



**HAL**  
open science

# Développement de nouvelles voies de synthèse en micro-réacteurs plasmas gaz/liquide

Pierre-Alexandre Royoux

► **To cite this version:**

Pierre-Alexandre Royoux. Développement de nouvelles voies de synthèse en micro-réacteurs plasmas gaz/liquide. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLC002 . tel-03722697

**HAL Id: tel-03722697**

**<https://pastel.hal.science/tel-03722697>**

Submitted on 13 Jul 2022

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

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



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – PSL

**Développement de nouvelles voies de synthèse en  
microréacteurs plasmas gaz-liquide.**

Soutenue par

**Pierre-Alexandre  
ROYOUX**

Le 1<sup>er</sup> Avril 2021

Ecole doctorale n° 391

**Sciences mécaniques,  
acoustique, électronique et  
robotique.**

Spécialité

**Energétique, génie des  
procédés**

Composition du jury :

Janine, COSSY Professeur, ESPCI - PSL	<i>Présidente</i>
Xavier, DUTEN Professeur, Université Sorbonne Paris Nord	<i>Rapporteur</i>
Didier, LEONARD Professeur, Université de Lyon	<i>Rapporteur</i>
Cyril, OLLIVIER Professeur, Sorbonne Université	<i>Examineur</i>
Ali, ABOU HASSAN Maître de Conférences, Sorbonne Université	<i>Examineur</i>
Stéphanie, OGNIER Maître de Conférences, Chimie ParisTech - PSL	<i>Examinatrice</i>
Christophe, THOMAS Professeur, Chimie ParisTech - PSL	<i>Co-Directeur</i>
Michael, TATOULIAN Professeur, Chimie ParisTech - PSL	<i>Directeur de thèse</i>



## Avant-propos

Cette thèse a été financée par le programme PSL – Institute of Technology and Innovation (PSL-ITI) de l'Université Paris Sciences et Lettres.

Les problématiques ici abordées ont fait appel à des compétences et savoirs faire variés, en microfluidique, en plasma et en chimie organique. Ces travaux ont ainsi nécessité la collaboration entre deux équipes rattachées de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) : l'équipe 2PM, spécialisée dans les procédés plasma et la microfluidique, et l'équipe COCP, spécialisée en synthèse organique (catalyse) et en polymérisation.

La réalisation de ce travail a eu lieu entre l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris – PSL (ENSCP-PSL) et l'Institut Pierre-Gilles de Gennes pour la microfluidique (IPGG), dont fait partie l'équipe 2PM.

Ce projet a reçu le soutien financier et matériel des Investissements d'Avenir du gouvernement français, sous la forme du LabEx ANR-10-LABX-31, de l'IdEx ANR-10-IDEX-0001-02PSL et de l'EquipEx ANR-10-EQPX-34.

En particulier, la plateforme technologique partagée de l'IPGG nous a permis de réaliser l'ensemble des étapes de microfabrication.



# Sommaire

## Sommaire

Avant-propos.....	3
Remerciements .....	12
Introduction Générale .....	20
1. Introduction aux plasmas, plasmas froids atmosphériques.....	27
1.1. Généralités sur les plasmas .....	28
1.1.1. Aspects culturels et historiques du plasma.....	28
1.1.2. Définition plus précise de l'état plasma .....	30
1.1.3. Diversité et classification des plasmas .....	32
1.2. Physico-chimie des plasmas froids atmosphériques.....	38
2.1.1. Processus collisionnels .....	38
2.1.2. Déclenchement de la décharge, processus chimiques collisionnels majeurs .....	41
2.1.3. Caractériser la décharge et comprendre son évolution dans le temps .....	45
2.1.4. Paramètres procédés utiles pour influencer la chimie du plasma .....	49
Conclusion de section.....	52
2. Microréacteur plasmas atmosphériques : théorie et état de l'art.....	57
2.1. Microplasmas atmosphériques .....	57
2.1.1. Microplasmas : Définitions, catégorisations .....	58
2.1.2. Microplasmas DBD et double DBD, spécificités et exemples.....	63
2.2. Synthèse chimique et plasmas : origines et avancées du projet Plas4Chem.....	79
2.2.1. Intérêts de la microfluidique et principes fondamentaux.....	79
2.2.2. Synthèse chimique par activation plasma dans la littérature .....	82
2.2.3. Avancées du projet de l'équipe 2PM .....	83
Conclusion de section.....	86
3. Réacteur, Système d'étude, méthodologie .....	91
3.1. Réacteur, fabrication .....	91
3.1.1. Caractéristiques du réacteur Biflow 2.7 .....	92
3.1.2. Principe du Biflow et de son écoulement .....	94
3.1.3. Fabrication.....	96
3.2. Montage expérimental, performances et limites.....	103
3.2.1. Contrôle de l'écoulement .....	103
3.2.2. Contrôle de la température du réacteur.....	104
3.2.3. Contrôle de la pression .....	106
3.2.4. Montage électrique, génération du plasma et mesure de puissance .....	107
3.2.5. Limitations techniques du montage, conseils d'utilisation et pistes d'amélioration ...	109

3.3.	Caractérisation du Biflow réel : avant, pendant, après une expérience .....	119
3.3.1.	Vue de coupe du Biflow sec, érosion post-expérimentale.....	120
3.3.2.	Evolution spatio-temporelle et morphologie de la décharge dans le Biflow .....	125
3.3.3.	Observation de l'écoulement gaz-liquide au macroscope, avec et sans plasma.....	130
3.3.4.	Interface gaz-liquide réelle et couche de liquide au fond du canal gaz .....	139
3.3.5.	Après l'expérience : dépôts, vérification de l'absence d'etching du canal .....	148
3.4.	Méthodes expérimentales et analytiques .....	153
3.4.1.	Protocole expérimental simplifié et définition du problème analytique étudié .....	153
3.4.2.	Critères d'efficacité d'une voie de synthèse .....	156
3.4.3.	Dispositif analytique global .....	157
3.4.4.	Méthode de quantification des produits légers par GC-FID .....	160
3.4.5.	Bilan matière et détermination des quantités d'oligomère .....	164
3.4.6.	Limites et pistes d'améliorations des méthodes analytiques .....	168
	Conclusion de la section.....	171
4.	Oligomérisation de l'hexène en microréacteur plasma GL .....	175
4.1.	Oligomérisation de l'hexène et des oléfines.....	176
4.1.1.	Généralités et voies de synthèses classiques pour les oligomères d'oléfines .....	176
4.1.2.	Oligomérisation et polymérisation plasma .....	177
4.1.3.	Processus d'oligomérisation attendu dans le Biflow .....	184
4.2.	Description d'une expérience type et qualification des produits.....	188
4.2.1.	Analyses <i>in situ</i> .....	188
4.2.2.	Produits de la phase liquide.....	192
4.2.3.	Impact du dépôt sur la puissance.....	201
4.2.4.	Robustesse et répétabilité des expériences .....	204
4.3.	Oligomérisation sous plasma d'argon et influences de paramètres procédés.....	208
4.3.1.	Influence du temps de séjour .....	208
4.3.2.	Influence de la puissance.....	212
4.3.3.	Impact du facteur Y et lien puissance-temps de séjour .....	214
4.3.4.	Influence de la pression .....	216
4.4.	Oligomérisation comparée en présence de différents gaz plasmagènes .....	225
4.4.1.	Conditions expérimentales de l'étude.....	225
4.4.2.	Résultats pour l'hexène .....	227
4.4.3.	Résultats pour le dodécène.....	234
4.4.4.	Comparaison de la réactivité dodécène-hexène et des oligomères obtenus.....	239
	Conclusion de section.....	244
5.	Fonctionnalisation par plasma moléculaire : plasma O <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> .....	249

5.1.	Généralités sur les plasmas de dioxygène et leur réactivité .....	250
5.1.1.	Bref état de l'art sur les plasmas O <sub>2</sub> .....	251
5.1.2.	Composition des plasmas O <sub>2</sub> .....	252
5.1.3.	Réactivité de l'ozone .....	254
5.1.4.	Réactivité des radicaux oxygène .....	259
5.1.5.	Réactivité du dioxygène singulet.....	263
5.1.6.	Données cinétiques et processus majoritaires.....	267
5.1.7.	Impact des rayonnements U.V. sur les espèces d'un plasma O <sub>2</sub> .....	268
5.2.	Réactivité du plasma O <sub>2</sub> sur les alcènes dans le réacteur Biflow .....	273
5.2.1.	Alcènes linéaires terminaux et plasma O <sub>2</sub> .....	274
5.2.2.	Influence de l'irradiation UV sur l'oxydation du dodécène.....	289
5.2.3.	Cas du cyclohexène .....	293
5.3.	Exploration de l'interaction du plasma O <sub>2</sub> avec d'autres fonctions chimiques .....	303
5.3.1.	Plasma O <sub>2</sub> et hydrocarbures saturés .....	304
5.3.2.	Oxydation d'aromatiques (toluène, ethylbenzene) .....	308
5.3.3.	Plasma O <sub>2</sub> sur dérivés oxygénés .....	310
5.3.4.	Plasma O <sub>2</sub> sur des amines primaires et des halogénés .....	314
5.3.5.	Réaction du plasma O <sub>2</sub> avec des molécules en solution .....	318
5.4.	Diversification des gaz plasmagènes : Plasma de Dihydrogène .....	323
5.4.1.	Plasma de dihydrogène, hydrogénations .....	323
5.4.2.	Résultats expérimentaux.....	324
	Conclusion de section.....	328
	Conclusion générale et perspectives.....	332
1.	Accomplissements et résultats expérimentaux principaux .....	332
2.	Limites, incertitudes, problèmes non résolus .....	334
3.	Perspectives.....	335
	Annexes .....	338
Annexe 1.	Références des composés chimiques employés .....	338
Annexe 2.	Informations complémentaires sur la section efficace .....	339
Annexe 3.	Nomenclature des états excités atomiques .....	341
	Terme spectroscopique .....	341
	Notation de Paschen .....	342
Annexe 4.	Nomenclature des états excités moléculaires.....	344
Annexe 5.	Réacteur plasma « Taylor-Flow » .....	346
Annexe 6.	Réacteurs batchs développées durant la thèse .....	350
	Réacteur batch de synthèse .....	350

Réacteurs batchs pour prototypage de nouveaux systèmes et idées.....	353
Annexe 7.    A l'origine des électrons libres, les rayons cosmiques .....	355
Annexe 8.    Protocole de retrait et réparation des électrodes .....	356
Annexe 9.    Modèle de refroidisseur en PDMS .....	359
Annexe 10.   Mesure de températures à la surface NOA par caméra thermique .....	363
Annexe 11.   Tentatives de dépassement des limites en tension .....	364
Solution 1 : renforcer la couche protectrice de NOA en la dopant avec des particules isolantes .....	364
Solution 2 : Utiliser un silicone isolant pour renforcer l'isolation aux bords .....	365
Annexe 12.   Brochure LTF.....	367
Annexe 13.   Protocole expérimental détaillé.....	368
4.4.5.    Vérifications préliminaires .....	368
4.4.6.    Réaliser une expérience sur un microréacteur plasma Biflow 2.7.....	373
Annexe 14.   Limites de la quantification de l'oligomère par la pesée .....	379
Annexe 15.   Préparation du vial d'analyse GC-FID .....	380
Annexe 16.   Voies de synthèses traditionnelles d'oligo-oléfines.....	381
A.    Synthèses d'oligo-oléfines par catalyse acide .....	381
B.    Voies de synthèses par catalyse aux métaux de transition .....	384
C.    Catalyse organométallique de coordination .....	385
D.    Processus ionique plasma .....	387
Annexe 17.   Ene-mécanisme de réaction de O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> ) avec les alcènes .....	388
Annexe 18.   Montage plasma O <sub>2</sub> soufflé, dit « Biflow Ozoneur » .....	389
A.    Montage et principe.....	389
B.    Résultats obtenus et problèmes rencontrés.....	390
Références.....	394



# Remerciements

## Remerciements

Peu expansif de nature, je profite de l'occasion donnée ici pour exprimer, plus longuement que d'ordinaire, mes remerciements aux personnes m'ayant accompagné durant ce projet.

A l'échelle du laboratoire, les travaux présentés dans ce manuscrit n'auraient pu être réalisés, bien évidemment, sans le concours des membres de mon équipe d'encadrement.

A ce titre, je remercie mon directeur de thèse, M. Tatoulian, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe pendant presque 4 années successives, d'abord en stage, puis en thèse. C'est sous son impulsion que j'ai intégré le programme PSL-ITI dans lequel j'ai pu décrocher le financement de cette thèse, mais également le Conseil d'Administration de l'ENSCP, qui a été, comme il me l'avait intimé, une expérience extrêmement précieuse. Je tiens à le remercier particulièrement pour la qualité des conditions de travail dans lesquelles j'ai pu réaliser cette thèse, entre le confort matériel à l'IPGG, les multiples formations et conférences auxquelles j'ai pu assister et participer, et surtout la liberté qu'il a pu me donner pour orienter et organiser mon projet de thèse. Enfin, je le remercie pour ses conseils, notamment au moment crucial de la rédaction.

A S. Ognier, qui a été mon encadrante au quotidien, j'adresse également de sincères remerciements, notamment pour avoir su me challenger et m'inciter à améliorer mes raisonnements à travers ses corrections. Les pistes d'interprétation et de réflexion que tu as pu me proposer m'ont permis d'approfondir toujours plus mes résultats et d'en tirer des conclusions aussi justes que possibles. Merci pour avoir su te montrer disponible pour échanger, et pour avoir accepté et respecté nos désaccords scientifiques lorsqu'ils apparaissaient, me laissant l'occasion précieuse de me tromper parfois, et donc d'apprendre.

Je remercie également C. Thomas, mon co-directeur de thèse, pour son accueil au sein de l'équipe COCP à ChimieParis, pour son humanité, sa disponibilité et ses conseils en oligomérisation. Je regrette de n'avoir su faire plus souvent appel à vos connaissances d'organicien/polymériste durant cette thèse, notamment durant la rédaction, mais le temps m'aura manqué. Je vous remercie tout particulièrement pour avoir su, au moment de l'oral, souligner des valeurs scientifiques et humaines que j'avais à cœur de porter durant mon travail.

Je remercie finalement M. Zhang, mon encadrante officieuse durant ce projet. En plus d'avoir été celle qui a posé les premières pierres de ce projet, elle a été également la première à me former sur le sujet, durant mon stage, puis le début de ma thèse. Je la remercie donc pour son travail qui est aux origines des miens, et également pour sa disponibilité et ses conseils.

Globalement je remercie mes quatre encadrantes et encadrants pour avoir su m'accompagner dans ce projet, en respectant notamment ma volonté d'orienter le projet par moi-même, quitte à parfois me tromper et à perdre du temps. Merci de vous être adaptés à ma façon discrète et autonome de travailler. J'espère que mes travaux auront pu apporter des réponses et résultats utiles à votre projet.

Cette thèse n'aurait bien sûre pas été la même sans mes deux prédécesseurs et aînés au laboratoire, A. Lepoetre et J. Wengler, qui m'ont accompagné pendant un bon bout de la thèse. Depuis la formation en fabrication, jusqu'à la prise en main des différentes machines, j'ai pu beaucoup apprendre à vos côtés, et vos deux thèses ont fondamentalement permis l'existence de la mienne, en m'évitant notamment le développement de microréacteurs (et la microfabrication NOA...) dans lequel je n'aurais guère excellé...

De Julien, je retiendrai ces éclats de folies aussi soudains que salvateurs, cette curiosité qui t'anime sur de nombreux sujets, et nos repères culturels communs dans la culture geek. J'ai pu également apprécier les moments que nous avons passé à travailler ensemble, comme ce fut le cas pour l'étude de la décharge. Merci pour tes nombreux conseils et les savoirs que tu as pu me transmettre.

Aurélien, je te remercie avant tout pour ta sympathie, ton humour et ta capacité à nouer des liens sociaux. Cette dernière habilité, durant ton passage, a su non seulement faire exister notre équipe au regard de toutes les autres, à l'IPGG, mais nous a également permis de développer une atmosphère plus chaleureuse au sein de notre petite équipe de trois doctorants, et du 2PM plus généralement. J'ai pu apprécier ton ingéniosité et ta créativité dans nos constructions batchs parfois hasardeuses mais toujours réjouissantes. Merci pour m'avoir aidé au quotidien, depuis les formations diverses jusque dans l'entretien des machines du labo, que tu as assumé seul pendant un long moment.

D'autres doctorantes et doctorants ont également partagé la plus longue partie de cette thèse, en y apportant beaucoup.

Parmi eux, je tiens à saluer tout d'abord Wang Bo, avec qui j'ai passé 3 années de thèse en commun. Merci pour ta sympathie, ta générosité et ta bonne humeur quasi-constantes. Ton incroyable capacité à encaisser les coups durs sans t'épancher ou râler, m'aura toujours agréablement surpris. Merci de nous avoir introduits, avec les collègues, à ta culture. J'ai beaucoup apprécié ces longues discussions que nous avons pu avoir sur nos pays respectifs, devisant tantôt en français, puis en anglais de nos sociétés, et des avantages et défauts de celles-ci. Te rencontrer m'a permis de questionner certaines idées, et, probablement, d'affiner un peu mon regard sur de nombreuses choses. J'espère pouvoir bientôt venir te rendre visite là où tu seras en Chine ! (*Ah, et merci de m'avoir décomplexé sur l'usage de la sieste au laboratoire : c'est salvateur !*)

Au même titre que Bo, je remercie Marion Gaudeau, qui aura débuté sa thèse après moi, pour la finir finalement avant ! J'aurais eu grand plaisir à t'avoir en voisine de bureau durant nos derniers mois de thèse, qui ont été les plus compliqués, entre rédaction, manip rushées et Covid. Même si j'ai l'impression que nous n'avons pu apprendre à te connaître que sur le tard, car partagée entre deux équipes, sache que ta présence, ton humour et ta bonne humeur ont rendu pour moi cette période plus tolérable et appréciable.

Je remercie Samantha Bourg, qui, si elle n'a jamais été membre de l'équipe, fait pourtant partie du noyau dur des thésards avec qui j'ai partagé cette thèse. Je me souviens encore avec plaisir de nos pauses café à CP, passées à discuter, réfléchir et commérer, tout en regardant le flux du temps et des gens qui passent... Nos petits rituels rendaient les allers-retours IPGG-CP moins monotones, et j'ai particulièrement apprécié de pouvoir échanger sans filtre avec toi sur de nombreux sujets. Merci également d'avoir pu m'aider au SEISAD, et de m'avoir fait connaître les autres thésards de ton équipe.

Je remercie Maria Mikhaïl, pour son incroyable gentillesse, sa bienveillance et sa bonne humeur. J'ai été impressionné par ton professionnalisme, ta détermination et ton courage dans des situations complexes, et ravi de rencontrer une personnalité aussi inspirante et rayonnante. Merci également pour ton soutien lors de la dernière ligne droite de l'oral. Enfin, j'ai eu beaucoup de plaisir à côtoyer Gabriel Morand, pendant ses trop rares séjours en France. J'ai été impressionné par ton intelligence scientifique et humaine, et tu as été un compagnon de discussion et de réflexion des plus appréciables.

A vous sept, j'exprime ma plus sincère gratitude pour avoir fait de cette première vraie expérience de travail un moment agréable. Je vous remercie pour votre soutien, votre sympathie et votre capacité à rester soudés et disponibles en cas de coup dur. Je me remémorerai avec plaisir les moments que nous aurons pu partager au 7<sup>ème</sup>, au Vieux Chêne ou chez Aurel, entre jeux de société (on n'aura jamais vraiment gagné les souries...), Wii, sushi à volonté ou Escape Games.

Finalement, je clôture cette section en remerciant les autres membres de l'équipe, en débutant par le duo inséparable C. Guyon et F. Rousseau. Je remercie tout particulièrement le premier pour sa bienveillance, son honnêteté intellectuelle et son engagement pour l'équipe et l'école, et le second pour son humanité, sa gentillesse et son humour. J'ai apprécié pouvoir toujours compter sur vous deux, que ce soit pour résoudre des problèmes techniques ou humains. Je remercie également les autres permanents du 2PM, B. Pelat, S. Cavadias, R. Radjagobalou, pour leur sympathie et leurs conseils. Je souhaite bonne continuation à Victor et Elias, et à celles et ceux qui continueront ce projet. Je salue les thésards de l'équipe avec qui j'ai pu passer de bons moments : S. Segondy, J. Cramer, B. Ni, V. Dupont, M. Arveiler. Ainsi que les stagiaires du 2PM, et notamment A. Loyal, G. Leclercq, S. Ceccacci et P. Clabaut, A. Desriac, N. Moradmand-Nia. J'ai pu apprécier la sympathie, l'humour ou tout simplement la présence au 7<sup>ème</sup> de chacun d'entre vous.

Je remercie les membres du COCP où j'ai pu réaliser une partie de mes analyses. Outre C. Thomas qui m'a encadré, je remercie particulièrement les thésards, N. Soliman, C. Ravet et H. Fouilloux, qui m'ont aidé et accueilli avec toujours beaucoup de sympathie et de professionnalisme.

M'ayant ouvert les portes de leur laboratoire, et accueilli comme un membre de leur équipe, je remercie grandement le personnel du SEISAD, et sa directrice, A. Varenne. Tout particulièrement, je salue C. Lescot, qui m'a accueilli au quotidien dans la partie Chimie de l'équipe : merci pour ta gentillesse, ton engagement pour l'école et ta franchise/droiture que j'ai particulièrement appréciés.

Je remercie finalement le personnel de l'IPGG, depuis S. Rodriguez, toujours disponible et bienveillante, jusqu'au personnel de la plateforme IPGG m'ayant particulièrement assisté durant ma thèse (notamment O. Lesage, B. Cinquin, N. Cherkaoui). Je remercie M.N. Rager, qui a accepté de m'aider lors de nos tentatives d'exploitations de RMN. Je remercie également N. Ouvry, notre gestionnaire à l'ENSCP, qui m'aura accompagné dans les arcanes de l'administration et des bons de commandes, ainsi que C. Vallin, notre gestionnaire de l'ED. Je salue le professionnalisme, et la disponibilité dont vous avez tous su faire preuve pour m'aider, ainsi que tous mes autres collègues thésards, au cours de nos projets.

Cette thèse a également été l'occasion de m'engager pour l'école, à travers le Conseil d'Administration et l'Association des Anciens. A ce titre, je souhaite saluer ici ceux qui m'ont permis de participer à ces projets, et auprès de qui j'ai pu beaucoup apprendre.

Je salue en premier lieu D. Baudrand, que j'ai côtoyé d'abord au CA et maintenant dans le Bureau des Alumni. Je le remercie pour sa capacité d'écoute, sa bienveillance mais surtout pour son engagement extrêmement fort pour son ancienne école. J'ai pris beaucoup de plaisir en travaillant à tes côtés sur les différents projets particulièrement stimulants qui ont animé notre école.

Mes sincères remerciements vont également à M. Moroni, avec qui j'ai pu travailler à plusieurs reprises au CA. A ces occasions, j'ai particulièrement apprécié le fait que, malgré ma jeunesse, mon manque d'expérience et mon statut d'étudiant, vous ayez toujours eu de la considération pour mes actions, et du temps pour répondre à mes interrogations.

Pour clôturer ce volet de remerciements à l'ENSCP, je remercie C. Lermينياux pour m'avoir permis de participer au groupe de travail, passionnant, sur les statuts de la nouvelle Université. Je salue également A. Collin et I. Bassot pour leur travail, leur sympathie et leur disponibilité. Je remercie A.-S. Gervis et les Anciens de l'ENSCP de m'avoir accueilli dans leur petite famille.

Au-delà du milieu professionnel, cette thèse n'aurait pas été la même sans le soutien de mes amis et proches.

Je salue tout d'abord tous ceux qui ne m'ont pas oublié malgré ma faible de présence, la distance et le manque de temps, et notamment Nicolas, et les anciens de l'A7. J'aurais plaisir à retrouver également une fois la thèse et le Covid derrière nous.

Je remercie également Léa, compagne de galère durant nos premières années parisiennes. Je garde de bons souvenirs, bien que désormais un peu lointains, de nos virées dans nos restos fétiches, de nos marches nocturnes de Montparnasse à Alésia, et des soirées passées à squatter chez toi. Hâte de pouvoir reprendre ces habitudes qui se sont faites trop rares ces derniers temps !

Je salue chaleureusement mes compagnons du quotidien, geek et rôlistes, de qui je ne me déconnecte presque jamais par la magie des internets : Maxime « le Hack » et sa hype intense ; Yui, son flegme et son imaginaire délirant ; et enfin Adrien. Chaque nouveau voyage qu'on entreprend, chaque nouveau monde que l'on explore est toujours la promesse d'un bon moment. J'ai toujours un plaisir infini à me remémorer, en votre compagnie, et un granité ou un verre de thé glacé à la main, les souvenirs de nos histoires passées. A rêver des suites de celles qui n'ont jamais été achevées, à imaginer les situations qui auraient pu être différentes, à tenter de prévoir celles qui ne sont pas encore écrites.

Enfin je remercie ceux qui, au quotidien, sont les piliers sur lesquels je me repose et grandis.

A Gaël. En plus de 10 ans d'amitié, j'ai toujours pu compter sur toi, dans les pires comme les meilleurs moments, pour me rattraper au bord du vide comme pour profiter de la vie. Je chéris le souvenir de chacun des instants que nous avons pu passer à explorer nos imaginaires, construire nos mondes, les enrichir et nous y évader. Et je me souviens, un peu mélancolique, de ces périodes où nous passions plus de temps dans les cinés, les expos et les restos. De ces vacances et soirées que nous passions à écrire sans discontinuer dans la tanière, à perdre la notion du temps qui passe. Tu auras été une rencontre des plus fondamentales, constructives et influentes de mes dernières années. Et je ne t'en remercierai jamais assez.

A Manon, pour tout le bonheur qu'elle m'apporte, et l'équilibre de vie qu'elle parvient à m'imposer, pour mon plus grand bien. Merci de savoir me pousser parfois au-delà de ma zone de confort, pour sortir voir le monde réel, durant ces voyages où tu m'auras transmis ton goût de la photographie. Merci de m'avoir accompagné et soutenu sans discontinuer tout au long de cette thèse, depuis ce jour sur les quais où je reçu la bonne nouvelle du financement, jusqu'aux corrections du manuscrit et aux répétitions de l'oral. Et merci finalement de m'accepter au quotidien, avec tous mes défauts.

A ma famille, et à mes tantes Denys, qui m'ont vu et fait grandir. Je remercie particulièrement Bernadette et Michel, pour ces moments chaleureux passés chez vous, pour la richesse de nos discussions et pour vos bons petits plats (2<sup>ème</sup> thèse où l'on vous remercie pour vos talents culinaires !). Merci également à Sophie, cousine-voisine sur qui j'ai toujours pu compter. Désolé de ne pas toujours avoir été disponible durant la thèse, nous aurons probablement plus d'occasions de nous voir désormais !

A ma sœur et mes parents, qui ne sauraient être remerciés par un simple paragraphe, et qui m'ont accompagné et soutenu en toutes circonstances.

A Hélène, qui a su me botter les fesses quand il le fallait, et a toujours challengé mon idéalisme et ma rêverie par un esprit critique implacable, pragmatique et réaliste.

A mon père, qui m'a transmis certains de ses traits de caractère, dont sa ténacité et sa combativité, mais également son goût pour le farniente.

A ma mère, mon modèle de courage et de résilience, à qui je dois ce que je sais, et une grande partie de ce que je suis.



# Introduction générale

# Introduction Générale

Les contextes socio-économiques et environnementaux toujours plus exigeants poussent en permanence les entreprises à questionner leurs pratiques pour les rendre plus efficaces, plus écologiques et éthiques, moins chères et moins dangereuses. Cette conjoncture globalisée s'applique tout particulièrement aux industries chimiques, qui tentent d'y répondre par l'intensification (*i.e.* l'optimisation) de leurs procédés de fabrication, ou par leur remplacement pur et simple par de nouvelles technologies, plus efficaces et compatibles avec la chimie verte.

C'est dans cette optique qu'ont été développés les microréacteurs gaz-liquide à activation plasma. Leur principe est le suivant.

Le plasma est un état de la matière très réactif, car composé d'ions, de radicaux, de neutres excités à différents états électroniques vibrationnels, rotationnels, d'électrons... Cette forte réactivité peut être utilisée, au contact d'un liquide, pour produire des réactions chimiques (Figure 0-1), comme des réactions de fonctionnalisation, de polymérisation, de couplage... Concevable à pression atmosphérique et à température ambiante à l'aide d'un champ électrique, pour une grande variété de gaz, le plasma pourrait être une source d'énergie d'activation pertinente pour la synthèse chimique. Celui-ci, cependant, présente le contre-coup de sa grande réactivité, dont le contrôle est complexe.

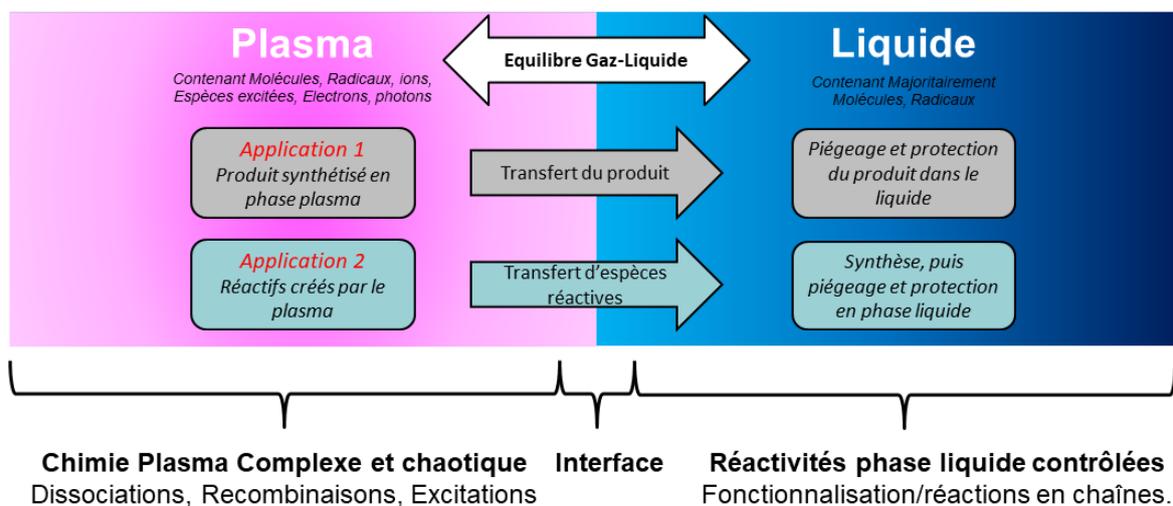


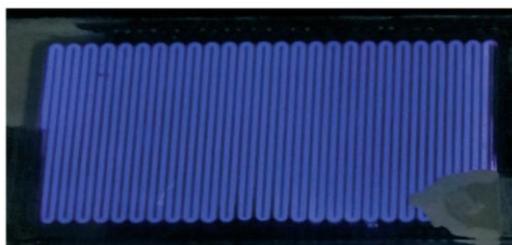
Figure 0-1 – La présence d'une phase liquide phase, face à la réactivité forte mais chaotique du plasma, permet d'envisager plusieurs stratégies de synthèse. Cette phase liquide est particulièrement utile pour protéger par piégeage les produits de réaction.

La microfluidique apporte une réponse à ce besoin de contrôle. Celle-ci, par des rapports surface/volume extrêmement élevés, permet d'optimiser les temps de séjour, et d'éviter les phénomènes de surréaction problématiques dans le plasma. En minimisant les volumes réactionnels, la microfluidique permet d'exploiter au maximum la versatilité du plasma. Par exemple, elle autorise la mise en œuvre de réactions extrêmement dangereuses à plus grande échelle, impliquant par exemple des produits corrosifs (ammoniac), explosifs (dihydrogène) ou toxiques (monoxyde de carbone). L'échelle micrométrique est par ailleurs bénéfique à la génération de plasma atmosphériques, limitant l'énergie nécessaire à leur déclenchement et permettant de les stabiliser, pour des raisons que nous détaillerons dans ce manuscrit.

Proposant potentiellement une grande versatilité de réactions et une réactivité forte mais contrôlée, les microréacteurs gaz-liquide à activation plasma pourraient ainsi s'imposer comme une technologie précieuse pour la synthèse organique industrielle ou de recherche. Elle pourrait notamment se substituer à l'utilisation de catalyseurs, parfois onéreux, consommateurs de matières rares et impliquant des phases de purifications complexes. La chimie des plasmas, encore peu connue, pourrait par ailleurs révéler de nouvelles voies de synthèses insoupçonnées.

Après trois projets de thèse successifs, soit plusieurs années dédiées au développement de cette technologie, l'équipe 2PM a pu proposer un microréacteur plasma, le Biflow, suffisamment mature pour permettre d'explorer de nouvelles voies de synthèses propres, carbone-efficientes et peu onéreuses, en présence de substrats très variés.

Cette thèse s'est fixée comme objectif d'explorer de nouvelles réactivités et de mettre en évidence des leviers de contrôle de la réactivité, en identifiant paramètres et outils qui ont pu efficacement être utilisés pour altérer rendements, sélectivités voire nature des produits obtenus.



*Figure 0-2 – Photographie d'une décharge en gaz seul dans microréacteur plasma Biflow. Développée par J. Wengler, sa géométrie particulière a permis l'obtention de plasmas stables en présence d'écoulement gaz-liquide. Ici présenté dans sa version artisanale, construite au laboratoire à l'aide de lames de verre et de résine photosensible, il sera utilisé dans cette thèse dans une version plus stable et robuste, intégralement en verre.*

Un rapide chapitre introductif permettra de classer les plasmas que nous utiliserons au cours de cette thèse dans la catégorie des plasmas froids, artificiels et déclenchés à la pression atmosphérique. Les principes théoriques encadrant la physico-chimie de ces plasmas seront alors rappelés. Leur bonne compréhension sera la clé de l'interprétation des résultats expérimentaux ultérieurs, et permettra également d'identifier à l'avance les principaux paramètres procédés qui vont pouvoir être employés comme leviers de contrôle de la réactivité. Seront ainsi cités, entre autres : la pression, la température, le couple tension/fréquence, la nature du gaz plasmagène...

Un état de l'art succinct succédera à ce chapitre théorique, et contextualisera plus précisément notre étude. Seront alors présentés les microplasmas, plasmas confinés dans des volumes micrométriques, puis le cas particulier des réacteurs DBD (Décharge à Barrière Diélectrique) qui seront employés dans cette thèse. Après un rappel sur la microfluidique et sur ses intérêts, nous présenterons un rapide état de l'art des précédentes études ayant porté sur la synthèse organique activée par voie plasma. Ce deuxième chapitre se clôturera par le bilan des premiers résultats obtenus lors des précédents travaux au sein de l'équipe 2PM.

Le microréacteur plasma d'étude, le Biflow, est hérité de ces précédents travaux. Son fonctionnement réel, et notamment la nature de l'écoulement et des décharges qu'il propose, ont ici pu être caractérisés plus en détail. Associé à un montage permettant le contrôle des paramètres procédés précédemment cités, ce réacteur a été employé pour la réalisation des expériences qui seront au cœur des chapitres 3 et 4. Le troisième chapitre sera dédié à la présentation de ce montage global, à l'étude du Biflow et au développement d'un protocole expérimental et analytique adapté à la complexité des réactions et des produits obtenus.

Deux voies de synthèses principales ont été explorées sur ce système : l'oligomérisation d'oléfines linéaires terminales sous des plasmas de gaz divers, ainsi que l'étude des réactions d'oxydation sous plasma de dioxygène.

Le chapitre 4 de ce manuscrit sera dédié à l'étude de l'oligomérisation. A travers l'exemple du 1-hexène oligomérisé sous plasma d'argon, il sera démontré que l'oligomérisation peut être entreprise avec des conversions, sélectivités et rendements très satisfaisants. Le temps de séjour, la puissance et la pression démontreront chacun une capacité notable à altérer la réactivité. L'étude des conséquences de la variation de la nature de gaz plasmagène ( $H_2/O_2/Ar/He$ ), menée pour le 1-hexène et pour le 1-dodecène, permettra à la fois de souligner l'impact de la nature chimique du gaz, et celui de la volatilité du monomère.

Plus exploratoire, le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit propose l'étude des réactions d'oxydations. Cette étude, déjà initiée dans le Biflow avec l'exemple du cyclohexane dans le cadre de la thèse de J. Wengler, sera ici étendue à un panel de molécules simples présentant des fonctions et propriétés variées. A nouveau, une importance toute particulière sera donnée aux paramètres procédés permettant de contrôler la réactivité du plasma : température, ratio de débit gaz-liquide, puissance, temps de séjour, insolation par un rayonnement UV... Après un criblage d'un panel d'une vingtaine de molécule pour la réaction d'oxydation sous plasma O<sub>2</sub>, une ouverture sur la réactivité du plasma H<sub>2</sub> sera également proposée.



# Chapitre 1

*Introductions aux plasmas*

*Plasmas froids atmosphériques*



## 1. Introduction aux plasmas, plasmas froids atmosphériques

Le plasma est, après les liquides, solides et gaz, souvent considéré comme le « quatrième état de la matière », bien que la transition entre l'état gazeux et l'état plasma ne soit pas clairement défini, contrairement aux transitions solide-liquide-gaz.

Une définition plus générale du plasma consiste à affirmer qu'il s'agit d'un type de gaz ionisé. En effet, les électrons de valence des atomes et molécules y sont arrachés suite à un apport d'énergie important, ce qui produit électrons libres, ions et autres états excités. En résulte la très forte réactivité du plasma. Celle-ci a naturellement poussé les chercheurs à tenter d'employer cet état réactif de la matière à des fins de synthèse organique, sans toujours y parvenir.

Dans ce chapitre introductif à la physico-chimie des plasmas, nous présenterons tout d'abord quelques généralités sur cet état de la matière particulier. Après avoir souligné certains aspects historiques et culturels, nous mettrons en évidence la grande diversité des plasmas existant dans la nature ou au laboratoire. Nous pourrons ainsi présenter plus précisément quelques caractéristiques des plasmas dont il sera question dans cette thèse, à savoir les plasmas atmosphériques, froids, hors-équilibres et artificiels.

La nature du plasma exploitée étant spécifiée, quelques fondamentaux de la physico-chimie des plasmas froids atmosphériques seront introduits dans un second temps. Seront notamment présentés les mécanismes chimiques et les lois encadrant la génération des plasmas froids au laboratoire. Une attention particulière sera donnée aux processus de collisions, clés de compréhension de la réactivité particulière de cet état de la matière.

Nous pourrons ainsi conclure sur les paramètres procédés clés permettant de contrôler et d'altérer la chimie plasma, que nous pourrons utiliser par la suite pour optimiser rendements et sélectivités de nos réactions.

## 1.1. Généralités sur les plasmas

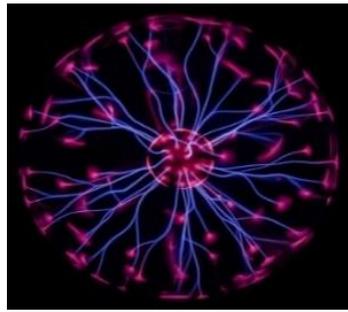
Après avoir replacé les plasmas dans leur contexte social et culturel, nous proposerons dans cette section de mettre en évidence la grande diversité des plasmas, matière vaste et complexe, qui est généralement divisé en sous-catégories afin de regrouper différents plasmas partageant certaines propriétés. Nous présenterons les différentes méthodes employées pour classer les plasmas, avant de conclure sur le type de plasma dont il sera question par dans la suite de ce projet : les plasmas froids, hors-équilibre obtenus à pression atmosphérique.

