, ZIF-8: A comparison of synthesis methods, *Chem. Engineer. J.* 271 (2015) 276-280.
- [38] A. Polyzoidis, T. Altenburg, M. Schwarzer, S. Loebbecke, S. Kaskel, Continuous microreactor synthesis of ZIF-8 with high space-time-yield and tunable particle size, *Chem. Engineer. J.* 283 (2016) 971-977.
- [39] B.K.H. Yen, A. Gunther, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, M.G. Bawendi, A microfabricated gas-liquid segmented flow reactor for high-temperature synthesis: The case of CdSe quantum dots, *Angew. Chem.* 117 (2005) 5583-5587.
- [40] A.J. de Mello, Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems, *Nature* 442 (2006) 394-402.
- [41] H. Yang, W. Luan, S.-t. Tu, Z.M. Wang, High-temperature synthesis of CdSe nanocrystals in a serpentine microchannel: Wide size tunability achieved under a short residence time, *Cryst. Growth Design* 9 (2009) 1569-1574.
- [42] G. Kumari, K. Jayaramulu, T.K. Maji, C. Narayana, Temperature induced structural transformations and gas adsorption in the zeolitic imidazolate framework ZIF-8: A Raman study, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 11006-11012.

- [43] M. Kashid, L. Kiwi-Minsker, Quantitative prediction of flow patterns in liquid-liquid flow in micro-capillaries, *Chem. Engineer. Process.* 50 (2011) 972-978.
- [44] H. Foroughi, M. Kawaji, Viscous oil-water flows in a microchannel initially saturated with oil: Flow patterns and pressure drop characteristics, *Int. J. Multiphase Flow* 37 (2011) 1147-1155.
- [45] A. Salim, M. Fourar, J. Pironon, J. Sausse, Oil-water two-phase flow in microchannels: Flow patterns and pressure drop measurements, *Can. J. Chem. Eng.* 86 (2008) 978-988.

## 2.6. Supporting Information

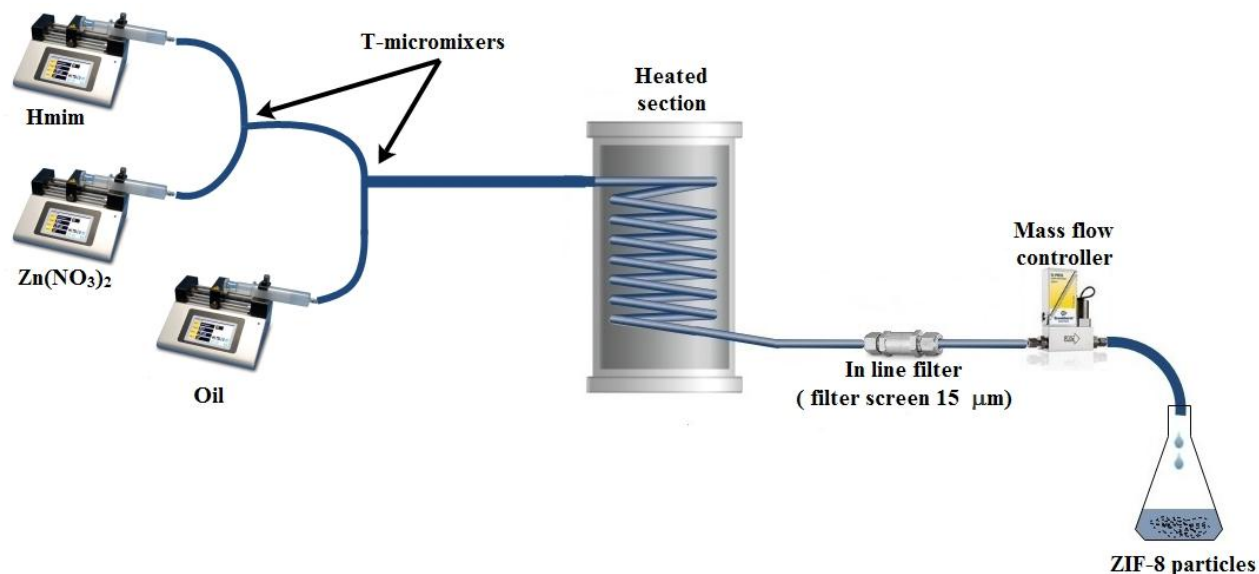


Figure 36 (S1) Schematic illustration of the experimental set-up for the biphasic synthesis of ZIF-8 particles.

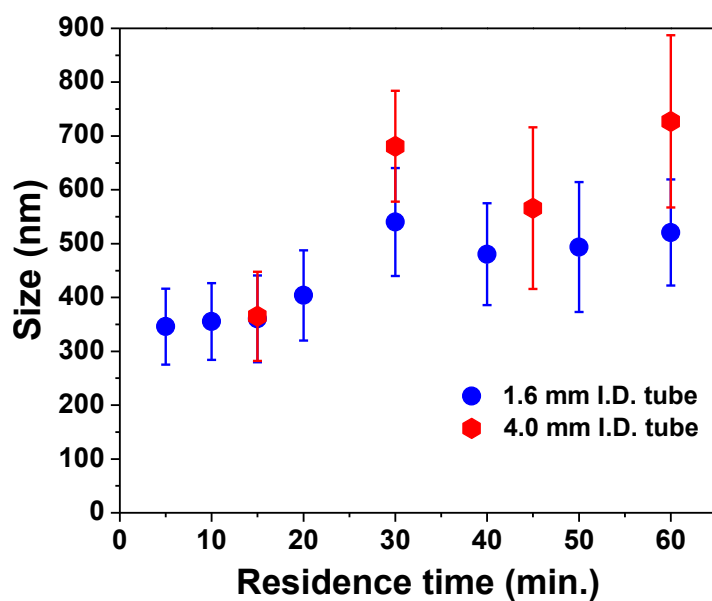


Figure 37 (S2) Average size and standard deviation of ZIF-8 crystals obtained when increasing the residence time from 5 to 60 min. (flow rate : 60 mL/h and  $t$  : 25°C).

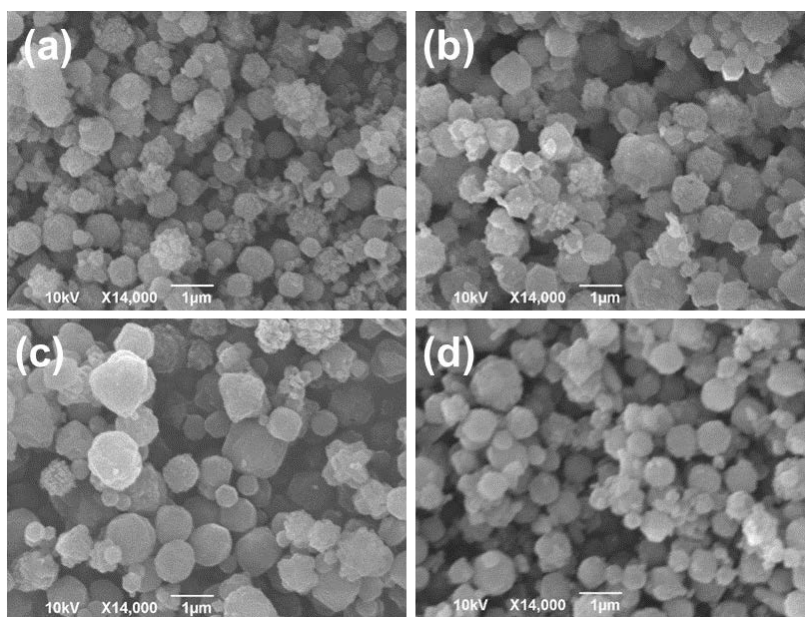


Figure 38 (S3) SEM images of ZIF-8 crystals produced using the 4 mm I.D. tube when increasing the residence time (a) 15, (b) 30, (c) 45 and (d) 60 min. (flow rate : 60 mL.h-1 and  $t$  : 25°C).

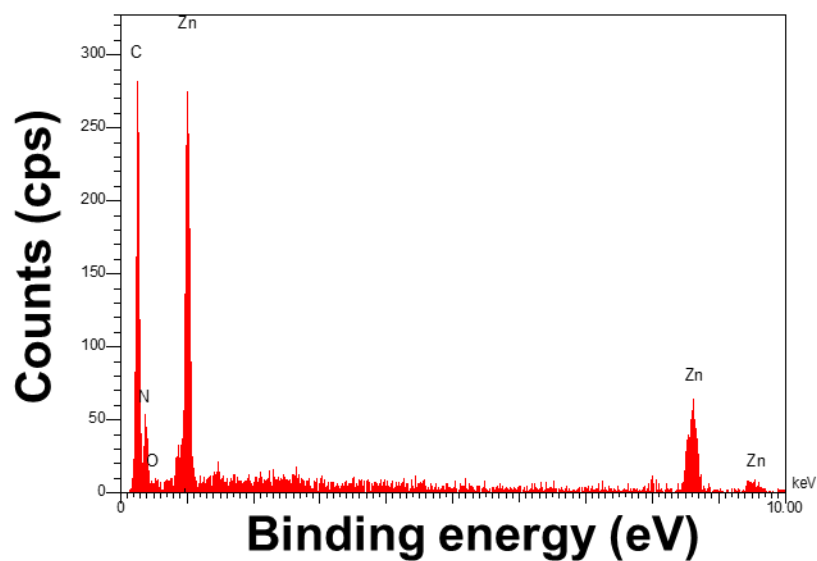


Figure 39 (S4) EDS spectrum measured from ZIF-8 particles produced at 50°C.

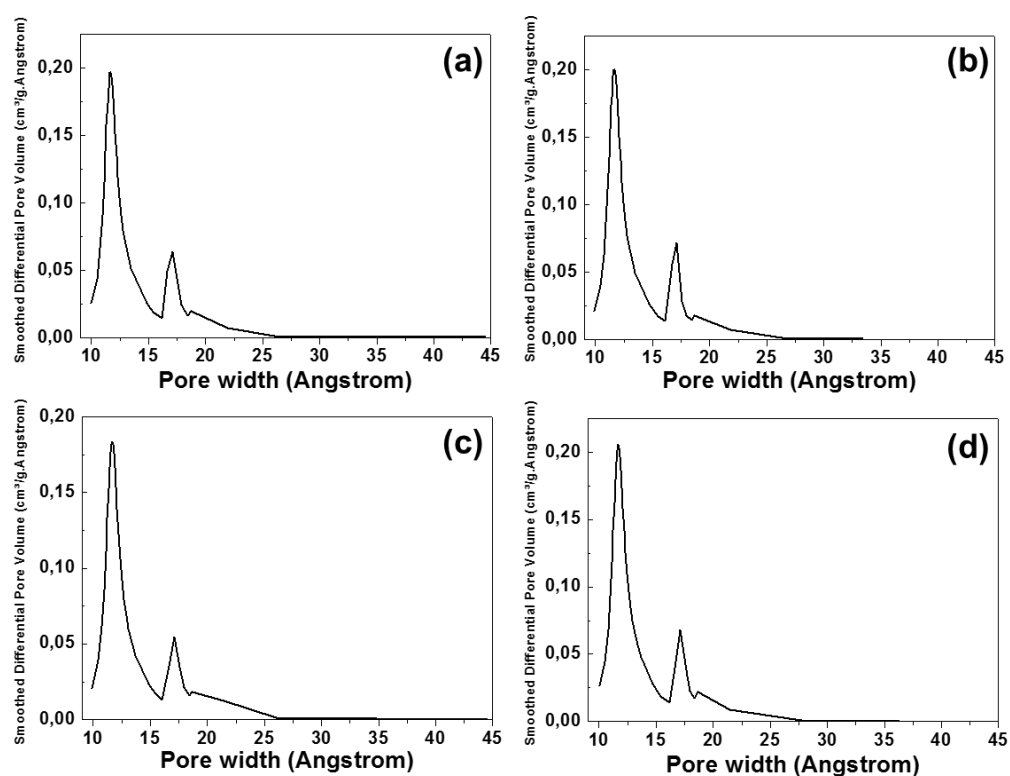


Figure 40 (S5) Pore size distributions (determined during the adsorption phase) of ZIF-8 particles prepared at (a) 25, (b) 50, (c) 75 and (d) 100°C.

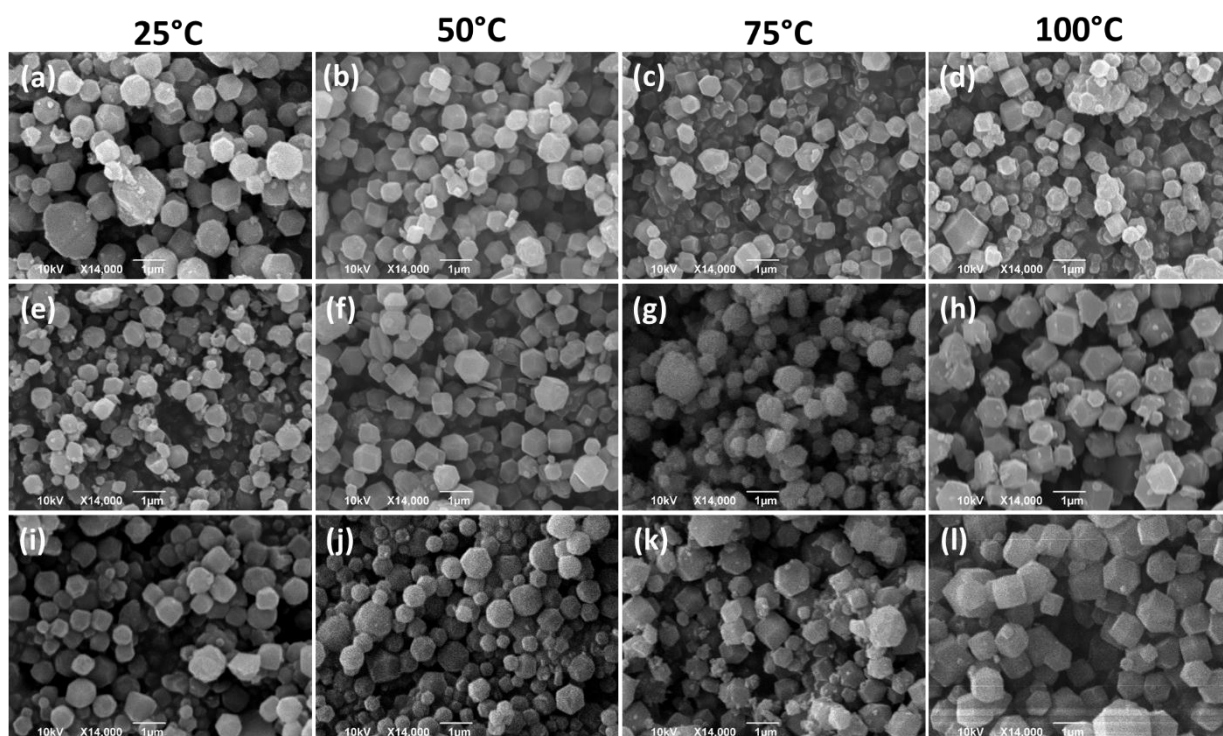


Figure 41 (S6) SEM images of ZIF-8 crystals produced in (a-d) a decane/water 1/2 ratio, (e-h) a decane/water 1/1 ratio, (i-l) a decane/water 2/1 ratio and by varying the temperature from 25 to 100°C.

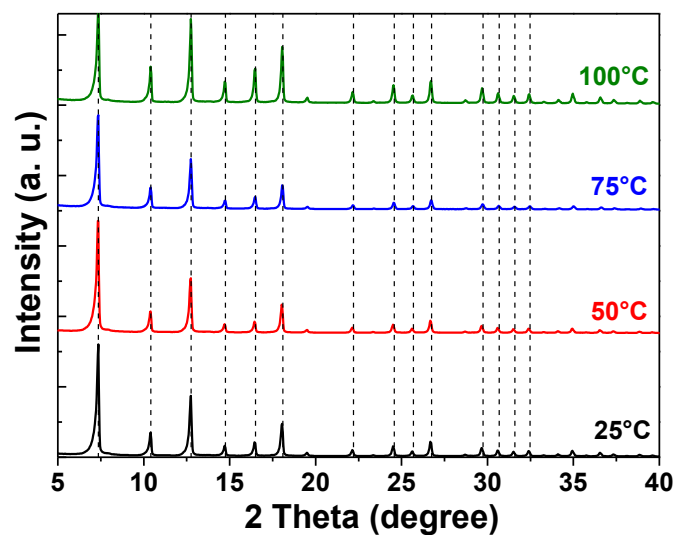


Figure 42 (S7) XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 2/1 decane/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.

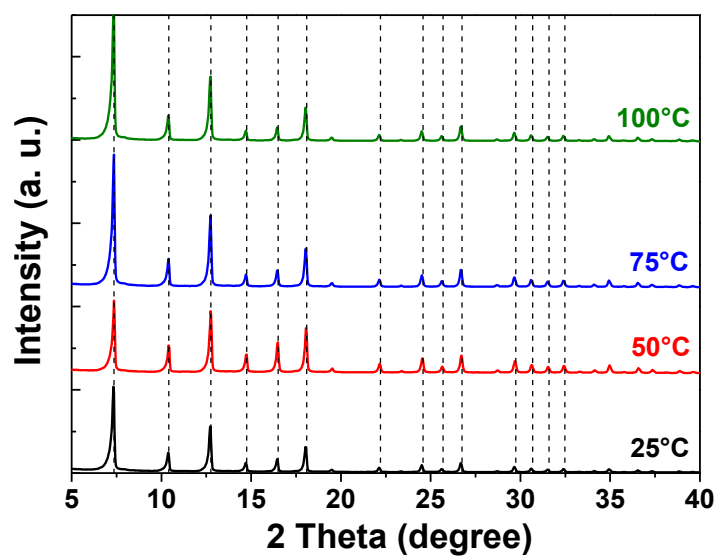


Figure 43 (S8) XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 1/1 decane/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.

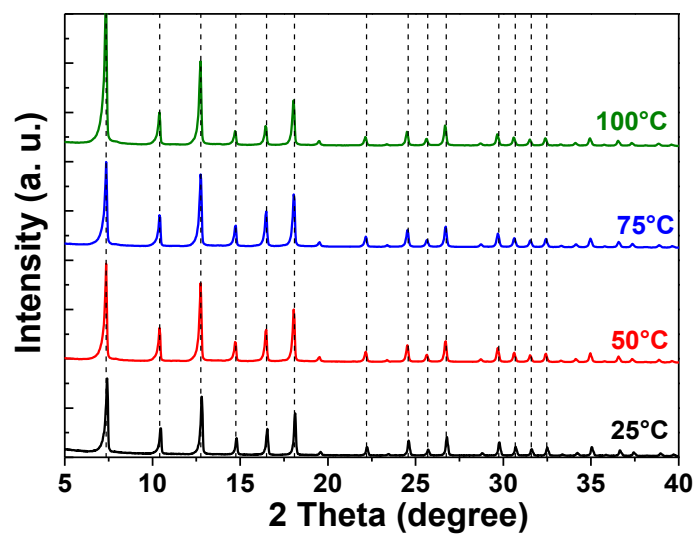
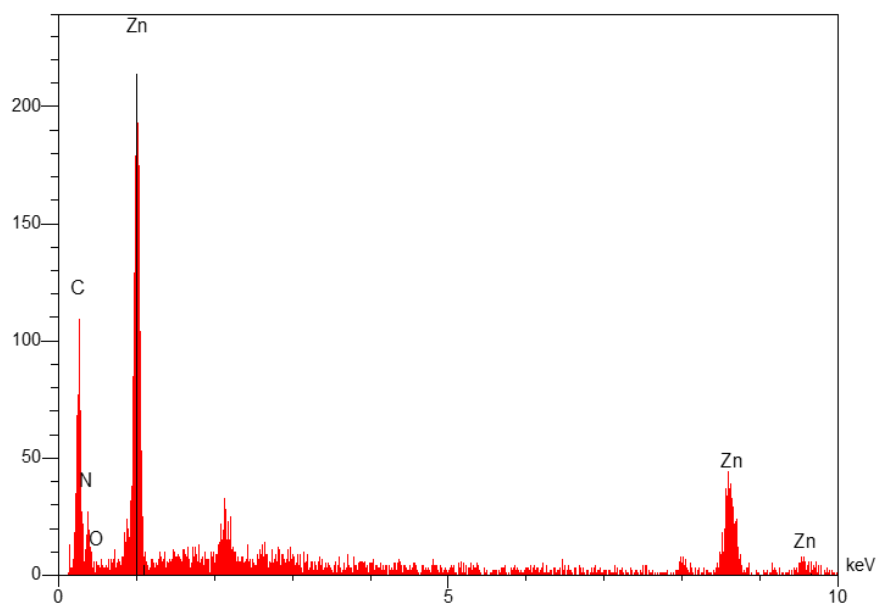
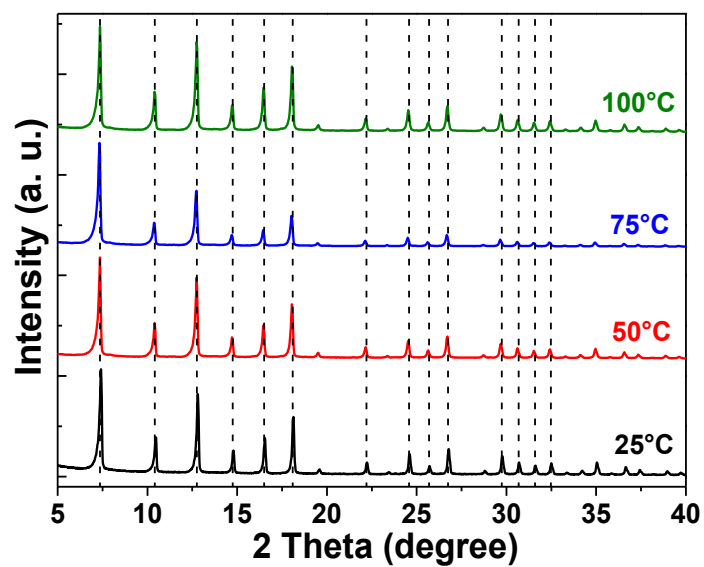


Figure 44 (S9) XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 1/2 decane/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.





**Figure 45 (S10)** EDS spectrum measured from ZIF-8 particles produced in a 1/1 decane/water mixture at 25°C.



**Figure 46 (S11)** XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 1/1 ODE/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.

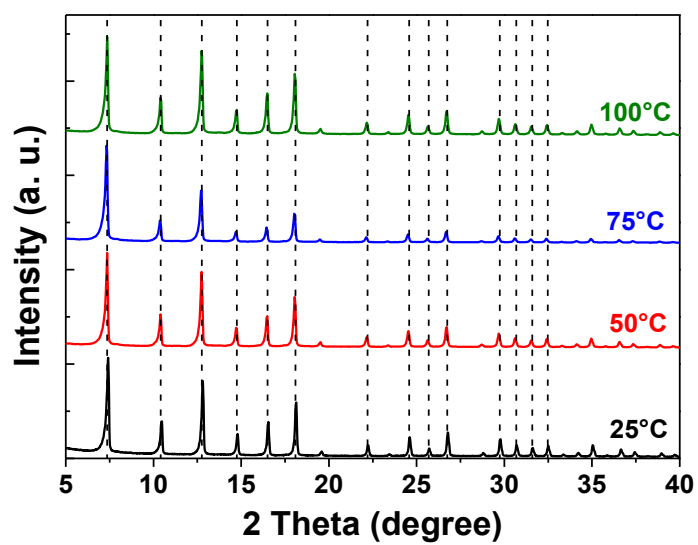


Figure 47 (S12) XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 1/1 silicone oil/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.

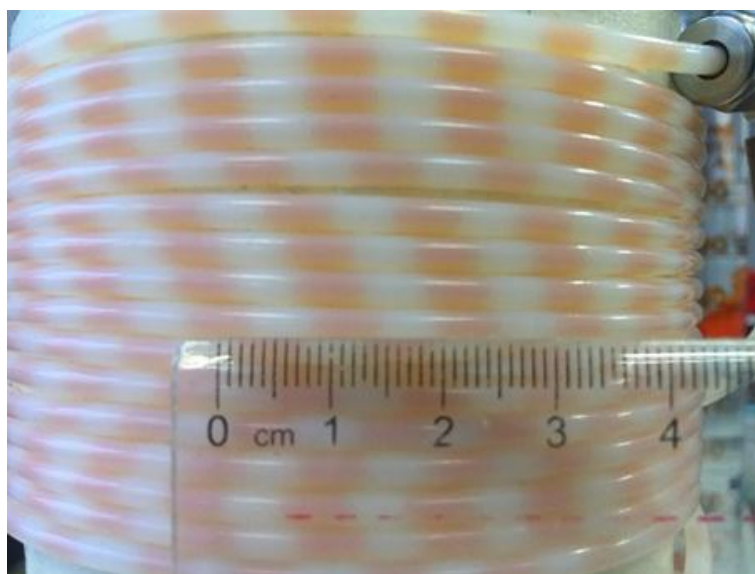


Figure 48 (S13) Slug pattern observed using silicone oil.

# **Chapitre 3. Application de ZIF-8 pour la condensation de Knoevenagel et la synthèse de 3- cyanocoumarins**



## Introduction

Les coumarines ainsi que leurs dérivés sont des composés très importants dans l'industrie chimique car ces molécules sont omniprésentes en pharmacie, en cosmétique, en biologie ou dans le secteur alimentaire. Différents catalyseurs ont été développés pour la préparation des coumarines via la méthode de Knoevenagel. Parmi les catalyseurs homogènes, la L-proline est un des plus efficaces.

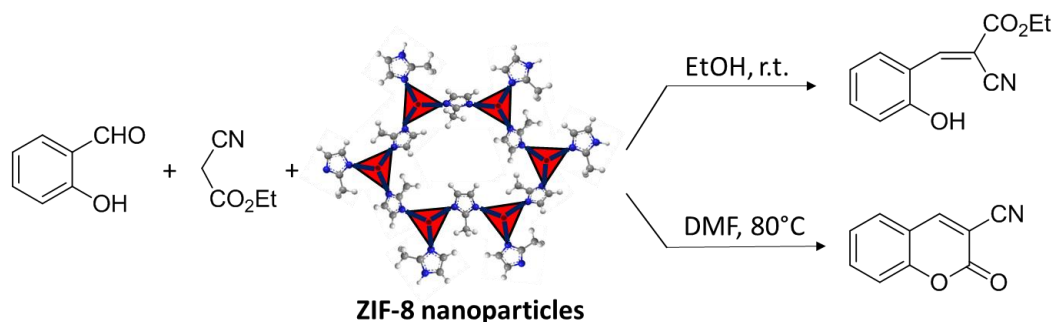
Afin de récupérer et surtout de pouvoir réutiliser le catalyseur en fin de synthèse, des catalyseurs hétérogènes ont également été mis au point et nous pouvons notamment mentionner des silices modifiées, l'oxyde d'aluminium, des mélanges d'oxyde d'aluminium et de magnésium, ou le chlorure de choline. Cependant, tous ces catalyseurs hétérogènes présentent des inconvénients comme des temps de réaction très longs, de faibles rendements en produit final, la nécessité d'utiliser des températures réactionnelles élevées ou la difficulté de séparation du catalyseur en fin de réaction.

Dans ce chapitre, nous allons démontrer l'efficacité catalytique des particules ZIF-8 pour la synthèse de 3-cyanocoumarines à partir d'aldéhydes aromatiques substitués en position 2 par un groupement hydroxy et de cyanoacétate d'éthyle. Les coumarines ont pu être synthétisées avec des rendements compris entre 91 à 96% en utilisant 16% molaire de ZIF-8 par rapport à l'aldéhyde. Le catalyseur ZIF-8 peut être réutilisé au moins cinq fois sans perte notable d'activité.

Ce travail a été publié dans le journal Tetrahedron Letters, en 2016 :

- Oleksii Kolmykov, Nassima Chebbat, Jean-Marc Commenge, Ghouti Medjahdi, Raphaël Schneider. ZIF-8 nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for the Knoevenagel synthesis of cyanoacrylates and 3-cyanocoumarins. Tetrahedron Letters. 2016;57:5885–5888.

## Graphical abstract



## Abstract

Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) particles with an average size of ca. 355 nm and a specific surface area of 1786 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> were used as an heterogeneous catalyst for the Knoevenagel synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated cyanoesters and 3-cyanocoumarins. The preparation of 3-cyanocoumarins was efficiently achieved using DMF as solvent and conducting the condensation at 80°C. When the reaction was performed in ethanol, only the intermediates  $\alpha,\beta$ -unsaturated cyanoesters were obtained. The ZIF-8 catalyst can be reused up to five times without any degradation in activity. SEM and XRD analyses demonstrate the high stability of ZIF-8 crystals during the recycling test.

**Keywords:** ZIF-8; Knoevenagel;  $\alpha,\beta$ -unsaturated cyanoesters; 3-Cyanocoumarins

## 3.1 Introduction

The Knoevenagel condensation is one of the most efficient and thus widely used method for the creation of carbon-carbon double bonds.<sup>1,2</sup> The  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds obtained after the condensation are highly valuable intermediates in the synthesis of natural products,<sup>3</sup> drugs,<sup>4</sup> functional polymers,<sup>5</sup> etc. The Knoevenagel condensation is generally accomplished by treating a carbonyl compound with an active methylene compound and using homogeneous catalysts like amines (ammonia, piperidine, pyridine, etc).<sup>6,7</sup> These catalysts, which can only hardly be recovered after reaction, are associated with environmental pollution because large quantities of waste are produced and their use in industrial processes is therefore limited.

Over the past decade, various heterogeneous catalysts have been developed for the Knoevenagel reaction including ion-exchange resins, Montmorillonite KSF, modified silica, Al

oxides, mixed oxides of Mg and Al, choline chloride, etc.<sup>8-14</sup> but some of them suffer from limitations like harsh reaction conditions, long reaction times and moderate yields. Metal organic frameworks (MOFs) are an emerging class of heterogeneous catalysts combining the advantages of heterogeneous catalysts (ease of separation after reaction, reusability, stability) with those of homogeneous catalysts (high activity under mild reaction conditions, selectivity) because both their porosity and the structure of active sites can easily be tuned by simply changing either the synthetic conditions, the organic linkers or the metal cations.<sup>15,16</sup> Among MOFs, the Zeolitic Imidazolate Framework 8 (ZIF-8) is a highly promising material associating the properties of MOFs (theoretical BET surface area of 1947 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, pore diameter of 11.6 Å and aperture between two cages of 3.4 Å) with the thermal (up to 600°C under N<sub>2</sub>) and the chemical stabilities of zeolites.<sup>17-19</sup> ZIF-8 is constructed from tetrahedral units in which each Zn<sup>2+</sup> atom connects four imidazolate (mim<sup>-</sup>) ligands to form neutral frameworks and thus ZIF-8 exhibits both Lewis acid and Brønsted base properties. ZIF-8 particles have found many applications in gas storage,<sup>20</sup> gas separation<sup>21</sup> but their potential as heterogeneous catalysis in fine chemicals industry (Knoevenagel condensations, trans-esterification, and Friedel-Crafts alkylation) has only emerged in recent years.<sup>19,22-25</sup>

Herein, we report the successful use of ZIF-8 particles for the efficient synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated cyanoesters and of 3-cyanocoumarins (3-cyano-2*H*-1-benzopyran-2-ones) using 2-hydroxy aromatic aldehydes and ethyl cyanoacetate as starting materials. The ZIF-8 catalyst could be reused up to five times without decrease of catalytic activity. The obtained coumarins have been demonstrated to be highly valuable products or intermediates in pharmaceutical synthesis,<sup>26,27</sup> as additives in food and cosmetics<sup>28,29</sup> and as fluorescent dyes.<sup>30,31</sup>

### 3.2 Results and discussion

ZIF-8 particles were prepared via an environmentally sustainable method by reacting Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with 2-methylimidazole (Hmim) in water for 1 h (see ESI). The scanning electron microscopy (SEM) image shows that the crystals obtained after centrifugation, washing and drying have an average diameter of 355 ± 71 nm and exhibit the stable rhombic dodecahedron morphology of ZIF-8 (Figure 49a-b). In the X-ray diffraction (XRD) pattern (Figure 49c), the relative intensities and prominent (011), (002), (112), (022), (013), and (222) peaks positions are in good agreement with previous reports and confirm the sodalite structure, which is the typical structure of ZIF-8.<sup>17-19</sup> The well-defined peaks demonstrate the high crystallinity of ZIF-8 particles prepared. The liquid nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K show that ZIF-

8 crystals exhibit type I isotherms<sup>32</sup> and that their specific surface is  $1786 \pm 32 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , indicating their microporous nature (Figure 49d). The micropore volume was estimated to be of ca.  $0.648 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  and the pore size of  $12.8 \text{ \AA}$ .

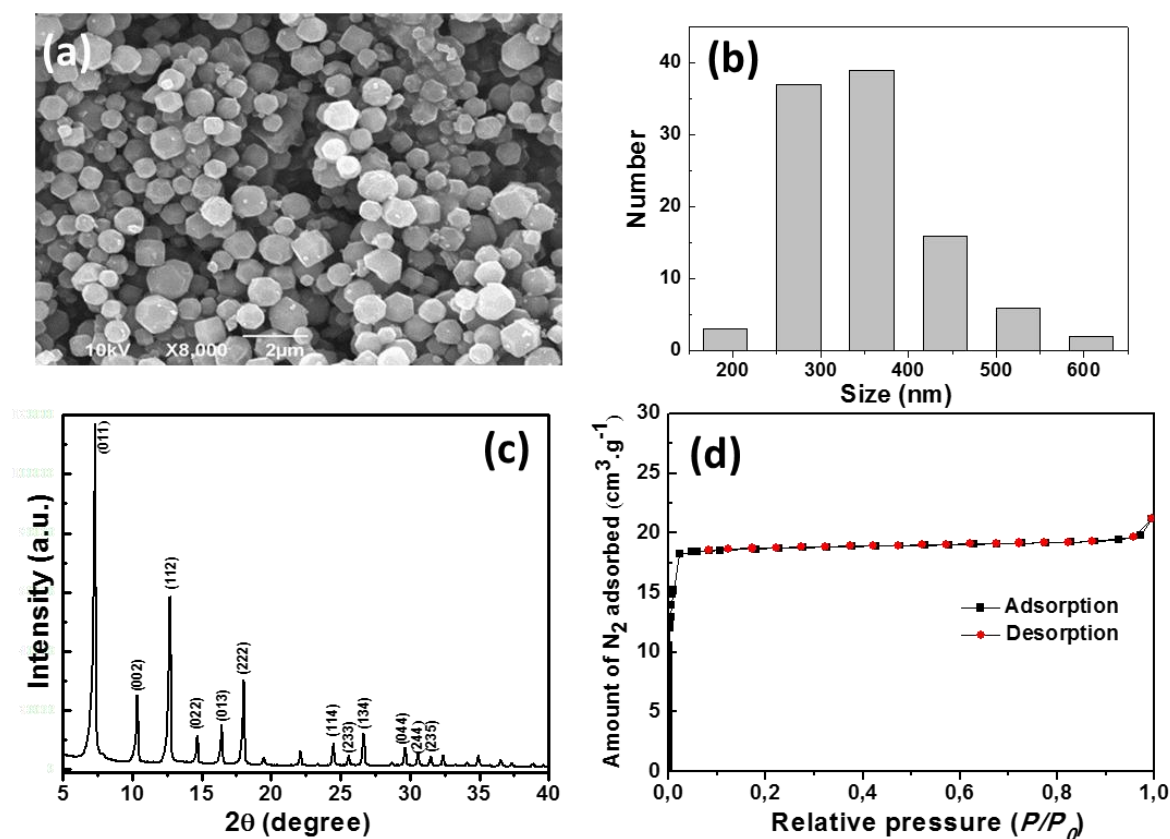


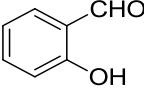
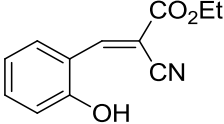
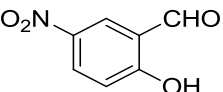
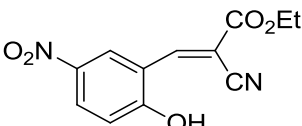
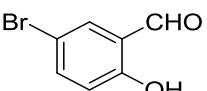
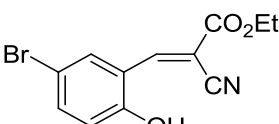
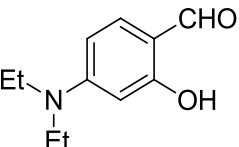
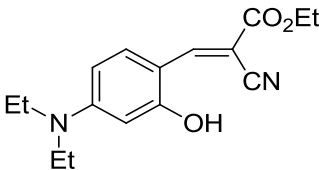
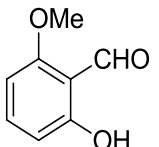
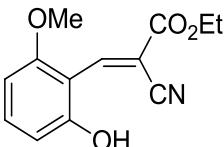
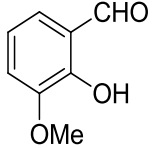
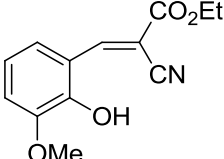
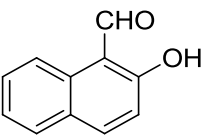
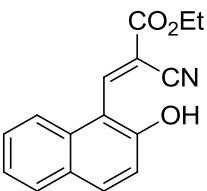
Figure 49 (a) SEM image, (b) the corresponding size distribution, (c) XRD pattern and (d) nitrogen sorption isotherms measured at 77 K of the ZIF-8 crystals used in this study (black and red data correspond to the adsorption and desorption branches, respectively).

The reaction of 2-hydroxybenzaldehyde with ethyl cyanoacetate was first investigated to optimize the reaction conditions. According to our previous results related to ZIF-8-catalyzed Knoevenagel condensations [19, 24, 25], initial experiments were conducted in ethanol or toluene at room temperature and using 6 mol. equiv. of active methylene compound relative to the aldehyde. Using 8 mol% of ZIF-8 relative to 2-hydroxybenzaldehyde and EtOH as solvent, the reaction proceeded to completion after 13 h but surprisingly, only the  $\alpha,\beta$ -unsaturated cyanoester **1a** was obtained in 90% (Table 11, entry a). Neither the cyclisation of **1a** into coumarin nor the Michael addition of the active methylene compound on the C=C of **1a** were observed. An increase of the catalyst loading (16 mol%) improved slightly the reaction time (11 h) but has no effect on the structure of the final product. The increase of the reaction temperature didn't afford better results and only the reaction time was decreased (10 and 7 h



for reaction temperatures of 50 and 80°C, respectively). When performing the reaction at room temperature in ethanol, a variety of 2-hydroxy aromatic aldehydes were investigated. The presence of electron-withdrawing groups (Table 11, entries b, c and f) or of electron-donating groups (Table 11, entries d and e) relative to the aldehyde only slightly affects the reaction yields. An ortho substitution of the aldehyde is also well tolerated (Table 11, entry e). The low reactivity of 5-nitro-2-hydroxybenzaldehyde may originate from the difficulty of this substrate to interact with the active sites of the ZIF-8 particles (Table 11, entry b). <sup>1</sup>H NMR analyses demonstrate that only the (*E*) isomer of compounds **1** is obtained via the ZIF-8 catalyzed Knoevenagel reaction.<sup>33</sup> Finally, we suppose that the strong association of the phenolate function with the surface Zn<sup>2+</sup> atoms of ZIF-8 crystals hinders its nucleophilic attack on the ester function and thus the synthesis of 3-cyanocoumarins.

**Tableau 11 ZIF-8 catalyzed Knoevenagel condensation of 2-hydroxyaldehydes with ethyl cyanoacetate in ethanol at room temperature.**

Entry	Starting hydroxyaldehyde	ZIF-8 (mol%)	Time (h)	Product <b>1</b> <sup>a</sup>	Yield (%) <sup>b</sup>
a		8	13		90
		16	11		93
b		16	15		23
c		16	15		90
d		16	15		89
e		16	18		95
f		16	19		95
g		16	20		93

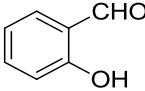
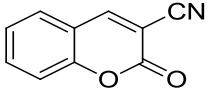
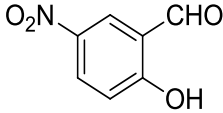
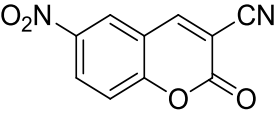
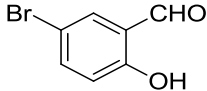
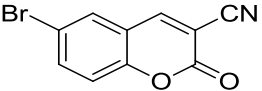
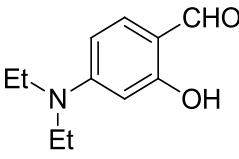
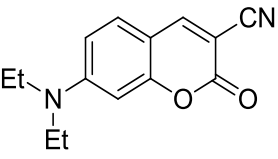
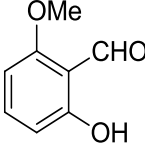
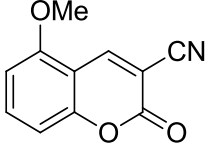
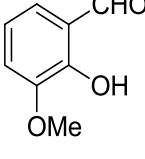
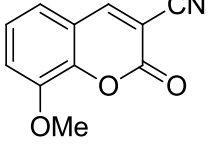
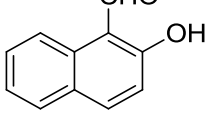
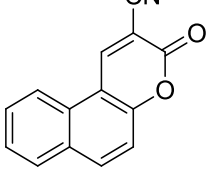
<sup>a</sup> Only the (*E*) isomer of compounds **1** was obtained after reaction.

<sup>b</sup> Yields refer to the isolated products after silica gel column chromatography.

Thus, we decided to use a more polar solvent to dissociate the phenolate from Zn<sup>2+</sup> cations and to favor the nucleophilic attack on the ester function. When the condensation was conducted at 80°C in DMF, the 3-cyanocoumarins **2** were generally obtained with excellent yields (Table

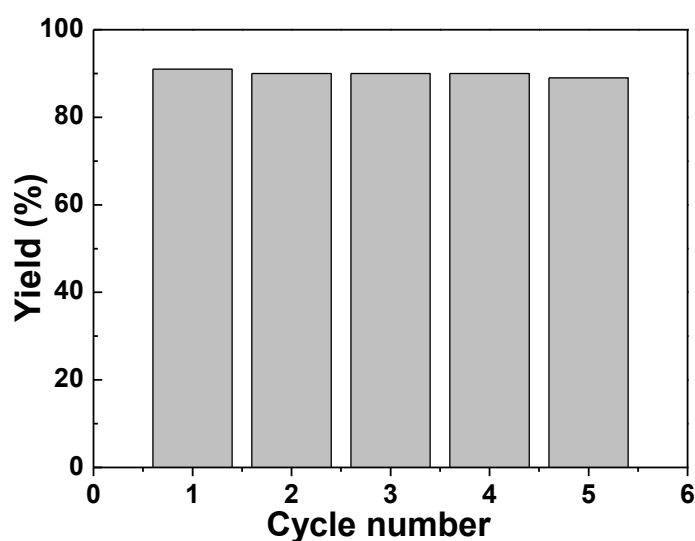
12).<sup>34</sup> In the absence of the ZIF-8 catalyst, the starting materials were recovered unchanged even after extended heating (48 h) in DMF. The key role played by the solvent in the cyclisation of compounds **1** into coumarins **2** was further proved by reacting compound **1a** with the ZIF-8 catalyst in DMF. After 10 h heating at 80°C, product **2a** was obtained in 98% yield. As previously observed for the preparation of compounds **1**, bromo, tertiary amine or methoxy substituents on the aromatic ring do not affect the efficiency of the reaction. The sterically hindered 3- or 5-methoxy 2-hydroxybenzaldehydes (Table 12, entries e and f) required a longer reaction time compared to 4- or 5-substituted aldehydes to yield coumarins **2** but the reaction yield was not affected (88 and 93%, respectively). Surprisingly, no product was detected using 5-nitro-2-hydroxybenzaldehyde as starting material (entry b). In a control experiment, we reacted 2-hydroxybenzaldehyde with ethyl cyanoacetate in the presence of 1 equiv. of nitrobenzene. Product **2a** was not detected, indicating that the electrostatic interactions between the nitro group and the active sites of the ZIF-8 catalyst may be at the origin of the problem observed as previously observed for the preparation of compound **1b**. Noteworthy is also that in all these condensations, the nucleophilic attack of the phenolate occurred only on the ester function leading to 3-cyano substituted coumarins and that the formation of ethyl 2-imino-2*H*-chromene-3-carboxylate was not detected.

**Tableau 12 ZIF-8 catalyzed Knoevenagel condensation of 2-hydroxyaldehydes with ethyl cyanoacetate in DMF at 80°C.**

Entry	Starting 2-hydroxyaldehyde	ZIF-8 (mol%)	Time (h)	Product 2	Yield (%) <sup>a</sup>
a		8	9		86
		16	8		91
b		16	24		0
c		16	24		90
d		16	24		89
e		16	36		93
f		16	48		88
g		16	18		95

<sup>a</sup> Yields refer to the isolated products after silica gel column chromatography.

Finally, the recyclability and the stability of the ZIF-8 catalyst were investigated for the synthesis of 3-cyanocoumarins. After the first run, ZIF-8 particles were recovered by centrifugation and reused after a simple washing with dichloromethane. Using the condensation of 2-hydroxybenzaldehyde with ethyl cyanoacetate as representative, the catalyst could be reused at least five times with negligible decrease of activity (89% of isolated yield after the 5<sup>th</sup> run) (Figure 50). Powder XRD analysis and SEM further demonstrate that neither the crystallinity nor the morphology of ZIF-8 particles were altered during recycling experiments, thus demonstrating their high stability (Figure 51 in the supplementary data).



**Figure 50** Plot of ZIF-8 catalyzed Knoevenagel reaction yield versus cycle number.

### 3.3 Conclusion

ZIF-8 particles with an average diameter of ca. 355 nm were easily prepared in water from  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and 2-methylimidazole. These particles were demonstrated to be an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated cyanoesters and of 3-cyanocoumarins using 2-hydroxy aromatic aldehydes and ethyl cyanoacetate as starting materials. For the synthesis of 3-cyanocoumarins, the catalyst operates under relatively mild conditions (80°C in DMF) affording products in good to excellent yields ranging from 89 to 95%. Moreover, the ZIF-8 catalyst can be easily separated by centrifugation from reaction products after completion of the reaction and recycled at least five times with negligible changes in catalytic performances. Further studies on extending the scope of ZIF-8 particles as catalyst in organic reactions are currently in progress in our laboratory.

### 3.4 Acknowledgements

We thank Kevin Mozet (LRGP, Université de Lorraine) for BET measurements and Olivier Fabre (LCPM, Université de Lorraine) for NMR experiments.

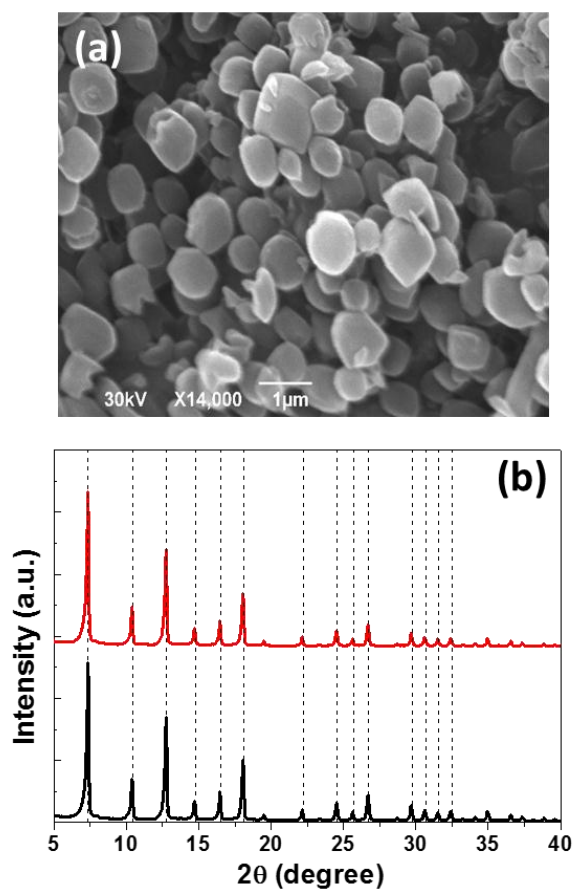
### 3.5 References and notes

1. Knoevenagel, E. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2345.
2. Tietze, L. F. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115.
3. Tietze, L. F.; Rackelmann, N. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1967.

4. Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Chem. Comm.* **1998**, 853.
5. Liang, F. -J.; Pu, Y.; Kurata, T. ; Kido, J.; Nishide, H. *Polymer* **2005**, 46, 3767.
6. Li, C. *Chem. Rev.* 1993, 93, 2023.
7. Trost, B. M. *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, pp 341.
8. Angelescu, E.; Pavel, O. D.; Birjega, R.; Zavoianu, G.; Costentin, G. ; Che, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, 308, 13.
9. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772.
10. Phadtare, S. B.; Shankarling, S. G. *Environ. Chem. Lett.* **2012**, 10, 363.
11. Angeletti, E.; Canapa, C.; Martinetti, G.; Venturello, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 105.
12. Zhang, Y.; Zhao, Y.; Xia, C. *J. Mol. Catal. A : Chem.* **2009**, 306, 107.
13. Cabello, J. A.; Campelo, J. M.; Garcia, A.; Luna, D.; Marinas, J. M. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5195.
14. Bigi, F.; Chesini, L.; Maggi, R.; Sartori, G. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1033.
15. Chughtai, A. H.; Ahmad N.; Younus H. A.; Laypkovc, A.; Verpoort F. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6804.
16. Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 6388.
17. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R. D.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 10186.
18. Wang, B.; Côté, A.P.; Furukawa, H.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **2008**, 453, 207.
19. Schejn, A.; Balan, L.; Falk, V.; Aranda, L.; Medjahdi, G.; Schneider, R. *CrystEngComm* **2014**, 16, 4493.
20. Farha, O. K.; Yazaydin, A. O.; Eryazics, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 944.
21. Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Chancy, Y. L.; Lobbovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1390.
22. Chizallet, C.; Lazare, S.; Bazer-Bachi, D.; Bonnier, F.; Lecocq, V.; Soyer, E.; Quoineaud, A. -A.; Bats, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12365.
23. Tran, U. P. N.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S. *ACS Catal.* **2011**, 1, 120.
24. Schejn, A.; Aboulaich, A.; Balan, L.; Falk, V.; Lalevée, J.; Medjahdi, G.; Aranda, L.; Mozet, K.; Schneider, R. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 1829.
25. Schejn, A.; Mazet, T.; Falk, V.; Balan, L.; Aranda, L.; Medjahdi, G.; Schneider, R. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 10136.
26. Cacic, M.; Trkovnik, M.; Caccic, F.; Has-Schon, E. *Molecules* **2006**, 11, 134.

27. Darla, M. M.; Krishna, B. S.; Rao, K. V.; Reddy, N. B.; Srivash, M. K.; Adeppa, K.; Sundar, Ch. S.; Reddy, C. S.; Misra, K. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 1115.
28. O’Kennedy, R.; Thornes, R. D. *Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action*, Wiley & Sons, Chichester, 1997.
29. Lake, B. G. *Food Chem. Toxicol.* **1999**, *37*, 423.
30. Trenor, S. R.; Schultz, A. R. Love, B. J.; Long, T. E. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3059.
31. Chen, J.; Liu, W.; Ma, J. ; Xu, H. ; Wu, J. ; Tang, X. ; Fan, Z. ; Wang, P. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3475.
32. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603.
33. Yadav, J. S.; Subba Reddy, B. V.; Basak, A. K.; Visali, B.; Narsaiah, A. V.; Nagaiah, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 546-551.
32. A typical experimental procedure for the ZIF-8 catalyzed synthesis of 3-cyanocoumarins. In a Pyrex screw-cap tube, the 2-hydroxy aromatic aldehyde (0.5 mmol) was dissolved in 5 mL of DMF. The ZIF-8 catalyst (18 mg, 16 mol%) was added and the mixture stirred for 5 min. Ethyl cyanoacetate (3 mmol) was then injected. The reaction mixture was heated at 80°C for the time indicated in Table 12 and the progress of the reaction was monitored by TLC. After complete conversion, as indicated by TLC, the reaction mixture was cooled to room temperature and the ZIF-8 was separated by centrifugation. The organic was concentrated under reduced pressure and the crude reaction mixture was directly charged onto a small silica gel column and eluted with a mixture of ethyl acetate/petroleum ether to afford the pure 3-cyanocoumarin **2**.

### 3.6 Supplementary data





### 3.6.1 General information

Scanning electron microscopy (SEM) pictures were prepared using JEOL Scanning Electron Microscope JSM-6490 LV. The X-ray powder diffraction (XRD) data were collected from an X'Pert MPD diffractometer (Panalytical AXS) with a goniometer radius 240 mm, fixed divergence slit module ( $1/2^\circ$  divergence slit, 0.04 rd Sollers slits) and an X'Celerator as a detector. The powder samples were placed on a silicon zero-background sample holder and the XRD patterns were recorded at room temperature using Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15418$  nm). The textural properties of the materials were investigated with a Micromeritics ASAP 2420 instrument using liquid nitrogen ( $-196^\circ\text{C}$ ). Prior to the analyses, the samples were out-gassed overnight in vacuum at  $40^\circ\text{C}$  on the degassing port followed by 4h out-gassing on the analyse port. The resulting isotherms were analysed using the BET (Brunauer-Emmett-Teller) method while the micropore volume ( $V_{\text{micro}}$ ) was determined using the Horvath-Kawazoe (HK) equation.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded in  $\text{CDCl}_3$  using a 300 MHz spectrometer (Avance 300, Bruker, Bremen, Germany). Chemical shifts values are reported in ppm relative to the residual peak of the solvent. FT-IR spectra were recorded on an ALPHA Bruker Optik equipment.

### 3.6.2 Synthesis of ZIF-8 crystals

Solutions of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (669 mg, 2.25 mmol) and Hmim (12.930 g, 157.5 mmol) were separately prepared in 45 mL of ultrapure water. Then, in a three-neck-flask, the two solutions were mixed by fast addition of the Hmim solution to the  $\text{Zn}^{2+}$  salt solution and the mixture was stirred for 1 h. The ZIF-8 crystals were separated by centrifugation (4000 rpm, 15 min) and washed with water ( $3 \times 30$  mL) and methanol ( $3 \times 30$  mL). The nanocrystals were dried in an oven at  $70^\circ\text{C}$  overnight before characterization and use in catalytic reactions.

### 3.6.3 Spectroscopic Data of Products Reported in Table 11

**Ethyl (Z)-2-cyano-3-(2-hydroxyphenyl)acrylate (1a):** Solid (m.p.  $172\text{--}174^\circ\text{C}$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 1.39 (t,  $J = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.39 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.32 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, ArCH), 7.65-7.57 (m, 2 H, ArCH), 8.50 (s, 1H,  $\text{CH=}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 14.84 ; 30.06 ; 117.4 ; 118.5 ; 118.9 ; 125.4 ; 130.1 ; 134.9 ; 149.2 ; 155.8 ; 157.3 ; 163.6. IR  $\nu\text{ cm}^{-1}$  : 2227 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1711 ( $\text{C=O}$ ), 1036 ( $\text{C-O-C}$ ).

**Ethyl (Z)-2-cyano-3-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)acrylate (1b) :**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 1.42 (t,  $J = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.44 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.49 (d,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 8.47 (d,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 8.5 (s, 1 H, ArCH), 8.55 (s, 1 H,  $\text{CH}=\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 14.83 ; 30.59 ; 63.2 ; 118.74 ; 121.32 ; 125.86 ; 129.24 ; 144.93 ; 147.5 ; 155.58 ; 159.01 ; 162.72. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2216 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1717 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1036 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )

**Ethyl (Z)-3-(5-bromo-2-hydroxyphenyl)-2-cyanoacrylate (1c):**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm: 1.40 (t,  $J = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.43 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.26 (d, 1 H, ArCH), 7.7 (s, 1 H, ArCH), 7.74 (d,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 8.41 (s, 1 H,  $\text{CH}=\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 14.65 ; 62.90; 118.03; 119.23; 120.23; 131.65; 132.20; 132.98; 137.61; 147.66; 154.65; 163.56. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2200 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1729 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1071 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), C-Br (561).

**Ethyl (Z)-2-cyano-3-(4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl)acrylate (1d):** Solid (m.p. 147-149°C).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 1.23 (t,  $J = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (m, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.45 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H); 3.43 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 4.26 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.46 (s, 1 H, ArCH), 6.64 (q,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 7.40 (d,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 8.44 (s, 1 H,  $\text{CH}=\text{H}$ ), 9.73 (s, 1 H, OH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 13.07 ; 15.07 ; 45.87 ; 61.30 ; 97.37 ; 108.17 ; 109.42 ; 110.78 ; 120.50 ; 132.01 ; 148.12 ; 153.78 ; 158.09 ; 161.21 ; 165.88 ; 169.47. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2204 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1725 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1079 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

**Ethyl (Z)-2-cyano-3-(2-hydroxy-6-methoxyphenyl)acrylate (1e):**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 1.40 (t,  $J = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.97 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.41 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.71 (d, 1 H, ArCH), 6.93 (d, 1 H, ArCH), 7.54 (t, 1 H, ArCH), 8.88 (s, 1 H,  $\text{CH}=\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 14.95; 30.36; 56.86; 62.44; 105.94; 109.57; 116.72; 135.89; 144.70; 156.88; 157.58; 158.07; 163.99. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2218 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1739 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1026 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

**Ethyl (Z)-2-cyano-3-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)acrylate (1f):**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 1.42 (t,  $J = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.97 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.41 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.30 (s, 1 H, ArCH), 7.15-7.28 (m, 3 H, ArCH), 8.49 (s, 1 H,  $\text{CH}=\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 14.91; 30.36; 57.02; 62.65; 116.52; 119.18; 119.29; 121.28; 125.34; 147.80; 149.43; 156.80; 163.82. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2221 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1733 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1024 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

**Ethyl (Z)-2-cyano-3-(2-hydroxynaphthalen-1-yl)acrylate (1g) :** Solid (m.p. 186°C).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 1.46 (t,  $J = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.48 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.4

(d,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 7.62 (t,  $J = 7$  Hz, 1 H, ArCH), 7.75 (t,  $J = 7$  Hz, 1 H, ArCH), 7.93 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, ArCH), 8.11 (d,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 8.34 (d,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 9.34 (s, 1 H, CH=).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 14.97; 30.31; 62.67; 112.88; 117.10; 117.26; 122.08; 127.18; 129.74; 129.87; 130.80; 136.70; 145.00; 156.56; 157.44; 164.17. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1705 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1035 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

### 3.6.4 Spectroscopic Data of Products Reported in Table 12

**2-Oxo-2H-chromene-3-carbonitrile (2a)** : Solid (m. p. 182-184°C).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 7.38-7.43 (m, 2 H, ArCH), 7.61 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 1.50$  Hz, 1 H, ArCH), 7.72 (ddd,  $^3J = ^3J' = 8.2$  Hz,  $^4J = 1.50$  Hz, 1 H, ArCH), 8.27 (s, 1 H, CH=).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 30.36 ; 104.1 ; 114.18 ; 117.83 ; 118.15 ; 126.38 ; 129.95 ; 136.22 ; 152.45 ; 155.30 ; 157.07. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2227 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1722 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1049 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

**6-Bromo-2-oxo-2H-chromene-3-carbonitrile (2c)** : Solid (m. p. 188-190°C).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 7.28 (d,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 7.78 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H, ArCH), 7.81 (d,  $J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 8.18 (s, 1 H, CH=).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 113.70; 118.03; 119.07; 119.23; 119.82; 131.97; 132.20; 137.61; 138.82; 150.97. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2225 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1714 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1042 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

**7-(Diethylamino)-2-oxo-2H-chromene-3-carbonitrile (2d)** : Solid (m.p. 211-212°C).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 1.29 (t,  $J = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.43 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.45 (q,  $J = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.46 (s, 1 H, ArCH), 6.64 (d,  $^3J = 2$  Hz, 1 H, ArCH), 7.30 (d,  $^3J = 9$  Hz, 1 H, ArCH), 7.96 (s, 1 H, CH=).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 13.07 ; 45.92 ; 93.40 ; 97.94 ; 107.90 ; 110.76 ; 116.17 ; 131.31 ; 151.21 ; 154.01 ; 158.58, 159.24. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2218 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1718 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1049 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

**5-Methoxy-2-oxo-2H-chromene-3-carbonitrile (2e)** :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 3.97 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.80 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H, ArCH), 6.97 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H, ArCH), 7.62 (t, 1 H, ArCH), 8.63 (s, 1 H, CH=).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  ppm : 57.16; 101.36; 106.89, 109.15; 109.52, 109.96; 114.68; 137.29; 147.99; 156.18; 157.69. IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2224 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1701 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1043 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

**8-Methoxy-2-oxo-2*H*-chromene-3-carbonitrile (2f)** : Solid (m.p. 224-226°C). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ ppm : 3.99 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 7.14-7.36 (m, 3 H, ArCH), 8.23 (s, 1 H, CH=). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ ppm : 30.37; 57.17; 114.19; 117.79; 118.44; 120.89; 126.29; 148.19; 152.74. IR ν cm<sup>-1</sup> : 2229 (C≡N), 1709 (C=O), 1050 (C-O-C).

**3-Oxo-3*H*-benzo[*f*]chromene-2-carbonitrile (2g)** : Solid (m.p. 292-295°C). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ ppm : 7.50 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, ArCH), 7.65 (t, *J* = 7 Hz, 1 H, ArCH), 7.80 (t, *J* = 7 Hz, 1 H, ArCH), 7.97 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, ArCH), 8.2 (dd, *J* = 9 Hz, 1 H, ArCH), 9.02 (s, 1 H, CH=). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ ppm : 14.64; 25.42; 30.35; 63.69; 113.68; 117.46; 121.86; 127.89; 130.15; 130.50; 138.12; 148.09; 163.55. IR ν cm<sup>-1</sup> : 2219 (C≡N), 1725 (C=O), 1054 (C-O-C).

# **Chapitre 4. Etude bibliographique relatives aux QDs et QDs dopés**



## 4.1 Introduction

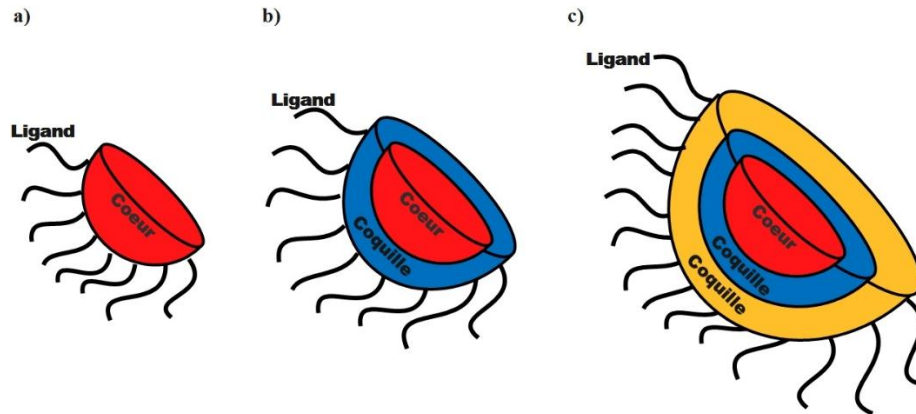
Les Quantum Dots (également appelés boîtes quantiques ou points quantiques) sont des particules sphériques de semiconducteurs, cristallines et de tailles nanométriques (avec des diamètres allant de 1 à 10 nm). Les QDs sont constitués d'une dizaine jusqu'à une centaine de milliers d'atomes.<sup>1,2</sup> Les QDs possèdent des propriétés uniques : leur longueur d'onde d'émission de fluorescence est dépendante de la taille de particules, ils sont excitables sur une large gamme de longueurs d'onde et leur pic d'émission est fin et symétrique.

Les premiers QDs ont été synthétisés en 1980.<sup>3</sup> Ces particules de semi-conducteurs ont fait l'objet d'études poussées depuis vingt ans car les QDs ont trouvé de nombreuses applications dans des domaines très variés comme l'optoélectronique, les cellules photovoltaïques ou l'imagerie de fluorescence.

## 4.2 Structure

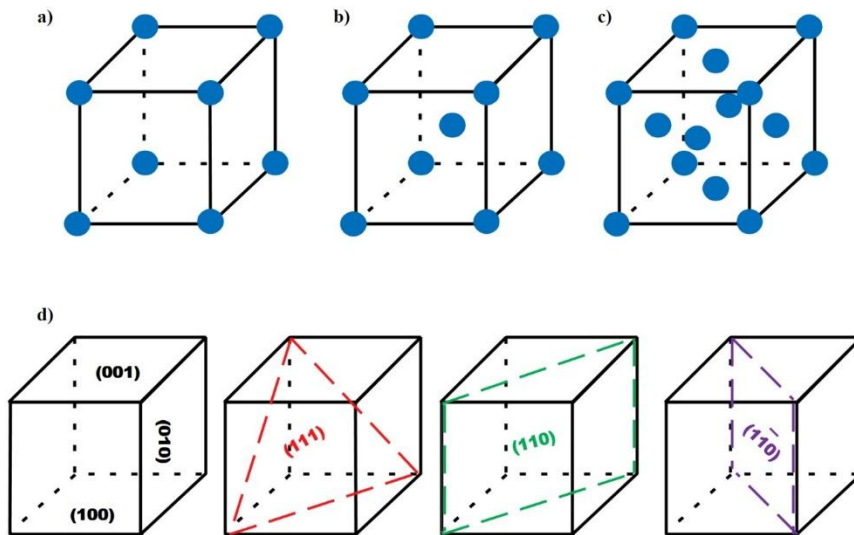
### 4.2.1 Structure des Quantum Dots

La structure des QDs est complexe et unique. Une représentation simplifiée de leur structure est présentée sur la Figure 52. La structure la plus simple est constituée d'un noyau inorganique de semiconducteur avec un revêtement de molécules organiques (ligand), par exemple l'acide 3-mercaptopropionique (Figure 52a). Le rôle du ligand est important : il empêche l'aggrégation des QDs en stabilisant les particules. La structure du ligand conditionne la solubilité des particules dans des solvants organiques ou aqueux. Le cœur peut être recouvert par une ou plusieurs couches (coquilles) d'autres matériaux semiconducteurs, qui ont pour rôle de protéger le cœur et/ou de diminuer les défauts sur la surface et donc d'améliorer les propriétés photophysiques (Figures 52b et 52c).



**Figure 52** Représentation simplifiée de la structure des QDs (a) cœur, (b) cœur/coquille et (c) cœur/multi coquille. Les particules sont stabilisées par le ligand organique.

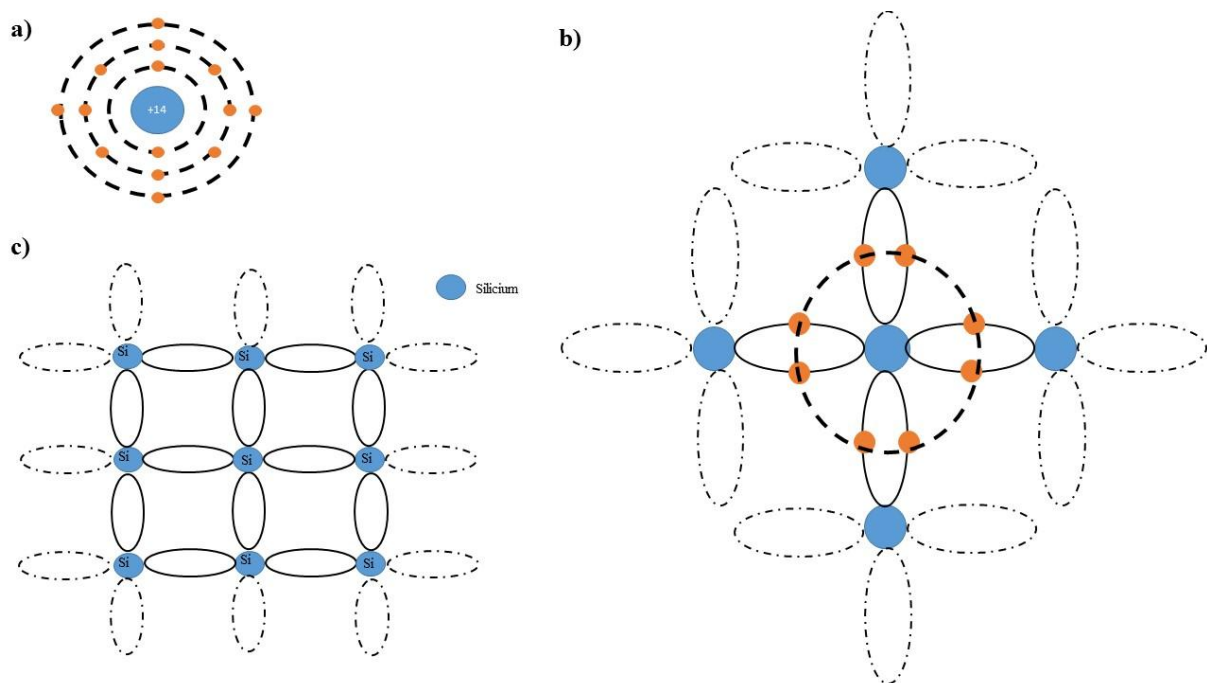
Tous les QDs sont des matériaux cristallins dans lesquels les atomes sont régulièrement rangés dans une structure périodique. Cette maille se répète régulièrement pour former la structure cristalline. En général, les QDs possèdent une symétrie cubique. Selon la disposition des atomes dans le cube, il existe trois types de symétrie : cubique primitif (Figure 53a), cubique centré (cubique simple avec un ion au centre du cube) (Figure 53b) et cubique face centrée (cubique simple avec des motifs au centre de chaque face) (Figure 53c). La figure 53d présente les plans cristallographiques repérés par les indices de Miller.



**Figure 53** Représentation de la structure cristalline (a) cubique primitif, (b) cubique centrée, (c) cubique face centrée et (d) plans cristallographiques repérés par les indices des Miller, plan (h k l)



Pour mieux comprendre la structure des QDs, nous allons revenir à la structure massive du silicium. Le numéro atomique du silicium dans le tableau périodique est 14 (nombre total d'électrons dans tous les niveaux énergétiques). Les électrons occupent tout d'abord les niveaux d'énergie minimale, qui sont les niveaux les plus proches du noyau. Il y a deux électrons sur la couche 1 (orbitale 1s), huit électrons sur la deuxième (2s et 2p) et 4 électrons sur la dernière et troisième couche (un électron sur l'orbitale 3s et 3 électrons sur les orbitales 3p) (Figure 54a). L'élément chimique isolé ne peut exister dans la nature que si tous les niveaux énergétiques externes sont complets (gaz rares), ce qui n'est pas le cas des atomes du silicium. Dans le cristal, l'atome de silicium va s'associer avec quatre autres atomes pour avoir huit électrons sur le niveau externe (Figures 54b et c). Le cristal de silicium possède la maille cristalline de deux réseaux cubiques faces centrées.



**Figure 54** Représentation (a) des niveaux énergétiques et des électrons de l'atome de silicium, (b) et (c) association d'un atome de silicium avec ses quatre voisins en projection plane.

#### 4.2.2 Structure cristalline des semi-conducteurs du groupe II – VI

La structure du semi-conducteur formé entre le métal de la colonne II et le non métal de la colonne VI est proche de la structure du silicium. Le même type de liaison covalente est observé entre des atomes de natures différentes, par exemple entre le zinc,  $Z = 30$ , ou le cadmium,  $Z = 48$ , avec le soufre  $Z = 16$ . La Figure 55a décrit la représentation bidimensionnelle simplifiée de la structure de ZnS. L'atome de soufre va prendre les deux électrons du zinc et chaque atome

de zinc est lié avec deux atomes de soufre. En réalité, le cristal se construit avec les ions de  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$  (quatre électrons en périphérie).

Les semi-conducteurs comme ZnS ou CdS possèdent la structure cristalline cubique « Blende de Zinc » (BZ, Figure 55a) ou hexagonale « Wurtzite » (WZ, Figure 55b), qui peut être considérée comme la variation de la structure diamant du silicium. La structure cristalline cubique « Blende de Zinc » est la plus souvent rencontrée car elle est stable à basse température. La structure cristalline hexagonale « Wurtzite » est plus stable à température élevée.<sup>4</sup> La transition entre la forme cubique et la forme hexagonale a lieu vers 1020 °C. Les paramètres de la maille cristalline de la structure BZ et W sont présentés dans le Tableau 13.

**Tableau 13 Structures cristallines des semi-conducteurs ZnS et CdS et paramètres de la maille cristalline**

QDs	Structure	Paramètres de la maille, Å
ZnS	cubique « Blende de Zinc »	$a = b = c = 5.42$
	hexagonale « Wurtzite »	$a = 3.82$ et $c = 6.26$
CdS	cubique « Blende de Zinc »	$a = b = c = 5.83$
	hexagonale « Wurtzite »	$a = 4.16$ et $c = 6.75$

Les semi-conducteurs comme ZnS ou CdS synthétisés dans l'eau sont de structure cristalline cubique « Blende de Zinc ». Par contre, les QDs, par exemple CdSe, synthétisés par voie organométallique à température élevée ( $> 250$  °C) dans les solvants coordinants (oxyde de trioctylphosphine, TOPO, ou trioctylphosphine, TOP) possèdent la structure cristalline hexagonale WZ.

Un autre facteur important qui peut jouer un rôle sur la structure cristalline des QDs est le ligand. Vossmeier *et al.* ont montré que lors de la synthèse hydrothermale des QDs CdS, les deux structures cristallines BZ et W pouvaient être observées en utilisant les mêmes conditions réactionnelles. CdS synthétisé avec le ligand polyphosphate de sodium possède la structure cristalline BZ alors que les QDs CdS synthétisés avec le ligand thioglycérol sont de structure cristalline WZ.<sup>5</sup>

La structure cristalline des semi-conducteurs du groupe II – VI dépend donc à la fois de la voie de synthèse et du ligand.

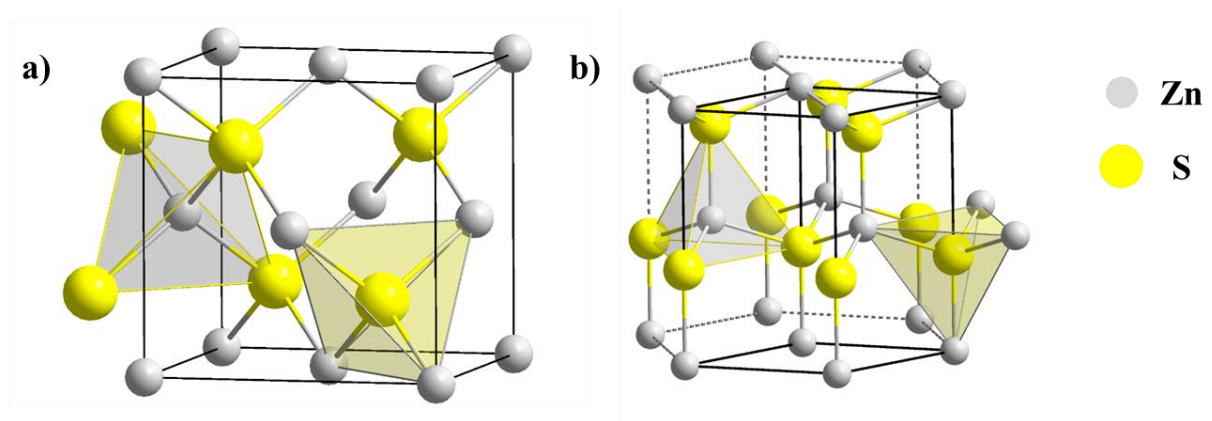


Figure 55 Mailles élémentaires de la structure cristalline (a) cubique « Blende de Zinc » (BZ) et (b) hexagonale « Wurtzite » (WZ)

#### 4.2.3 Semi-conducteur dopé

Le dopage d'un semi-conducteur peut se définir comme étant l'introduction d'une faible quantité d'impuretés dans la structure du semi-conducteur pur pour modifier sa conductivité (introduction de davantage d'électrons ou de trous) ou ses propriétés optiques. Les propriétés du semi-conducteur dopé dépendent de la quantité de porteurs de charges qu'il contient. En général, les porteurs sont les électrons ou les trous. Durant l'introduction de faibles quantités d'autres atomes dans la matrice du semi-conducteur, les atomes « dopants » vont se substituer aux atomes initiaux sans altérer fortement la structure cristalline. Le dopage permet de conserver toutes les propriétés de la matrice et d'améliorer ses propriétés optiques. L'exemple du silicium dopé avec le phosphore est présenté sur les Figures 56a et 57a.

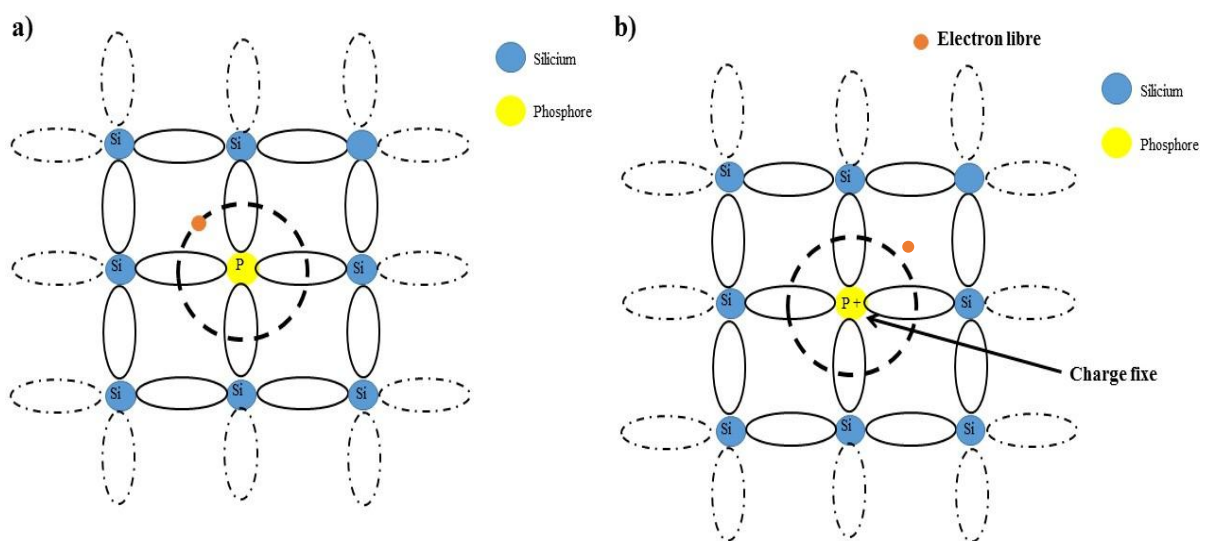


Figure 56 Silicium dopé au phosphore à (a)  $T = 0 \text{ K}$  et (b)  $T > 0 \text{ K}$

Dans le cas des semi-conducteurs du groupe II-VI, par exemple ZnS ou CdS dopé avec  $\text{Mn}^{2+}$ , l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  prend la place de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$  dans la maille de structure cristalline cubique BZ, et est coordonné avec les ions  $\text{S}^{2-}$  (Figure 57b).

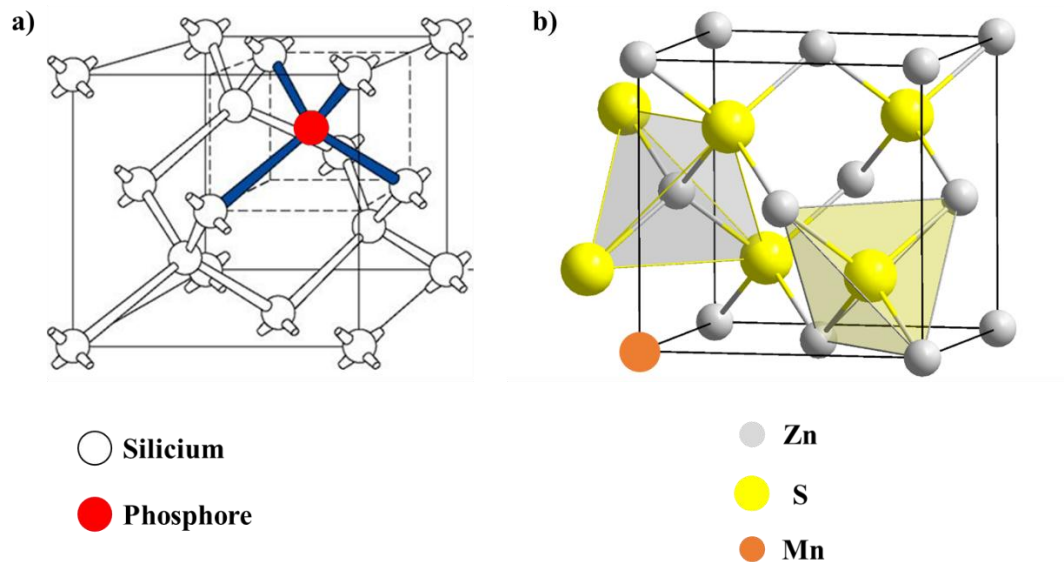


Figure 57 Représentations 3D de la maille élémentaire de la structure cristalline (a) « diamant » du silicium dopé au phosphore, et (b) cubique « Blende de Zinc » (BZ) de ZnS ou CdS dopé manganèse.

#### 4.2.4 Structure électronique des semi-conducteurs

Tous les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs (Figure 58).

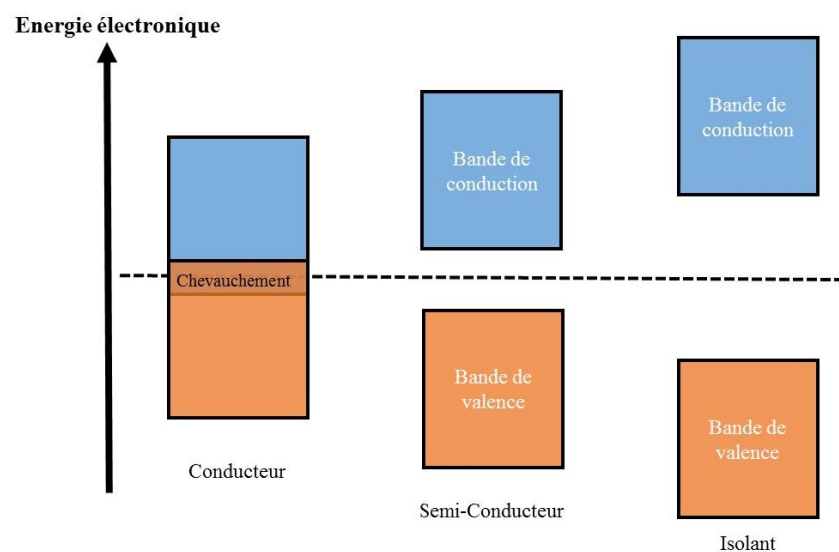


Figure 58 Théorie des bandes d'énergie pour les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Les trois matériaux ont une bande de basse énergie (bande de valence, BV) et une bande de haute énergie (bande de conduction, BC) séparées par une bande interdite ou « band gap » d'énergie variable.

Dans les matériaux conducteurs, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent et il n'y a pas de bande interdite. Les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans le matériau. En général, les matériaux conducteurs sont les métaux (cuivre, aluminium, argent, or, etc.), les électrolytes (ou solutions ioniques) et les plasmas.

Pour les matériaux isolants, le bandgap est très élevé, généralement entre 5 et 9 eV. Les électrons sont localisés dans la bande de valence et ne peuvent pas migrer vers la bande de conduction.

Les matériaux semi-conducteurs sont situés entre les conducteurs et les isolants. Dans ces matériaux, la bande interdite est plus petite que dans les isolants (entre 1 à 5 eV). En stimulant énergétiquement le matériau, les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction.

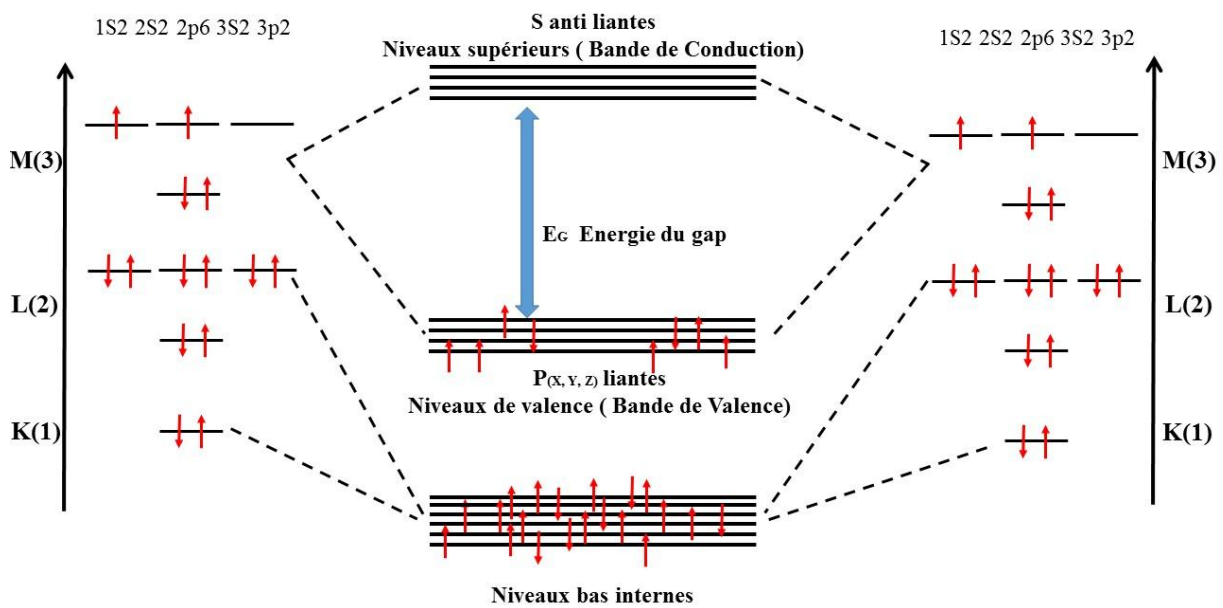
Dans le tableau ci-dessous sont présentés quelques exemples de valeurs de bande interdite pour différents types de matériaux.

**Tableau 14 Exemples de valeurs de bande interdite.**

Atomes et structure	$E_G$ (eV)	Type de matériau
Sn	0	conducteur
Ge	0,7	semiconducteur
Si	1,1	semiconducteur
ZnS	3,54 eV (cubique) 3,91 eV (hexagonal)	semiconducteur
CdS	2,5 eV (cubique)	semiconducteur
C (diamant)	5,5	isolant

Pour expliquer les bandes d'énergie dans le semi-conducteur massif, nous allons revenir à la structure de deux atomes de silicium liés. Le silicium est situé dans la troisième période et sa structure électronique est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Lors de la formation d'un cristal, une interaction

entre les orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  de chaque atome avec les atomes voisins est observée. La formation de niveaux bas internes avec les électrons de niveaux 1 et 2 (K et L) est observée. L'interaction des niveaux énergétiques externes (niveau 3 ou M) de deux atomes de silicium va former les orbitales  $P(x, y, z)$  liantes, qui correspondent à un niveau de valence ou bande de valence et les orbitales  $s$  vont former les orbitales antiliantes, qui correspondent à un niveau de conduction ou bande de conduction (Figure 59). La différence énergétique entre ces deux bandes est le bandgap  $E_g$ .



**Figure 59 Représentation simplifiée des niveaux énergétiques de deux atomes de silicium couplés.**

Les structures de bande des semi-conducteurs massifs de CdS et ZnS sont présentées sur la Figure 60. Le semi-conducteur CdS ou ZnS est constitué d'un métal de la colonne IIB, Cd ou Zn et du non-métal de la colonne IVA, le soufre. Les atomes de zinc ou de cadmium possèdent deux électrons sur le dernier niveau énergétique, orbitale  $4s$  pour le zinc et  $5s$  pour le cadmium. Le soufre possède six électrons de valence sur le troisième et dernier niveau énergétique. Dans le cristal de CdS ou ZnS, la bande de valence est présentée par les orbitales  $p$  des atomes de soufre et la bande de conduction par les orbitales  $s$  du zinc ou cadmium.

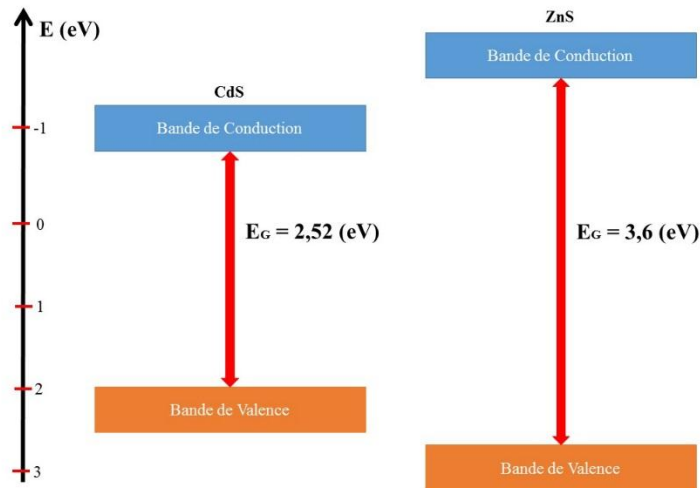


Figure 60 Représentation simplifiée des bandes des semiconducteurs massifs CdS et ZnS

#### 4.2.4.1 « Gap » direct et indirect

La Figure 61 décrit les « gap » direct et indirect. La courbe  $E_v$  est le haut de la bande de valence,  $E_c$  est située dans le bas de la bande de conduction et  $k$  désigne le vecteur d'onde d'électrons. Si le minimum de  $E_c$  et le maximum de  $E_v$  se trouvent à la même valeur que  $k$ , un « gap » direct est observé. Si la valeur de  $k$  n'est pas la même, on parle alors de « gap » indirect. La nature du gap joue un rôle important sur l'interaction du semi-conducteur avec le rayonnement électromagnétique. La différence entre les matériaux avec le gap direct et indirect est le mouvement électrons lors du passage de la bande de valence à la bande de conduction.

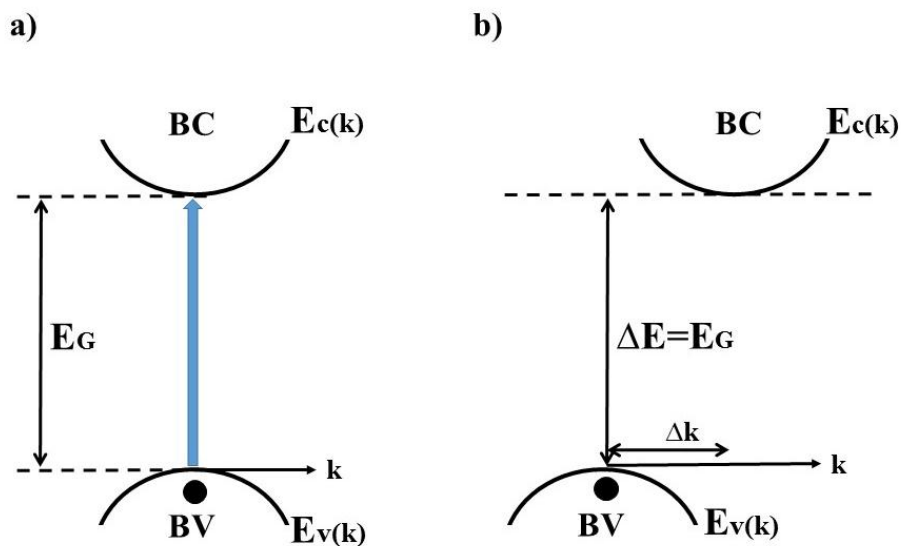


Figure 61 Représentation schématique du gap direct et du gap indirect

#### 4.2.4.2 Conduction par trou et par électron dans le semi-conducteur

En appliquant suffisamment d'énergie thermique ou lumineuse, la liaison de valence peut se briser et libère un ou plusieurs électrons. L'électron libéré ou électron « libre » peut participer à la conduction électrique. L'électron « libre » absorbe l'énergie et peut passer au niveau énergétique plus élevé, c'est-à-dire de la bande de valence à la bande de conduction (Figure 62).

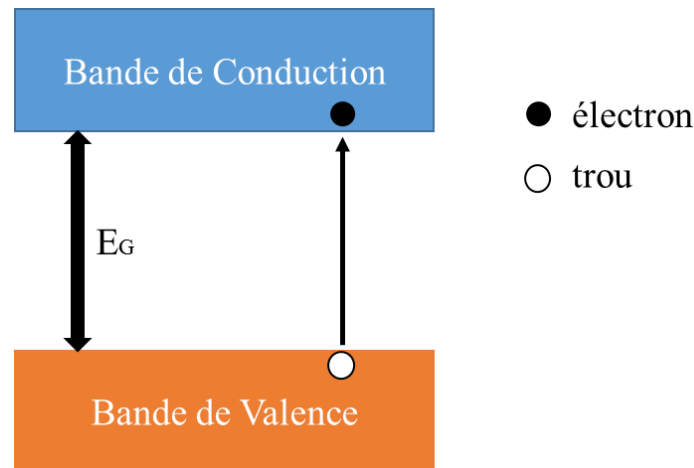


Figure 62 Représentation simplifiée de la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Au moment du déplacement de l'électron vers la bande de conduction, une charge positive apparaît dans la bande de valence (Figure 63) et est appelée trou.

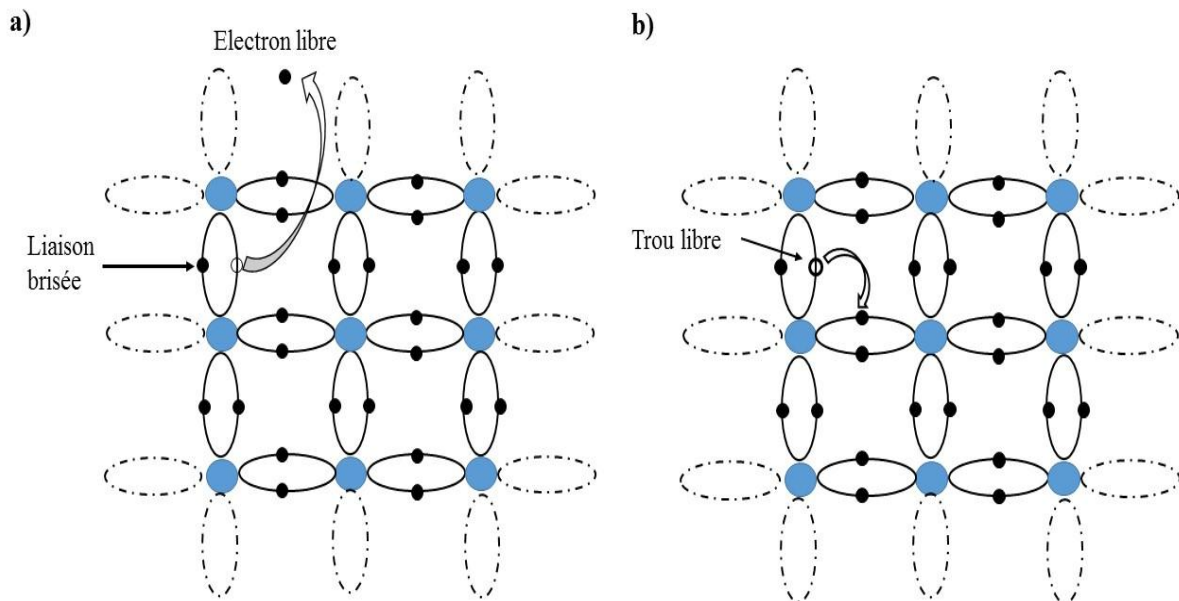


Figure 63 Représentation schématique de l'apparition d'un électron libre (a) et d'un trou (b) dans un semi-conducteur



#### 4.2.4.3 Structure électronique de semi-conducteur dopé

Par définition, le dopage d'un semi-conducteur est l'introduction de faibles quantités d'impuretés dans sa structure afin de modifier la conductivité (introduction de plus d'électrons ou de trous). L'introduction du dopant dans le semi-conducteur modifie les propriétés physiques du matériau. Le dopage de CdS et ZnS avec les ions  $\text{Mn}^{2+}$  est très intéressant. Tout d'abord, le manganèse possède, comme le zinc et le cadmium, deux électrons sur le niveau énergétique externe. La structure électronique de la couche externe de Mn et un faible pourcentage de dopant permettent de réaliser un dopage parfait de la matrice sans changement de la structure cristalline du matériau (Figure 56b). L'introduction des ions  $\text{Mn}^{2+}$  modifie cependant la structure de bande du matériau. Avec l'introduction de  $\text{Mn}^{2+}$  dans la structure, on observe l'apparition de deux niveaux énergétiques,  $^4\text{T}_1$  et  $^6\text{A}_1$  (Figure 64). Ces deux niveaux énergétiques supplémentaires complexifient les transitions énergétiques. Après excitation, les électrons absorbent l'énergie et passent de la bande de valence à la bande de conduction. Il y a alors deux possibilités de relaxation :

- les électrons peuvent retourner directement sur la bande de valence et une émission bleue vers 435 nm est observée dans le cas de ZnS.
- les électrons peuvent également passer de la bande de conduction au niveau énergétique  $^4\text{T}_1$  du manganèse, pour ensuite passer sur le niveau  $^6\text{A}_1$ , ce qui correspond à l'émission de fluorescence orange observée entre 570 et 590 nm.<sup>6-9</sup> Dans le cas d'un dopage parfait, seule l'émission orange des ions  $\text{Mn}^{2+}$  est observée.

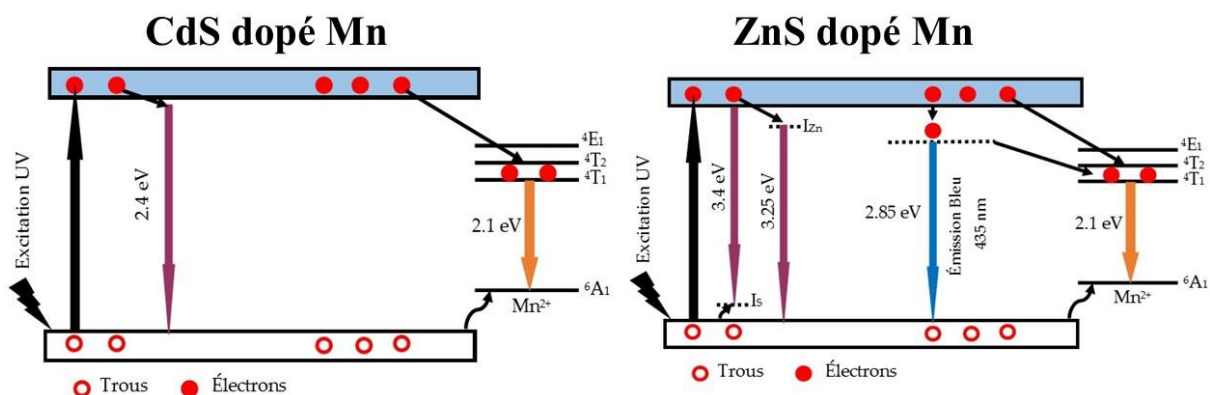


Figure 64 Représentation simplifiée des bandes des semi-conducteurs CdS et ZnS dopés avec des ions  $\text{Mn}^{2+}$

L'introduction des ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans le semi-conducteur CdS ou ZnS présente certains avantages : modification des propriétés optiques du matériau, augmentation de la durée de vie de fluorescence et augmentation du déplacement de Stokes.

Dans le cas du dopage des QDs avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , le mécanisme des transitions énergétiques est différent. Avec  $\text{Mn}^{2+}$ , la fluorescence orange entre 570 et 590 nm correspond à la transition énergétique  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  de  $\text{Mn}^{2+}$ . Avec le cuivre, le maximum de l'émission de fluorescence se situe entre 500 et 700 nm et dépend des niveaux énergétiques des ions cuivre, de son degré d'oxydation (+1 ou +2) et du diamètre des QDs. Deux bandes énergétiques peuvent apparaître : la bande de  $\text{Cu}^+$  et la bande de  $\text{Cu}^{2+}$  (respectivement  ${}^2\text{T}_2$  et  ${}^2\text{E}$ ) (Figure 65).<sup>10</sup>

Le maximum de l'émission de fluorescence est lié à la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. Les électrons peuvent migrer vers le niveau énergétique de  $\text{Cu}^+$  et cette bande liée à  $\text{Cu}^+$  sera considérée comme la bande de valence. Les électrons peuvent monter de la bande de  $\text{Cu}^+$  vers les deux bandes de  $\text{Cu}^{2+}$  car elles sont proches énergétiquement. Dans ce cas, le maximum de l'émission de fluorescence peut être décalé en fonction du diamètre des QDs et seule l'émission des ions dopants est observée.

Les électrons excités peuvent également monter sur la bande de conduction, puis se relaxer sur les deux bandes ( ${}^2\text{T}_2$  et  ${}^2\text{E}$ ) de  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans ce cas, le maximum d'émission de fluorescence est décalé vers la région rouge.

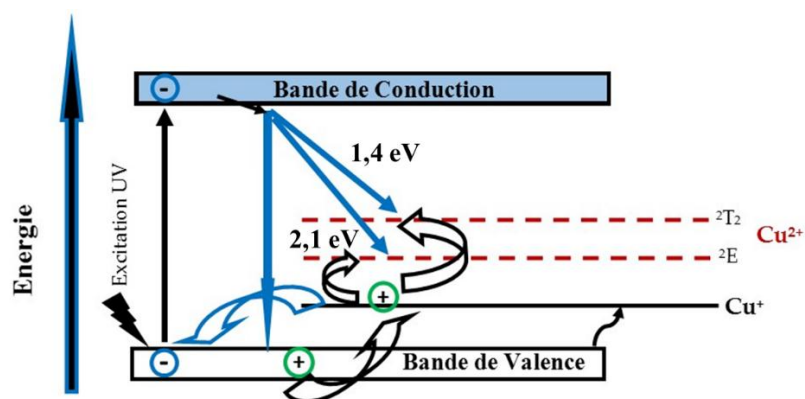
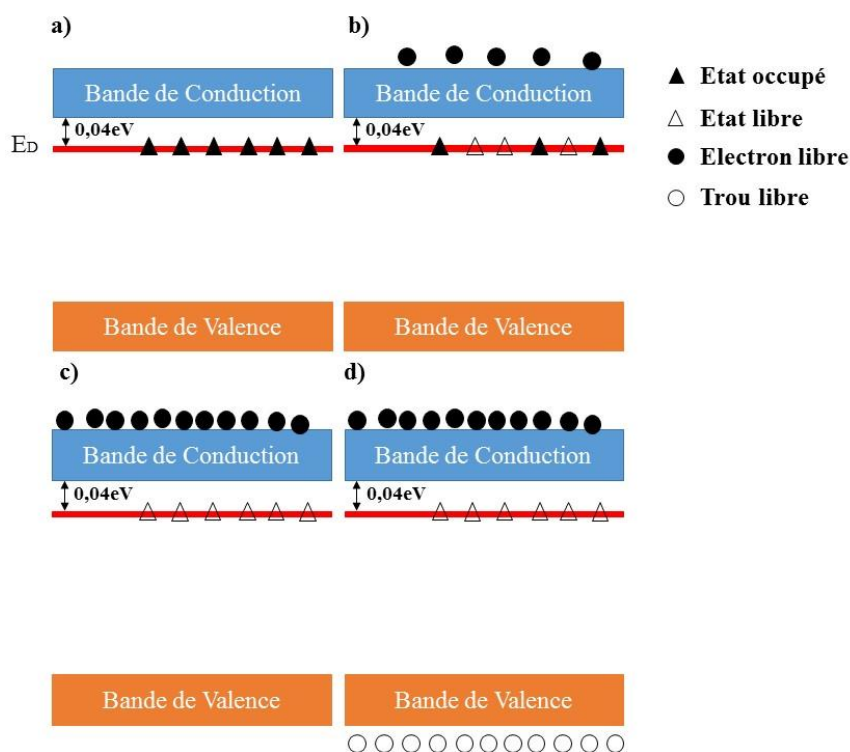


Figure 65 Représentation simplifiée des bandes du semiconducteur CdS dopé avec  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$

#### 4.2.4.4 Semi-conducteur de type n

Dans le cas du dopage de la matrice avec des atomes donneurs d'électrons, la conduction par électrons est privilégiée par rapport à la conduction par trous. Ce type de semi-conducteur est observé si la matrice est basée sur un élément de la colonne IV et si le dopant se trouve dans la

colonne V du tableau périodique. L'exemple le plus connu est le silicium dopé au phosphore (Figure 56a). L'atome de phosphore partage ses 5 électrons avec 4 atomes de silicium pour former une liaison covalente. L'excitation avec une faible énergie à une température supérieure à 0 K permet de libérer le cinquième électron du phosphore et son ionisation positive (Figure 56b). La formation d'un niveau intermédiaire  $E_D$  dans la bande interdite est observée (Figure 66). Pour libérer l'électron, il faut appliquer une énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite. Avec l'augmentation de la température, le nombre d'atomes ionisés positivement augmente. Quand tous les atomes dopants sont ionisés, la concentration des électrons libres peut être calculée. Elle est alors égale à la concentration des atomes dopants.



**Figure 66** Diagrammes des bandes d'énergie dans le semiconducteur de type *n* (a)  $T = 0$  K, (b)  $0 < T < 50$  K, (c)  $50 < T < 500$  K, (d)  $T > 500$  K.

#### 4.2.4.4 Semi-conducteur de type *p*

L'exemple le plus classique de semi-conducteur de type *p* est le silicium dopé au bore. Dans le cas d'un dopage de la matrice de silicium avec des atomes accepteurs d'électrons, ce qui correspond aux atomes de la colonne III, par exemple le bore (B), la conduction par trous est privilégiée par rapport à la conduction par électrons (Figure 67). Le bore possède seulement trois électrons dans la couche externe, il va donc former trois liaisons avec les atomes de silicium, et à la place de la quatrième liaison, un trou dans la structure sera observé. Le trou

formé pourra être rempli par un autre électron donné par un atome de silicium voisin. Pour cela, il faut le minimum d'énergie, qui correspond à la vibration thermique du cristal. Le bore est ionisé négativement, par conséquent le déplacement de ce trou dans le cristal est observé, ce qui va entraîner la formation d'un niveau intermédiaire  $E_A$  dans la bande interdite (Figure 68).

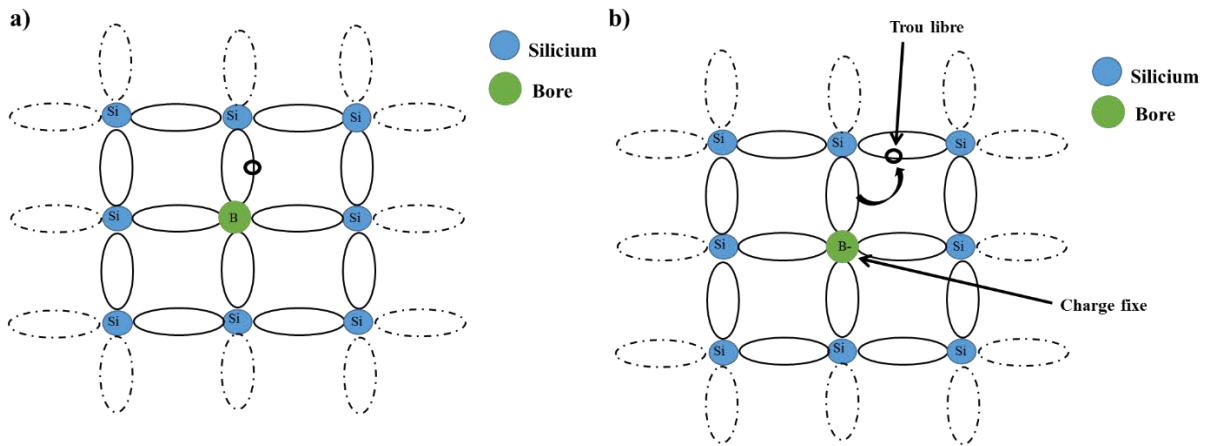


Figure 67 Silicium dopé au bore à (a)  $T = 0\text{ K}$  et (b)  $T > 0\text{ K}$

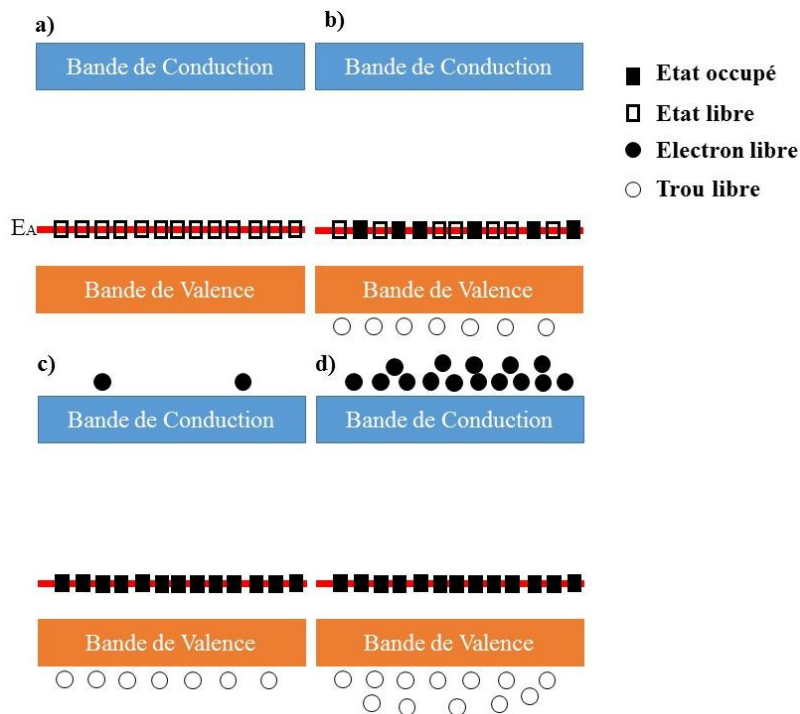
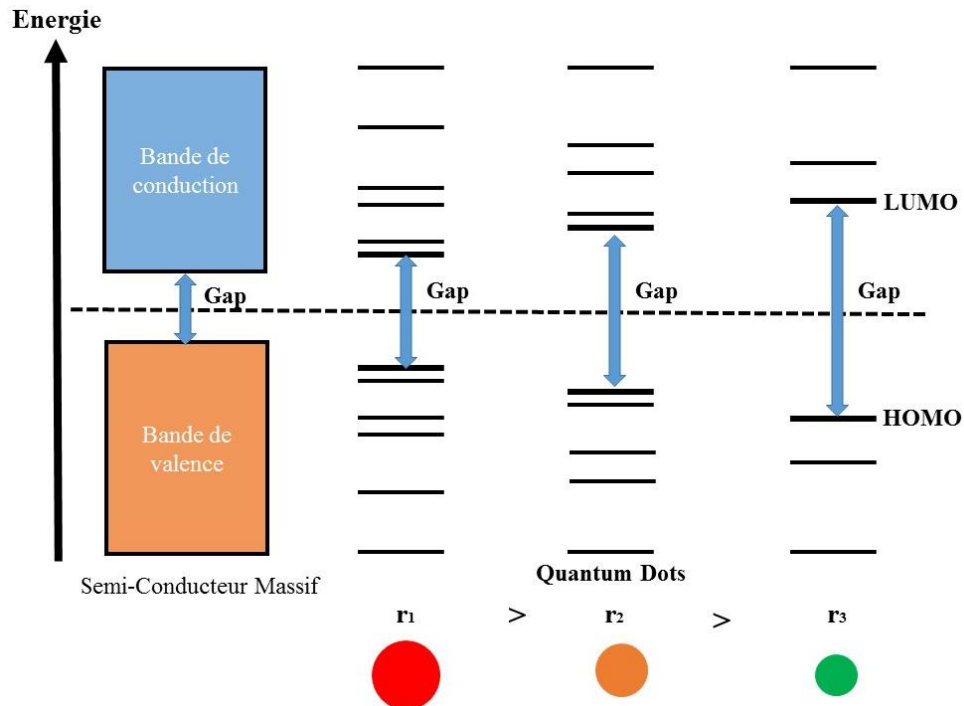


Figure 68 Diagrammes des bandes d'énergie dans le semi-conducteur de type  $p$  (a)  $T = 0\text{ K}$ , (b)  $0 < T < 50\text{ K}$ , (c)  $50 < T < 500\text{ K}$ , (d)  $T > 500\text{ K}$ .

## 4.3 Propriétés des QDs et des QDs dopés

### 4.3.1 Influence du diamètre des QDs

Les propriétés photophysiques et physico-chimiques des QDs, par exemples de CdS ou ZnS, dépendent fortement du diamètre des nanoparticules. La propriété la plus remarquable des QDs est le changement de largeur de la bande interdite avec le simple changement du diamètre des particules et, par conséquent, le déplacement de la longueur d'onde d'émission (Figure 69).