### 1.1.1. Aspects culturels et historiques du plasma

Il est possible de considérer que les premières études des plasmas remontent à l'étude des orages et des arcs électriques, en prenant par exemple pour date les travaux de Petrov du début XIX<sup>ème</sup>. On peut encore affirmer que cette étude du quatrième état de la matière débute réellement avec l'étude par Faraday des décharges lumineuses, également au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, ou encore avec les travaux de Townsend qui modélisa celles-ci au début du XX<sup>ème</sup>. *In fine*, le terme « plasma » n'est défini qu'en 1928 par Irving Langmuir, qui compara le transport, dans le plasma sanguin, de « *corps rouges et blancs et des germes* » qui lui rappelait le mouvement des particules (ions, électrons, molécules) du plasma physique.<sup>1</sup>

Conséquence des confusions découlant de cette dénomination ou de l'aspect relativement récent des études scientifiques à son sujet, le plasma reste une matière assez mystérieuse pour le grand public. Evoquant au mieux les technologies du même nom (écran plasma) ou des technologies imaginaires issues de la culture littéraire, cinématographique et vidéo-ludique de science-fiction (Figure 1-1), le plasma est parfois l'objet de représentations fantasmées, très éloignées des formes et lois physiques qui le régissent dans la nature.

Pourtant, le plasma est un composant essentiel de notre monde. Dans l'espace, le plasma représente 99% de la matière ordinaire, composant étoiles, nébuleuses ou traînées de comètes.<sup>2</sup> Mais, plus proche des humains, cet état de la matière est également omniprésent. A l'état naturel, il est présent sur terre dans certaines flammes, dans les aurores boréales ou les éclairs, tandis qu'au quotidien, les technologies plasmas sont employées par tous : écrans plasmas, soudures à arcs, lampe halogène, fusion nucléaire... Autant de phénomènes et d'outils parfaitement connus par tous, et pourtant rarement associés aux plasmas.



(a)



(b)



(c)



(d)

*Figure 1-1 – Les applications industrielles impliquant le plasma sont souvent limitées, dans la culture populaire, à quelques exemples restreints comme (a) les boules<sup>3</sup> ou (b) les écrans plasmas<sup>4</sup>. On peut parfois employer des plasmas sans même le savoir, comme avec (c) les soudeurs à arc<sup>5</sup>. Mais au-delà de ces applications, l'état plasma est extrêmement présent dans les fictions et l'imaginaire collectif, notamment dans (d) ses applications futuristes liées à l'espace comme dans la série *The Expanse*<sup>6</sup>.*

Mais si cette méconnaissance du quatrième état de la matière est chose commune chez les non-scientifiques, il est certain qu'au sein même des sciences dures, la physico-chimie des plasmas reste un domaine encore aujourd'hui très minoritaire et méconnu.

La faible représentation des cursus d'étude dédiés à cette matière pourtant extrêmement vaste et complexe est un indicateur intéressant. En France, par exemple, seuls trois masters proposent des spécialisations entièrement dédiées à l'étude des plasmas (Université de Lorraine, Université de Bordeaux, Sorbonne Université), tandis qu'un seul est purement dédié aux plasmas froids (Université de Toulouse).<sup>7</sup>

En réalité, le plasma est souvent considéré par la communauté scientifique comme un outil, une boîte noire permettant la transformation de matière ou de surfaces. Ainsi, le développement de procédés ou outils impliquant les plasmas se fait généralement par rapport une application. Un phénomène qui se constate assez aisément en observant, par exemple, la composition des Réseaux Français dédiés à cette matière : dans le réseau français des plasmas Froids, seules 7 équipes ou laboratoires sur les 59 membres du réseau possèdent le terme « plasma » dans l'intitulé de leur entité.<sup>8</sup>

Matière polymorphe, complexe, regroupant tant les étoiles, les éclairs, que les néons qui illuminent les commerces de nos villes, le plasma peut dérouter, tant ses applications et ses natures peuvent être variées et parfois faiblement comprises. Il paraît donc utile, en préambule à cette étude, de proposer une première description générale de cette matière, et d'en proposer plusieurs catégories.

### 1.1.2. Définition plus précise de l'état plasma

Dans cette section, nous proposerons une première définition simple et générale des plasmas, soulignant quelques propriétés fondamentales de ceux-ci. Nous mettrons ensuite en évidence la forte diversité des états plasmas, pour spécifier finalement les plasmas qui seront étudiés par la suite.

#### 1.1.2.1. Définition classique du plasma

Comme expliqué en introduction, le plasma est un gaz totalement ou partiellement ionisé, soit un gaz dans lequel atomes ou molécules ont perdu un ou plusieurs électrons. Pour cela, un apport énergétique est nécessaire pour permettre aux molécules/atomes d'obtenir une énergie interne suffisante à la perte d'un électron de valence et donc à leur ionisation : on parle d'**énergie de première ionisation**.

Le plasma n'est cependant pas composé que d'ions, d'atomes, d'électrons et de molécules (Figure 1-2). De nombreux états énergétiquement plus ou moins stables existent entre l'état fondamental (molécule/atome) et l'état ionisé. Dans le cas d'un plasma atomique, on recense ainsi les états électroniquement excités ( $X^*$ ) et leur version stabilisée les métastables ( $X^m$ ), ainsi que les ions simples ( $X^+$ ) et moléculaire ( $X_2^+$ ). Dans le cas de plasma moléculaire, on relève : les états électronisés, généralement représentés par les états métastables ( $AB^m$ ), les ions (anions  $AB^-$  et des cations  $AB^+$ ), les radicaux ( $A^*$ ) et les espèces chimiques synthétisées par réactions diverses (molécules C, formées par réactions radicalaires par exemple).

A chacune de ces espèces, on peut attribuer une température T (en K mais plus généralement en eV) qui correspond à leur énergie cinétique. On leur attribue aussi une densité n (nombre de particules/m<sup>3</sup>), qui permettent de décrire le plasma à l'échelle macroscopique.

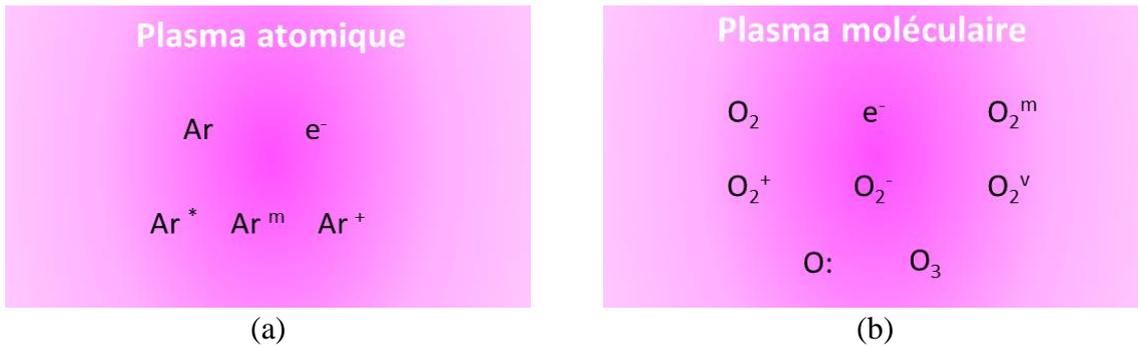


Figure 1-2 – Description des espèces chimiques présentes dans un plasma (a) atomique avec le cas de l'argon et (b) moléculaire avec le cas du dioxygène.

Il est admis qu'un gaz ionisé peut être considéré comme un plasma si l'ionisation est suffisamment importante, et donc si la densité d'électrons  $n_e$  n'est pas négligeable par rapport à la densité des espèces neutres (atomes, molécules)  $n_n$ . On peut alors définir le degré d'ionisation  $\tau$  du plasma :

$$\tau = \frac{n_e}{n_n + n_e} \quad (1-1)$$

Raimbault affine cette définition, pour le cas des plasmas dits « classiques » (qui suivent les lois de la mécanique classique, en opposition aux plasmas dits « dégénérés », voir section 1.1.3.5) dans un cours dispensé à l'école Polytechnique<sup>9</sup>, et propose la définition suivante :

*« Un plasma est un mélange quasi-neutre de particules chargées caractérisées par un comportement collectif ».*

Trois propriétés essentielles des plasmas découlent de cette définition :

- Electriquement quasi-neutre
- Conducteurs
- Sensibles aux champs électro-magnétiques

Cette définition générale des gaz ionisés pouvant être considérés comme plasmas étant donnés, les sections suivantes décrivent les particules composantes du plasma précédemment présentées, en précisant le cas échéant nomenclature et propriétés particulières.

### 1.1.3. Diversité et classification des plasmas

Sa nature étant dépendante de très nombreux paramètres (température des espèces, densités, nature des particules présentes...), le plasma ne peut être décrit simplement comme un état de la matière monolithique. Il est donc nécessaire de le diviser en sous-familles, partageant des propriétés communes. Plusieurs catégorisations peuvent ainsi être proposées : par origine (naturelle/artificielle), par la température relative des électrons et des neutres et la notion d'équilibre, le degré d'ionisation, la pression...

#### 1.1.3.1. *Plasmas naturels ou artificiels*

La première classification possible, et aussi la plus évidente, et celle qui consiste à séparer plasma artificiels, conçus en laboratoires, et plasmas naturels.

Les plasmas naturels sont nombreux, mais principalement présents dans l'espace. Sur Terre, on trouve les aurores boréales, les éclairs, les feux suffisamment chauds, mais aussi d'autres plasmas méconnus, comme les sprites, l'ionosphère, ou les vents polaires. Dans l'espace, les plasmas sont le constituant essentiel des étoiles, des nébuleuses, du milieu interstellaire...

Pour exploiter cet état de la matière dans des applications industrielles ou quotidiennes, de nombreux plasmas artificiels ont été développés. Les applications industrielles vont de l'appareil ménager commun (écrans plasmas, enseignes néons, soudeur à arc...), à des technologies lourdes (propulseurs des fusées, la fusion nucléaire...) En laboratoire, on trouve de nombreux types de plasmas, souvent nommés par des dénominatifs techniques : plasmas DBD, décharges couronnes, torches plasmas ou plasma-jet, glow discharge...

Si cette distinction naturel/artificiel est assez intuitive et permet de distinguer les études portant sur un phénomène provoqué ou observé, il est évident qu'elle est insuffisante pour classer l'immense variété de plasmas existants. On lui préfère alors d'autres catégorisations.

### 1.1.3.2. Plasmas chauds et froids, hors et à l'équilibre, thermiques

La température d'un plasma, comme celle d'un gaz, est déterminée par les énergies moyennes des particules (neutres, chargées, excitées électriquement / vibrationnellement / rotationnellement) qui le constituent.<sup>10</sup> A chacune de ces catégories de particules est associée une énergie cinétique moyenne, appelée température, et généralement exprimée en électronvolt eV. Ainsi, dans un plasma, on peut associer une énergie/température moyenne  $T_e$  aux électrons,  $T_{rot}$  et  $T_{vib}$  aux états rotationnels et vibrationnels moléculaires,  $T_{exc}$  aux particules électriquement excitées, et finalement  $T_{ion}$  aux ions. Au plasma est associée une température des espèces neutres, notée  $T_{neutres}$ .

Dans un état d'équilibre thermodynamique, les températures de toutes les composantes d'un système sont égales. Cet état d'équilibre est atteint dans certains plasmas, comme dans les étoiles, ou en fusion nucléaire. Les plasmas obtenus sont extrêmement chauds, de  $15 \cdot 10^6$  °C pour le cœur du Soleil, par exemple. On parle alors de **plasmas chauds** et surtout de **plasmas à l'équilibre**, pour lesquels on peut écrire :

$$T_e = T_{ion} = T_{exc} = T_{vib} = T_{rot} = T_{neutres} \quad (1-2)$$

Dans certains plasmas, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint globalement, mais localement. Cela signifie que la température des particules varie dans l'espace et dans le temps, mais que cette variation, au sein du plasma, est si lente qu'on peut supposer que pour tout point, un équilibre thermodynamique existe au voisinage de ce point. L'équation 1 peut alors être localement vraie. On parle alors de **plasmas thermiques**, catégorie possédant diverses formes et de nombreuses applications industrielles, depuis la soudure à l'arc jusqu'à la purification de métaux.

Cependant, il existe de nombreux plasmas pour lesquels l'état d'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. C'est par exemple le cas pour les aurores boréales ou pour les plasmas des écrans plasmas ou des lampes néons. Les électrons y ont une énergie bien plus importante que les autres particules, et leur accélération est, comme nous le verrons en partie 2.1.2.1, à l'origine même de la création du plasma. On parle alors de **plasmas froids**, ou de **plasmas hors-équilibre**, pour lesquels on peut écrire, par convention :

$$T_e \gg T_{vib} > T_{ion} \approx T_{exc} \approx T_{rot} \approx T_{neutres} \quad (1-3)$$

Dans ces plasmas froids la cinétique chimique, d'ionisation entre autres, est dictée par la température des électrons. Leur énergie est alors de l'ordre de quelques eV, soit de l'ordre de  $10^4$  K, alors que la température du gaz et des espèces neutres est proche de la température atmosphérique, à 293K.

Nous noterons que si Fridman<sup>10</sup>, entre autres, associe « froid » à « hors équilibre », et « chaud » à « équilibre », certains dissocient ces notions. La notion d'équilibre correspond alors aux équations (1-2) et (1-3), tandis que la notion de « chaleur » est associée au degré d'ionisation  $\tau$ , les plasmas chauds étant fortement ionisés et les plasmas froids faiblement ionisés.

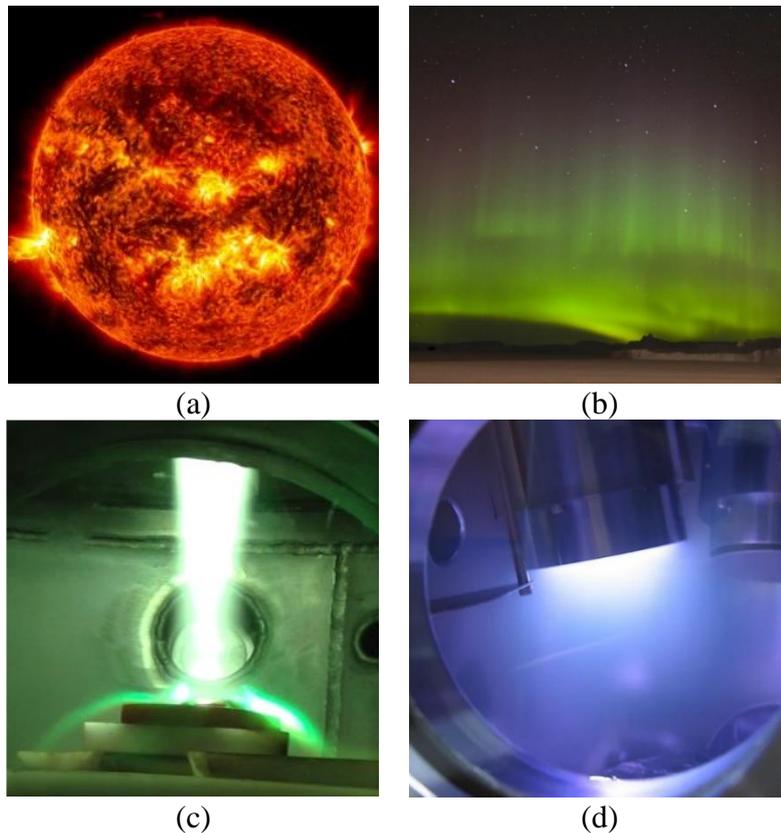


Figure 1-3 - Photographies de plasmas divers : (a) Naturel, dense, avec le Soleil<sup>11</sup>; (b) Naturel, avec les aurores boréales<sup>12</sup> ; (c) Artificiel et thermique, avec l'exemple d'une torche plasma développée et brevetée par Rousseau et al. au laboratoire 2PM<sup>13</sup> ; (d) Artificiel, froid et hors-équilibre avec l'exemple d'un plasma sous-vide généré dans un réacteur Plasmionique<sup>®14</sup>.

### 1.1.3.3. Le degré d'ionisation

Il est utile de savoir caractériser les quantités respectives d'ions et de particules neutres au sein du plasma. Pour cela, on utilise le degré d'ionisation  $\tau$  défini en (I-1) (p.31).

Si  $\tau \ll 1$ , alors le plasma est **faiblement ionisé** : la quantité d'électrons faible par rapport à la quantité de neutres témoigne de la petite quantité d'ions dans le plasma.

Si  $\tau \approx 1$ , alors le plasma est **fortement ionisé**.

Nous verrons un peu plus tard, dans la description de plasma, que le degré d'ionisation peut-être une notion très utile pour savoir quelles équations utiliser pour décrire le plasma.

Le Tableau 1, ci-dessous, propose quelques ordres de grandeurs de densité électronique et d'énergie des électrons associés au caractère fortement et faiblement ionisé du plasma. On remarquera la présence de **plasmas « denses »**, des plasmas chauds et extrêmement denses en électrons et en ions, rencontrés principalement en astrophysique ainsi que dans certains laboratoires. Ces plasmas sont alors quasi-totalement ionisés.

Dénomination	Densité électronique[en m <sup>-3</sup> ]	Température électronique [K]
<b>Faiblement ionisé</b>		
Ionosphère (couche basse)	10 <sup>10</sup>	10 <sup>2,5</sup>
Décharge dans les gaz	10 <sup>13</sup> – 10 <sup>18</sup>	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup>
<b>Fortement ionisé</b>		
Ionosphère (couche haute)	10 <sup>12</sup>	10 <sup>3</sup>
Couronne solaire	10 <sup>11</sup> – 10 <sup>14</sup>	10 <sup>6,5</sup>
<b>Dense</b>		
Fusion magnétique	10 <sup>20</sup>	10 <sup>8</sup>
Cœur d'étoile	10 <sup>29</sup>	10 <sup>7,5</sup>
Fusion inertielle	10 <sup>30</sup>	
Naine blanche	10 <sup>32</sup>	10 <sup>7</sup>

Figure 1-4 - Ordre de grandeurs des densités électroniques et des températures des électrons pour quelques exemples de plasmas, corrélés à leur degré d'ionisation.<sup>15</sup>

#### 1.1.3.4. *Basse pression ou haute pression*

La densité des espèces moléculaires et atomiques est caractérisée par la pression du milieu, en Pa. Une distinction assez fréquente dans le milieu industriel et scientifique est faite entre les plasmas basses pressions (vides plus ou moins poussés) et les plasmas haute pression (comme les plasmas atmosphériques), bien qu'aucune distinction claire n'apparaisse réellement entre les deux domaines, dans la littérature.

Les **plasmas basse pression** ont été densément étudiés, car initialement plus faciles à analyser, à étudier, et donc à contrôler et utiliser de façon efficace. Cependant, les volumes restreints permettant de travailler sous vide, ainsi que le coût élevé du passage à vide, rendent ces procédés difficilement industrialisables.

Les **plasmas à pression atmosphériques** ont eu le développement inverses. Difficiles à contrôler, souvent sources de passages à l'arc destructeurs... Le développement de ces technologies a été plus long, rendant l'apparition de plasmas atmosphérique stable et non-destructeur tardive. Aujourd'hui, l'intérêt de ces plasmas en industrie est évident, leur coût étant moindre par rapport au plasma basse pression, tout en permettant le travail en continu/en ligne pour la synthèse, la dépollution ou les dépôts de couches minces.

#### 1.1.3.5. *Couplage densité-température et distinction entre plasmas classiques et dégénérés*

Une classification plus fine des plasmas est parfois proposée par l'utilisation d'un diagramme  $n$ - $T$ , représentée en Figure 1-5. Les plasmas classiques sont situés entre quatre droites frontières, qui sont à l'origine de la définition des plasmas proposée en 1.1.2.1 (p. 30) par Raimbault. Au-delà de ces frontières, se trouvent respectivement :

- Pour  $E_F > k_B T$ , les plasmas quantique (avec  $E_F$  le niveau de Fermi, une constante proportionnelle définissant la répartition des électrons dans le système en fonction de  $T$ )
- Pour  $k_B T > m_e c^2$ , les plasmas relativistes
- Pour  $k_B T < 1$  eV, les plasmas très faiblement ionisés

Les différences entre ces plasmas et les plasmas « classiques » résident dans les règles physiques qui encadrent leur description. Dans cette étude, il sera uniquement question de plasmas répondant à la mécanique classique, et suivant les équations de Boltzmann.

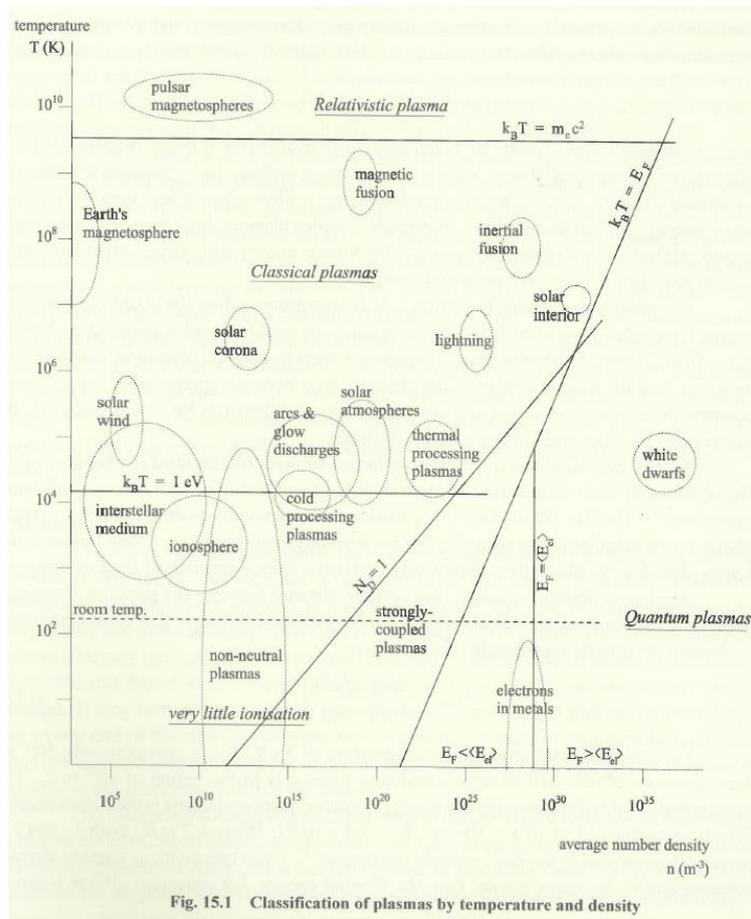


Figure 1-5 - Mise en évidence de l'intérêt de la classification couplée température des neutres - densité électronique.<sup>16</sup>

## Conclusion

*Le plasma, s'il est un état de la matière parfois méconnu, est cependant massivement présent dans l'univers. Gaz ionisé électriquement quasi-neutre, il est très réactif, conducteur et sensible aux champs électromagnétiques.*

*Cet état complexe se divise en de multiples catégories, que l'on regroupe par propriétés physiques ou par origines, par exemple. Dans cette thèse, nous étudierons des plasmas froids, générés au laboratoire, à pression ambiante. Ces plasmas seront hors-équilibre et froids.*

*C'est donc à la physico-chimie de ces plasmas froids que nous nous intéresserons par la suite.*

## 1.2. Physico-chimie des plasmas froids atmosphériques

Comme précisé en préambule, les plasmas qui seront au cœur de cette étude sont donc des plasmas « classiques ». Ce sont des plasmas froids (peu denses), hors-équilibre, tels que  $T_e \gg T_{ions} > T_g$ .

Dans cette section, nous exposerons quelques généralités fondamentales sur la physique des plasmas froids. Après avoir décrits les processus collisionnels étant à l'origine des décharges plasmas atmosphériques, nous expliquerons comment leur nature peut être altérée par différents facteurs.

Nous pourrons ainsi mettre en évidence les paramètres procédés pouvant servir de principaux leviers de contrôle de la chimie extrêmement complexe et active du plasma.

### 2.1.1. Processus collisionnels

Les collisions particulières sont au cœur de la physico-chimie des plasmas. Pour décrire, au cours de cette section, le phénomène général de collision, nous nous appuyerons sur l'exemple des collisions électrons-particules. De multiples autres types de collisions sont en jeu dans les plasmas, et pourront être décrits de façon similaire.

#### 2.1.1.1. Collisions : principe, définitions

On peut représenter la collision entre un électron accéléré et un atome neutre par la collision de deux particules sphériques (Figure 1-6).<sup>17</sup> L'électron (projectile) approche à une vitesse  $v_e$  dans la direction de l'atome (cible), celui-ci étant immobile dans le référentiel d'étude (car  $T_e \gg T_g$ ). Avant la collision, chacune de ces deux particules  $i$  possède une énergie propre  $E_i$ , que l'on peut écrire comme la somme de leurs  $k$  énergies potentielles  $E_{p,k,i}$ , de leur énergie cinétique  $E_{c,i}$  et leur niveau d'énergie interne  $U_i$ , décrit par la mécanique quantique pour les atomes :

$$E_i = E_{c,i} + \sum_1^k E_{p,k,i} + U_i \quad (1-4)$$

L'énergie cinétique est liée à la vitesse des particules,  $E_{c,i} = \frac{1}{2}m_i v_i^2$ . Les énergies potentielles résultent de forces extérieures, comme la force gravitationnelle ou l'interaction coulombienne. L'énergie interne  $U$  dépend de l'état de la particule, excitée ou non.

Lorsque l'électron arrive au voisinage de la cible, des forces d'interaction inter-particulaires vont alors pouvoir favoriser ou s'opposer à la collision, en déviant la trajectoire de la particule.

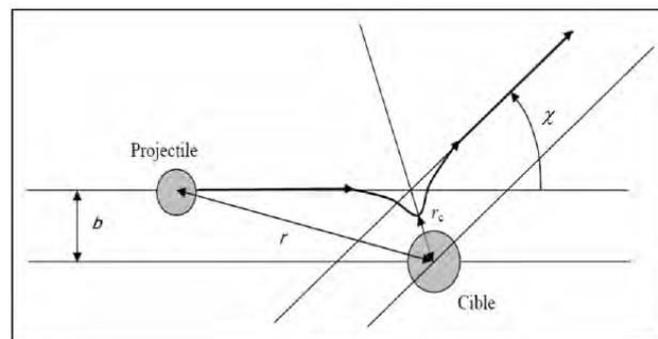


Figure 1-6 - Diffusion d'une particule sous l'effet d'un potentiel d'interaction  $V(r)$  attractif à moyenne portée et répulsif à courte portée  $r$ .<sup>17</sup>

Si la collision a lieu, plusieurs résultats peuvent être obtenus.

La collision est dite **élastique** si elle s'accompagne uniquement de transmission d'énergie cinétique d'une particule à l'autre. Elle ne dénature pas les particules.

La collision est dite **inélastique** si elle engendre une modification de l'état interne des corps. Il y a transformation d'au moins un des deux corps, transfert d'énergie et, par exemple, ionisation. A nouveau, des phénomènes simples peuvent illustrer les collisions inélastiques dans notre quotidien, comme le rebond d'une balle sur le sol, où la destruction d'un objet suite à un choc (voir Figure 1-7-b).

C'est lorsque la collision est inélastique que des processus chimiques apparaissent, et notamment les processus d'ionisation. Des paramètres sont alors nécessaires pour décrire ces collisions et les relier aux cinétiques des processus chimiques qu'elles engendrent.



(a)



(b)

Figure 1-7 – (a) Les boules de billard produisent des chocs quasi-élastiques, la transmission d'énergie cinétique d'une boule à l'autre n'étant (presque) pas accompagnée de modification de leur état physico-chimique.<sup>18</sup> (b) Lors de crash-test, le choc entre la voiture et un obstacle est purement inélastique, l'intégralité de l'énergie cinétique de la voiture étant utilisée pour altérer l'état physique de la voiture et de l'obstacle.<sup>19</sup>

#### 2.1.1.2. Caractériser les collisions

Il est possible de décrire les collisions et de remonter à des cinétiques chimiques à l'aide de différents paramètres.<sup>20</sup>

Une particule A possède une probabilité, nommée **section efficace** et notée  $\sigma_{k,A-B}$  (m<sup>2</sup>) de produire, en s'approchant la particule B avec une température donnée T<sub>A</sub>, un processus k donné. Cette probabilité dépend de nombreux facteurs, dont T<sub>e</sub> et les propriétés intrinsèques de A et B : taille des particules, charges, interactions physico-chimique disponibles... (voir Annexe 2).

A partir de cette probabilité, on peut définir le **taux de réaction**  $w$ , qui représente le nombre de processus élémentaires ayant lieu, par unité de volume et de temps. Ce paramètre caractérise la vitesse du processus réactionnel, et permet de le comparer aux autres processus éventuellement présents dans le milieu, et qui pourraient engager A et B. Pour des processus à deux particules A+B, le taux de réaction  $w_{A+B}$  s'écrit donc en fonction des sections  $\sigma$  et des densités en particules A et B,  $n_A$  et  $n_B$ , dans le milieu :

$$w_{A+B} = n_A n_B \langle \sigma u_{A,B} \rangle \quad (1-5)$$

Finalement, on définit également le **libre parcours moyen**  $\lambda_{A,B}$ , qui correspond à la distance moyenne parcourue par une particule donnée entre deux collisions, dans un milieu donné. Si on prend une particule A traversant un milieu contenant une densité  $n_B$  de particules B, on peut écrire le libre parcours moyen de A par rapport au milieu empli de B  $\lambda_{A,B}$  de la façon suivante :

$$\lambda_{A,B} = \frac{1}{n_B \cdot \sigma} \quad (1-6)$$

Le libre parcours moyen sera particulièrement important dans nos raisonnements. En effet, plus le libre parcours moyen est élevé, plus, par exemple, les électrons auront une longue distance, en moyenne, sur laquelle ils seront accélérés. Par conséquent, l'énergie moyenne des électrons pourra être plus ou moins haute en fonction de  $\lambda_{A,B}$  (et d'autres paramètres), ce qui pourra altérer considérablement la nature et la réactivité du plasma.

Une fois les processus de collisions caractérisés et identifiés, il est possible de mieux appréhender la physico-chimie des plasmas, et notamment leur déclenchement.

### 2.1.2. Déclenchement de la décharge, processus chimiques collisionnels majeurs

Après avoir mis en évidence comment les collisions peuvent, via les processus d'ionisation, générer le plasma à pression atmosphérique, nous présenterons les autres processus chimiques et espèces intervenant dans les plasmas froids.

#### 2.1.2.1. *Avalanche de Townsend : rôle clé des collisions ionisantes*

Comme expliqué précédemment, un apport d'énergie est nécessaire à l'ionisation des atomes et/ou molécules. Dans le cas de l'ionisation de l'Argon, par exemple, on peut écrire :



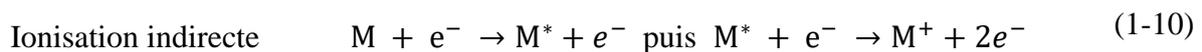
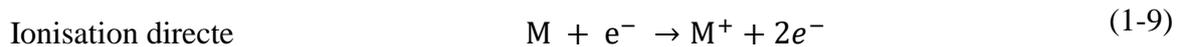
Dans le cas des plasmas froids, cette énergie est fournie par l'intermédiaire d'une force : la force électromagnétique (EM). Sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$ , les électrons libres, présents naturellement dans tout gaz atmosphérique ( $n_e = 10^6 \text{ e}^-/\text{cm}^3$ , voir Annexe 7 pour des informations sur leur origine) vont être accélérés par une force  $f$  telle que :

$$\vec{f} = q_e \vec{E} \quad (1-8)$$

L'électron ainsi accéléré acquiert une vitesse  $v_e$  dépendant, entre autres, de la norme du champ électrique  $\vec{E}$ . Il obtient ainsi une énergie cinétique  $E_c = \frac{1}{2} m_e v_e^2$ . Au cours de son déplacement, il va rencontrer des atomes de gaz, et potentiellement rentrer en collision avec eux.

C'est alors que peut se produire le transfert d'énergie cinétique de l'électron vers l'énergie interne de l'atome/molécule. Si cet apport d'énergie est suffisant, alors l'atome/molécule s'ionise, et crée un nouvel électron.

Si l'énergie d'un unique électron est suffisante pour engendrer à elle seule le passage de l'état fondamental à l'état ionisé, on parle alors *d'ionisation directe* (1-9). Si plusieurs collisions sont nécessaires, et que l'ionisation résulte de plusieurs bombardements d'un même atome par différents électrons libres, il s'agit *d'ionisation indirecte* (1-10).



Le nouvel électron ainsi produit va être à son tour accéléré par le champ, puis va à son tour pouvoir participer à l'ionisation d'un nouvel atome. Une cascade de réactions d'ionisation débute alors, chaque ionisation libérant un électron supplémentaire, capable d'ioniser un nouvel atome. C'est **l'avalanche électronique de Townsend** (Figure 1-8). Celle-ci va mener à une augmentation massive de la densité électronique, atteignant alors  $10^{10}$  à  $10^{12} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ .

Le plasma est alors déclenché/allumé. On parle de « claquage » de la décharge.

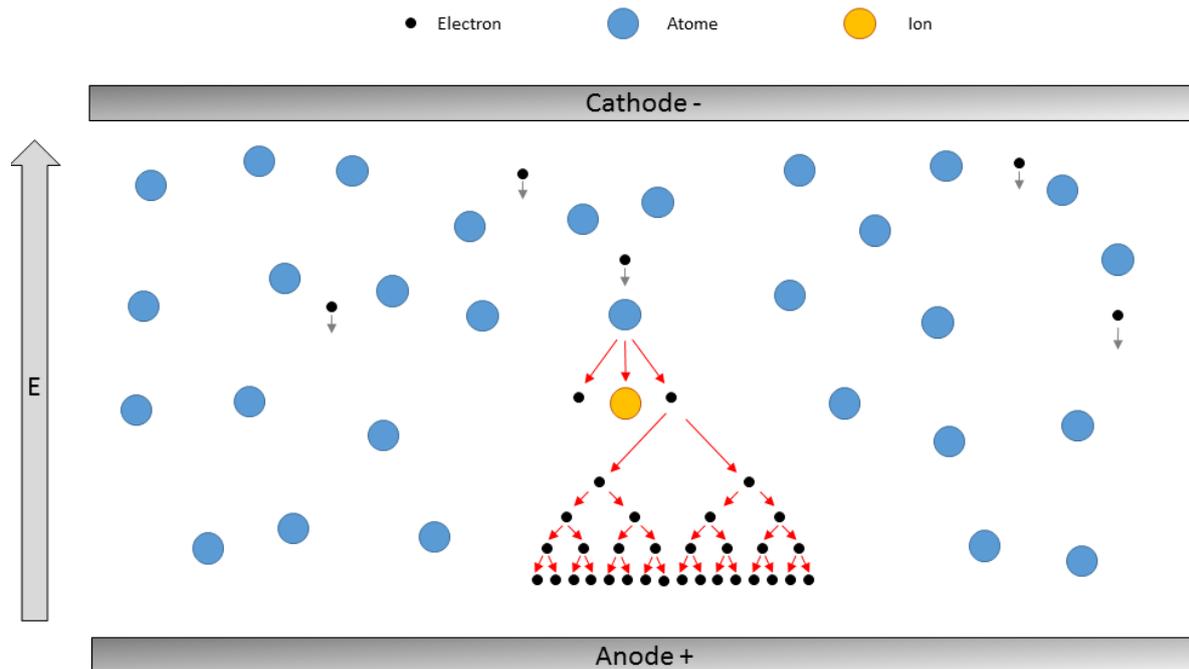


Figure 1-8 - Schéma explicatif du principe de l'avalanche de Townsend. Un primo électron (en noir) génère une première ionisation qui donne naissance à un deuxième électron, lui-même étant accéléré puis entrant en collision avec un atome pour générer un nouveau couple ion-électron. Ce phénomène déclenche ainsi une cascade de réactions d'ionisations qui va se répandre rapidement dans l'ensemble de la zone de décharge.

#### 2.1.2.2. Processus collisionnels et espèces excitées

A pression atmosphérique, les électrons possèdent une température d'environ 3 à 5 eV. Or la température d'ionisation des atomes et molécules est généralement 2 à 3 fois plus élevée (15,6 eV pour l'argon). Par conséquent, les processus d'ionisations se font principalement par étapes, ces étapes étant différents états excités.

Ces états excités sont divers et nombreux. Pour des plasmas atomiques, on dénombre :

- Les **états électroniquement excités**, qui ont la propriété notable de pouvoir se désexciter spontanément via l'émission d'un photon (fluorescence)
- Les **métastables**, qui sont des états électroniquement excités stabilisés. Ils sont séparés de tout autre état électroniquement plus stable par des transitions électroniques interdites par la mécanique quantique. Lorsque ces transitions sont effectuées, un photon est également émis : c'est la phosphorescence.

Pour les plasmas de molécules, les espèces électroniquement excités et métastables sont également présentes. D'autres espèces excitées et réactives apparaissent cependant :

- Les **états vibrationnellement et rotationnellement excités**, qui correspondent à l'excitation des liaisons chimique.
- Les **radicaux**, obtenus consécutivement à la rupture homolytique de liaisons chimiques

En présence de toutes ces particules, de nombreux processus chimiques et collisionnels vont pouvoir avoir lieu. Nous proposons une liste non-exhaustive de ces processus dans les Tableau 1 (collisions électrons-particules), Tableau 3 (collisions particulières non électroniques) et Tableau 2 (collisions à la paroi).

Tableau 1 - Processus élémentaires impliquant des collisions électron-particule

Nom du processus	Equation de réaction
Collision élastique	$M + e^- \rightarrow M + e^-$
Excitation électronique	$M + e^- \rightarrow M^* + e^-$
Excitation vibrationnelle d'une molécule	$M + e^- \rightarrow M^v + e^-$
Dissociation homolytique d'une molécule	$A - B + e^- \rightarrow A^\bullet + B^\bullet + e^-$
Ionisation directe par collision électronique	$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$
Ionisation indirecte	$M^* + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$
Attachement électronique	$M + e^- \rightarrow M^-$
Attachement électronique dissociatif	$A - B + e^- \rightarrow A^\bullet + B^-$
Recombinaison radiative	$M^+ + e^- \rightarrow M + h\nu$
Recombinaison à 3 corps	$M^+ + e^- + N \rightarrow M + N$
Recombinaison dissociative	$(A - B)^+ + e^- \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$

Tableau 2 - Processus élémentaires impliquant les collisions à la paroi.

Nom du processus	Equation de réaction
Recombinaison d'ion à la paroi	$M^+ \xrightarrow{\text{paroi}} M$
Déexcitation à la paroi d'espèces excitées	$M^* \xrightarrow{\text{paroi}} M$
Emission secondaires d'électrons à la paroi	$M^+ \xrightarrow{\text{paroi}} M + e^-$

Tableau 3 - Processus élémentaires impliquant des collisions particules lourdes-particules lourdes.