**Figure 69** Evolution de la structure électronique des matériaux solides massifs et des QDs.

Comme expliqué précédemment, en appliquant une énergie thermique ou photoélectrique  $h\nu$  supérieure ou égale à  $E_G$ , les électrons peuvent migrer de la BV vers la BC et la formation de trous est observée dans la BV. Puis, la formation d'un exciton (paire électron/trou,  $e^-/h^+$ ) possédant une énergie inférieure à la BC est observée. Le rayon de l'exciton formé est grand, car la masse effective de l'électron, porteur de charge, est petite, ce qui provoque une augmentation de gap et le phénomène de « confinement quantique » (confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes). Le confinement quantique modifie les propriétés électroniques d'un matériau, ce qui a pour conséquence la transformation de la structure énergétique de bandes (structure de matériaux massifs de semiconducteurs) en structure avec des niveaux discrets.

L'équation qui montre la relation entre le diamètre de particules et le gap a été développée par Brus pour les particules sphériques :

$$E_G = E_G^{Solide} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786 e^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (\text{Eq. 1})$$

Où  $E_G^{Solide}$  est le bandgap du matériau massif en eV,  $r$  est le rayon de la particule sphérique en nm,  $m_e^*$  et  $m_h^*$  sont les masses effectives de l'électron et du trou en kg,  $\hbar$  la constante de Planck ( $1.0546 \cdot 10^{-34}$  J.s) et  $e$  la charge élémentaire ( $1.602 \cdot 10^{-19}$  C). Le troisième terme présente l'attraction coulombienne où  $\epsilon_r$  est la permittivité diélectrique statique du matériau (sans dimension) et  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m). En général, cette valeur est très petite et négligeable.

Pour calculer la largeur de bande interdite dans l'équation 1, il faut ajouter le rayon de Bohr de l'exciton (Equation 3). Le rayon de Bohr est la distance qui sépare l'électron et le trou (Equation 2).

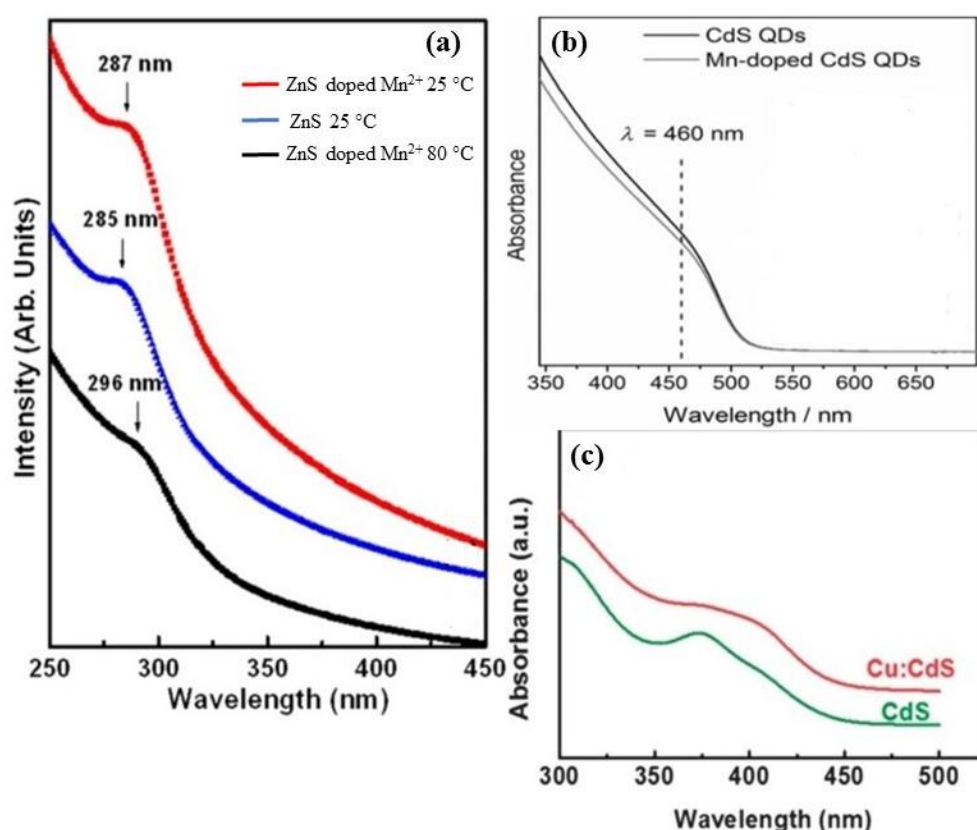
$$r_B = 0.0053 \epsilon_r m_e \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$E_G = E_G^{Solide} + \frac{2.6}{\epsilon_r r} \left( 2.74 \frac{r_B}{r} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Les équations 1 et 3 permettent de calculer le gap des QDs connaissant leur rayon  $r$  et le gap des matériaux massifs.

#### 4.3.2 Absorption des QDs

L'absorption d'énergie par les QDs est observée si l'énergie des photons est supérieure ou égale au gap des QDs. Les spectres d'absorption des QDs (CdS, ZnS) et des QDs dopés (CdS ou ZnS dopé Cu et Mn) sont larges et étendus de l'ultraviolet au visible en fonction de la taille de particules. Un épaulement bien défini correspondant au pic excitonique est observé sur les spectres d'absorption. La position du pic excitonique dépend du gap et donc de la taille des particules.



**Figure 70** Spectres d'absorption UV-visible des QDs (a) ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> et ZnS synthétisé à T.A., ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> synthétisé à 80 °C, (b) CdS et CdS dopé Mn<sup>2+</sup>, (c) CdS et CdS dopé Cu. (Figure adaptée des références 10-12).

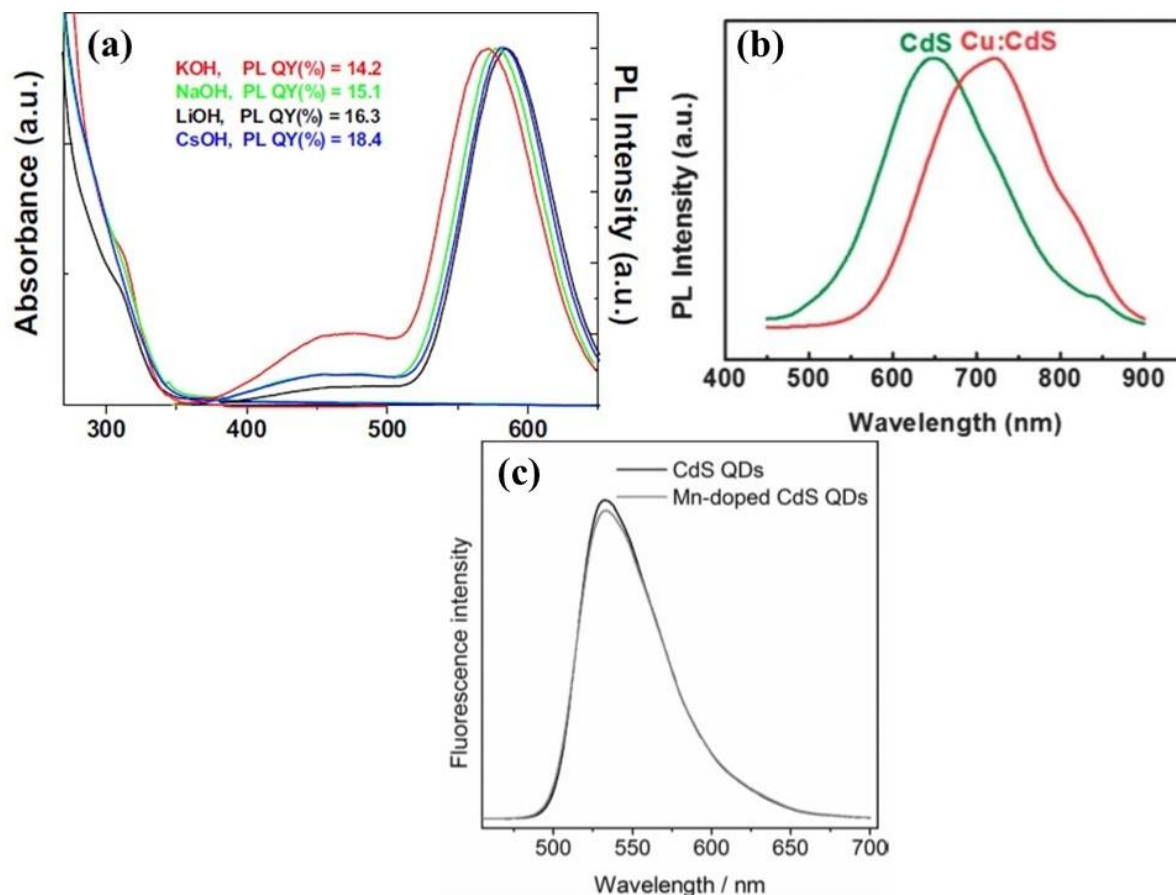
Les exemples de spectres d'absorption des QDs ZnS et ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> sont présentés sur la Figure 70a. Le maximum du pic excitonique se trouve à 287 nm pour les QDs ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> et à 285 nm pour les QDs ZnS. La faible différence de position du pic excitonique entre les deux QDs est due au diamètre très proche des particules. Par contre, la position du pic excitonique des QDs ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> synthétisés à 80 °C est décalée de 10 nm vers les grandes longueurs d'ond (296 nm) par rapport aux QDs ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> synthétisés à température ambiante (287 nm) en raison de l'augmentation du diamètre des nanocristaux. Le même phénomène est observé dans le cas des QDs CdS dopé Mn et Cu (Figure 70b et c). Il faut remarquer que l'énergie de gap des QDs est inversement proportionnelle à la longueur d'onde maximale d'absorption de l'exciton.

#### 4.3.3 Emission de fluorescence, des QDs

Une molécule fluorescente absorbe l'énergie de la lumière et la restitue rapidement. Quand l'énergie est absorbée, la molécule est dans un état excité et la formation d'un exciton est observée. Ensuite, l'électron retourne à son état fondamental (bande de valence) par une recombinaison électron-trou et l'émission de photons générant la fluorescence est observée. Le



spectre de la photoluminescence (PL) des QDs est fin et symétrique. Le maximum du pic de PL dépend généralement du diamètre des QDs. Dans le cas des QDs dopés, il dépend également de la nature de la transition énergétique du dopant. Quelques exemples de spectres de PL sont présentés sur la Figure 71.



**Figure 71** Spectres d'absorption UV-visible et de PL (a) des QDs ZnS dopés Mn<sup>2+</sup> préparés avec différents hydroxydes (longueur d'onde d'excitation = 330 nm), (b) CdS et CdS dopé Cu, (c) CdS et CdS dopé Mn<sup>2+</sup> (Figure adaptée des références 11-13).

La largeur à mi-hauteur (FWHM) des spectres de PL des QDs dépend de la dispersité en diamètres de l'échantillon. La largeur à mi-hauteur pour des QDs monodisperses en taille est d'environ 20 à 30 nm (en général les QDs synthétisés par voie organométallique à haute température). Si la dispersion en taille des nanoparticules augmente, la largeur à mi-hauteur peut atteindre 50 à 70 nm (cas des QDs synthétisés en milieu aqueux).

Dans le cas des QDs ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> (Figure 71a), deux pics d'émission sont observés :

- le premier vers 440 nm est dû aux défauts dans la maille cristalline de ZnS,
  - le second, vers 595 nm, correspond à la transition énergétique  $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$  de Mn<sup>2+</sup> (2.1 eV, Figure 64). La largeur à mi-hauteur montre que ces QDs sont polydisperses en taille.
- Dans le cas des QDs CdS dopé Mn<sup>2+</sup> (Figure 71c), le maximum de la PL est localisé à



540 nm, ceci montre que la transition énergétique de CdS est majoritaire par rapport à la transition énergétique de  $\text{Mn}^{2+}$ . Ceci peut être expliqué par la faible concentration de dopant et la présence des défauts dans la maille cristalline (défauts liés à des atomes de soufre vacants).

Dans le cas des QDs CdS dopé Cu (Figure 71b), un décalage du maximum d'émission vers la droite est observé. Ce décalage peut être expliqué en considérant les niveaux énergétiques  $T_2$  et  $^2E$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .

La différence entre la position du pic excitonique et le maximum de la PL est appelé décalage de Stokes.<sup>14</sup> Lorsqu'une molécule ou un QD absorbe un photon, un état excité se forme. Avant de retourner à l'état fondamental par une recombinaison électron-trou, l'électron subit une relaxation vibrationnelle, c'est-à-dire une transition énergétique non radiative sur le sous-niveau vibrationnel d'énergie plus faible avant le retour sur le niveau fondamental (bande de valence). Ce phénomène explique pourquoi l'énergie de la PL est moins élevée que l'énergie d'absorption.

#### **4.3.4 Structure des QDs cœur/coquille**

Les QDs ne sont pas des matériaux parfaits et la surface des QDs contient des défauts (liaisons réactives ou sites vacants dans la maille cristalline).<sup>15</sup> La présence de tous ces défauts altère les propriétés optiques des QDs (surtout le rendement quantique de fluorescence) car ces défauts sont des piègeurs d'électrons. Ces imperfections structurales sont à l'origine de transitions non radiatives et, par conséquent, d'une diminution du rendement quantique de fluorescence.<sup>15</sup>

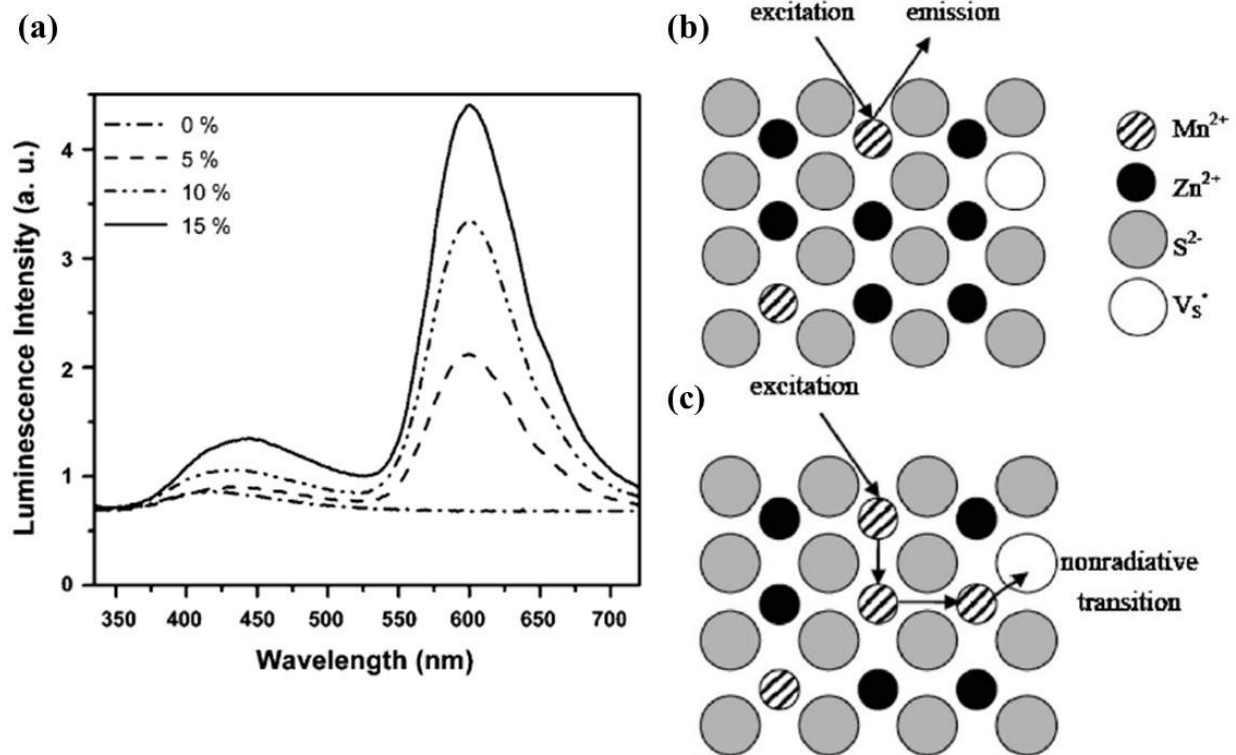


Figure 72 (a) Spectre de PL des QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisés à T.A. avec différentes concentrations de dopant (longueur d'onde d'excitation = 325 nm). Schéma simplifié des QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  (b) Emission de fluorescence via la transition radiative des ions  $\text{Mn}^{2+}$ , (c) phénomène de désactivation (quenching) par les sites vacants en soufre. (Figure adaptée de la référence 15)

Pour mieux comprendre ce que sont les transitions non radiatives, l'exemple de QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  avec la structure cristalline cubique blende de zinc sera étudié. La Figure 72a montre les spectres de PL des QDs ZnS et QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$ . Deux pics d'émission sont présents sur le spectre :

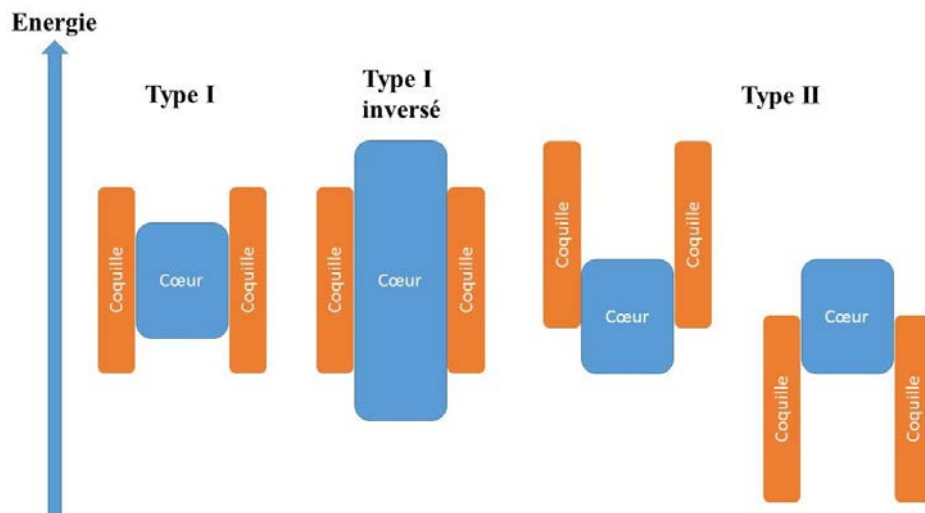
- le premier (entre 390 et 520 nm) correspond à l'émission de la transition radiative électron-trou de ZnS et à l'émission des défauts. Avec l'augmentation de la concentration de dopant  $\text{Mn}^{2+}$ , le pic d'émission de ZnS, y compris les défauts, se décale vers les faibles énergies. Ce décalage peut être expliqué par une faible déformation de la maille cristalline, car le rayon atomique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  est légèrement différent.
- le second pic d'émission vers 600 nm correspond à la transition énergétique de  ${}^4\text{T}_1$  à  ${}^6\text{A}_1$  de  $\text{Mn}^{2+}$  (Figure 72b).

Parfois, dans le cas d'un dopage non parfait, une forte concentration en défauts de surface ou une forte concentration de dopant engendrent un phénomène de désactivation (quenching) de

la fluorescence et une transition non radiative est observée (Figure 72c). Ce phénomène trouve son origine :

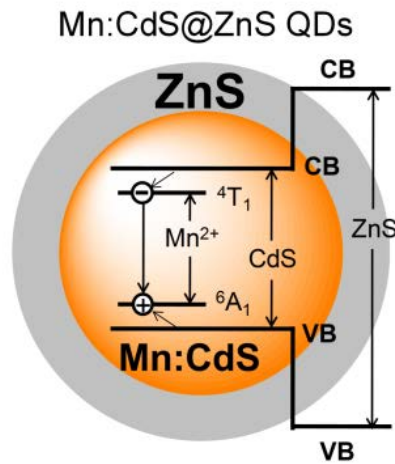
- dans les défauts créés par les sites vacants en soufre ou en zinc.
- l'ion  $Mn^{2+}$  excité peut également transférer l'énergie à un autre ion  $Mn^{2+}$  voisin, puis vers un site vacant.

Afin d'améliorer les propriétés optiques des QDs et corriger les défauts, une coquille d'un autre semi-conducteur peut être introduite sur le cœur. Il existe quatre possibilités de structures électroniques pour les QDs cœur/coquille (Figure 73).



**Figure 73 Alignement des bandes dans les structures cœur/coquille**

**Type I** : autour du cœur, une coquille d'un autre semi-conducteur avec un bandgap plus grand est introduite. La BC de la coquille possède une énergie plus élevée que la BC du cœur et la BV de la coquille a une énergie plus basse que celle du cœur. Par conséquent, on observe un petit décalage vers les faibles énergies par rapport au cœur (par exemple, CdS dopé  $Mn^{2+}$  avec les coquilles ZnS, Figure 74).



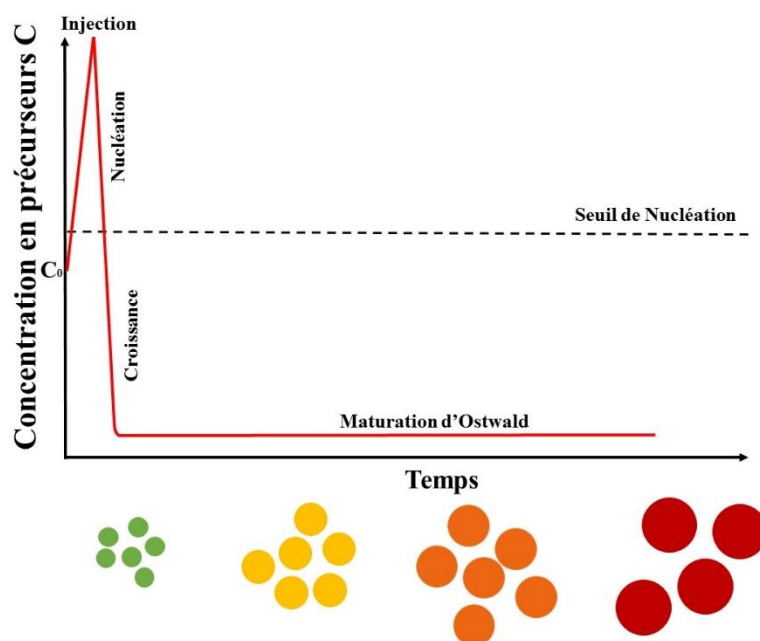
**Figure 74 Bandgap de CdS dopé  $Mn^{2+}$  avec les coquilles ZnS.<sup>10</sup>**

**Type I inversé** : la coquille a un bandgap plus petit que celui du cœur. La BC de la coquille a une énergie plus basse que la BC de cœur et la BV de la coquille a une énergie plus élevée que celle du cœur. La différence importante par rapport au type I est que le maximum d'émission peut être décalé en fonction de l'épaisseur de la coquille (par exemple, CdS/CdSe).<sup>16</sup>

**Type II** : Il existe deux possibilités : (1) les BV et BC du cœur sont plus basses que les bandes de la coquille et (2) les BV et BC du cœur sont plus hautes que les bandes de la coquille (par exemple, CdTe/CdSe). Avec les QDs de type II, il est très facile de déplacer le maximum de l'émission vers l'infrarouge.

#### 4.4 Synthèse des semi-conducteurs du groupe II – VI

Il existe deux grandes méthodes de synthèse des QDs du groupe II–VI (par exemple CdS, ZnS, CdS ou ZnS dopé) : la première est la synthèse par voie organométallique et la seconde est la synthèse hydrothermale. Pendant la synthèse des QDs, différentes étapes (nucléation, croissance) sont observées (Figure 75).



**Figure 75** Etapes de formation et de croissance des QDs.

La concentration initiale du précurseur métallique (par exemple, le sel de zinc ou de cadmium) est  $C_0$ . L'injection rapide du précurseur de soufre augmente la concentration des précurseurs des QDs, la concentration des monomères dépasse la valeur du seuil de nucléation et la formation des nucléis est observée. Par conséquent, une diminution de la concentration des monomères est observée puis quand la concentration des monomères passe en-dessous du seuil de nucléation, cette dernière s'arrête et la phase de la croissance commence. Les nucléis consomment de manière homogène les précurseurs des monomères restants en solution afin de grossir rapidement. Quand la concentration en monomères devient faible et ne permet plus la croissance homogène, la phase de maturation d'Ostwald débute.<sup>17</sup> Pendant la phase de maturation, les petites particules (non stables car ayant une énergie de surface élevée) vont se dissoudre pour générer les ions des précurseurs pour que les particules plus grandes grossissent afin d'avoir un équilibre dans le système. La taille moyenne de particules va augmenter et, par conséquent, le nombre de particules va diminuer.

#### 4.4.1 Synthèse des QDs et QDs dopés par voie organométallique

Durant de nombreuses années, les QDs ont été préparés en milieu organique par pyrolyse de précurseurs organométalliques. La méthode de synthèse par voie organométallique est basée sur l'injection rapide d'un précurseur (S, Se ou Te) au précurseur de zinc ou de cadmium dans un solvant organique coordinant (par exemple, l'oxyde de trioctylphosphine, TOPO, ou l'hexadécylamine, HDA) qui joue également le rôle de ligand ou dans un solvant non coordinant (par exemple, l'1-octadécène, ODE). L'utilisation de solvants coordinants permet

d'avoir un bon contrôle de la croissance des particules, du diamètre des QDs et, par conséquent, la distribution en taille des particules est homogène. Les QDs synthétisés par voie organométallique possèdent un rendement quantique élevé (généralement entre 40 et 60%).

Les solvants coordinants sont toxiques et chers, et ont été remplacés par des solvants non-coordinants. En général, les solvants non-coordinants sont des alcanes ou des alcènes à longue chaîne (par exemple, l'ODE). Ces derniers ne jouent pas le rôle de ligand lors de la synthèse, et le contrôle de la taille des particules se fait de manière naturelle ou par le ligand.

Dans la littérature, il existe de nombreuses méthodes de synthèse des QDs par voie organométallique (par exemple, ZnS et CdS) (Tableau 15)

**Tableau 15 Exemples de synthèse de QDs CdS, ZnS et CdS/ZnS par voie organométallique**

<i>QDs</i>	Conditions de synthèse	Propriétés du matériau obtenu	Référence
<i>ZnS</i>	Précurseurs : ZnCl <sub>2</sub> , S et oleylamine Solvant et ligand : TOPO Conditions : 320 °C, 1 h	Taille des particules = 8.2 nm, $\lambda_{em}$ = 450 nm, PL QY = 1 %	18
<i>CdS</i>	Précurseurs : CdCl <sub>2</sub> , S, oleylamine, Solvant et ligand : TOPO Conditions : 160 °C, 6 h	Taille des particules = 5.1 nm, $\lambda_{em}$ = 584 nm, PL QY = 0.43 %	
<i>CdS</i>	Précurseurs : CdO et S, Solvant : ODE Ligand : acide oléique (OA) Conditions : 250 °C	Taille des particules = 5-6 nm, $\lambda_{em}$ = 470 nm	19
<i>CdS</i>	Précurseurs : CdO et S, Solvant : ODE Ligand : acide oléique Conditions : 250 °C, 2 h	Taille des particules = 2.0 - 5.3 nm, $\lambda_{em}$ = 380 - 460 nm	20
<i>Nanotube de CdS</i>	Précurseurs : Cd(OAc) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O et (NaS <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O), Solvant et ligand : éthylènediamine et DDT (dodécaneethiol) Conditions : 180 °C, 48 h	Nanotube avec un diamètre de 25 nm et une longueur de 25-40 $\mu$ m $\lambda_{em}$ = 696 nm	21
<i>ZnS</i>	Précurseurs : Zn(C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (stéarate de zinc), S, oleylamine, Se Solvant : ODE et tributylphosphine Ligand : acide gras et ODA (octadecylamine) Conditions : 340 et 300 °C, de 10 à 40 min.	Taille des particules stabilisée par l'acide gras est dix fois plus grande que celle des QDs stabilisés par l'octadecylamine. $\lambda_{em}$ = de 360 à 420 nm pour le temps de réaction 10 et 40 min., respectivement.	22
<i>ZnS</i>	Précurseurs : Zn(exan) <sub>2</sub> et OA (octylamine), Solvant et ligand : HDA (hexadecylamine) Précurseurs : Zn(exan) <sub>2</sub> , OA	Taille des particules = 2.1 - 3.0 nm $\lambda_{em}$ = de 322 à 470 nm Structure : hexagonale « Wurtzite » de ZnS	23

	Solvant et ligand : TOP (Trioctylphosphine) et HDA Conditions : 150 - 250 °C, de 1 à 10 h.		
<i>ZnS</i>	Précurseurs : Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (Diéthylzinc) et S Ligand : HDA Solvant : ODE Conditions : 300 °C, 2 h	Taille des particules = 5 nm $\lambda_{em} = 450$ nm Structure : cubique, blende de zinc	24
<i>Cœur CdS avec des coquilles ZnS</i>	Synthèse du cœur CdS Précurseurs : Cd(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , S, et acide hypophosphoreux H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> Ligand : oleylamine et OA Solvant : TOP Conditions : 250 °C, de 15 à 30 min.  Introduction de coquille ZnS : Précurseurs : les cœurs CdS, Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ligand : oleylamine, HDA et OA Solvant : TOP Conditions : 180 °C, 5 min.	Taille des particules = 4.7+/-0.4nm $\lambda_{em} = 450$ nm, FWHM = 18 nm Structure : cubique, blende de zinc  Cœur CdS (4.7+/-0.4nm) avec 2 monocouches de ZnS (3.1 Å par couche), $\lambda_{em} = 460$ nm, FWHM = 24 nm Cœur CdS (4.7+/-0.4nm) avec 3 monocouches de ZnS, $\lambda_{em} = 465$ nm, FWHM = 25 nm Rendement quantique des QDs cœur/coquille est de 20 à 30 % Structure : hexagonale « Wurtzite » de ZnS	25

La littérature décrit également des synthèses de QDs dopés avec Mn<sup>2+</sup> ou Cu (par exemple ZnS, CdS et cœur CdS avec les coquilles ZnS) par voie organométallique (Tableau 16).

**Tableau 16 Exemples de synthèse de QDs CdS, ZnS et CdS/ZnS dopé avec  $Mn^{2+}$  ou Cu par voie organométallique**

<i>QDs</i>	Conditions de synthèse	Propriétés du matériau obtenu	Références
<i>ZnS dopé 2% <math>Mn^{2+}</math></i>	Précurseurs : $Zn(C_2H_5)_2$ , $H_2S$ , manganesecyclohexabutyrate Ligand : acide méthacrylique Solvant : Toluène Conditions : 280 °C, 50 min.	Taille des particules = 4 nm $\lambda_{em} = 595$ nm Structure : cubique, blende de zinc	26
<i>CdS/ZnS dopé <math>Mn^{2+}</math></i>	<i>Synthèse de cœur CdS dopé <math>Mn^{2+}</math> → Introduction de coquille ZnS</i> Précurseurs : $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ , $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ , S, $Mn(OAc)_2$ (acétate de manganèse) Solvant : ODE avec OA Conditions : 280 °C, 40 min.	Taille des QDs cœur/coquille CdS/ZnS = 4.8 nm et CdS/ZnS dopé $Mn^{2+}$ = 6.2 nm Pourcentage de $Mn^{2+}$ de 0.3% $\lambda_{em} = 600$ nm Rendement quantique des QDs cœur/coquille CdS/ZnS de 30 %.	27
<i>CdS/ZnS dopé <math>Mn^{2+}</math></i>	<i>Synthèse de cœur CdS dopé <math>Mn^{2+}</math></i> Précurseurs : CdO (oxyde de cadmium), S, acide stéarique, $Mn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (stéarate de manganèse), Ligand : acide stéarique Solvant : ODE Conditions : 260 °C, 20 min.  <i>Introduction de coquille ZnS</i> Précurseurs : $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ Solvant : ODE Conditions : 260 °C, 15 min.	Taille des particules de 10 à 16 nm $\lambda_{em}$ de 600 à 628 nm Rendement quantique de 25 à 36 %.	28
<i>CdS dopé <math>Mn^{2+}</math></i>	Précurseurs : $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ , $Mn(OAc)_2$ , S Solvant : DMSO et eau. Conditions : 130 °C 12 h.	Taille des particules de 1.9 à 2.5 nm $\lambda_{em} = 605$ nm	29
<i>CdS dopé Cu</i>	Précurseurs : $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ et $Cu(OAc)_2$ Solvant et ligand : n-dodecanethiol. Conditions : 200 °C, de 1 à 23 h.	Rendement quantique de 8 à 16 %. $\lambda_{em} = 540$ nm, 1h $\lambda_{em} = 600$ nm, 6h $\lambda_{em} = 700$ nm, 23h	30
<i>CdS dopé Cu</i>	Précurseurs : $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ , $Cu(OAc)_2$ , S, OA, acide oléique Solvant : ODE Ligand : 1-Dodecanthiol, acide oléique Conditions : 210 °C, de 1 à 10 min.	$\lambda_{em} = 560$ nm (1 min.) $\lambda_{em} = 650$ nm (10 min.) Taille des particules = 3 nm.	31
<i>CdS dopé Cu</i>	Précurseurs : $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ , $Cu(OAc)_2$ et réactif de Lawesson Solvant : éthanol et orthodichlorobenzene Conditions : reflux, 20 h.	Taille des particules = 3 nm $\lambda_{em} = 610$ nm Rendement quantique de 10 %	32



#### 4.4.2 Synthèse des QDs et QDs dopés en milieu aqueux ou synthèse hydrothermale

La première synthèse hydrothermale des QDs dispersibles en milieu aqueux a été réalisée par Weller en 1996.<sup>33</sup> Ce procédé de synthèse permet d'utiliser des précurseurs moins toxiques que ceux utilisés lors de synthèses organométalliques. Au cours de ces dernières années, la synthèse des QDs tels que ZnS, ZnS dopé, CdS et CdS dopé a été développée par de nombreuses équipes.

Dans un premier temps, il faut préparer le mélange des précurseurs métalliques (sels de zinc ou cadmium, et éventuellement dopant, manganèse ou cuivre) et du ligand. Ce ligand est en général un thioacide ou thioalcool. Les ligands les plus utilisés sont l'acide 3-mercaptopropionique (MPA), l'acide thioglycolique (TGA) ou le L-glutathion réduit. A pH basique, des complexes  $\text{Cd}^{2+}$  (ou  $\text{Zn}^{2+}$ )/RSH se forment et constitueront un des précurseurs des QDs.<sup>34</sup>

Puis, le sulfure  $\text{S}^{2-}$  est injecté à température ambiante au complexe  $\text{Cd}^{2+}$  (ou  $\text{Zn}^{2+}$ )/RSH. Les sources de  $\text{S}^{2-}$  généralement utilisées sont le sulfure de sodium nonahydraté ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ou la thio-urée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ). Ensuite le mélange est chauffé à reflux ou dans un autoclave à une température supérieure à 100 °C. La formation des monomères CdS (ou ZnS) est observée, puis la croissance des particules commence par maturation d'Ostwald.

Les propriétés photophysiques des QDs obtenus par synthèse hydrothermale dépendent fortement des conditions de synthèse (température, temps de synthèse, pH, concentrations des précurseurs de cadmium ou zinc, rapport molaire de  $\text{Cd}(\text{Zn})/\text{S}^{2-}$ /ligand). La fonction thiol du ligand est liée à la surface du QD par une liaison forte. Une seconde liaison électrostatique entre l'atome d'oxygène du groupement  $\text{COO}^-$  du ligand et un atome de cadmium (ou de zinc) à la surface du QDs peut se former. La charge négative du groupement  $\text{COO}^-$  en périphérie des QDs permet la dispersion des particules en milieu aqueux, limite leur agrégation et diminue les défauts de surface, ce qui améliore le rendement quantique.

Il existe différents modes de synthèse des QDs (ZnS, CdS, CdS et ZnS dopé avec  $\text{Mn}^{2+}$  et Cu) par voie hydrothermale (Tableau 17).

**Tableau 17 Exemples de synthèse des QDs CdS et ZnS par voie hydrothermale**

<i>QDs</i>	Conditions de synthèse	Propriétés des matériaux obtenus	Références
<i>CdS</i>	Précurseurs : $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (thio-urée) Ligand : MPA, (acide 3-marcaptopropionique) Solvant : eau Rapport molaire de $\text{Cd}^{2+}$ /thio-urée /MPA est 1/1.7/2.3, pH 10 Conditions : 100 °C, de 45 min. à 3 h.	$\lambda_{\text{em}} = 510 \text{ nm}$ (45 min.), 650 nm (3h.) Taille des particules = 2.5 +/- 0.4 nm (45min.), 3.9 +/- 0.4 nm (3h) Rendement quantique = 10.9 % (45 min.), 20 % (3h).	35
<i>CdS</i>	Précurseurs : $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (thio-urée) Ligand : TGA (acide thioglycolique) Solvant : eau Rapport molaire de $\text{Cd}^{2+}$ / thio-urée /TGA est 1/2/3, pH 10,5 Conditions : reflux, de 1 à 7 h	$\lambda_{\text{em}} = 511 \text{ nm}$ (1h) et 598 nm (3h.) Taille des particules = 1.5 +/- 0.9 nm (1h.) et 4.1 +/- 0.9 nm (7h) Rendement quantique = 12.5 % (1h.) et 25.3 % (7h). Band gap des particules = 3.93 eV (1h.) à 2.92eV (7h)	36
<i>CdS</i>	Précurseurs : $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (thioacétamide) Ligand : acide serine et alanine ou histidine Solvant : eau Rapport molaire de $\text{Cd}^{2+}$ / acide aminé est 1/2 Conditions : 30 °C, 12 h.	Les particules possèdent une faible toxicité, et montrent une bonne activité en photocatalyse.	37
<i>ZnS</i>	Précurseurs : $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (sulfure de sodium nonahydraté) Ligand : MAA (acide mercaptoacétique), Solvant : eau Rapport molaire de $\text{Zn}^{2+}$ / $\text{S}^{2-}$ /TGA est 1/1.3/3, pH 10,5 Conditions : 150 °C, de 1 à 12 h	$\lambda_{\text{em}} = 370 \text{ nm}$ (1h) et 360 nm (3h.) Taille des particules = 4.5 (1h.) et 17.5 nm (10h) Band gap des particules = 3.6 eV (1h.) à 3.46eV (10h) Rendement quantique = 12%	38
<i>ZnS</i>	Précurseurs : $\text{ZnCl}_2$ , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (sulfure de sodium nanohydraté) Ligand : ME (2-mercaptoéthanol), Solvant : eau Rapport molaire de $\text{Zn}^{2+}$ / $\text{S}^{2-}$ /TGA est 1/1/1 Conditions : 25 °C, 1 h.	$\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$ Taille des particules = 1.7 +/- 0.2 nm Band gap des particules = 3.68 eV (Rapport molaire de $\text{Zn}^{2+}$ / $\text{S}^{2-}$ est 1/0) et 4.59 eV (Rapport molaire de $\text{Zn}^{2+}$ / $\text{S}^{2-}$ est 1/80)	39

La synthèse de QDs dopés par voie hydrothermale est très proche de la synthèse des QDs non dopés. Pour réaliser le dopage de QDs tels que ZnS ou CdS avec  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^+$ , il suffit d'ajouter le sel précurseur du dopant au mélange  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  avec le ligand.

La littérature décrit de nombreuses méthodes de synthèse pour les QDs CdS ou ZnS dopés. En général, le dopage des QDs est réalisé avec les ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ .<sup>40-45</sup> La nature du dopant va influencer les propriétés finales des matériaux. Par exemple, les QDs CdS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^+$  possèdent les propriétés photophysiques différentes. Dans le cas de  $\text{Mn}^{2+}$ , l'émission de fluorescence est localisée vers 595 nm, ce qui correspond à la transition énergétique  $^4\text{T}_1$  à  $^6\text{A}_1$  de  $\text{Mn}^{2+}$  (Figure 63). Dans le cas de CdS dopé  $\text{Cu}^+$ , l'émission de fluorescence est localisée entre 500 et 700 nm et dépend des niveaux énergétiques des ions cuivre, du degré oxydation +1 ou +2, et du diamètre des QDs. La concentration de dopant est également importante.

Dans la littérature il existe différents protocoles de synthèse des QDs dopés (CdS et ZnS dopé avec  $\text{Mn}^{2+}$  et Cu) par voie hydrothermale (Tableau 17).

**Tableau 18 Exemples de synthèse des QDs CdS ou ZnS dopés avec Mn<sup>2+</sup> ou Cu par voie hydrothermale**

QDs	Conditions de synthèse	Propriétés des matériaux obtenus	Références
<i>CdS dopé Mn<sup>2+</sup></i>	Précurseurs : CdNO <sub>3</sub> , Mn(OAc) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O (sulfure de sodium nonahydraté) Ligand : MPA (2-mercaptoethanol), GSH (glutathion réduite) Solvant : eau Conditions : 70 °C, 3 h.	$\lambda_{em} = 575$ nm Taille des particules = 5 +/- 1 nm	46
<i>CdS dopé Cu</i>	Précurseurs : CdCl <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O (sulfure de sodium nonahydraté) Ligand : L-cystine Solvant : eau, pH 8 Conditions : 100 °C, 45 min.	$\lambda_{em} = 722$ nm Taille des particules = 4 nm Rendement quantique de 10.5 %	47
<i>ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> (4%)</i>	<i>Synthèse du cœur CdS dopé Mn<sup>2+</sup></i> Précurseurs : ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, Mn(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O (sulfure de sodium nonahydraté) Ligand : MPA Solvant : eau, pH 11 Conditions : reflux, 12 h.	$\lambda_{em} = 595$ nm Taille des particules = 2.5 ± 0.5 nm. Structure : cubique, blende de zinc. Rendement quantique de fluorescence = 16.7 %	48
<i>ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> (4%) avec coquilles ZnS</i>	<i>Introduction de la coquille ZnS</i> Précurseurs : QDs 4%Mn:ZnS, ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O Solvant : eau, pH 11 Conditions : reflux, 5 h.	$\lambda_{em} = 595$ nm Taille des particules = 4.2 ± 0.5 nm Structure : cubique, blende de zinc. Rendement quantique = 18.4 %	
<i>ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> (4%)</i>	<i>Synthèse du cœur CdS dopé Mn<sup>2+</sup></i> Précurseurs : ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, Mn(OAc) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O Ligand : MPA Solvant : eau, pH 10.3 Conditions : reflux, 20 h.	$\lambda_{em} = 595$ nm Structure : cubique, blende de zinc. Taille des particules = 2.7 ± 0.4 nm Rendement quantique = 2.7 %	
<i>ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> (4%) avec coquilles ZnS</i>	<i>Introduction de la coquille ZnS</i> Précurseurs : QDs 4%Mn:ZnS, ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, MPA Solvant : eau, pH 10.3 Conditions : reflux, 7 h.	$\lambda_{em} = 595$ nm Taille des particules = 4.4 ± 0.7 nm Structure : cubique, blende de zinc Rendement quantique = 22 % Band gap = 3.94 eV	49

#### 4.4.3 Synthèse des QDs en microréacteur

Au cours des dix dernières années, d'énormes progrès ont été réalisés dans la conception de systèmes réactionnels de tailles millimétrique ou micrométrique. Ces réacteurs ont des dimensions plus petites que les systèmes classiques utilisés en génie des procédés.

Le principal avantage des microtechnologies (ou microréacteurs) est le rapport surface/volume très important qui permet d'accélérer les phénomènes de transfert de masse et de chaleur.<sup>50, 51</sup> Ce type de réacteurs permet également la synthèse en continu de molécules ou de matériaux. Les microréacteurs continus sont généralement plus productifs et permettent d'améliorer l'homogénéité des solutions réactionnelles, ce qui conduit à un produit plus uniforme.<sup>52</sup> Par exemple, dans un microréacteur avec un écoulement biphasique, on observe une taille de bulles ou de gouttelettes uniforme, constante et reproductible, par rapport à un réacteur batch avec des dimensions classiques.<sup>53</sup> La composition chimique du mélange peut être modifiée en continu car différents réactifs peuvent être ajoutés le long du canal de réaction, ce qui permet la connexion de réactions individuelles en plusieurs étapes de réaction.<sup>54</sup> Un avantage supplémentaire de la synthèse en continu est la possibilité de diminuer le temps de réaction ou de réaliser des réactions en parallèle.<sup>55</sup> Les microréacteurs continus, sur la base d'un microcanal, peuvent être généralement classés en deux groupes :

- les tubes capillaires construits par assemblage mécanique (cas le plus simple),
- les « micropuces ou microchip » avec des réseaux sophistiqués de microcanaux, fabriqués en utilisant, par exemple, la lithographie développée pour l'industrie microélectronique.

Ces deux types des microréacteurs ont déjà été utilisés pour la synthèse de nanomatériaux comme les quantum dots.

##### 4.4.3.1 Synthèse solvothermale

Les premières synthèses de QDs en microréacteurs ont été réalisées par voie organométallique dans des solvants organiques. Ces synthèses ont été réalisées dans un microréacteur continu avec un microcanal capillaire. Différents matériaux comme le quartz, l'acier inoxydable et des polymères (PVC, PTFE et PEEK) peuvent être utilisés pour fabriquer les tubes des microréacteurs pour la synthèse de nanoparticules.<sup>56-58</sup> Le faible diamètre des capillaires facilite le contrôle de la taille et de la composition des nanoparticules mais également la température de la synthèse. Par exemple, Nakamura *et al.* ont montré que 0,4 s et 4 s sont respectivement nécessaires pour chauffer un liquide de 20 à 300 °C dans un canal en quartz de 200 et 500 µm

de diamètre.<sup>56</sup> Par conséquent, la température de la réaction peut être contrôlée avec une grande précision. De plus, plusieurs tubes peuvent être connectés en série permettant la synthèse multiétapes de particules cœur/coquilles.

En 2002, Nakamura *et al.* ont décrit un exemple de synthèse en continu et par voie organométallique de QDs CdSe en microréacteur comportant un micro-canal en quartz (Figure 76a).<sup>56</sup>

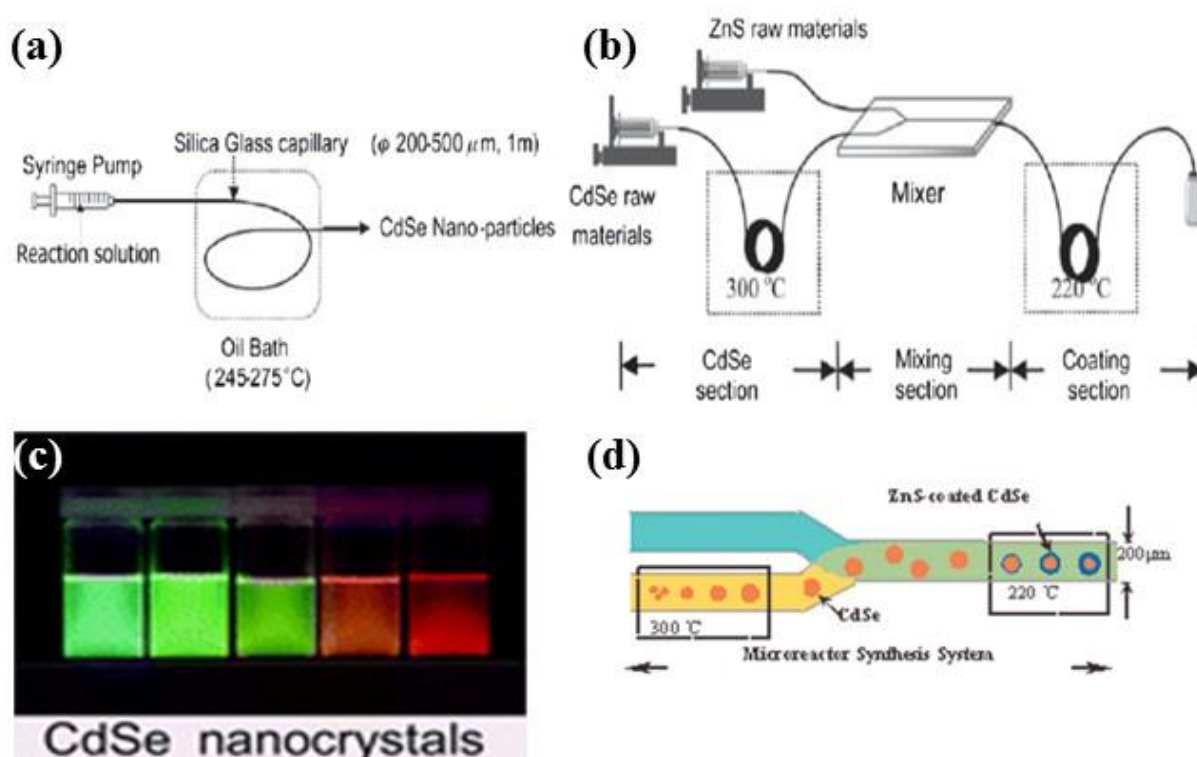


Figure 76 Schéma simplifié du réacteur à tube pour la synthèse de nanoparticules: (a) microcapillaire en quartz pour la synthèse des nanoparticules de CdSe, (b) réacteur continu multi-étape pour la synthèse des nanoparticules CdSe/ZnS, (c) photos des QDs CdSe obtenus en microréacteur, (d) schéma représentatif de la synthèse de QDs cœur/coquille CdSe/ ZnS en microréacteur (Figure adaptée des références 56 et 59)

Les QDs ont été synthétisés à des températures variant entre 230 et 300 °C et avec un temps de séjour compris entre 7 et 150 s. Après 7 s à 250 °C, l'émission de fluorescence est verte alors qu'après 150 s à 300 °C, l'émission est localisée dans le rouge (Figure 76c). La taille des particules varie de 2 à 4.5 nm en fonction de la température et du temps de séjour.

L'influence d'un écoulement segmenté (gaz-liquide) a également été évaluée (le gaz est l'azote, le capillaire en quartz a un diamètre de 500 μm, la température de synthèse est de 270 °C et le temps de séjour dans le capillaire est de 1 min.). Les auteurs ont observé que le signal

d'absorption des QDs est mieux défini que lors des synthèses avec le flux monophasique, ce qui indique que la dispersion en taille des particules est réduite.

En 2004, Wang *et al.* ont décrit une synthèse des QDs cœur/coquille CdSe/ZnS en utilisant un microréacteur continu avec un microcanal en quartz (Figure 76c).<sup>59</sup> Par simple variation du débit (50, 20 et 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ ), l'émission de fluorescence des QDs peut être déplacée à 580, 620 et 645 nm, respectivement.

D'autres exemples plus récents sont rapportés dans la littérature. En 2011, Yang *et al.* ont décrit une synthèse de QDs CdSe. Le schéma simplifié du microréacteur utilisé est présenté sur la Figure 77a.<sup>60</sup> Le microréacteur est constitué d'un capillaire en PTFE avec un diamètre de 364, 468, 731 ou 844  $\mu\text{m}$ , et d'une petite chambre de mélange avec agitation magnétique de volumes respectivement égaux à 36, 68, 250 et 734  $\mu\text{L}$ . Le temps de séjour des particules en microréacteur varie de 20 à 40 s à une température de 280 °C. L'influence du temps de séjour et du diamètre du canal ont été évalués (Figures 77b et c). Tous les spectres d'absorption des QDs sont bien définis et la fluorescence est contrôlable par le temps de séjour (Figure 77c). Les expériences réalisées dans le microréacteur sont très reproductibles et permettent la synthèse de 0,8 g de QDs CdSe en 1 h. Le rendement quantique des particules est 34.6 %.

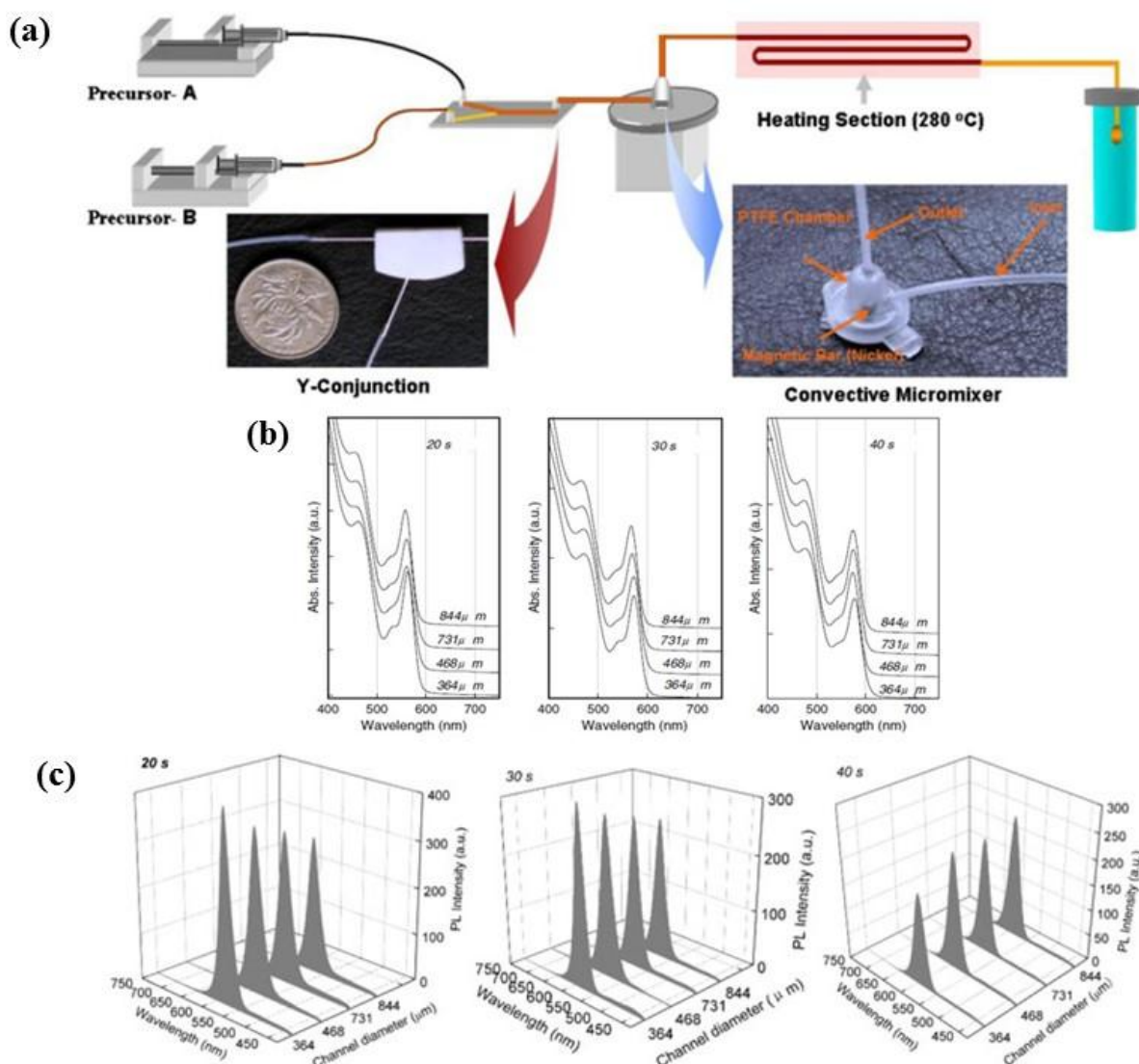


Figure 77 (a) Schéma simplifié du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs CdSe, (b) spectres d'absorption des QDs CdSe synthétisés avec des temps de séjour de 20, 30 et 40 s en fonction du volume de la chambre de mélange et du diamètre des canaux utilisés (c) spectres d'émission de fluorescence des QDs CdSe synthétisés à 280 °C pendant 20, 30 et 40 s dans des canaux de différents diamètres (Figure adaptée de la référence 60).