Nom du processus	Equation de réaction
Formation d'un ion moléculaire	$M + M^* \rightarrow M_2^+ + e^-$
Transfert de charge	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Processus de transition entre vibrationnels (V-T)	$M^{v1} + N^* \rightarrow M^{v2} + N^*$
Désexcitation des états excités	$M + N^* \rightarrow M + N$
Désexcitation des états vibrationnels par collision avec des neutres	$M + N^{v1} \rightarrow M + N^{v2}$
Désexcitation des états excités par collision avec des neutres	$M + N^{*,1} \rightarrow M + N^{*,2}$
Transfert d'énergie d'excitation par collision avec des neutres	$M + N^* \rightarrow M^* + N$
Réactions chimiques	$A + B \rightarrow C + D$

### 2.1.3. Caractériser la décharge et comprendre son évolution dans le temps

Nous avons ainsi pu expliquer comment l'avalanche électronique de Townsend initie le plasma, et quels processus chimiques parallèles aux ionisations interviennent dans celui-ci. Cependant, une fois l'avalanche de Townsend formée, celle-ci ne débouche pas systématiquement en l'obtention d'un plasma stable et exploitable.

Plusieurs notions et facteurs complémentaires permettent de caractériser efficacement la décharge, et de mieux prévoir son évolution et les conditions d'un déclenchement efficace de celle-ci, pour permettre l'obtention d'un plasma stable et performant.

#### 2.1.3.1. Condition de pérennisation/d'auto-entretien de la décharge

L'obtention d'une primo-avalanche n'est pas la seule condition à l'obtention d'un plasma. En effet, il faut notamment s'interroger sur le devenir des électrons et des ions, qui vont progressivement se déplacer, respectivement et massivement, vers les deux pôles du réacteur, en fonction de leur charge. Une question se pose alors : une fois la première avalanche d'électrons et d'ions ayant complètement traversé l'espace inter-électrodes, comment la décharge peut-elle continuer à se maintenir entre les deux électrodes ?

Dans ses travaux, Wengler<sup>21</sup> explique que la réponse se trouve dans les collisions ions-cathode (ou ions-matériau recouvrant la cathode). En effet, les ions ont la capacité, en entrant en collision à la paroi, de générer de nouveaux électrons. C'est l'émission secondaire d'électrons à la paroi :



Les électrons ainsi produits à la paroi vont alors pouvoir retraverser le réacteur, à nouveau accélérés par  $\vec{E}$ , et produire de nouveaux ions, perpétuant le cycle de décharge.

La capacité à générer des électrons secondaires à la paroi est donc déterminante pour la capacité d'*auto-entretien* de la décharge, soit sa capacité à se perpétuer dans le temps. On la caractérise par le **coefficient d'émission secondaire**  $\gamma$  (en  $e^-/\text{impact}$ ) : pour chaque impact ionique, la cathode libère en moyenne  $\gamma$  électrons qui vont à nouveau pouvoir être accélérés en direction de l'anode.

$\gamma$  dépend du gaz et des caractéristiques de la cathode/du matériau la recouvrant, ce qui le rend complexe à mesurer. On lui donne couramment des valeurs allant de 0,01 à 0,1 : dans le cas du borosilicate utilisé dans la suite de la thèse, on note  $0.3 < \gamma < 0.5$ .

Un second coefficient, le **coefficient d'ionisation de Townsend**  $\alpha$  (en  $m^{-1}$ ), permet également de caractériser la capacité d'auto-entretien de la décharge. Celui-ci est en effet caractéristique du nombre d'électrons produits par l'avalanche, dans la direction de sa propagation, et donc un indicateur du nombre d'ions pouvant entrer finalement en collision avec la paroi. Ce coefficient est calculable à partir d'une expression semi-empirique<sup>22</sup> et de constantes dépendantes du gaz employé, disponible dans la littérature.<sup>23</sup>

$$\frac{\alpha}{P} = A \exp\left(-\frac{B}{E/P}\right) \quad (1-12)$$

A partir de ces deux coefficients, on peut ainsi affirmer qu'une décharge, entre deux électrodes placées à une distance  $d$ , est auto-entretenu si :

$$\gamma(\exp(\alpha d) - 1) \geq 1 \quad (1-13)$$

### 2.1.3.2. Tension de claquage et loi de Paschen

Comme expliqué précédemment, le déclenchement de la décharge est fonction de l'accélération induite par le champ électrique  $\vec{E}$  (V/m), et de la densité de particules  $n$  ( $\text{m}^{-3}$ ), une interaction que l'on traduit parfois en utilisant la notion de champ réduit  $E/n$  ( $\text{V}/\text{m}^{-3}$ ). Assez aisément, on comprend donc que la capacité du plasma à se former va dépendre de la tension  $U$  (V) et de la distance inter-électrode  $d$  (m), qui déterminent  $\vec{E}$ , et de la pression  $P$  (Pa) responsable de la densité de particule  $n$ .

La courbe  $U = f(P.d)$  se nomme la courbe de Paschen. Pour un gaz donné, cette courbe admet un minimum : il existe donc pour tout gaz une valeur  $(P.d)_{min}$  permettant de minimiser  $U$ , et donc l'énergie à apporter au système, pour déclencher le plasma (voir Figure 1-9). On nomme **tension de claquage** la tension minimale  $U_{min}$  (V) permettant d'obtenir, pour un couple  $(P.d)$  donné, un plasma auto-entretenu.

On constate, sur la Figure 1-9, que les minima d'énergie à apporter sont généralement de l'ordre du Torr/cm. A pression atmosphérique, pour obtenir une tension minimale, la distance inter-électrode doit donc être de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  pour minimiser l'apport d'énergie permettant la décharge. Cette information importante justifiera en partie, par la suite, le choix des échelles micrométriques pour déclencher les plasmas (voir 2.1, 57).

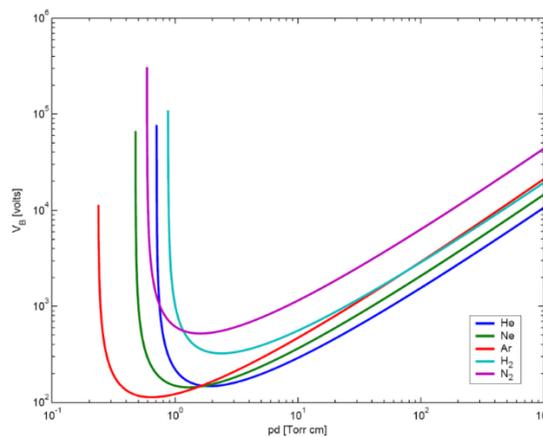


Figure 1-9 - Exemples de courbes de Paschen pour différents gaz.<sup>24</sup>

Pour obtenir un plasma auto-entretenu, il faut donc réunir plusieurs conditions : une tension minimale, et des conditions expérimentales permettant la génération d'électrons par collisions secondaires.

#### 2.1.3.3. Evolution de la décharge en fonction du couple $U(t).i(t)$

Pour clôturer cette description sur le destin des décharges, nous nous intéressons cette fois à l'impact de l'évolution relative de la tension  $U$  et de l'intensité de courant  $I$  dans le réacteur. Cette caractéristique courant-tension peut être tracée, à pression atmosphérique, pour déterminer différents régimes que peut revêtir la décharge. Labergue<sup>25</sup> explique ainsi que la courbe  $\log(I) = f(U)$  permet de distinguer quatre régimes spécifiques, dont nous reprenons ici les définitions exactes (Figure 1-10) :

- *« Régime I : le courant est très faible ( $\leq 10^{-12}$  A/cm<sup>2</sup>), dû à la présence d'ions issus de la radioactivité naturelle ou rayonnement cosmique. Dans ce cas, le champ électrique est trop faible pour assurer l'avalanche électronique.*
- *Régime II : lorsque la tension atteint une valeur seuil  $V_0$ , le champ est assez intense pour qu'un électron puisse ioniser une particule environnante. Le processus d'avalanche se déclenche alors sans que le critère d'auto-entretien soit pour autant satisfait. La décharge a besoin d'une source externe complémentaire : on parle de régime de Townsend non entretenu. Le courant reste faible ( $\leq 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>).*
- *Régime III : ici la décharge ne s'éteint plus car la condition d'auto-entretien est atteinte. La composante continue (représentative de la charge d'espace) augmente avec la tension.*
- *Régime IV : les courants de décharges deviennent très importants car toute l'énergie passe par un même canal préférentiel dans l'espace inter-électrodes. C'est le régime des décharges disruptives tel que les arcs électriques. »*

Dans notre étude, le régime III sera le régime principal d'étude, ce qui implique, pour l'atteindre, la traversée systématique des régimes I et II, que nous pourrons potentiellement observer par la suite (voir chapitre 3 section 3.3.2).

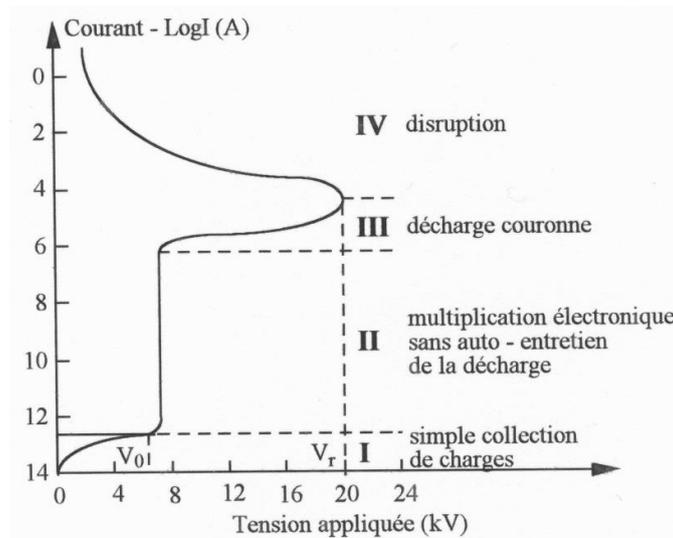


Figure 1-10 - Caractéristique courant-tension à pression atmosphérique.<sup>25</sup>

#### 2.1.4. Paramètres procédés utiles pour influencer la chimie du plasma

Tout au long de cette section, il a été possible de présenter, jusqu'à maintenant, et de façon très simplifiée, les principes théoriques basiques encadrant la génération des plasmas froids atmosphériques. Ces quelques éléments théoriques mettent en évidence l'importance de plusieurs grandeurs macroscopiques dans la détermination de la chimie plasma.

Les cinétiques relatives de tous les processus chimiques dépendent en effet :

- De la température des électrons  $T_e$ , qui détermine la quantité d'énergie que ceux-ci peuvent transmettre
- De la densité électronique  $n_e$  et des densités  $n_i$  des différentes autres particules présentes (atomes, molécules, états excités...) qui vont avoir un impact sur la fréquence des collisions, et donc sur les cinétiques réactionnelles.
- Du libre parcours moyen des électrons, qui va déterminer la distance maximale sur laquelle ceux-ci vont pouvoir être accélérés, et donc  $T_e$
- De la température  $T_i$  des différentes particules autres que les électrons, qui peut notamment influencer sur les processus particules-particules
- Des sections efficaces  $\sigma$  de tous les processus élémentaires en jeu, et donc de la nature des particules impliquées par ces derniers

Chacune de ces grandeurs physiques peut-être influencées par des paramètres expérimentaux plus ou moins facilement contrôlables.

La **pression** a un rôle clé, puisqu'elle va avoir un rôle dans la détermination des densités électroniques et sur le libre parcours moyen des électrons. Elle peut ainsi modifier la fréquence des processus collisionnels, mais également modifier leurs proportions relatives, via  $T_e$  qui a un impact direct sur  $\sigma$ .

La **température macroscopique du gaz  $T_g$**  a un léger rôle via les processus particules-particules. Mais son rôle le plus déterminant, dans le cas d'écoulement gaz-liquide, sera celui de déterminer les pressions partielles des molécules liquides, et donc les  $n_i$  de certaines molécules volatiles. Les natures chimiques du gaz plasmagène et de l'éventuel écoulement liquide qui lui est opposé sont donc également déterminantes.

La **distance inter-électrodes (gap)** est également très importante, influant sur  $\vec{E}$  et sur la tension de claquage.

Les variations du champ  $\vec{E}$  en intensité et dans le temps vont indéniablement impacter  $T_e$ . Par conséquent, la **tension** et la **fréquence** joueront également un rôle majeur dans la détermination du type de plasma, et notamment du régime de plasma obtenu.

Enfin, la **nature du gaz plasmagène et des molécules** en présence sera finalement un facteur crucial. La **présence d'autres phases** (liquide, solide) sera également déterminante.

Tous ces paramètres seront autant de leviers que nous espérons pouvoir exploiter ultérieurement pour contrôler nos réactivités.

## Conclusion

---

*Les plasmas impliqués dans cette thèse sont donc produits, au laboratoire, grâce à un champ électrique imposé aux bornes d'un gaz. Celui-ci va entraîner l'accélération des électrons libres du gaz, avec comme conséquence des cascades de réactions et notamment d'ionisation, à l'origine du plasma.*

*Les collisions forment donc les processus élémentaires des plasmas. Leur caractérisation, et notamment l'obtention des probabilités de collision entre particules, via les sections efficaces, sont essentielles à la bonne description de cet état de la matière.*

*Pour obtenir une décharge stable, il est nécessaire que celle-ci soit auto-entretenu. Pour ce faire, une tension suffisante doit être appliquée aux bornes du système. La tension de claquage, tension d'allumage du plasma, a une dépendance à la pression  $P$  et à la distance inter-électrode  $d$  qui est décrite par la loi de Paschen en  $P \cdot d$ . Cette dépendance est particulièrement notable, et justifiera en partie, comme nous le verrons au chapitre 2, le choix de la microfluidique pour nos réacteurs plasmas.*

*On notera qu'en étudiant le couple courant-tension, il est possible de décrire les différents états du plasma atteignables, et de mettre en évidence des distinctions premières, notamment entre des plasma diffus (glow) et filamenteux, des décharges couronnes et des arcs.*

*Finalement, plusieurs paramètres procédés vont ainsi pouvoir être exploités pour tenter de contrôler la chimie des plasmas froids. Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur l'impact potentiel de la pression, de la nature chimique des phases gaz et liquide, de la tension et de la température. Fréquence et profondeur du gap seront ainsi, sauf mention contraire, systématiquement fixés.*

## Conclusion de section

Le plasma est donc une matière méconnue du grand public, et reste seulement partiellement maîtrisée et décrite par les spécialistes du domaine. Une méconnaissance dont l'étendue n'a d'égal que celle des applications qui pourraient découler de la maîtrise de cet état de la matière.

Riche de nombreuses espèces chimiques actives (métastables, radicaux, ions...), le plasma est en effet très réactif, et peut être employé dans de nombreux domaines. La grande diversité des plasmas nous force à les regrouper dans des catégories possédant des propriétés similaires. En l'occurrence, les plasmas exploités dans cette thèse seront uniquement des plasmas froids, hors-équilibre, réalisés au laboratoire et à la pression atmosphérique. Ces plasmas sont en effet les plus à même de répondre à l'ambition de développer des procédés de synthèse chimique industrialisables.

La réactivité des plasmas prend son origine, au laboratoire, dans les collisions électroniques engendrées dans un gaz par l'application d'un champ électrique. Ces collisions, à l'origine de la réactivité du plasma, nécessitent la connaissance de multiples paramètres pouvant être décrites. Leur bonne description est la clé d'une bonne interprétation et prévision des phénomènes plasmas.

La décharge, une fois allumée, va évoluer dans le temps, pour passer par différents états et morphologies (avalanche initiale, décharge couronne, glow, arc) qui sont fonctions de divers paramètres, dont la tension appliquée ou le design du réacteur. Les conditions de claquage varient en fonction de la pression, de la nature/composition du gaz et de la distance inter-électrode, nommée « gap ».

Au final, de nombreux paramètres expérimentaux peuvent être employés pour moduler la réactivité du plasma : pression, température, composition et nature du gaz, tension appliquée, fréquence... Nous tenterons de déterminer, dans les chapitres 3 à 5, comment ces paramètres peuvent servir à l'obtention de meilleures sélectivités et rendements dans nos réactions.





# Chapitre 2

*Microréacteur plasmas atmosphériques :*

*Théorie et état de l'art*



## 2. Microréacteur plasmas atmosphériques : théorie et état de l'art

Le présent sujet de thèse a pour objectif de réaliser des synthèses chimiques à l'aide de plasma confiné dans des microréacteurs. Les microplasmas disposent en effet de propriétés spécifiques, qui les rendent particulièrement pertinents pour remplir cet objectif.

Un état de l'art sur la technologie microplasma à la pression atmosphérique sera donc ici proposé. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux réacteurs à « Décharge à Barrière Diélectrique » (DBD), qui seront ceux employés dans ce projet. En s'appuyant sur une description approfondie de ces microplasmas DBD et de leurs atouts, nous pourrons ainsi mettre en évidence les raisons qui nous ont poussés à travailler à ces petites échelles, peu compatibles, au premier abord, avec des perspectives de productions industrielles.

Les motivations et perspectives ouvertes par l'utilisation de ces microplasmas DBD étant alors présentées, nous expliquerons comment l'utilisation d'écoulements gaz-liquide microfluidique peut améliorer notre capacité à produire des réactions plasma efficaces et contrôlées. Nous pourrons alors finalement conclure en résumant proposant un état de l'art du domaine de la synthèse organique plasma, en présentant notamment les précédents travaux réalisés dans notre équipe. Cette thèse s'inscrit en effet dans la continuité de trois précédents doctorats, qui ont posé les fondations du projet de l'équipe 2PM.

### 2.1. Microplasmas atmosphériques

Cette thèse propose d'étudier des plasmas froids, atmosphériques, appartenant à une catégorie particulière : celle des microplasmas, les plasmas d'échelle micrométrique. Le plasma tel que nous l'employons est en effet généré au sein de microréacteur continu, plus particulièrement des réacteurs à Décharges à Barrière Diélectrique (DBD) et à écoulement gaz-liquide.

Si, spontanément, le choix de ces réacteurs de volumes réactionnels micrométriques peut surprendre, puisque leur capacité de production-horaire est particulièrement faible, cette section visera à justifier ce choix et à expliquer les avantages que nous pouvons tirer des petites échelles.

Pour cela, il sera nécessaire de présenter tout d'abord les caractéristiques principales des microplasmas, puis de définir les spécificités et avantages des réacteurs DBD. Nous terminerons cette section en détaillant les méthodes analytiques adaptées à l'étude des réactivités dans ces microréacteurs, avant de donner quelques exemples d'applications mettant en jeu des réacteurs DBD dans la littérature.

### 2.1.1. Microplasmas : Définitions, catégorisations

Les microplasmas, sont un domaine récent des sciences, historiquement conçu il y a trente ans par les prix Nobel G. Demhelet et W. Paul (1989).<sup>26</sup> Cette sous-catégorie de plasma est, à nouveau, riche et multiple. Après avoir défini ce type particulier de décharges, nous spécifierons les différents critères (source électrique, configuration des électrodes...) qui nous permettent de distinguer plusieurs types de microplasmas. Nous pourrions ainsi, au terme de cette section, mieux cerner le fonctionnement, et également les propriétés des réacteurs que nous déploierons dans les chapitres suivants pour réaliser des réactions de synthèse.

Les principes de fonctionnement des microplasmas, les sources électriques nécessaires à leur génération, les différentes configurations de réacteurs utilisables ainsi que les techniques d'analyses de ces décharges ont été particulièrement bien décrites dans les revues de Schoenbach et Becker<sup>27,28</sup> ainsi que dans celle de Bruggeman et Brandenburg<sup>29</sup>, qui ont largement inspiré cette section.

#### 2.1.1.1. Première définition et intérêt du confinement aux petites échelles

Les **microplasmas** sont donc des plasmas d'échelle micrométrique (1 à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ), généralement des plasmas froids. Ce sont des plasmas **confinés**, dont le volume d'expansion est restreint par leur environnement.

Comme évoqué précédemment, l'utilisation de petites échelles, notamment micrométriques, permet de **minimiser l'énergie nécessaire au déclenchement** de la décharge (voir section 2.1.3.2).<sup>26</sup>

Cependant, un autre avantage réside dans ce confinement spécifique de la décharge à des petits volumes. En effet, celui-ci permet **de produire des décharges stables**, et d'éviter les phénomènes chaotiques de type streamers (voir exemple Figure 2-5, p. 67), qui peuvent être observées à de plus grandes échelles.<sup>30</sup>

A ce stade, on peut ainsi déjà justifier de l'utilisation de microréacteurs pour la synthèse plasma. En effet, cette technologie est la promesse de l'obtention d'un milieu réactionnel contrôlé (microplasma), peu enclin à produire des phénomènes de fragmentation incontrôlés des molécules (froid et hors-équilibre) et réalisable dans des conditions douces et industrialisables (pression atmosphérique, minimum de Paschen à l'échelle micrométrique).

Pour ces raisons, le choix des microplasmas pour la synthèse chimique par activation plasma *in situ* a été retenu dans ce projet. Cependant, le terme de microplasmas regroupe, à nouveau, plusieurs familles de plasmas distincts, et est parfois utilisé de façon erronée. Par critère, il nous faut donc distinguer quel microplasma nous intéresse réellement pour la synthèse chimique.

#### 2.1.1.2. Echelle de grandeur du gap

La première distinction à faire est une **distinction d'échelle entre ordres de grandeur micrométriques**. En effet, les microplasmas sont réalisés à travers un certain « gap », soit un espace de l'ordre du  $\mu\text{m}$  ou de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . Cette variation d'échelle change considérablement les phénomènes physico-chimiques en jeu.

Par exemple, Schoenbach souligne que la loi de Paschen n'est plus respectée dans des plasmas de gap inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , et qu'une zone transitoire, de 2 à 10  $\mu\text{m}$ , existe entre ces plasmas particuliers et ceux respectant la loi de Paschen, à de plus grandes échelles.<sup>27</sup>

Autre exemple, pour les plasmas de 0,5  $\mu\text{m}$ , la granulosité de la surface devient un paramètre déterminant, tandis que pour des gaps de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  celle-ci ne présente pas de rôle majeur.

La **distinction avec l'échelle millimétrique** est également à souligner. En effet, le confinement du plasma par des dimensions inférieures au millimètre permet de stabiliser la décharge, en permettant une décharge auto-entretenu et en évitant les instabilités types streamers et arcs.<sup>31</sup> Ces phénomènes seront d'ailleurs observés sur les modèles de réacteurs batch conçus au laboratoire (voir Annexe 6).

L'échelle des gaps de nos réacteurs, pour permettre d'éviter les instabilités tout en offrant le plus grand volume réactionnel possible, sera donc de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$ .

#### 2.1.1.3. *Microdécharges ou microplasmas ?*

Dans sa revue, Bruggeman propose une distinction nette entre ce qu'il nomme **microplasmas**, qui sont des décharges auto-entretenues (régime III de la Figure 1-10, p.49), et les **microdécharges**, qui sont des états transitoires et éphémères (régime II de la même Figure). Ainsi, le terme microplasma peut-être employé pour les décharges diffuses de volume, ou pour les décharges filamenteuses résultant de l'effet mémoire (nous détaillerons ces plasmas en section 2.1.2.2). Les microdécharges, elles, correspondent donc aux décharges de Townsend.

Considérant les petits volumes et débits traités, notre réactivité doit être aussi grande que possible. Les décharges de Townsend, aux durées de vie et aux densités d'espèces réactives faibles, sont donc peu à même de répondre à cette attente. Les décharges observées dans les microréacteurs de notre étude devront donc être des microplasmas.

#### 2.1.1.4. *Nature du signal électrique : morphologie, couple tension/fréquence*

De nombreuses sources électriques permettent de générer des microplasmas et microdécharges. La première caractéristique du signal est sa forme. On distingue, généralement, les signaux suivants (voir Figure 2-1) :

- Continu : les électrons, et donc le courant évoluent toujours dans le même sens, de la cathode vers l'anode, tandis que les ions vont dans le sens inverse. La tension moyenne du signal est non nulle.
- Alternatif : électrons et ions circulent de façon alternative dans les deux sens, entre les deux électrodes. La tension moyenne du signal est nulle. La période est définie alors comme la durée du cycle du signal donné, et la fréquence comme son inverse.
- Créneau : une variante de l'alternatif, qui propose des montées en tension plus brutales
- Pulsé : Le signal électrique est alors une impulsion, similaire à un créneau, plus ou moins courte (on parle de micro-pulse pour un créneau de quelques  $\mu\text{s}$  et de nano-pulse pour quelques ns). La période est alors la durée séparant deux pulses (la fréquence, son inverse). Cette période est suffisamment longue, généralement, pour permettre au milieu de se réorganiser

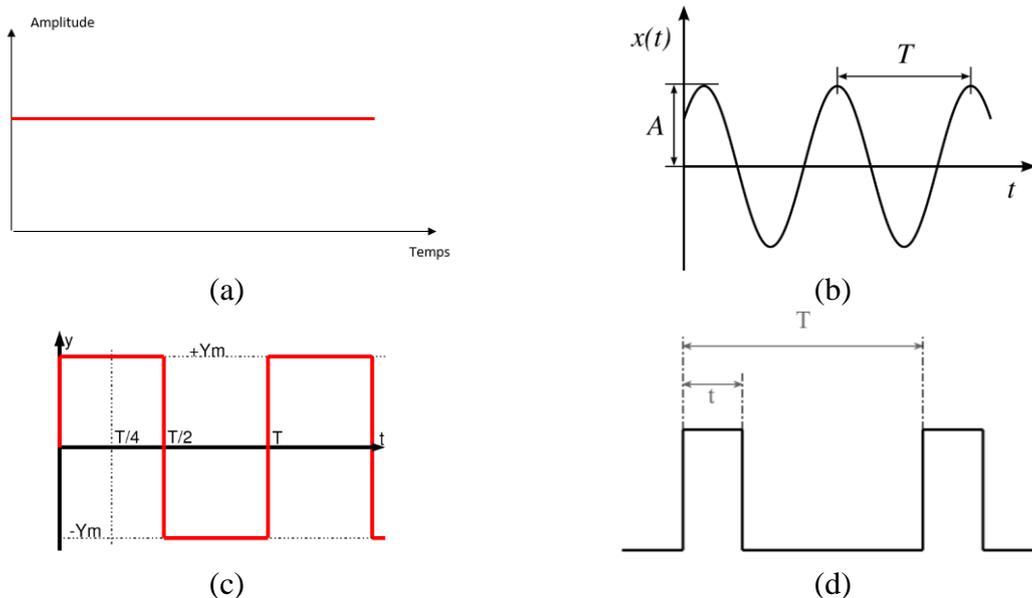


Figure 2-1 - Type de signaux électriques. (a) Continu. (b) Alternatif sinusoïdal. (c) Alternatif créneau. (d) Pulsé, avec l'exemple de deux pulses de durée  $t$  séparé par une période  $T$ .<sup>32</sup>

Le choix de la morphologie du signal détermine déjà certains aspects de la nature du plasma qui sera formé dans le réacteur. Par exemple, la chimie du plasma sera très différente entre une décharge générée par un nano-pulse (temps de décharge de l'ordre de la nanoseconde, qui ne permet pas la migration des espèces d'une électrode à l'autre) ou avec un signal sinusoïdal (temps de décharge de l'ordre de la milli ou micro seconde, qui peut autoriser une migration des espèces chargées sous l'effet du champ électrique, voir cas spécifique du DBD en Figure 2-3).

Le signal électrique est ensuite caractérisé par sa tension  $U$  (kV) et sa fréquence  $f$  (Hz). Si ces deux paramètres influent tous deux sur la puissance électrique finale, c'est la fréquence que l'on retient généralement pour proposer de décrire l'influence de ces deux paramètres sur la nature du plasma, et proposer une nouvelle sous-catégorisation des microplasmas. On distingue en effet : signaux de courant alternatif AC (entre 1 et 1000 kHz), radiofréquence ( $10^3$  à  $10^6$  kHz) et des micro-ondes MW (supérieurs à  $10^6$  kHz).

Une nouvelle fois, les travaux de Bruggeman proposent une catégorisation pertinente des natures de plasmas obtenues en fonction des fréquences de signaux déployés (Figure 2-2), que nous invitons le lecteur à consulter pour plus de détails sur les plasmas et acronymes proposés par l'auteur.<sup>29</sup>

Dans ce manuscrit, nous aborderons très rapidement l'impact de la variation de la fréquence lors des études de décomposition spatio-temporelle de la décharge (chapitre 3, section 3.3.2). Pour tout le reste des présents travaux, le choix a été fait d'utiliser systématiquement un signal sinusoïdal, de fréquence 1 kHz, et de tension variable, pour des raisons que nous exposerons au chapitre 3. Nous travaillerons donc dans la catégorie de plasma des « décharges microgap », selon la catégorisation de Bruggeman.

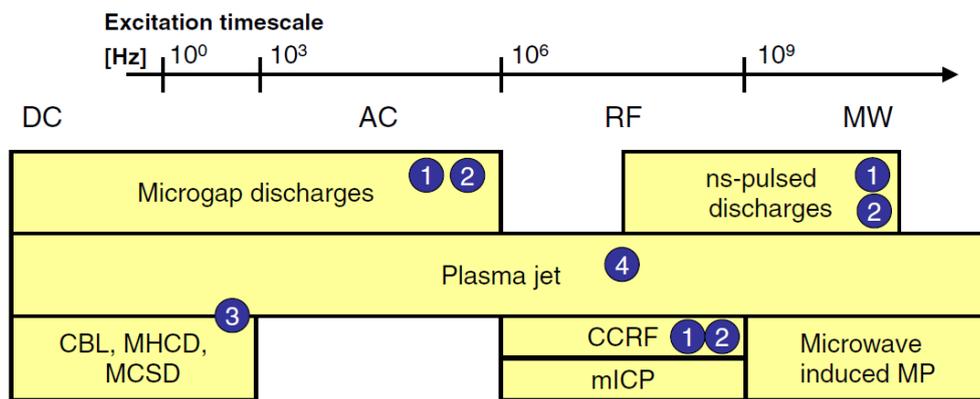


Figure 2-2 - Catégorisation des types de décharges en fonction de la source électrique utilisée.

#### 2.1.1.5. Configurations des électrodes, écoulements multiphasiques

Si le signal électrique impacte fortement la nature de la décharge produite, la configuration du système employé pour sa génération est toute aussi influente.

Un premier critère est de savoir si les électrodes sont recouvertes d'un **diélectrique**, un matériau qui va les séparer du plasma et les protéger des collisions, ou si elles sont à nu. Si l'une des électrodes est protégée par un diélectrique, on parle de **réacteur simple DBD** (pour « Décharge à Barrière Diélectrique »). Si les deux électrodes sont protégées, de **réacteur double DBD**.

Ensuite, on peut distinguer différents microplasmas en fonction du lieu où l'on souhaite réaliser notre réactivité. On distingue ainsi les plasmas avec **réactivité in situ** des plasmas où l'on souhaite réaliser une **réactivité en post-décharges**, comme les plasma-jet, qui sont principalement étudiés pour leurs applications biomédicales potentielles (traitement localisé de tumeurs, par exemple).

Enfin, la ***géométrie de l'électrode*** est également source d'autres catégorisations. Si les DBD les plus classiques impliquent des électrodes cylindriques, ou des électrodes plan-plan, des design plus complexes peuvent être employés dans de buts divers. Ainsi les MHCD (Micro Hollow Cathod Discharge) impliquent des électrodes planes trouées, ou les CBL (Cathode Boundary Layer) impliquent une cathode plane opposée à une anode en forme d'anneau, séparée l'une de l'autre par un diélectrique annulaire. Ces géométries particulières confèrent des morphologies et des propriétés différentes au plasma, et permettent notamment de les stabiliser ou de faciliter le contrôle de leur expansion dans le volume.

Certaines configurations utilisent ***l'influence de champs électriques complémentaires*** pour influencer sur le développement de la décharge. Pour les MCSD (Micro Cathode Sustained Discharge), une troisième électrode, chargée positivement, est ainsi déployée à 1 cm de distance du plasma pour stabiliser le plasma et faciliter son expansion dans le volume.

Enfin, la ***présence de phases multiples*** est également un dernier critère de caractérisation du microplasma. On distingue ainsi les plasmas en présence de solides (lits de poudre de catalyseurs), les plasmas en gaz pur ou les plasmas avec écoulement gaz-liquide.

Dans cette thèse, nous n'utiliserons que des microplasmas de type double DBD, avec une réactivité *in situ*, une géométrie d'électrodes plan-plan, avec écoulement gaz-liquide.

### 2.1.2. Microplasmas DBD et double DBD, spécificités et exemples

Ainsi, cette thèse, comme la plupart des projets mêlant chimie du plasma et chimie organique, exploitera les propriétés particulières des microréacteurs DBD pour entreprendre de nouvelles voies de synthèse, en présence d'un signal sinusoïdal à fréquence fixe.

Pour anticiper le fonctionnement du réacteur particulier que nous utiliserons et étudierons au chapitre 3, seront présentés dans cette section les principes physico-chimiques généraux pouvant être associés aux plasmas micro-DBD.

Une attention particulière à la morphologie de la décharge sera apportée. Après avoir présenté les technologies d'analyses les plus adaptées à l'étude des DBD, quelques exemples d'applications en synthèse de micro et milli réacteur DBD concluront cette section.

### 2.1.2.1. Généralités, intérêts de la technologie

Les plasmas en microréacteur DBD possèdent des propriétés spécifiques qui les rendent particulièrement utiles pour entreprendre des réactions de synthèse.

Le diélectrique est un matériau qui ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Une polarisation macroscopique du diélectrique apparaît cependant sous l'effet d'un champ électrique. On caractérise le potentiel diélectrique d'un matériau par sa **constante diélectrique**  $\epsilon$  (-), qui caractérise sa capacité à emmagasiner de l'énergie par rapport au vide.

Placer un diélectrique, isolant, devant une électrode permet de la protéger, notamment des arcs électriques destructeurs. Tout diélectrique présente cependant une valeur seuil de champ  $\vec{E}$  au-delà de laquelle un court-circuit traverse le matériau. Ce seuil est défini par la **rigidité diélectrique** (V/m).

Le rôle protecteur des deux couches diélectriques est fondamental. En plus de séparer l'électrode du plasma, et donc de la protéger d'une inéluctable dégradation dans le temps, le véritable intérêt du diélectrique réside dans l'accumulation des charges à chacune des électrodes, le temps d'une décharge (voir Figure 2-3).

Du fait du champ électrique initialement imposé par le signal sinusoïdal précédemment évoqué, un champ  $E_s$  initial est imposé aux espèces chargées (ions, électrons) progressivement formés dans la décharge. Ceux-ci vont pouvoir migrer, en fonction de leur charge, vers l'un des deux pôles électriques du système. Ce faisant, ions et électrons vont former un champ électrique induit, de sens contraire au champ électrique initial, dont l'intensité va finir par être suffisamment élevée pour purement et simplement éteindre la décharge. L'inversion de la polarité, via le signal alternatif, va permettre de reformer la décharge par migration des espèces dans le sens inverse.

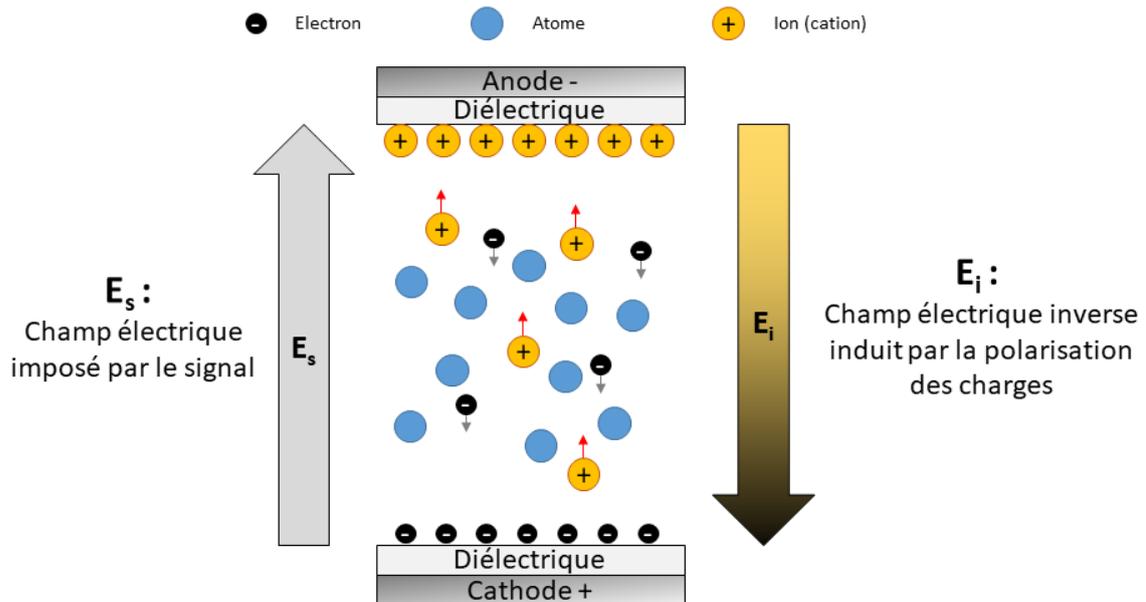


Figure 2-3 - Un champ électrique induit apparaît avec l'accumulation de charges positives (anode) et négatives (cathode) sur les diélectriques du réacteur, un champ qui s'oppose au champ imposé par le signal électrique pour finalement éteindre la décharge, et éviter le passage à l'arc.

Cette particularité de fonctionnement des réacteurs DBD est cruciale, puisqu'elle est celle qui permet d'éviter un emballement de la décharge, en limitant progressivement le courant de décharge, et en bloquant la tension aux bornes du gaz à une valeur maximale. Le passage à l'arc est ainsi rendu impossible, ce qui préserve l'intégrité du réacteur pour une large gamme de paramètres.

En effet, cette protection ne protège pas définitivement du passage à l'arc, et, comme nous le verrons en 3.2.5, des paramètres tension/fréquence trop exigeants peuvent entraîner la formation d'un arc destructeur, pouvant endommager irréversiblement le réacteur ou même le briser en moins d'une seconde.

Au-delà de cette propriété particulière, les plasmas de type DBD à  $P_{atm}$  partagent des caractéristiques et des propriétés physiques communes. Premièrement, leur EEDF est souvent non maxwellienne, tendant plus régulièrement vers l'équation de Druyvestein. La densité d'électrons  $n_e$  dépasse souvent  $10^{20} \text{ m}^{-3}$ . On peut y appliquer la loi de Paschen décrivant la tension de claquage comme le produit  $P.d$ , mais uniquement dans le cas des décharges diffuses.<sup>29</sup>

Du point de vue de la chimie et des processus élémentaires, ces plasmas présentent également des spécificités. Du fait de leur aspect confiné et de leurs petites dimensions, ils rendent très importants les processus de collisions aux parois, et notamment les processus d'émission secondaire qui ne peuvent pas être négligés. La pression atmosphérique rend par ailleurs majeurs des processus pouvant être considérés minoritaires à d'autres pressions :

- Processus à trois corps, ionisation de Penning et processus inter-particules lourdes
- Formations d'ions moléculaires suivi de recombinaison dissociative electron-ion
- Transfer de charges d'ions et chimie ionique, importante à haute densité d'ions ( $10^{22}$  ions/m<sup>3</sup> par exemple)
- Quench collisionnelle, par des particules lourdes, des états excités

Tous ces phénomènes physico-chimiques vont être intrinsèquement liés aux paramètres opératoires, qui vont notamment permettre d'altérer réactivité et propriétés du plasma. Bruggeman résume les interactions entre paramètres opératoires principaux et propriétés physico-chimiques dans sa revue (Figure 2-4).