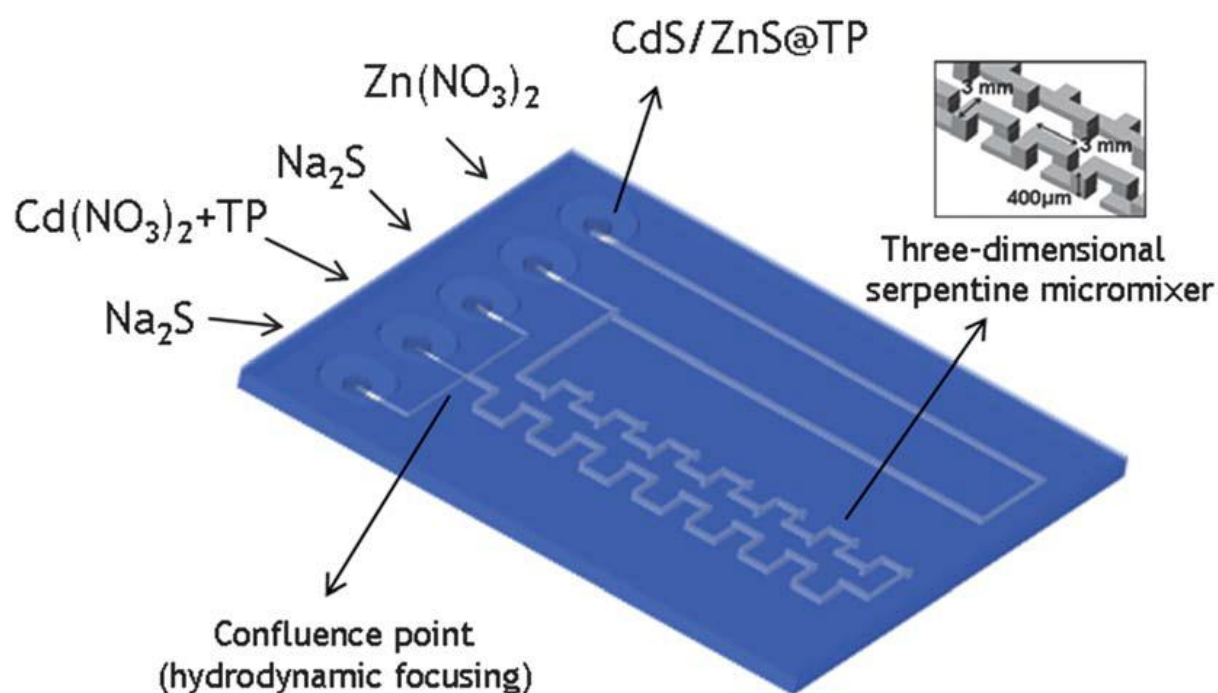
Pour finir, il faut noter que les inconvénients de ces méthodes de synthèse en microréacteur restent les mêmes que ceux de la synthèse organométallique (utilisation de solvants et de précurseurs métalliques toxiques et de coût élevé). En fin de synthèse, les QDs sont stabilisés par des ligands hydrophobes et ne peuvent pas être dispersés en milieu aqueux.

#### 4.4.3.1 Synthèse hydrothermale

Cette méthode combine les avantages des microréacteurs pour la synthèse de nanomatériaux avec ceux de la synthèse en milieux aqueux. La toxicité plus faible des précurseurs, la technologie relativement abordable et le contrôle aisé de la température et du débit expliquent les perspectives de développement de cette méthode de synthèse. La littérature ne décrit

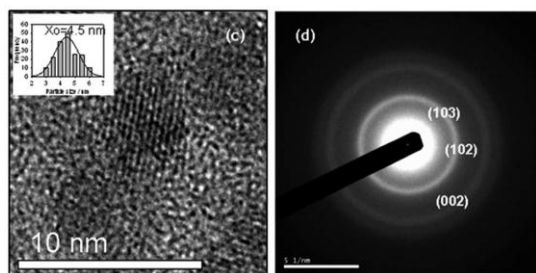
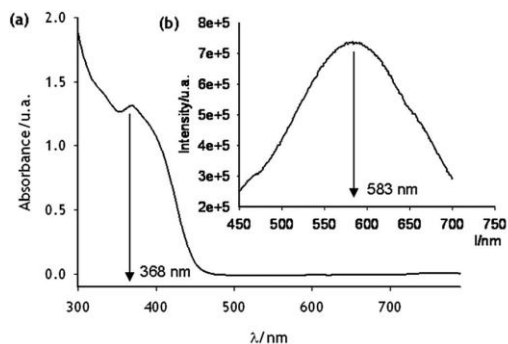


pourtant que très peu d'exemples de synthèse des QDs en microréacteur et en milieux aqueux. En 2011, Pedro *et al.* ont développé un microréacteur en céramique pour la synthèse de QDs à cœur CdS ainsi que de QDs cœur/coquille CdS/ZnS (Figure 78).<sup>61</sup>

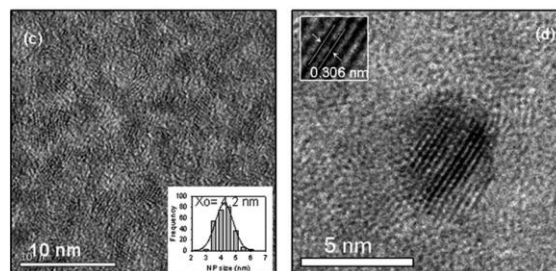
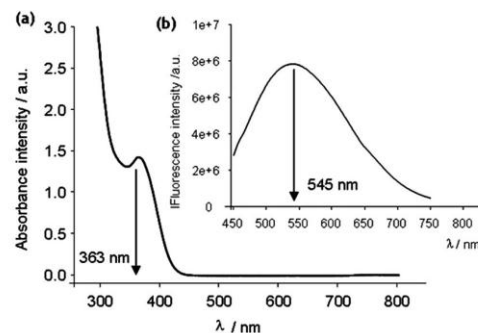


**Figure 78** Microréacteur en céramique avec un canal tridimensionnel en forme de serpent pour la formation des cœurs CdS et un canal droit pour former les coquilles de ZnS autour des cœurs CdS.<sup>61</sup>

Le design et la fabrication du microréacteur ont respectivement été réalisés avec le logiciel CAD et avec un appareil Protolaser 200. Le réacteur a ensuite été chauffé dans un four pour solidification. La solution du précurseur nitrate de cadmium avec le ligand tiopronine (pH ajusté à 10) et la solution de sulfure de sodium ont été introduites dans le microréacteur à l'aide de pousse-seringues avec un débit de 0.5 μL/s pour chaque solution.



**Figure 79** Spectres (a) d'absorption UV-vis et (b) d'émission de fluorescence (c) image MET à haute résolution (d) diffraction des électrons des QDs CdS



**Figure 80** Spectres (a) d'absorption UV-vis et (b) d'émission de fluorescence (c) image MET à haute résolution (d) image MET à haute résolution avec la diffraction des électrons

La Figure 79a montre le spectre d'absorption des QDs cœur CdS obtenus en microréacteur. Le pic d'absorption est bien défini et se trouve à 368 nm. L'émission de fluorescence maximale est à 583 nm, ce qui correspond à la longueur d'onde d'émission des QDs CdS (Figure 79b). Le rendement quantique de fluorescence est faible, 5%. La taille moyenne des particules est de 4,5 nm (Figure 79c). L'analyse DRX montre une structure cristalline blende de zinc. Pour améliorer les propriétés photophysiques, l'introduction de coquilles ZnS a été réalisée. Le pic absorption est alors localisé à 363 nm (Figure 80a). Le maximum d'émission de fluorescence est à 545 nm (Figure 80b). La taille moyenne des particules est de 4.2 nm (Figure 80c et d). Le rendement quantique de fluorescence des QDs CdS/ZnS est plus élevé (27 %).

Singh *et al.* ont également décrit la synthèse de QDs ZnS et ZnS dopé  $Mn^{2+}$ . La synthèse a été réalisée dans une puce en polydiméthylsiloxane (PDMS) (Figure 81).<sup>10</sup>

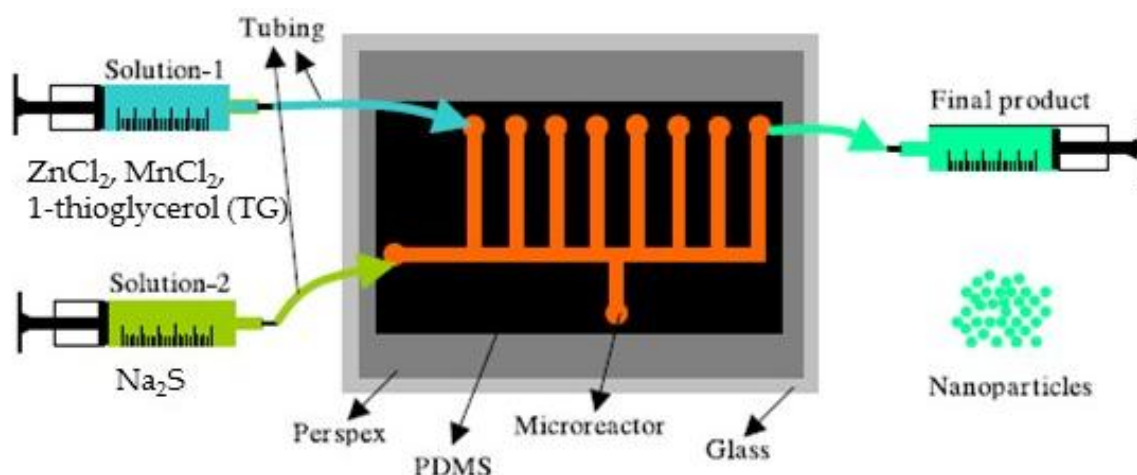


Figure 81 Schéma du microréacteur en PDMS utilisé pour la synthèse des QDs ZnS et ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$ .<sup>62</sup>

Le canal dans la puce de PDMS a été réalisé par photolithographie. La largeur et la hauteur du canal sont de 100  $\mu\text{m}$ .

L'influence de la température de synthèse, du débit des précurseurs et du rapport molaire Zn/S ont été évalués. Les QDs avec les meilleures propriétés optiques ont été obtenus en utilisant un débit pour la solution de sulfure deux fois plus faible que celui de la solution de chlorure de zinc et de manganèse. Le temps de séjour des particules dans le microréacteur est de 10 min. Deux températures, 25 et 80 °C, ont été choisies pour la synthèse. Les QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$ , synthétisés à 25 et 80 °C sont de tailles très proches (3  $\pm$  0,2 nm) et possèdent la structure cristalline blende de zinc.

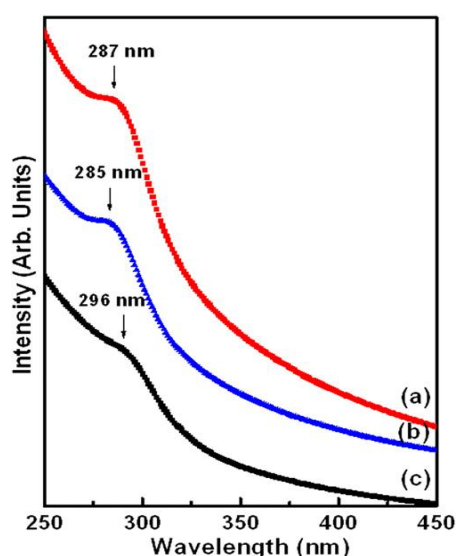


Figure 82 Spectres absorption des QDs (a) ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  et (b) ZnS synthétisé à 25 °C (c) ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisé à 80 °C.

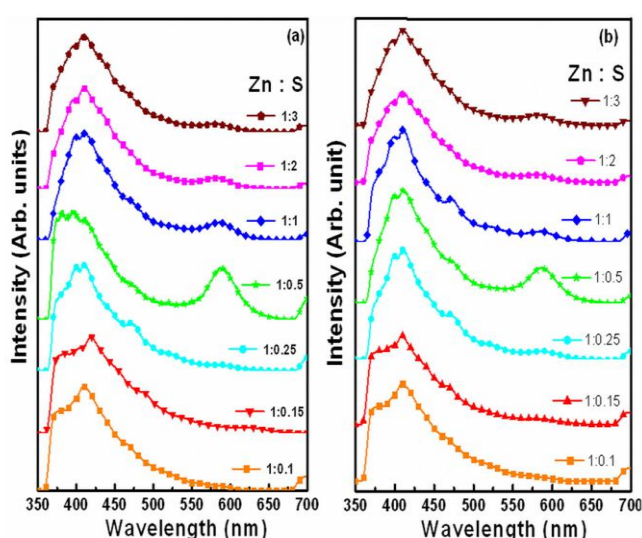


Figure 83 Spectres d'émission de fluorescence des QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisés (a) à 25 °C et (b) à 80 °C, en microréacteur en fonction du rapport de Zn sur S.

Les spectres d'absorption des QDs ZnS dopés et non dopés sont présentés sur la Figure 82 et sont très similaires (Figure 82a et b) car les particules sont de même taille. Les QDs ZnS dopé  $Mn^{2+}$  sont de taille légèrement plus élevée. L'émission du dopant  $Mn^{2+}$  a été observée majoritairement en utilisant le rapport molaire de Zn/S de 1/0.5 (Figure 83a et b). L'émission de ZnS centrée à 425 nm est présente dans tous les QDs. Les rendements quantiques des QDs ZnS dopé  $Mn^{2+}$  synthétisés à 25 et à 80 °C sont très faibles.

#### 4.5 Applications des QDs dopés Mn ou Cu

En raison de leurs propriétés optiques, les QDs trouvent des applications dans des domaines très variés.<sup>63</sup> Les plus souvent, les QDs sont utilisés dans l'éclairage éco-énergétique (lampe à diode électroluminescente, LED), les cellules photovoltaïques, la biologie et l'imagerie cellulaire.<sup>64-67</sup>

Michalet *et al.* décrivent les applications des QDs en biologie et en bio-imagerie (Figure 83).<sup>68</sup> En raison de leur faible toxicité, de leur bon rendement quantique, de leur stabilité dans les milieux biologiques, les QDs peuvent être utilisés pour le marquage des cellules, par exemple pour détecter des cellules cancéreuses. Les QDs peuvent également être utilisés comme biocapteurs ou, comme décrit plus récemment, pour la biopsie optique.<sup>69</sup>

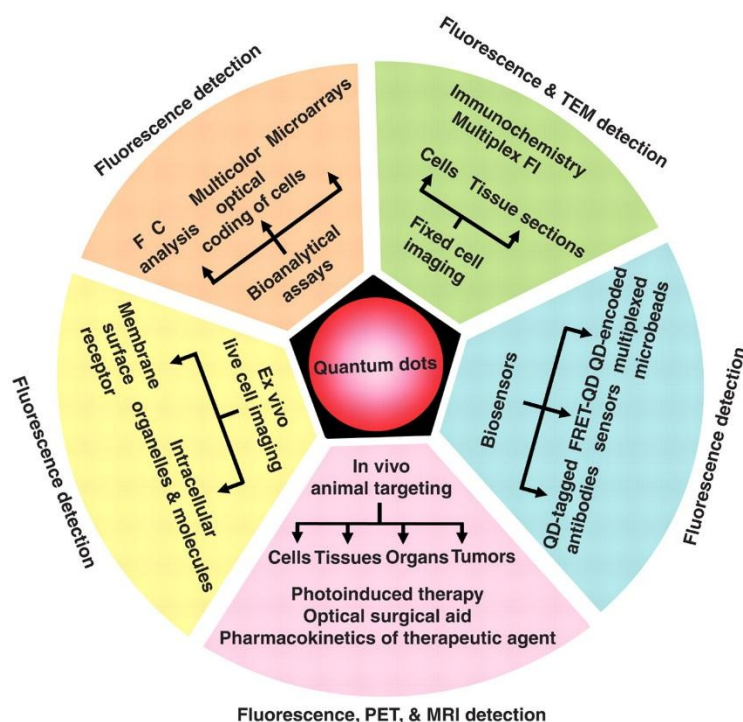
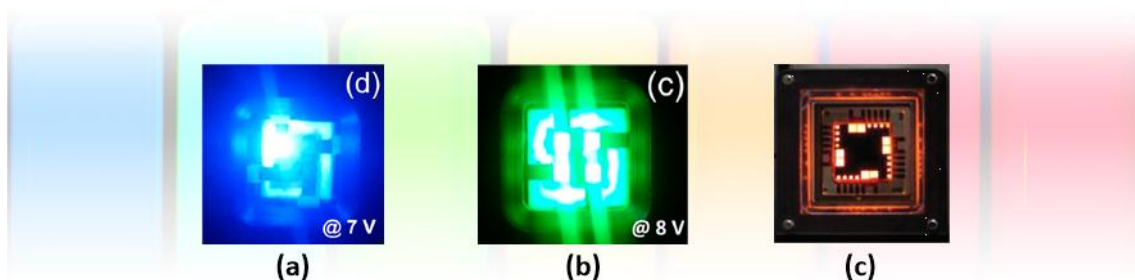


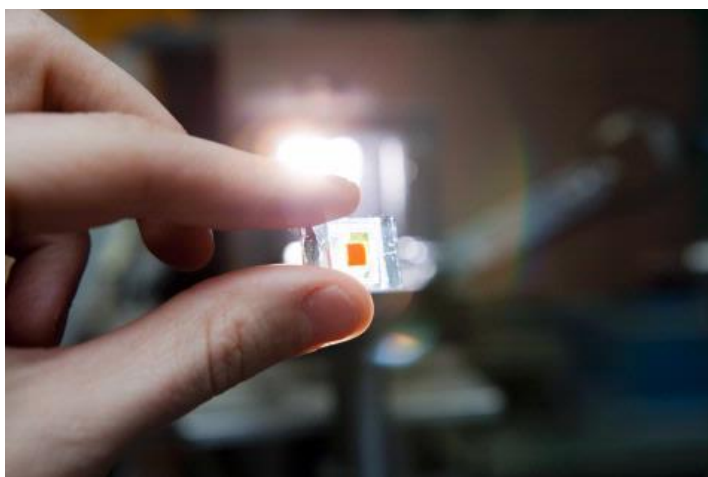
Figure 84. Exemples d'applications des QDs en biologie.

La variation de la longueur d'onde d'émission des QDs en fonction de la taille a été utilisée pour fabriquer des ampoules LED présentant de nombreux avantages (bonne qualité, stabilité et pureté de la lumière) par rapport aux LED conventionnelles et aux LED organiques (OLEDs). Les QDs émettant dans le bleu, le vert et le rouge ont une efficacité supérieure aux OLEDs (rendement quantique externe ( $\eta_{EQE}$ ) de 7,1, 12,6 et 18–20%, respectivement) (Figure 84).<sup>70-72</sup>



**Figure 85** (a) Emission de lumière bleue, (b) verte et (c) rouge par des LEDs à base de QDs (Figure adaptée des références 70-72).

Les QDs ont également trouvé des applications dans le domaine du photovoltaïque.<sup>73</sup> Le bandgap des QDs pouvant varier de 2 à 5 eV, ces nanocristaux peuvent absorber l'intégralité du spectre solaire, ce qui permet d'améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques. De plus, la génération d'excitons multiples par chaque photon absorbé peut être observée.<sup>74</sup> Kamat *et al.* ont démontré une efficacité de photoconversion plus importante pour les cellules photovoltaïques à base de QDs comparée aux cellules photovoltaïques classiques (Figure 85).<sup>75</sup>



**Figure 86** Exemple de cellule photovoltaïque à base des QDs développée par Kamat *et al.*<sup>75</sup>

Duché *et al.* ont montré que l'efficacité théorique des cellules photovoltaïques à base de QDs est de 44% d'absorption du spectre solaire, par rapport aux 33,5% d'efficacité des cellules photovoltaïques à base de composés organiques.<sup>76</sup>

## 4.6 Conclusion

Pour conclure, dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes familles des QDs, leurs structures cristalline et électronique et les applications dans des domaines comme l'éclairage éco-énergétique (lampe à diode électroluminescente, LED), les cellules photovoltaïques, la biologie et l'imagerie cellulaire. Ces applications ont pu être développées grâce aux propriétés uniques des QDs telles que leur stabilité chimique, leur longueur d'onde d'émission de fluorescence qui dépend de la taille de particules, et leur pic d'émission fin et symétrique.

La littérature décrit deux grandes voies de synthèse de QDs, la synthèse organométallique et la synthèse hydrothermale.

La synthèse organométallique est la plus toxique et la plus coûteuse et nécessite des technologies spéciales (boîte à gants) ainsi que de hautes températures de synthèse. Les QDs synthétisés par voie organométallique sont stabilisés par des ligands hydrophobes, ce qui limite leur domaine d'applications. L'utilisation de ces QDs dans des applications biologiques nécessite une étape supplémentaire d'échange de ligand. Ce type de synthèse présente cependant quelques avantages comme le fort rendement quantique des QDs ( $> 40\%$ ) et l'obtention de nanoparticules monodisperses.

Une alternative « verte » est la synthèse hydrothermale qui est moins toxique, moins coûteuse et les QDs sont dispersibles en milieu aqueux. Les précurseurs sont le plus souvent des sels métalliques et le solvant est l'eau. La température de synthèse varie de 20 à 170 °C. Ce procédé présente cependant quelques inconvénients : les temps de synthèse sont plus longs et les particules obtenues sont polydisperses.

## 4.7 Références bibliographiques

1. Ashoori RC. Electrons in artificial atoms. *Nature*. 1996;379(6564):413.
2. Alivisatos AP. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*. 1996;271(5251):933.
3. Brus LE. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*. 1984;80(9):4403–4409.
4. Fedorov VA, Ganshin VA, Korkishko YN. Determination of the Point of the Zincblende to Wurtzite Structural Phase Transition in Cadmium Selenide Crystals. *Physica Status Solidi (a)*. 1991;126(1):K5–K7.
5. Vossmeier T, Katsikas L, Giersig M, Popovic IG, Diesner K, Chemseddine A, et al. CdS

- nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift. *The Journal of Physical Chemistry*. 1994;98(31):7665–7673.
6. Erwin SC, Zu L, Haftel MI, Efros AL, Kennedy TA, Norris DJ. Doping semiconductor nanocrystals. *Nature*. 2005;436(7047):91–94.
  7. Bol AA, Meijerink A. Long-lived  $\text{Mn}^{2+}$  emission in nanocrystalline  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$ . *Physical Review B*. 1998;58(24):R15997.
  8. Beaulac R, Archer PI, Ochsenein ST, Gamelin DR.  $\text{Mn}^{2+}$ -Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics. *Advanced Functional Materials*. 2008;18(24):3873–3891.
  9. Quan Z, Yang D, Li C, Kong D, Yang P, Cheng Z, et al. Multicolor tuning of manganese-doped ZnS colloidal nanocrystals. *Langmuir*. 2009;25(17):10259–10262.
  10. Singh A, Limaye M, Singh S, Lalla NP, Malek CK, Kulkarni S. A facile and fast approach for the synthesis of doped nanoparticles using a microfluidic device. *Nanotechnology*. 2008;19(24):245613.
  11. Wu P, Pan J-B, Li X-L, Hou X, Xu J-J, Chen H-Y. Long-Lived Charge Carriers in Mn-Doped CdS Quantum Dots for Photoelectrochemical Cytosensing. *Chemistry—A European Journal*. 2015;21(13):5129–5135.
  12. Zhang F, He X-W, Li W-Y, Zhang Y-K. One-pot aqueous synthesis of composition-tunable near-infrared emitting Cu-doped CdS quantum dots as fluorescence imaging probes in living cells. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(41):22250–22257.
  13. Labiadh H, Chaabane TB, Piatkowski D, Mackowski S, Lalevée J, Ghanbaja J, et al. Aqueous route to color-tunable Mn-doped ZnS quantum dots. *Materials Chemistry and Physics*. 2013;140(2):674–682.
  14. Zhao Q, Graf PA, Jones WB, Franceschetti A, Li J, Wang L-W, et al. Shape dependence of band-edge exciton fine structure in CdSe nanocrystals. *Nano Letters*. 2007;7(11):3274–3280.
  15. Peng WQ, Qu SC, Cong GW, Wang ZG. Concentration effect of  $\text{Mn}^{2+}$  on the photoluminescence of ZnS: Mn nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*. 2005;279(3):454–460.
  16. Battaglia D, Li JJ, Wang Y, Peng X. Colloidal Two-Dimensional Systems: CdSe Quantum Shells and Wells. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003;42(41):5035–5039.
  17. Voorhees PW. The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*. 1985;38(1):231–252.
  18. Joo J, Na HB, Yu T, Yu JH, Kim YW, Wu F, et al. Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2003;125(36):11100–11105.
  19. Li Y, Liu ECY, Pickett N, Skabara PJ, Cummins SS, Ryley S, et al. Synthesis and



- characterization of CdS quantum dots in polystyrene microbeads. *Journal of Materials Chemistry*. 2005;15(12):1238–1243.
20. Yu WW, Peng X. Formation of high-quality CdS and other II–VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002;41(13):2368–2371.
  21. Xu D, Liu Z, Liang J, Qian Y. Solvothermal synthesis of CdS nanowires in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(30):14344–14349.
  22. Li LS, Pradhan N, Wang Y, Peng X. High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors. *Nano Letters*. 2004;4(11):2261–2264.
  23. Li Y, Li X, Yang C, Li Y. Ligand-controlling synthesis and ordered assembly of ZnS nanorods and nanodots. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(41):16002–16011.
  24. Yu JH, Joo J, Park HM, Baik S-I, Kim YW, Kim SC, et al. Synthesis of quantum-sized cubic ZnS nanorods by the oriented attachment mechanism. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(15):5662–5670.
  25. Steckel JS, Zimmer JP, Coe-Sullivan S, Stott NE, Bulović V, Bawendi MG. Blue luminescence from (CdS) ZnS core–shell nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004;43(16):2154–2158.
  26. Bol AA, Meijerink A. Long-lived Mn <sup>2+</sup> emission in nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>. *Physical Review B*. 1998;58(24):R15997.
  27. Yang Y, Chen O, Angerhofer A, Cao YC. Radial-Position-Controlled Doping of CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Surface Effects and Position-Dependent Properties. *Chemistry—A European Journal*. 2009;15(13):3186–3197.
  28. Xu R, Liao C, Zhang H, Huang B, Fan K, Gao X, et al. « Flash » synthesis of « giant » Mn-doped CdS/ZnS nanocrystals for high photostability. *RSC Advances*. 2015;5(108):88921–88927.
  29. Nag A, Sapra S, Nagamani C, Sharma A, Pradhan N, Bhat SV, et al. A study of Mn<sup>2+</sup> doping in CdS nanocrystals. *Chemistry of materials*. 2007;19(13):3252–3259.
  30. Tang A, Yi L, Han W, Teng F, Wang Y, Hou Y, et al. Synthesis, optical properties, and superlattice structure of Cu(I)-doped CdS nanocrystals. *Applied Physics Letters*. 2010;97(3):033112.
  31. Zhang Z, Luan S, Huang K, Zhang Y, Shi Z, Xie R, et al. Single-phase dual emissive Cu: CdS–ZnSe core–shell nanocrystals with « zero self-absorption » and their application in white light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3(15):3614–3622.
  32. Mishra MK, Kundu S, De G. Stable fluorescent CdS: Cu QDs and their hybridization with carbon polymer dots for white light emission. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(8):1665–1674.



33. Rogach AL, Katsikas L, Kornowski A, Su D, Eychmüller A, Weller H. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1996;100(11):1772–1778.
34. Zou L, Gu Z, Zhang N, Zhang Y, Fang Z, Zhu W, et al. Ultrafast synthesis of highly luminescent green-to near infrared-emitting CdTe nanocrystals in aqueous phase. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18(24):2807–2815.
35. Aboulaich A, Billaud D, Abyan M, Balan L, Gaumet J-J, Medjadhi G, et al. One-pot noninjection route to CdS quantum dots via hydrothermal synthesis. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(5):2561–2569.
36. Satnami ML, Vaishnav SK, Nagwanshi R, Ghosh KK. CdS quantum dots: aqueous synthesis, spectroscopic and microscopic investigation. *J Indian Chem Soc*. 2015;92:1–9.
37. Samadi-maybodi A, Abbasi F, Akhoondi R. Aqueous synthesis and characterization of CdS quantum dots capped with some amino acids and investigations of their photocatalytic activities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014;447:111–119.
38. Liu C, Ji Y, Tan T. One-pot hydrothermal synthesis of water-dispersible ZnS quantum dots modified with mercaptoacetic acid. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;570:23–27.
39. Khani O, Rajabi HR, Yousefi MH, Khosravi AA, Jannesari M, Shamsipur M. Synthesis and characterizations of ultra-small ZnS and  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{S}$  quantum dots in aqueous media and spectroscopic study of their interactions with bovine serum albumin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011;79(2):361–369.
40. Labiadh H, Chaabane TB, Piatkowski D, Mackowski S, Lalevée J, Ghanbaja J, et al. Aqueous route to color-tunable Mn-doped ZnS quantum dots. *Materials Chemistry and Physics*. 2013;140(2):674–682.
41. Yakoubi A, Chaabane TB, Aboulaich A, Mahiou R, Balan L, Medjahdi G, et al. Aqueous synthesis of Cu-doped CdZnS quantum dots with controlled and efficient photoluminescence. *Journal of Luminescence*. 2016;175:193–202.
42. Horoz S, Yakami B, Poudyal U, Pikal JM, Wang W, Tang J. Controlled synthesis of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  doped ZnS quantum dots and their photovoltaic and magnetic properties. *AIP Advances*. 2016;6(4):045119.
43. Qu H, Cao L, Liu W, Su G, Dong B, Zhai H. Photoluminescence properties of ZnS/CdS/ZnS quantum dot–quantum wells doped with  $\text{Ag}^+$  ions. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011;13(10):5157.
44. Chen Y, Huang L, Li S, Pan D. Aqueous synthesis of glutathione-capped  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Ag}^+$ -doped  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  quantum dots with full color emission. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013;1(4):751–756.
45. Unni C, Philip D, Smitha SL, Nissamudeen KM, Gopchandran KG. Aqueous synthesis and characterization of CdS, CdS:  $\text{Zn}^{2+}$  and CdS:  $\text{Cu}^{2+}$  quantum dots. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009;72(4):827–832.

46. Yan Z, Wang Z, Miao Z, Liu Y. Dye-Sensitized and Localized Surface Plasmon Resonance Enhanced Visible-Light Photoelectrochemical Biosensors for Highly Sensitive Analysis of Protein Kinase Activity. *Analytical chemistry*. 2015;88(1):922–929.
47. Zhang F, He X-W, Li W-Y, Zhang Y-K. One-pot aqueous synthesis of composition-tunable near-infrared emitting Cu-doped CdS quantum dots as fluorescence imaging probes in living cells. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(41):22250–22257.
48. Labiadh H, Chaabane TB, Piatkowski D, Mackowski S, Lalevée J, Ghanbaja J, et al. Aqueous route to color-tunable Mn-doped ZnS quantum dots. *Materials Chemistry and Physics*. 2013;140(2):674–682.
49. Geszke M, Murias M, Balan L, Medjahdi G, Korczynski J, Moritz M, et al. Folic acid-conjugated core/shell ZnS: Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells. *Acta biomaterialia*. 2011;7(3):1327–1338.
50. Ehrfeld W, Hessel V, Haverkamp V. *Microreactors, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. VCH, Weinheim; 1999.
51. Jahn A, Reiner JE, Vreeland WN, DeVoe DL, Locascio LE, Gaitan M. Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics. *Journal of Nanoparticle Research*. 2008;10(6):925–934.
52. Hessel V, Hardt S, Löwe H. A Multi-Faceted, Hierarchic Analysis of Chemical Micro Process Technology: Sections 1.6–1.9. *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*. 2005;66–124.
53. Abou-Hassan A, Bazzi R, Cabuil V. Multistep Continuous-Flow Microsynthesis of Magnetic and Fluorescent  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  Core/Shell Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009;48(39):7180–7183.
54. Ying Y, Chen G, Zhao Y, Li S, Yuan Q. A high throughput methodology for continuous preparation of monodispersed nanocrystals in microfluidic reactors. *Chemical Engineering Journal*. 2008;135(3):209–215.
55. Nakamura H, Yamaguchi Y, Miyazaki M, Maeda H, Uehara M, Mulvaney P. Preparation of CdSe nanocrystals in a micro-flow-reactor. *Chemical Communications*. 2002;(23):2844–2845.
56. Ju J, Zeng C, Zhang L, Xu N. Continuous synthesis of zeolite NaA in a microchannel reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2006;116(2):115–121.
57. Boleininger J, Kurz A, Reuss V, Sönnichsen C. Microfluidic continuous flow synthesis of rod-shaped gold and silver nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2006;8(33):3824–3827.
58. Wang H, Li X, Uehara M, Yamaguchi Y, Nakamura H, Miyazaki M, et al. Continuous synthesis of CdSe–ZnS composite nanoparticles in a microfluidic reactor. *Chemical communications*. 2004;(1):48–49.
59. Ness D, Niehaus J, Tran V-H, Weller H. Sustainable synthesis of semiconductor nanoparticles in a continuous flow reactor. In: *MRS Proceedings [Internet]*. Cambridge

Univ Press; 2012 [cité 8 févr 2017]. p. mrsf11–1386. Disponible sur: [http://journals.cambridge.org/abstract\\_S194642741200005X](http://journals.cambridge.org/abstract_S194642741200005X)

60. Gómez-de Pedro S, Puyol M, Izquierdo D, Salinas I, de La Fuente JM, Alonso-Chamarro J. A ceramic microreactor for the synthesis of water soluble CdS and CdS/ZnS nanocrystals with on-line optical characterization. *Nanoscale*. 2012;4(4):1328–1335.
61. Singh A, Limaye M, Singh S, Lalla NP, Malek CK, Kulkarni S. A facile and fast approach for the synthesis of doped nanoparticles using a microfluidic device. *Nanotechnology*. 2008;19(24):245613.
62. Shirasaki Y, Supran GJ, Bawendi MG, Bulović V. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nature Photonics*. 2013;7(1):13–23.
63. Emin S, Singh SP, Han L, Satoh N, Islam A. Colloidal quantum dot solar cells. *Solar Energy*. 2011;85(6):1264–1282.
64. Jamieson T, Bakhshi R, Petrova D, Pocock R, Imani M, Seifalian AM. Biological applications of quantum dots. *Biomaterials*. 2007;28(31):4717–4732.
65. Li J, Zhu J-J. Quantum dots for fluorescent biosensing and bio-imaging applications. *Analyst*. 2013;138(9):2506–2515.
66. Michalet X, Pinaud FF, Bentolila LA, Tsay JM, Doose S, Li JJ, et al. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *science*. 2005;307(5709):538–544.
67. O’Neal DP, Hirsch LR, Halas NJ, Payne JD, West JL. Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles. *Cancer Letters*. 2004;209(2):171–176.
68. Manders JR, Qian L, Titov A, Hyvonen J, Tokarz-Scott J, Acharya KP, et al. High efficiency and ultra-wide color gamut quantum dot LEDs for next generation displays. *Journal of the Society for Information Display*. 2015;23(11):523–528.
69. Lee K-H, Lee J-H, Song W-S, Ko H, Lee C, Lee J-H, et al. Highly efficient, color-pure, color-stable blue quantum dot light-emitting devices. *ACS nano*. 2013;7(8):7295–7302.
70. Lee K-H, Lee J-H, Kang H-D, Park B, Kwon Y, Ko H, et al. Over 40 cd/A efficient green quantum dot electroluminescent device comprising uniquely large-sized quantum dots. *ACS nano*. 2014;8(5):4893–4901.
71. Irvine-Halliday D, Peon R, Doluweera G, Platonova I, Irvine-Halliday G. Solid-state lighting: the only solution for the developing world. *SPIE Newsroom*. 2006;10(2.1200601):0056.
72. Jun HK, Careem MA, Arof AK. Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: a review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;22:148–167.
73. Kamat PV, Christians JA, Radich JG. Quantum dot solar cells: hole transfer as a limiting factor in boosting the photoconversion efficiency. *Langmuir*. 2014;30(20):5716–5725.
74. Duché D, Drouard E, Simon J-J, Escoubas L, Torchio P, Le Rouzo J, et al. Light harvesting

in organic solar cells. *Solar energy materials and solar cells*. 2011;95:S18–S25.

**Chapitre 5. Synthèse  
contrôlée en microréacteur et  
en milieu aqueux  
de QDs CdS, CdS dopé (Mn  
et Cu) et cœur/coquille  
CdS /ZnS**



## 5.1 Introduction

Le CdS est un semi-conducteur avec un gap direct de 2,42 eV à température ambiante. Les QDs CdS trouvent des applications dans les écoénergies (diodes électroluminescentes, LED), dans les cellules photovoltaïques et dans les applications biologiques.<sup>1-9</sup> Le dopage du semi-conducteur consiste en l'introduction de faibles quantités d'impuretés dans la structure du semiconducteur pour modifier sa conductivité (introduction d'électrons ou de trous), et donc ses propriétés électroniques et optiques. Le dopage du semiconducteur permet de conserver toutes les propriétés de la matrice et la présence de dopant permet de modifier les propriétés optiques et magnétiques du matériau hôte.<sup>10-12</sup> Le dopage est réalisé avec des métaux de transition, les éléments Mn et Cu étant parmi les plus intéressants pour les applications optiques. L'introduction des ions  $Mn^{2+}$  ou  $Cu^+$  va permettre de modifier la structure de bande du matériau. Avec l'introduction de  $Mn^{2+}$  dans la structure, deux niveaux énergétiques,  $^4T_1$  et  $^6A_1$  situés entre la BV et BC, apparaissent et permettent une émission de fluorescence orange entre 570 et 590 nm.<sup>13-15</sup> Dans le cas du dopage avec le cuivre, le maximum d'émission de fluorescence se trouve entre 500 et 700 nm et dépend à la fois des niveaux énergétiques des ions cuivre selon son degré oxydation +1 ou +2, ainsi que du diamètre des QDs. Deux niveaux énergétiques du cuivre peuvent apparaître (bande de  $Cu^+$  et bandes de  $Cu^{2+}$ , respectivement  $^2T_2$   $^2E$ ).

Différentes méthodes de synthèse ont été développées pour la synthèse des QDs CdS et CdS dopés. La synthèse par voie organométallique est basée sur la décomposition des précurseurs organométalliques à haute température soit dans les solvants organiques coordinants (par exemple, l'oxyde de trioctylphosphine, TOPO ou l'hexadécylamine, HDA) qui jouent également le rôle de ligand soit dans des solvants non coordinants (par exemple, l'1-octadécène, ODE). L'utilisation des solvants coordinants permet d'avoir un bon contrôle de la croissance des particules, par conséquent la distribution de taille des particules est homogène. Les QDs synthétisés par voie organométallique possèdent généralement un rendement quantique élevé de 40 à 60%.<sup>17-27</sup> Les QDs synthétisés par voie organométallique sont stabilisés par des ligands hydrophobes, ce qui limite leur domaine d'application. L'utilisation des QDs en biologie nécessite une étape supplémentaire d'échange de ligand.

Une alternative de la synthèse organométallique est la synthèse en milieu aqueux, qui est moins toxique, moins coûteuse et les nanocristaux sont solubles en milieu aqueux. Les QDs CdS et CdS dopés sont généralement stabilisés par de petits thiols hydrophiles (TGA, 3-MPA et TG) qui permettent d'obtenir des matériaux avec une bonne émission de fluorescence.<sup>27-31</sup> Les points

forts de cette méthode sont la faible toxicité des précurseurs métalliques et l'utilisation d'un solvant non toxique.

Ces deux méthodes ne sont pas adaptées pour réaliser la production des QDs en continu : elles emploient de faibles quantités de précurseurs et les synthèses ne sont pas toujours reproductibles, ce qui ne permet pas de produire de grandes quantités de QDs.

La synthèse des QDs CdS et CdS dopés en microréacteur a récemment été développée.<sup>32-33</sup> L'utilisation de microréacteurs permet d'optimiser la synthèse (meilleure qualité du mélange et bonne reproductibilité).

Dans ce travail, nous avons développé la synthèse des QDs CdS et CdS dopés avec  $Mn^{2+}$  et  $Cu^{+}$  en microréacteur et en milieu aqueux. L'influence de différents paramètres de synthèse comme la température, le temps de séjour, le rapport molaire des précurseurs (Cd/thiourée/MPA), la nature et la quantité de dopant, la nature de l'huile et l'influence du pH sur les propriétés photophysiques des QDs a été évaluée.

Deux cations de métaux de transition avec des propriétés différentes ( $Mn^{2+}$  et  $Cu^{+}$ ) ont été choisis pour réaliser le dopage des QDs CdS. Les résultats obtenus montrent que les QDs obtenus possèdent une bonne cristallinité et des rendements quantiques de fluorescence s'étalant de 8 à 12%. Une coquille ZnS a été introduite afin d'améliorer le rendement quantique de fluorescence de 15 à 22%.

## **5.2 Partie expérimentale**

### **5.2.1 Matériels**

Réactifs : Chlorure de cadmium hemi(pentahydraté) ( $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ , 99%), thiourée ( $CH_4N_2S$ , 99%), acide 3-mercaptopropionique (MPA, 99+%), acétate de zinc dihydraté ( $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ , 99%), acétate de manganèse tétrahydraté ( $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ , 99%), chlorure de manganèse tétrahydraté ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ , 99%), décane (99%), dodécane (99%), octadécène (99%), chlorure de cuivre(II) tétrahydraté ( $CuCl_2 \cdot 4H_2O$ , 99%), iodure de cuivre(I) ( $CuI$ , 99.5%) et eau ultrapure (18.2  $M\Omega \cdot cm$ , Millipore).



### 5.2.2. Synthèse des QDs CdS et CdS dopé $Mn^{2+}$ en microréacteur avec un flux biphasique

Le schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs CdS et CdS dopé  $Mn^{2+}$  avec un flux biphasique eau/huile est présenté sur la Figure 86.

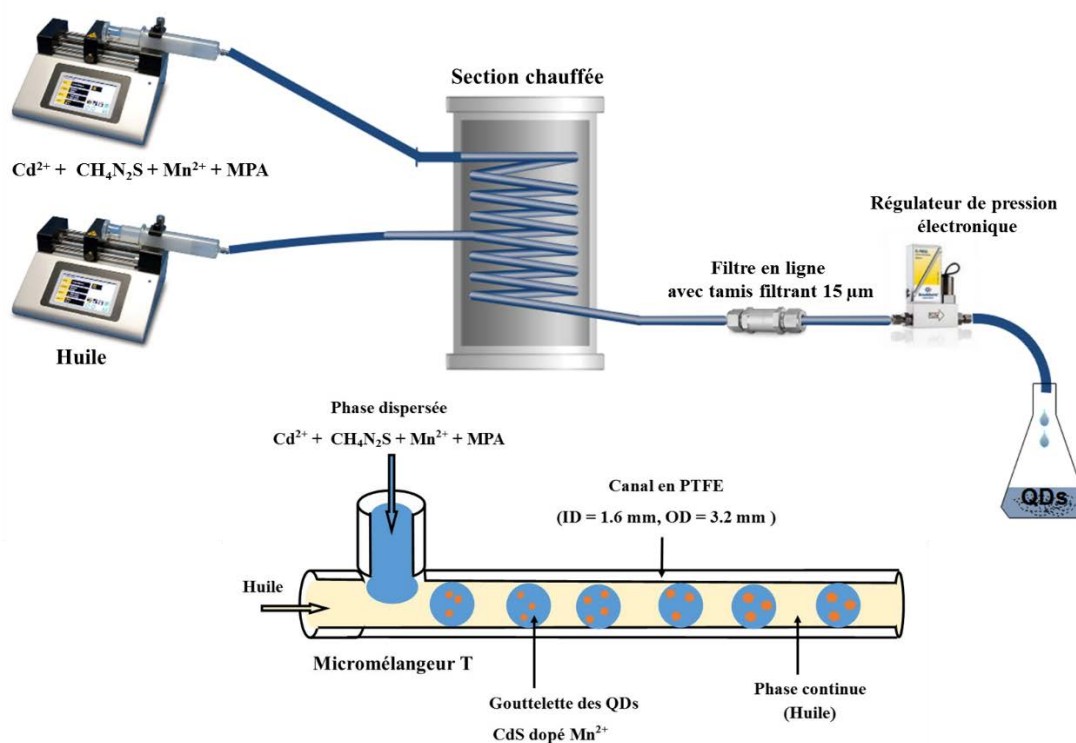


Figure 87 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs CdS et CdS dopés  $Mn^{2+}$  avec le flux biphasique eau/huile.

Les solutions des précurseurs de cadmium, de manganèse, de thiourée et de MPA et l'huile sont introduites dans les deux seringues dont le débit est contrôlé par des pousse-seringues KDS Legato 200. La connexion entre les seringues et le micromélangeur en forme de T ( $V = 0,0348 \mu L$ ) est réalisée avec des tuyaux souples en PTFE (diamètre interne de 1,6 mm). Le micromélangeur est connecté avec le serpentin 3D en PTFE (diamètre interne de 1,6 mm,  $L = 5 m$ ,  $V = 10 mL$ ) qui est chauffé avec un bain d'huile entre 80 et 120  $^{\circ}C$ . Les débits des précurseurs et de l'huile ont été variés pour contrôler le temps de séjour dans le réacteur (de 1 à 3,33 mL/h pour chaque solution).

#### Synthèse des QDs CdS

Les précurseurs « sel de cadmium et thiourée » ont été préparés en mélangeant le chlorure de cadmium hemi(pentahydraté) (40 mg., 0,175 mmol) et la thiourée (22 mg, 0,289 mmol) dans 14 mL d'eau ultrapure. Puis, 20 mL de la solution aqueuse de MPA (42 mg, 0,395 mmol) ont été ajoutés et le pH de la solution a été ajusté à 7 avec une solution de NaOH 1M. Le rapport

molaire de  $\text{Cd}^{2+}$ /thio-urée/MPA est de 1/1,7/2,3. Cette solution (phase dispersée) est dégazée avec de l'argon pendant 30 min puis transférée dans la seringue.

Le décane a été utilisé comme phase organique (phase continue) afin de générer le flux biphasique.

Après la nucléation dans la seringue et la croissance dans le canal 3D, la solution de QDs est collectée, la phase organique est décantée et la phase aqueuse est concentrée à 5-10 mL avec un évaporateur rotatif. Les QDs sont précipités à l'éthanol et séparés par centrifugation. Les nanocristaux sont lavés 3 fois avec l'éthanol et séchés sous vide à température ambiante.

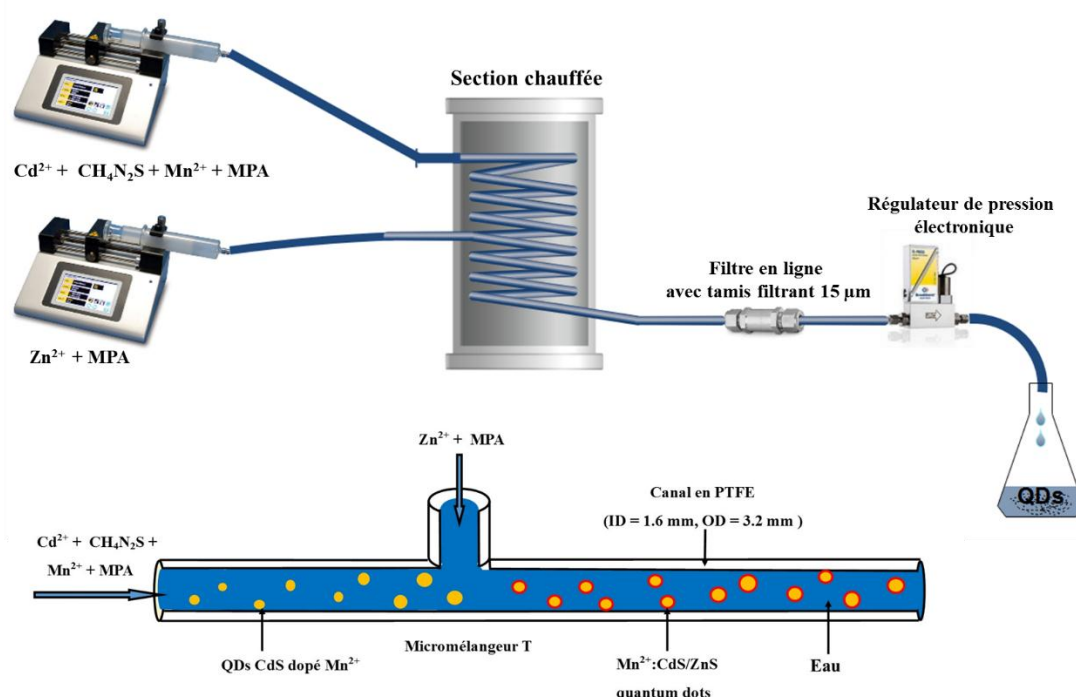
### **Synthèse des QDs CdS dopé $\text{Mn}^{2+}$**

Les précurseurs « cadmium, manganèse et thiourée » ont été préparés en mélangeant le chlorure de cadmium hemi(pentahydraté) (40 mg., 0,175 mmol), 1,05 mL (pour le dopage à 6% de  $\text{Mn}^{2+}$ ) de la solution 0,1 M d'acétate de manganèse tétrahydraté ou de chlorure de manganèse tétrahydraté et la thiourée (22 mg, 0,289 mmol) dans 14 mL d'eau ultrapure. Puis, 20 mL de solution aqueuse de MPA (42 mg, 0,395 mmol) sont ajoutés et le pH est ajusté à 7 avec une solution de NaOH 1M. Le rapport molaire de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ / thio-urée/ MPA est de 1/0,06/1,7/2,3. Cette solution est dégazée à l'argon pendant 30 min puis transférée dans la seringue.

La synthèse des nanocristaux dopés est réalisée comme décrit ci-dessus.

#### **5.2.3. Synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé $\text{Mn}^{2+}$ avec une coquille ZnS en flux monophasique**

Le schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  avec les coquilles ZnS en milieu aqueux avec le flux monophasique est présenté sur la Figure 88. La solution des précurseurs de cadmium, manganèse, thio-urée et MPA et la solution de zinc avec le MPA sont introduites dans les deux seringues. Le débit est contrôlé à l'aide des pousse-seringues KDS Legato 200. La connexion entre la section de croissance des cœurs CdS (tube PTFE de 1,6 mm D.I.,  $L = 2,5$  m,  $V = 5$  mL) et la section de croissance de la coquille ZnS (tube PTFE de 1,6 mm D.I.,  $L = 5$  m,  $V = 10$  mL) est effectuée avec un micromélangeur T ( $V = 0,0348$   $\mu\text{L}$ ). Les deux serpentins sont chauffés à 90 °C. Le débit des précurseurs pour la formation des cœurs et de la coquille est de 1,66 mL/h, les temps de séjour sont de 3 h pour la croissance des cœurs et de 3 h pour la croissance de la coquille.



**Figure 88** Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé Mn<sup>2+</sup>/ZnS en flux monophasique.

### Synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé Mn<sup>2+</sup>/ZnS

Les précurseurs « cadmium, manganèse et sulfure » sont préparés en mélangeant le chlorure de cadmium hémi(pentahydraté) (40 mg., 0,175 mmol), 1,05 mL (6% de Mn<sup>2+</sup>) de la solution d'acétate de manganèse tétrahydraté (ou chlorure de manganèse tétrahydraté) et la thiourée (22 mg, 0.289 mmol) en solution dans 14 mL d'eau ultrapure. Puis, 20 mL de solution aqueuse de MPA (42 mg, 0.395 mmol) sont ajoutés et le pH de la solution est ajusté à 7 avec une solution de NaOH 1M. Le rapport molaire de Cd<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>/thio-urée/MPA est 1/0,06/1,7/2,3. La solution est dégazée à l'argon pendant 30 min puis transférée dans la seringue.

L'acétate de zinc dihydraté (76,8 mg, 0,35 mmol) et le MPA (148,6 mg, 122  $\mu\text{L}$ , 1,4 mmol) sont solubilisés dans 34 mL d'eau ultrapure. Le pH de la solution est ajusté à 10 à la soude 1M. Le rapport molaire Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>/MPA est 1/2/8. La solution est dégazée à l'argon pendant 30 min puis transférée dans la seringue. Après la nucléation et la croissance dans le canal 3D, les QDs sont isolés et purifiés comme décrit précédemment.

### 5.2.4 Synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé $\text{Mn}^{2+}$ avec coquilles ZnS en microréacteur avec flux biphasique

Le schéma général du microréacteur utilisé est présenté sur la Figure 89. La solution des précurseurs de cadmium, de manganèse, la thiourée et le MPA ainsi que la solution de zinc/MPA sont transférées dans les seringues. Le mélange biphasique lors de la formation des cœurs a été généré en utilisant un micromélangeur en T ( $V = 0,0348 \mu\text{L}$ ). Après la croissance des cœurs CdS dopé (tuyau PTFE, D.I. = 1.6 mm,  $L = 2,5 \text{ m}$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ), un second micromélangeur en T de même volume a été mis en place pour générer le flux biphasique. Les paramètres de la section de croissance de la coquille ZnS sont un tuyau souple en PTFE de diamètre 1.6 mm ( $L = 5 \text{ m}$  et  $V = 10 \text{ mL}$ ). Un micromélangeur en T ( $V = 0,0348 \mu\text{L}$ ) a été utilisé pour générer le flux biphasique avec le décane. Les deux serpentins sont chauffés à  $90^\circ\text{C}$ . Le débit des solutions des précurseurs des cœurs et de la coquille est de  $0,8 \text{ mL/h}$ . Le débit de la phase continue décane est  $1.6 \text{ mL/h}$ . Les temps de séjour sont de 3 h à la fois pour la croissance des cœurs et de la coquille.

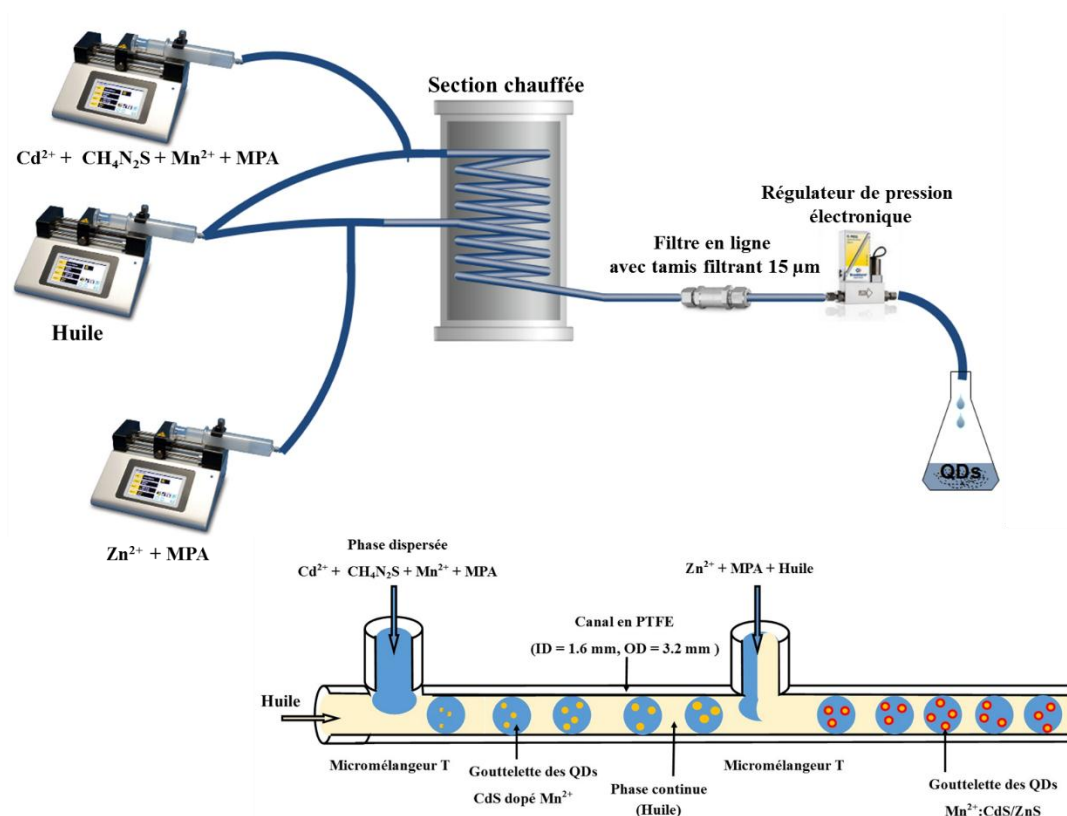


Figure 89 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé  $\text{Mn}^{2+}$ /ZnS en milieux aqueux avec flux biphasique.

### Synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé $\text{Mn}^{2+}$ /ZnS

Le chlorure de cadmium hemi(pentahydraté) (40 mg, 0.175 mmol), 1,05 mL (6% de  $\text{Mn}^{2+}$ ) de la solution 0.1 M d'acétate de manganèse tétrahydraté ou de chlorure de manganèse tétrahydraté et la thiourée (22 mg, 0,289 mmol) sont solubilisés dans 14 mL d'eau ultrapure. Puis, 20 mL d'une solution aqueuse de MPA (42 mg, 0,395 mmol) sont ajoutés et le pH de la solution est ajusté à 10. Le rapport molaire de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ /thiourée/MPA est 1/0,06/1,7/2,3. Cette solution (phase dispersée) est dégazée à l'argon pendant 30 min puis transférée dans la seringue.

L'acétate de zinc dihydraté (76,8 mg, 0,35 mmol) et le MPA (148,6 mg, 122  $\mu\text{L}$ , 1,4 mmol) sont mis en solution dans 34 mL d'eau ultrapure et le pH de la solution est ajusté à 10. Le rapport molaire de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ /MPA est 1/2/8. Cette solution (phase dispersée) est dégazée à l'argon pendant 30 min puis transférée dans la seringue.

Le décane a été utilisé comme phase organique (phase continue) pour générer le flux diphasique.

Les QDs sont préparés et purifiés comme décrit précédemment.

#### 5.2.5 Synthèse des QDs CdS dopé Cu en microréacteur avec flux biphasique

Le schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs CdS dopé  $\text{Cu}^{+}$  en flux biphasique est présenté sur la Figure 90. La solution des précurseurs de cadmium, de cuivre, la thiourée, le MPA et le décane sont transférés dans les seringues dont le débit est contrôlé avec des pousse-seringues KDS Legato 200. La connexion entre les seringues et le micromélangeur en T ( $V = 0,0348 \mu\text{L}$ ) est faite avec des tuyaux souples en PTFE (D.I. = 1.6 mm). Le micromélangeur est connecté avec le serpentin 3D en PTFE (1.6 mm I.D,  $L = 5 \text{ m}$ ,  $V = 10 \text{ mL}$ ) chauffé à 90 °C. Le débit de la phase dispersée et de la phase continue est de 2,5 mL/h pour chaque solution et le temps de séjour est de 2 h.

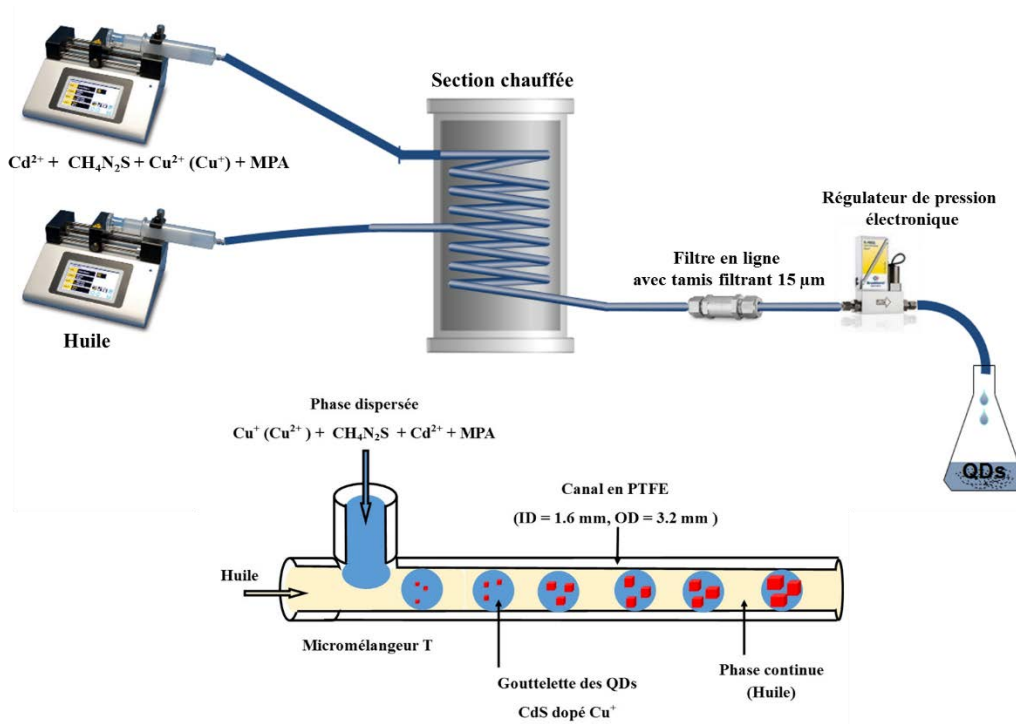


Figure 90 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs CdS dopé Cu<sup>+</sup> en milieu aqueux en flux biphasique.

### Synthèse des QDs CdS dopé Cu<sup>+</sup>

Solution stock de Cu<sup>+</sup> : 5 mg d'iodure de cuivre CuI et 170 µL de MPA (210 mg, 1,975 mmol) sont solubilisés dans 1 mL d'eau ultrapure.

Le chlorure de cadmium hemi(pentahydraté) (40 mg, 0,175 mmol), 53 µL (3% de Cu<sup>2+</sup>) de la solution 0.1 M de chlorure de cuivre CuCl<sub>2</sub> ou 234 µL (3% de Cu<sup>+</sup>) de la solution stock de Cu<sup>+</sup> et la thiourée (22 mg, 0,289 mmol) sont solubilisés dans 14 mL d'eau ultrapure. 20 mL d'une solution aqueuse de MPA (42 mg, 0,395 mmol) sont ajoutés et le pH de la solution est ajusté à 7. Le rapport molaire Cd<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/thiourée/MPA est 1/0,03/1,7/2,3. Cette solution (phase dispersé) est dégazée à l'argon pendant 30 min et transférée dans la seringue.

Le décane (phase continue) permet de générer le flux biphasique.

Les QDs sont préparés et purifiés comme décrit précédemment.

### 5.2.6 Synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé Cu/ZnS en microréacteur avec le flux monophasique

Le schéma du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé  $\text{Cu}^+/\text{ZnS}$  en milieux aqueux en flux monophasique est présenté sur la Figure 91. La connexion entre la section de croissance des cœurs CdS dopés (tuyau souple en PTFE avec D.I. = 1.6 mm, L = 2.5 m, V = 5 mL) et la section de croissance de la coquille ZnS (tuyau souple en PTFE avec D.I. = 1.6 mm, L = 2,5 m (5 mL), L = 5 m (10 mL), L = 7.5 m (15 mL)) est réalisée via un micromélangeur en T (V = 0,0348  $\mu\text{L}$ ). Les deux serpentins sont chauffés à 90°C. Le débit des précurseurs pour former le cœur et la coquille est de 2.5 mL/h, le temps de séjour est de 2 h pour la croissance des cœurs et de 1, 2 ou 3 h pour la croissance des coquilles.

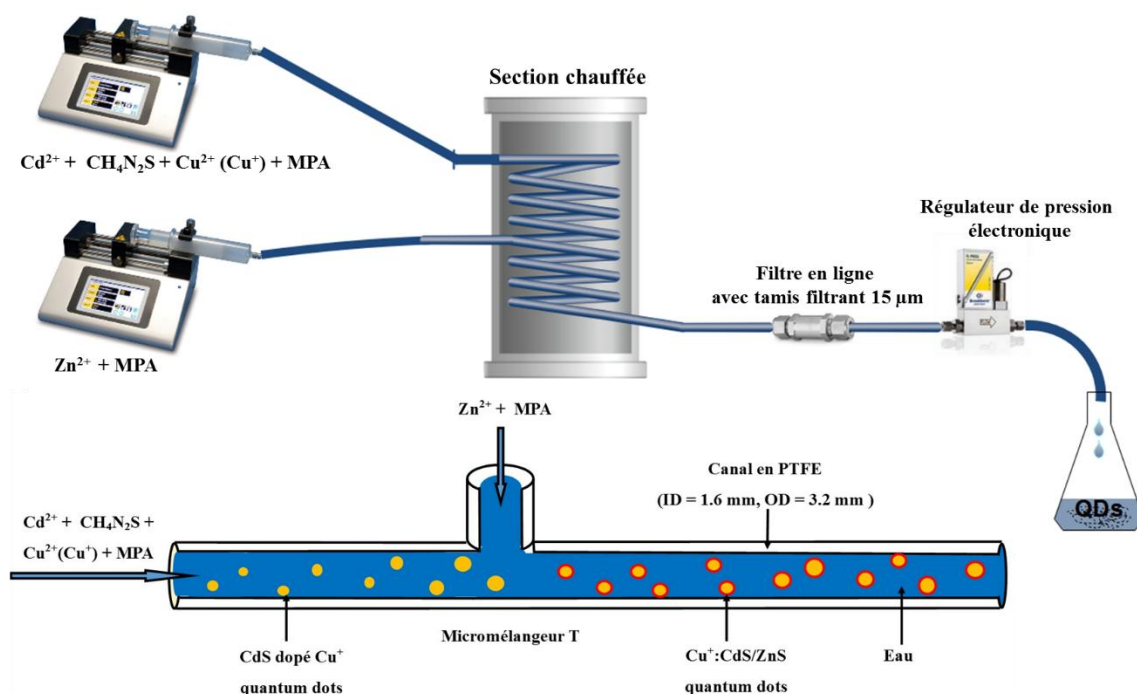


Figure 91 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé  $\text{Cu}^+/\text{ZnS}$  en milieux aqueux.

### Synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé $\text{Cu}^+/\text{ZnS}$

La synthèse du cœur est identique à celle décrite au paragraphe 5.2.5.

L'acétate de zinc dihydraté (76,8 mg, 0,35 mmol) et le MPA (148,6 mg, 122  $\mu\text{L}$ , 1,4 mmol) sont dissous dans 34 mL d'eau ultrapure et le pH de la solution est ajusté à 10. Le rapport molaire de  $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{MPA}$  est 1/2/8. La solution est dégazée à l'argon pendant 30 min puis transférée dans la seringue. Les QDs sont préparés et purifiés comme décrit précédemment.

### 5.2.7 Caractérisations

Analyse MET : une goutte de la solution aqueuse des QDs est déposée sur une grille en cuivre puis un séchage est réalisé pendant une nuit avant analyse. Les analyses sont réalisées avec un microscope électronique en transmission JEOL ARM 200F – Cold FEG TEM/STEM (avec une résolution de 0,19 nm en mode MET et de 0,078 nm en mode STEM).

Analyse DRX : Les diffractogrammes X ont été enregistrés avec un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD avec un rayonnement  $K\alpha$  Cu ( $\lambda = 0,15418$  nm).

Les analyses de spectrométrie photoélectronique X (XPS) ont été réalisées avec un spectromètre Gamdata Scienta (Uppsala, Sweden) SES 200-2 avec un vide  $P < 10^{-9}$  mbar.

Analyses UV-visible et de fluorescence : Toutes les analyses optiques ont été réalisées à température ambiante ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Les spectres d'absorption des échantillons liquides ont été enregistrés avec un spectromètre UV-visible Thermo Scientific Evolution 220. Les spectres de photoluminescence des échantillons liquides ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Horiba Fluoromax-4 Jobin Yvon. Les rendements quantiques de fluorescence ont été calculés avec l'équation suivante :

$$QY_{\text{Echantillon}} = (F_{\text{Echantillon}} / F_{\text{Référence}}) (A_{\text{Echantillon}} / A_{\text{Référence}}) (n_{\text{Echantillon}}^2 / n_{\text{Référence}}^2) QY_{\text{Référence}}$$

Où  $F$  est la surface sous le pic d'émission de fluorescence,  $A$  est la valeur d'absorption à longueur d'onde excitation et  $n$  est l'indice de réfraction du solvant. Une solution aqueuse de Rhodamine 6G ( $QY$  de 94 %) a servi de référence.<sup>34</sup>

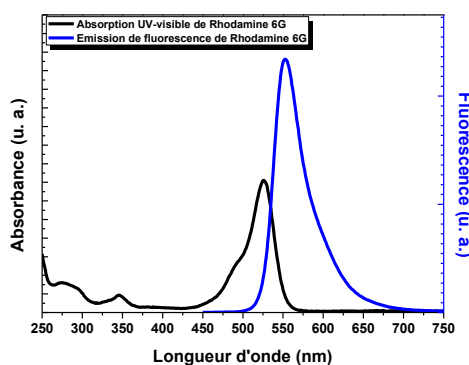


Figure 92 Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la Rhodamine 6G.



## 5.3 Résultats et discussion

### 5.3.1 Synthèse en microréacteur en milieu biphasique des cœurs CdS et CdS dopé $\text{Mn}^{2+}$

#### *Synthèse en milieu biphasique du cœur CdS*

Le schéma général de la réaction conduisant aux QDs CdS stabilisés par le MPA est présenté sur la Figure 93.

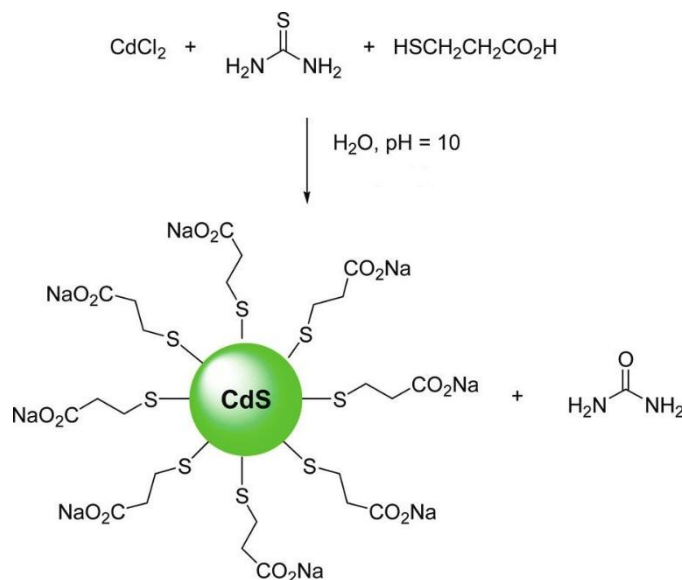


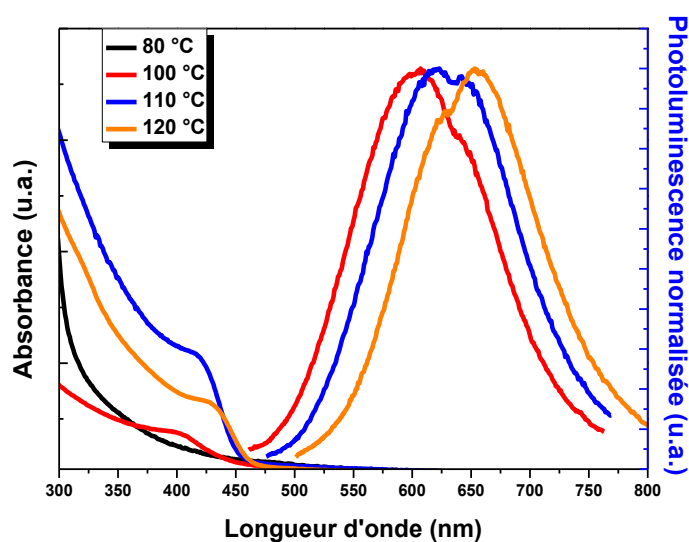
Figure 93 Schéma réactionnel de formation des QDs CdS (adapté de la référence 35).

#### *5.3.1.1 Influence des paramètres expérimentaux*

Nous avons choisi la thiourée comme le précurseur des ions sulfites et hydrogénosulfites car l'énergie nécessaire pour décomposer la thiourée en milieux aqueux basique à température supérieure à 80°C est faible.<sup>36-38</sup> Les ions  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{HS}^-$  réagissent rapidement avec les cations  $\text{Cd}^{2+}$  et forment les clusters CdS qui vont conduire aux QDs CdS.

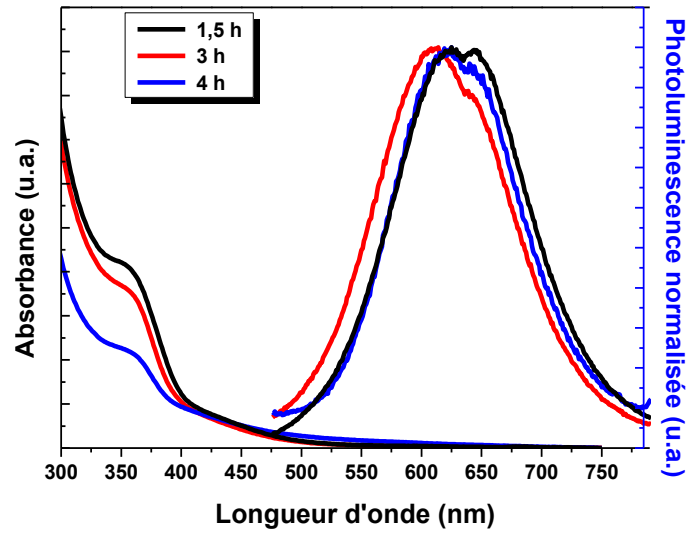
La Figure 94 décrit les spectres d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence des QDs CdS préparés en microréacteur avec l'écoulement biphasique. Les débits de la phase dispersée (eau) et de la phase continue (décane) sont chacun de 3,33 mL/h. Le rapport molaire  $\text{Cd}^{2+}$ /thiourée/MPA est 1/1,7/2,3. Nous avons varié la température de synthèse de 80 à 120°C. L'absence du pic excitonique en absorption ainsi que de toute fluorescence pour la synthèse réalisée à 80°C pourrait avoir pour origine la température insuffisante permettant de décomposer la thiourée et donc générer  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{HS}^-$ .

Les spectres d'absorption des particules synthétisées à 100, 110 et 120°C présentent respectivement un pic excitonique à 400, 415 et 421 nm qui correspond à la transition énergétique  $1s_h - 1s_e$ .<sup>39</sup> Les spectres d'émission de fluorescence ne sont cependant pas symétriques et une seconde émission est observée à 639, 642 et 654 nm pour les particules synthétisées à températures de 100, 110 et 120°C, respectivement. Cette seconde émission provient des défauts dans la maille cristalline (sites vacants de soufre et défauts de surface). Ces défauts sont les moins marqués pour les QDs préparés à 100°C. Pour tenter de diminuer ces défauts, nous avons fait varier le temps de séjour dans le microréacteur en conservant la température de 100°C.



**Figure 94** Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de fluorescence des QDs CdS synthétisés à 80, 100, 110 et 120 °C avec le temps de séjour en microréacteur de 1,5 h.

La Figure 95 présente les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence des particules synthétisées avec des temps de séjour de 1,5, 3 et 4 h à 100°C (le débit des phases continue et dispersée est de 3,33, 1,66 et 1,25 mL/h, respectivement). Les pics excitoniques sont définis et respectivement localisés à 400, 417 et 420 nm pour les temps de séjour de 1,5, 3 et 4 h. Des défauts dus aux atomes de Cd interstitiels (600-650 nm), deuxième émission vers 645, 642 et 638 nm, sont observables sur les spectres d'émission de fluorescence. Une génération trop rapide de  $S^{2-}$  et  $HS^-$  à 100°C suivie de la mauvaise coordination de ces anions avec  $Cd^{2+}$  pourrait être à l'origine des défauts observés. Pour éviter cette décomposition trop rapide de la thiourée, la synthèse a été réalisée à 90°C.



OK608 3CuCdS/ZnS 2Zn+2MPA Cu+ stock sol C  
OK604 3CuCdS/ZnS 2Zn+ 2MPA Cu+ stock sol C  
OK607 3CuCdS/ZnS 2Zn+2MPA Cu+ stock sol C

**Figure 95** Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS synthétisés avec des temps de séjour en microréacteur de 1,5, 3 et 4 h à 100°C.

Les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence des particules synthétisées avec des temps de séjour de 3, 4 et 5 h à 90°C sont donnés sur la Figure 96. Les QDs synthétisés possèdent un pic excitonique bien défini à 393, 400 et 414 nm, respectivement. Le décalage du pic d'absorption vers les grandes longueurs d'onde est lié à l'augmentation de diamètre des QDs avec le temps de séjour en microréacteur. Le bandgap des QDs a été déterminé par l'intersection de la région décroissante du pic d'absorption (426, 434 et 447 nm) et est 2,99, 2,96 et 2,84 eV pour les temps de séjour de 3, 4 et 5 h (Figure 97). Ces valeurs de bandgap permettent de déterminer le diamètre des particules à l'aide de l'équation de Brus : <sup>41-42</sup>

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon r}$$

où  $E_g$  est le band gap de CdS massif (2,42 eV),  $\hbar$  est la constante de Planck ( $6,58 \times 10^{-16}$  eV),  $r$  est le rayon des nanoparticules sphériques,  $e$  est la charge de l'électron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $\epsilon$  est la constante diélectrique du semiconducteur (5,7),  $m_e$  et  $m_h$  sont les masses effectives de l'électron et du trou ( $m_e=0,19 m_0$  et  $m_h=0,8 m_0$ ), et  $m_0$  est la masse de l'électron libre ( $m_0 = 9,11 \times 10^{-28}$  g). Les diamètres des QDs CdS synthétisés à 90°C avec les temps de séjour de 3, 4 et 5 h sont respectivement de 2,7, 2,8 et 3,2 nm.

La taille des QDs CdS peut aussi être estimée en utilisant l'équation empirique développée par Peng : <sup>43</sup>

$$D = (-6.6521 \times 10^{-8}) \lambda^3 + (1.9557 \times 10^{-4}) \lambda^2 - (9.2352 \times 10^{-2}) \lambda + 13.29$$

où  $D$  est le diamètre du QD et  $\lambda$  est le maximum du pic excitonique. Les diamètres des particules calculés avec cette équation sont respectivement de 2,3, 2,4 et 2,9 nm et sont légèrement inférieurs à ceux obtenus via l'équation de Brus.

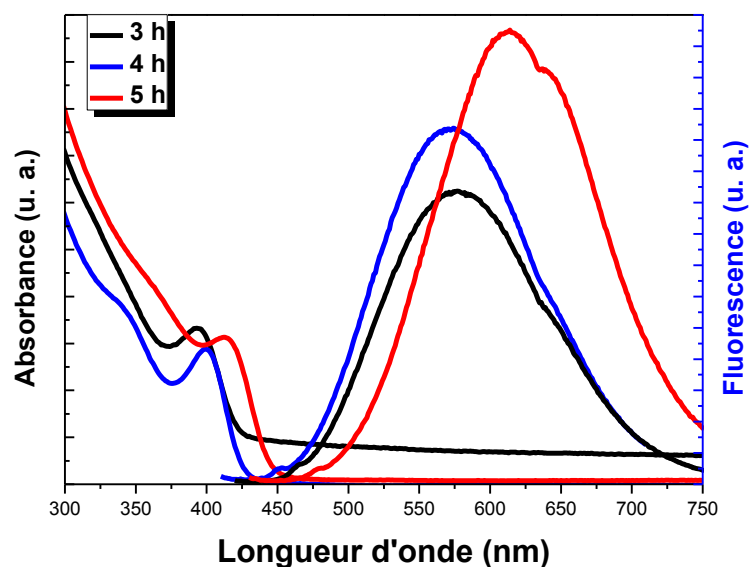


Figure 96 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS synthétisés à 90°C.

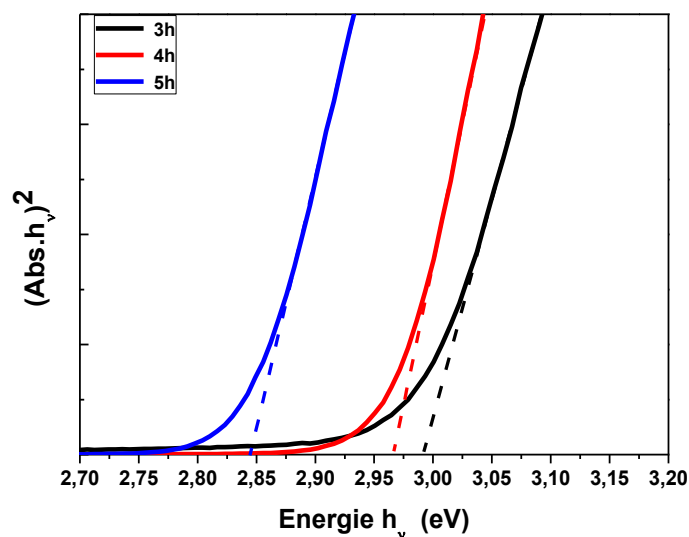


Figure 97 Détermination du bandgap des QDs CdS synthétisés en microréacteur à 90 °C avec les temps de séjour de 3, 4 et 5 h.

Sur les spectres d'émission de fluorescence (Figure 96), un décalage du maximum d'émission de 560 à 614 nm est observé avec l'augmentation du temps de séjour dans le microréacteur, ce qui est lié à l'augmentation du diamètre des particules (le décalage est faible pour les temps de

séjour de 3 et 4 h car les tailles des particules sont très proches (voir ci-dessus). Les rendements quantiques ont été calculés en utilisant la Rhodamine 6G comme référence et sont respectivement de 3,1, 4,5 et 5,1 % pour le temps de 3, 4 et 5 h. La largeur à mi-hauteur des pics d'émission est 115 nm, valeur très supérieure (de deux à trois fois) aux particules préparées par voie organométallique,<sup>44-46</sup> ce qui montre que les QDs CdS sont dispersés en taille.

### 5.3.1.2 Influence du pH

La Figure 98 présente les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence des QDs CdS synthétisés (temps de séjour de 3 h à 90°C) à trois valeurs de pH (10, 8,5 et 7). La cinétique de croissance des QDs CdS est la plus élevée à pH 10 ( $\lambda_{\text{abs}} = 394$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 587$  nm) et la plus faible à pH 7 ( $\lambda_{\text{abs}} = 360$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 541$  nm). Une augmentation du rendement quantique (5,1, 7,4 et 7,9%) est observée avec la diminution du pH de 10 à 7. Cet effet du pH sur la cinétique de croissance et le rendement quantique pourrait à nouveau être lié à la décomposition de la thio-urée. A pH élevé, la génération des ions  $\text{S}^{2-}$ , et donc la nucléation des QDs, sont rapides ce qui pourrait conduire à la formation de défauts. La décomposition plus lente et graduelle de la thio-urée à pH 7 permet une croissance plus homogène des QDs CdS.

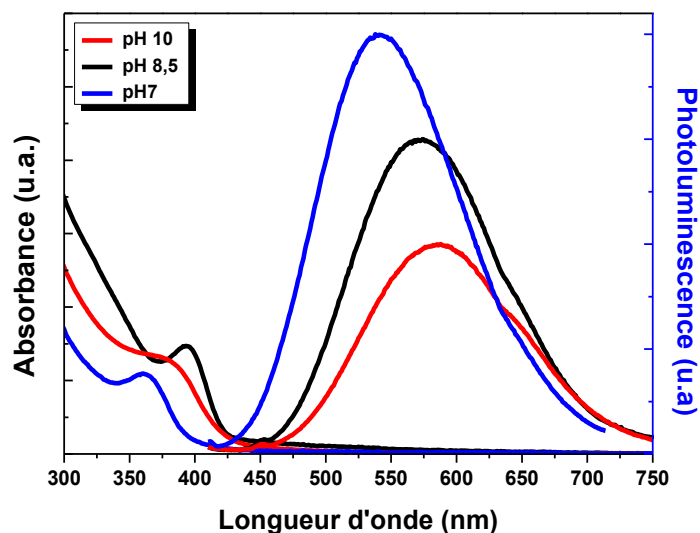


Figure 98 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS synthétisés à pH de 7, 8,5 et 10 (temps de séjour en microréacteur = 3 h et  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ).

### 5.3.1.2 Taille et cristallinité

Les QDs CdS ont été caractérisés par diffractométrie de rayons X (DRX) et microscopie électronique en transmission (MET). Le diffractogramme des QDs CdS (Figure 99 a) montre des pics larges, ce qui est dû à la taille nanométrique des particules. Les pics à 26,5, 43,9 et

51,6° correspondent respectivement aux plans cristallins (111), (220) et (311) de la structure cubique blende de zinc de CdS (JCPDS 10-454). L'image MET montre que les particules sont quasi-sphériques (Figure 99 c) et que leur diamètre moyen est proche de celui calculé avec les équations de Brus et de Peng (Figure 99 d).

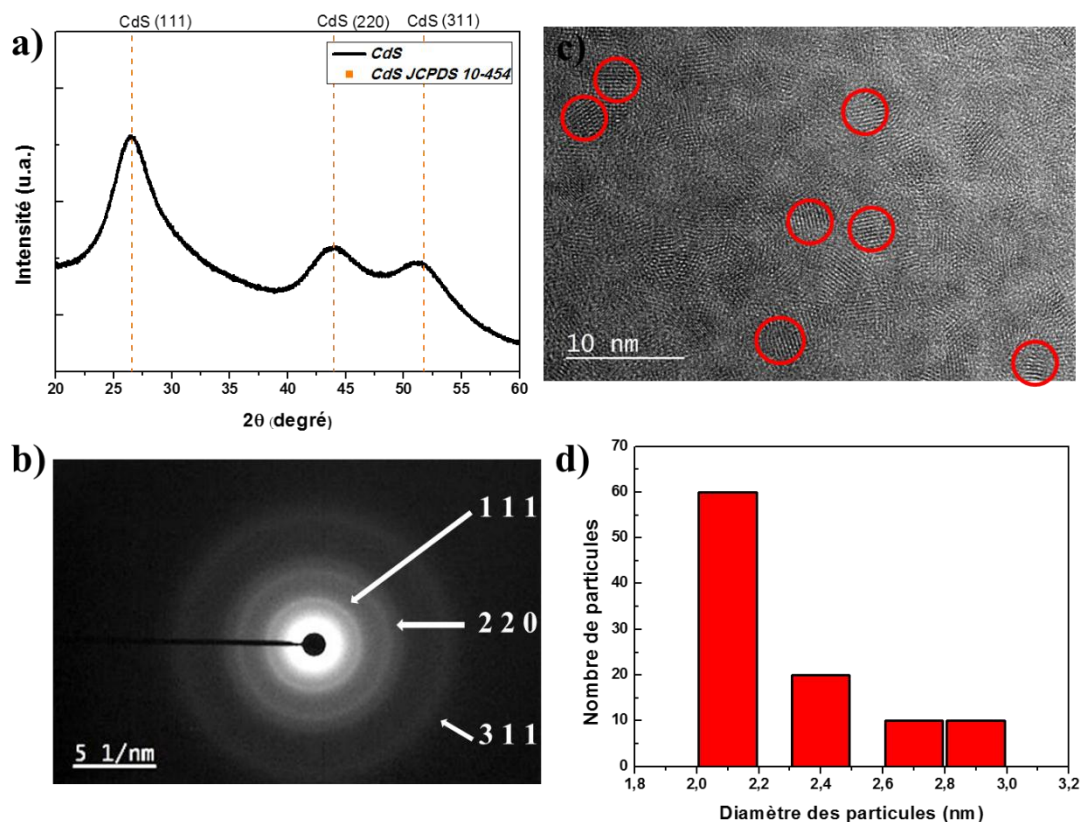


Figure 99 (a) Diffractogramme RX, (b) cliché de diffraction des électrons (c) image MET –HR et (d) distribution de taille des QDs CdS@MPA synthétisées en microréacteur avec un temps de séjour de 3 h, à pH 7 et à 90 °C (le décane est la phase continue).

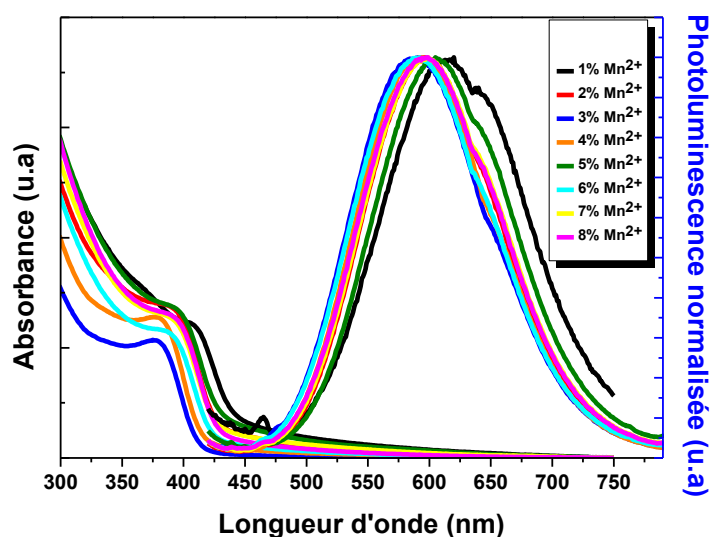
### *Synthèse en milieu biphasique du cœur CdS dopé $Mn^{2+}$*

Les conditions réactionnelles optimales de la synthèse des QDs CdS dopé  $Mn^{2+}$  sont un rapport molaire  $Cd^{2+}$ /thiourée/MPA de 1/1,7/2,3, une température de 90°C, un temps de séjour en microréacteur de 3 h, et un pH de 7. L'influence de la concentration de  $Mn^{2+}$  sur les propriétés optiques a tout d'abord été évaluée. Pour cela, une série de 8 échantillons de QDs CdS dopé  $Mn^{2+}$  a été préparée en faisant varier la concentration de  $Mn^{2+}$  de 1 à 8 % molaire par rapport au cadmium (Figure 100). Afin d'assurer la meilleure reproductibilité, tous les échantillons ont été préparés en utilisant les mêmes solutions de précurseurs et les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions (température, pression, débit). Les particules préparées avec 1% de  $Mn^{2+}$  présentent principalement l'émission de CdS ( $\lambda_{em} = 613$  nm) et une émission due aux défauts ( $\lambda_{em} \text{ défauts} = 641$  nm). Avec l'augmentation de concentration des ions  $Mn^{2+}$ , un décalage du

maximum d'émission de 614 à 589 nm est observé, ce qui correspond à la transition  $^4A_1 \rightarrow ^6A_1$  du dopant  $Mn^{2+}$ . Les QDs CdS avec 6% de  $Mn^{2+}$  possèdent le meilleur rendement quantique de fluorescence 9.5% (Tableau 19). Une diminution du rendement quantique est observée lorsque le pourcentage d'ions  $Mn^{2+}$  est supérieur à 6%, vraisemblablement en raison du phénomène appelé « self-quenching » classiquement observé lors des dopages.<sup>47-48</sup> Le « self-quenching » trouve son origine dans le transfert de l'énergie émise par  $Mn^{2+}$  vers un autre ion  $Mn^{2+}$  situé à proximité, puis vers un site vacant ou un défaut dans la structure.

**Tableau 19 Rendement quantique de fluorescence des QDs CdS dopé  $Mn^{2+}$ .**

Concentration de $Mn^{2+}$ (%)	Rendement quantique (%)
1	3,3
2	4,5
3	5,7
4	6,4
5	7,8
6	9,5
7	5,5
8	5,2



**Figure 100 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS dopé  $Mn^{2+}$  en fonction de la concentration en ions  $Mn^{2+}$  (de 1 à 8% molaire par rapport au cadmium). Les QDs sont synthétisés en microréacteur avec un temps de séjour de 3h, à pH 7 et à 90°C.**

L'analyse dispersive en énergie (EDS) a été utilisée pour déterminer le pourcentage atomique de Cd et Mn dans les QDs synthétisés (Tableau 20). On peut remarquer que la concentration atomique de Mn (4 +/- 0,7 %) est légèrement inférieure au pourcentage (6%).

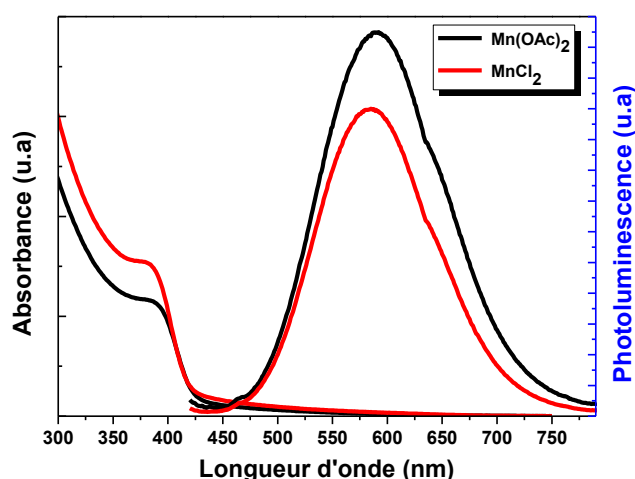
**Tableau 20 Pourcentages atomiques des éléments dans les QDs CdS et CdS dopé Mn<sup>2+</sup>.**

CdS@MPA			6%Mn:CdS@MPA		
Elément	% Atomique	Déviati on standard	Elément	% Atomique	Déviati on standard
C	23,2	3,7	C	14,9	3,5
S	43,4	1,6	S	37,3	4,2
Cd	33,4	2,1	Cd	43,8	4,9
			Mn	4	0,7

L'énergie de gap des QDs Mn:CdS@MPA est de 2,98 eV, valeur similaire à celle des QDs CdS non dopé (2,99 eV). A l'aide de l'équation de Peng, nous avons trouvé que les particules dopées et non dopées avaient respectivement des diamètres de 2,4 et 2,3 nm.

Nous avons également évalué l'influence du précurseur en réalisant des synthèses avec l'acétate de manganèse tétrahydraté et le chlorure de manganèse tétrahydraté. Les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence des QDs synthétisés sont quasiment identiques (Figure 101) ainsi que leurs rendements quantiques (9,5 et 9,7 % respectivement pour Mn(OAc)<sub>2</sub> et MnCl<sub>2</sub>).

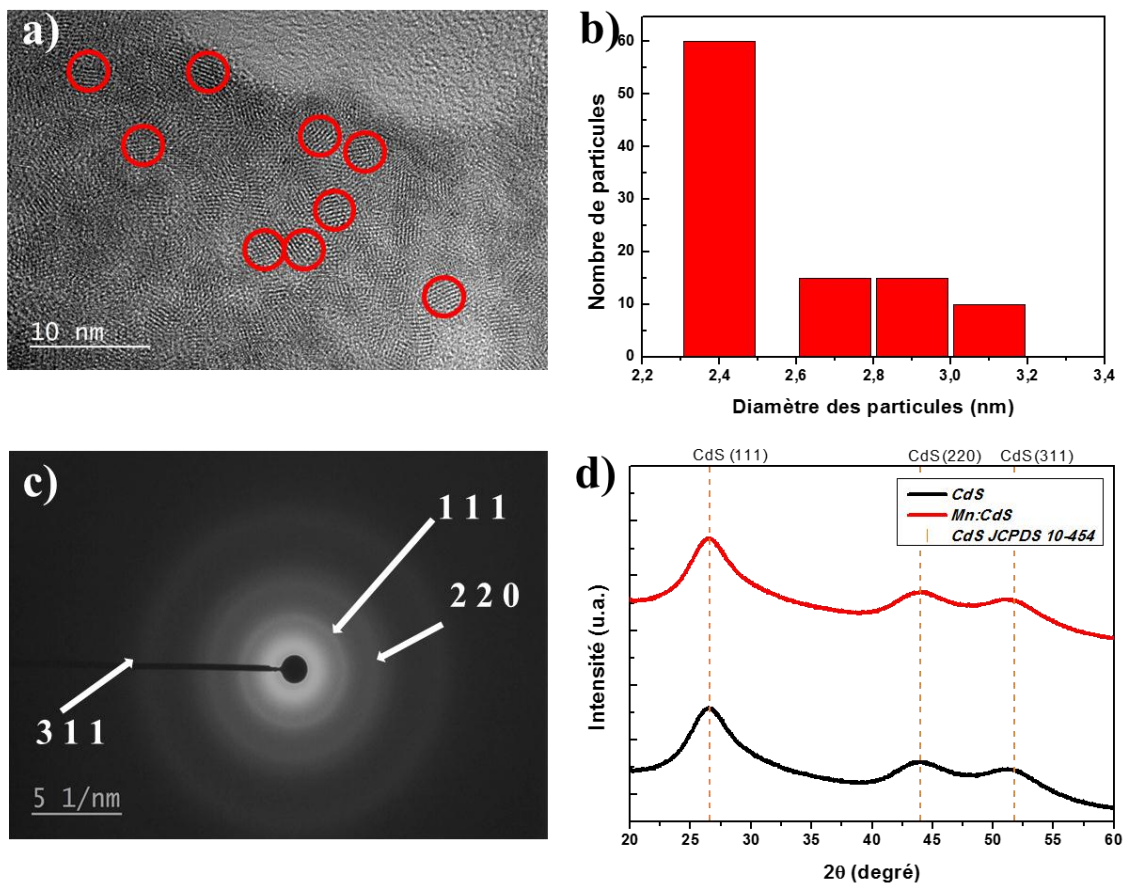




**Figure 101** Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  préparés en microréacteur en utilisant  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  et  $\text{MnCl}_2$ . Les QDs sont synthétisés en microréacteur avec un temps de séjour de 3h, à pH 7 et à 90°C.

### *Taille et Cristallinité*

Le diagramme de distribution de taille des QDs CdS dopé avec 6% de  $\text{Mn}^{2+}$  (6%Mn:CdS@MPA) montre que les particules sont sphériques, uniformes en diamètre et que leur taille moyenne est de 2,4 +/- 0,4 nm, valeur en accord avec celles calculées via les équations de Brus et Peng (2,7 et 2,3 nm, respectivement) (Figure 102 b). L'image MET de haute résolution montre que la distance interplanaire est de 0,34 nm (Figure 102 a), ce qui correspond au plan de diffraction (111) de CdS. La diffraction des électrons confirme ce résultat (les trois cercles correspondent à la diffraction des plans (111), (220) et (311) de la structure cubique blende de zinc) (Figure 102 c). Ce résultat est en accord avec la DRX (Figure 102 d). Les signaux à 26,5, 43,9 et 51,6° correspondent aux plans cristallins (111), (220) et (311) de CdS cubique (JCPDS 10-454). Tous ces résultats montrent que la structure cristalline de CdS n'est pas altérée par le dopage avec  $\text{Mn}^{2+}$ .



**Figure 102** (a) Image MET-HR, (b) distribution de taille, (c) cliché de diffraction des électrons et (d) diffractogramme RX des QDs 6%Mn:CdS@MPA synthétisés en microréacteur avec un temps de séjour de 3 h, pH = 7 et à 90°C (phase continue = décane).

L'influence de l'huile sur les propriétés optiques de QDs 6%Mn:CdS@MPA a finalement été évaluée. Le décane, le dodécane et le 1-octadécène, ont été testées. Comme le montre la Figure 103, un léger décalage des pics excitoniques et des maxima d'émission de fluorescence est observé lorsque la viscosité de l'huile augmente. Les rendements quantiques des QDs synthétisés dans le décane et le dodécane sont très proches (9,5 et 10%, respectivement). Avec l'ODE, le rendement quantique est beaucoup plus faible (3%).

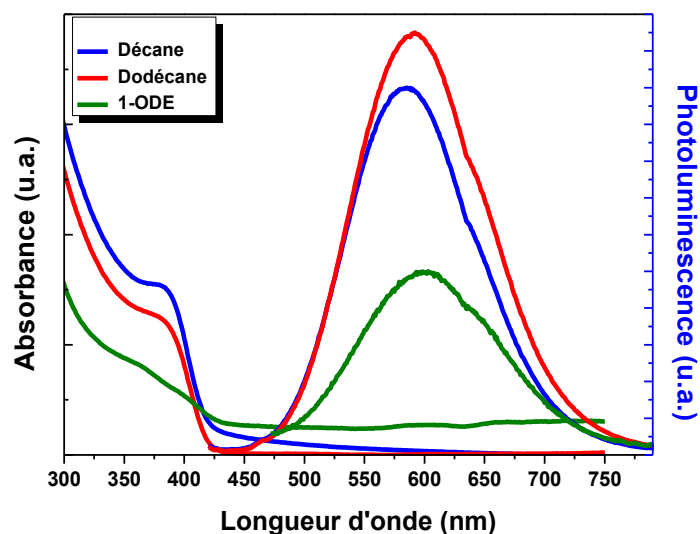


Figure 103 Influence de l'huile sur les propriétés optiques des QDs 6%Mn:CdS@MPA synthétisés en microréacteur (temps de séjour de 3 h, pH = 7 et T = 90°C).

### 5.3.2 Introduction de la coquille ZnS en flux mono ou biphasique

#### 5.3.2.1 Flux monophasique

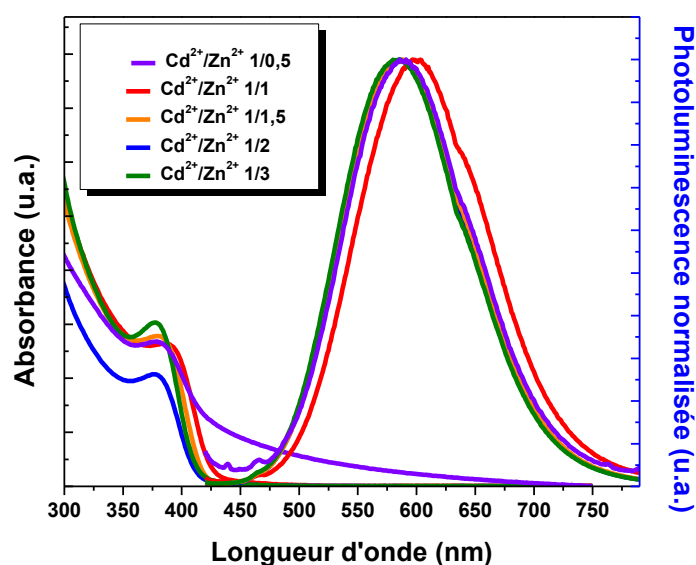
Les semiconducteurs CdS et ZnS ont des structures cristallines très proches, cubique blende de zinc. Comme le bandgap de ZnS est de 3,66 eV et celui de CdS de 2,42 eV, les QDs cœur/coquille Mn:CdS/ZnS seront de type I. Le schéma du montage utilisé pour préparer ces QDs est présenté sur la Figure 88. Un deuxième micromélangeur en T ( $V = 0,0348 \mu\text{L}$ ) est ajouté pour réaliser le mélange rapide et efficace de la solution des cœurs CdS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  avec la solution des précurseurs des coquilles ZnS (acétate de zinc et MPA). La croissance de la coquille ZnS est réalisée à 90°C dans le serpentin d'une longueur de 5 m et d'un volume de 10 mL. Le débit de chaque solution est de 1,66 mL/h et le temps de séjour est de 3 h à la fois pour la croissance des cœurs et pour la croissance des coquilles. Le rapport molaire de  $\text{Cd}^{2+} / \text{Zn}^{2+} / \text{MPA}$  a été varié de 1/0,5/2 à 1/3/12 afin d'obtenir des QDs avec les meilleures propriétés optiques (Tableau 21).

**Tableau 21 Rapports molaires  $\text{Zn}^{2+}$  / MPA testés pour l'introduction de la coquille ZnS**

Rapport molaire des $\text{Zn}^{2+}$ et MPA pour l'introduction des coquilles ZnS	
$\text{Zn}^{2+}$ (mmol)	MPA (mmol)
0,087	0,35
0,175	0,7
0,262	1,05
0,35	1,4
0,7	2,1

La Figure 104 présente les spectres d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence des QDs cœur/coquille 6%Mn:CdS/ZnS synthétisés avec différents rapports molaires  $\text{Cd}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$ . Un petit décalage à la fois du pic d'absorption et du maximum de fluorescence est observé uniquement pour le rapport  $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1/1$ . Le rendement quantique de fluorescence augmente avec le rapport  $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  et atteint son maximum (20%) pour le rapport  $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1/2$ . Au-delà de cette valeur, une diminution du rendement quantique (qui pourrait avoir pour origine les tensions entre les mailles CdS et ZnS) est observée.

Le désaccord de maille (ou contrainte de maille, « lattice mismatch ») entre le cœur et la coquille est également un paramètre très important. Ce désaccord peut être calculé à l'aide du paramètre de maille élémentaire  $a$  pour les réseaux cristallins du cœur et de la coquille. Si le désaccord est élevé, la coquille va compresser le cœur et le cœur pourra provoquer une dislocation de la coquille. Quand le désaccord de maille entre le cœur et la coquille est élevé, (par exemple, supérieur à 12% comme pour les QDs CdSe/ZnS), il n'est possible d'introduire que deux monocouches de ZnS sous peine de provoquer une forte diminution du rendement quantique de photoluminescence.<sup>49,52</sup> Pour les QDs cœur/coquille Mn:CdS/ZnS, le désaccord  $\Delta a_{\text{cœur}}/a_{\text{coquille}}$  est de 7% ( $a_{\text{cœur}} = 5,832 \text{ \AA}$  pour CdS et  $5,42 \text{ \AA}$  pour ZnS). Cette valeur relativement faible montre que la coquille ZnS pourra être plus épaisse à la périphérie de CdS qu'à celle des QDs CdSe. Il a été montré que la diminution du rendement quantique de fluorescence n'était observable qu'après l'introduction de 4 monocouches de ZnS à la surface du cœur CdS.<sup>50</sup>



**Figure 104** Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS dopés  $\text{Mn}^{2+}/\text{ZnS}$ , préparés avec différents rapports  $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ .

#### *Influence du dopage du cœur CdS ou de la coquille ZnS*

La localisation du dopant dans les QDs peut influencer les propriétés optiques.<sup>51</sup> Dans la première partie de cette étude, nous avons préparé des QDs à cœur CdS dopé avec  $\text{Mn}^{2+}$  puis une coquille ZnS a été introduite. Nous avons également étudié l'influence d'un dopage de la coquille ainsi que d'un dopage du cœur et de la coquille sur les spectres d'absorption et de fluorescence des QDs.

La Figure 105 présente les spectres d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence des QDs 6%Mn:CdS/ZnS, CdS/6%Mn:ZnS, ainsi que des QDs co-dopés dans le cœur et la coquille 6 et 3%Mn:CdS/6 et 3%Mn:ZnS. Les spectres d'absorption ne sont que peu altérés par ces modifications de localisation du dopant. Il convient cependant de noter que le spectre des QDs 3%Mn:CdS/3%Mn:ZnS est le moins bien défini. Le spectre d'émission de ces particules est décalé vers le rouge (620 nm) et une émission de défauts est observable à 650 nm. Ces particules ont un rendement quantique faible (8,3%).

Le résultat majeur de ces expériences est le décalage d'environ 10 nm selon que le dopage est réalisé dans le cœur ou la coquille, cas des QDs 6%Mn:CdS/ZnS, CdS/6%Mn:ZnS et 6%Mn:CdS/6Mn:ZnS. Le rendement quantique de fluorescence de ces trois QDs est d'environ 20%.

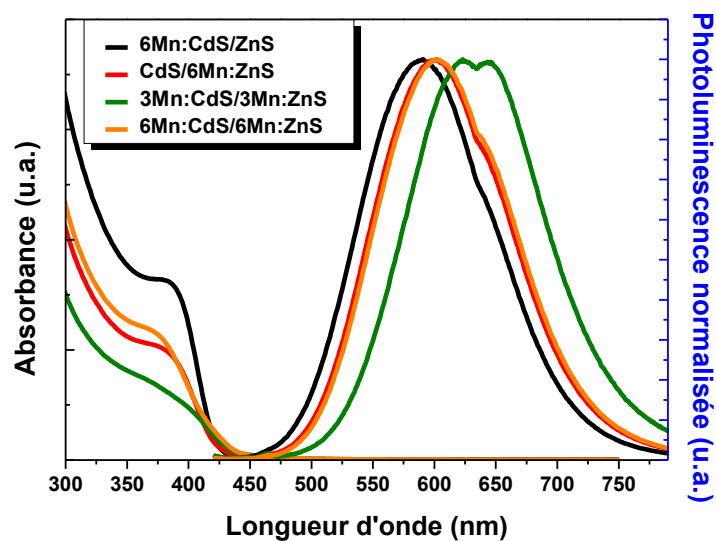


Figure 105 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS/ZnS dopés  $Mn^{2+}$  synthétisés en microréacteur en flux monophasique.

Les bandgaps des QDs 6%Mn:CdS/ZnS, CdS/6%Mn:ZnS et 6%Mn:CdS/6 %Mn:Zn ont été déterminés et sont respectivement de 3,01, 2,97 et 2,97 eV (Figure 106).

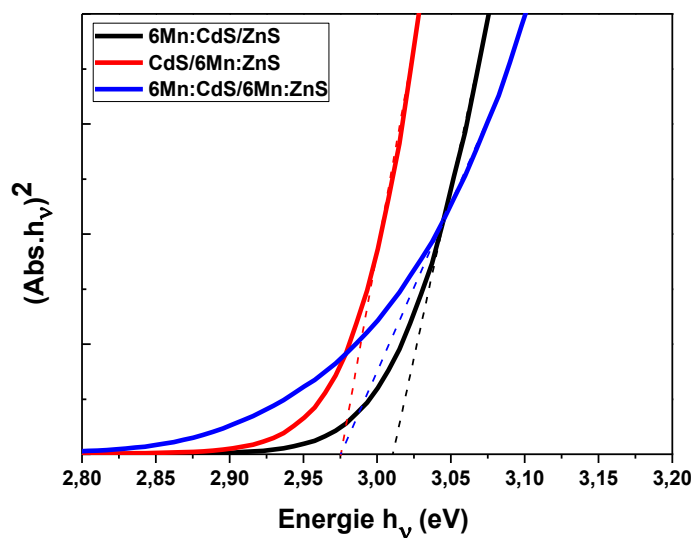


Figure 106 Détermination du bandgap des QDs 6%Mn:CdS/ZnS, CdS/6%Mn :ZnS et 6%Mn:CdS/6 %Mn:Zn via la méthode de Tauc.

### *Taille et Cristallinité*

La structure cubique blende de zinc est confirmée par le diffractogramme des RX (Figure 107 g). Les pics à 26,5, 43,9 et 51,6° correspondent respectivement aux plans cristallins (111), (220)

et (311) (JCPDS 10-454). Les images MET haute résolution et les diagrammes de distribution de tailles des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et 6%Mn:CdS/6 %Mn:Zn) montrent que les particules sont sphériques et relativement homogènes (Figures 107 c et d). Les tailles des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et 6%Mn:CdS/6 %Mn:Zn sont 2,7 et 2,9 (+/- 0.4 nm), valeurs en accord avec celles obtenues en utilisant l'équation de Brus (respectivement 2,7 et 2,8 nm) (Figures 107 e et f). Les clichés de diffraction des électrons (Figures 107 a et b) confirment la structure cristalline cubique des QDs. Les images MET-HR montrent une distance interplanaire de 0,34 nm, ce qui correspond au plan de diffraction (111) de CdS.

L'analyse dispersive en énergie a été utilisée pour déterminer le pourcentage atomique de manganèse dans les QDs 6%Mn:CdS/ZnS et 6%Mn:CdS/6%Mn:Zn (Tableau 22). Les concentrations en Mn sont 3,8% (+/- 0,3) et 4,5 % (+/- 0,4) pour ces deux QDs et montrent qu'environ 0,7% des ions  $Mn^{2+}$  sont présents dans la coquille ZnS.