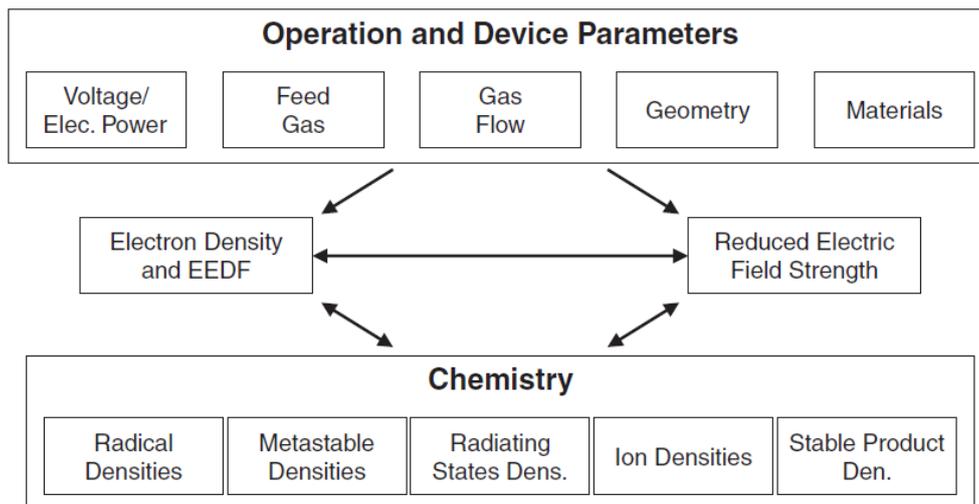


Figure 2-4 - Interactions entre paramètres opératoires et principales propriétés physico-chimiques des microplasmas.

### 2.1.2.2. Morphologie de la décharge

Les travaux de Massines *et al.* sont riches d'enseignement pour la description et la compréhension des morphologies de décharges pouvant être obtenues en microréacteurs DBD.<sup>33-36</sup> Cette section s'inspire résume et simplifie les conclusions présentés dans certains de ces travaux.

Aux échelles micrométriques, plusieurs types de morphologies de décharges sont fréquemment rencontrés. On distingue ainsi les décharges diffuses et homogènes (dites « glow ») et les décharges filamenteuses (Figure 2-5-a). Ces dernières, constituées de multiples filaments/canaux de plasmas de rayon allant de 100 à 200  $\mu\text{m}$ , ne doivent pas être confondues avec les décharges par streamers (Figure 2-5-b) ou par arcs thermiques, rencontrés aux échelles micrométriques (Figure 2-5-c).

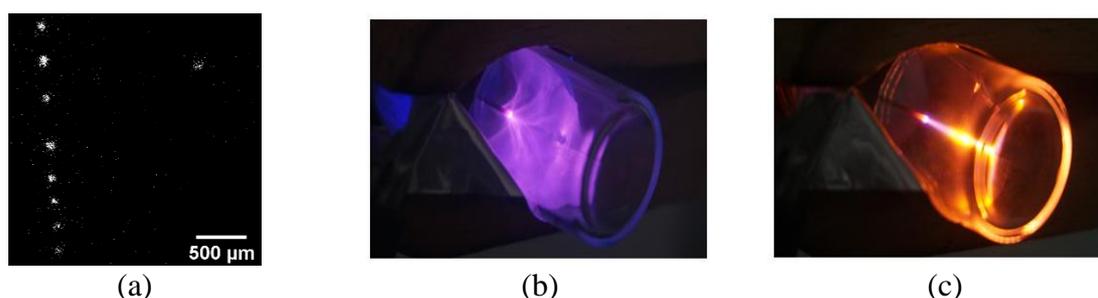


Figure 2-5 - Représentation permettant la distinction entre : (a) Des microdécharges, observées à la caméra ICCD, dans un réacteur de type Biflow (voir chapitre 3). (b) Un streamer dans un réacteur batch (voir Annexe 6). (c) Un arc, fortement exothermique et destructeur (voir Annexe 6).

Le critère  $P.d$  permet de distinguer si l'on va obtenir un plasma DBD de streamer ou de microdécharge plus ou moins diffuse/filamentaire :

- Si  $P.d < 30 \text{ Torr.cm}$ , alors on obtient une microdécharge diffuse ou filamentaire. C'est le cas, à  $P_{\text{atm}}$  et pour une hauteur de gap de 100  $\mu\text{m}$ , puisque  $P.d$  vaut alors environ 7,5 Torr.cm.
- Si  $P.d > 200 \text{ Torr.cm}$ , comme dans les décharges millimétriques atmosphériques, on obtient préférentiellement des **plasmas déclenchés par streamers**.

Selon Massines, on peut distinguer deux types de microdécharges DBD, en fonction du degré d'ionisation le plus élevé qu'elles atteignent : les **GDBD** (Glow DBD, régime III de la Figure 1-10, p.49) ou les **TDBD** (Townsend DBD, régime II de la même Figure). Ces décharges ont des propriétés différentes, listées en Figure 2-6, qui nous informent déjà sur l'ordre de grandeur à attendre pour certaines valeurs, comme la densité électronique maximale.

	APTD-TDBD	APGD-GDBD
Electron density maximum ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^7-10^8$	$10^{10}-10^{11}$
Ions density maximum ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{10}$	$10^{11}$
Neutral plasma formation ( $n_+ = n_-$ )	No	Yes (positive column)
Metastable of the dilution gas	$10^{13}$	$10^{11}$
Current density ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	0.1 to 10	10 to 100
Gas voltage variation around the current maximum	Constant (Townsend plateau)	Decrease (cathode fall formation)
Dilution gases	$\text{N}_2$ , Air, $\text{N}_2\text{O}$	Penning mixture in He, Ar, Ne
Typical gas gap	<2 mm	>2 mm
Typical frequency range	<10 kHz	>1 kHz
Power for a 10 kHz excitation	Some $\text{W}/\text{cm}^3$	Some $0.1 \text{ W}/\text{cm}^3$
Solutions to observe micro-discharge	Current (cf. Fig. 3), optical methods	Photomultiplier, ICCD

Figure 2-6 - Propriétés et occurrences particulières des GDBD et TDBD.<sup>33</sup>

Au-delà de cette distinction de degré d'ionisation, un autre phénomène altère considérablement les décharges. L'effet mémoire, très présent dans les DBD, est en effet souvent suspecté d'être responsable de la formation de décharges filamenteuses à partir de régimes qui auraient pu/dû être diffus et homogènes.

Pour comprendre l'effet mémoire, il est nécessaire de se positionner au moment de la première décharge prenant place dans le réacteur. A la fin de cette première décharge, des charges de surfaces sont disposées de façon hétérogène sur les diélectriques, à des positions qui dépendent de la localisation des avalanches de Townsend. A partir de ces accumulations de charges localisées, l'inversion du champ électrique, avec le signal alternatif, va induire une génération favorisée de la décharge suivante à cette même position (Figure 2-7). On obtient alors des filaments locaux, constitués d'une colonne « positive » et marqués par une chute cathodique (perturbation locale de la tension liée à la présence d'électrons à la cathode). Cette colonne correspond aux filaments de 100 à 200  $\mu\text{m}$  de rayon, précédemment décrits.

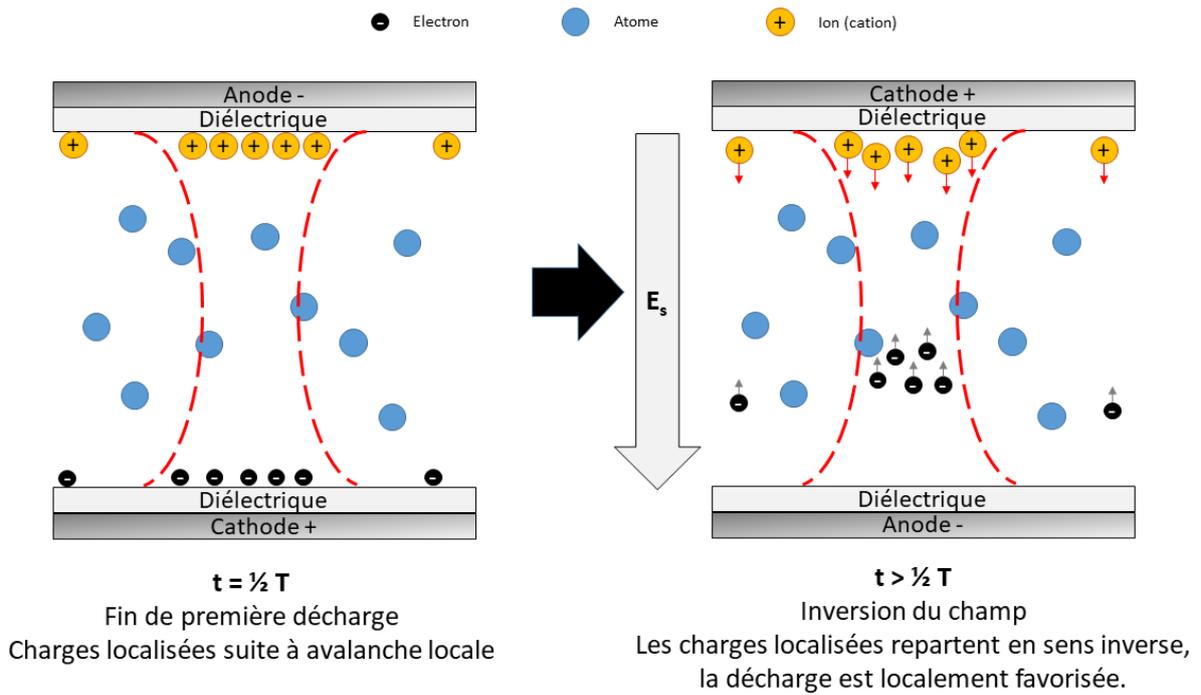


Figure 2-7 - Schéma explicatif du phénomène d'effet mémoire.

L'effet mémoire est donc intrinsèquement lié au temps de relaxation disponible, post-décharge, pour libérer les charges de surface avant d'inverser le champ. L'utilisation de signaux pulsés, si courts qu'ils ne permettent pas d'accumuler les charges aux parois, peut notamment éviter ce phénomène. On pourrait également suggérer l'emploi de fréquence plus basses, qui rendent cependant plus complexes le déclenchement du plasma.

On constate donc que la morphologie des microplasmas DBD est difficile à prédire, et va pouvoir varier en fonction des conditions expérimentales : nature du gaz plasmagène, signal, etc.

### 2.1.2.3. Etudes diagnostiques

De par leurs dimensions très petites, et leur réalisation en pression atmosphérique, les microplasmas DBD atmosphériques ne peuvent pas nécessairement faire appel à toutes les méthodes analytiques disponibles habituellement pour étudier et décrire expérimentalement les plasmas. Exit donc les sondes invasives, et notamment les sondes de Langmuir employées uniquement à basse pression pour déterminer  $T_e$  et  $n_e$ .

On peut diviser la caractérisation expérimentale des plasmas en quatre catégories : électrique, optique, spectroscopique et de flux/surface.

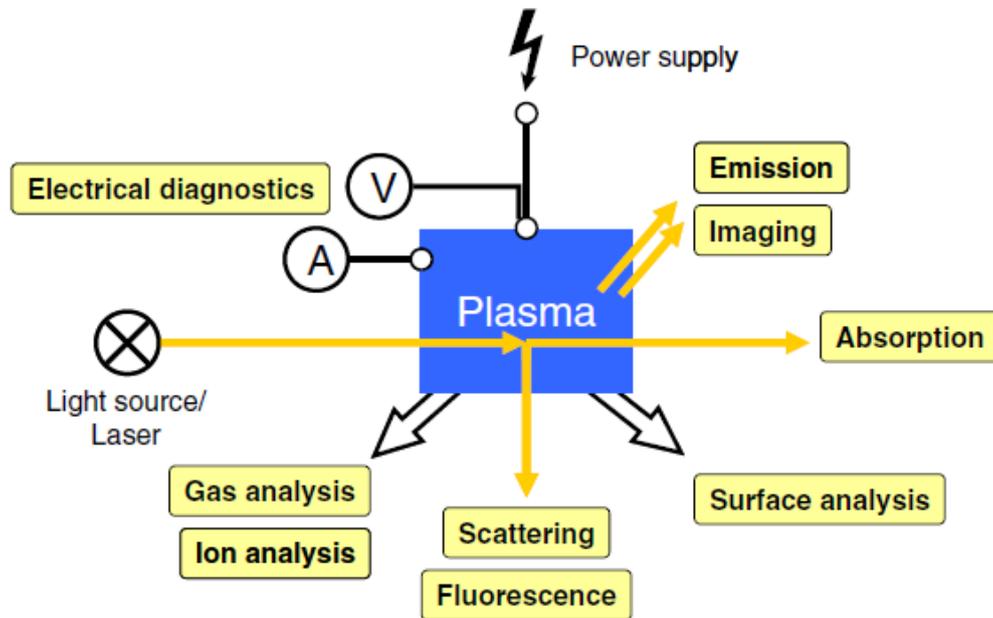


Figure 2-8 - Bilan des analyses disponibles pour caractériser expérimentalement les microplasmas.<sup>29</sup>

#### 2.1.2.3.1. Caractérisation électrique : Analyses des signaux et mesure de puissance

Dans les méthodes de **caractérisation électrique**, on inclue principalement celles permettant la mesure de la puissance plasma et l'étude des signaux électriques tension/intensité aux bornes du réacteur. Le relevé de ces paramètres permet un contrôle de la bonne stabilité et reproductibilité de la décharge.

L'étude des signaux électriques, et notamment de l'intensité  $I(t)$ , donnent des renseignements sur l'évolution temporelle de la décharge. L'évolution de l'intensité permet notamment de distinguer les périodes de temps où le gaz est capacitif des périodes où celui-ci devient un plasma conducteur. En couplant ces informations avec une étude optique, il est ainsi possible de mieux comprendre l'évolution spatio-temporelle de la décharge (chapitre 3 section 3.3.2). Cette étude de  $I(t)$  permet également de distinguer les modes de décharges filamenteuses ou glow selon Massines et Gouda<sup>37</sup>, une méthode que nous reprendrons également au chapitre 3.

Les microplasmas présentent une difficulté particulière pour la détermination de la puissance. Leurs petites dimensions impliquent en effet la génération de puissance minimales, dont la mesure implique des appareils et méthodes d'acquisition particulièrement fines : oscilloscopes digitaux avec résolution et bande passante élevées, sondes haute-tension performantes et précises... Des capacités/résistances/inductions parasites peuvent facilement apparaître dans le circuit et modifier par ailleurs la mesure.

Expérimentalement, il est complexe d'appliquer simplement la formule bien connue  $P = \int U(t).I(t).dt$ . On lui préfère souvent la méthode indirecte de mesure par la construction de graphiques « Q/V plots » aussi appelée méthode de Lissajous. Cette méthode permet d'obtenir indirectement la mesure de puissance via la mesure du transfert de charge. Celle-ci est effectuée par l'ajout d'une capacité  $C_c$  (nF) telle que, avec  $C_{cell}$  la capacité du système (double diélectrique + gaz), on puisse avoir  $C_c \gg C_{cell}$ .

Le tracé de la courbe  $q(t) = U(t)$  permet l'obtention d'un parallélogramme dont l'intégrale sur un temps  $t$  correspond à la puissance de décharge ramenée au nombre de décharge générées pendant ce même temps (on note qu'il y a 2 décharges par période, pour un signal sinusoïdal).

Pour des plasmas de puissance de l'ordre du W, les pertes de puissances par voie thermique sont considérées généralement comme négligeables.

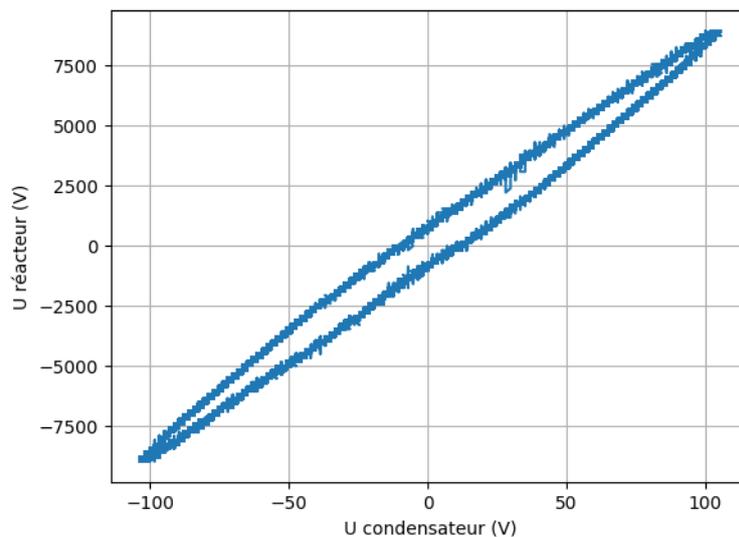


Figure 2-9 - Exemple d'une figure de Lissajous obtenue dans nos réacteurs (voir 3.2.4).

#### 2.1.2.3.2. Caractérisations optiques : Ecoulements, évolution spatio-temporelle de la décharge

Les méthodes optiques ont l'avantage majeur d'être des méthodes non-intrusives, permettant d'observer sans risquer d'impacter la décharge. Elles permettent principalement de déterminer la morphologie du plasma (filamentaire, diffuse), de le localiser dans le temps et l'espace, et enfin d'étudier les éventuels phénomènes liés aux écoulements en présence.

L'iCCD (*intensified Charge Coupled Device*) est une technique d'observation des phénomènes lumineux extrêmement précieuse dans l'étude des microplasmas. En effet, celle-ci permet d'obtenir des clichés nets de phénomènes extrêmement courts, de l'ordre de 100 ps !

Grâce au triggering (déclenchement de la caméra dicté par le signal électrique à l'origine du plasma), on peut ainsi étudier le déroulement temporel et spatial de la décharge.

L'observation de la morphologie et de l'évolution spatio-temporelle des décharges peut être couplée avec d'autres techniques pour obtenir des informations plus pointues. Par exemple, le couplage iCCD-Courant permet d'associer des variations de courant avec des phénomènes physiques visibles, tandis que le couplage avec de la spectroscopie permet une étude locale et temporelle de la formation de certains états excités.

D'autres techniques apparaissent au gré des progrès technologiques. Ainsi sont apparues les streak caméras ou optoscopes pour l'étude résolue spatio-temporelle en luminosité du développement de décharges individuelles, avec une Résolution temporelle d'1 ps. La technique la plus sensible pour l'étude et l'enregistrement spatio-temporelle et spectrale des microdécharges et microplasmas d'événements répétés est le TC-SPC (*time-correlated single-photon counting*) triggé par la lumière ou le courant de l'événement directement.

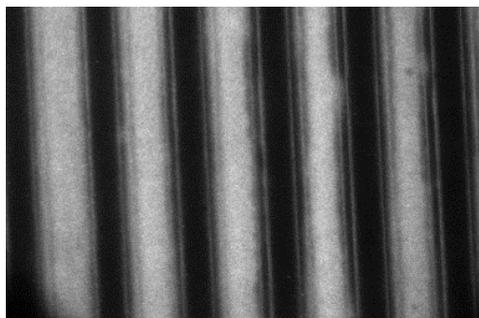


Figure 2-10 - Exemple de photographie iCCD d'une décharge obtenue en présence d'eau crésolée, sous plasma Ar, avec un signal micropulsé.

Certaines techniques optiques, comme les caméras thermiques, apportent également des informations complémentaires : température estimée du réacteur et des neutres, révélation de zones de surtension (voir respectivement section 3.2.2 et Annexe 13 et/ou Annexe 11). Elles permettent d'éviter notamment les perturbations de champ et les fuites électroniques générées en présence de sonde de température classique, de type thermocouple.

#### 2.1.2.3.3. Caractérisations spectroscopiques

La spectroscopie d'émission est l'étude des émissions lumineuses générées dans un plasma, notamment par les différents processus évoqués en section 2.1.2.2. Les méthodes spectroscopiques sont nombreuses et forment probablement l'arsenal le plus puissant, mais également le plus complexe, à la disposition du plasmicien souhaitant caractériser en profondeur son plasma. Elles peuvent notamment remplacer les sondes d'analyse basse pression précédemment évoquées.

La spectroscopie peut être passive, avec la spectroscopie d'émission optique (OES) qui analyse donc uniquement les émissions lumineuses générées naturellement par le plasma. Mais elle peut également être invasive, lorsque des LASERS sont employés pour exciter spécifiquement certaines espèces dans le but d'observer leur émission en retour : c'est la fluorescence induite par laser (LIF).

Les applications de ces technologies sont extrêmement nombreuses, et de plus en plus développées, puisqu'elles sont les seules à pouvoir apporter des observations expérimentales sur certaines caractéristiques fondamentales du plasma. Peuvent entre autres être déterminées les valeurs : du champ électrique (effet Stark), de  $n_e$  (élargissement de Stark, via la ligne de l'hydrogène Balmer par exemple), de  $T_e$  (élargissement par effet Doppler), etc.

Ces méthodes d'analyses restent cependant complexes à mettre en place, tant les émissions des microdécharges DBD peuvent être parfois faibles. Ces techniques nécessitent un matériel onéreux, doté de résolution à nouveau élevées et d'optiques de très bonne qualité. Très peu employées dans cette thèse, nous ne les détaillerons pas outre mesure et vous renvoyons à la revue de Bruggeman précédemment citée pour des informations plus détaillées.<sup>29</sup>

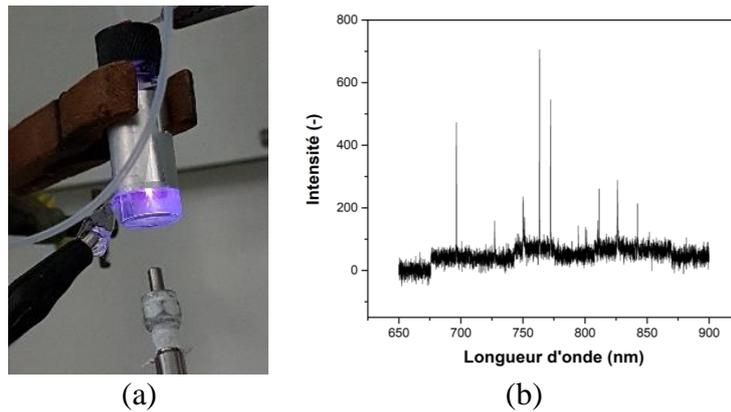


Figure 2-11 – (a) L'étude des émissions lumineuses plasmas se fait à l'aide d'un spectromètre et d'une sonde optique, ici employée en présence d'un des réacteur batchs développé au laboratoire et présenté en Annexe 6. Elle permet d'obtenir des spectres (b) constitués de raies d'émissions dont l'étude peut apporter de précieuses informations. Le spectre (b), provenant d'un plasma Ar, sera étudié plus en détail en 4.2.1.2.

#### 2.1.2.3.4. Caractérisations des flux et des surfaces

Enfin, la dernière catégorie d'outils analytiques disponibles et celles des effluents gazeux et/ou liquides et des surfaces, au cours de l'expérience ou après celle-ci.

Parmi les méthodes d'analyses des effluents, les méthodes impliquant la chromatographies phase gaz (GC) ou liquide (LC) sont permettent principalement d'identifier (par couplage avec un spectre de masse MS) et de quantifier (en présence d'un détecteur, par exemple de détecteur à ionisation de flamme FID) les molécules neutres, par un prélèvement en cours d'expérience ou *a posteriori*.

On peut ainsi citer : la GC-MS pour l'identification des molécules en phase gaz/liquide, la GC-FID pour la quantification des molécules en phase gaz/liquide, la micro-GC pour l'identification (par utilisation d'étalons) et la quantification de molécules en phase gaz, la LC-MS et LC-UV (détecteur UV) respectivement pour identifier et quantifier des molécules dotées d'hétéroatomes et présentes en phase liquide.

Les surfaces et leur évolution sont également importantes, particulièrement aux échelles considérées. Les méthodes analytiques classiques de matériau peuvent être employées pour les caractériser : observation optique, Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), Raman, goniomètre, rugosimètre...

#### 2.1.2.4. Applications pratiques et exemples

De nombreux réacteurs plasmas DBD ont pu être développés dans les 10 à 20 dernières années. Si ces réacteurs peuvent souvent paraître proches de par la nature des géométries qu'ils exploitent (canaux souvent rectangulaires ou cylindriques) et par leur dimensions (de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  à quelques mm), en réalité leur fonctionnement est très probablement très différent. Cela, plus les applications souvent très divergentes qu'ils servent (depuis la dépollution à la synthèse de couche minces, en passant par celle de nanoparticules) rend leur comparaison à la fois complexe et peu pertinente.

C'est donc plus avec le but de dévoiler la diversité de ces géométries, applications et paramètres expérimentaux explorés dans la littérature que nous proposons ici le Tableau 4 (loin d'être exhaustif) regroupant quelques exemples de précédents milli et microréacteurs DBD étudiés dans la littérature. Nous y relevons également les conclusions jugées les plus pertinentes, et les plus à même d'alimenter nos propres réflexions.

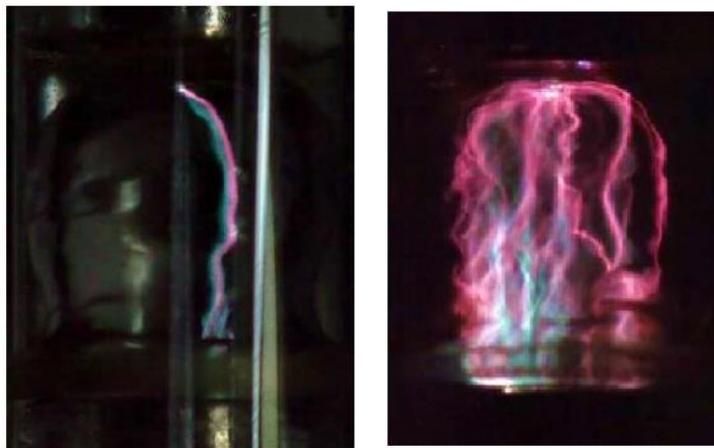


Figure 2-12 - Réacteur DBD de Wandell à écoulement gaz-liquide (référence g dans le Tableau 4)

Tableau 4 - Liste d'exemples d'applications de réacteurs micro- et milli-DBD réalisés à  $P_{atm}$ .

	Source	Micro ou milli ?	Réacteur	Phases	Réaction	Conditions expérimentales	Conclusions notables
a	Agiral (2008) <sup>38</sup>	milli	Monocanal Rectangulaire, droit	Gaz	Oxydation du propane par un plasma He-O <sub>2</sub> (1%)-propane(10%)	DBD. 0-6 W, 5-10kV, 20-60kHz (signal sinusoïdal)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- L'augmentation de la densité de radicaux entraîne un plus grand nombre de liaisons C-C formées.</li> <li>- La densité de radicaux détermine la sélectivité des produits</li> </ul>
b	Agiral (2011) <sup>31</sup>	milli	Monocanal cylindrique, droit	Gaz-Liquide	Oxydation du méthane par l'eau	DBD, 10kV, 10kHz, $t_{séjour} = 445ms$ , $Q_{CH_4} = Q_{O_2} = 20mL/min$ , 100 à 150°C, injection pulsée d'eau.	Oxydation du méthane en oxygénates.
c	Lozano-Parada <sup>26</sup>	Micro	Monocanal rectangulaire, droit	Gaz	Génération d'ozone	-	Meilleure productivité que les ozoneurs classiques à moindre énergie, avec de l'air notamment.
d	Oshima <sup>39</sup>	Micro (Ø25µm)	Cylindrique	Gaz-solide	Synthèse de diamonoïde	Mono DBD. 2-10 kV p.a.p., 3-15 kHz, 500mW. Patm jusqu'à supercritique.	Hausse linéaire de la tension avec la pression. Synthèse de nanomatériaux.
e	Patinglag <sup>40</sup>	Micro (gap 100 à 50 µm)	Monocanal rectangulaire (50x330 µm <sup>2</sup> ou 100x390 µm <sup>2</sup> ), en serpent	Gaz-liquide	Traitement de l'eau (dégradation du bleu de méthylène)	<p>Ecoulement annulaire. 10kV, 17kHz, 13W, Ql varie entre 30 et 150µL/min</p> <p><u>Réacteur 100µm</u> : Pe = 1 bar pour le réacteur g 100µm. Qg=8mL/min</p> <p><u>Réacteur 50µm</u> : Pe = 2 bars pour le réacteur 50µm. Qg=4mL/min</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxygène gaz le plus efficace pour dégrader</li> <li>- Temps de séjour augmente la conversion</li> <li>- Diminuer la taille du gap augmente la conversion</li> <li>- DBD filamentaire</li> <li>- 97% de dégradation max</li> </ul>
f	Mariotti <sup>41</sup>	Milli	Pointe-cylindre, monocanal cylindrique	Gaz	Etude OES	450 MHz, 1 à 5 W. Plasma Glow, Qg = 20mL/min	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Effet remarquable de la puissance sur la nature des espèces excitées, Température du gaz et des électrons mesurées en OES</li> </ul>
g	Wandell <sup>42</sup>	Milli	Pointe-pointe	Gaz-liquide	Oxydation Hexane et Cyclohexane	414kPa, QAr = 0,5 mL/min, Qi = 2µL/min, 500Hz, pulsé	Synthèse chimique validée de produits oxydés.

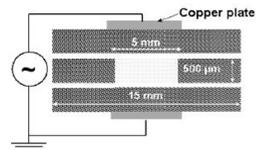
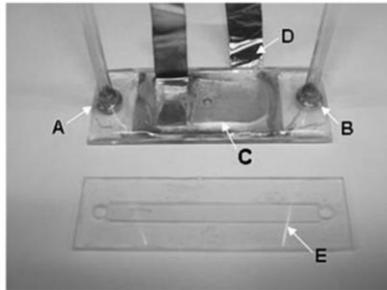
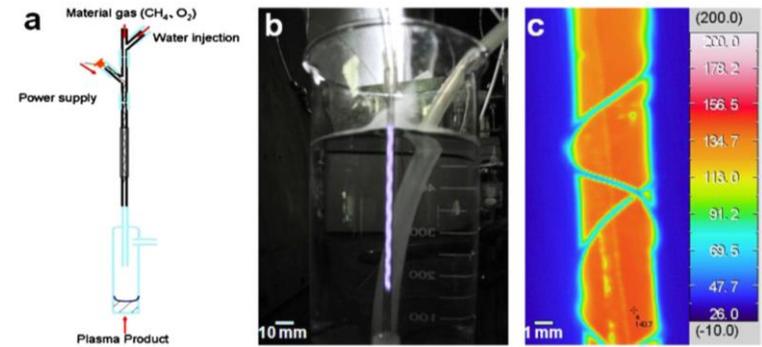
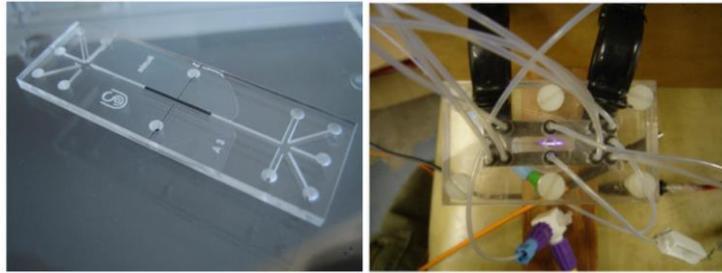


Figure 3. Schematic drawing of the cross-sectional view; the three Pyrex plates forming the microreactor are schematically represented.

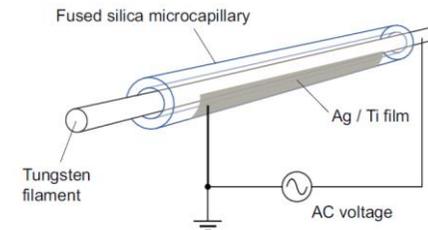
(a)



(b)



(c)



(d)

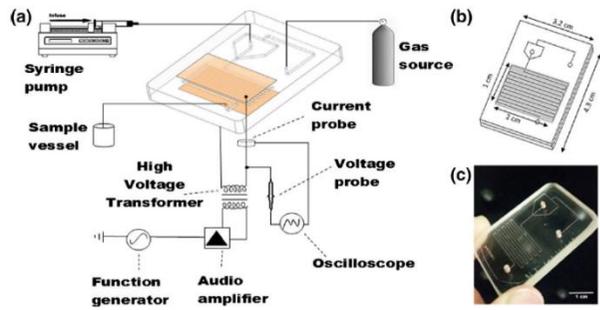
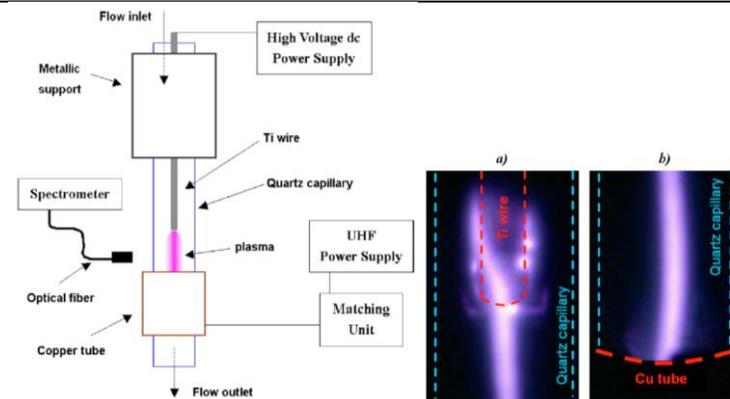


Fig. 1 a Schematic showing the experimental set-up of the microfluidic system; b Diagram of the microfluidic device design. c Photograph of the microfluidic device

(e)



(f)

## Conclusion

---

*Le confinement de la décharge, ainsi que l'échelle parfaitement adaptée à la minimalisation de l'énergie à apporter pour déclencher le plasma, font des microplasmas une technologie idéale pour générer des plasmas stables et contrôlés à pression atmosphérique.*

*De nombreux types de microplasmas peuvent être produits, avec des propriétés physico-chimiques dépendant de nombreux paramètres : nature du signal électrique, présence de diélectriques sur les électrodes, de phases solide et liquide dans le milieu réactionnel, géométries d'électrodes ou intervention de champs électriques extérieurs...*

*Dans cette thèse, les microréacteurs double DBD ont été retenus pour leur robustesse, leur simplicité et leur capacité à générer des plasmas uniformes et stables. Une profondeur de gap de  $\approx 100 \mu\text{m}$  est retenue, pour permettre à la fois une décharge stable, et un volume réactionnel satisfaisant. Un signal sinusoïdal de fréquence 1 kHz sera imposé pour générer le plasma, à tension variable, tandis qu'une géométrie d'électrodes plan-plan sera retenue.*

*De nombreuses méthodes analytiques permettent d'étudier en détail ces plasmas si particuliers. Cependant, de par la complexité élevée d'un grand nombre d'entre elles, seules les plus simples et classiques seront ici déployées : iCCD pour l'évolution spatio-temporelle de la décharge, figure de Lissajous et sondes haute-tension pour la puissance et les signaux électriques, OES (à son usage le plus basique), et étude des flux de sortie par GC-MS, GC-FID et GPC.*

*A ce stade, nous avons ainsi pu mettre en évidence l'intérêt, pour la synthèse chimique, de l'utilisation de microréacteurs plasmas froids et hors-équilibre, double DBD, déclenchés en présence d'un écoulement liquide à pression atmosphériques. Un intérêt qui a été souligné par le nombre croissant, ces dernières années, d'étude sur le sujet ou d'exemples d'applications innovants.*

## 2.2. Synthèse chimique et plasmas : origines et avancées du projet Plas4Chem

Les microplasmas DBD atmosphériques, froids et hors-équilibre, ont donc été choisis pour réaliser de nouvelles voies de synthèse chimique, comme évoqué en section 2.1.2.4. Cependant, la synthèse organique par voie plasma reste aujourd'hui majoritairement réservée, en industrie, à quelques applications très spécifiques (production d'ozone, chimie d'effluents gazeux). Le faible nombre de procédés plasmas en industrie résulte de l'âge relativement jeune de la recherche sur le sujet, et surtout de l'arrivée tardive des systèmes des microplasmas, stables à pression ambiante.

Car, associée au microplasma, c'est également la physique des écoulements gaz-liquide qu'il faut maîtriser avant de pouvoir envisager de telles voies de synthèses. La microfluidique, l'étude des écoulements micrométriques, suit en effet des lois particulières. Après avoir rappelé ces principes théoriques, les avantages intrinsèques des micro-écoulements pour la synthèse chimique sous plasma seront présentés.

Avec l'apparition de ces nouvelles micro- et milli-technologies, les études sur la synthèse organique activée par plasma se sont multipliées ces dix dernières années. Alors que les premières études du domaine, initiées dans les années 70-80, étaient menées sous vide, elles mettent systématiquement en jeu, aujourd'hui, des plasmas atmosphériques. Nous présenterons un bref état de la matière des premiers essais du domaine.

C'est dans ce contexte d'essor des technologies microplasmas et microfluidiques que s'est développé le projet de synthèse organique par activation plasma en systèmes miniaturisés, porté par l'équipe 2PM. Cette thèse se positionnant comme une étape supplémentaire de ce projet, nous rappellerons, pour clôturer cette section, les travaux et les résultats préalablement obtenus dans le laboratoire.

### 2.2.1. Intérêts de la microfluidique et principes fondamentaux

La microfluidique est un domaine de la recherche récent et en plein essor, avec des applications diversifiées dans des domaines très divers : depuis la synthèse organique comme pour cette thèse, au développement d'organes<sup>43,44</sup> ou de tumeurs<sup>45</sup> sur puce, en passant par l'étude des neurones<sup>46</sup> ou encore des cellules biologiques<sup>47</sup>...

Au-delà de l'intérêt de se placer à l'échelle micro, permettant la formation des microplasmas précédemment décrits, la microfluidique a présentes d'autres qualités intrinsèques. Après avoir rappelé les principes théoriques essentiels de la microfluidique, nous nous intéresseront ensuite plus spécifiquement à ces avantages, inhérents à cette technologie.

#### 2.2.1.1. Principes fondamentaux de la microfluidique

La microfluidique est l'étude d'écoulement confinés dans des géométries de dimensions caractéristiques allant de 1  $\mu\text{m}$  à quelques centaines de microns.

Le premier trait fondamental de la microfluidique est le **caractère laminaire de ses écoulements**. Pour le démontrer, on introduit le nombre de Reynolds  $Re$ , qui est utilisé pour caractériser des écoulements laminaires ( $Re < 100$ ) ou turbulents ( $Re > 1000$ ) :

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (2-1)$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du fluide en  $\text{kg/m}^3$ ,  $L$  la distance caractéristique du canal en m,  $v$  la vitesse du fluide en m/s,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide en Pa.s.

Lepoetre, en prenant pour exemple un écoulement d'eau dans un canal microfluidique tel que  $L = 100 \mu\text{m}$ , expliquait ainsi que la vitesse à imposer à l'écoulement pour obtenir  $Re > 100$  et un écoulement non laminaire serait telle que  $v = 1 \text{m/s}$ , une valeur jamais exploitée en réalité dans nos systèmes.<sup>48</sup>

Ces écoulements laminaires ont des conséquences sur les phénomènes de transfert de matière, mais également de chaleur, qui ne procèdent alors que par **diffusion**.

La seconde caractéristique fondamentale des écoulements microfluidiques est l'influence prédominante des **forces capillaires** sur l'écoulement. A cette échelle, l'impact de la gravité est négligeable devant celles-ci, comme l'utilisation du nombre adimensionnel caractérisant le rapport entre ces deux forces, appelé nombre de Bond noté  $Bo$  :

$$Bo = \frac{\Delta \rho g l}{\gamma} \quad (2-2)$$

Avec  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre les deux phases considérées (gaz-liquide, liquide-solide) en  $\text{kg/m}^3$ ,  $l$  la distance caractéristique transversale de l'écoulement en m,  $g$  l'accélération de la gravité en  $\text{m/s}^2$ ,  $\gamma$  la tension de surface entre les deux phases en  $\text{N/m}$ .