**Tableau 22 Analyses dispersives en énergie des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et 6%Mn:CdS/6%Mn:ZnS.**

6%Mn:CdS/ZnS			6%Mn:CdS/6%Mn:ZnS		
Eléments	%	Déviaton	Eléments	%	Déviaton
C	20	7,1	C	18	4,2
S	41,8	3,1	S	38,8	2,9
Cd	22,4	5,2	Cd	23,5	6,5
Mn	3,8	0,3	Mn	4,5	0,4
Zn	13,7	6,5	Zn	14,1	5,4

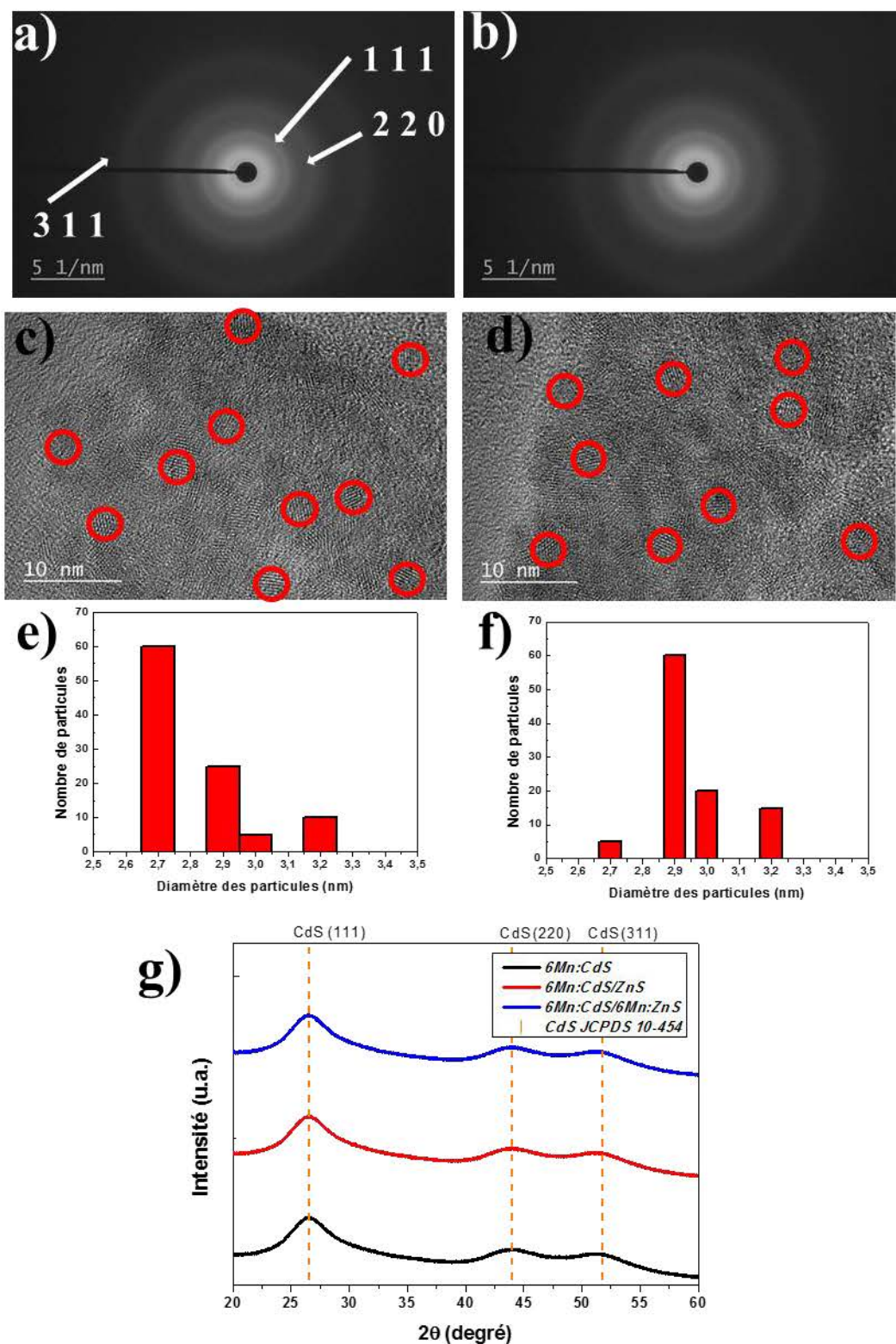


Figure 107 (a-b) Clichés de diffraction des électrons, (c-d) images MET-HR, (e-f) distributions de tailles des QDs 6%Mn: CdS/ZnS et 6%Mn: CdS/6%Mn: ZnS et (f) diffractogrammes RX des QDs 6%Mn: CdS, 6%Mn: CdS/ZnS et 6%Mn: CdS/6%Mn: ZnS synthétisés en microréacteurs (flux monophasique, temps de séjour de 3 h pour les cœurs et les coquilles, pH = 7 et T = 90°C).



### 5.3.2.2 Introduction de la coquilles ZnS via le flux biphasique

Le schéma du montage utilisé pour la synthèse des QDs cœur/coquille est présenté sur la Figure 89. La croissance de la coquille ZnS a été réalisée à 90°C dans le serpentin en PTFE de diamètre interne 1,6 mm, d'une longueur de 5 m et d'un volume de 10 mL. Le débit de chaque solution (précurseurs cœur et coquille) est de 0,8 mL/h et le débit de la phase décane est de 1,66 mL/h. Le temps de séjour dans le réacteur est 3 h à la fois pour la croissance des cœurs et de la coquille.

La Figure 108 présente les spectres d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence des QDs cœur/coquilles 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS. Un faible décalage des pics excitoniques d'absorption ( $\lambda_{\text{abs}} = 350$  et  $352$  nm) et des maxima de fluorescence ( $\lambda_{\text{em}} = 559$  et  $566$  nm) des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS est observé par rapport à la synthèse monophasique (respectivement  $\lambda_{\text{abs}} = 376$  et  $385$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 588$  et  $599$  nm). Ces décalages pourraient être liés à une augmentation plus faible du diamètre des particules en flux biphasique. Une diminution des rendements quantiques de fluorescence (de 20 à 10,5 et de 20 à 8,5 % pour les QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS) peut également être notée. Les bandgaps des QDs 6%Mn:CdS/ZnS, CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en flux biphasique ont été déterminés et sont respectivement de 3,20 et 3,17 eV. L'équation de Brus indique que les diamètres de ces QDs sont de 2,3 et 2,4 nm.

La diminution de taille et le rendement quantique de fluorescence des QDs synthétisés avec l'écoulement biphasique, peut être expliqué par le mauvais mélange des flux des cœurs CdS avec le précurseur des coquilles ZnS, ce qui conduit à la formation des coquilles ZnS dont l'épaisseur qui ne suffit pas à réduire les défauts de surface des cœurs. De plus, à cause du mauvais mélange, le faible rapport molaire de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  favorise la formation des défauts dans la structure cristalline des coquilles ZnS et le dopage n'est pas efficace. Ceci explique le faible rendement quantique de fluorescence et les mauvaises propriétés optiques des QDs synthétisés avec l'écoulement biphasique.

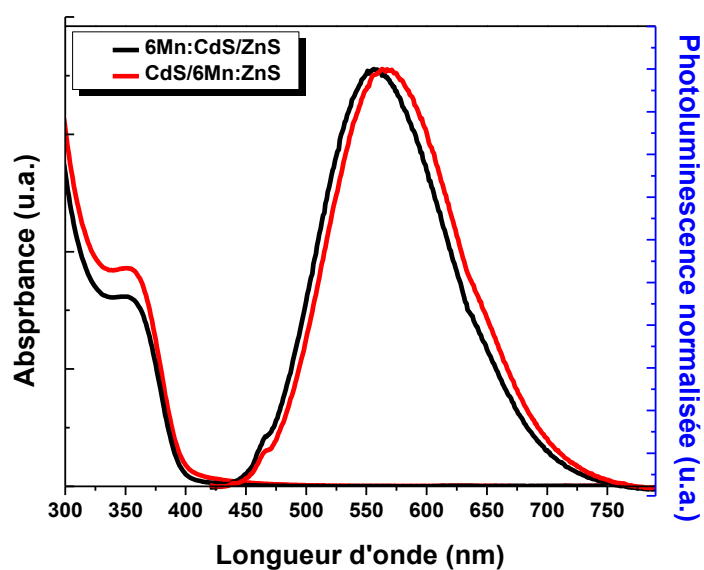


Figure 108 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur avec le flux biphasique.

### *Taille et Cristallinité*

La structure cristalline cubique des QDs a été validée par la diffraction des RX (Figure 109) et la diffraction des électrons (encarts des Figures 109 b et c). Les signaux à 26,5, 43,9 et 51,6 ° correspondent aux plans cristallins (111), (220) et (311) et confirment la structure cubique des QDs (JCPDS 10-454).

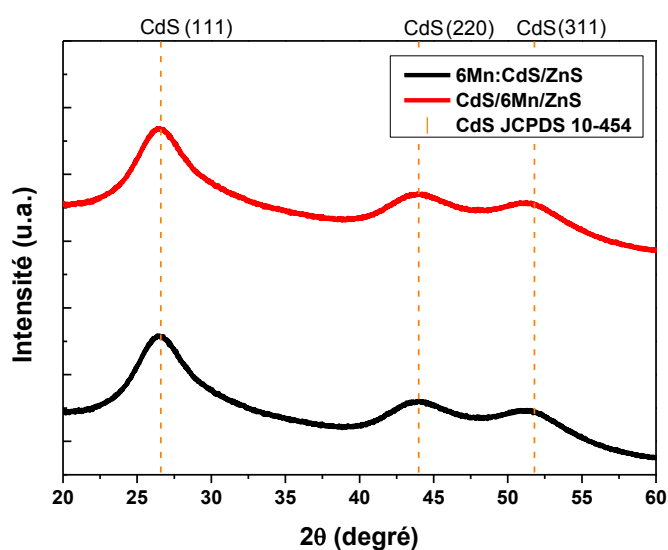


Figure 109 Diffractogrammes RX, des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique.

Les images MET haute résolution des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6 %Mn:ZnS montrent que les particules sont sphériques et homogènes en taille (Figures 110 a et b). La distance interplanaire mesurée est de 0,34 nm et correspond au plan de diffraction (111). Les tailles des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6 %Mn:ZnS sont de 2,4 et 2,5 +/- 0,4 nm (Figure 110 c et d), valeurs en accord avec celles déterminées via l'équation de Brus (respectivement 2,3 et 2,4 nm).

Les pourcentages atomiques de manganèse dans les QDs ont été déterminés en utilisant l'analyse dispersive en énergie (Tableau 23). Les valeurs obtenues sont 3,5 % (+/- 0,5%) et 3,1 (+/- 0,5%) pour les QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6 %Mn:ZnS respectivement.

**Tableau 23 Analyse dispersive en énergie des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur avec le flux biphasique.**

6%Mn:CdS/ZnS			CdS/6%Mn:ZnS		
Eléments	% Atomique	Déviations	Eléments	% Atomique	Déviations
C	22	4,2	C	21,8	5,1
S	46,5	3	S	39,5	3,8
Cd	35,9	3,5	Cd	30,1	5,4
Mn	3,5	0,5	Mn	3,1	0,5
Zn	6,1	4,6	Zn	5,5	7,4

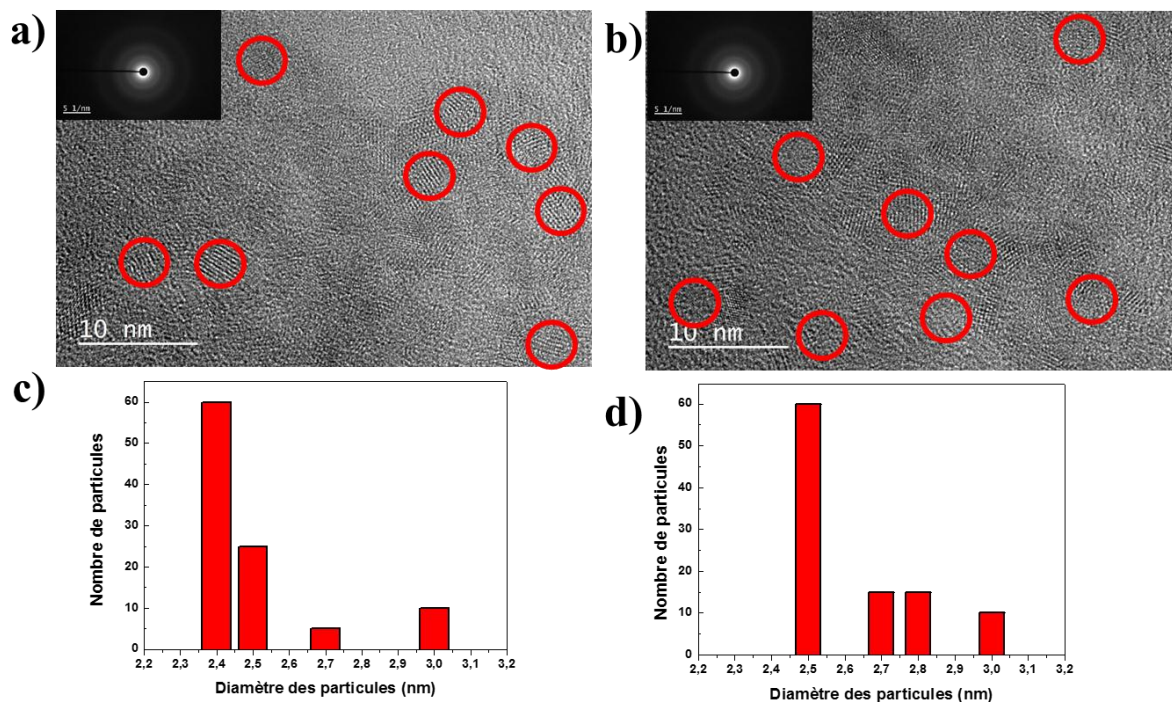


Figure 110 (a) et (b) images MET-HR, (c) et (d) distributions de taille des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique.

### 5.3.3 Conclusion

Des synthèses en microréacteur en flux monophasique ou biphasique (eau/alcane) de QDs CdS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  ou CdS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  recouvert d'une coquille ZnS ont été développées. Différents paramètres expérimentaux (temps de séjour, température, pH, rapport molaire des précurseurs, concentration et nature des précurseurs, ...) ont été évalués afin d'optimiser les propriétés optiques. Les résultats obtenus montrent qu'un temps de séjour de 3 h, une température de  $90^\circ\text{C}$ , un pH neutre, 6% molaire de  $\text{Mn}^{2+}$ , et des débits de 1,6 mL/h pour la phase aqueuse et l'alcane, permettent obtenir des QDs CdS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  présentant uniquement l'émission de fluorescence orange, liée à la transition  $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$  de  $\text{Mn}^{2+}$  et un rendement quantique de fluorescence de 10 %. Ces QDs sont de structure cristalline cubique et leur diamètre est de  $2,4 \pm 0,4$  nm.

L'introduction d'une coquille ZnS permet d'améliorer les propriétés optiques et de réduire les défauts des surfaces. Le microréacteur avec le flux monophasique permet de produire les QDs 6%Mn:CdS/ZnS avec les meilleures propriétés optiques (une seule émission à 590 nm et le rendement quantique est de 20 %). Nous n'avons pas observé d'influence marquée sur les propriétés optiques en réalisant des dopages du cœur CdS ou de la coquille ZnS. Les résultats obtenus en flux biphasique sont moins bons qu'en monophasique.

### 5.3.4 Synthèse du cœur CdS dopé Cu en microréacteur en milieu biphasique

Les conditions réactionnelles optimales déterminées pour la synthèse des QDs CdS dopé  $\text{Cu}^+$  sont un rapport molaire des précurseurs  $\text{Cd}^{2+}$ /thio-urée/MPA de 1/1,7/2,3, une température de  $90^\circ\text{C}$  et un pH de 7. Le temps de séjour en microréacteur est de 2 h. L'influence de la concentration en ions Cu sur les propriétés optiques a été évaluée : 5 échantillons des QDs CdS dopé Cu ont été préparés en faisant varier la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  de 1 à 5 % molaire par rapport au cadmium. L'excès de thiourée et donc d'ions sulfure permet la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^+$  et donc la préparation de QDs CdS dopé  $\text{Cu}^+$ . Le degré d'oxydation de Cu, +1 ou +2, a une forte influence sur les propriétés optiques des QDs. Le maximum de l'émission de fluorescence se situe entre 500 et 700 nm et dépend des niveaux énergétiques des ions Cu, de leur degré d'oxydation ainsi que du diamètre des QDs.

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent être réduits en  $\text{Cu}^+$  par  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{HS}^-$  générés lors de la décomposition de la thiourée. Deux bandes énergétiques peuvent alors apparaître : la bande de  $\text{Cu}^+$  et deux bandes de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $^2\text{T}_2$  et  $^2\text{E}$ ) (Figure 111). Le niveau énergétique de  $\text{Cu}^+$  est très proche de la bande de valence de CdS. Les trous peuvent migrer vers le niveau énergétique de  $\text{Cu}^+$  et ce niveau sera considéré comme la nouvelle bande de valence. Les ions  $\text{Cu}^+$  sont alors oxydés en  $\text{Cu}^{2+}$  (des électrons retournent dans la bande de valence de CdS) et l'apparition des deux niveaux énergétiques  $^2\text{T}_2$  et  $^2\text{E}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  est observée. Le maximum de l'émission de fluorescence dépend du diamètre des QDs et seule l'émission du dopant est observée.

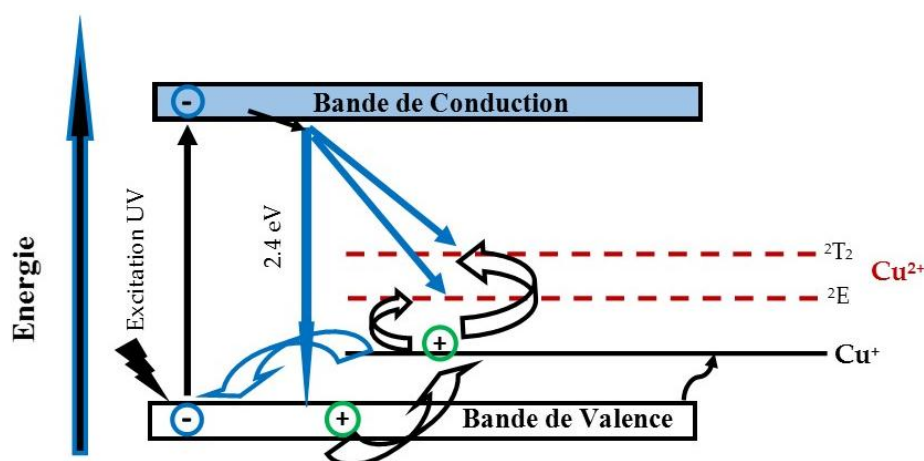
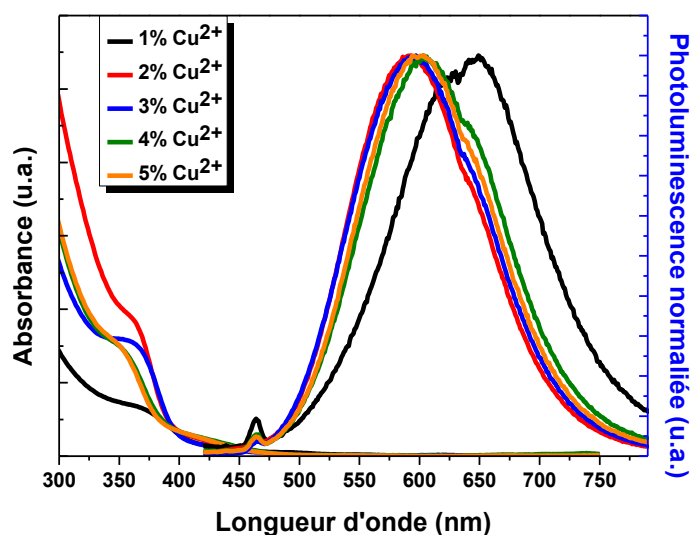


Figure 111 Niveaux énergétiques des dopants  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  dans CdS.

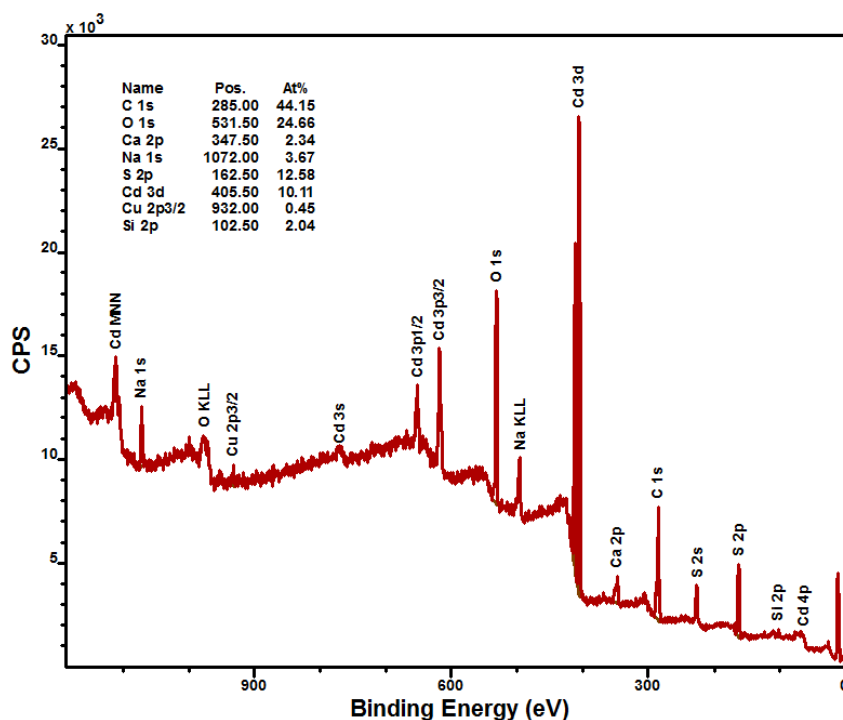
Tous les échantillons ont été préparés en utilisant les mêmes solutions mères de précurseurs et dans les mêmes conditions (température, pression, débit). Le spectre de fluorescence des

particules synthétisées avec 1% de  $\text{Cu}^+$  montre une forte émission des défauts de Cd interstitiel (vers 650 nm) et le rendement quantique est faible (3,6%) (Figure 112).<sup>52,53</sup> Avec l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Cu}^+$ , le maximum d'émission est décalé de 595 à 604 nm. Les QDs CdS dopé 3% de  $\text{Cu}^+$  ( $\lambda_{\text{abs}} = 354$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 596$  nm) ont le meilleur rendement quantique (10.5%). Le maximum d'émission de fluorescence à environ 600 nm confirme que le degré d'oxydation de Cu est +1.<sup>54</sup> Au-delà de 3% molaire en Cu, une baisse du rendement quantique est observée (8,5 et 5,9 % pour les QDs dopés avec 4 et 5% de  $\text{Cu}^+$ ), vraisemblablement en raison du phénomène dit de « concentration quenching » observé précédemment lors du dopage avec  $\text{Mn}^{2+}$ .



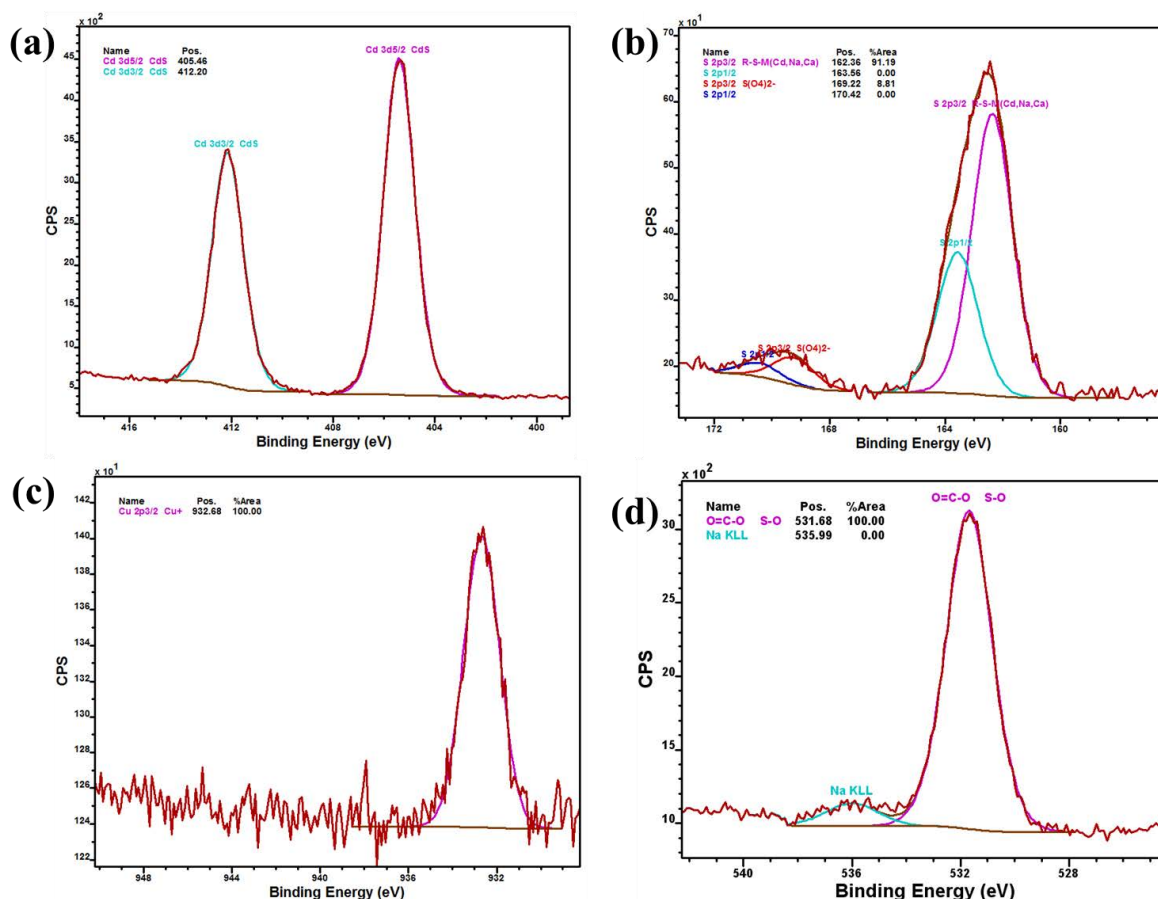
**Figure 112** Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de fluorescence des QDs CdS dopés  $\text{Cu}^+$  (de 1 à 5% molaire de Cu par rapport à Cd) synthétisés en microréacteur avec le flux biphasique (décane), le temps de séjour est de 2 h, pH = 7 et T = 90 °C.

Le bandgap des QDs 3%Cu:CdS@MPA est de 3,18 eV. La taille des particules est de 2,4 nm et de 2,9 nm en utilisant respectivement les équations de Brus et Peng.



**Figure 113 Spectres XPS général des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuCl<sub>2</sub>.**

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été utilisée pour déterminer la composition des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuCl<sub>2</sub>. L'analyse XPS montre la présence des éléments Cd, S, O, C, Cu et Na (Figure 113). Les signaux de Cd 3d se trouvent à 405,46 eV (3d<sub>5/2</sub>) et 412,20 eV (3d<sub>3/2</sub>) (Figure 114 b). Les signaux de S 2p sont localisés à 162,3 eV (2p<sub>3/2</sub>) et 163,5 eV (2p<sub>1/2</sub>) (Figure 114 c). Les énergies des liaisons pour Cd et S sont en adéquation avec les valeurs de la littérature pour les QDs CdS.<sup>53,54</sup> Le pic de Cu 2p est situé à 932,6 eV (2p<sub>3/2</sub>), ce qui correspond à l'énergie 2p de Cu<sup>+</sup> dans Cu<sub>2</sub>S et confirme la présence unique de Cu<sup>+</sup> dans la structure cristalline (Figure 114 d).<sup>55,56</sup> La faible intensité du signal de Cu<sup>+</sup> indique que cet élément est plutôt localisé dans le cœur CdS et non à sa périphérie. Le signal unique de Cu<sup>+</sup> montre que la synthèse en microréacteur ne nécessite pas d'atmosphère inerte pour d'obtenir les QDs CdS dopé Cu<sup>+</sup>, ce qui n'est pas possible en réacteur classique où Cu<sup>+</sup> est rapidement oxydé en Cu<sup>2+</sup>.<sup>53</sup> Finalement, le pourcentage atomique de cuivre a été déterminé en utilisant l'XPS et est de 0,35%.



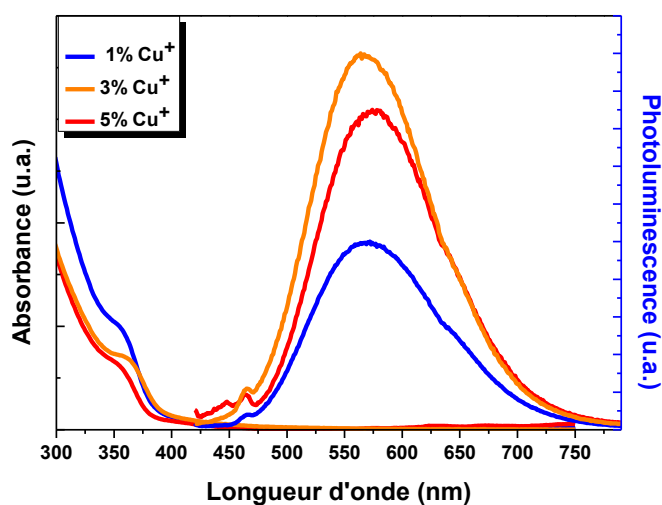
**Figure 114 Spectres XPS des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuCl<sub>2</sub> : (a), (b), (c) et (d) les spectres de haute résolution de Cd 3d, S 2p, Cu 2p et liaisons O=C-O et S-O.**

La réactivité des précurseurs de cuivre a été évaluée. Nous avons testé l'iodure de cuivre (I) qui présente l'avantage d'être au degré d'oxydation final dans les QDs. L'intégralité des ions HS<sup>-</sup> et S<sup>2-</sup> formés par décomposition de la thio-urée sera disponible pour la croissance homogène des QDs CdS, ce qui devrait permettre de minimiser les défauts liés aux sites vacants en soufre dans la maille cristalline. Les conditions de synthèse sont identiques à celles utilisées pour la synthèse des CdS dopé Cu à partir du chlorure de cuivre (II). Cependant, en raison de la faible solubilité de CuI dans l'eau, nous avons préparé la solution stock de Cu<sup>+</sup> par complexation de CuI avec le MPA (5 mg de CuI et 170  $\mu$ L (1.975 mmol) sont dissous dans 1 mL d'eau ultrapure). 234  $\mu$ L de la solution stock sont utilisés pour un dopage de 3% molaire de Cu<sup>+</sup> par rapport à Cd<sup>2+</sup>.

La Figure 115 présente les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence des QDs CdS dopé Cu<sup>+</sup> synthétisés. Un faible décalage vers le rouge des pics d'absorption et d'émission de fluorescence est observé lorsque le dopage augmente de 1 à 5%. Le rendement quantique des particules synthétisées avec 3% de Cu<sup>+</sup> ( $\lambda_{\text{abs}} = 356$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 562$  nm) est le plus élevé, 12%, (les rendements sont de 10 et 6,7 % pour les particules avec 1 et 5% de Cu<sup>+</sup>).



Il convient de remarquer le décalage vers les faibles longueurs d'onde de 34 nm du maximum de fluorescence par rapport aux particules synthétisées avec le chlorure de cuivre (II). Ce phénomène pourrait être expliqué par un dopage avec le cuivre (II) (réduction de ions  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^+$  incomplète) et les QDs CdS sont dopés à la fois par  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans le cas du dopage avec le cuivre (I), uniquement l'émission des ions  $\text{Cu}^+$  vers 550 nm est observée.<sup>47</sup> Le bandgap est de 3,22 eV. La taille des particules est estimée à 2,3 et 2,8 nm en utilisant respectivement les équations de Brus et Peng.



QYs 8,5% OK588 3CuCdS Cu+ 2h 90°C pH7 Biphasique 1  
 QYs 10,9% OK597 3CuCdS Cu+ Cul Stock Sol 2h 90°C pH  
 QYs 6,3% OK598 5CuCdS Cu+ Cul Stock Sol 2h 90°C pH  
 QYs 10,5% OK599 1CuCdS Cu+ Cul Stock Sol 2h 90°C pH

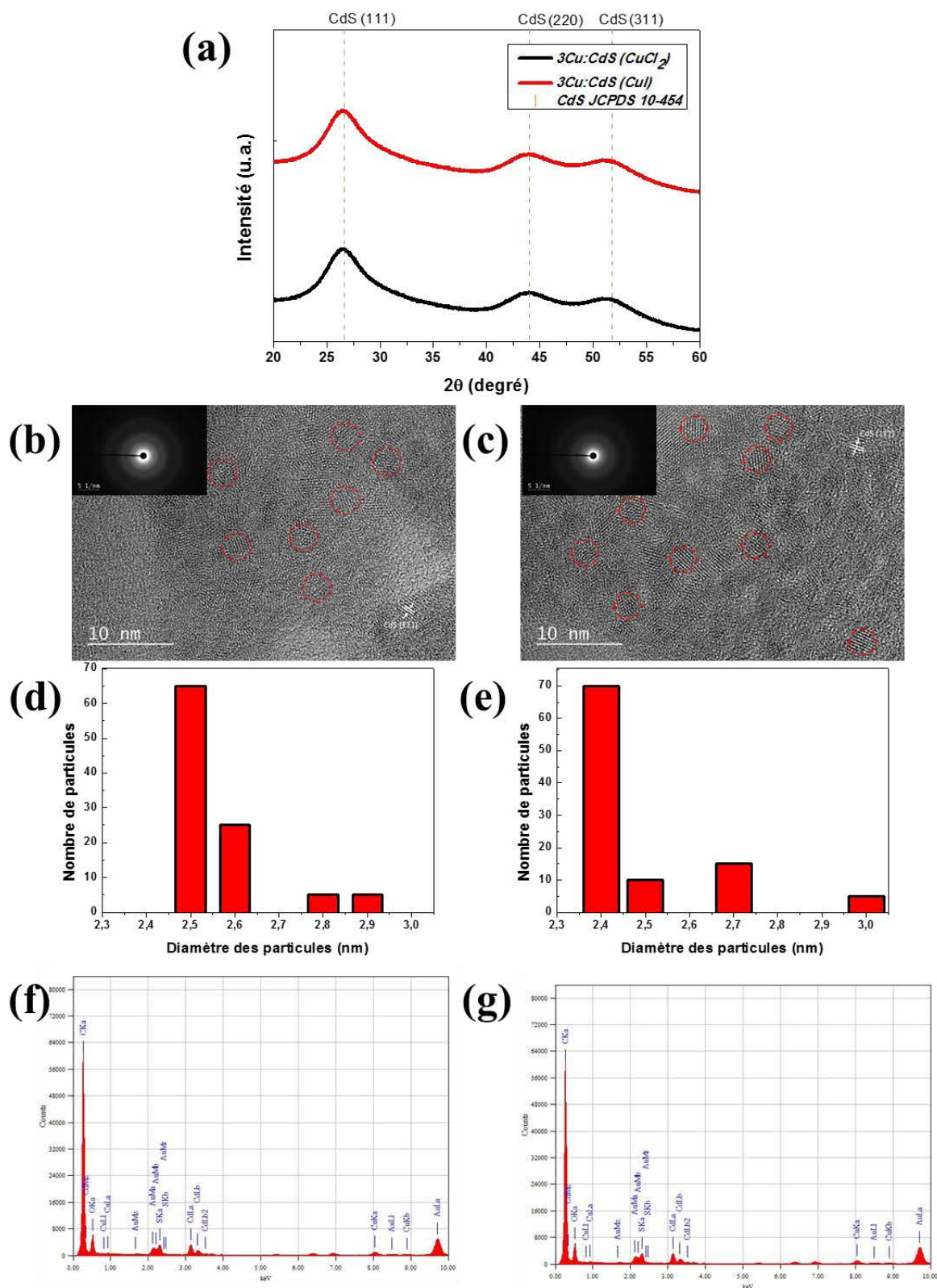
Figure 115 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS dopé  $\text{Cu}^+$  synthétisés en microréacteur en flux biphasique, le temps de séjour est de 2 h, pH = 7 et T = 90°C.

### *Taille et Cristallinité*

Le diffractogramme des RX montre que les QDs sont cristallisés et de structure cubique (Figure 116 a). Les signaux à 26,5, 43,9 et 51,6° correspondent aux plans cristallins (111), (220) et (311) (JCPDS 10-454).

L'image MET-HR et le diagramme de distribution de taille des QDs CdS dopé avec 3% de  $\text{Cu}^+$  (3%Cu:CdS@MPA) montrent des particules sphériques et relativement monodisperses (Figure 116 b et c). Les encarts des Figures 116 b et c montrent les clichés de diffraction des électrons, qui confirment la structure cubique. La distance interplanaire est de 0,34 nm et correspond au plan de diffraction (111) de CdS. La taille des particules synthétisées avec le chlorure de cuivre (II) est de 2,5 +/- 0,5 nm et est en adéquation avec celles calculées via les équations de Brus et Peng (2,4 et 2,8 nm, respectivement) (Figure 116 d). Les particules synthétisées avec l'iode de cuivre (I) ont un diamètre moyen de 2,4 +/- 0,6 nm (Figure 116 e). L'analyse dispersive en

énergie a été utilisée pour déterminer le pourcentage atomique de Cu dans les QDs dopés. Les valeurs obtenues avec le chlorure de cuivre (II) et l'iodure de cuivre (I) sont 1,3 % (+/- 0,7 %) et 0,9 % (+/- 0,8 %) (valeur théorique de 3%) (Figure 116 f et g).



**Figure 116 (a) Diffractogrammes RX des QDs 3%Cu:CdS (b) image MET-HR , (d) distribution de taille des particules (f) analyse EDX des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuCl<sub>2</sub>, (c) image MET-HR, (d) distribution de taille (f) analyse EDX des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuI (synthèses en microréacteur avec un temps de séjour de 2h, pH = 7 et à 90 °C).**

Comme précédemment, l'analyse XPS a été utilisée pour déterminer la composition des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuI. La présence des éléments Cd, S, O, C, Cu et Na peut être observée (Figure 117 a). Les signaux de Cd 3d se trouvent à 405,46 eV (3d<sub>5/2</sub>) et 412,13 eV (3d<sub>3/2</sub>) et ceux de S 2p sont localisés à 162,3 eV (2p<sub>3/2</sub>) et 163,5 eV (2p<sub>1/2</sub>) (Figure 117 b et c). Les énergies des liaisons pour Cd et S sont en adéquation avec les valeurs de la littérature.<sup>53,54</sup> Le pic de Cu 2p est situé à 932,6 eV (2p<sub>3/2</sub>), valeur typique pour Cu<sup>+</sup> dopé dans la structure CdS (Figure 117 d).<sup>53,54</sup>

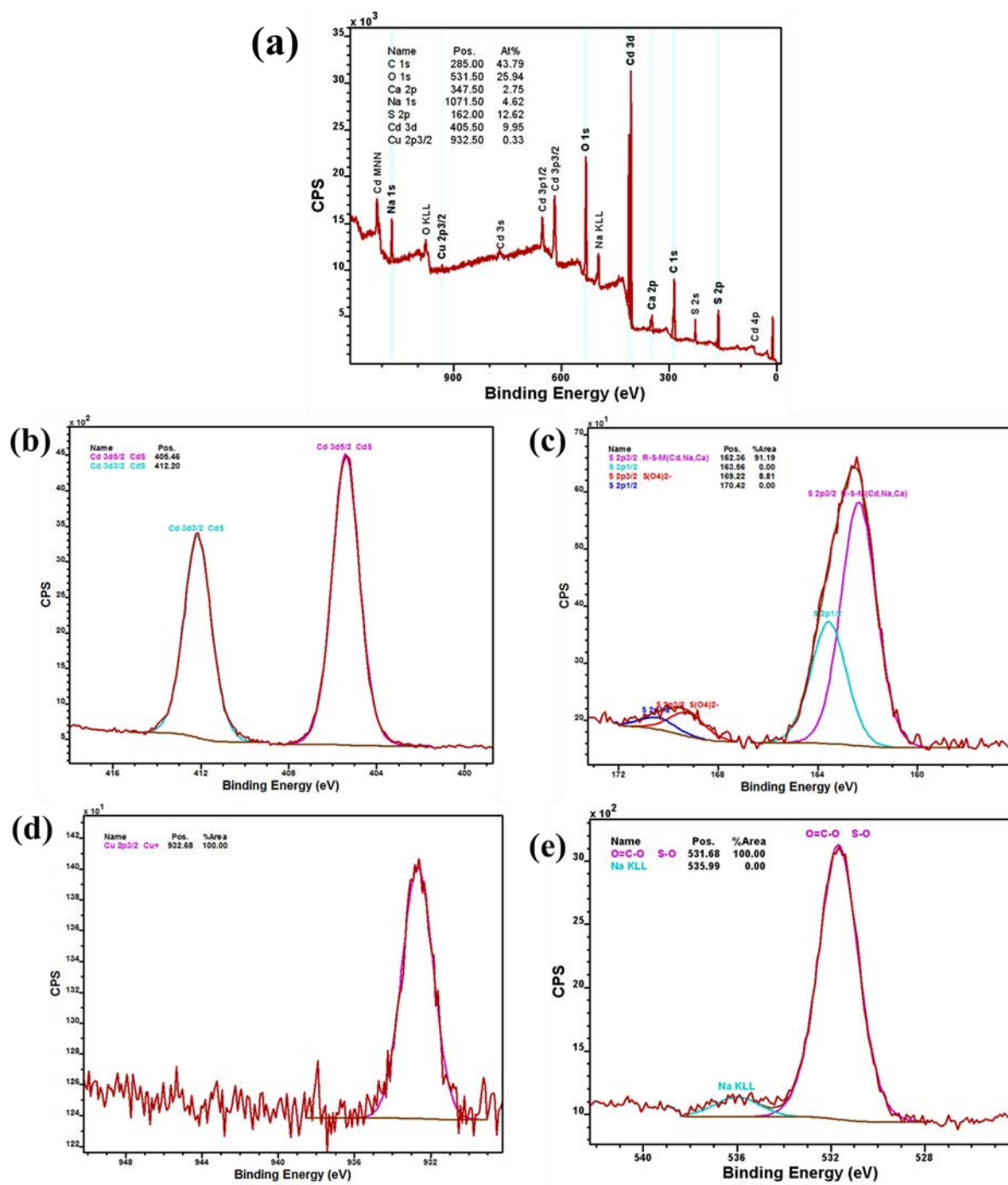


Figure 117 Spectres XPS des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuI : (a) spectre général (b), (c) (d) et (e) spectres de haute résolution de Cd 3d, S 2p, Cu 2p et liaisons O=C-O et S-O.

De même, le pourcentage atomique des éléments a été déterminé par XPS (Tableau 24).

**Tableau 24 Pourcentage atomique des éléments pour les QDs 3%Cu:CdS**

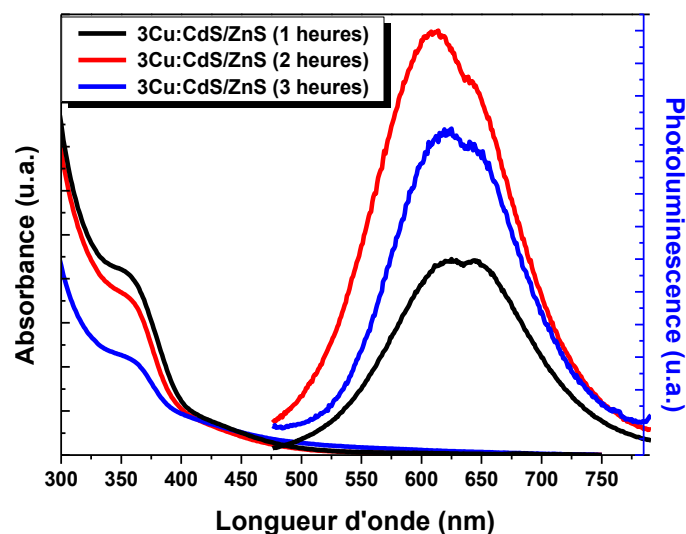
Elément	Liaison	Position (eV)	Pourcentage atomique (%)
<b>C 1s</b>	O=C-O	288,52	10,77
<b>Cd 3d</b>	Cd 3d <sub>5/2</sub> CdS	405,4	9,95
<b>O 1s</b>	O=C-O	531,59	26
<b>Na 1s</b>	Na <sup>+</sup>	1071,55	4,83
<b>S 2p</b>	S 2p <sub>3/2</sub> R-S-M(Cd)	162,31	12,86
<b>S 2p</b>	S 2p <sub>3/2</sub>	169,31	1,28
<b>Cu 2p<sub>3/2</sub></b>	Cu 2p <sub>3/2</sub> Cu <sup>+</sup>	932,62	0,3

### 5.3.5 Introduction de la coquille ZnS en flux monophasique

Le schéma du montage de la synthèse des QDs 3%Cu:CdS/ZnS est présenté sur la Figure 90. Après la section de croissance des cœurs, un micromélangeur est ajouté pour le mélange des cœurs CdS dopés Cu<sup>+</sup> avec la solution des précurseurs de la coquille ZnS (acétate de zinc et MPA). La croissance de la coquille ZnS a été réalisée pendant 1, 2 ou 3 h. Le débit des solutions est de 2,5 mL/h et le temps de séjour dans le réacteur est de 2 h pour la croissance des cœurs. Le rapport molaire de Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>/MPA est 1/2/8.

La Figure 118 présente les spectres d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence des QDs 3%Cu:CdS/ZnS synthétisés. Les décalages des pics excitoniques et des maxima de fluorescence peut s'expliquer par la variation de la taille des particules. Pour le temps de séjour d'1 h, le rendement quantique est faible (6%) et une émission de défauts vers 645 nm est observable. Nous supposons qu'avec ce temps de séjour court, l'épaisseur de la coquille ZnS est faible et que cette dernière ne permet pas de réduire les défauts des cœurs CdS dopé. Une augmentation du rendement quantique de fluorescence (10 et 11,5 %, respectivement, pour les QDs synthétisés avec les temps de séjour de 2 et 3 h) est observée. L'émission liée aux défauts est toujours présente (épaulement à 642 nm). Un décalage du pic excitonique d'absorption ( $\lambda_{\text{abs}}$  = 359 et 364 nm) et du maximum de fluorescence ( $\lambda_{\text{em}}$  = 613 et 624 nm) des QDs 3%Cu:CdS/ZnS est observé pour les temps de croissance de la coquille de 2 et 3 h par rapport aux 3%Cu:CdS ( $\lambda_{\text{abs}}$  = 356 nm et  $\lambda_{\text{em}}$  = 562 nm). Ce décalage est lié à augmentation de la taille des particules et confirme l'introduction de la coquille ZnS.

Les bandgaps des QDs 3%Cu:CdS/ZnS sont de 3,15 et 3,12 eV pour les temps de croissance de la coquille ZnS de 2 et 3 h (Figure 118). Les tailles des particules sont de 2,4 et 2.5 nm en utilisant l'équation de Brus.



OK608 3CuCdS/ZnS 2Zn+2MPA Cu+ stock sol C  
OK604 3CuCdS/ZnS 2Zn+ 2MPA Cu+ stock sol C  
OK607 3CuCdS/ZnS 2Zn+2MPA Cu+ stock sol C

Figure 118 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs 3%Cu:CdS/ZnS synthétisés avec des temps de croissance de la coquille de 1, 2 et 3 h.

### Taille et Cristallinité

Les diffractogrammes RX confirment la structure cubique des QDs 3%Cu:CdS/ZnS (pics à 26,5, 43,9 et 51,6° correspondant aux plans cristallins (111), (220) et (311)) (Figure 119). Ce résultat est validé par la diffraction des électrons (encarts des Figures 120 b et c).

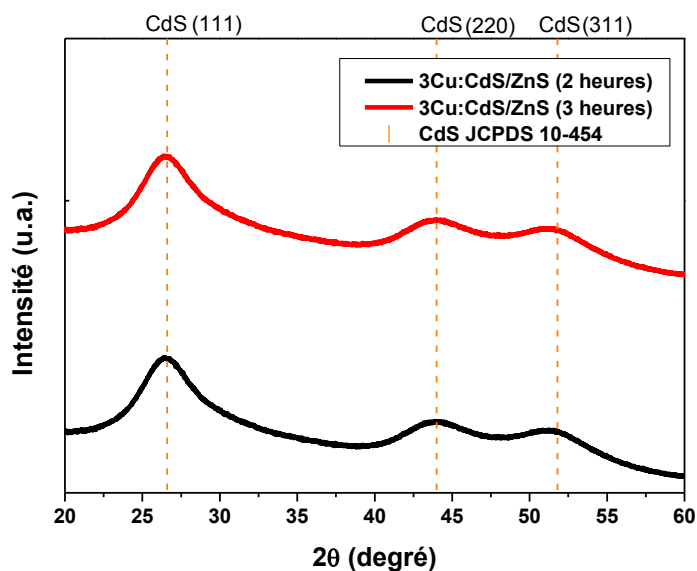


Figure 119 Diffractogrammes RX des QDs 3%Cu:CdS/ZnS.

Les images MET-HR et les diagrammes de distribution de tailles des QDs 3%Cu:CdS/ZnS (temps de croissance de la coquille de 2 ou 3 h) montrent que les particules sont sphériques et monodisperses (Figures 120 b et c). La distance interplanaire est de 0,34 nm et correspond au



plan de diffraction (111) de CdS. Les tailles des QDs synthétisés avec les temps de croissance de la coquille de 2 et 3 h sont respectivement de  $2,5 \pm 0,5$  et  $2,6 \pm 0,5$  nm, valeurs en adéquation avec celles obtenues en utilisant l'équation de Brus (2,4 nm et 2,5) (Figures 120 d et e).

L'analyse dispersive en énergie a été utilisée pour déterminer le pourcentage atomique de Cu et de Zn. Pour les temps de croissance de la coquille de 2 et de 3 h, les concentrations en Cu sont  $0,7$  et  $0,6 \pm 0,8$  % et celles de Zn sont  $11,5$  et  $12,1 \pm 2,8$  %.

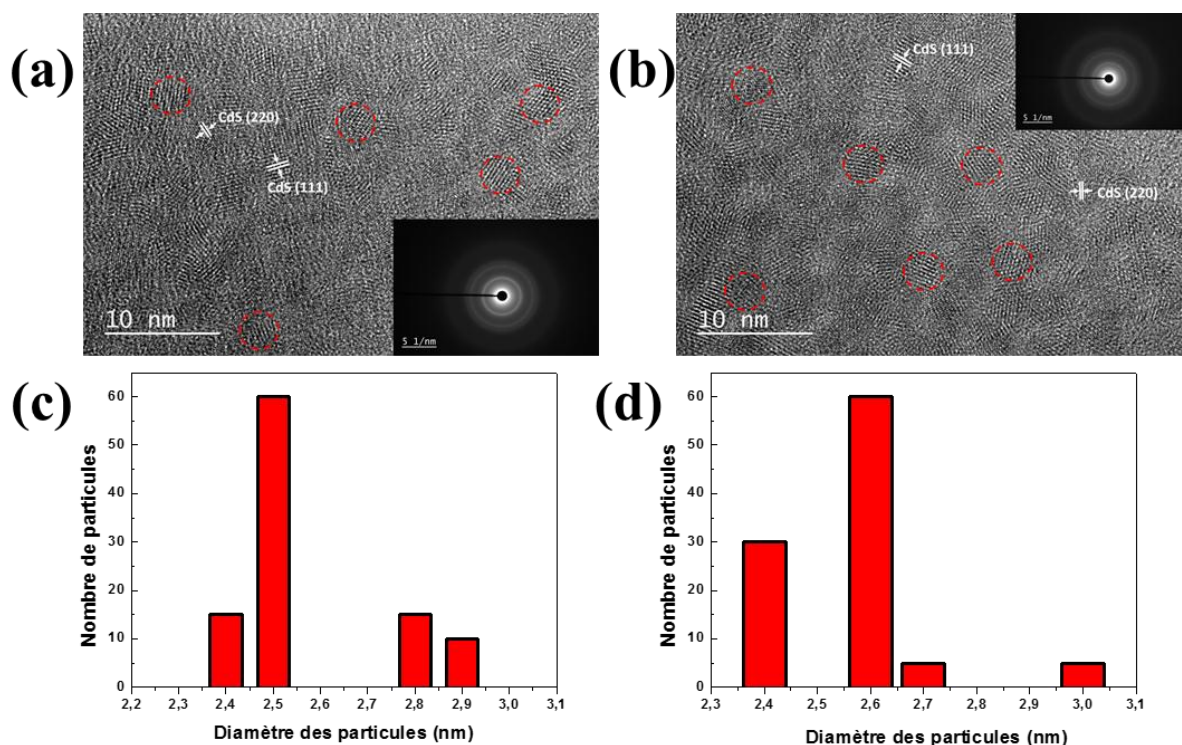


Figure 120 (a-b) images MET-HR (c-d) distributions de taille des QDs 3%Cu:CdS/ZnS synthétisés avec les temps de croissance des coquilles ZnS de 2 et de 3 h. Les cœurs CdS ont été préparés en 2 h, à pH 7 et à la température de 90°C.

### 5.3.6 Conclusion

Nous avons montré que l'utilisation des microréacteurs et d'un flux biphasique (eau/alcane) permettait la synthèse de QDs CdS dopé  $\text{Cu}^+$  avec de bonnes propriétés optiques. La concentration et la nature des précurseurs de Cu ( $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^+$ ), les débits des précurseurs et les temps de séjour ont été étudiés afin d'optimiser les propriétés optiques. Les résultats obtenus montrent qu'un temps de séjour de 2 h, une température de 90°C, un pH de 7, une concentration de  $\text{Cu}^+$  de 3% et des débits de 2,5 mL/h pour la phase aqueuse et le décane, permettaient d'obtenir des QDs CdS dopé  $\text{Cu}^+$  avec le maximum de fluorescence localisé vers 560 nm

(rendement quantique de 12%). Ces particules sont de structure cubique et leur taille est de 2,4  $\pm$  0,6 nm. L'introduction d'une coquille ZnS à la périphérie des QDs Cu:CdS ne permet pas d'améliorer de manière significative le rendement quantique de fluorescence (un déplacement du maximum d'émission à 610 nm est cependant observé).



## 5.4 Références bibliographiques

1. Kroutvar M, Ducommun Y, Heiss D, Bichler M, Schuh D, Abstreiter G, et al. Optically programmable electron spin memory using semiconductor quantum dots. *Nature*. 2004;432(7013):81–84.
2. Gao X, Cui Y, Levenson RM, Chung LW, Nie S. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nature Biotechnology*. 2004;22(8):969–976.
3. Michalet X, Pinaud FF, Bentolila LA, Tsay JM, Doose S, Li JJ, et al. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*. 2005;307(5709):538–544.
4. Moussodia R-O, Balan L, Merlin C, Mustin C, Schneider R. Biocompatible and stable ZnO quantum dots generated by functionalization with siloxane-core PAMAM dendrons. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(6):1147–1155.
5. Aldeek F, Mustin C, Balan L, Roques-Carmes T, Fontaine-Aupart M-P, Schneider R. Surface-engineered quantum dots for the labeling of hydrophobic microdomains in bacterial biofilms. *Biomaterials*. 2011;32(23):5459–5470.
6. Aboulaich A, Balan L, Ghanbaja J, Medjahdi G, Merlin C, Schneider R. Aqueous route to biocompatible ZnSe: Mn/ZnO core/shell quantum dots using 1-thioglycerol as stabilizer. *Chemistry of Materials*. 2011;23(16):3706–3713.
7. McClean IP, Thomas CB. Photoluminescence study of MBE-grown films on ZnS. *Semiconductor science and technology*. 1992;7(11):1394.
8. Weinhardt L, Gleim T, Fuchs O, Heske C, Umbach E, Bär M, et al. CdS and Cd(OH)<sub>2</sub> formation during Cd treatments of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin-film solar cell absorbers. *Applied physics letters*. 2003;82(4):571–573.
9. Ouyang J, Kuijper J, Brot S, Kingston D, Wu X, Leek DM, et al. Photoluminescent colloidal CdS nanocrystals with high quality via noninjection one-pot synthesis in 1-octadecene. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113(18):7579–7593.
10. Erwin SC, Zu L, Haftel MI, Efros AL, Kennedy TA, Norris DJ. Doping semiconductor nanocrystals. *Nature*. 2005;436(7047):91–94.
11. Yang Y, Chen O, Angerhofer A, Cao YC. Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(38):12428–12429.
12. Norris DJ, Efros AL, Erwin SC. Doped nanocrystals. *Science*. 2008;319(5871):1776–1779.
13. Bol AA, Meijerink A. Long-lived Mn<sup>2+</sup> emission in nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>. *Physical Review B*. 1998;58(24):R15997.
14. Beaulac R, Archer PI, Ochsenbein ST, Gamelin DR. Mn<sup>2+</sup>-Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics. *Advanced Functional Materials*. 2008;18(24):3873–3891.

15. Quan Z, Yang D, Li C, Kong D, Yang P, Cheng Z, et al. Multicolor tuning of manganese-doped ZnS colloidal nanocrystals. *Langmuir*. 2009;25(17):10259–10262.
16. Vossmeier T, Katsikas L, Giersig M, Popovic IG, Diesner K, Chemseddine A, et al. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift. *Journal of Physical Chemistry*. 1994;98(31):7665–7673.
17. Peng ZA, Peng X, others. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *Journal of the American Chemical Society*. 2001;123(1):183–184.
18. Zhong X, Feng Y, Knoll W, Han M. Alloyed  $Zn_xCd_{1-x}S$  Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width. *Journal of the American Chemical Society*. 2003;125(44):13559–13563.
19. Peng X, Schlamp MC, Kadavanich AV, Alivisatos AP. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *Journal of the American Chemical Society*. 1997;119(30):7019–7029.
20. Hines MA, Guyot-Sionnest P. Bright UV-blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(19):3655–3657.
21. Qu L, Peng X. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. *Journal of the American Chemical Society*. 2002;124(9):2049–2055.
22. Yang Y, Chen O, Angerhofer A, Cao YC. Radial-Position-Controlled Doping of CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Surface Effects and Position-Dependent Properties. *Chemistry—A European Journal*. 2009;15(13):3186–3197.
23. Xu R, Liao C, Zhang H, Huang B, Fan K, Gao X, et al. « Flash » synthesis of « giant » Mn-doped CdS/ZnS nanocrystals for high photostability. *RSC Advances*. 2015;5(108):88921–88927.
24. Nag A, Sapra S, Nagamani C, Sharma A, Pradhan N, Bhat SV, et al. A study of  $Mn^{2+}$  doping in CdS nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 2007;19(13):3252–3259.
25. Tang A, Yi L, Han W, Teng F, Wang Y, Hou Y, et al. Synthesis, optical properties, and superlattice structure of Cu(I)-doped CdS nanocrystals. *Applied Physics Letters*. 2010;97(3):033112.
26. Zhang Z, Luan S, Huang K, Zhang Y, Shi Z, Xie R, et al. Single-phase dual emissive Cu: CdS–ZnSe core–shell nanocrystals with « zero self-absorption » and their application in white light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3(15):3614–3622.
27. Mishra MK, Kundu S, De G. Stable fluorescent CdS:Cu QDs and their hybridization with carbon polymer dots for white light emission. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(8):1665–1674.
28. Barglik-Chory C, Remenyi C, Strohm H, Müller G. Adjustment of the band gap energies of biostabilized CdS nanoparticles by application of statistical design of experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(23):7637–7640.

29. Chen S, Zhu J, Shen Y, Hu C, Chen L. Synthesis of Nanocrystal- Polymer Transparent Hybrids via Polyurethane Matrix Grafted onto Functionalized CdS Nanocrystals. *Langmuir*. 2007;23(2):850–854.
30. Celebi S, Erdamar AK, Sennaroglu A, Kurt A, Acar HY. Synthesis and characterization of poly(acrylic acid) stabilized cadmium sulfide quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007;111(44):12668–12675.
31. Thangadurai P, Balaji S, Manoharan PT. Surface modification of CdS quantum dots using thiols—structural and photophysical studies. *Nanotechnology*. 2008;19(43):435708.
32. Gómez-de Pedro S, Puyol M, Izquierdo D, Salinas I, de La Fuente JM, Alonso-Chamarro J. A ceramic microreactor for the synthesis of water soluble CdS and CdS/ZnS nanocrystals with on-line optical characterization. *Nanoscale*. 2012;4(4):1328–1335.
33. Singh A, Limaye M, Singh S, Lalla NP, Malek CK, Kulkarni S. A facile and fast approach for the synthesis of doped nanoparticles using a microfluidic device. *Nanotechnology*. 2008;19(24):245613.
34. Grabolle M, Spieles M, Lesnyak V, Gaponik N, Eychmüller A, Resch-Genger U. Determination of the fluorescence quantum yield of quantum dots: suitable procedures and achievable uncertainties. *Analytical Chemistry*. 2009;81(15):6285–6294.
35. Aboulaich A, Billaud D, Abyan M, Balan L, Gaumet J-J, Medjadhi G, et al. One-pot noninjection route to CdS quantum dots via hydrothermal synthesis. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(5):2561–2569.
36. Sahu SC, Sahu SN. Preparation of CdS semiconductor thin films by a solution growth technique. *Thin Solid Films*. 1993;235(1-2):17–19.
37. Froment M, Lincot D. Phase formation processes in solution at the atomic level: Metal chalcogenide semiconductors. *Electrochimica Acta*. 1995;40(10):1293–1303.
38. George PJ, Sanchez A, Nair PK, Huang L. Properties of chemically deposited CdS thin films converted to n-type by indium diffusion. *Journal of Crystal Growth*. 1996;158(1-2):53–60.
39. Matsumoto H, Sakata T, Mori H, Yoneyama H. Preparation of monodisperse CdS nanocrystals by size selective photocorrosion. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996;100(32):13781–13785.
40. Mandal P, Talwar SS, Major SS, Srinivasa RS. Orange-red luminescence from Cu doped CdS nanophosphor prepared using mixed Langmuir–Blodgett multilayers. *The Journal of Chemical Physics*. 2008;128(11):114703.
41. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chemical Reviews*. 1989;89(8):1861–1873.
42. Yu WW, Qu L, Guo W, Peng X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 2003;15(14):2854–2860.
43. Yu WW, Peng X. Formation of high-quality CdS and other II–VI semiconductor

- nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002;41(13):2368–2371.
44. Pan D, Jiang S, An L, Jiang B. Controllable Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse CdS Nanocrystals by a Two-Phase Approach under Mild Conditions. *Advanced Materials*. 2004;16(12):982–985.
  45. Singh A, Limaye M, Singh S, Lalla NP, Malek CK, Kulkarni S. A facile and fast approach for the synthesis of doped nanoparticles using a microfluidic device. *Nanotechnology*. 2008;19(24):245613.
  46. Zhu Y, Li Z, Chen M, Cooper HM, Lu GQM, Xu ZP. One-pot preparation of highly fluorescent cadmium telluride/cadmium sulfide quantum dots under neutral-pH condition for biological applications. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013;390(1):3–10.
  47. Geszke M, Murias M, Balan L, Medjahdi G, Korczynski J, Moritz M, et al. Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells. *Acta Biomaterialia*. 2011;7(3):1327–1338.
  48. Geszke-Moritz M, Piotrowska H, Murias M, Balan L, Moritz M, Lulek J, et al. Thioglycerol-capped Mn-doped ZnS quantum dot bioconjugates as efficient two-photon fluorescent nano-probes for bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*. 2013;1(5):698–706.
  49. Dabbousi BO, Rodriguez-Viejo J, Mikulec FV, Heine JR, Mattoussi H, Ober R, et al. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997;101(46):9463–9475.
  50. Zajicek H, Juza P, Abramof E, Pankratov O, Sitter H, Helm M, et al. Photoluminescence from ultrathin ZnSe/CdSe quantum wells. *Applied Physics Letters*. 1993;62(7):717–719.
  51. Sooklal K, Cullum BS, Angel SM, Murphy CJ. Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized  $Mn^{2+}$ . *The Journal of Physical Chemistry*. 1996;100(11):4551–4555.
  52. Cretu O, Zhang C, Golberg D. Nanometer-scale mapping of defect-induced luminescence centers in cadmium sulfide nanowires. *Applied Physics Letters*. 2017;110(11):111904.
  53. Liu Y, Lian J, Zhao M, Wang Y, Li M, Song H. The effect of defects on Cu-doped CdS: A first-principles study. *EPL (Europhysics Letters)*. 2017;117(5):57007.
  54. Pan D, Wang Q, Pang J, Jiang S, Ji X, An L. Semiconductor « nano-onions » with multifold alternating CdS/CdSe or CdSe/CdS structure. *Chemistry of materials*. 2006;18(18):4253–4258.
  55. Xuan T, Wang S, Wang X, Liu J, Chen J, Li H, et al. Single-step noninjection synthesis of highly luminescent water soluble  $Cu^{+}$  doped CdS quantum dots: application as bio-imaging agents. *Chemical Communications*. 2013;49(79):9045–9047.
  56. Liu J, Zhao Y, Liu J, Wang S, Cheng Y, Ji M, et al. From  $Cu_2S$  nanocrystals to Cu doped CdS nanocrystals through cation exchange: controlled synthesis, optical properties and

their p-type conductivity research. *Science China Materials*. 2015;58(9):693–703.



# **Chapitre 6. Synthèse contrôlée des QDs ZnS dopé $\text{Mn}^{2+}$ en microréacteur en milieu aqueux**





## 6.1 Introduction

Le développement industriel observé au cours de ces cent dernières années a provoqué une forte pollution de l'environnement. De nombreuses règles ont été mises en place, notamment au niveau européen, à la fois pour contrôler et tenter de diminuer cette pollution. Des textes visant l'interdiction de métaux lourds toxiques comme le cadmium, obligent les utilisateurs à remplacer cet élément par des métaux moins toxiques. Les semi-conducteurs nanométriques dopés font l'objet de nombreuses études depuis dix ans et sont de bons candidats pour remplacer les semi-conducteurs à base de cadmium. Des nanocristaux de semi-conducteurs à large bandgap, par exemple les chalogénures de zinc dopés avec des métaux de transition, ont été développés en raison de leurs propriétés optiques et magnétiques uniques.<sup>1-3</sup> Ces matériaux ont un fort potentiel d'application dans des domaines comme la biologie, l'imagerie, les cellules photovoltaïques et les dispositifs luminescents.<sup>4-8</sup> Parmi les métaux comme dopants, le cation  $Mn^{2+}$  est l'un des plus utilisés.

Le manganèse et le zinc possèdent deux électrons sur le niveau énergétique externe et leurs rayons ioniques sont très proches (60 pm  $Zn^{2+}$  et 66 pm  $Mn^{2+}$ ). Dans les QDs ZnS dopé  $Mn^{2+}$ , les ions  $Mn^{2+}$  prennent la place de  $Zn^{2+}$  et se coordonnent en symétrie tétraédrique avec les ions  $S^{2-}$ , ce qui ne provoque pas d'altération de la structure cristalline cubique. L'introduction des ions  $Mn^{2+}$  modifie cependant la structure de bande du matériau. Avec l'introduction de  $Mn^{2+}$  dans la structure, l'apparition de deux niveaux énergétiques  $^4T_1$  et  $^6A_1$  et une photoluminescence orange (de 570 à 590 nm) qui ne dépend pas de la taille des particules sont observées.<sup>1,9-11</sup> Ces deux niveaux énergétiques supplémentaires complexifient également les transitions énergétiques. Les QDs ZnS dopé  $Mn^{2+}$  présentent de nombreux avantages par rapport aux QDs à base de Cd : une faible toxicité, une durée de vie de la photoluminescence plus grande, un fort décalage de Stokes et une bonne stabilité thermique et environnementale.<sup>3,12-15</sup>

La méthode « d'introduction du dopant lors de la nucléation et/ou de la croissance » développée par Peng *et al.* permet de réaliser le dopage de presque tous les nanocristaux avec une distribution du dopant contrôlée.<sup>16-22</sup> La synthèse organométallique permet de préparer les QDs ZnS dopé  $Mn^{2+}$  avec un fort rendement quantique de photoluminescence, proche de 40 %, et les particules sont monodisperses en taille.<sup>23-29</sup> Au cours des dernières années, des synthèses en milieux aqueux de QDs dopés stabilisés par de petits thiols hydrophiles (TGA, 3-MPA, TG et GSH) ont été développés. Les avantages de la synthèse en milieux aqueux sont sa simplicité, sa faible toxicité, sa reproductibilité et la possibilité de travailler à des températures variant de 50 à 150°C.<sup>29-39</sup>

Au cours des dix dernières années, d'énormes progrès ont été réalisés dans la conception de systèmes réactionnels de tailles millimétriques ou micrométriques. Les microréacteurs ont des dimensions plus petites que les systèmes classiques en génie des procédés. Le principal avantage des microtechnologies (ou microréacteurs) est le rapport surface/volume très important qui permet d'accélérer les phénomènes de transfert de masse et de chaleur.<sup>40,41</sup> Le microréacteur permet également de réaliser des synthèses en continu. Les microréacteurs continus permettent d'améliorer l'homogénéité des solutions réactionnelles et sont généralement plus productifs. Par conséquent, les matériaux synthétisés sont uniformes.<sup>42</sup> A ce jour, la littérature ne décrit qu'un seul exemple de synthèse de QDs ZnS dopés  $Mn^{2+}$  en microréacteurs et en milieu aqueux.<sup>43</sup>

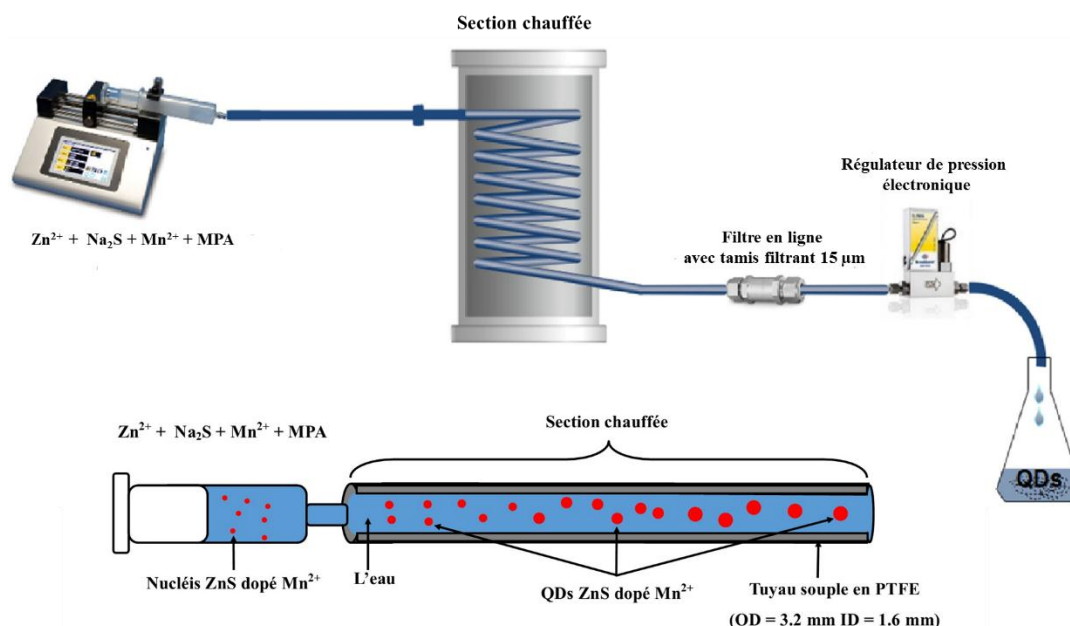
Dans ce travail, nous avons développé la synthèse des QDs ZnS dopés  $Mn^{2+}$  en microréacteur avec un écoulement mono ou biphasique. L'influence de différents paramètres de synthèse (température, temps de séjour, rapports molaires des précurseurs, nature de l'huile, rapport eau/huile) ont été évalués afin d'optimiser les propriétés photophysiques des QDs. Les QDs obtenus sont de structure cristalline cubique et leur rendement quantique de fluorescence est compris entre 8 et 12%. Le bandgap des QDs ZnS dopés  $Mn^{2+}$  synthétisés en microréacteur avec l'écoulement monophasique est de 3,76 eV et leur diamètre est de 4,5 nm. Pour les synthèses réalisées en flux biphasique, le bandgap varie de 3,75 à 3,82 eV, la taille moyenne des particules est comprise entre 4,2 et 4,6 nm.

## **6.2 Partie expérimentale**

### **6.2.1 Matériels**

Réactifs : Sulfate de zinc heptahydraté ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , 99,99%), sulfure de sodium nonahydraté ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ , 98+%), acide 3-mercaptopropionique (MPA, 99+%), acétate de manganèse tétrahydraté ( $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ , 99%), n-octane ( $C_8H_{18}$ , 99%), décane ( $C_{10}H_{22}$ , 99%), dodécane ( $C_{12}H_{26}$ , 99%), tétradécane ( $C_{14}H_{30}$ , 99%), hexadécane ( $C_{16}H_{34}$ , 99%), 1-octadécène ( $C_{18}H_{38}$ , 99%), éthanol (HPLC, 99,99%) et eau ultrapure (18,2 M $\Omega$ .cm, Millipore).

### **6.2.2 Synthèse des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ en microréacteur avec l'écoulement monophasique**



**Figure 121** Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  en milieu aqueux avec l'écoulement monophasique.

Le schéma général du microréacteur utilisé est présenté sur la Figure 121. La solution des précurseurs de zinc, manganèse, sulfure et MPA est introduite dans la seringue de 50 mL dont le débit est contrôlé par un pousse-seringue KDS Legato 200. La seringue est connectée au serpentin en PTFE (diamètre interne de 1,6 mm,  $L = 4$  m,  $V = 8$  mL) qui est chauffé avec un bain d'huile à  $100^\circ\text{C}$ . Les débits des précurseurs ont été variés de 0,5 à 8 mL/h pour contrôler le temps de séjour (respectivement, de 8 h à 30 min) dans le microréacteur.

### Synthèse des QDs ZnS dopé $\text{Mn}^{2+}$

Les précurseurs de zinc, de manganèse et le MPA ont été préparés en mélangeant 5 mL de la solution 0,1 M de sulfate de zinc heptahydraté (143,8 mg, 0,5 mmol), 200  $\mu\text{L}$  de la solution 0,1 M d'acétate de manganèse tétrahydraté et 20 mL d'une solution aqueuse de MPA (174  $\mu\text{L}$ , 106,14 mg, 2 mmol). Le pH a été ajusté à 9,5 avec une solution de NaOH 2M et le mélange est saturé en argon pendant 1 h. Puis, 4,5 mL de la solution 0,1 M de sulfure de sodium nonahydraté (120 mg, 0,5 mmol) sont ajoutés rapidement. Le rapport molaire de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{S}^{2-}/\text{MPA}$  est 1/0,04/1/4.

Après la nucléation dans la seringue et la croissance dans le canal, la solution des QDs est collectée et concentrée à 5-10 mL avec un évaporateur rotatif. Les QDs sont précipités à l'éthanol, séparés par centrifugation, lavés 3 fois avec de l'éthanol et séchés sous vide à température ambiante.

### 6.2.3 Synthèse des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ en microréacteur avec un micromélangeur en T avec l'écoulement monophasique

Le schéma général du microréacteur avec un micromélangeur en T est présenté sur la Figure 122. La solution des précurseurs de zinc et de manganèse, le MPA et le sulfure sont introduits dans les deux seringues de 25 mL dont le débit est contrôlé à l'aide de pousse-seringues. La connexion entre les seringues et le micromélangeur en forme de T ( $V = 0,0348 \mu\text{L}$ ) est réalisée avec des tuyaux souples en PTFE (diamètre interne de 1,6 mm). Le micromélangeur est connecté avec le serpentin PTFE (diamètre interne de 1,6 mm,  $L = 4 \text{ m}$ ,  $V = 8 \text{ mL}$ ) qui est chauffé à  $100^\circ\text{C}$ . Les débits des précurseurs ont été variés de 0,5 à 8 mL/h.

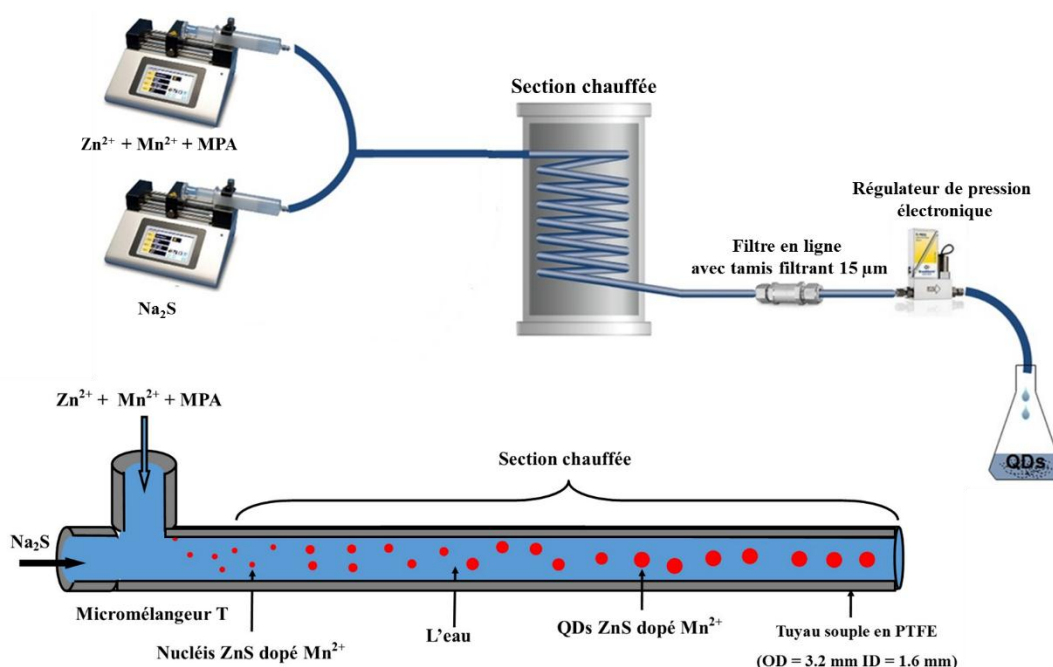


Figure 122 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs ZnS dopés  $Mn^{2+}$  en milieu aqueux avec l'écoulement monophasique.

#### Synthèse des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$

Les précurseurs de zinc, de manganèse et le MPA ont été préparés en mélangeant 5 mL de la solution 0,1 M de sulfate de zinc (143,8 mg, 0,5 mmol), 200  $\mu\text{L}$  de la solution 0,1 M d'acétate de manganèse et 20 mL de solution aqueuse de MPA (174  $\mu\text{L}$ , 106,14 mg, 2 mmol). Le pH est ajusté à 9,5 avec une solution de NaOH 2M. Le mélange est dégazé à l'argon pendant 1 h, puis transféré dans la seringue de 25 mL. Séparément, 4,5 mL d'une solution 0,1 M de  $Na_2S$  saturée en argon sont ajoutés à 20 mL d'eau ultrapure. Le mélange est introduit dans la seringue de 25 mL. Le rapport molaire de  $Zn^{2+}/Mn^{2+}/S^{2-}/\text{MPA}$  est 1/0,04/1/4. Les QDs sont récupérés et purifiés comme décrit précédemment.

### 6.2.4 Synthèse des QDs ZnS dopés $\text{Mn}^{2+}$ en microréacteur avec l'écoulement biphasique

Le schéma général du microréacteur est présenté sur la Figure 123. Les QDs ont été préparés en utilisant un micromélangeur en T ( $V = 0,0348 \mu\text{L}$ ). La connexion entre les seringues et le micromélangeur est réalisée avec des tuyaux souples en PTFE (diamètre interne de 1,6 mm). Puis, un second micromélangeur de même volume a été mis en place pour générer l'écoulement biphasique. Le serpentin est chauffé à  $100^\circ\text{C}$ .

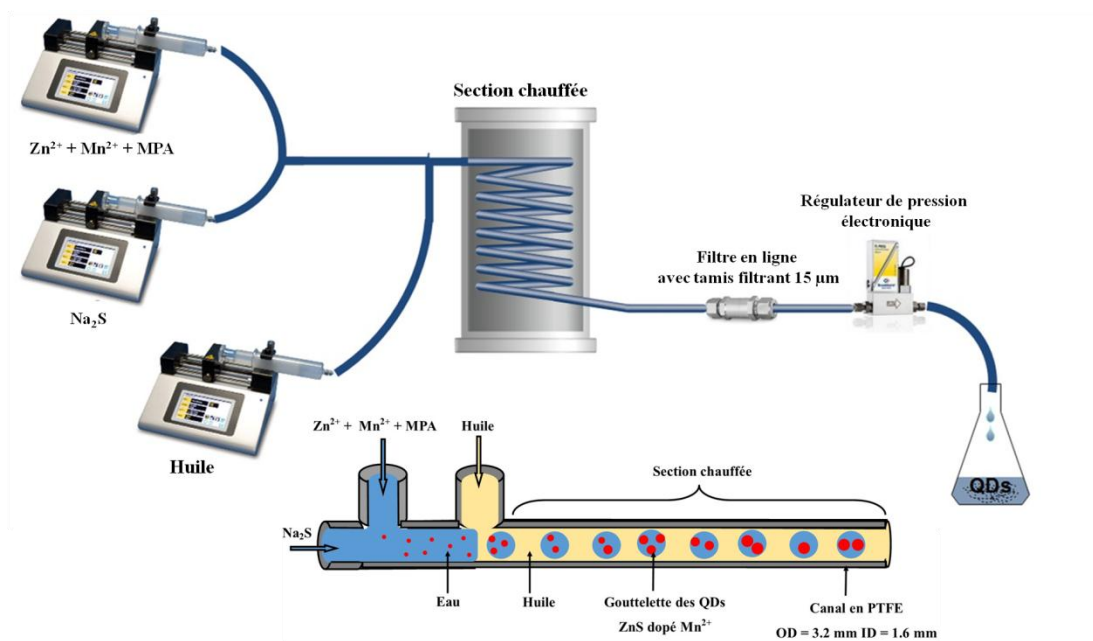


Figure 123 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  en milieu aqueux avec l'écoulement biphasique.

### Synthèse des QDs ZnS dopés $\text{Mn}^{2+}$

Les solutions des différents précurseurs ont été préparées comme décrit précédemment et le rapport molaire  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{S}^{2-}/\text{MPA}$  est maintenu à 1/0,04/1/10.

Le décane a été utilisé comme phase organique (phase continue) afin de générer l'écoulement biphasique. Les QDs sont récupérés et purifiés comme décrit précédemment

### 6.2.5 Caractérisations

Analyse MET : une goutte de la solution aqueuse des QDs est déposée sur une grille en cuivre puis un séchage est réalisé pendant une nuit. Les analyses sont réalisées avec un microscope

électronique en transmission JEOL ARM 200F – Cold FEG TEM/STEM (avec une résolution de 0,19 nm en mode MET et de 0,078 nm en mode STEM).

Analyse DRX : Les diffractogrammes X ont été enregistrés avec un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD avec un rayonnement  $K\alpha$  Cu ( $\lambda = 0,15418$  nm).

Les analyses dispersives en énergie ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage JEOL Scanning Electron Microscope JSM-6490 LV.

Analyses UV-visible et de fluorescence : Toutes les analyses optiques ont été réalisées à température ambiante ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Les spectres d'absorption ont été enregistrés avec un spectromètre UV-visible Thermo Scientific Evolution 220. Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Horiba Fluoromax-4 Jobin Yvon. Les rendements quantiques de fluorescence ont été calculés avec l'équation suivante :

$$QY_{\text{Echantillon}} = (F_{\text{Echantillon}}/F_{\text{Référence}}) (A_{\text{Echantillon}}/A_{\text{Référence}}) (n_{\text{Echantillon}}^2/n_{\text{Référence}}^2) QY_{\text{Référence}}$$

où  $F$  est la surface sous le pic d'émission de fluorescence,  $A$  est la valeur d'absorption à longueur d'onde excitation et  $n$  est l'indice de réfraction du solvant. Une solution aqueuse de Rhodamine 6G ( $QY$  est 94 %) a servi de référence.<sup>34</sup>

## 6.3 Résultats et discussion

### 6.3.1 Synthèse des QDs ZnS dopés $\text{Mn}^{2+}$ en microréacteur avec l'écoulement monophasique

#### *Synthèse en milieu monophasique des QDs ZnS dopé $\text{Mn}^{2+}$*

Le schéma général de la réaction conduisant aux QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  et stabilisés par le MPA est présenté sur la Figure 124.

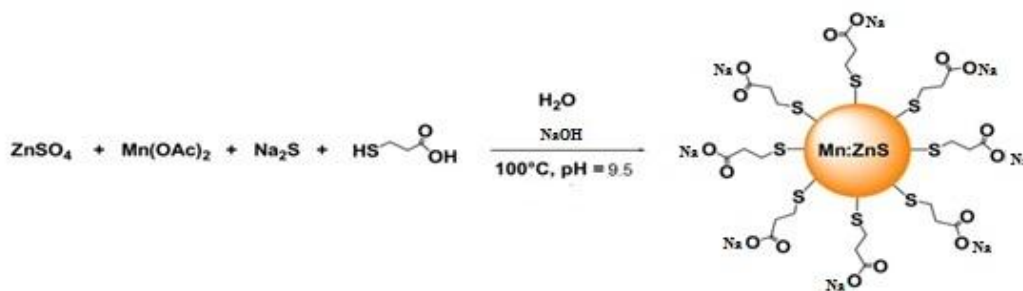
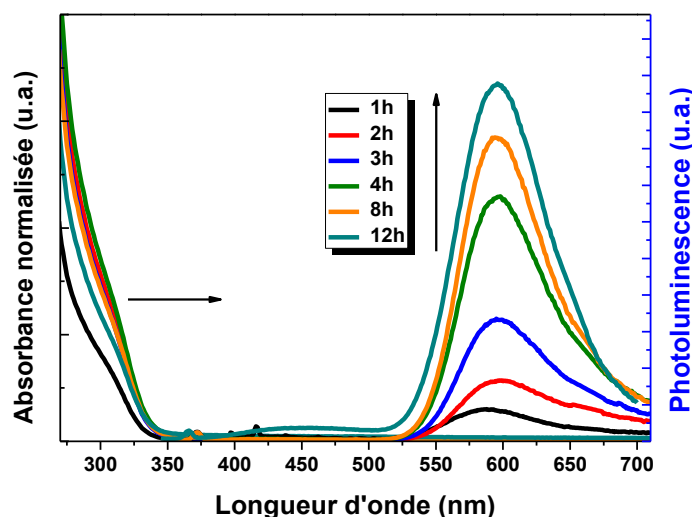


Figure 124 Schéma réactionnel de formation des QDs ZnS dopés  $\text{Mn}^{2+}$ .

Dans un premier temps, la synthèse des QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  en réacteur classique a été réalisée en utilisant la méthode développée par notre équipe.<sup>44</sup> La Figure 125 décrit les spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopés avec 4%  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisés à 100 °C avec des temps réactionnels variant de 1,5 à 12 h.

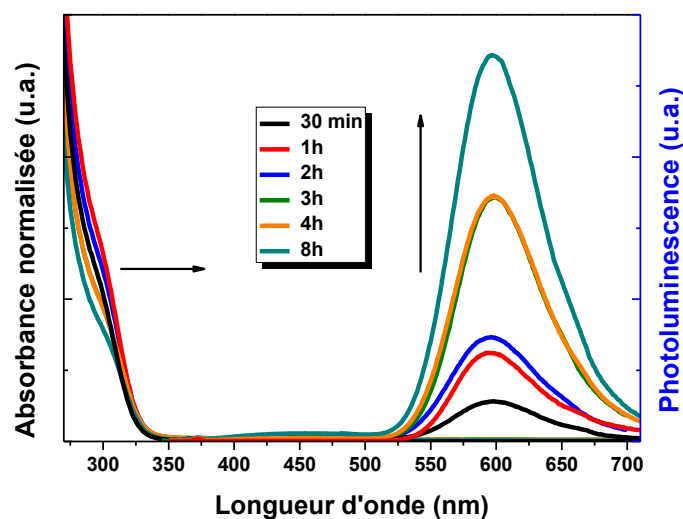
Le décalage de 10 nm du pic d'absorption vers la droite ( $\lambda_{\text{abs}} = 300$  nm après 1 h et  $\lambda_{\text{abs}} = 310$  nm après 12 h) montre une augmentation de la taille des particules. Le maximum de l'émission de photoluminescence est fixe à 595 nm et provient de l'émission de photoluminescence du dopant  $\text{Mn}^{2+}$  (transition  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ ). Une augmentation de l'intensité de photoluminescence et du rendement quantique de 0,6 à 4,1% est observée au cours du temps.



**Figure 125** Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4%  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisés en réacteur à 100 °C.

En utilisant les mêmes conditions de synthèse, nous avons réalisé la synthèse des particules en microréacteur. La Figure 126 présente les spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4%  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisés avec l'écoulement monophasique. Le décalage de 15 nm du pic d'absorption vers la droite ( $\lambda_{\text{abs}} = 298$  nm pour 30 min et  $\lambda_{\text{abs}} = 313$  nm pour 8 h) indique l'augmentation de la taille des particules. Après 30 min en microréacteur, les QDs ZnS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  présentent l'émission quasi-pure des ions  $\text{Mn}^{2+}$  à 598 nm (le rendement quantique de photoluminescence est de 1.8 %). Avec l'augmentation du temps de séjour dans le microréacteur, l'intensité de photoluminescence croît et le rendement quantique passe de 2,6 à 13% entre 1 et 8 h de chauffage. La largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence est de 75 nm et le décalage de Stokes est d'environ 270 nm. Ces QDs montrent 97% de l'émission de photoluminescence du dopant et confirment la transition

énergétique efficace de la matrice ZnS vers les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et le couplage des électrons 3d des ions  $\text{Mn}^{2+}$  avec les électrons 2s et 2p de cette matrice.



**Figure 126** Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4%  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisés en microréacteur avec l'écoulement monophasique à 100°C (les temps de séjour sont compris entre 30 min. et 8 h en faisant varier le débit de 16 à 0.5 mL/h).

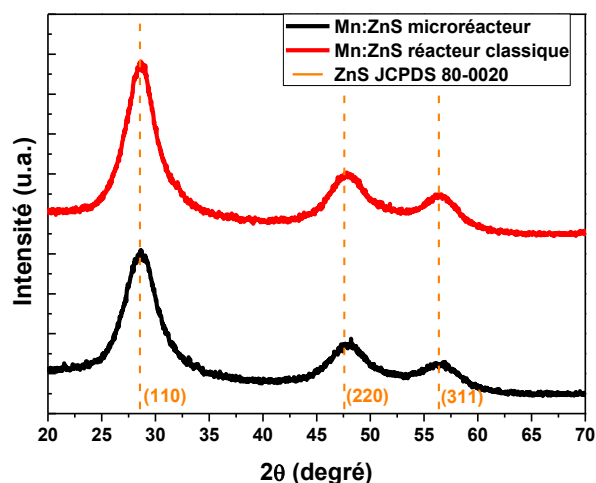
Le rendement quantique des QDs synthétisés en microréacteur avec le temps de séjour de 4 h est plus élevé qu'en réacteur classique, 8,1 et 2,9 %, respectivement (Tableau 25), et ceci confirme l'avantage des microréacteurs pour la synthèse des QDs. Le rapport surface/volume, très important en microréacteur, permet d'accélérer les phénomènes de transfert de masse et de chaleur et permet une croissance plus homogène des nanocristaux.



**Tableau 25 Rendement quantique de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4% Mn<sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur et en réacteur classique**

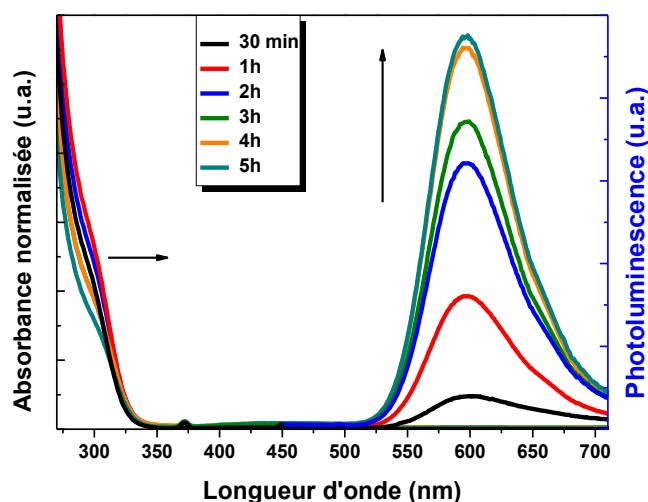
QDs ZnS dopés 4% Mn <sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur		QDs ZnS dopés 4% Mn <sup>2+</sup> synthétisés en réacteur classique	
Rendement quantique de photoluminescence (%)	Temps de séjour (h)	Rendement quantique de photoluminescence (%)	Temps réactionnel (h)
13	8	4,1	12
12,5	4	3,4	8
8,1	3	2,9	4
4,7	2	2,5	3
2,6	1	1,5	2
1,8	0,5	0,6	1

Les QDs ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur et en réacteur classique ont été caractérisés par DRX (Figure 127). Les pics à 28,5, 47,8 et 56,7° correspondent respectivement aux plans cristallins (111), (220) et (311) et confirment la structure cubique blende de zinc (JCPDS 80-0020). L'absence de pics caractéristiques d'oxydes de manganèse montre que le dopage de ZnS est parfait.



**Figure 127 Diffractogrammes RX des QDs 4%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur et en réacteur classique à 100°C pendant 4 h.**

Par la suite, nous avons modifié le montage du microréacteur : un micromélangeur en T a été ajouté pour réaliser le mélange rapide de la solution de zinc, de manganèse et du MPA avec le sulfure de sodium (Figure 122). Le serpentin est chauffé à 100°C. Le débit des solutions de zinc, de manganèse et du MPA et de sulfure de sodium est varié de 8 à 0,8 mL/h, ce qui correspond respectivement à des temps de séjour de 0,5 à 5 h.



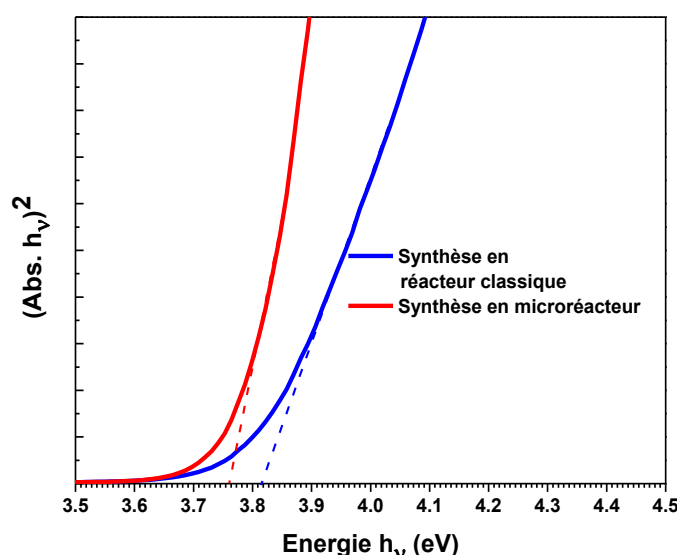
**Figure 128 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4%Mn<sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur à écoulement monophasique.**

La Figure 128 présente les spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4% Mn<sup>2+</sup> synthétisés. Le décalage de 14 nm du pic d'absorption vers la droite ( $\lambda_{\text{abs}} = 299$  nm pour le temps de séjour 30 min et  $\lambda_{\text{abs}} = 313$  nm pour le temps de séjour 5 h) montre l'augmentation du diamètre des particules. Le maximum de l'émission de photoluminescence à 598 nm montre l'émission unique du dopant Mn<sup>2+</sup> (largeur à mi-hauteur de 85 nm et décalage de Stokes de 270 nm). L'intensité de l'émission ainsi que le rendement quantique augmentent de 1,5 à 13% avec le temps de séjour (30 min et 4 h, respectivement). Une faible diminution (1%) du rendement quantique des QDs ainsi que l'émission des défauts à 440 nm sont observées si le temps de séjour est augmenté à 5 h. L'émission à 440 nm indique la formation de défauts de surface et de sites vacants de soufre.<sup>45</sup>

Le bandgap des QDs 4%Mn:ZnS synthétisés en écoulement monophasique (temps de séjour de 4 h) est de 3,76 eV alors que celui des QDs 4%Mn:ZnS synthétisés en réacteur classique est de 3,82 eV (Figure 129). L'équation de Brus simplifiée a été utilisée pour déterminer la taille des nanoparticules : <sup>45</sup>

$$r(E) = \frac{0.32 - 2.9\sqrt{E - 3.49}}{2(3.50 - E)}$$

où  $r$  est le rayon des particules,  $E$  est le bandgap des QDs ZnS. La taille des particules synthétisées en microréacteur (4,5 nm) est très proche de celle des particules préparées en réacteur classique (4,2 nm).



**Figure 129 Détermination du bandgap des QDs 4%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur et en réacteur classique (temps de synthèse 4 h à 100 °C).**

Le diffractogramme RX montre que les QDs 4%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur sont de structure cubique (signaux à 26.5, 43.9 et 51.6° correspondant aux plans cristallins (111), (220) et (311)) (Figure 130 a). La Figure 129 b présente le diffractogramme des électrons qui confirme la structure cristalline. L'image MET-HR et le diagramme de distribution des tailles montrent que les QDs sont sphériques et monodisperses (Figure 130 c). Le diamètre moyen est de 4,5 +/- 0,5 nm (Figure 130 d). La taille des particules estimée avec l'équation de Brus est en adéquation avec celle déterminée par MET. La distance interplanaire est 0,33 nm et correspond au plan de diffraction (111) de ZnS. La concentration de Mn déterminée par analyse dispersive en énergie est 1,76 +/- 0,9 %.

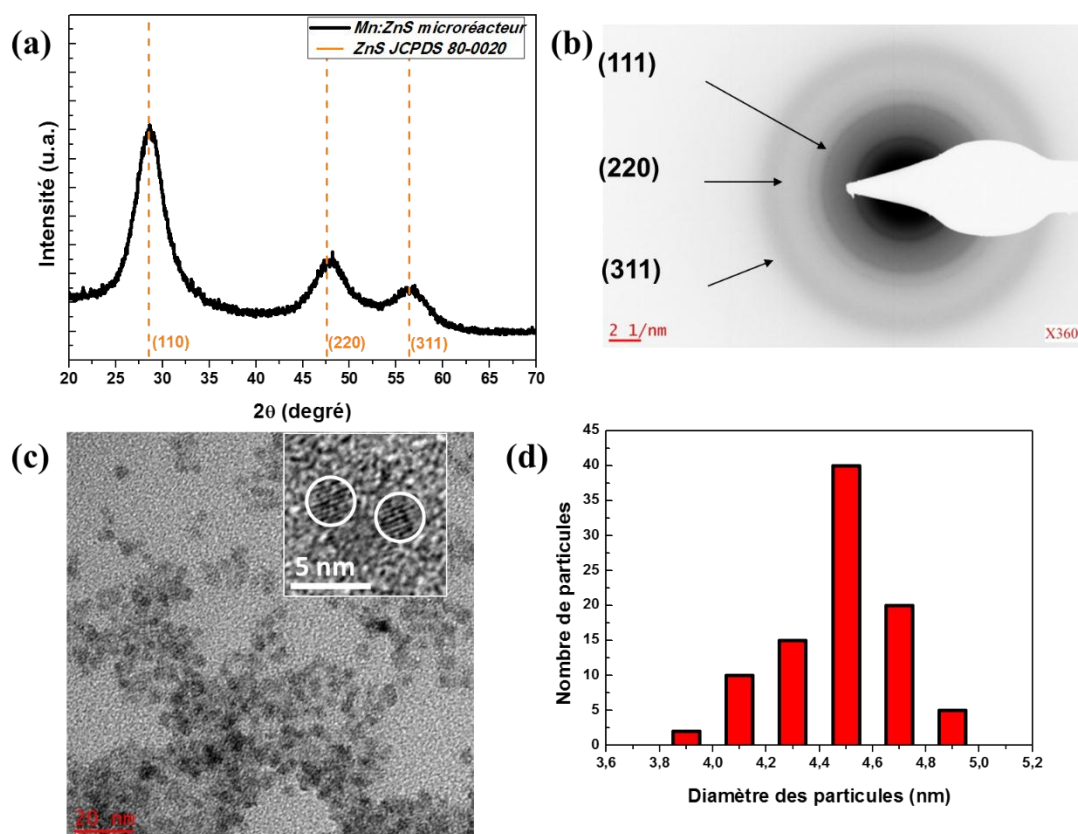


Figure 130 (a) Diffractogramme RX des QDs 4%Mn:ZnS@MPA, (b) diffraction des électrons, (c) image MET-HR, (d) distribution de taille des QDs synthétisés en microréacteur, écoulement monophasique avec le temps de synthèse de 4 h à 100°C.

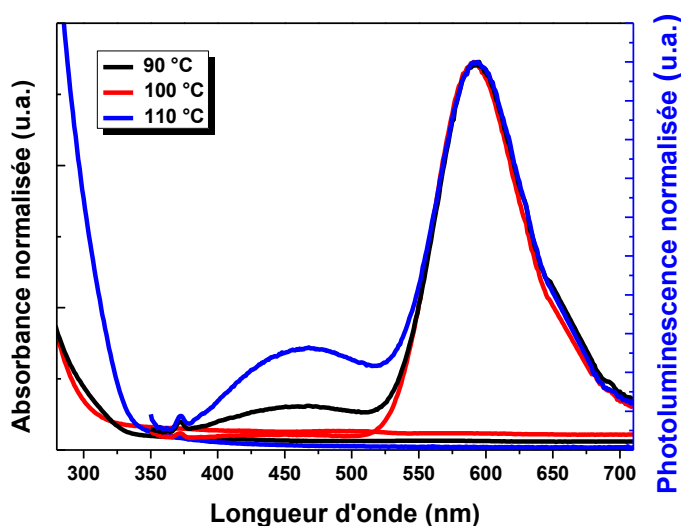
### 6.3.2 Synthèse des QDs ZnS dopés $\text{Mn}^{2+}$ en microréacteur avec un écoulement biphasique

Le schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs avec l'écoulement biphasique est présenté sur la Figure 122. Les solutions des précurseurs sont introduites dans deux seringues de 25 mL dont le débit est contrôlé par un pousse-seringue. Un premier micromélangeur en T est utilisé pour le mélange des précurseurs, puis un second micromélangeur est ajouté pour générer l'écoulement biphasique. Le serpentin est chauffé à 100 °C. Le rapport huile/eau est de 5/1. Pour maintenir ce rapport constant au cours de la synthèse, un clapet anti-retour « swagelok » a été mis en place.

Les débits sont 0,334 mL/h pour la phase dispersée (0,167 mL/h pour la solution de zinc, manganèse et MPA et 0,167 mL/h pour le sulfure de sodium) et de 1,67 mL/h pour la phase

continue. Le rapport molaire des précurseurs de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{S}^{2-}/\text{MPA}$  est 1/0,04/1/4. La température de synthèse a été variée de 90 à 110°C.

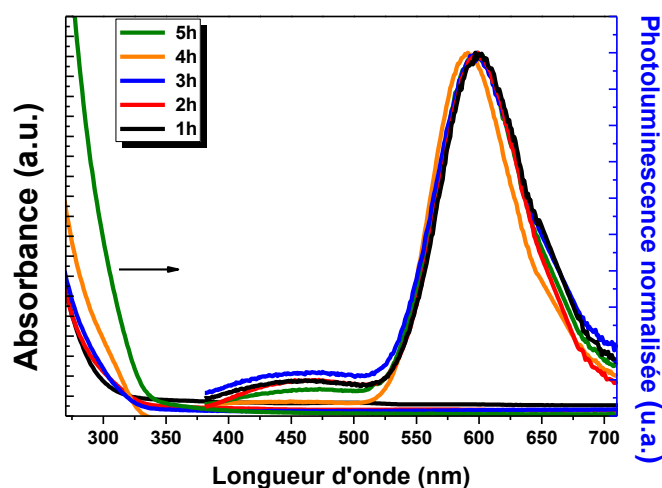
La Figure 131 montre les spectres d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence des QDs ZnS dopés 4%  $\text{Mn}^{2+}$  préparés avec la phase continue décane. L'émission à 598 nm confirme l'émission du dopant  $\text{Mn}^{2+}$  mais une seconde émission liée aux défauts est observable à 450 nm.<sup>45</sup> La forte intensité de l'émission des défauts pour les QDs synthétisés à 90 et 110°C indique que la distribution du dopant n'est pas homogène et radiale et, par conséquent, que la transition énergétique de la matrice ZnS vers les ions dopant  $\text{Mn}^{2+}$  n'est pas optimale. Les rapports  $I_{(\text{Def})}/I_{(\text{Mn}^{2+})}$  sont de 5,25, 2 et 15,8 % pour les QDs synthétisés à 90, 100 et 110°C. Les rendements quantiques des QDs synthétisés à 90 et 110°C sont faibles, 1,5 et 1,9%. Celui des QDs préparés à 100°C est légèrement supérieur (5%). La suite de l'étude a donc été réalisée à la température de 100°C.



**Figure 131** Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4%  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (phase continue décane, rapport huile/eau 5/1, temps de séjour en microréacteur de 4 h, température = 90, 100 ou 110°C).

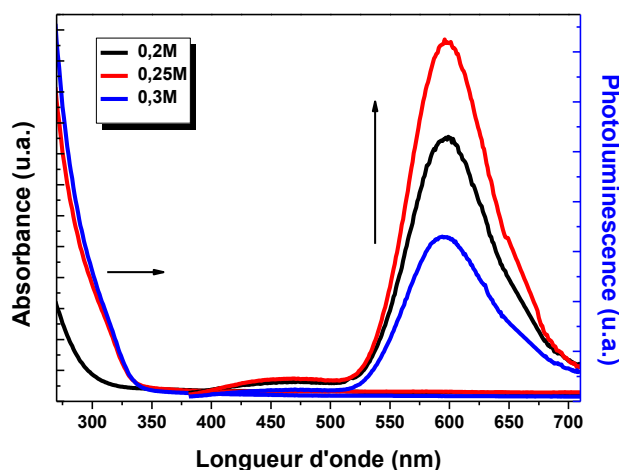
Nous avons ensuite fait varier le temps de séjour en microréacteur et, par conséquent, les débits des phases continue et dispersée. La Figure 132 présente les spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des particules synthétisées avec les temps de séjour compris entre 1 et 5 h à 100 °C (débit de la phase continue de 1,67 à 8,33 mL/h et la phase dispersée de 0,334 à 1,67 mL/h). Le décalage de 24 nm du pic d'absorption (de 299 à 323 nm) avec l'augmentation du temps de séjour de 1 à 5 h indique un accroissement de la taille des particules. Un faible décalage du maximum d'émission est également observé. Les rendements quantiques sont

modestes (1,25 à 5%) et  $I_{(Def)}$  varie entre 1 et 8 % par rapport à  $I_{(Mn^{2+})}$ . Les QDs synthétisés avec le temps de séjour de 4 h sont caractérisés par un faible rapport  $I_{(Def)} / I_{(Mn^{2+})}$  (2%) et leur rendement quantique de photoluminescence est le meilleur (5%).



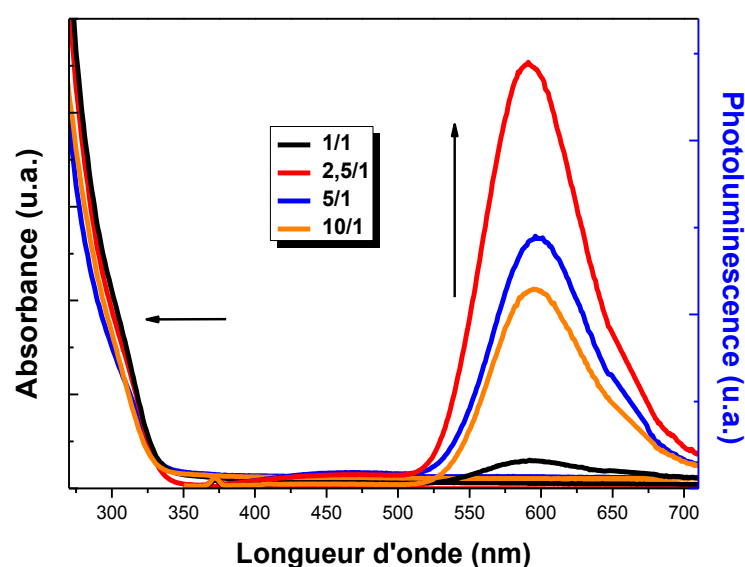
**Figure 132** Spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4%  $Mn^{2+}$  synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (phase continue décane, rapport huile/eau 5/1,  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temps de séjour en microréacteur entre 1 et 5 h).

L'influence du rapport molaire zinc/ligand sur les propriétés des QDs a été évaluée (rapports 1/8, 1/10 et 1/12 en maintenant  $[Zn^{2+}] = 0.5\text{ mmol}$  et en augmentant la concentration du ligand, 0,2, 0,25 et 0,3 M, respectivement) (Figure 133). Dans les trois cas, l'émission à 598 nm est observée mais l'émission liée aux défauts est présente. L'intensité de l'émission est maximale lorsque  $[MPA] = 0,25$  (rendement quantique = 7%). Pour les deux autres concentrations en MPA, le rendement quantique est plus faible (6 et 3% respectivement pour  $[MPA] = 0,2$  et 0,3). Nous supposons qu'une augmentation de la concentration de MPA génère plus de sulfures  $S^{2-}$  dans le milieu réactionnel et, par conséquent, l'accélération de la croissance des QDs, cette dernière pouvant devenir irrégulière en cas d'excès de sulfures.



**Figure 133** Spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4%  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (phase continue décane, rapport huile/eau = 5/1, 100 °C, temps de séjour en microréacteur = 4 h).

L'influence du rapport décane/eau sur les propriétés des QDs a également été étudiée (rapport molaire des précurseurs  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{S}^{2-}/\text{MPA} = 1/0,04/1/10$ ). Quatre rapports décane/eau ont été testés (1/1, 2,5/1, 5/1 et 10/1) et les débits de la phase décane ont été variés de 1,25 à 2,25 mL/h et ceux de la phase dispersée de 0,625 mL/h à 0,125 mL/h (Figure 134). L'intensité de photoluminescence est maximale pour le rapport 2,5/1 (rendement quantique = 9%). Les rendements quantiques de photoluminescence sont 4, 7 et 3% pour les QDs synthétisés avec les rapports huile/eau de 1/1, 5/1 et 10/1. Il faut également noter que la taille des particules diminue avec l'augmentation du rapport huile/eau. Avec l'augmentation de la fraction volumique de décane, le volume des gouttelettes de la phase aqueuse diminue et, par conséquent, la quantité des monomères dans les gouttelettes et la formation de petits nucléis est observée.<sup>46-48</sup> Puis les nucléis consomment de manière homogène les précurseurs et quand la concentration de ces derniers devient faible, la croissance est fortement limitée et la phase de maturation d'Ostwald débute. En raison de la diminution du volume des gouttelettes et de leur déformation, la croissance des particules est limitée.



**Figure 134** Spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4% Mn<sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (rapport molaire Zn<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>/S<sup>2-</sup>/MPA = 1/0,04/1/10, phase continue décane, temps de séjour en microréacteur 4 h, T = 100 °C).

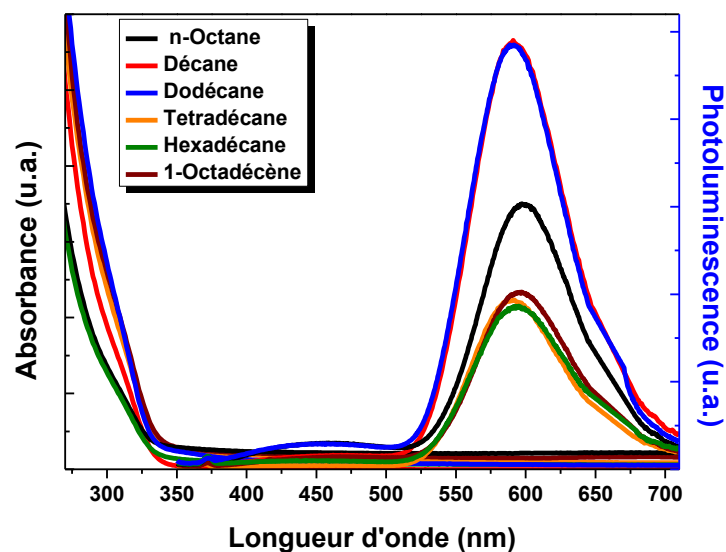
La nature de l'huile, et notamment sa viscosité, sur les propriétés optiques a également été évaluée. Six huiles (octane, décane, dodécane, tétradécane, hexadécane et 1-octadécène) ont été utilisées et certaines de leurs propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le Tableau 26. La viscosité dynamique de l'huile a une influence sur le régime d'écoulement, la forme et le volume des gouttelettes de la phase dispersée.<sup>46-48</sup> La carte de régime d'écoulement développée par Kashid et al. confirme le régime d'écoulement « slug flow » pour les six huiles (gouttelettes sphériques de la phase dispersée dans la phase continue) (Figure 136).<sup>47</sup> Avec l'augmentation de la viscosité dynamique de l'huile, les gouttelettes deviennent plus sphériques, puis se déforment.

**Tableau 26** Propriétés physico-chimiques des huiles utilisées.

Huile	octane	décane	dodécane	tétradécane	hexadécane	1-octadécène
Formule brute	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>
Densité (g mL <sup>-1</sup> )	0.703	0.730	0.745	0.756	0.77	0.789
Viscosité dynamique à 25 °C (Pa s)	5,1 10 <sup>-4</sup>	8,59 10 <sup>-4</sup>	13,4 10 <sup>-4</sup>	15,7 10 <sup>-4</sup>	30 10 <sup>-4</sup>	38 10 <sup>-4</sup>



Les spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4%  $\text{Mn}^{2+}$  sont décrits sur la Figure 135. Un petit décalage du pic d'absorption (de 305 à 318 nm) est observé lorsque la viscosité dynamique de la phase continue augmente. L'émission du dopant est observée à 598 nm mais une émission liée aux défauts est également observable. La photoluminescence est maximale pour les QDs synthétisés avec le décane et le dodécane. Les rendements quantiques ainsi que les rapports  $I_{(\text{Def})}/I_{(\text{Mn}^{2+})}$  sont donnés dans le Tableau 27.