A nouveau, Lepoetre démontre ainsi que pour un écoulement air/eau dans un canal de  $100\ \mu\text{m}$  de large,  $\text{Bo} \approx 10^{-3}$ , ce qui signifie que les forces gravitationnelles sont négligeables devant la tension de surface. Cette caractéristique particulière de la microfluidique permet par exemple l'obtention d'écoulement parfaitement stable et laminaire de deux liquides miscibles.

#### 2.2.1.2. *Apport de la microfluidique à la synthèse organique sous-plasma*

Au-delà de la possibilité offerte de travailler dans des conditions optimales de déclenchement d'un plasma stabilisé, à l'échelle du  $\mu\text{m}$ , la microfluidique présente d'autres qualités favorables à la synthèse organique par activation plasma.

Premièrement, les caractéristiques d'écoulement précédemment évoquées permettent l'obtention **d'écoulement stabilisé**, via le développement de géométries astucieuses, et ce même en présence de plasma. Cet aspect transparaîtra particulièrement avec la comparaison du comportement des écoulements, sous plasma, dans le réacteur type Taylor-Flow (voir Annexe 5) et le réacteur Biflow (chapitre 3).

L'important ratio surface externe du réacteur / Volume interne réactionnel permet par ailleurs des échanges thermiques excessivement rapides avec l'extérieur, un avantage pour **contrôler efficacement la température du système**.

En interne, le ratio surface de l'interface/volume de liquide est également optimisé par rapport à d'autres procédés, comme les procédés batch. Cela permet des **transferts de matière optimisés entre phases**.<sup>40</sup>

Enfin, l'aspect miniaturisé de ces procédés permet la **manipulation à risque minime de substances dangereuses**, notamment explosives (dihydrogène, voir chapitre 5), toxiques (monoxyde de carbone)<sup>49</sup> ou corrosives (ammoniac)<sup>50</sup>.

En contrepartie, le désavantage évident et premier des micropuces est leur faible capacité de production horaire (de l'ordre du  $\mu\text{L-mL/h}$ ). Des solutions de parallélisation, de modification des puces (allongement des canaux, augmentation des dimensions caractéristiques) pourraient cependant permettre de dépasser ces limites pour atteindre une production industrielle et pour la synthèse de molécules à haute valeur ajoutée.

Cette technologie, encore jeune, reste cependant encore pour beaucoup à l'état de recherche au laboratoire, contrairement à la millifluidique, dont l'introduction dans les entreprises privées et les industries chimiques devient de plus en plus une réalité.

### 2.2.2. Synthèse chimique par activation plasma dans la littérature

Au-delà des exemples précédemment donnés de synthèse chimique en microréacteur plasma, d'autres synthèses chimiques plasmas ont pu être réalisés dans la littérature, à la fois à basse pression et à pression atmosphérique.

Suhr, avec ses nombreuses études de synthèse plasma en phase gaz basse pression, reste aujourd'hui l'un des contributeurs les plus prolifiques de la littérature du domaine. Menées dans les années 70-80, ces recherches ont balayé la réactivité de nombreuses molécules, avec des rendements et sélectivités parfois très satisfaisants.<sup>51-53</sup> Yasuda, en parallèle, a proposé des études approfondies de la polymérisation plasma à pression réduite.<sup>54</sup>

La réactivité en phase gaz a également été explorée à pression atmosphérique. C'est par exemple le cas des travaux de méthanation du  $\text{CO}_2$ , en présence de catalyseur, réalisés par Wang *et al.*<sup>55</sup>

A pression atmosphérique et en milieu biphasique, les premières recherches entreprises ont été réalisées, naturellement, en réacteur batch (discontinu). Les travaux les plus prometteurs dans ce domaine ont porté sur la synthèse de nanoparticules<sup>56</sup>, mais d'autres recherches ont également fait état de polymérisation<sup>57</sup> ou de procédés de dépollution<sup>58</sup>.

A pression atmosphérique, en milieu biphasique, et en réacteur continu, les principaux travaux ont déjà été présentés en section 2.1.2.4 ou le seront, pour les précédents travaux du projet, en section 2.2.3.1.

### 2.2.3. Avancées du projet de l'équipe 2PM

Les travaux de thèse et les résultats présentés dans ce document émanent et sont les conséquences directes de précédents travaux réalisés au sein de l'équipe 2PM. Par ailleurs, le choix de la technologie supportant l'étude, à savoir le Biflow 2.7 (succinctement présenté ci-dessous puis dans le détail au chapitre 3), s'est fait après le développement de différentes géométries de réacteurs, notamment une géométrie à écoulement de bulles, et différentes géométries batch.

Cette section résume à la fois les travaux précédents afin de rappeler le contexte de ce projet de thèse, puis évoque les géométries développées, puis mise à l'écart au profit du Biflow.

#### 2.2.3.1. *Précédents travaux de thèse et avancée du projet Plas4Chem*

Trois précédents travaux de thèses ont été réalisés sur la thématique de la synthèse chimique en microréacteur gaz-liquide. Chacune a permis de faire avancer le projet, que ce soit en établissant des protocoles novateurs, en permettant de stabiliser et de rendre plus performante les technologies de l'équipe, ou pour diversifier la quantité d'applications et d'outils développés dans l'équipe.

Avec ses travaux précurseurs, Zhang a pu à la fois développer des protocoles de fabrication novateurs (réacteur NOA, dépôt des électrodes) encore utilisés dans les présents travaux, et a finalement posé les bases de ce projet.<sup>59</sup> Ses travaux ont permis la mise au point de nouvelles géométries de réacteurs (cavités, trains de bulles), principalement dans des monocanaux linéaires (courte longueur du réacteur). Afin d'obtenir une meilleure compréhension des transferts de radicaux OH<sup>•</sup>, Zhang a par ailleurs proposé le développement de deux techniques d'analyses, par fluorescence et par RPE (résonance paramagnétique électronique), et travaillé sur de premières simulations numériques COMSOL.<sup>60</sup>

Wengler, prenant la suite du projet, a focalisé ses études sur le développement d'une nouvelle géométrie, utilisée principalement dans cette thèse : le réacteur Biflow.<sup>21</sup> Ce réacteur biphasique, dans lequel gaz et liquide se déplacent en formant des écoulements parallèles, sera le réacteur utilisé dans les chapitres 2,3 et 4 de la présente thèse.

Au-delà de la mise en place de cette géométrie, il a également pu travailler sur l'oxydation du cyclohexane et sa simulation sur le logiciel COMSOL, tout en s'intéressant particulièrement aux sources électriques (signaux sinusoïdaux vs. Générateur pulsés, construits par ses soins).<sup>61</sup>

Lepoetre, dont les travaux prirent place en parallèle de ceux de Wengler, a proposé de nombreuses géométries de réacteurs. Le réacteur dit de « plasma continu », au fonctionnement proche du réacteur Biflow, a été abandonné au profit de ce dernier. Le réacteur à train de bulles (similaire à ceux de Zhang, avec allongement notable du canal réactif), est développé avec l'aide de M. Poujol (un réacteur qui a été rapidement étudié dans les présents travaux, puis abandonné, voir Annexe 5). En parallèle, il s'est intéressé à la problématique des plasmas soufflés, prouvant leur faible efficacité devant celle des décharges réalisées *in situ*. Tous ces travaux se sont appuyés sur l'étude d'une nouvelle réaction, l'amination.<sup>50</sup>

Dans le projet à long terme de l'équipe, chacune de ces thèses a marqué des progrès remarquables. Chacune a pu apporter non seulement des résultats publiés, mais également des avancées notables en termes de connaissances techniques, permettant à l'équipe d'acquérir un savoir-faire technique fort.

Suite à ces trois projets, d'autres thèses ont été débutées et/ou achevées, explorant de nouvelles réactivités. C'est par exemple le cas de la thèse de M. Gaudeau, qui a pu s'intéresser à la réaction de carbonylation sous plasma CO et CO<sub>2</sub> dans le réacteur Biflow.<sup>49,62</sup>

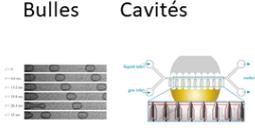
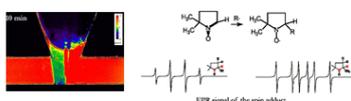
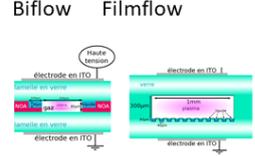
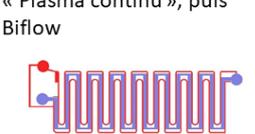
Thèse	Réacteurs	Réaction étudiée	Travaux Notables
 Mengxue Zhang 2013 – 2016	Bulles Cavités 	Transfert de radicaux OH depuis la phase vers la phase liquide (fluorescence, RPE) 	Microfabrication Electrodes ITO/Au
 Julien Wengler 2015 – 2018	Biflow Filmflow 	Oxydation du cyclohexane <chem>C1CCCCC1.O=O&gt;&gt;[plasma]C1CCCC(O)C1.C1CCCC(=O)C1.C1CCCC(O)C1</chem> 35% 35% 10%	Fabrication de générateurs micropulsés et nanopulsés Collaboration: L. Fensterbank, C. Ollivier Equipe MACO, Sorbonne Université
 Aurelien LEPOETRE 2016-2019	« Plasma continu », puis Biflow 	Amination du cyclohexane <chem>C1CCCCC1.N&gt;&gt;[plasma]NC1CCCCC1.C1CCCCC1</chem> 50% ≈40%	Réacteur plasma soufflé, réacteur mono DBD, bulles (M. Poujol) 

Figure 2-13 - Résumé succinct des précédents travaux réalisées au sein du laboratoire.

## Conclusion

---

*Le projet porté par l'équipe 2PM mêle donc microfluidique et microplasmas pour tenter de réaliser des réactions de synthèse organique propres, sélectives et efficaces.*

*Par ses atouts intrinsèques, la microfluidique peut aider à atteindre de bonnes sélectivités, et à mieux contrôler la réactivité forte du plasma. Restera, à l'avenir, le challenge associé à la montée en échelle de tel procédés, en vue de leur industrialisation.*

*Ce projet a débuté il y a plusieurs années, avec les travaux successifs de Zhang, Wengler et Lepoetre. Protocoles de fabrication des réacteurs, designs innovants de canaux, et premières synthèses chimiques ont ainsi pu être successivement réalisés. Parmi les réactions déjà étudiées figurent ainsi amination, carbonylation et oxydation, cette dernière réactivité étant étudiée à nouveau dans le chapitre 5 du présent manuscrit.*

*Ces précédents travaux soulignent notamment la diversité des réacteurs microfluidiques pouvant être développés. Le présent manuscrit aura pour ambition, en s'appuyant sur le réacteur Biflow précédemment développé au laboratoire, d'approfondir les horizons déjà entrouverts par Wengler en oxydation, mais également de proposer la voie innovante et peu explorée dans la littérature de l'oligomérisation.*

## Conclusion de section

Pour mieux contrôler la réactivité intense du plasma atmosphérique, les échelles microscopiques permettent de confiner la décharge, et ainsi de faciliter son déclenchement (loi de Paschen) et de la stabiliser. De nombreux outils d'analyses et de caractérisation ont été développés pour pouvoir mieux décrire les phénomènes éphémères et peu intenses qui ont lieu dans ces microdécharges.

Si de nombreuses morphologies et natures de microplasmas peuvent être obtenues en fonction du montage employé (gap, signal électrique), ce sont les microplasmas DBD qui seront ici exploités pour produire des réactions chimiques sous plasmas. Ces réacteurs permettent en effet d'obtenir une décharge stable, des volumes réactionnels satisfaisants et sont notamment résistants à l'usure. Associée à ces microplasmas stabilisés, les écoulements gaz-liquide, répondant aux lois de la microfluidique, va également permettre de gagner en efficacité et sélectivité.

Forts de leur caractère industrialisables (conditions douces, pression atmosphérique) et de leur capacité à provoquer des réactions chimiques potentiellement contrôlables, les microréacteurs gaz-liquide à activation plasma semblent donc être des outils prometteurs pour l'exploration de voies de synthèses chimiques propres et efficaces. Si quelques précédents travaux ont déjà entrepris d'étudier ces nouvelles réactivités, ce domaine de recherche, jeune et encore méconnu et mal compris, reste encore un terrain presque vierge, dont les opportunités restent à explorer.

Les travaux présentés dans les chapitres suivants sont se baseront en partie sur les précédents travaux de l'équipe 2PM. Le réacteur employé, le Biflow, a notamment été développé par Wengler. Nous étudierons, par la suite, le fonctionnement et les limites de cette technologie.





# Chapitre 3

*Réacteur, Système d'étude, méthodologie*



### 3. Réacteur, Système d'étude, méthodologie

La présente section est dédiée à la description du système expérimental et des méthodes d'étude employés lors de nos travaux en microréacteur gaz-liquide plasma.

Après avoir décrit les caractéristiques théoriques du réacteur utilisé, le réacteur Biflow, nous présenterons le montage expérimental global. A l'aide de ce montage, il a été possible de moduler les paramètres procédés présentés comme des leviers de contrôle de la chimie plasma au chapitre 1, à savoir : température  $T_g$ , champ électrique  $\vec{E}$  et puissance  $W$  à partir de la tension  $U$  et de la fréquence  $f$  d'un signal sinusoïdal, pression  $P$ . La grande variété de molécules et de gaz compatibles avec le montage sera soulignée. Nous présenterons également les limites et pistes d'améliorations suggérées pour notre système d'étude.

En s'appuyant sur ce montage, et sur de multiples techniques d'analyses optiques, quelques premières observations sur le fonctionnement réel du Biflow ont pu être obtenues avant, pendant et après la décharge, avec ou sans liquide. Nous nous intéresserons notamment aux écarts remarquables ou non entre théorie et réalité, pour l'écoulement et la décharge.

Le bon fonctionnement du réacteur vérifié, il a été possible d'établir une méthodologie expérimentale précise. Un protocole expérimental détaillé a été proposé pour permettre une utilisation optimale et sécurisée du système. Des méthodes analytiques spécifiques ont été développées pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives, tant pour des réactions d'oligomérisation que d'oxydation. La présentation de cette méthodologie conclura cette section.

#### 3.1. Réacteur, fabrication

Cette première section est dédiée à la description du réacteur Biflow 2.7, employé dans cette thèse pour mener les études de réactivités sous plasma. Après avoir décrit les caractéristiques et intérêts principaux de sa géométrie particulière et de l'écoulement qu'elle propose, nous détaillerons les étapes de sa fabrication.

### 3.1.1. Caractéristiques du réacteur Biflow 2.7

L'ensemble des études proposées dans cette thèse ont été conduites sur des réacteurs Biflow 2.7 (vue en fonctionnement sur la Figure 3-1, vue schématique en Figure 3-2). Ce réacteur breveté<sup>63</sup> a été développé par Wengler et al.<sup>21</sup>

Les premiers réacteurs Biflow étaient construits selon un protocole de microfabrication développées par Zhang et al.<sup>59</sup> La comparaison avec d'autres propositions de géométries (Annexe 5) a mené à sélectionner ce réacteur compte tenu des qualités de son écoulement (voir section 3.1.2).

Le matériau constitutif du réacteur est un verre borosilicate, le BOROFLOAT® 33. Ce matériau, inerte aux solvants organiques, permet l'utilisation d'un vaste panel de solvants sans dégrader le réacteur et sans contaminer les réactifs et produits.

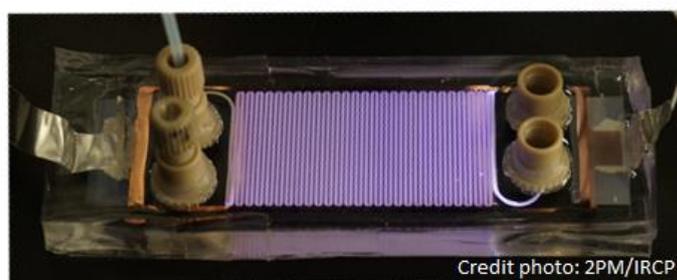


Figure 3-1 - Réacteur Biflow 2.7 lors du déclenchement d'un plasma d'argon pur.

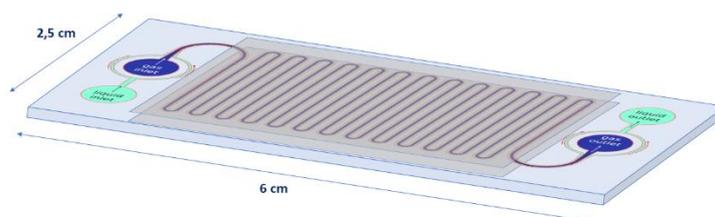


Figure 3-2 - Puce Biflow 2.7 en verre, et muni de deux électrodes, en vue Schématique.

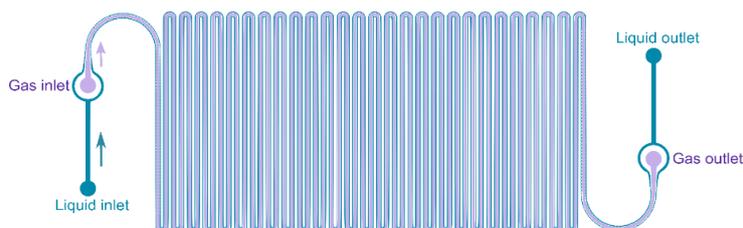


Figure 3-3 - La forme caractéristique du Biflow, en serpentin, optimise la longueur de réacteur disponible sur une puce de petite taille.

Le réacteur est obtenu par collage thermique de deux lames de verre d'épaisseurs micrométriques (Figure 3-1). Dans une première lame de verre de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont creusés par gravure laser les canaux constitutifs du Biflow, ainsi que quatre trous de 1 mm de diamètre, constitutifs des entrées et sorties de gaz et de liquide. La **seconde lame**, de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, vient refermer les canaux en leur servant de « plafond ». La puce résultante fait 2,5 cm de large pour 6 cm de long et 700  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure 3-2 et Figure 3-4).

Le réacteur Biflow est constitué d'un canal principal divisé en trois parties : 2 canaux liquide latéraux de section rectangulaire 50x100  $\mu\text{m}^2$ , 1 canal gaz/plasma central de section rectangulaire 80x300  $\mu\text{m}^2$  (Figure 3-4).

La disposition en serpentins du canal (Figure 3-3) permet d'obtenir une grande longueur de réacteur (1 m) et donc d'augmenter le temps de séjour des espèces pour un débit donné, sans pour autant agrandir la surface de la puce. Cette décision découle de raisons techniques et historiques (protocoles d'assemblage développés pour des lames de microscopes de dimensions similaires) et permet d'éviter de fragiliser le réacteur en lui imposant un rapport Surface/épaisseur trop grand.

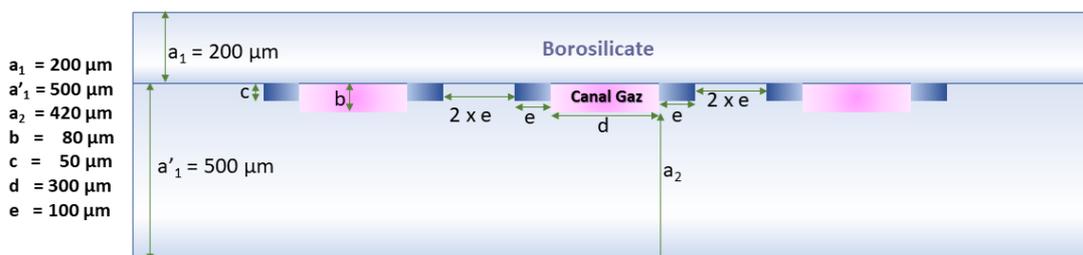


Figure 3-4 - Vu de coupe de plusieurs boucles consécutives, et leurs dimensions.

La relation de Paschen (cf. chapitre 1) spécifie qu'à la pression atmosphérique, le déclenchement des plasmas est facilité pour des distances inter-électrodes de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Afin de diminuer les tensions de claquage, les épaisseurs des plaques de verre ont donc été minimisées autant que les contraintes techniques de fabrication le permettaient.

### 3.1.2. Principe du Biflow et de son écoulement

La série des réacteurs Biflow a été initialement conçue dans le but de réaliser des réactions gaz-liquide activées par plasma en assurant : un temps de séjour maximal pour la phase liquide ; une surface d'échange gaz-liquide optimisée ; un renouvellement efficacement la phase gaz. Ce dernier critère est notamment primordial pour les réactions dans lesquelles le gaz plasmagène est consommé par la réaction, comme dans le cas des plasmas d'oxygène.

La solution d'écoulements parallèles gaz-liquide a été retenue, car elle permet d'une part de renouveler perpétuellement la phase gaz, et d'autre part d'ajuster les débits de gaz et de liquide sur de larges gammes de valeurs, ce qui permet d'étudier des gammes de temps de séjour, mais également des couples gaz-liquide très variés.<sup>21</sup>

Le problème de tels écoulements est leur stabilisation dans les échelles micrométriques. Rappelons ici la réponse apportée par Wengler *et al.* à cette problématique lors de la conception du Biflow 2.7.

Comme exposé dans le chapitre 2 (section 2.2.1), à l'échelle microscopique, ce sont les forces capillaires, ou forces de tension superficielle, qui dictent l'organisation des interfaces entre phases. Dans le cas étudié, la tension superficielle résulte de la force appliquée à la ligne d'intersection des trois phases, liquide-gaz-solide. On appelle cette ligne d'intersection la **ligne triple**, du fait de la présence de ces trois phases, et la **tension superficielle** la résultante des tensions superficielles respectives entre chacune des trois phases (Figure 3-5).

À l'équilibre, l'angle de contact  $\theta_{eq}$  au niveau de la ligne triple est imposé par les tensions de surfaces des différents matériaux, selon la loi de Young-Dupré :

$$\cos(\theta_{eq}) = \frac{(F_{SG} - F_{SL})}{F_{LG}} \quad (3-1)$$

où  $F_{SG}$ ,  $F_{SL}$  et  $F_{LG}$  sont respectivement les tensions de surface des interfaces solide/gaz, solide/liquide et solide/gaz.

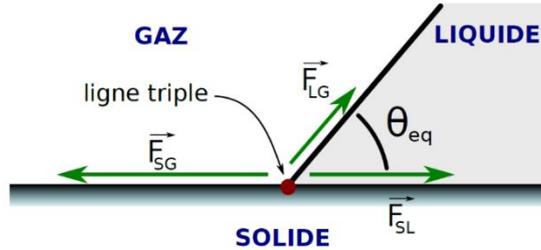


Figure 3-5 - Représentation du point triple et des forces en présence à ce point.

Pour comprendre le fonctionnement de la ligne triple, prenons le cas d'une interface gaz liquide à l'équilibre, dans un canal rectangulaire quelconque, sans marche. Lorsqu'une variation de pression a lieu, suite à un changement de débit par exemple, la ligne triple va se déplacer afin de retrouver l'angle d'équilibre  $\theta_{eq}$  (Figure 3-6-a).

Le Biflow apporte une forme de contrôle de l'écoulement par une immobilisation de la ligne triple, et ce grâce à la présence d'une arête vive.<sup>21</sup> Cette discontinuité, en *piégeant* la ligne triple, autorise une grande variété d'angles d'équilibre différents sur un espace très réduit, et par conséquent une grande gamme de variations des valeurs de pressions des deux côtés de l'interface (Figure 3-6-b). Cette modification géométrique permet donc théoriquement un bon contrôle de l'écoulement par le confinement du liquide dans son canal, et donc le contrôle de l'interface, endroit clé de la réactivité. Cependant, nous observerons, en section 3.3.4, que l'écoulement réel présente diffère légèrement de l'état idéal prédit par Wengler.

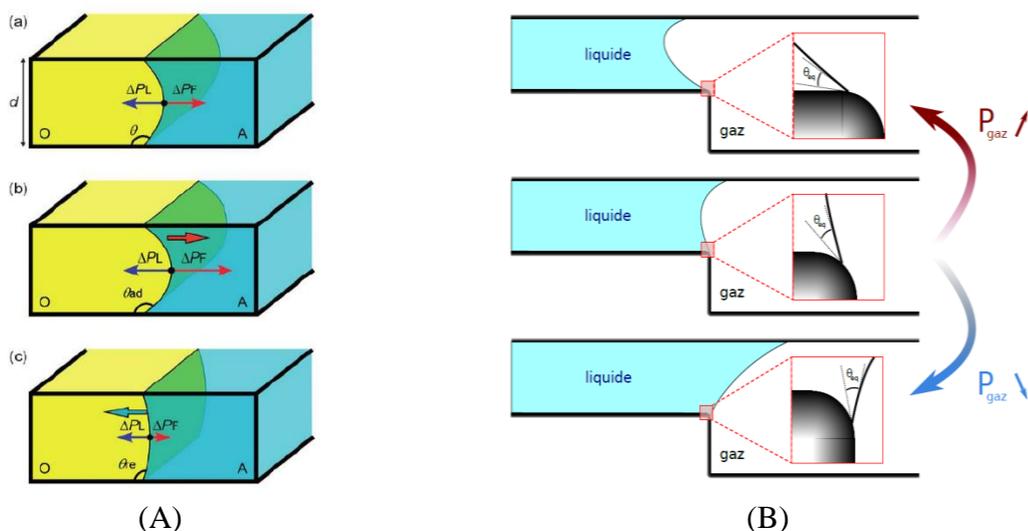


Figure 3-6 – (a) Evolution naturelle de l'interface lors d'une variation de Pression. (b) Schéma illustrant le piégeage d'une ligne triple sur une arête vive, à travers l'exemple d'un écoulement gaz-liquide. A partir de la situation d'équilibre (au centre) une modification de la pression dans le gaz ne peut pas créer de déplacement notable de la ligne triple du bas.<sup>21</sup>

### 3.1.3. Fabrication

Le réacteur Biflow verre est ici, et contrairement aux thèses précédentes, fabriqué par un tiers, l'entreprise *Little Things Factory*, en suivant les techniques exposées en 3.1.1.. L'étape de fabrication dans cette thèse est donc restreinte au dépôt des électrodes et à l'assemblage des connectiques fluidiques et des couches de protection diélectriques externes.

Cette externalisation de la fabrication du réacteur est à la fois un gain de temps et d'efficacité – le protocole de fabrication artisanal était à la fois extrêmement délicat et particulièrement long – mais permet également d'espérer une meilleure reproductibilité entre différents réacteurs, question abordée au chapitre 4, section 4.2.4.

Dans la présente section, nous détaillerons l'assemblage, étapes par étapes, du réacteur Biflow. Ces étapes de fabrication ont été réalisées en grande partie sur la plateforme technique de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes.

#### **Etape 1 : Dépôt d'un masque**

A partir du réacteur propre et neuf, la première étape est celle du dépôt d'électrode. Cette électrode, rectangulaire, recouvre exclusivement les canaux du serpentin (voir Figure 4-7). Pour délimiter la surface recouverte par l'électrode, il est nécessaire de déposer un masque protégeant les surfaces devant rester vierges de dépôt. Ce masque doit pouvoir être facilement retiré après le dépôt.

Deux techniques de masquage ont été proposées pour contrôler la géométrie de l'électrode déposée. Le premier masquage passe par un recouvrement par des bouts de scotchs (scotch de bureautique classique) des zones devant rester vierges de dépôt, *i.e.* les côtés du réacteur, permet la création rapide et simple d'un masque (voir Figure 3-7). L'alignement des bandes de scotch était fait à l'œil nu.

Alternativement, ce masque a pu être conçu en photolithographie à l'aide de résine photosensible positive S1818 (*Microposit S1800, gamme S1818, produite par Rohm and Haas, Dow Chemicals*), technique théoriquement plus précise. Cependant, cette méthode n'apportait pas de résultat plus satisfaisant que la technique du scotch, tout en étant plus chronophage et coûteuse en ressources. La première technique a donc été privilégiée.

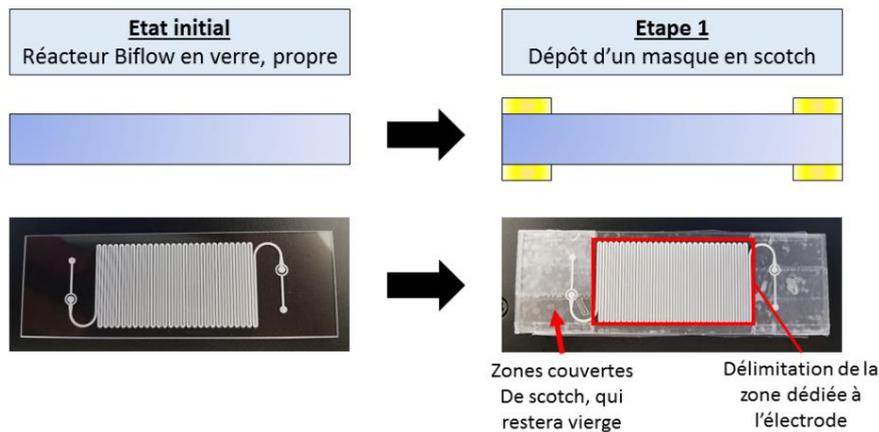


Figure 3-7 - Du réacteur vierge au réacteur recouvert partiellement par un masque en scotch.

### Etapes 2-3 : Dépôt de l'électrode

Une fois le masque prêt, il est possible de déposer les électrodes. La technique de déposition de l'électrode dépend de la nature de cette dernière.<sup>48</sup> Deux matériaux conducteurs ont servi pour synthétiser les électrodes :

- L'oxyde d'Indium-Etain dopé à l'or (qu'on appellera simplement dépôt ITO par la suite, contraction d'Indium-Tin Oxyde en anglais)
- L'or, déposé sur le verre à l'aide d'une couche d'adhésion de chrome

Si l'or a une meilleure conductivité et est cinq fois moins cher que l'ITO<sup>48</sup>, ce dernier a l'avantage d'être transparent et donc de permettre une observation de l'écoulement et du plasma au sein des canaux.<sup>59</sup>

L'électrode d'ITO dopée à l'or est déposée par pulvérisation cathodique, plus fréquemment appelée par son nom anglais le « sputtering » (*bâti de dépôt hybride HSPT520, Plasmionic Inc.*, Figure 3-8). Dans ce procédé, des particules sont arrachées à la surface de cathodes à l'aide d'un plasma à basse pression.

Le dépôt est ensuite réalisé sous vide, dans une atmosphère purifiée de toutes traces d'air, à une pression de 6 mTorr ( $8 \cdot 10^{-6}$  bars), à une puissance variant selon la cible : 60 W (ITO) ou 15 W (Or). Le processus de dépôt est réalisé en trois phases. Pendant 8 minutes, de l'ITO est déposé seul, puis pendant 4 minutes, un mélange d'or et d'ITO est ajouté, avant de terminer par le dépôt pendant 8 minutes d'une nouvelle couche d'ITO pure. L'insertion d'or permet de doper la conductivité globale du matériau final. L'épaisseur final du dépôt est d'environ 70 nm, sa résistance de surface d'environ  $80 \Omega/\text{carré}$ .<sup>48,59</sup>

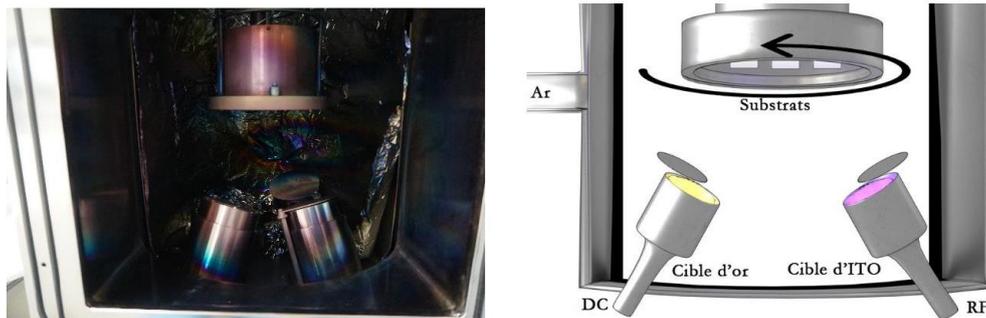


Figure 3-8 - Bâti de dépôt hydride HSPT520 et son fonctionnement en sputtering

Pour déposer les électrodes d'or pur, un pré-nettoyage des électrodes par un plasma argon-oxygène est nécessaire (Système plasma basse pression *Pico*, *Diener electronic*). Le dépôt s'effectue, ensuite, par évaporation sous vide du métal (*Edwards Auto-500*, Figure 3-9). Une pré-couche de Chrome de 15 nm d'épaisseur est déposée tout d'abord, afin de permettre un bon ancrage du dépôt d'or sur le verre. L'or est ensuite simplement déposé, jusqu'à obtenir une couche d'environ 100 nm. Le dépôt présente une épaisseur finale d'environ 115 nm.

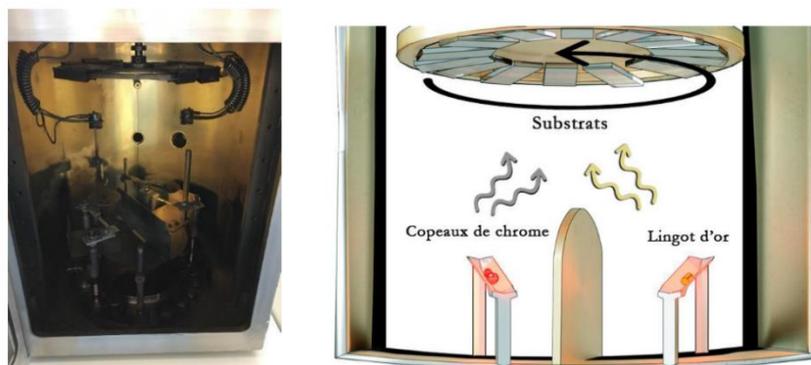


Figure 3-9 - Bâti d'évaporation Auto500 et son fonctionnement de dépôt par évaporation.

Les métaux et oxydes employés pour la fabrication des électrodes sont les suivants :

- Alliage ITO provenant d'une cible composée de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ , 90/10 %m, pureté 99.99%, diamètre 2" et épaisseur 0,125", produite par Kurt J. Lesker Company Ltd. (SPUT)
- Or provenant d'une cible d'or pur à 99.99%, diamètre 2" et épaisseur 0,125", produite par Neyco S.A. (SPUT)
- Lingots d'or pur à 99.99% de 40g, produits par Neyco S.A. (EVAP)
- Chrome en fragments, pureté 99,95%, produit par Neyco S.A. (EVAP)

On réalise ainsi les deux dépôts successifs d'électrodes, celles-ci n'étant pas forcément de même nature. Deux couples d'électrodes ont été utilisés durant ces études : Or/ITO et ITO/ITO. Comme démontré plus tard (voir 4.2.4), ce choix n'a visiblement pas d'influence sur la réactivité du système.

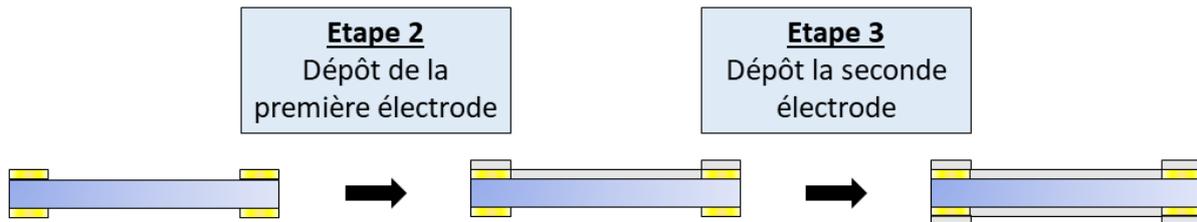


Figure 3-10 - Du réacteur vierge masqué au réacteur muni d'électrode, protégé par le masque.

#### Etapes 4-5 : Retrait du masque et recuit

Une fois le dépôt effectué, on retire le masque :

- Délicatement avec un scalpel ou une lame de rasoir, pour le scotch.
- Dans un bain d'acétone aux ultrasons, pour la S1818.

Une fois les deux électrodes déposées, une étape de recuit, effectuée dans un four à 400°C et pendant 2 h, permet d'augmenter considérablement la conductivité des électrodes d'ITO.<sup>59</sup>

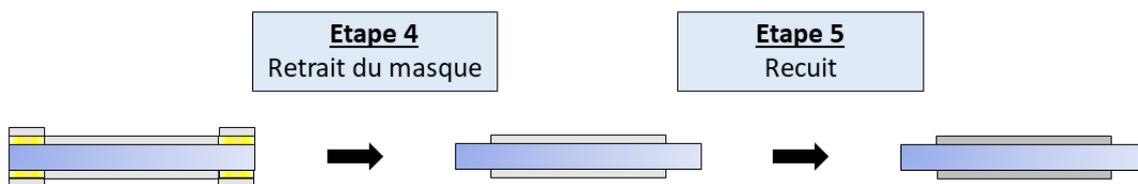


Figure 3-11 - Retrait du masque et étape de recuit au four.

#### Etape 6 : Assemblage des bandes d'aluminium et des nanoports

Les électrodes étant déposées, il faut ensuite assurer la connexion entre celles-ci et le système électrique. Pour cela, des bandes d'aluminium sont scotchées à la surface des deux dépôts d'ITO/Or, loin des bords côté Haute-tension, pour éviter tout court-circuit.

Les deux électrodes d'aluminium doivent toujours s'orienter dans des sens opposés. De la pâte d'argent (« *Silver paint* », *Ted Pella Inc.*) est employée pour assurer le bon contact électrique entre la bande d'aluminium et l'électrode.

Les connections avec le système fluidique sont assurées par des Nanoports en PEEK (*IDEX Heatl & Science LLC*) dont l'adhésion au verre et l'herméticité sont assurées à l'aide d'un joint noir en téflon (Figure 3-12).



Figure 3-12 - Photos d'un plot en PEEK et de son joint en téflon, vus de côté (à gauche) et du dessous (à droite). En vue du dessous, on peut voir la rainure creusée dans le plot permettant la fixation du joint noir dans le plot.

Les plots, associés à leur joint, sont collés à chaque entrée à l'aide d'une colle époxyde transparente (*RS PRO, Quick Set Epoxy Adhesive Kit*), remplacée en 2020 par une autre résine, blanche (*Loctite, EA9492 Epoxyadhesive*), plus complexe à retirer mais présentant une résistance accrue aux solvants organiques et une meilleure durabilité.