**Figure 135** Spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4%  $\text{Mn}^{2+}$  synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (rapport huile/eau = 2,5/1, rapport molaire de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{S}^{2-}/\text{MPA}$  est 1/0,04/1/10, temps de séjour = 4 h,  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Tableau 27** Rendements quantiques et rapports  $I_{(\text{Def})}/I_{(\text{Mn}^{2+})}$  synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique

$I_{(\text{Def})} / I_{(\text{Mn}^{2+})}$ , %	QYs (%)	phase continue
17,3	6,1	Octane
4,9	7,8	Décane
2,1	9,5	Dodécane
0,1	6,2	Tétradécane
5,2	5,1	Hexadécane
9,2	4,9	1-Octadécène



Slug flow

**Figure 136 Régime d'écoulement « slug flow », avec gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (Figure adapté de la référence 47).**

Une diminution est observée avec l'augmentation de la viscosité dynamique de l'huile (Tableau 28).

**Tableau 28 Bandgap et diamètre des QDs synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (rapport huile/eau = 2.5/1).**

Huile	Bandgap (eV)	Diamètre des QDs (nm)
Octane	3,83	4,154
Décane	3,81	4,206
Dodécane	3,81	4,254
Tétradécane	3,77	4,498
Hexadécène	3,79	4,185
1-Octadécène	3,75	4,635

Les diffractogrammes RX des QDs 4%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur avec les six huiles montrent que les nanocristaux sont tous de structure cubique (Figure 137 a). Ces résultats ont été confirmés par la diffraction des électrons (Figure 137 b). L'image MET-HR des particules préparées dans le décane ainsi que le diagramme de distribution des tailles indiquent que les particules sont sphériques et uniformes (taille moyenne de 4,2 +/- 0.3 nm) (Figure 137 c et 137 d). La distance interplanaire de 0,33 nm correspond au plan de diffraction (111) de ZnS cubique. La taille des particules estimée par l'équation de Brus est en accord avec les résultats MET-HR. L'analyse dispersive en énergie indique que la concentration de Mn est 1,5 +/- 1%.

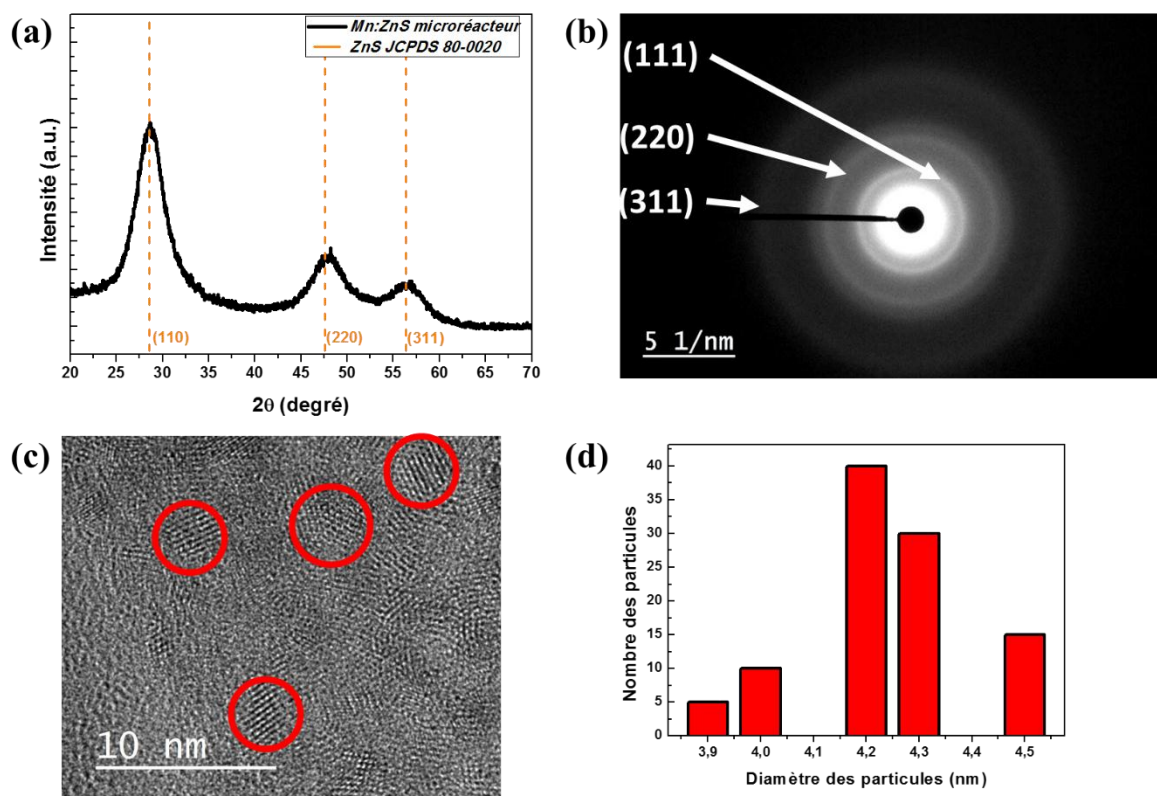


Figure 137 (a) Diffractogramme RX, (b) diffratogramme des électrons, (c) image MET-HR, (d) distribution de taille des QDs 4%Mn:ZnS synthétisés avec l'écoulement biphasique (décane/eau = 2,5/1).

## 6.4 Conclusion

Des synthèses microfluidiques en écoulement monophasique ou biphasique (eau/alcane) de QDs ZnS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  ont été développées. Différents paramètres expérimentaux (temps de séjour, température, concentration et nature des précurseurs et des huiles, ...) ont été évalués afin d'optimiser les propriétés optiques. Les résultats obtenus montrent qu'un temps de séjour de 4 h, une température de  $100^\circ\text{C}$ , un pH de 9.5, 4% molaire de  $\text{Mn}^{2+}$  et des débits de 1,25 mL/h pour la solution de zinc/manganèse/MPA et pour la solution de sulfure de sodium permettent obtenir des QDs ZnS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  présentant uniquement l'émission de fluorescence liée à la transition  $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$  de  $\text{Mn}^{2+}$ . Ces QDs ont un rendement quantique de fluorescence de 13%, sont de structure cristalline cubique et leur diamètre est de  $4,5 \pm 0,5$  nm.

Les résultats obtenus en flux biphasique sont plus contrastés. Le meilleur rendement quantique (9,5%) est obtenu avec la phase continue dodécane et tous les nanocristaux présentent une émission de défauts localisée vers 450 nm plus ou moins intense selon les conditions opératoires.

## 6.5 Références bibliographiques

1. Erwin SC, Zu L, Haftel MI, Efros AL, Kennedy TA, Norris DJ. Doping semiconductor nanocrystals. *Nature*. 2005;436(7047):91–94.
2. Yang Y, Chen O, Angerhofer A, Cao YC. Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(38):12428–12429.
3. Norris DJ, Efros AL, Erwin SC. Doped nanocrystals. *Science*. 2008;319(5871):1776–1779.
4. Geszke M, Murias M, Balan L, Medjahdi G, Korczynski J, Moritz M, et al. Folic acid-conjugated core/shell ZnS: Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells. *Acta Biomaterialia*. 2011;7(3):1327–1338.
5. Geszke-Moritz M, Piotrowska H, Murias M, Balan L, Moritz M, Lulek J, et al. Thioglycerol-capped Mn-doped ZnS quantum dot bioconjugates as efficient two-photon fluorescent nano-probes for bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*. 2013;1(5):698–706.
6. Rath AK, Bhaumik S, Pal AJ. Mn-doped nanocrystals in light-emitting diodes: Energy-transfer to obtain electroluminescence from quantum dots. *Applied Physics Letters*. 2010;97(11):113502.
7. Le Donne A, Kanti Jana S, Banerjee S, Basu S, Binetti S. Optimized luminescence properties of Mn doped ZnS nanoparticles for photovoltaic applications. *Journal of Applied Physics*. 2013;113(1):014903.
8. Gopi CV, Venkata-Haritha M, Kim S-K, Kim H-J. Improved photovoltaic performance and stability of quantum dot sensitized solar cells using Mn–ZnSe shell structure with enhanced light absorption and recombination control. *Nanoscale*. 2015;7(29):12552–12563.
9. Bol AA, Meijerink A. Long-lived  $\text{Mn}^{2+}$  emission in nanocrystalline  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$ . *Physical Review B*. 1998;58(24):R15997.
10. Beaulac R, Archer PI, Ochsenbein ST, Gamelin DR.  $\text{Mn}^{2+}$  Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics. *Advanced Functional Materials*. 2008;18(24):3873–3891.
11. Quan Z, Yang D, Li C, Kong D, Yang P, Cheng Z, et al. Multicolor tuning of manganese-doped ZnS colloidal nanocrystals. *Langmuir*. 2009;25(17):10259–10262.
12. Pradhan N, Goorskey D, Thessing J, Peng X. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(50):17586–17587.
13. Pradhan N, Peng X. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129(11):3339–3347.

14. Xie R, Peng X. Synthesis of Cu-doped InP nanocrystals (d-dots) with ZnSe diffusion barrier as efficient and color-tunable NIR emitters. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(30):10645–10651.
15. Karan NS, Sarma DD, Kadam RM, Pradhan N. Doping transition metal (Mn or Cu) ions in semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010;1(19):2863–2866.
16. Pradhan N, Goorskey D, Thessing J, Peng X. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(50):17586–17587.
17. Quan Z, Wang Z, Yang P, Lin J, Fang J. Synthesis and characterization of high-quality ZnS, ZnS:Mn<sup>2+</sup>, and ZnS: Mn<sup>2+</sup>/ZnS (core/shell) luminescent nanocrystals. *Inorganic chemistry*. 2007;46(4):1354–1360.
18. Srivastava BB, Jana S, Karan NS, Paria S, Jana NR, Sarma DD, et al. Highly luminescent Mn-doped ZnS nanocrystals: gram-scale synthesis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010;1(9):1454–1458.
19. Ehlert O, Bücking W, Riegler J, Merkulov A, Nann T. Organometallic synthesis and electrophoretic characterization of high-quality ZnS: Mn/ZnS core/shell nanoparticles for bioanalytical applications. *Microchimica Acta*. 2008;160(3):351–356.
20. Zheng J, Ji W, Wang X, Ikezawa M, Jing P, Liu X, et al. Improved photoluminescence of MnS/ZnS core/shell nanocrystals by controlling diffusion of Mn ions into the ZnS shell. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(36):15331–15336.
21. Zhang W, Li Y, Zhang H, Zhou X, Zhong X. Facile synthesis of highly luminescent Mn-doped ZnS nanocrystals. *Inorganic Chemistry*. 2011;50(20):10432–10438.
22. Deng Z, Tong L, Flores M, Lin S, Cheng J-X, Yan H, et al. High-quality manganese-doped zinc sulfide quantum rods with tunable dual-color and multiphoton emissions. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133(14):5389–5396.
23. Pradhan N, Peng X. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129(11):3339–3347.
24. Zu L, Norris DJ, Kennedy TA, Erwin SC, Efros AL. Impact of ripening on manganese-doped ZnSe nanocrystals. *Nano Letters*. 2006;6(2):334–340.
25. Srivastava BB, Jana S, Karan NS, Paria S, Jana NR, Sarma DD, et al. Highly luminescent Mn-doped ZnS nanocrystals: gram-scale synthesis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010;1(9):1454–1458.
26. Zhang W, Li Y, Zhang H, Zhou X, Zhong X. Facile synthesis of highly luminescent Mn-doped ZnS nanocrystals. *Inorganic Chemistry*. 2011;50(20):10432–10438.
27. Dong B, Cao L, Su G, Liu W. Facile synthesis of highly luminescent water-soluble ZnSe: Mn/ZnS core/shell doped nanocrystals with pure dopant emission. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(22):12258–12264.

28. Acharya S, Sarma DD, Jana NR, Pradhan N. An alternate route to high-quality ZnSe and Mn-doped ZnSe nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2009;1(2):485–488.
29. Zheng J, Ji W, Wang X, Ikezawa M, Jing P, Liu X, et al. Improved photoluminescence of MnS/ZnS core/shell nanocrystals by controlling diffusion of Mn ions into the ZnS shell. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(36):15331–15336.
30. Thakar R, Chen Y, Snee PT. Efficient emission from core/(doped) shell nanoparticles: applications for chemical sensing. *Nano Letters*. 2007;7(11):3429–3432.
31. Shen H, Wang H, Li X, Niu JZ, Wang H, Chen X, et al. Phosphine-free synthesis of high quality ZnSe, ZnSe/ZnS, and Cu-, Mn-doped ZnSe nanocrystals. *Dalton Transactions*. 2009;(47):10534–10540.
32. Zeng R, Rutherford M, Xie R, Zou B, Peng X. Synthesis of highly emissive Mn-Doped ZnSe nanocrystals without pyrophoric reagents. *Chemistry of Materials*. 2010;22(6):2107–2113.
33. Acharya S, Sarma DD, Jana NR, Pradhan N. An alternate route to high-quality ZnSe and Mn-doped ZnSe nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2009;1(2):485–488.
34. Ehlert O, Bücking W, Riegler J, Merkulov A, Nann T. Organometallic synthesis and electrophoretic characterization of high-quality ZnS: Mn/ZnS core/shell nanoparticles for bioanalytical applications. *Microchimica Acta*. 2008;160(3):351–356.
35. Fang Z, Wu P, Zhong X, Yang Y-J. Synthesis of highly luminescent Mn: ZnSe/ZnS nanocrystals in aqueous media. *Nanotechnology*. 2010;21(30):305604.
36. Aboulaich A, Geszke M, Balan L, Ghanbaja J, Medjahdi G, Schneider R. Water-based route to colloidal Mn-doped ZnSe and core/shell ZnSe/ZnS quantum dots. *Inorganic chemistry*. 2010;49(23):10940–10948.
37. Aboulaich A, Balan L, Ghanbaja J, Medjahdi G, Merlin C, Schneider R. Aqueous route to biocompatible ZnSe: Mn/ZnO core/shell quantum dots using 1-thioglycerol as stabilizer. *Chemistry of Materials*. 2011;23(16):3706–3713.
38. Geszke M, Murias M, Balan L, Medjahdi G, Korczynski J, Moritz M, et al. Folic acid-conjugated core/shell ZnS: Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells. *Acta Biomaterialia*. 2011;7(3):1327–1338.
39. Geszke-Moritz M, Clavier G, Lulek J, Schneider R. Copper-or manganese-doped ZnS quantum dots as fluorescent probes for detecting folic acid in aqueous media. *Journal of Luminescence*. 2012;132(4):987–991.
40. Ehrfeld W, Hessel V, Haverkamp V. *Microreactors*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. VCH, Weinheim; 1999.
41. Jahn A, Reiner JE, Vreeland WN, DeVoe DL, Locascio LE, Gaitan M. Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics. *Journal of Nanoparticle Research*. 2008;10(6):925–934.

42. Hessel V, Hardt S, Löwe H. A Multi-Faceted, Hierarchic Analysis of Chemical Micro Process Technology: Sections 1.6–1.9. *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*. 2005;66–124.
43. Nath D, Banerjee P. Green nanotechnology–A new hope for medical biology. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2013;36(3):997–1014.
44. Labiadh H, Chaabane TB, Piatkowski D, Mackowski S, Lalevée J, Ghanbaja J, et al. Aqueous route to color-tunable Mn-doped ZnS quantum dots. *Materials Chemistry and Physics*. 2013;140(2):674–682.
45. Kennedy TA, Glaser ER, Klein PB, Bhargava RN. Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals. *Physical Review B*. 1995;52(20):R14356.
46. Kashid MN, Agar DW. Hydrodynamics of liquid–liquid slug flow capillary microreactor: flow regimes, slug size and pressure drop. *Chemical Engineering Journal*. 2007;131(1):1–13.
47. Kashid M, Kiwi-Minsker L. Quantitative prediction of flow patterns in liquid–liquid flow in micro-capillaries. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2011;50(10):972–978.
48. Kim N, Murphy MC, Soper SA, Nikitopoulos DE. Liquid–liquid segmented flows in polycarbonate microchannels with cross-sectional expansions. *International Journal of Multiphase Flow*. 2014;58:83–96.

# **Conclusion Générale et Perspective**





Dans cette thèse, nous avons développé la synthèse de nanoparticules de semiconducteurs en milieu aqueux via des procédés microfluidiques (Zeolitic Imidazole Framework 8 (ZIF-8), CdS dopé Mn et CdS dopé Cu recouvert par une coquille ZnS,...). Deux types d'écoulements (monophasique ou biphasique) ont été évalués ainsi que leur influence sur la taille et les propriétés des matériaux synthétisés.

La première partie de ce mémoire est consacrée à la synthèse de ZIF-8 en microréacteur. Nous avons développé des synthèses efficaces en mode continu de ZIF-8 avec un écoulement monophasique ou biphasique (eau/alcane). Cette synthèse contrôlée peut être adaptée à une production à grande échelle de ce type de matériau. Nous avons étudié l'influence des paramètres réactionnels (température, débit, pression) et des paramètres opératoires du microréacteur (temps de passage, diamètre du canal) à la fois sur la morphologie et les propriétés des particules obtenues. La technologie microfluidique permet la synthèse rapide (10 min) de cristaux ZIF-8 avec un contrôle de leur taille (de 300 à 900 nm) simplement en faisant varier les paramètres expérimentaux (débit, température, ...). Les matériaux obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et en transmission, analyse dispersive en énergie, diffraction RX, Raman et BET. Toutes ces analyses démontrent que seules les conditions expérimentales influent sur la taille des nanoparticules (leur cristallinité et leur qualité ne sont pas affectées). Les cristaux ZIF-8 sont de forme géométrique dodécaédrique rhombique et de structure cristalline sodalite (SOD). Leur grande surface spécifique, environ 1700 m<sup>2</sup>/g, montre leur potentiel pour le stockage de gaz et pour la catalyse.

Les propriétés catalytiques des particules ZIF-8 ont été évaluées dans la condensation de Knoevenagel mettant en jeu le 2-hydroxybenzaldéhyde. Les particules ZIF-8 avec un diamètre moyen de 355 nm ont été utilisées comme catalyseur hétérogène pour la synthèse de cyanoesters  $\alpha,\beta$ -insaturés et de 3-cyanocoumarines. En utilisant le DMF comme solvant et en travaillant à 80°C, des 3-cyanocoumarines ont pu être préparées avec des rendements allant de 89 à 95%. Les particules ZIF-8 peuvent facilement être récupérées après réaction par centrifugation et être recyclées au minimum 5 fois.

Dans la seconde partie de ce mémoire, des synthèses de QDs dopés Mn et Cu par voie microfluidique ont été mises au point.

Avec un écoulement monophasique ou biphasique (eau/alcane), des QDs CdS dopés Mn recouverts d'une coquille ZnS ont été préparés. Différents paramètres expérimentaux (temps de séjour, température, pH, rapport molaire des précurseurs, concentration et nature des

précurseurs, ...) ont été évalués afin d'optimiser les propriétés optiques. Les résultats obtenus montrent qu'un temps de séjour de 3 h, une température de 90°C, un pH neutre, 6% molaire de  $\text{Mn}^{2+}$ , et des débits de 1,6 mL/h pour la phase aqueuse et l'alcane, permettent obtenir des QDs CdS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  présentant uniquement l'émission de fluorescence liée à la transition  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ , de  $\text{Mn}^{2+}$  et un rendement quantique de fluorescence de 10 %. Ces QDs sont de structure cristalline cubique et leur diamètre est de 2,4 +/- 0,4 nm. L'introduction d'une coquille ZnS permet d'améliorer les propriétés optiques et de réduire les défauts des surfaces. Le microréacteur avec le flux monophasique permet de produire les QDs 6%Mn:CdS/ZnS avec les meilleures propriétés optiques (une seule émission à 590 nm et le rendement quantique de 20%). Nous n'avons pas observé d'influence marquée sur les propriétés optiques en réalisant des dopages du cœur CdS ou de la coquille ZnS. Les résultats obtenus avec l'écoulement biphasique sont moins bons qu'en monophasique.

Puis la synthèse de QDs CdS dopés  $\text{Cu}^+$  a été développée. La concentration et la nature des précurseurs de Cu ( $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^+$ ), les débits des précurseurs et les temps de séjour ont été étudiés afin d'optimiser les propriétés optiques. Les résultats montrent qu'un temps de séjour de 2 h, une température de 90°C, un pH de 7, une concentration de  $\text{Cu}^+$  de 3% et des débits de 2,5 mL/h pour la phase aqueuse et le décane, permettaient d'obtenir des QDs CdS dopé  $\text{Cu}^+$  avec le maximum de fluorescence localisé vers 560 nm (rendement quantique de 12%). Ces particules sont de structure cubique et leur taille est de 2,4 +/- 0,6 nm.

Finalement, des synthèses microfluidiques de QDs ZnS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  ont été développées. Comme précédemment, différents paramètres expérimentaux ont été évalués afin d'optimiser les propriétés optiques. Les résultats obtenus montrent qu'un temps de séjour de 4 h, une température de 100°C, un pH 9.5, 4% molaire de  $\text{Mn}^{2+}$ , et des débits de 1,25 mL/h pour la solution de zinc, manganèse et MPA et la solution de sulfure de sodium permettent d'obtenir des QDs ZnS dopé  $\text{Mn}^{2+}$  présentant uniquement l'émission de fluorescence liée à la transition  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ , de  $\text{Mn}^{2+}$  et un rendement quantique de fluorescence de 13 %.

Les QDs ZnS dopés  $\text{Mn}^{2+}$  peuvent également être préparés avec un écoulement biphasique mais les propriétés optiques sont moins bonnes qu'en monophasique (rendement quantique de 9,5% et rapport  $I_{(\text{Def})}/I_{(\text{Mn}^{2+})}$  de 2%).

Parmi les perspectives les plus directes à ce travail, nous pouvons citer :

- L'extension de la technologie microfluidique à la synthèse en milieu aqueux d'autres MOFs comme le ZIF-67,

- La préparation en microréacteur de MOFs dopés, par exemples par des ions Ce, Ni, Fe, Co, l'évaluation de leurs propriétés (porosité, surface spécifique) et leur utilisation en catalyse ou en photocatalyse,
- L'adaptation des procédés microfluidiques pour la synthèse en continu des MOFs à grande échelle,
- Le dépôt/l'immobilisation de particules ZIF-8 dans le canal d'un microréacteur afin de permettre la production en continu de molécules d'intérêt, par exemple des réactions de Friedländer ou de Knoevenagel donnant accès à des hétérocycles,
- La modification en microréacteur de la surface des QDs pour leur utilisation dans des applications biologiques. Par exemple, ajouter un micromélangeur après la section de la croissance des QDs et introduire un flux contenant de l'EDC (1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide), du NHS (N-hydroxysuccinimide) et une molécule d'adressage. Ceci permettrait la synthèse en continu de QDs biocompatibles et directement valorisables en biologie et/ou en bioimagerie.



## Liste des Figures

Figure 1 Nombre des publications contenant le mot clé « MOFs » dans le titre (source Science Direct, 2016).....	23
Figure 2. Schéma général des Metal-Organic Frameworks .....	24
Figure 3. Schéma de formation des MOFs/PPCs 0D, 1D, 2D et 3D à partir de la même unité L-M-L <sup>19</sup> .....	25
Figure 4. Hydrogénation du cyclohexène et du phénylacétylène (a) Schéma général de catalyse avec les particules IrNPs@ZIF-8 (b) Conversion et sélectivité de l'hydrogénation de phénylacétylène avec IrNPs@ZIF-8 à 40°C. ....	33
Figure 5. MIL-100 et MIL-101 à base de Fe et Cr dans les réactions d'oxydation des alcènes (a) Schéma général d'oxydation et produits formés à partir de l' $\alpha$ -pinène (marron), du cyclohexène (vert) et de l'anthracène (rouge) (b) sélectivité et conversion de l'anthracène avec TBHP en présence de Cr-MIL-101 pendant six cycles de recyclage.....	34
Figure 6. Condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle dans le DMF à 60°C. ....	35
Figure 7. a) Schéma général des réactions de Knoevenagel et d'addition de Michael (b) conversions du cyanoacétate d'éthyle (ECA) et malononitrile (MN) dans les réactions d'addition de Michael avec la méthyl vinyl cétone en présence de MOF-74 après 24 h (c) Recyclage du MOF-74 lors de la condensation de Knoevenagel du malononitrile avec le benzaldéhyde.....	35
Figure 8. Courbes de capacité de sorption dynamique de gaz nocifs (a) dioxyde de soufre (b) ammoniac (c) chlore et (d) monoxyde de carbone avec différents MOF et le charbon actif (BPL Charbon).....	37
Figure 9. Schéma d'oxydation sélective de l'air pollué avec H <sub>2</sub> S et des thiols en S <sub>8</sub> avec le MOF [Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ] associé aux molécules de POM [CuPW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>5-</sup> prisonnières dans la structure..	38
Figure 10. (a) Adsorption sélective du CO <sub>2</sub> par la membrane Mg-MOF-74 pendant huit min. Le mélange entrant est de 20% de CO <sub>2</sub> et 80% de CH <sub>4</sub> et le débit est de 25 ml/min (b) recyclage du Mg-MOF-74 dans les mêmes conditions de flux. ....	38
Figure 11. Morphologies (a) des zéolites et (b) des zeolitic imidazolate frameworks (exemple de [Zn <sub>2</sub> (IM) <sub>4</sub> ·(DMF)] polymorphe (IM: imidazolate; DMF: diméthylformamide)). ....	39
Figure 12. Exemples de ZIFs avec des morphologies différentes : tétraèdre de ZnN <sub>4</sub> (bleu), polyèdre de CoN <sub>4</sub> (rose), la sphère jaune est l'espace libre dans la structure (atomes de C (noir), N (vert), O (rouge) et Cl (rose)). <sup>51</sup> .....	40

Figure 13. Structure du matériau ZIF-8 (a), structure sodalite (b) et angles de liaison dans les structures ZIF-8 et zéolite (c). .....	42
Figure 14. <sup>63</sup> (a) Spectres d'absorption UV-visible des particules de ZIF-8 après mélange du précurseur de zinc et du 2-méthylimidazole (rapport molaire 1 sur 70) dans le micromélangeur en forme de T (b) valeurs d'absorption à 500 nm enregistrées en continu avec un intervalle de 0,1 s. ....	46
Figure 15. (a) Schéma du montage expérimental pour la synthèse de ZIF-8 (b) Influence du débit des précurseurs sur la taille des particules de ZIF-8 (c) Influence de la température sur la taille des particules de ZIF-8, le débit des précurseurs est fixé à 25 ml/min. (d) Taille des particules de ZIF-8 synthétisées en batch (20 synthèses). ....	49
Figure 16. (a) Schéma de synthèse des particules ZIF-8 en microréacteur avec différents solvants (b) Photographie du dispositif expérimental pour la synthèse des particules ZIF-8 et (c) Image MEB des particules ZIF-8 synthétisées dans le mélange H <sub>2</sub> O/NH <sub>3</sub> (35 %, aq). ....	50
Figure 17. (a) Diffractogrammes des rayons X pour les particules Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZIF-8, (b) Image MEB de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> synthétisé à une température de 80°C et un temps de séjour de 2 min. (c) Image MEB des particules cœur - coquille Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZIF-8 synthétisées à une température de 50°C et un temps de séjour dans le microréacteur de 5 min. (d) Schéma général de synthèse en milieu biphasique. ....	52
Figure 18. Images MEB des particules de ZIF-8 obtenues sous pression avec le temps de (a) 2 min. (b) 5 min. (c) 10 min. et (d) 60 min. e) Schéma général de synthèse de ZIF-8 sans solvant sous pression. ....	53
Figure 19. Evolution de la forme géométrique des particules de ZIF-8 pendant la synthèse solvothermale : (a) cube, (b) cube à arêtes tronquées, (c et d) dodécaèdre rhombique avec angles tronqués, et (d) dodécaèdre rhombique. ....	54
Figure 20. (a) Schéma de la réaction de Friedel-Crafts catalysée par les particules de ZIF-8, (b) Influence du pourcentage molaire de catalyseur sur la conversion de l'anisole, (c) Influence de la taille des particules de catalyseur, (d) Conversion et sélectivité de catalyseur après 5 cycles de recyclage (Figure adaptée de la référence 98). ....	58
Figure 21. Mécanisme de la condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le malononitrile catalysée par les particules de ZIF-8 <sup>112</sup> . ....	59
Figure 22 (a) Schéma de synthèse des particules de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZIF-8, (b) Photographie MEB des particules Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (c) Photographie MEB des particules Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZIF-8, (d) Photographie MET des particules Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZIF-8 (Figure adaptée de la référence 118). ....	62

Figure 23. (a) Schéma du microréacteur utilisant les particules $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ , (b) Conversion du benzaldéhyde en fonction du temps dans le microréacteur et en batch à 80°C (Figure adaptée de la référence 118).	62
Figure 24 Schematic illustration of the experimental set-up for the continuous synthesis of ZIF-8 particles in aqueous phase.	81
Figure 25 SEM images of ZIF-8 produced by varying the aqueous flow rate (a) 30, (b) 60, (c) 120 and (d) 240 mL/h.	82
Figure 26 SEM images of ZIF-8 crystals when increasing the residence time (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 30 min, (f) 40 min, (g) 50 min, and (h) 60 min (flow rate : 60 mL.h <sup>-1</sup> and t : 25°C).	83
Figure 27 SEM and TEM images of ZIF-8 crystals produced when varying the reaction temperature (a and e) 25°C, (b and f) 50°C, (c and g) 75°C and (d and h) 100°C (flow rate : 60 mL.h <sup>-1</sup> ; residence time : 10 min).	85
Figure 28 XRD patterns of ZIF-8 crystals produced at 25, 50, 75 and 100°C.	86
Figure 29 Raman spectra of ZIF-8 particles produced at (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C and (d) 100°C.	87
Figure 30 Nitrogen sorption isotherms measured at 77 K on the ZIF-8 crystals prepared at (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C and (d) 100°C. Black and red data correspond to the adsorption and desorption branches, respectively.	88
Figure 31 (a) Slug pattern observed with the 1/1 decane/water flow. (b-d) Influence of the decane/water ratio on the sizes and sizes distributions of ZIF-8 particles prepared under biphasic flow.	90
Figure 32 SEM images of ZIF-8 crystals prepared in biphasic flow (a-d) 1/1 decane/water, (e-h) 1/1 ODE/water, (i-l) silicone oil/water and by varying the temperature from 25 to 100°C.	91
Figure 33 Average sizes and standard deviations of ZIF-8 crystals produced in 1/1 oil/water mixtures by varying the temperatures from 25 to 100°C.	92
Figure 34 TEM images of ZIF-8 crystals prepared in biphasic flow (a-d) 1/1 decane/water, (e-h) 1/1 ODE/water, (i-l) silicone oil/water and by varying the temperature from 25 to 100°C.	93
Figure 35 Influence of the PTFE channel length on the pressure in the channel.	95
Figure 36 (S1) Schematic illustration of the experimental set-up for the biphasic synthesis of ZIF-8 particles.	102
Figure 37 (S2) Average size and standard deviation of ZIF-8 crystals obtained when increasing the residence time from 5 to 60 min. (flow rate : 60 mL/h and t : 25°C).	103



Figure 38 (S3) SEM images of ZIF-8 crystals produced using the 4 mm I.D. tube when increasing the residence time (a) 15, (b) 30, (c) 45 and (d) 60 min. (flow rate : 60 mL.h <sup>-1</sup> and t : 25°C).	103
Figure 39 (S4) EDS spectrum measured from ZIF-8 particles produced at 50°C.	104
Figure 40 (S5) Pore size distributions (determined during the adsorption phase) of ZIF-8 particles prepared at (a) 25, (b) 50, (c) 75 and (d) 100°C.	104
Figure 41 (S6) SEM images of ZIF-8 crystals produced in (a-d) a decane/water 1/2 ratio, (e-h) a decane/water 1/1 ratio, (i-l) a decane/water 2/1 ratio and by varying the temperature from 25 to 100°C.	105
Figure 42 (S7) XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 2/1 decane/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.	105
Figure 43 (S8) XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 1/1 decane/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.	106
Figure 44 (S9) XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 1/2 decane/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.	106
Figure 45 (S10) EDS spectrum measured from ZIF-8 particles produced in a 1/1 decane/water mixture at 25°C.	107
Figure 46 (S11) XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 1/1 ODE/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.	107
Figure 47 (S12) XRD patterns of ZIF-8 crystals produced in a 1/1 silicone oil/water mixture by varying the reaction temperature from 25 to 100°C.	108
Figure 48 (S13) Slug pattern observed using silicone oil.	108
Figure 49 (a) SEM image, (b) the corresponding size distribution, (c) XRD pattern and (d) nitrogen sorption isotherms measured at 77 K of the ZIF-8 crystals used in this study (black and red data correspond to the adsorption and desorption branches, respectively).	114
Figure 50 Plot of ZIF-8 catalyzed Knoevenagel reaction yield versus cycle number.	119
Figure 51 (a) SEM image of ZIF-8 crystals after five reuses in the Knoevenagel condensation and (b) XRD patterns of as-synthesized (black) and of ZIF-8 crystals after five reuses (red) in the Knoevenagel condensation.	122
Figure 52 Représentation simplifiée de la structure des QDs (a) cœur, (b) cœur/coquille et (c) cœur/multi coquille. Les particules sont stabilisées par le ligand organique.	130
Figure 53 Représentation de la structure cristalline (a) cubique primitif, (b) cubique centrée, (c) cubique face centrée et (d) plans cristallographiques repérés par les indices des Miller, plan (h k l)	130

Figure 54 Représentation (a) des niveaux énergétiques et des électrons de l'atome de silicium, (b) et (c) association d'un atome de silicium avec ses quatre voisins en projection plane. ...	131
Figure 55 Mailles élémentaires de la structure cristalline (a) cubique « Blende de Zinc » (BZ) et (b) hexagonale « Wurtzite » (WZ) .....	133
Figure 56 Silicium dopé au phosphore à (a) $T = 0$ K et (b) $T > 0$ K.....	133
Figure 57 Représentations 3D de la maille élémentaire de la structure cristalline (a) « diamant » du silicium dopé au phosphore, et (b) cubique « Blende de Zinc » (BZ) de ZnS ou CdS dopé manganèse. ....	134
Figure 58 Théorie des bandes d'énergie pour les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.....	134
Figure 59 Représentation simplifiée des niveaux énergétiques de deux atomes de silicium couplés.....	136
Figure 60 Représentation simplifiée des bandes des semiconducteurs massifs CdS et ZnS .	137
Figure 61 Représentation schématique du gap direct et du gap indirect.....	137
Figure 62 Représentation simplifiée de la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. ....	138
Figure 63 Représentation schématique de l'apparition d'un électron libre (a) et d'un trou (b) dans un semi-conducteur .....	138
Figure 64 Représentation simplifiée des bandes des semi-conducteurs CdS et ZnS dopés avec des ions $Mn^{2+}$ .....	139
Figure 65 Représentation simplifiée des bandes du semiconducteur CdS dopé avec $Cu^+$ et $Cu^{2+}$ .....	140
Figure 66 Diagrammes des bandes d'énergie dans le semiconducteur de type $n$ (a) $T = 0$ K, (b) $0 < T < 50$ K, (c) $50 < T < 500$ K, (d) $T > 500$ K.....	141
Figure 67 Silicium dopé au bore à (a) $T = 0$ K et (b) $T > 0$ K .....	142
Figure 68 Diagrammes des bandes d'énergie dans le semi-conducteur de type $p$ (a) $T = 0$ K, (b) $0 < T < 50$ K, (c) $50 < T < 500$ K, (d) $T > 500$ K.....	142
Figure 69 Evolution de la structure électronique des matériaux solides massifs et des QDs.	143
Figure 70 Spectres d'absorption UV-visible des QDs (a) ZnS dopé $Mn^{2+}$ et ZnS synthétisé à T.A., ZnS dopé $Mn^{2+}$ synthétisé à $80^\circ C$ , (b) CdS et CdS dopé $Mn^{2+}$ , (c) CdS et CdS dopé Cu. (Figure adaptée des références 10-12). ....	145
Figure 71 Spectres d'absorption UV-visible et de PL (a) des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ préparés avec différents hydroxydes (longueur d'onde d'excitation = 330 nm), (b) CdS et CdS dopé Cu, (c) CdS et CdS dopé $Mn^{2+}$ (Figure adaptée des références 11-13). ....	146

Figure 72 (a) Spectre de PL des QDs ZnS dopé $Mn^{2+}$ synthétisés à T.A. avec différentes concentrations de dopant (longueur d'onde d'excitation = 325 nm). Schéma simplifié des QDs ZnS dopé $Mn^{2+}$ (b) Emission de fluorescence via la transition radiative des ions $Mn^{2+}$ , (c) phénomène de désactivation (quenching) par les sites vacants en soufre. (Figure adaptée de la référence 15).....	148
Figure 73 Alignement des bandes dans les structures cœur/coquille.....	149
Figure 74 Bandgap de CdS dopé $Mn^{2+}$ avec les coquilles ZnS. <sup>10</sup> .....	150
Figure 75 Etapes de formation et de croissance des QDs. ....	151
Figure 76 Schéma simplifié du réacteur à tube pour la synthèse de nanoparticules: (a) microcapillaire en quartz pour la synthèse des nanoparticules de CdSe, (b) réacteur continu multi-étape pour la synthèse des nanoparticules CdSe/ZnS, (c) photos des QDs CdSe obtenus en microréacteur, (d) schéma représentatif de la synthèse de QDs cœur/coquille CdSe/ ZnS en microréacteur (Figure adaptée des références 56 et 59).....	160
Figure 77 (a) Schéma simplifié du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs CdSe, (b) spectres d'absorption des QDs CdSe synthétisés avec des temps de séjour de 20, 30 et 40 s en fonction du volume de la chambre de mélange et du diamètre des canaux utilisés (c) spectres d'émission de fluorescence des QDs CdSe synthétisés à 280 °C pendant 20, 30 et 40 s dans des canaux de différents diamètres (Figure adaptée de la référence 60). ....	162
Figure 78 Microréacteur en céramique avec un canal tridimensionnel en forme de serpent pour la formation des cœurs CdS et un canal droit pour former les coquilles de ZnS autour des cœurs CdS. <sup>61</sup> .....	163
Figure 79 Spectres (a) d'absorption UV-vis et (b) d'émission de fluorescence (c) image MET à haute résolution (d) diffraction des électrons des QDs CdS .....	164
Figure 80 Spectres (a) d'absorption UV-vis et (b) d'émission de fluorescence (c) image MET à haute résolution (d) image MET à haute résolution avec la diffraction des électrons .....	164
Figure 81 Schéma du microréacteur en PDMS utilisé pour la synthèse des QDs ZnS et ZnS dopé $Mn^{2+}$ . <sup>62</sup> .....	165
Figure 82 Spectres absorption des QDs (a) ZnS dopé $Mn^{2+}$ et (b) ZnS synthétisé à 25 °C (c) ZnS dopé $Mn^{2+}$ synthétisé à 80 °C. ....	165
Figure 83 Spectres d'émission de fluorescence des QDs ZnS dopé $Mn^{2+}$ synthétisés (a) à 25 °C et (b) à 80 °C, en microréacteur en fonction du rapport de Zn sur S. ....	165
Figure 84. Exemples d'applications des QDs en biologie. ....	166
Figure 85 (a) Emission de lumière bleue, (b) verte et (c) rouge par des LEDs à base de QDs (Figure adaptée des références 70-72). ....	167

Figure 86 Exemple de cellule photovoltaïque à base des QDs développée par Kamat <i>et al.</i> <sup>75</sup>	167
Figure 87 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs CdS et CdS dopés $Mn^{2+}$ avec le flux biphasique eau/huile.	179
Figure 88 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé $Mn^{2+}/ZnS$ en flux monophasique.	181
Figure 89 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé $Mn^{2+}/ZnS$ en milieux aqueux avec flux biphasique.	182
Figure 90 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs CdS dopé $Cu^{+}$ en milieu aqueux en flux biphasique.	184
Figure 91 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs cœur/coquille CdS dopé $Cu^{+}/ZnS$ en milieux aqueux.	185
Figure 92 Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la Rhodamine 6G.	186
Figure 93 Schéma réactionnel de formation des QDs CdS (adapté de la référence 35).	187
Figure 94 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de fluorescence des QDs CdS synthétisés à 80, 100, 110 et 120 °C avec le temps de séjour en microréacteur de 1,5 h.	188
Figure 95 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS synthétisés avec des temps de séjour en microréacteur de 1,5, 3 et 4 h à 100°C.	189
Figure 96 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS synthétisés à 90°C.	190
Figure 97 Détermination du bandgap des QDs CdS synthétisés en microréacteur à 90 °C avec les temps de séjour de 3, 4 et 5 h.	190
Figure 98 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS synthétisés à pH de 7, 8,5 et 10 (temps de séjour en microréacteur = 3 h et T = 90°C).	191
Figure 99 (a) Diffractogramme RX, (b) cliché de diffraction des électrons (c) image MET –HR et (d) distribution de taille des QDs CdS@MPA synthétisées en microréacteur avec un temps de séjour de 3 h, à pH 7 et à 90 °C (le décane est la phase continue).	192
Figure 100 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS dopé $Mn^{2+}$ en fonction de la concentration en ions $Mn^{2+}$ (de 1 à 8% molaire par rapport au cadmium). Les QDs sont synthétisés en microréacteur avec un temps de séjour de 3h, à pH 7 et à 90°C.	193
Figure 101 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS dopé $Mn^{2+}$ préparés en microréacteur en utilisant $Mn(OAc)_2$ et $MnCl_2$ . Les QDs sont synthétisés en microréacteur avec un temps de séjour de 3h, à pH 7 et à 90°C.	195

Figure 102 (a) Image MET-HR, (b) distribution de taille, (c) cliché de diffraction des électrons et (d) diffractogramme RX des QDs 6%Mn:CdS@MPA synthétisés en microréacteur avec un temps de séjour de 3 h, pH = 7 et à 90°C (phase continue = décane). .....	196
Figure 103 Influence de l'huile sur les propriétés optiques des QDs 6%Mn:CdS@MPA synthétisés en microréacteur (temps de séjour de 3 h, pH = 7 et T = 90°C). .....	197
Figure 104 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS dopés Mn <sup>2+</sup> /ZnS, préparés avec différents rapports Cd <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> . .....	199
Figure 105 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS/ZnS dopés Mn <sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur en flux monophasique. ....	200
Figure 106 Détermination du bandgap des QDs 6%Mn:CdS/ZnS, CdS/6%Mn :ZnS et 6%Mn:CdS/6 %Mn:Zn via la méthode de Tauc. ....	200
Figure 107 (a-b) Clichés de diffraction des électrons, (c-d) images MET-HR, (e-f) distributions de tailles des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et 6%Mn:CdS/6%Mn:ZnS et (f) diffractogrammes RX des QDs 6%Mn:CdS, 6%Mn:CdS/ZnS et 6%Mn:CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en microréacteurs (flux monophasique, temps de séjour de 3 h pour les cœurs et les coquilles, pH = 7 et T = 90°C). .....	202
Figure 108 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur avec le flux biphasique. ....	204
Figure 109 Diffractogrammes RX, des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique. ....	204
Figure 110 (a) et (b) images MET-HR, (c) et (d) distributions de taille des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique. ....	206
Figure 111 Niveaux énergétiques des dopants Cu <sup>+</sup> et Cu <sup>2+</sup> dans CdS. ....	207
Figure 112 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de fluorescence des QDs CdS dopés Cu <sup>+</sup> (de 1 à 5% molaire de Cu par rapport à Cd) synthétisés en microréacteur avec le flux biphasique (décane), le temps de séjour est de 2 h, pH = 7 et T = 90 °C.....	208
Figure 113 Spectres XPS général des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuCl <sub>2</sub> . ....	209
Figure 114 Spectres XPS des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuCl <sub>2</sub> : (a), (b), (c) et (d) les spectres de haute résolution de Cd 3d, S 2p, Cu 2p et liaisons O=C-O et S-O.....	210
Figure 115 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs CdS dopé Cu <sup>+</sup> synthétisés en microréacteur en flux biphasique, le temps de séjour est de 2 h, pH = 7 et T = 90°C. ....	211
Figure 116 (a) Diffractogrammes RX des QDs 3%Cu:CdS (b) image MET-HR , (d) distribution de taille des particules (f) analyse EDX des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuCl <sub>2</sub> , (c) image	

MET-HR, (d) distribution de taille (f) analyse EDX des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuI (synthèses en microréacteur avec un temps de séjour de 2h, pH = 7 et à 90 °C).....	213
Figure 117 Spectres XPS des QDs 3%Cu:CdS synthétisés avec CuI : (a) spectre général (b), (c) (d) et (e) spectres de haute résolution de Cd 3d, S 2p, Cu 2p et liaisons O=C-O et S-O.....	214
Figure 118 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs 3%Cu:CdS/ZnS synthétisés avec des temps de croissance de la coquille de 1, 2 et 3 h.....	216
Figure 119 Diffractogrammes RX des QDs 3%Cu:CdS/ZnS.....	216
Figure 120 (a-b) images MET-HR (c-d) distributions de taille des QDs 3%Cu:CdS/ZnS synthétisés avec les temps de croissance des coquilles ZnS de 2 et de 3 h. Les cœurs CdS ont été préparés en 2 h, à pH 7 et à la température de 90°C.....	217
Figure 121 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs ZnS dopé $Mn^{2+}$ en milieu aqueux avec l'écoulement monophasique.....	229
Figure 122 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ en milieu aqueux avec l'écoulement monophasique.....	230
Figure 123 Schéma général du microréacteur utilisé pour la synthèse des QDs ZnS dopé $Mn^{2+}$ en milieu aqueux avec l'écoulement biphasique.....	231
Figure 124 Schéma réactionnel de formation des QDs ZnS dopés $Mn^{2+}$ .....	232
Figure 125 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4% $Mn^{2+}$ synthétisés en réacteur à 100 °C.....	233
Figure 126 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4% $Mn^{2+}$ synthétisés en microréacteur avec l'écoulement monophasique à 100°C (les temps de séjour sont compris entre 30 min. et 8 h en faisant varier le débit de 16 à 0.5 mL/h). .....	234
Figure 127 Diffractogrammes RX des QDs 4%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur et en réacteur classique à 100°C pendant 4 h.....	235
Figure 128 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4%Mn <sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur à écoulement monophasique.....	236
Figure 129 Détermination du bandgap des QDs 4%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur et en réacteur classique (temps de synthèse 4 h à 100 °C).....	237
Figure 130 (a) Diffractogramme RX des QDs 4%Mn:ZnS@MPA, (b) diffraction des électrons, (c) image MET-HR, (d) distribution de taille des QDs synthétisés en microréacteur, écoulement monophasique avec le temps de synthèse de 4 h à 100°C. ....	238
Figure 131 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4% $Mn^{2+}$ synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (phase continue	

décane, rapport huile/eau 5/1, temps de séjour en microréacteur de 4 h, température = 90, 100 ou 110°C). .....	239
Figure 132 Spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4% Mn <sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (phase continue décane, rapport huile/eau 5/1, T = 100 °C, temps de séjour en microréacteur entre 1 et 5 h). .....	240
Figure 133 Spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4% Mn <sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (phase continue décane, rapport huile/eau = 5/1, 100 °C, temps de séjour en microréacteur = 4 h). .....	241
Figure 134 Spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4% Mn <sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (rapport molaire Zn <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /S <sup>2-</sup> /MPA = 1/0,04/1/10, phase continue décane, temps de séjour en microréacteur 4 h, T = 100 °C). .....	242
Figure 135 Spectres d'absorption et d'émission de photoluminescence des QDs ZnS dopé 4% Mn <sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (rapport huile/eau = 2,5/1, rapport molaire de Zn <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /S <sup>2-</sup> / MPA est 1/0,04/1/10, temps de séjour = 4 h, T = 100 °C. ....	243
Figure 136 Régime d'écoulement « slug flow », avec gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (Figure adapté de la référence 47). .....	244
Figure 137 (a) Diffractogramme RX, (b) diffratogramme des électrons, (c) image MET-HR, (d) distribution de taille des QDs 4%Mn:ZnS synthétisés avec l'écoulement biphasique (décane/eau = 2,5/1). .....	245

## **Liste des Tableau**

Tableau 1. Exemples de structures et de compositions des MOFs .....	26
Tableau 2. Surface spécifique et volume de pores de différents MOFs.....	31
Tableau 3. Synthèses de ZIF-8 dans le DMF .....	43
Tableau 4. Synthèses de ZIF-8 dans les alcools.....	45
Tableau 5. Synthèses de ZIF-8 dans l'eau.....	47
Tableau 6. Exemples d'utilisation du support ZIF-8 dans des réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, de réduction et de dégradation catalytique. ....	55
Tableau 7. Exemples d'utilisation du ZIF-8 pour la conversion catalytique du CO <sub>2</sub> . ....	56
Tableau 8 Exemples d'application de ZIF-8 pour la condensation de Knoevenagel.....	60
Tableau 9 Structural characteristics of ZIF-8 particles produced at 25, 50, 75 and 100°C .....	89
Tableau 10 Texture parameters of ZIF-8 crystals produced in biphasic flow. ....	97
Tableau 11 ZIF-8 catalyzed Knoevenagel condensation of 2-hydroxyaldehydes with ethyl cyanoacetate in ethanol at room temperature. ....	116
Tableau 12 ZIF-8 catalyzed Knoevenagel condensation of 2-hydroxyaldehydes with ethyl cyanoacetate in DMF at 80°C. ....	118
Tableau 13 Structures cristallines des semi-conducteurs ZnS et CdS et paramètres de la maille cristalline .....	132
Tableau 14 Exemples de valeurs de bande interdite. ....	135
Tableau 15 Exemples de synthèse de QDs CdS, ZnS et CdS/ZnS par voie organométallique .....	152
Tableau 16 Exemples de synthèse de QDs CdS, ZnS et CdS/ZnS dopé avec Mn <sup>2+</sup> ou Cu par voie organométallique .....	153
Tableau 17 Exemples de synthèse des QDs CdS et ZnS par voie hydrothermale .....	156
Tableau 18 Exemples de synthèse des QDs CdS ou ZnS dopés avec Mn <sup>2+</sup> ou Cu par voie hydrothermale.....	158
Tableau 19 Rendement quantique de fluorescence des QDs CdS dopé Mn <sup>2+</sup> . ....	193
Tableau 20 Pourcentages atomiques des éléments dans les QDs CdS et CdS dopé Mn <sup>2+</sup> .....	194
Tableau 21 Rapports molaires Zn <sup>2+</sup> / MPA testés pour l'introduction de la coquille ZnS ....	198
Tableau 22 Analyses dispersives en énergie des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et 6%Mn:CdS/6%Mn:ZnS. ....	201
Tableau 23 Analyse dispersive en énergie des QDs 6%Mn:CdS/ZnS et CdS/6%Mn:ZnS synthétisés en microréacteur avec le flux biphasique. ....	205



Tableau 24 Pourcentage atomique des éléments pour les QDs 3%Cu:CdS.....	215
Tableau 25 Rendement quantique de photoluminescence des QDs ZnS dopés 4% Mn <sup>2+</sup> synthétisés en microréacteur et en réacteur classique .....	235
Tableau 26 Propriétés physico-chimiques des huiles utilisées.....	242
Tableau 27 Rendements quantiques et rapports $I_{(Def)}/I_{(Mn^{2+})}$ synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique.....	243
Tableau 28 Bandgap et diamètre des QDs synthétisés en microréacteur avec l'écoulement biphasique (rapport huile/eau = 2.5/1). .....	244



## Résumé

---

### « Synthèse en milieu aqueux de nanocristaux de semiconducteurs via des procédés microfluidiques »

Au cours de ces dernières années, la microfluidique est devenue une technologie attrayante pour la synthèse en écoulement continu de dispersions colloïdales de nanocristaux. Ce procédé permet un contrôle optimal des paramètres de synthèse, offre une très bonne reproductibilité, et la possibilité de transposition à grande échelle. Dans une première partie, nous avons développé des synthèses microfluidiques et écologiques de cristaux ZIF 8, adaptables à une grande échelle de production, avec un écoulement monophasique ou biphasique (eau/alcane). La technologie microfluidique permet la synthèse rapide (10 min) de cristaux ZIF-8 avec une large variation de taille de particules (de 300 à 900 nm) simplement en faisant varier les paramètres expérimentaux (débit, température, ...). Les cristaux de ZIF-8 obtenus sont de forme géométrique dodécaédrique rhombique, de structure cristalline sodalite et leur surface spécifique est d'environ 1700 m<sup>2</sup>/g.

Puis, les propriétés catalytiques des particules ZIF-8 ont été évaluées. Des 3-cyanocoumarines et des cyanoesters  $\alpha,\beta$ -insaturés ont été synthétisés avec des rendements variant de 89 à 95% via la réaction de Knoevenagel utilisant les particules ZIF-8 comme catalyseur hétérogène. Les particules de ZIF-8 peuvent être recyclées au minimum cinq fois.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous avons synthétisé des QDs CdS dopé Mn<sup>2+</sup> et Cu<sup>+</sup> recouverts d'une coquille ZnS en microréacteur tubulaire avec un écoulement monophasique ou biphasique (eau/alcane). Différents paramètres expérimentaux (temps de séjour, température, pH, rapport molaire des précurseurs, concentration et nature des précurseurs, ...) ont été évalués afin d'optimiser les propriétés optiques. Les QDs CdS dopé Mn<sup>2+</sup> présentent uniquement l'émission de fluorescence liée à la transition  $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$  et leur rendement quantique de fluorescence est voisin de 10%. L'introduction d'une coquille ZnS en écoulement monophasique permet d'améliorer les propriétés optiques et de réduire les défauts des surfaces des QDs 6%Mn:CdS/ZnS (émission à 590 nm et rendement quantique de 20 %). L'introduction d'une coquille ZnS à la périphérie des QDs Cu:CdS ne permet pas d'améliorer de manière significative le rendement quantique de fluorescence.

Dans la dernière partie, la synthèse en microréacteur avec écoulement monophasique ou biphasique (eau/alcane) de QDs ZnS dopé Mn<sup>2+</sup> a été développée. Les QDs obtenus possèdent un rendement quantique de 13% s'ils sont préparés en écoulement monophasique.

**Mots clés :** milieu aqueux, semiconducteurs, microfluidiques, quantum dots, MOFs, ZIF-8

## Abstract

---

### "Synthesis of semiconductor nanocrystals in aqueous media by microfluidic technology"

In recent years, microfluidics has become an attractive technology for the continuous flow synthesis of colloidal nanocrystals. This technology allows a good control of the synthesis parameters, a good reproducibility and the possibility of the application on a large scale. In a first part, we have developed continuous and ecological syntheses of the ZIF-8 crystals for the large scale, either with a monophasic or a biphasic flow (water/alkane). The microfluidic technology allows the fast synthesis (10 min) of ZIF-8 crystals over a wide size range (from ca. 300 to 900 nm) simply by varying the experimental parameters (flow rates, temperature,...). ZIF-8 crystals with the stable rhombic dodecahedron shape, of sodalite structure and with a high specific surface area (ca. 1700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) were obtained.

Next, the catalytic properties of ZIF-8 crystals were evaluated. These particles were demonstrated to be an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated cyanoesters and of 3-cyanocoumarins using 2-hydroxy aromatic aldehydes and ethyl cyanoacetate as starting materials (yields ranging from 89 to 95%). The ZIF-8 particles can be recycled at least five times with negligible changes in catalytic performances.

In the second part, we synthesized the Mn<sup>2+</sup> or Cu<sup>+</sup>-doped CdS QDs coated with a ZnS shell in a tubular microreactor using a monophasic or a biphasic flow (water/alkane). Various experimental parameters (time, temperature, pH, molar ratio, concentration and nature of the starting materials) were evaluated to optimize the optical properties of the dots. The obtained Mn<sup>2+</sup> doped CdS QDs exhibited a photoluminescence emission related to the  $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$  transition with quantum yields higher than 10%. The introduction of a ZnS shell with the monophasic flow allows to improve the optical properties and to reduce the surface defects of the 6% Mn:CdS/ZnS QDs (strong emission at 590 nm and quantum yields of ca. 20%). The introduction of a ZnS shell on the surface of Cu doped CdS QDs does not significantly improve the quantum yields.

Finally, the synthesis of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS QDs with monophasic or biphasic flow (water/alkane) was developed. The dots have a photoluminescence quantum yield of 13% if they are prepared in a monophasic water flow.

**Keywords :** aqueous media, semiconductor, microfluidic, quantum dots, MOFs, ZIF-8