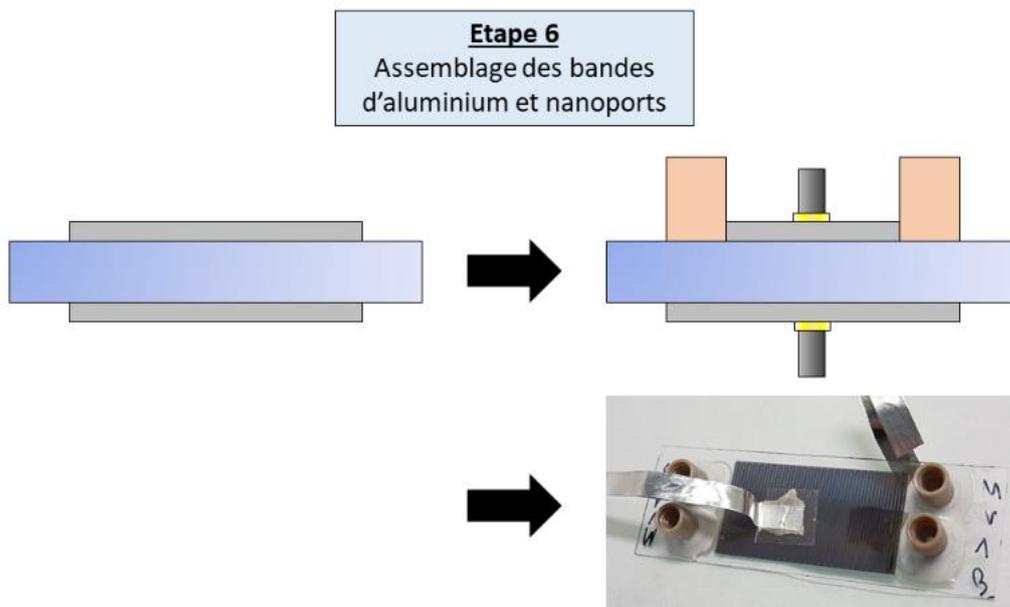


Figure 3-13 - Assemblage des pièces détachées.

## Etape 7-8 : Protection des électrodes par une couche de NOA, renforcement sur les bords

La dernière étape de fabrication consiste en la protection des électrodes contre les phénomènes de surtension locale (décharge corona avec l'air) à l'aide d'une couche de NOA. Cette protection est extrêmement utile pour conserver l'intégrité des électrodes mais aussi du réacteur.

La NOA (81 ou 61, utilisées indifféremment) est coulée directement à la surface du réacteur, puis insolée sur une lampe UV (*Hamatsu, L9588, Lightningcure LC8*, puissance surfacique d'insolation maximale de  $4,5 \text{ W/cm}^2$ ) en deux temps. D'abord à 25% d'intensité lumineuse maximale ( $1,125 \text{ W/cm}^2$ ) pendant 1 minute, puis à 100% d'intensité pendant 1 minute. Cette insolation en deux temps est supposée limiter les contraintes physiques que pourrait engendrer une solidification trop rapide de la résine, et donc éviter une déformation ou une cassure du réacteur en verre.

Cette dernière étape étant effectuée, le réacteur est prêt à l'usage.

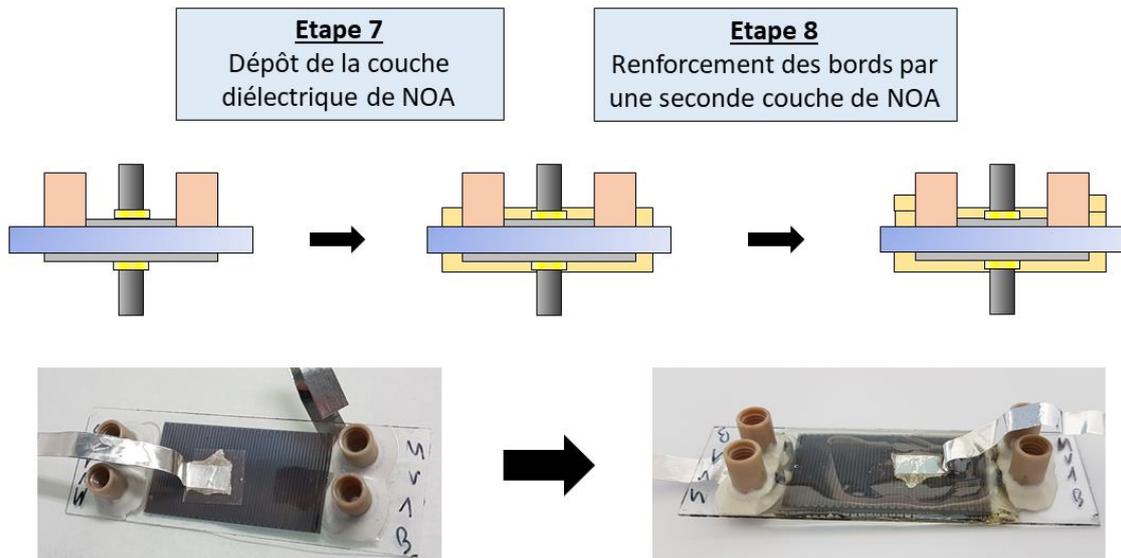


Figure 3-14 - Dépôt d'une couche protectrice de NOA sur les électrodes.

## Conclusion

---

*Le réacteur Biflow a été choisi comme microréacteur gaz-liquide à activation plasma en raison de la qualité particulière de l'écoulement qu'il pourrait proposer, offrant une séparation claire des phases liquides et plasma/gaz. Son matériau constitutif, le verre, est compatible avec l'utilisation de nombreux solvants et molécules d'intérêts.*

*L'externalisation de la fabrication du réacteur en verre a permis un gain de temps considérable – seules quelques étapes de fabrication sont aujourd'hui nécessaires. La qualité du réacteur en a également été renforcée, étant plus résistant et compatible avec des conditions expérimentales plus diverse.*

*Ce réacteur présente cependant encore quelques limites techniques, que nous détaillerons dans la section suivante, en nous intéressant à son intégration dans le montage expérimental global.*

### 3.2. Montage expérimental, performances et limites

Le réacteur est connecté à un montage complexe, présenté en Figure 3-15. Il peut être divisé en trois parties : le contrôle des fluides, le contrôle de la température et le montage électrique. Ce montage permet de contrôler tout ou partie des paramètres expérimentaux pouvant avoir une influence notable sur la réactivité du plasma (couples U/f et T/P, écoulement et temps de séjour, cf. Chapitre 1).

Cette section est dédiée à la présentation de ce montage et à la description de ses avantages et limites. Quelques perspectives d'améliorations seront également proposées.

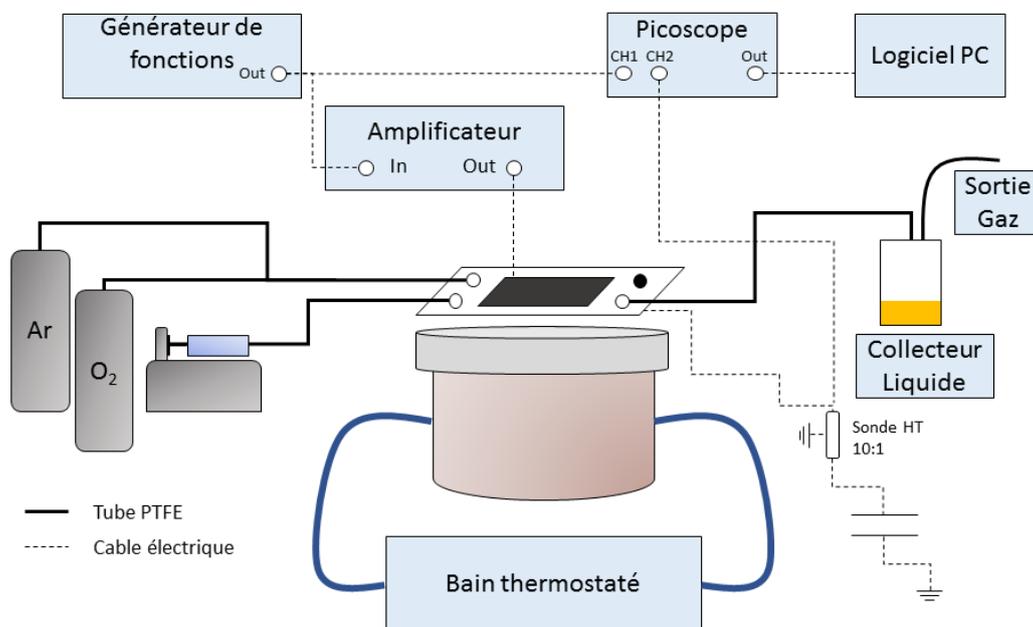


Figure 3-15 - Montage expérimental.

#### 3.2.1. Contrôle de l'écoulement

La phase gaz est composée alternativement d'Hélium (*Airliquide, He Alphagaz 2, pureté >99,9999 %*), d'Argon (*Airliquide, Ar Alphagaz 2, pureté >99,9999 %*), de Dioxygène (*Airliquide, pureté >99,5 %*) et de Dihydrogène (synthétisé dans un générateur d'hydrogène, DBS – PG-H2 250). Les composés chimiques présents en phase liquide seront détaillés en section suivante.

Le flux gazeux  $Q_g$  est contrôlé par l'intermédiaire d'un contrôleur de flux massique (*Bronkhorst, FG-201CV Ar-20mL/min et FG-200CV Ar-5 $\mu$ L/min*) tandis que le débit liquide  $Q_l$  est contrôlé par un pousse-seringue (*kdScientific, Legato 180*). Les valeurs de débits fournis par ces différents dispositifs ont été validées par pesée (pousse-seringue) ou à l'aide d'un flacon gradué rempli d'eau (gaz).

L'écoulement est observé via un microscope (*Leica ZI6 APO*), sur lequel est monté une caméra CCD (*PixeLINK PL-B781U*), le microréacteur étant rétroéclairé par une lampe LED diffuse.

### 3.2.2. Contrôle de la température du réacteur

Lors de son fonctionnement, un réacteur plasma va générer de la chaleur, du fait des collisions entre particules. Par conséquent, la température du réacteur est fonction non seulement la puissance de décharge, mais également de la température de l'air ambiant qui est à l'origine d'un refroidissement par convection naturelle.

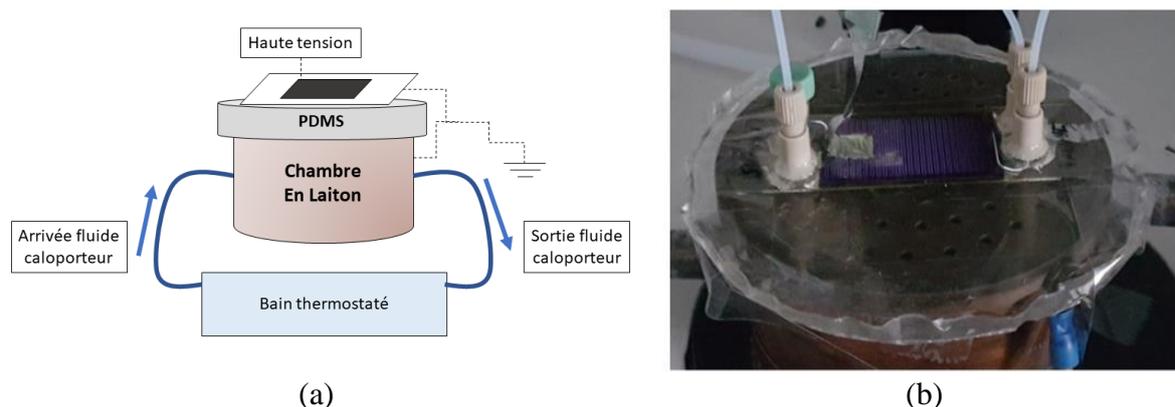
Cette situation, si elle n'est pas contrôlée, peut devenir problématique. En effet, elle implique qu'entre deux expériences identiques, la température du réacteur peut différer, simplement du fait de la variation de la température ambiante, ou du fait d'un changement de tension. La température a un impact lourd sur les réactivités (variation de pression de vapeurs des molécules, cinétique). Par ailleurs, nous avons également pu estimer, au cours de nos expériences, que des hausses incontrôlées de températures favorisaient l'apparition d'arcs. Il est donc nécessaire de contrôler ce paramètre en utilisant un échangeur de chaleur.

Le cahier des charges de l'échangeur de chaleur était le suivant :

- Permettre de refroidir ou de chauffer à façon le réacteur
- Ne pas compromettre l'intégrité physique du réacteur et donc pouvoir être aisément retirable en cas de problème, pour permettre la réparation d'électrodes par exemple
- Ne pas générer de risques électriques (arcs)

Un modèle de refroidisseur construit en PDMS autour du réacteur a pu être développé durant cette thèse, en s'inspirant des travaux de Shiroma et al.<sup>64</sup> (voir Annexe 9). Ce refroidisseur, s'il a présenté des résultats encourageants, a finalement été remplacé par une solution plus pratique et efficace.

Cette solution est un échangeur de chaleur en laiton (Figure 3-16). Un bain thermostaté muni d'une pompe (*ThermoElectron, Haake K10 et C10*) envoie un fluide caloporteur (mélange eau-éthanol en proportions aléatoires) dans la chambre en laiton. Une couche de PDMS de moins de 5 mm est fixée à la surface de la chambre en laiton, afin de séparer celle-ci du réacteur qu'elle refroidit. Cette couche de PDMS a en effet pour rôle d'éviter les courts-circuits entre l'électrode haute-tension et l'échangeur.



Le débit en fluide caloporteur (mélange eau-éthanol approximatif) étant fixe et égal à 12,5 mL/min, la régulation en température passe par le contrôle la température du bain thermostaté. Afin de choisir la température de bain  $T_{\text{bain}}$  permettant d'obtenir la température de réacteur  $T_r$  souhaitée, on contrôle en périodiquement  $T_r$  à l'aide d'une caméra infrarouge (*Fluke, Ti480 PRO*) nous permettant d'avoir une cartographie de la température de surface du réacteur. (Figure 3-17-a) Il a été vérifié que la mesure de température par la caméra thermique pouvait être considérée comme identique entre la NOA et le verre dans les gammes de températures étudiées ici. (Annexe 10).

Dans cette thèse,  $T_{\text{bain}}$  a été variée entre 5 et 50 °C, pour atteindre des  $T_r$  comprises entre 25 et 50 °C. Il est à noter que la condensation d'eau peut être observée sur la surface du réacteur pour des  $T_{\text{bain}} < 5^\circ\text{C}$ . Cette condensation pouvant être à l'origine de surtensions indésirables, la température du bain a été ainsi fixée, au plus bas, à 5 °C.

A l'aide de cet échangeur, il est possible d'obtenir un bon contrôle de la température, moyennant une surveillance continue de la température au fil de la réaction (Figure 3-17-b).

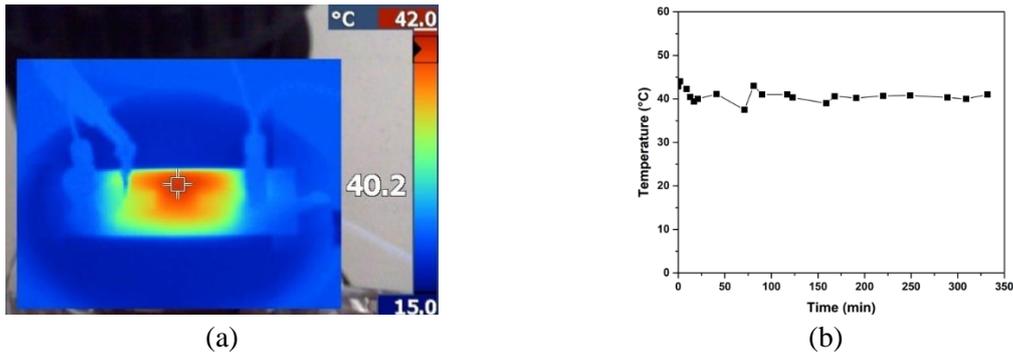


Figure 3-17 – (a) Photo prise à la caméra thermique pour un réacteur en fonctionnement. La température chute progressivement depuis l’intérieur ( $T_{max} \approx 40^{\circ}\text{C}$ ) jusqu’au bord du réacteur. (b) Exemple de suivi continu de la température au fil d’une expérience.

### 3.2.3. Contrôle de la pression

La pression interne du réacteur est, dans la plupart des expériences, un paramètre subi, non contrôlé. Premièrement, les pertes de charges, non négligeables dans les microcanaux, vont entraîner, pour toutes les expériences, une différence de pression entre l’entrée et la sortie du réacteur. Ainsi, la pression ne sera pas la même en tout point du réacteur. De plus la pression en entrée va dépendre des débits gaz-liquide. Wengler a ainsi prouvé que la pression d’entrée du réacteur pouvait varier entre 1250 et 1900 mbar en fonction des débits d’entrée.<sup>21</sup>

Dans certaines séries d’expériences, une augmentation de la pression interne du réacteur a été provoquée par l’ajout d’un Régulateur de Pression de Sortie (en anglais Back Pressure Regulator, raccourci et appelé dans la suite du texte « BPR »). Le modèle de BPR utilisé est le *Asia Pressure Controller*, produit par *Syrris Ltd* (Figure 3-18).

La pression est un paramètre déterminant pour la chimie du plasma, notamment lorsque la pression est supérieure ou égale à la pression atmosphérique (cf. chapitre 1). Son influence est donc particulièrement intéressante à étudier.



Figure 3-18 - Le BPR utilisé et son positionnement par rapport au collecteur.

### 3.2.4. Montage électrique, génération du plasma et mesure de puissance

La haute tension électrique nécessaire à la génération du plasma est générée en amplifiant (*Trek, modèle 20/20C*) le signal sinusoïdal AC d'un générateur de fonctions (*RS PRO arbitrary function generator AFG-21025*). L'étude s'est focalisée sur l'étude de signaux sinusoïdaux, de fréquence 1 kHz et de tensions variant entre 10 et 20 kV<sub>pp</sub>.

La mesure de puissance a été effectuée à l'aide d'un montage électrique spécifique (Figure 3-19) permettant l'application de la méthode Q/V plot, dite de Lissajous (voir la littérature pour les détails de calculs<sup>21,65-68</sup>).

Une capacité de 4500 nF est placée en série après le réacteur. La tension  $V_r$ , aux bornes du réacteur, ainsi que la tension  $V_c$ , aux bornes de la capacité, ont été mesurées à l'aide d'un oscilloscope (PicoTechnologies Picoscope 5000 Series), directement à la sortie du GBF d'une part, et via une sonde 10 :1 (Teledyne LeCroy PP024 500 MHz 10:1) à la capacité post-réacteur, afin de tracer un graphe XY (Figure 3-20-a).

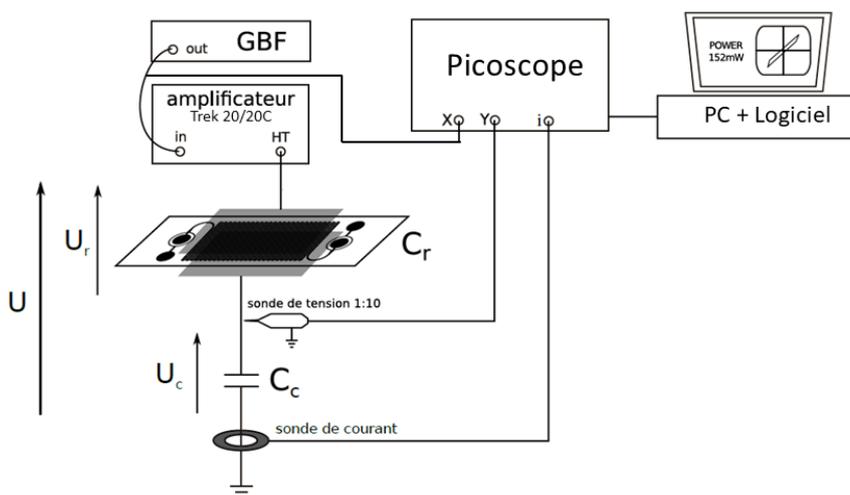


Figure 3-19 - Montage électrique.<sup>21</sup>

L'évolution de la puissance, comme celle de la température, est suivie tout au long des réactions, afin d'assurer la stabilité du système et la répétabilité des expériences. La puissance est globalement stable le long de l'expérience (Figure 3-20-b) une fois le régime stationnaire établi (plus de détails au chapitre 4, section 4.2.3).

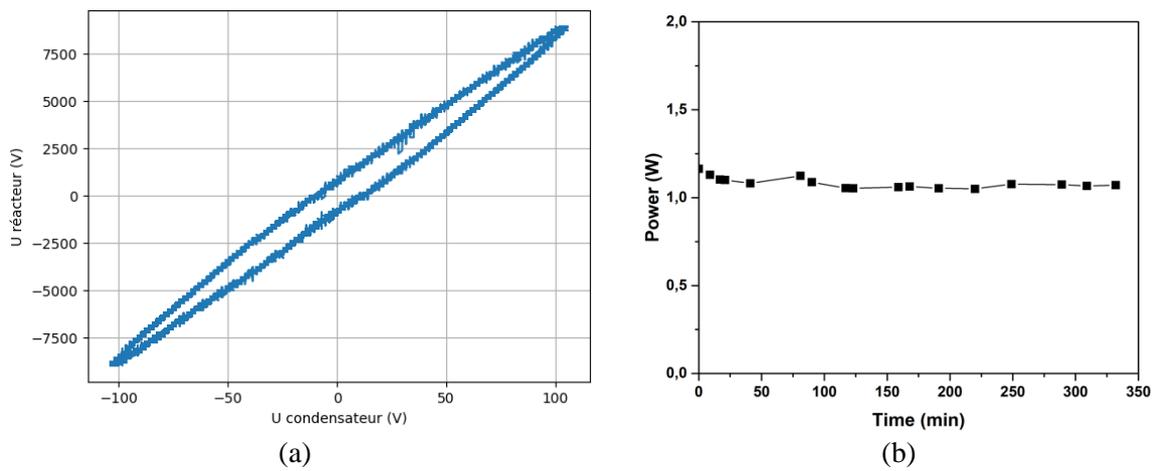


Figure 3-20 – (a) Figure de Lissajous typique obtenue lors des expériences en réacteur Biflow 2.7. (b) Exemple de suivi de la valeur de puissance le long d'une expérience.

L'homogénéité ainsi que la localisation du plasma dans le réacteur ont été vérifiés via une caméra à capteur CCD intensifiée (ICCD, PiMAX4, Princeton Instruments) montée sur le microscope Leica introduit précédemment (Figure 3-21).

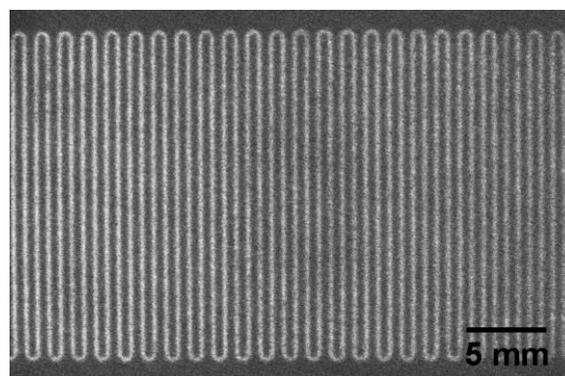


Figure 3-21 - Vue à la caméra ICCD d'une décharge plasma homogène.

### 3.2.5. Limitations techniques du montage, conseils d'utilisation et pistes d'amélioration

Comme nous le verrons à plusieurs reprises dans les sections ultérieures, les réacteurs Biflow et le montage ici présentés présentent des limitations techniques diverses. Ces limites sont les suivantes :

- La **limitation basse en température**, liée à la condensation,
- La **limitation haute en température**, liée au décollement de la NOA (diélectrique),
- Les limites imposées par les surtensions, que ce soit **la limite haute en tension** ou le **vieillessement des électrodes** au fil des utilisations,
- La **limitation en pression**, une trop forte pression entraînant le décollement des plots,
- Le **vieillessement du réacteur en interne** lié aux recyclages

Cette section détaille certaines de ces limites en ouvrant des voies d'amélioration du montage en vue de leur dépassement.

#### 3.2.5.1. *Décollement des plots : limite en pression et température*

Durant les expériences, des fuites ont pu être observées au niveau de la résine époxy liant les plots Nanopore au réacteur. Ces fuites peuvent être provoquées par deux phénomènes : l'usure de la résine epoxy liant les plots au verre ou les surpressions internes du réacteur.

L'usure de la résine était particulièrement notable avec la résine époxy RS PRO. Celui-ci résultait de l'usage de solvants nécessaires au nettoyage, comme le dichlorométhane, capable de solubiliser certains polymères ou oligomères organiques. Avec cette première résine, les plots devaient être démontés puis recollés à la surface du réacteur après 3 nettoyages au dichlorométhane en moyenne.

L'utilisation de la résine Loctite, a permis de résoudre ce problème, autorisant l'usage d'une plus grande gamme de solvants et évitant le décollement des plots. Cependant, l'intégration entre les réactifs et la résine reste, dans certaines situations, non négligeables (Figure 3-22), et parfois également à l'origine de fuites.



Figure 3-22 - Photographie, vue du dessous, du plot de sortie d'un réacteur après une réaction qui a entraîné la dégradation (teinte jaunie) de la colle Loctite.

Une pression trop élevée dans le microréacteur peut favoriser également l'apparition de fuites en exerçant des contraintes mécaniques sur la résine collée au verre et au plot, avant de provoquer son décollement. Deux facteurs peuvent générer des surpressions :

- Une surpression volontaire, lors de l'étude de réactions sous pression élevée (2 bars en sortie) en présence d'un régulateur de pression de sortie (BPR, pour *Back Pressure Regulator*, voir section 3.2.3).
- La présence de bouchons dans le réacteur. Le bouchage définitif ou temporaire d'une des deux sorties a été par exemple souvent rencontré. Ces bouchons peuvent apparaître après la phase de nettoyage, probablement par dégradation et entraînement de fragments de résine. Ces bouchons se remarquent généralement par des perturbations d'écoulement dans le réacteur ou dans le tube PTFE de sortie.

De nouveau, l'utilisation de la résine Loctite a permis d'améliorer considérablement la résistance aux fuites. Ce facteur reste cependant limitant, et des pressions supérieures à deux bars en sortie n'ont pas été envisagées dans cette thèse, par sécurité.

### 3.2.5.2. Défaillance de l'isolant : limite en tension et en température

#### 3.2.5.2.1. Mise en évidence du phénomène et de ses causes

Tension et fréquence, ainsi que la puissance électrique dissipée par le plasma qui en résulte, sont des leviers clés pour conditionner la chimie du plasma dans le microréacteur, comme expliqué dans le chapitre 1. Nous avons donc été amenés à faire varier, et notamment à étudier des couples U/f élevés.

En augmentant la tension, il arrive que la couche de NOA isolante, recouvrant l'électrode haute-tension, ne soit plus suffisante pour éviter les décharges couronnes parasites avec l'air. Ces décharges sont localisées principalement sur les bords de l'électrode haute tension, et plus particulièrement aux sommets de l'électrode rectangulaire (Figure 3-23), du fait d'effet de bords qui favorisent leur apparition.

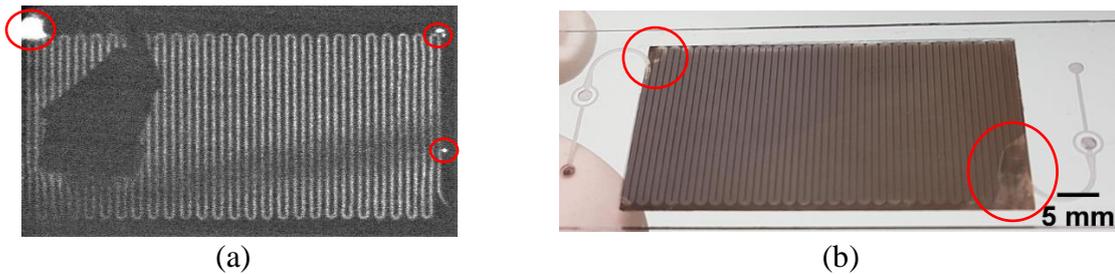


Figure 3-23 - (a) Vue à la caméra ICCD d'un réacteur sous tension présentant des surtensions locales, entourées en rouge. (b) Exemples de dommages aux électrodes causés par des surtensions locales.

Deux circonstances particulières favorisent l'apparition de ces décharges néfastes.

La première est donc l'utilisation de tensions élevées, à partir de 17,5 kV<sub>pp</sub> et au-delà, pour une fréquence de 1 kHz. Ces valeurs de couple tension/fréquence sont suffisantes pour dépasser parfois la protection de NOA et générer une décharge couronne. Par conséquent, les expériences présentées dans nos études auront une tension inférieure ou égale à 20 kV<sub>pp</sub>, à une fréquence de 1 kHz. **Cette contrainte technique limite donc en tension nos études paramétriques** basées sur l'étude de la puissance et sur l'influence de U et f.

Ces décharges peuvent également avoir lieu suite à des réarrangements des chaînes constitutives de la NOA. La température de transition vitreuse de la NOA étant basse, vers 60 °C, les réarrangements pouvant avoir lieu en cas de surchauffe locale, ou pour des températures consigne supérieure à 50 °C. Lors de ces réarrangements de chaînes, des bulles de gaz peuvent s'immiscer entre la couche protectrice de NOA et l'électrode haute tension, permettant la génération d'une décharge couronne à la surface de l'électrode. Cela imposera une régulation en température stricte, et **une contrainte en température maximale** ( $T_{\max} < 50\text{ °C}$ ).

Ces décharges entraînent une dégradation locale plus ou moins rapide de l'électrode et du réacteur (Figure 3-23-**b**), et, potentiellement, une zone de surchauffe très localisée au sein du réacteur pouvant mener à la formation d'un arc destructeur. Elles sont donc à proscrire.

Le plus souvent, seule l'électrode finie par être endommagée, comme c'est le cas sur la Figure 3-23. L'observation au microscope électronique permet de constater une modification physico-chimique de la nature chimique du matériau (Figure 3-24). Dans certains cas, on peut observer également des motifs d'arborescence électrique, qui se répètent de nombreuses fois à la surface de l'électrode (Figure 3-25).

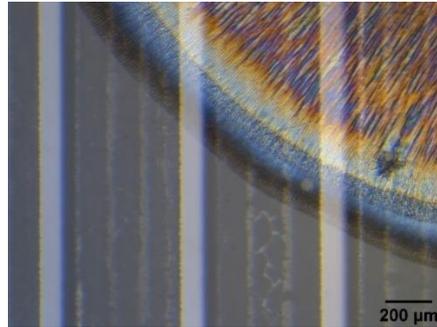


Figure 3-24 - Photo au microscope optique (x 5) témoignant de l'altération des électrodes ITO sous l'effet d'une surtension.

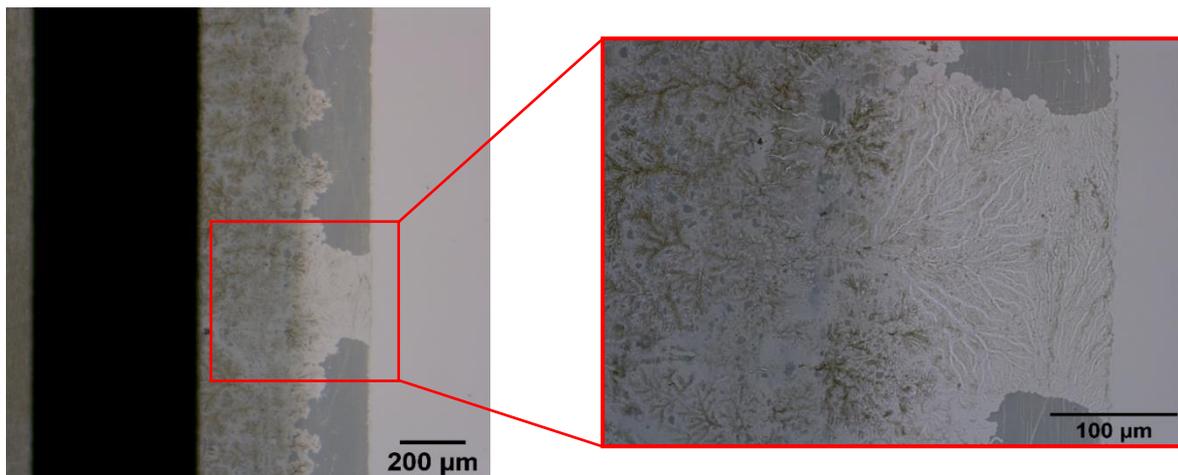


Figure 3-25 - Photo au microscope optique (x 5 à gauche, x 20 à droite) d'arborescence électrique sur le dépôt d'ITO.

Lorsque le problème de surtension s'aggrave ou n'est pas prévenu assez tôt, des dégradations plus ou moins profondes et définitives du réacteur en verre peuvent apparaître. C'est par exemple le cas avec les phénomènes d'arborescences électrique dans le verre (Figure 3-26). Ces arborescences sont des microcanaux creux, de diamètre micrométrique, se propageant au sein du verre. Prenant naissance généralement au bord des électrodes, ces dégradations sont intrinsèques au réacteur, et par conséquent permanentes.<sup>69</sup>

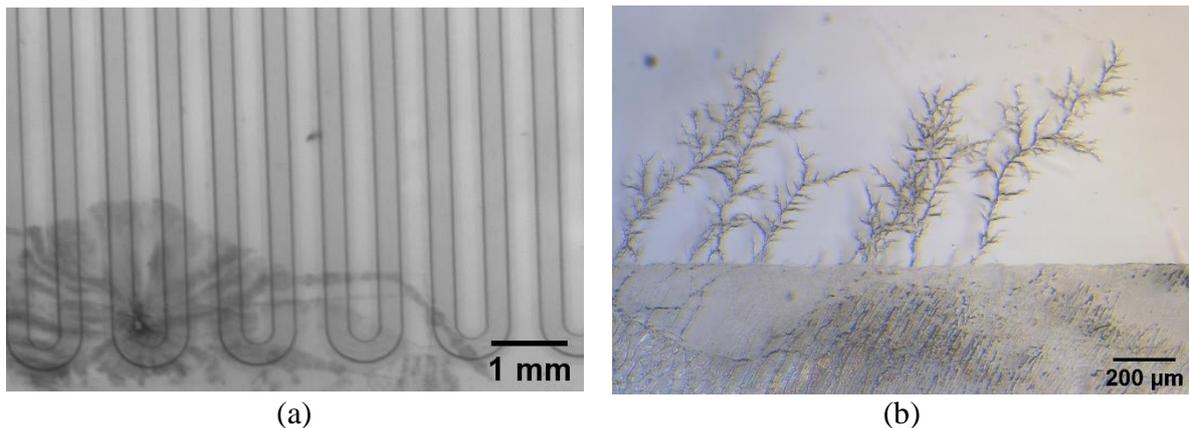


Figure 3-26 – (a) Photo prise au macroscopie d'un réacteur présentant les stigmates de surtension, incrustés dans le verre, malgré la réparation. (b) Photo au microscope optique (x 10) témoignant du phénomène d'arborescence électrique dans le verre.

La dégradation progressive de l'électrode entraîne parfois une disparition naturelle de la surtension, et donc un arrêt de la propagation des dommages sur l'électrode. Cependant, il est très fréquent que les surtensions, après plusieurs heures de fonctionnement, finissent par mettre en danger le réacteur, en s'accroissant et en gagnant en intensité. La présence de surtension intensifiée a été parfois associée, empiriquement, avec l'apparition d'arc (**Figure 3-27**).

Ces phénomènes justifient le dépôt de la couche protectrice et isolante de NOA. On notera que d'autres méthodes de protection (PDMS) ont été expérimentées, mais que la facilité et la régularité de préparation de la couche de NOA ainsi que son efficacité nous ont fait choisir cette méthode. En la perfectionnant, il a été possible d'allonger la durée de vie des réacteurs de 6 utilisations en moyenne pour les premiers tests à plus de 20 utilisations sur les derniers réacteurs fabriqués, avec entre 4 et 10h de fonctionnement continu à chaque utilisation et aucun problème d'électrode détecté (d'autres problèmes sont alors apparus, comme la formation d'irrégularités solides/bouchons, à l'intérieur des canaux, gênants l'écoulement).



Figure 3-27 - Exemple d'un réacteur qui, utilisé à des couples tensions/fréquences inadaptés, a été détruit par des arcs.

Considérant le coût non négligeable d'un réacteur (200€), il n'était pas envisageable de jeter les réacteurs après un défaut d'électrode. Un processus de recyclage des réacteurs, proposé en Annexe 8, a donc été mis en place. Il permet de supprimer l'électrode endommagée pour la remplacer par une électrode neuve.

#### 3.2.5.2.2. Solutions pour le dépassement des limites en tension

Plusieurs solutions peuvent être proposées pour dépasser la limite observée en tension.

Tout d'abord, il peut être suggéré de renforcer les propriétés isolantes de la NOA, en la dopant à l'aide de nano-micro particules.

Il est aussi possible de renforcer localement le dispositif isolant (sur les bords) en remplaçant la NOA par une *autre résine plus isolante*, à des endroits stratégiques. Cette seconde solution a l'avantage de conserver les propriétés optiques intéressantes de la NOA sur la majeure partie du réacteur. Des essais infructueux de ces deux premières solutions ont été entrepris et sont présentés en Annexe 11.

L'utilisation d'une *gangue de PDMS intégrale* a été proposée par Wengler dans ces travaux<sup>21</sup>. Cependant, les essais effectués durant le présent projet de thèse ont mis en évidence de nombreux problèmes liés à cette technique : bulles présentes sous le réacteur qui favorisent l'apparition de décharges couronnes, difficultés à ressortir le réacteur de la gangue de PDMS pour recyclage, problèmes de réticulations incomplète du PDMS... Cette option a donc été rapidement abandonnée.

L'utilisation d'un *bain d'huile englobant totalement le microréacteur* et l'isolant totalement de l'air a été également suggérée, au regard des tentatives similaires de M. Mikhail dans son projet de thèse. Cette technique présente un double avantage : celui de protéger le microréacteur des décharges parfaitement, tout en utilisant également le bain d'huile pour permettre un contrôle de température parfait. Cependant, cette technique présenterait plusieurs défauts intrinsèques : salissure du réacteur suite à son plongeon dans l'huile, évacuation des bulles d'air entourant le réacteur après son plongeon complexe, observation du réacteur en fonctionnement plus complexe aux caméras. Cependant, cette technique pourrait être l'une des plus prometteuse pour simultanément résoudre le problème des surtensions et proposer une régulation en température optimisée (section suivante).

Enfin, on pourrait également suggérer le remplacement du Borofloat par un matériau de constante diélectrique plus faible ( $\epsilon_{borofloat} = 4,6$ ), ou la diminution de l'épaisseur des plaques. Ces deux mesures permettraient de réduire encore la valeur de tension électrique nécessaire au déclenchement du plasma, et donc d'éviter de trop hautes valeurs de tension, sources de décharges parasites externes.

### 3.2.5.3. Limitations en température

#### 3.2.5.3.1. Origines de la limitation basse et haute en température

A nouveau, la température a été déterminée comme un levier important du contrôle de la réactivité du plasma, notamment par son impact suspecté sur les phénomènes de transferts et sur la volatilité des composés (via pression de vapeur saturante). Lorsque l'on augmente  $T$ ,  $P_{vap}$  diminue, ce qui appauvrit la phase gaz en molécules issues de la phase liquide, et réciproquement en augmentant  $T$ . Il est donc souhaitable de pouvoir contrôler ce paramètre sur une large gamme de valeur.

Cependant, la variation de la consigne  $T_{bain}$  a pu être accompagnée de différents phénomènes nuisibles au bon fonctionnement de l'expérience.

Comme expliqué précédemment, une limitation basse de  $T$  est liée à la condensation de l'eau issue de l'humidité ambiante de l'air, directement à la surface du refroidisseur et du réacteur. L'eau, s'accumulant alors à la surface du réacteur, fait craindre court-circuit et dégâts matériels conséquents. La condensation impose donc  $T_{bain} > 5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Par ailleurs, le système de régulation de température reste peu efficace. Ce déficit d'efficacité s'exprime particulièrement au regard des températures de consigne imposées au bain thermostaté pour atteindre les températures basses :  $T_{cons} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  avec fenêtres ouvertes en hiver pour obtenir  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  en température maximale du réacteur ! Cette faible efficacité s'explique par plusieurs facteurs : contact imparfait entre le réacteur et la couche de PDMS, conductivité thermique faible du PDMS ( $0,15 \text{ W/m.K}^{70}$  contre  $1,05 \text{ W/m.K}$  pour le verre<sup>71</sup>) protecteur séparant réacteur et échangeur thermique, présence d'une surface du réacteur sur deux au contact de l'air libre et donc à l'air ambiant sous hotte...

Les températures plus élevées présentes quant à elles, le problème du décollement de la couche isolante supérieure de NOA, du fait des faibles  $T_g$  de ce matériau ( $\approx 60^\circ\text{C}$ ). On imposera donc, empiriquement,  $T_{\text{bain}} < 55^\circ\text{C}$

#### 3.2.5.3.2. Solutions et pistes d'améliorations

Des solutions semblables à celles proposées pour la résolution des problèmes de surtension peuvent être données.

La formation d'une gangue intégrale de PDMS constitue ici la solution la plus simple au problème. Face au problème de la condensation en refroidissement à basse température, cette protection a en effet l'avantage d'éviter à la fois l'interstice réacteur-chambre de refroidissement présent dans le montage exploité dans cette thèse, ainsi que d'éloigner de l'électrode haute tension le liquide potentiellement formé à la surface de celui-ci. Dans le cas des hautes températures, le PDMS propose également des gammes de fonctionnement plus élevées que la NOA. Restent les limites liées au PDMS, et notamment la faible efficacité résultante du système de refroidissement, exposées en section précédente.

L'utilisation d'un bain d'huile, proposée à la section précédente, pourrait résoudre l'intégralité de ces problématiques et proposer un contrôle en température idéal. A ce stade, mis à part les inconvénients pratiques de l'encrassement de surface du réacteur par l'huile, cette solution semble la plus prometteuse.

## Conclusion

---

*Le montage utilisé durant cette thèse permet un bon contrôle des phénomènes physiques : écoulement, plasma, température... Les paramètres expérimentaux principaux (puissance, température, temps de séjour, pression) ont pu être mesurés, étudiés et régulés au besoin.*

*Cependant, la gamme d'étude est limitée pour tous les paramètres, du fait de problèmes techniques apparaissant par exemple à des températures, des pressions ou des tensions trop élevées et/ou trop basses. Quelques pistes d'améliorations ont été proposées dans cette section, ainsi qu'en Annexe 11, pour dépasser les limites en tension et en température.*

*Le Tableau 5 rappelle ces limitations en exposant les problèmes rencontrés en cas de leur dépassement, l'origine du problème ainsi que de potentielles solutions à développer à l'avenir pour résoudre le problème.*

*Il est à noter que peu d'études sur la fréquence et la pression ont été réalisées durant cette thèse, et que par conséquent les consignes sont approximatives pour celle-ci. L'unique étude en pression sera présentée en 4.3.4 .*

*De manière générale, les présentes consignes sont plus des recommandations, issus de constats empiriques, que des directives.*

Tableau 5 - Listes des limites techniques à observer pour de bonnes conditions d'utilisation.

Paramètre	Condition à adopter / utiliser / préconiser	Conséquence dépassement	Origine limite	Solution
Température du bain	$T_{\text{bain}} > 3 \text{ }^\circ\text{C}$	Condensation d'eau sur le réacteur et génération d'arc et court-circuits.	Humidité de l'air.	Changer le diélectrique séparant le réacteur (PDMS, actuel) pour améliorer les transferts de chaleur, ou changer de système de refroidissement.
Température du réacteur	$T_r < 50 \text{ }^\circ\text{C}$	Pénétration d'air sous la couche de NOA et apparition de surtensions.	Température de transition vitreuse NOA (60°C) qui altère la qualité du diélectrique protecteur.	Améliorer le diélectrique protecteur du réacteur (NOA, actuel) pour augmenter la $T_g$ .
Tension	$U < 20 \text{ kV}$	Apparition de nombreuses surtensions intenses, d'arcs destructeurs.	Faiblesse du diélectrique protecteur qui autorise des décharges HT-air. Arête nette du bord des électrodes qui facilite la génération de coronas.	Améliorer le diélectrique protecteur du réacteur (NOA, actuel) pour augmenter sa capacité diélectrique. Cela peut se faire en le dopant à l'alumine, par exemple.
Fréquence (haute)	$f < 2 \text{ kHz}$	Echauffement important du réacteur et arc/coronas conséquents.	Trop de décharge par minute.	Améliorer le diélectrique (cf Tension)
Fréquence (basse)	$f > 100 \text{ Hz}$	Présence de décharges couronnes et mise en danger réacteur.	Fréquence trop basse, qui impose des tensions $> 20 \text{ kV}$ pour déclenchement.	Améliorer le diélectrique (cf Tension) ou améliorer le design du réacteur (épaisseur de diélectrique plus faible et/ou matériau de constante diélectrique différente).
Pression	$P_{\text{sortie}} < 2 \text{ bars}$	Décrochement de la résine Loctite qui fixe les plots au réacteur.	Suppression et faiblesse de l'accroche de la résine.	Améliorer l'accroche de la résine, intégrer les plots au réacteur directement.
Débit liquide-gaz	$Q_l > 1,5 \text{ } \mu\text{L}$	Ecoulement irrégulier, temps d'expérience trop long.	Limitation de la précision des débitmètres et pousse-seringue. Dimensions du réacteur.	Augmenter la taille du réacteur ou travailler en série (augmentation de pression amont à attendre).

### 3.3. Caractérisation du Biflow réel : avant, pendant, après une expérience

Le système de contrôle des paramètres procédés ayant été établis, il est possible de s'intéresser plus précisément au fonctionnement du Biflow durant une expérience.

Si la compréhension de notre microréacteur plasma progresse de projets en projets, il est indéniable que de nombreux aspects de son fonctionnement restent actuellement incertains. Cette section propose une étude approfondie de ce réacteur spécifique, depuis l'état interne du réacteur neuf et sec jusqu'à son évolution au fil des expériences.

Cette étude débutera par l'obtention, sur un réacteur sec et neuf, et au vidéomicroscope, d'une vue de coupe de la géométrie interne réelle du réacteur, dans le but de vérifier la géométrie réelle de notre réacteur. Nous remarquerons alors de légères différences entre géométrie théorique et réelle. Toujours sur un réacteur sec, une primo description spatio-temporelle des décharges en l'absence de liquide sera proposée, à l'aide de la caméra iCCD.

L'étude de l'écoulement gaz-liquide dans le Biflow constituera le noyau dur de cette section. Celui-ci a d'abord été observé à la caméra CCD, sans décharge, ce qui a permis de prédéfinir des conditions d'écoulement jugées optimales, en définissant notamment les ratios de débits liquide  $Q_l$  et gaz  $Q_g$  souhaités. Ce ratio  $Q_l / Q_g$  dépend de la nature de la phase liquide, un lien notable pouvant être fait entre ce ratio et la viscosité du liquide. Cet écoulement a pu également être observé en présence de plasma : des perturbations diverses apparaissent alors.

L'observation CCD permettra également de mettre en évidence la présence de liquide au sein du canal de gaz. Pour mieux situer les deux phases dans le réacteur, le vidéomicroscope a pu être à nouveau employé, en lumière transmise puis en fluorescence, pour observer l'interface gaz-liquide réelle en vue de coupe. Cette observation sera faite à différents ratios de débit, pour le cas de l'écoulement hexanal-air en présence de fluorescéine, ce qui confirmera notre choix du ratio  $Q_l / Q_g$  précédemment défini et nous renseignera sur l'impact de ce facteur sur l'écoulement

Cette section se conclura par la description de l'état du réacteur post-expérience et des résidus/dépôts qui y sont observés. Le vidéomicroscope sera finalement mis à contribution pour déterminer si le plasma entraîne un vieillissement du réacteur par érosions de ses parois internes (etching).

### 3.3.1. Vue de coupe du Biflow sec, érosion post-expérimentale

Comme nous l'avons expliqué en section 3.1, la fabrication du réacteur Biflow a été externalisée vers une entreprise disposant des technologies nécessaires à l'obtention d'un réacteur en verre. Afin de vérifier la conformité du réacteur avec les attentes théoriques initiales (rappelées en Figure 3-28), un vidéomicroscope a été utilisé. Cette technologie permet en effet l'observation du design interne exact du réacteur.

Après avoir rappelé brièvement le principe de fonctionnement du vidéomicroscope, nous présenterons les légères variations de géométries observées entre le réacteur théorique commandé et le réacteur réel obtenu.

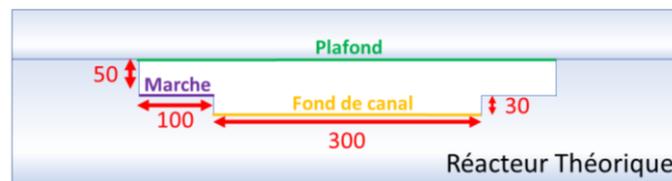


Figure 3-28 – Rappel des dimensions théoriques du réacteur et des 3 zones principales du design.

#### 3.3.1.1. Méthode d'observation de coupe : le vidéomicroscope

Pour vérifier conformité du design théorique commandé auprès de L.T.F. (**Figure 3-29-a**), des coupes verticales du profil interne du microréacteur selon le plan (y,z) ont été obtenues à l'aide d'un vidéomicroscope (**Figure 3-29-b**).

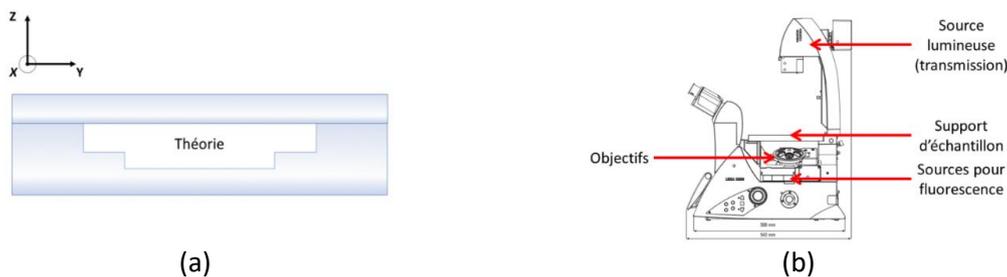


Figure 3-29 – (a) Design théorique du Biflow – vue en tranche selon l'axe des z. (b) Schéma de principe du microscope inversé Leica DMI8 employé lors des analyses de profil et d'écoulement.<sup>72</sup>

Pour obtenir ces vues en coupe selon un plan (y,z), on utilise une méthode de reconstruction à partir nombreuses photos successives de plans (x,y) prises à des valeurs de z connues, séparées par un pas noté  $l$ . Un exemple est donné en fig Figure 3-30 pour une meilleure compréhension du principe de cette méthode.

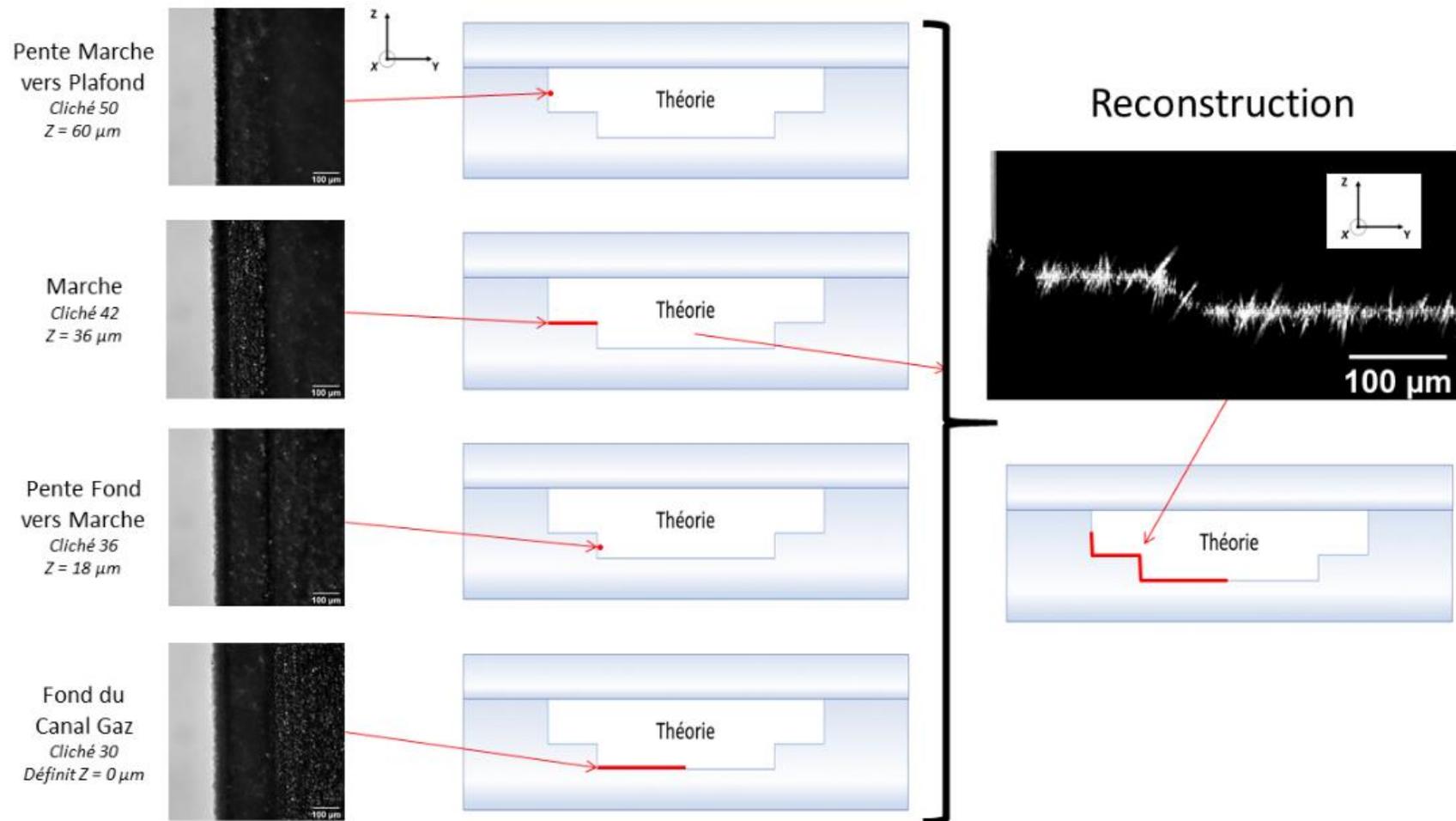


Figure 3-30 - Schéma explicatif du principe de la reconstruction. Une série de clichés est prise à des altitudes  $z$  définies par le pas de déplacement de l'objectif (photographies à gauche, ici le pas est de  $3 \mu\text{m}$  entre chaque photos). La mise au point de l'objectif, à ces différents  $z$ , se fait sur les parties successives du réacteur (soulignées en rouge), et permet une première estimation de leur altitude en définissant l'altitude du fond de canal comme  $Z = 0 \mu\text{m}$ . En compilant les informations de chaque cliché d'altitude, à l'aide du logiciel Image J, on peut finalement reconstituer le profil global du fond du réacteur, sur lequel les dimensions peuvent être précisément mesurées.

### 3.3.1.2. Conformité du design sur un réacteur neuf

L'évaluation de la conformité géométrique du Biflow a mis en jeu deux types de clichés. Premièrement, les clichés selon le plan  $(x, y)$  à différentes altitudes de  $z$ , qui ont permis d'évaluer grossièrement l'état de surface de la marche et du fond du canal central (Figure 3-31). Deuxièmement, des reconstructions selon le plan  $(y, z)$ , qui ont permis de valider la géométrie de la section et ses dimensions.

L'observation de l'état de surface, selon l'axe  $(x, y)$ , du canal gaz et de la marche du réacteur, révèlent l'aspect extrêmement rugueux des surfaces (Figure 3-31). Cette rugosité résulte de la technique de gravure LASER employée par le constructeur pour creuser la lame de verre constituant le canal.

L'impact de cette granulosité sur l'écoulement sera abordé en 3.3.4. On note que ces premières images permettent d'estimer par ailleurs la hauteur relative de la marche par rapport au fond du canal gaz, à environ  $36 \mu\text{m}$ , à partir de la différence de hauteur en  $z$  entre la photo nette de la marche et celle du fond du canal.

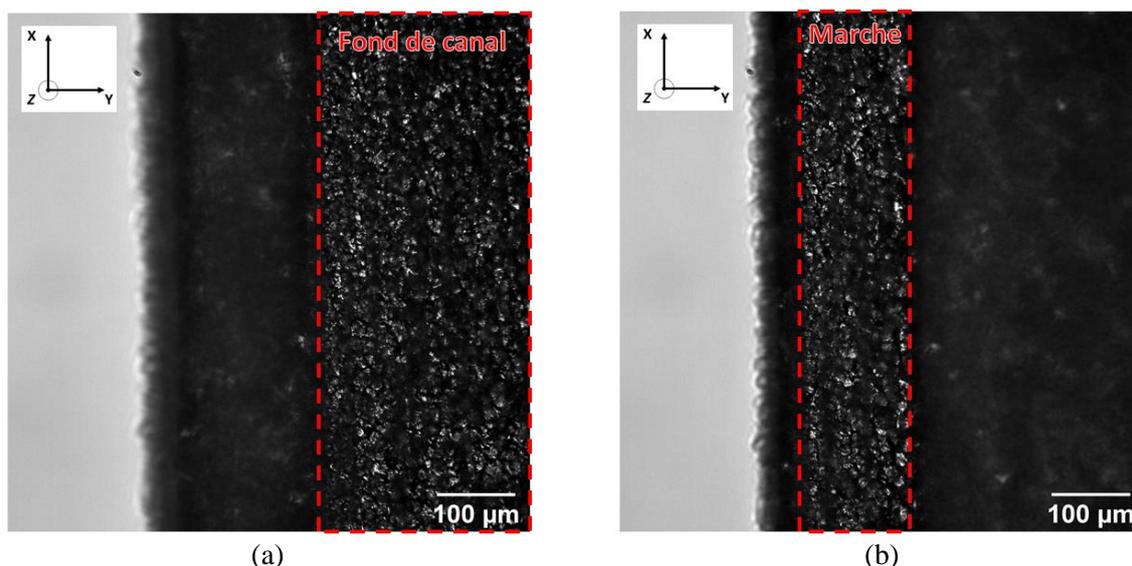


Figure 3-31 - Photographie au vidéo microscope en plan  $(x,y)$  : (a) Au fond du canal, à  $z=0\mu\text{m}$ . (b) A la marche, à  $z=36\mu\text{m}$ .

La reconstruction obtenue du profil interne d'un réacteur neuf est présentée en Figure 3-32-a. Elle est annotée des longueurs caractéristiques mesurées de chaque élément du design.

On remarque tout d'abord l'aspect peu abrupt de la marche du réacteur, qui s'assimile plus à une pente douce qu'à une arête nette. Cette pente, s'étendant sur environ  $40 \mu\text{m}$  selon  $\vec{y}$  et de  $30 \mu\text{m}$  selon  $\vec{z}$ , pourrait avoir une importance non négligeable sur la qualité de l'écoulement attendu. Une pente similaire se trouve entre la paroi verticale (le mur sur le côté) et la marche, s'étendant elle sur environ  $47 \mu\text{m}$  selon  $\vec{y}$  et de  $42 \mu\text{m}$  selon  $\vec{z}$ . Cette pente résulte à nouveau de la technique LASER employée.

La mesure de la hauteur marche-canal est légèrement différente de celle obtenue par observation de la mise au point des plans (x, y) en Figure 3-31. On obtient ici  $29 \mu\text{m}$  contre  $36 \mu\text{m}$  mesuré précédemment. Ces deux valeurs confirment toutes deux que la hauteur de marche est bien d'environ  $30 \mu\text{m}$ , valeur qui était attendue.

Les largeurs (mesures selon  $\vec{y}$ ) des différents plateaux ont également pu être mesurées. La largeur de marche, en incluant la pente, a ainsi une largeur de  $177 \mu\text{m}$ , une valeur largement surestimée par rapport à celle attendue de  $100 \mu\text{m}$ . La reconstitution en vue (y, z) n'a pu être réalisée qu'en présence de liquide, et présente aussi une valeur surestimée à  $380 \mu\text{m}$  de large contre  $300 \mu\text{m}$  théoriquement attendu. La valeur d'environ  $380\text{-}420\mu\text{m}$  de large a été confirmée par des mesures complémentaires sur un réacteur sec en vue (x, y).

Cette surestimation des dimensions selon y était partiellement prévue par le constructeur, qui prévoit une erreur de précision d'au-moins 10 % pour celle-ci (Annexe 3). On remarque cependant que l'erreur est en réalité bien plus importante, avec une valeur d'environ 30 %.

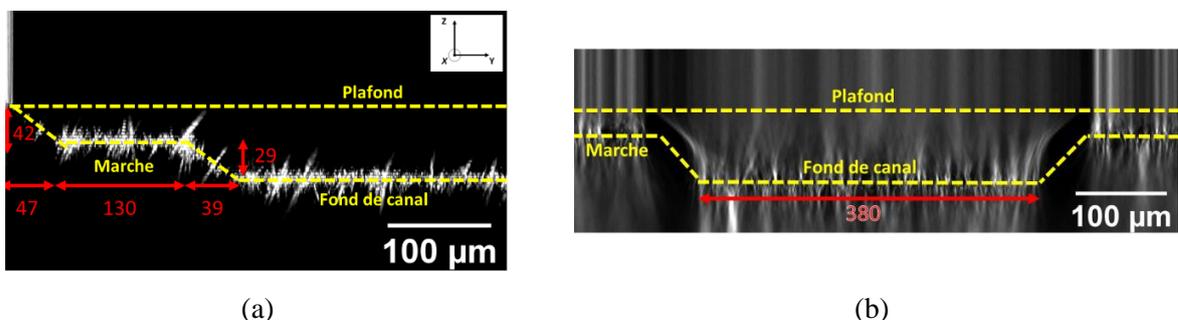


Figure 3-32 - (a) Reconstitution du plan (y,z) d'un réacteur Biflow sec, avec indications en  $\mu\text{m}$  des distances caractéristiques. (b) Reconstitution du plan (y,z) d'un réacteur Biflow en présence d'hexanal, avec indication en  $\mu\text{m}$  de la longueur approximée du fond du canal de gaz.

La hauteur réelle du plafond a également pu être estimée. En effet, si l'on retravaille légèrement l'image, en augmentant la luminosité, il est possible de constater que les rayons lumineux, déviés dans des directions diverses par les granulosités du réacteur, sont tous réalignés à une hauteur correspondant à celle du sommet de la pente marche-plafond (Figure 3-33). La profondeur du canal liquide serait donc également celle attendue, d'une valeur voisine de 40-50  $\mu\text{m}$ .

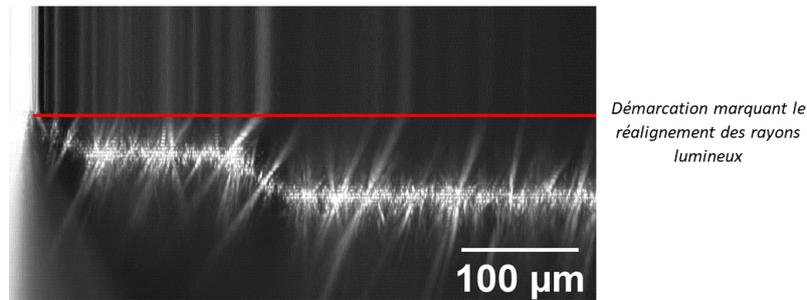


Figure 3-33 - Mise en évidence de faisceaux lumineux trahissant la position du plafond.

En conclusion, les dimensions mesurées semblent donc correspondre à nos attentes selon  $\vec{z}$ , mais des variations allant jusqu'à 30 % de la valeur attendue sont observées selon  $\vec{y}$ . Ces écarts auront pour principale conséquence un rapport surface/volume légèrement plus faible qu'espéré, mais également un temps de séjour plus long en phase gaz et liquide.

Les différences entre réacteur théorique et constat expérimental sont résumés en Figure 3-34. Du fait du faible nombre de clichés réalisés et l'arrivée tardive (en fin de thèse) de ces résultats, les dimensions théoriques ont été conservées pour les calculs de temps de séjour pour les sections ultérieures.

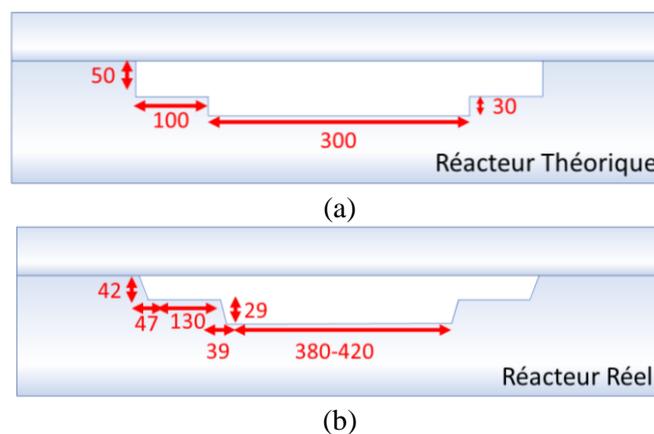


Figure 3-34 – Profil (y,z) du réacteur : (a) Théorique. (b) Expérimental.

### 3.3.2. Evolution spatio-temporelle et morphologie de la décharge dans le Biflow

Le design interne du réacteur étant validé, il est possible de réaliser de premières décharges en son sein, notamment pour déterminer où et comment le plasma est généré.

L'étude expérimentale de la physico-chimie du plasma n'a pu être abordée que de façon extrêmement brève durant cette thèse. Alors que nous utilisions encore les réacteurs NOA, nous avons pu, à l'aide de caméra iCCD, mettre en évidence la nature parfois filamentaire, parfois diffuse des décharges, ainsi que de décomposer temporellement celles-ci. Cette étude, réalisée en collaboration avec Wengler sur des réacteurs de type NOA, n'a pas pu être répétée sur les réacteurs verre, faute de temps. Pour plus de détails sur les réacteurs NOA, nous vous renvoyons aux travaux de Zhang<sup>59</sup>, Wengler<sup>21</sup> et Lepoetre<sup>48</sup>.

Nous mettrons ici en évidence les premiers résultats obtenus pour l'étude de l'évolution spatio-temporelle de la décharge en réacteur Biflow, via les deux modes de la caméra iCCD : le mode séquentiel et répétitif.

#### 3.3.2.1. *Mode séquentiel : décomposition spatio-temporelle de la décharge*

Au-delà d'être un bon outil de validation de l'homogénéité apparente du plasma dans le réacteur, la caméra iCCD ultrarapide propose des applications nombreuses et pointues. En effet, et comme expliqué au chapitre 2, cette caméra permet d'observer des phénomènes lumineux extrêmement fugaces, d'une durée de l'ordre de la microseconde, et de décrire leur évolution dans le temps.

Ces observations se font en *mode séquentiel*, à l'aide d'une intensification numérique du signal lumineux par le gain et/ou par l'accumulation de plusieurs photographies prises à des périodes successives. Ces deux mesures permettent d'amplifier le signal lumineux ténu de ces phénomènes éphémères et microscopiques pour les rendre observables. Il est ainsi possible de décomposer la décharge dans le temps et l'espace, et d'obtenir des instantanés des phénomènes lumineux se déroulant en quelques microsecondes.

Pour illustrer le potentiel de ce mode, nous étudions ici le cas d'une décharge produite dans un réacteur Biflow NOA en présence d'argon, avec un signal sinusoïdal de tension 1,5 kV et de fréquence 1 kHz.

Une vidéo de 200  $\mu\text{s}$ , composé de photographies prises avec un pas de 1  $\mu\text{s}$  et accumulées 10 fois, a pu être réalisé pour représenter le déroulement temporel de la décharge. Après dépouillement des données, il s'est avéré que nous pouvions en réalité reconstituer le cycle classique, décrit par certains auteurs en DBD atmosphérique, des décharges (Figure 3-35, voir chapitre 1 pour le cycle  $U=f(i)$  complet).

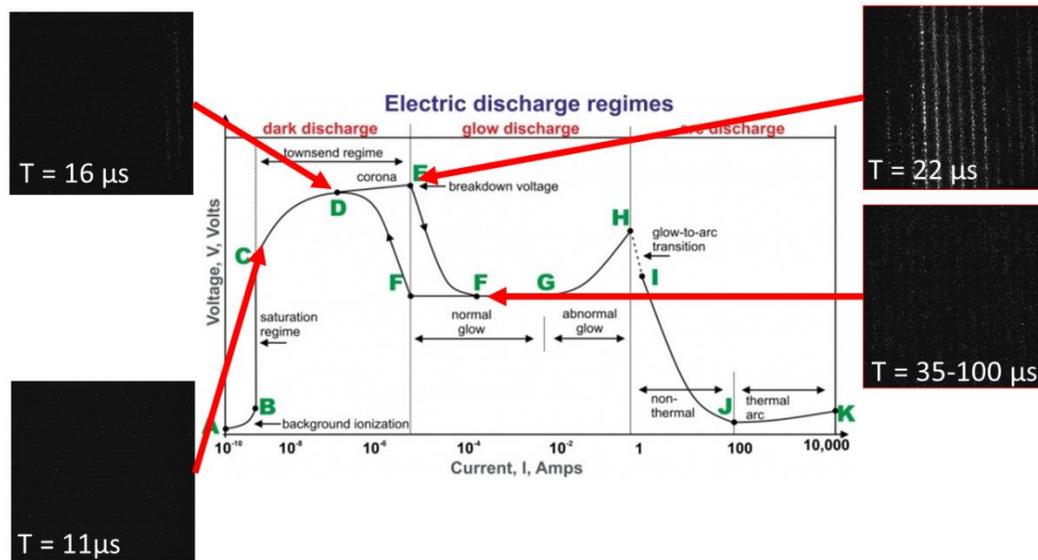


Figure 3-35 – Les images récupérées par décomposition temporelle des décharges en iCCD peuvent être associées à la courbe classique, corrélant tension, intensité et régime de décharge.

Cette série de clichés a pu mettre en évidence la succession de différentes phases, depuis l'allumage du plasma jusqu'à son évolution en glow, en passant par une étape de décharge filamentaire très lumineuse. On remarque par ailleurs l'inhomogénéité de la décharge présentée sur ces photographies, un défaut inhérent à la construction artisanale et parfois approximative des réacteurs NOA.

En couplant la décomposition temporelle de l'iCCD avec le signal électrique et la mesure de courant (Pearson2877, 200MHz) via un trigger interne de la caméra par le signal sinusoïdal, il a été possible d'établir un lien potentiel (Figure 3-36) entre :

- Pics de courant et décharges filamentaire
- « Bosse » de courant et décharge glow

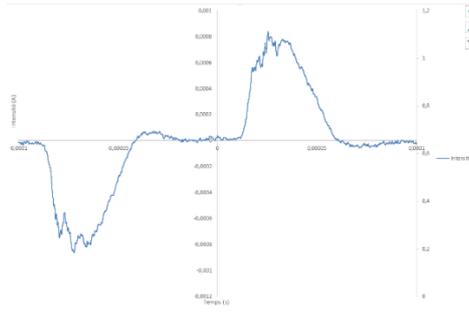


Figure 3-36 – Evolution temporelle de l'intensité de courant dans le gaz avec la décharge.

Ces observations coïncident avec celles proposées par Massines dans ses études des plasmas DBD (voir chapitre 2, 2.1.2). On remarque que le courant est d'une valeur d'environ quelques mA dans le circuit. Associé à la tension, d'une valeur maximale de 20 kV dans nos expériences, ce courant est insuffisant pour représenter un danger réel lors de la manipulation des réacteurs (une situation dangereuse débute pour des intensités 10 mA).<sup>73</sup>

La décomposition permet en outre de voir apparaître la coexistence et/ou la succession de plasma filamentaire et diffus (Figure 3-37). Une décharge peut ainsi être purement filamentaire, purement diffuse ou être partagée entre ces deux processus, en fonction notamment des paramètres du signal appliqué (tension par exemple, voir Tableau 6).

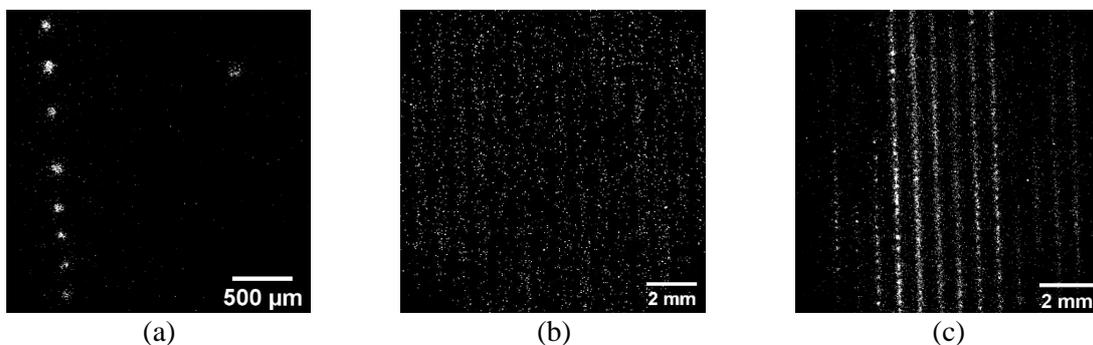


Figure 3-37 – (a) Exemple d'un régime filamentaire seul. (b) Exemple d'un régime diffus. (c) Coexistence de régime diffus et filamentaire

Tableau 6 – Durée des différents régimes de décharges en fonction de la tension appliquée, à une fréquence de 1 kHz dans un réacteur Biflow NOA (plasma d'Argon).

Tension (kV)	Régime filamentaire pur ( $\mu$ s)	Coexistence des deux régimes ( $\mu$ s)	Régime diffus seul ( $\mu$ s)	Ratio (Diffus pur) / (filamentaire pur) (%)	Durée décharge ( $\mu$ s)
1,25	6	46,5	0	0	52,5
1,5	2	24	24	92	50
2	0	~10	56	100	66

Cette étude permet donc de constater que la tension a un impact non négligeable sur la morphologie de la décharge, et par conséquent probablement sur la nature des espèces en présence, leur localisation et leur densité. La décharge est plus longue à des tensions plus élevées, un phénomène déjà exposé et explicité par Wengler et Lepoetre dans leurs travaux.

Considérant le fait que les réacteurs NOA sont obsolètes, et que la description des phénomènes ici présentés ne saurait être étendue aux réacteurs verre sans expérience complémentaire, nous ne détaillerons pas plus ces expériences. Nous retiendrons cependant que la décharge dans notre microréacteur présente sûrement plusieurs étapes successives, et est potentiellement constituée de filaments et/ou d'une décharge diffuse, en fonction des paramètres expérimentaux.

### 3.3.2.2. *Intérêts du mode répétitif*

Le mode *répétitif* (acquisition répétée d'un même phénomène sur une période donnée, sans décomposition temporelle) de la caméra iCCD présente également des applications potentielles. Lorsqu'il est utilisé pour simplement valider l'homogénéité de la décharge, présente une durée d'acquisition élevée (1 ms). Cependant, ce mode peut également apporter de précieuses informations en étant couplé à un trigger externe et à des temps d'acquis.

En couplant temporellement l'acquisition des photographies avec le signal de tension via le mode trigger interne, et en limitant le temps d'acquisition, il est possible ainsi d'obtenir des photographies donnant déjà de précieuses informations sur les phénomènes de décharges se succédant dans le réacteur.

Par exemple, la comparaison en mode répétitif entre des décharges, prises à la tension de seuil de déclenchement, pour plusieurs valeurs de fréquence, démontre que la nature physique, et notamment la présence de filaments est impactée par la fréquence (Figure 3-38). Ainsi, on remarque un régime principalement diffus à 10 Hz/10 kV, tandis que des filaments sont indéniablement présents à 5 kHz / 1,5 kV. Le choix d'un couple tension/fréquence pourrait donc avoir un impact lourd sur la localisation du plasma, et donc supposément sur la réactivité.

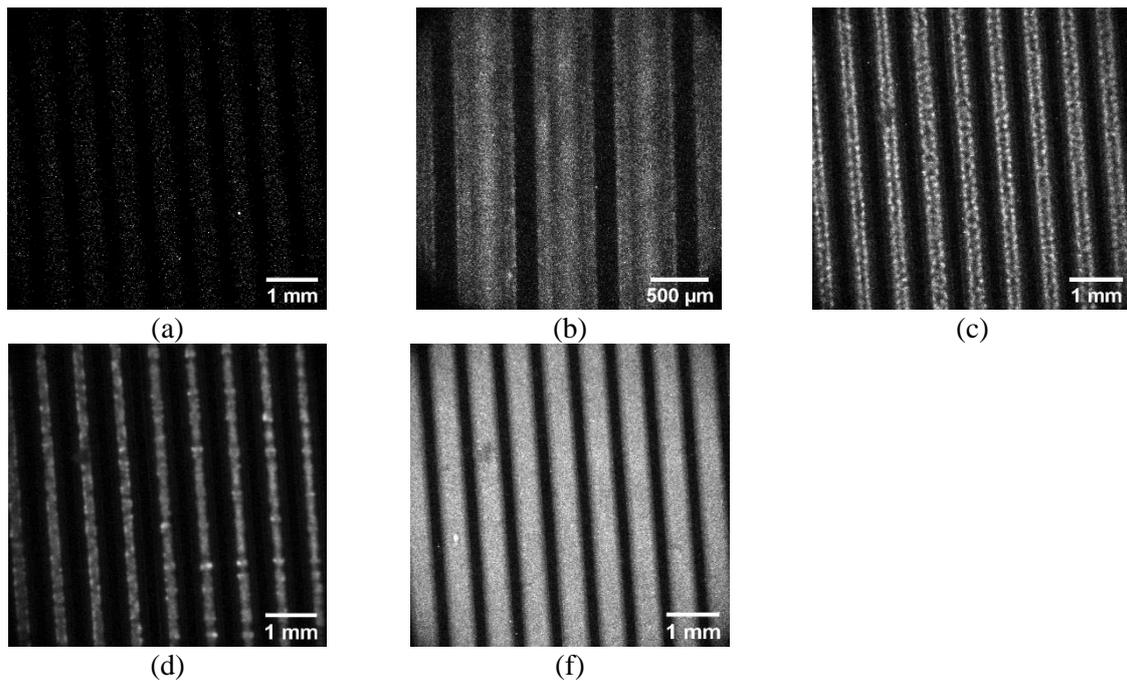


Figure 3-38 - Les photographies (a), (b) et (c) correspondent à des acquisitions répétées aux couples de tensions fréquences respectifs : 10 Hz/10 kV – 1 kHz / 2,5 kV – 5 kHz / 1,5 kV. Les photographies (e) et (f) sont prises à une fréquence de 1 kHz à des tensions respectives de : 1,25 kV – 2 kV.

L'apparition d'un régime filamentaire plus prononcé à haute fréquence n'est par ailleurs par surprenant. En effet, l'existence des filaments s'expliquent par la formation de canaux préférentiels de déplacement des charges, d'une polarité à l'autre. Or, l'alternance accélérée de polarité (*i.e.* l'augmentation de fréquence) empêche la diffusion des espèces chargées et favorise grandement la formation de champ électrique locaux, et donc de filaments.

A nouveau, nous ne pouvons transposer ses réflexions au réacteur verre. Nous tenions cependant à souligner les données pertinentes que peut nous apporter la caméra iCCD dans nos interprétations de réactivité et d'étude paramétrique. Cette section a notamment permis de confirmer qu'une dualité entre décharges filamenteuses/diffuses subsiste dans notre réacteur. Les variations de fréquence et de tension peuvent favoriser l'un ou l'autre des régimes, une capacité ce qui pourrait être exploitée à l'avenir.

### 3.3.3. Observation de l'écoulement gaz-liquide au microscope, avec et sans plasma

Le réacteur ayant ainsi été étudié en gaz seul, il est possible désormais de s'intéresser au comportement d'un écoulement gaz-liquide, sans décharge tout d'abord, puis en présence de plasma. Plusieurs outils d'analyses optiques seront mis en jeu pour caractériser ces écoulements. Parmi ceux-ci, l'observation au microscope a été la première analyse de l'écoulement disponible durant ce projet. C'est également le système le plus simple à mettre en place.

En l'absence de plasma, nous verrons dans les sections suivantes que ce dispositif simple a permis d'établir les conditions de bon écoulement standard, sur lesquels se fondent l'intégralité de nos expériences. Il a également permis de mettre en évidence les fluctuations des ratios  $Q_l/Q_g$  en fonction de la phase liquide en présence.

En présence de plasma, l'observation au microscope révèle de nombreuses perturbations des écoulements et interfaces, des perturbations qui varient en fonction de la nature du liquide en présence.

#### 3.3.3.1. Écoulement sans plasma

En l'absence de décharge, et avec un écoulement gaz-liquide donné, des photographies telles que celle proposée en Figure 3-39 sont obtenues. On distingue assez nettement les canaux remplis de liquide, en gris clair, du canal rempli de gaz, plus sombre. Nous comparerons cette photographie avec celle que l'on obtient dans un réacteur sec en section 3.3.4.1, celle-ci étant exploitée pour mettre en évidence certains aspects de l'écoulement.

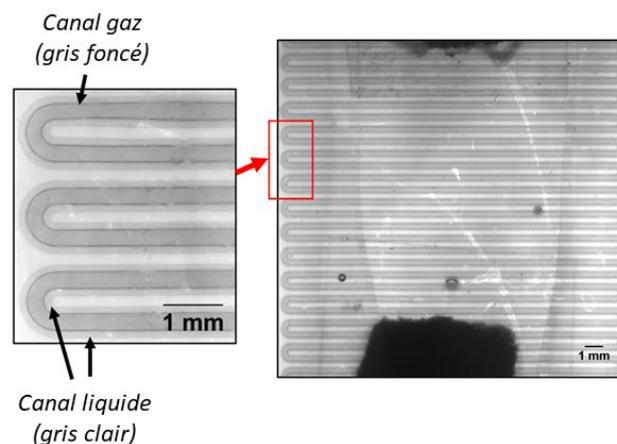


Figure 3-39 - Écoulement hexène-Argon observé au microscope optique (zoom x1) dans un réacteur Biflow 2.7.

Afin de déterminer, pour un débit liquide donné, le débit de gaz permettant d'obtenir l'écoulement le plus satisfaisant, différents ratio  $Q_g/Q_l$  ont été expérimentés pour tout couple gaz-liquide. En fonction du ratio  $Q_g/Q_l$  choisi et du couple gaz-liquide étudié, quatre situations distinctes ont pu être observées (Figure 3-40).

En Figure 3-40-**A**, un débit liquide trop fort par rapport au débit de gaz provoque la dénaturation de l'écoulement, et la formation de train de gouttes (en gris clair) circulant rapidement, poussées par les trains de bulles de gaz (en gris foncé), au sein du réacteur.

En Figure 3-40-**B**, la légère surpression de liquide provoque un débordement du liquide dans le canal central. Ce phénomène est particulièrement notable au niveau des coudes, et ce dès de très légères surpressions en liquide.

L'écoulement de la Figure 3-40-**C** est l'écoulement jugé le plus satisfaisant. Lorsque les ratios liquide-gaz permettent son obtention, on observe une frontière nette entre les deux phases.

Enfin, lorsqu'une surpression de gaz est en place, c'est cette fois-ci le gaz qui empiète sur les canaux latéraux Figure 3-40-**D**. Ce phénomène s'observe presque exclusivement le long des canaux, mais pas au niveau des coudes, pour lesquels la frontière gaz-liquide reste bien définie.

L'intégralité des résultats présentés par la suite auront été obtenus en prenant soin de se placer dans le cas de la Figure 3-40-**C**, afin d'espérer obtenir un écoulement aussi proche que possible des théories présentées précédemment.

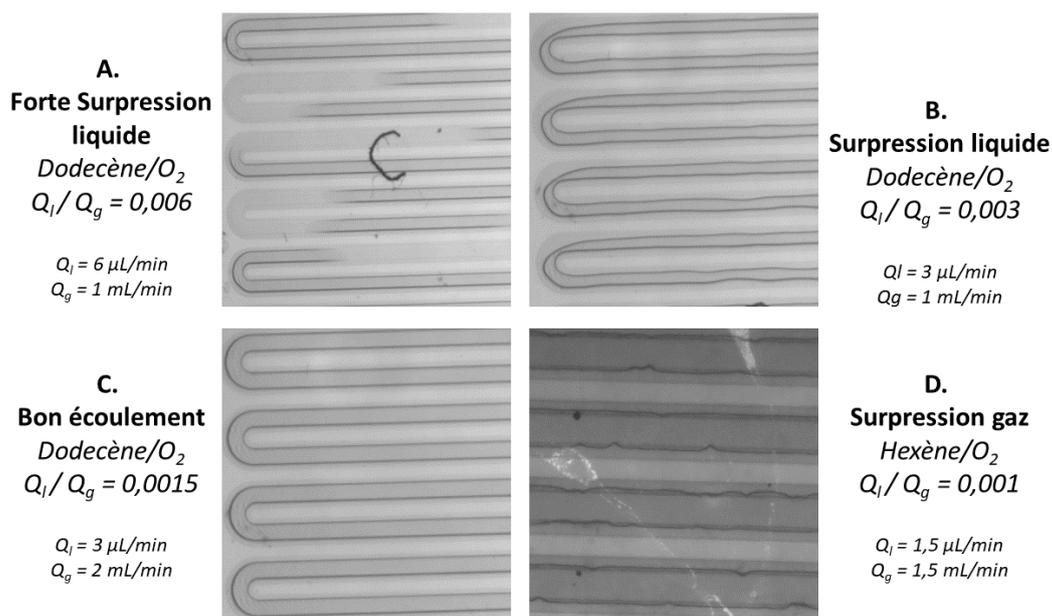


Figure 3-40 – Variations de l'écoulement avec différents ratios de débits liquide/gaz.

### 3.3.3.2. Evolution du ratio $Q_l/Q_g$ avec la viscosité de la phase liquide

On peut remarquer, sur la Figure 3-40, que les ratio  $Q_l/Q_g$  permettant un écoulement stable ou perturbé sont variables en fonction du couple gaz/liquide. En effet, l'écoulement peut varier fortement entre chaque molécule, du fait entre autres de la viscosité et de potentielles interaction de certaines fonctions avec la surface du verre.

Afin d'obtenir l'écoulement souhaité, présenté en section précédente, le ratio de débit  $Q_l/Q_g$  a donc dû être adapté au liquide employé.

Le Tableau 7 présente, pour chacune des molécules employées dans cette thèse, la viscosité dynamique pour chacune des molécules étudiées, corrélée au ratio de débit  $Q_l/Q_g$  nécessaire à l'obtention de l'écoulement précédemment décrit. Les valeurs de viscosité étant dépendantes de la température, cette dernière est indiquée également, et est contenu entre 20 et 28 °C systématiquement. A partir de ce tableau, il est possible de convenir que le ratio  $Q_l/Q_g$  nécessaire à l'obtention d'un écoulement satisfaisant est corrélé avec la viscosité dynamique (Figure 3-41). Quand la viscosité augmente, les débits de gaz à imposer sont alors plus élevés, et le ratio  $Q_l/Q_g$  augmente.

Tableau 7 - Viscosités et densités des molécules étudiées.

Molécule	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosité dynamique (mPa.s)	Température pour la mesure de viscosité (°C)	Ratio $Q_l/Q_g$ (-)	Source (-)
hexène	673	0,51	28	$6,00.10^{-3}$	<sup>74</sup>
dodécène	760	1,31	20	$1,50.10^{-3}$	<sup>72</sup>
cyclohexène	811	0,63	25	$4,00.10^{-3}$	<sup>75</sup>
hexane	655	0,31	25	$1,00.10^{-2}$	<sup>76</sup>
dodécane	750	1,38	25	$1,50.10^{-3}$	<sup>76</sup>
cyclohexane	779	0,93	22	$3,00.10^{-3}$	<sup>76</sup>
methylcyclohexane	770	0,73	25	$4,00.10^{-3}$	<sup>76</sup>
cyclooctane	834	2,54	20	$2,00.10^{-3}$	<sup>76</sup>
toluène	867	0,58	22	$4,00.10^{-3}$	<sup>76</sup>
ethylbenzène	866	0,67	20	$4,00.10^{-3}$	<sup>76</sup>
hexanal	814	0,81	25	$4,00.10^{-3}$	<sup>76</sup>
epoxyhexane	831	-	-	$1,50.10^{-3}$	-
acide hexanoïque	930	3,07	21,5	$1,50.10^{-3}$	<sup>77</sup>
hexylamine	770	0,60	35	$3,00.10^{-3}$	<sup>76</sup>
decylamine	787	1,92	25	$6,67.10^{-4}$	<sup>78</sup>
bromohexane	1180	1,03	20	$3,00.10^{-3}$	<sup>76</sup>
chlorododécane	870	3,00	20	$7,50.10^{-4}$	<sup>79</sup>

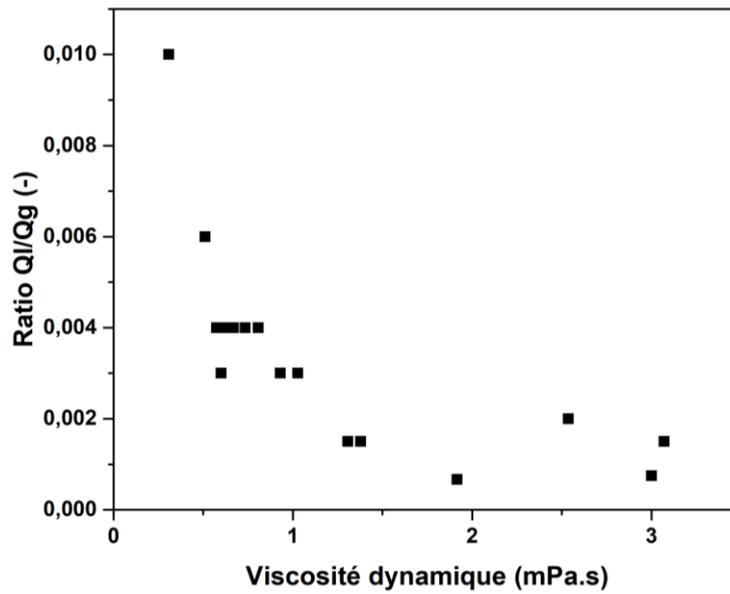


Figure 3-41 - Corrélation entre viscosité dynamique et ratio  $Q_l/Q_g$

Cette thèse n'étant pas axée sur l'étude hydrodynamique du réacteur, nous n'irons pas beaucoup plus loin dans l'interprétation de ce résultat. On peut cependant ajouter que ce résultat n'est pas surprenant, puisque l'obtention d'un écoulement parallèle est conditionnée par le rapport entre les forces de viscosité et la tension superficielle.<sup>80</sup>

Pour une comparaison plus exacte, et pour expliquer notamment certains écarts repérés dans la Figure 3-41, il serait pertinent de compléter cette étude par la détermination des forces interfaciales à l'aide d'un goniomètre (mesure d'angle de contact).

### 3.3.3.3. Evolution de l'écoulement en présence de plasma

Alors que nous nous sommes efforcés de proposer un écoulement aussi contrôlé que possible dans les sections précédentes, force est de constater qu'une fois le plasma déclenché, l'écoulement gaz-liquide peut être fortement perturbé.

Nous listerons et décrirons ici les principales perturbations ayant pu être observées au microscope. Ces observations ont été faites sans contrôle de température, aucune solution n'ayant été trouvée pour permettre à la fois le rétroéclairage du réacteur – et donc son observation au microscope – et son refroidissement.

Le chlorododécane sous plasma  $O_2$  est bon un exemple de ces perturbations, cumulant de nombreuses catégories différentes de celles-ci. En effet, l'écoulement du chlorododécane ( $3 \mu\text{L}/\text{min}$ ) face au dioxygène ( $4 \text{ mL}/\text{min}$ ), en présence de plasma ( $U > 8,8 \text{ kV}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ ) et avec  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ , présente nombreuses perturbations du flux liquide (Figure 3-42) :

- Formation de bulles de gaz ( $Cl_2$  ?) piégées au cœur de la phase liquide
- Création de bourrelets liquides fixes et/ou éphémères, locaux et/ou en déplacement
- Apparition de gouttes dans le canal de gaz
- Débordement du gaz dans le canal liquide

Par ailleurs, ces phénomènes varient en intensité et en importance, en fonction de la tension imposée au liquide. Ainsi, au déclenchement, à  $8,8 \text{ kV}$ , on observe pour le cas du chlorododécane uniquement quelques bulles de gaz qui apparaissent en phase liquide, qui restent fixées dans les coudes ou s'intercalent entre le liquide et le gaz (Figure 3-43).

Pour le cas du chlorododécane, mais également de l'aniline, des cas de bouchages du réacteur ont parfois pu être observés et reliés à l'application d'un champ  $\vec{E}$ . Après application de la haute tension à la valeur souhaitée ( $15 \text{ kV}$ ), l'écoulement se poursuit, accompagné de perturbations plus ou moins intenses, jusqu'à s'interrompre. En stoppant la haute tension, l'écoulement revient alors à la normale. Notre hypothèse est que les molécules présentant des groupements très sensibles au champ EM puissent être piégée par celui-ci dès l'entrée du réacteur, formant une paroi apparemment suffisamment résistante pour bloquer l'écoulement. Un tel phénomène, nuisible ici, pourrait avoir des applications pertinentes en microfluidique (création d'un mur temporaire par l'application d'une haute tension).

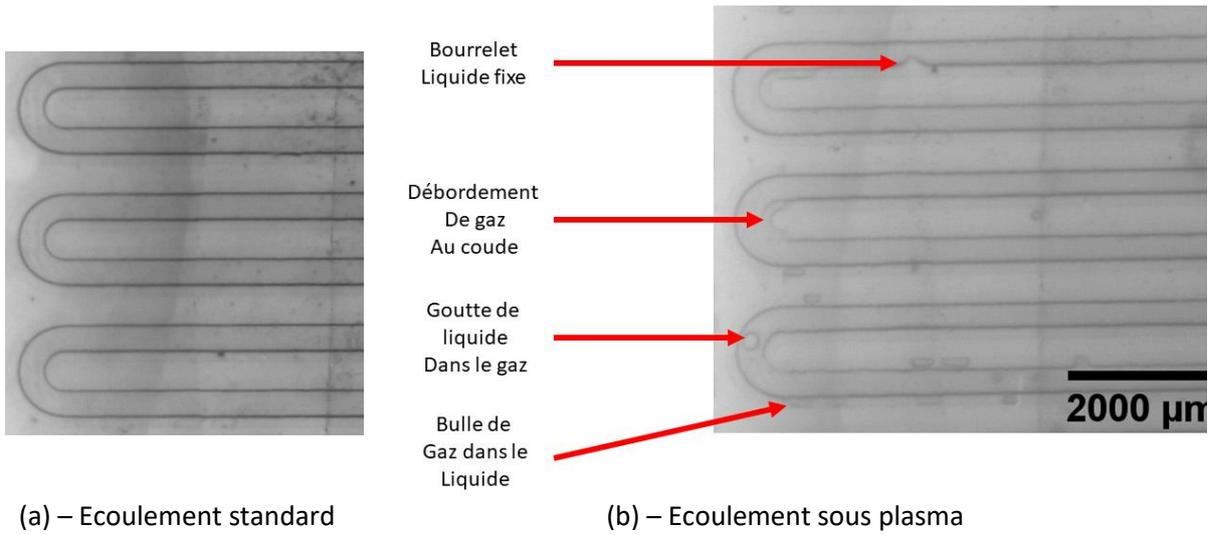


Figure 3-42 - Ecoulement de chlorododécane sous flux de dioxygène ( $Q_l = 3\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $Q_g = 4\text{mL}/\text{min}$ ) :  
(a) stable sans plasma ; (b) perturbé sous un plasma de dioxygène à 15 kV.

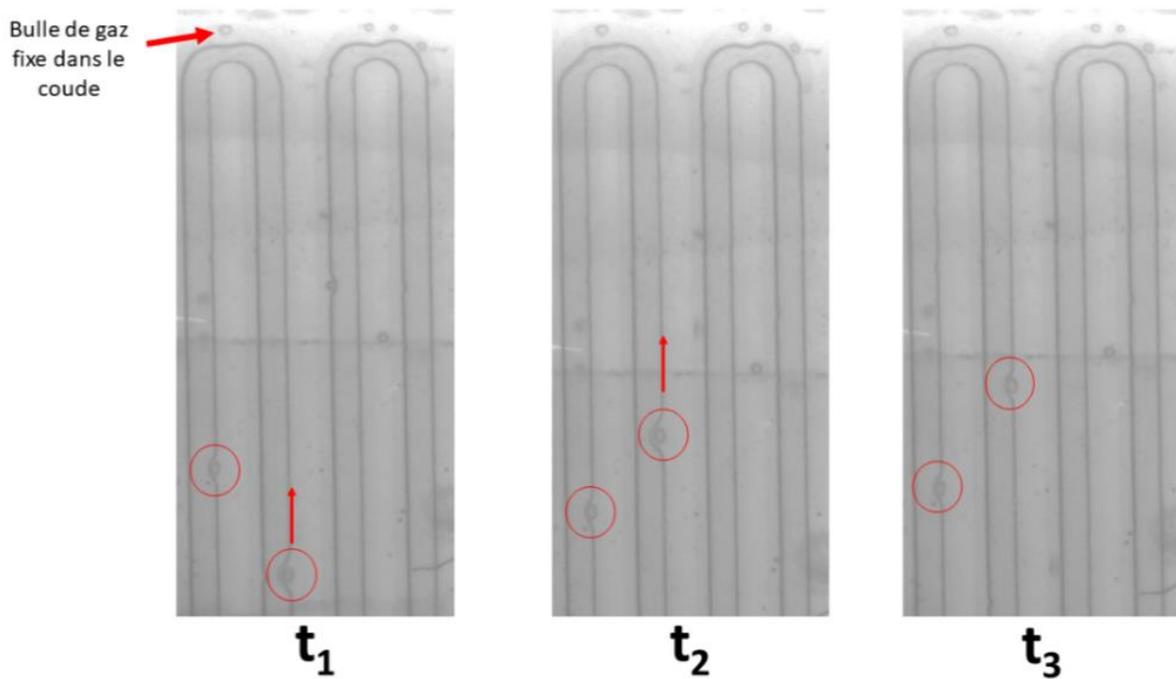


Figure 3-43 - Ecoulement de chlorododécane ( $3\mu\text{L}/\text{min}$ ) sous plasma  $\text{O}_2$  ( $4\text{mL}/\text{min}$ ) à 8,8 kV, 1kHz et à  
des instants successifs (valeur de temps non relevées).

Quelques molécules présentent l'apparition de d'autres phénomènes.

Ainsi, avec le dodécène sous plasma O<sub>2</sub>, à 17,5 kV, 1 kHz, on observe parfois des situations d'écoulement variant en fonction de la position dans le réacteur. Dans certaines sections du canal constitutif du Biflow, on pourra constater une compression du gaz et un dépassement de la marche par le liquide. (Figure 3-44-a) Dans d'autres, la situation inverse se produit, avec dépassement du gaz dans le canal liquide (fg Figure 3-44-b). Ces débordements du gaz sont également repérés avec le cyclohexane, le dodécane...

L'évolution d'un bourrelet de liquide fixe a pu, en outre, être suivi dans le temps, pour le cas de l'éthylbenzène. On constate que ce type de perturbation disparaît et réapparaît localement, comme si un champ spécifique favorisait son apparition locale, comme une version liquide des conditions de formations des filaments, évoquée au chapitre 2 et en section 3.3.2.

Enfin, il est possible d'observer, dans le cas de l'hexanal à 3 μL/min sous un plasma O<sub>2</sub> (1 mL/min) à 15 kV-1 kHz, des pulses de liquide, qui suivent généralement des phases de contraction de la phase gaz. Ces longues gouttes soufflées emplissent alors l'intégralité du canal Biflow lors de leur traversée du réacteur.

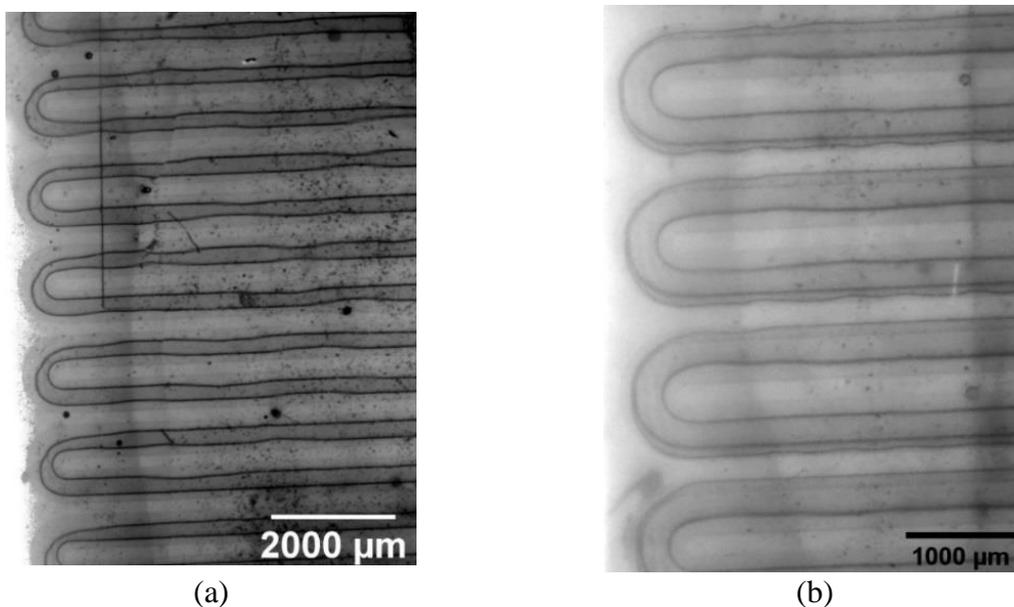
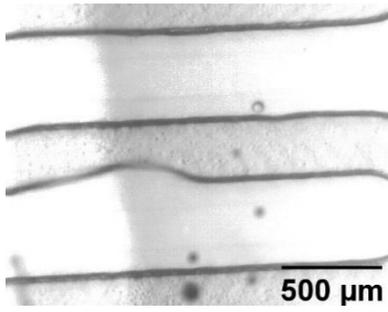
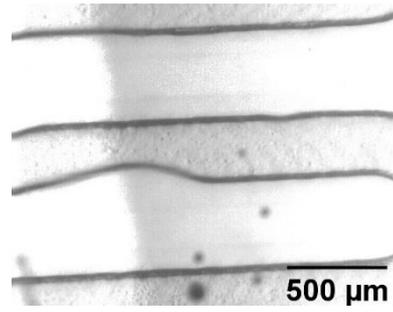


Figure 3-44 – Vue, en présence d'un plasma (17,5 kV, 1kHz) de dioxygène (2 mL/min), de l'écoulement du dodécène (3 μL/min) dans le réacteur avec : (a) Epanchement du dodécène au-delà de la marche. (b) Remplacement du liquide par le gaz dans l'un des canaux latéraux.



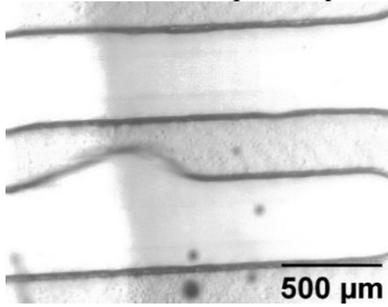
$t_1$

*La difformité se dégonfle, une bulle de gaz passe dans le canal liquide supérieur.*



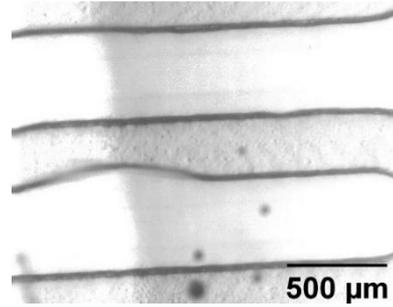
$t_2$

*La difformité reste un temps à un petit volume.*



$t_3$

*Le bourrelet liquide gonfle.*



$t_4$

*Le liquide est expulsé à nouveau et le bourrelet reprend sa taille minimale.*

Figure 3-45 - Evolution temporelle (pas de temps non mesuré) d'un bourrelet liquide.

**Déplacements de pulses liquides**

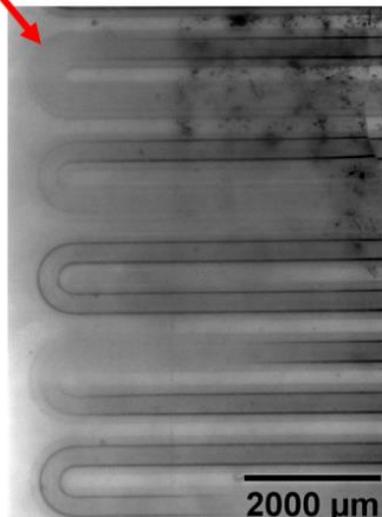
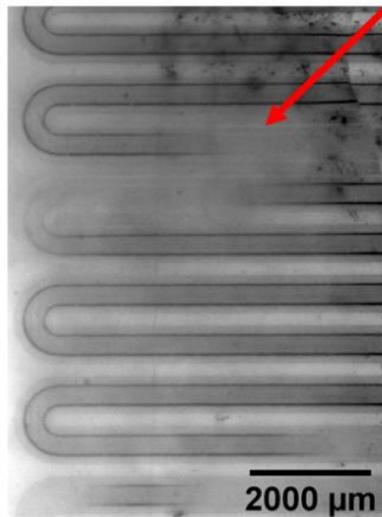


Figure 3-46 - Mise en évidence des pulses liquides dans le cas de l'hexanal.

S'il semble prématuré de statuer sur l'origine de ces différents phénomènes, notamment parce qu'elles semblent parfois être réacteur-dépendantes (observation empirique), plusieurs facteurs favorables à ces perturbations peuvent être suspectés.

L'apparition de bulles de gaz dans le canal de liquide pourrait être associée à des dégagements gazeux coalescents suite à réaction en phase liquide : CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>. L'immobilisation observée de ces mêmes bulles, notamment dans les coudes, ou de certaines gouttes de liquide, pourrait être le résultat de l'effet du champ électrique fort sur certaines molécules particulièrement sensibles à ceux-ci (dia- et paramagnétique ?). C'est l'électro-mouillage.

Les phénomènes complexes d'électro-mouillage pourraient également être responsables des phénomènes de vibrations du flux, d'écoulement par à coup et autres pulses liquides. Les pulses, notamment, pourraient être le résultat du piégeage temporaire et de l'accumulation conséquente d'une certaine quantité de liquide dès l'entrée du réacteur : au-delà d'un certain volume piégé, le « bouchon liquide » saute sous la pression en générant un pulse de liquide.

Enfin, il est évident que l'apparition de nouveaux produits, présentant des volatilités et des viscosité différentes de celle du réactif initial, va entraîner nécessairement une altération de la qualité de l'écoulement, conformément aux observations présentées en 3.3.3.2.

Il pourrait être intéressant de réitérer ces observations à des puissances plasmas comparables mais à des fréquences très différentes. Cela permettrait notamment de voir si une fréquence plus haute permettrait de piéger plus encore le liquide, tandis qu'une fréquence plus basse laisserait plus de temps au liquide pour s'échapper des pièges de haute-tension et donc verrait probablement une perturbation moindre du flux.

En conclusion, le plasma a donc un impact fort sur l'écoulement dans le Biflow, bien que cet impact soit visiblement moins puissant qu'il ne l'était dans les microréacteurs Taylor Flow présentés en Annexe 5. Ces phénomènes ont certainement des rôles plus ou moins important à jouer dans la réactivité et l'efficacité de notre système. A ce stade, il est cependant impossible de prédire si ces perturbations peuvent être favoriser ou handicaper nos rendements, ou encore si elles pourraient être contrôlées et utilisées comme des outils d'altération de la réactivité.

### 3.3.4. Interface gaz-liquide réelle et couche de liquide au fond du canal gaz

L'objectif du Biflow est, comme expliqué en partie 3.1, de permettre un bon confinement du liquide dans les canaux latéraux. Cette situation idéale peut être représentée de façon schématique par la Figure 3-47.

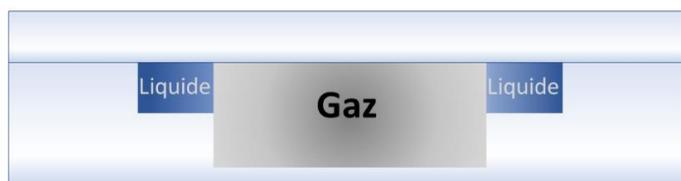


Figure 3-47 - Ecoulement idéal attendu lors de l'utilisation du Biflow 2.7.

Cependant, l'écoulement réel est plus complexe, et le confinement imparfait, quel que soit le ratio  $Q_l/Q_g$  sélectionné. Les observations au microscope révèlent en effet la présence de liquide au fond du canal, au-delà de la marche.

Afin de confirmer que l'interface gaz-liquide proposée par le Biflow est conforme aux prédictions de Wengler, et ce malgré les irrégularités de géométrie constatées en 3.3.1.2, nous emploierons à nouveau le vidéomicroscope, en couplant cette fois étude en transmission et en fluorescence. La fluorescence permettra en effet de révéler la position exacte du liquide dans le réacteur.

#### 3.3.4.1. Mise en évidence au microscope d'une pellicule liquide dans le canal gaz

En observant le canal de gaz central au microscope, on remarque une différence notable entre la teinte sombre du canal sec (Figure 3-48-A) et celle beaucoup claire du canal de gaz en présence d'un écoulement liquide (Figure 3-48-B). Cette différence persiste d'ailleurs même en présence de plasma (Figure 3-48-C).

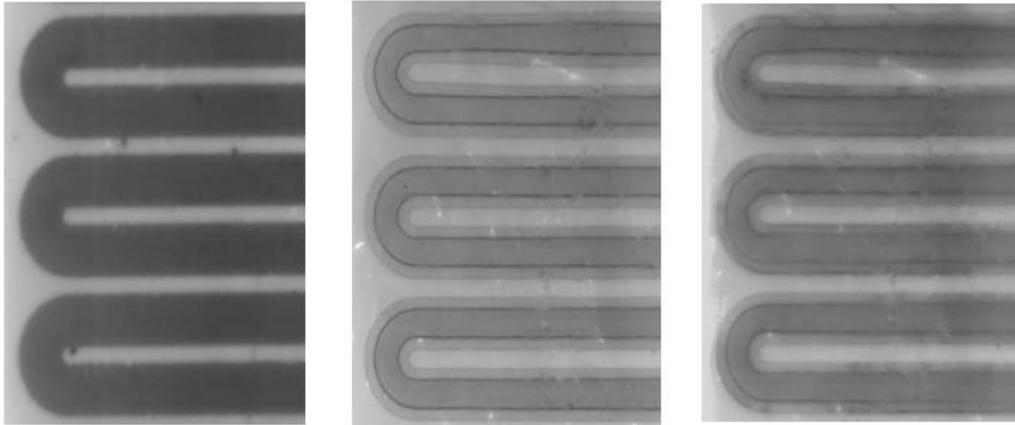


Figure 3-48 - Mise en évidence de la présence d'un film liquide par la variation de teinte des canaux avec et sans liquide. (A) Canal sec. (B) Canaux en présence d'un écoulement gaz-liquide (hexène-argon). (C) Canaux en présence d'un écoulement gaz-liquide et avec plasma (hexène-argon).

Cet assombrissement des canaux secs est lié à la granulosité du verre, gravé par voie LASER. Le fabricant, LTF, a pu mettre en évidence la différence d'atténuation de la lumière entre un canal sec et un canal mouillé pour des canaux conçus par gravure LASER (Figure 3-49, cas 2). Pour des gravures permettant de plus faibles rugosités (Figure 3-49, cas 1) cette différence de luminosité n'est pas observée entre le réacteur sec et le réacteur humide. Pour plus d'informations, voir Annexe 4.

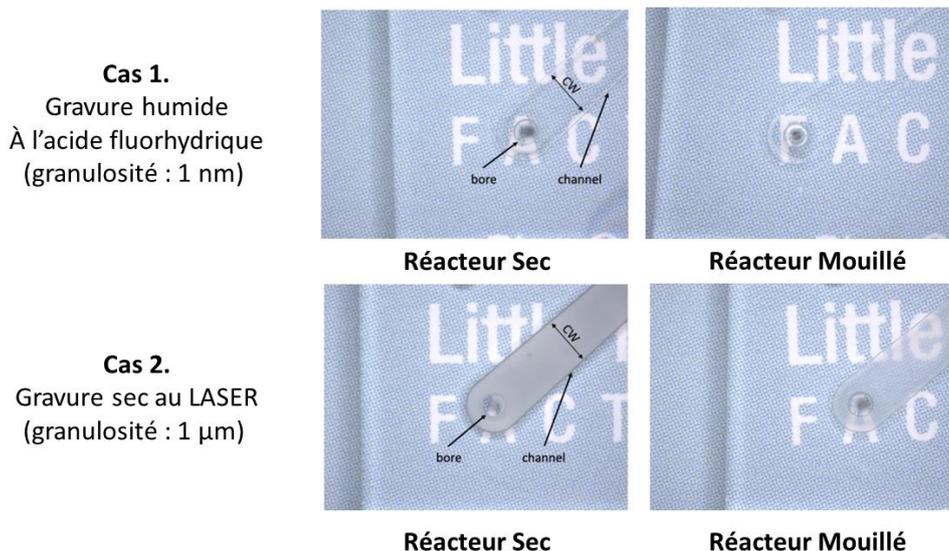


Figure 3-49 - Variations optiques entre un canal sec/humide pour des canaux de rugosités différentes.

Le canal central de gaz est donc bien mouillé par le liquide, sur toute la surface du fond de canal. Il existe donc un film d'épaisseur inconnue dans le canal gaz.

Si l'on suppose que le film liquide est présent sur la surface granuleuse du réacteur, conformément aux indications de LTF, nous pouvons néanmoins nous interroger sur la présence d'un potentiel film liquide sur le plafond du réacteur. Deux hypothèses sont donc à étudier :

- Hypothèse A : Un film se forme par capillarité sur la partie supérieure et lisse du canal en verre, du fait du non piégeage de la ligne triple de ce côté-là.
- Hypothèse B : La granulosité de la partie inférieure du canal, résultant de la gravure LASER, permet au liquide d'outrepasser le piégeage de la ligne triple en jouant de la capillarité, pour finalement s'étendre sur tout le fond du canal gazeux.



Figure 3-50 - Hypothèses sur la position du film liquide au sein du canal gazeux.

L'observation au vidéomicroscope de l'écoulement, en transmission puis en fluorescence, va permettre d'étudier la possibilité de ces deux hypothèses.

#### 3.3.4.2. Conditions d'étude de l'écoulement au vidéomicroscope

L'écoulement gaz-liquide du réacteur Biflow n'a jamais pu, jusqu'aux présent travaux, être confirmé ou infirmé. Wengler proposait, dans ses travaux, d'utiliser la microscopie confocale pour en valider expérimentalement la nature.<sup>21</sup> Le vidéomicroscope est ici proposé comme une solution rapide et simple à mettre en place, en amont de potentielles études ultérieures et approfondies de microscopie confocale.

L'observation des écoulements peut alors se faire à la fois en transmission (mode utilisé pour l'étude 3.3.1.1, où une lumière incidente illumine le canal et le traverse en direction de l'objectif) et en rétro-émission par fluorescence. En effet, la présence de marqueurs fluorescents en phase liquide va permettre d'identifier clairement la position de celui-ci dans le réacteur en temps réel, via l'excitation du marqueur par un faisceau lumineux d'une longueur d'onde (excitation GFP, fluorescence verte) donnée. On peut reconstruire ensuite le profil interne du réacteur, comme exposé en 3.3.1.1., et ainsi mettre en évidence les interfaces gaz-liquide.

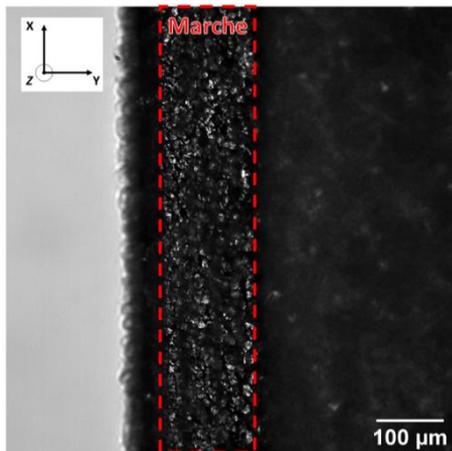
Le choix du marqueur est important. La fluorescéine, un marqueur classique, a été conseillée par B. Cinquin, spécialiste en microscopie de la plateforme de l'IPGG pour ses qualités de réponse et son utilisation commune sur la plateforme. Ce marqueur a cependant le désavantage de ne pas être soluble dans les hydrocarbures qui constituent le cœur de cette thèse (hexène, dodecène). L'hexanal a donc été utilisé comme liquide d'étude par défaut, celui-ci permettant une très bonne solubilisation de la fluorescéine à des concentrations variées. Après des essais de différentes concentrations de fluorescéine dans l'hexanal, la concentration de 1 mmol/L a été jugée comme satisfaisante, car permettant d'obtenir une bonne luminosité des images en rétro-émission.

Après avoir décrit, en présence d'un écoulement d'hexanal, les premières informations apportées par l'observation en transmission, nous explorerons les clichés et reconstitutions obtenues par rétro-émission/fluorescence. Le débit liquide est fixe  $Q_l = 3 \mu\text{L}/\text{min}$ , tandis que le débit de gaz balayera une gamme de valeur (0,5/1/1,5/2 mL/min) permettant de déterminer l'impact du ratio  $Q_l/Q_g$  sur l'écoulement.

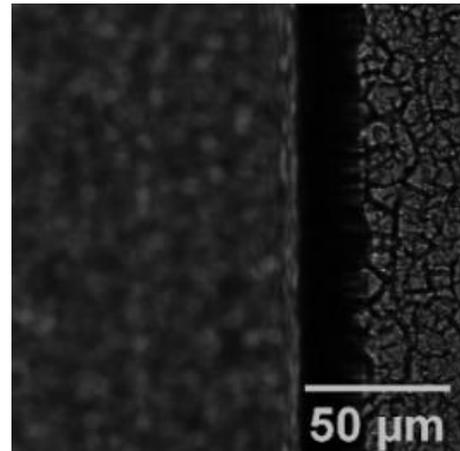
#### 3.3.4.2.1. Résultats en transmission

En transmission, le liquide ne se distingue donc pas ici directement du gaz, puisque la source lumineuse employée ne permet pas d'exciter la fluorescéine diluée en phase liquide.

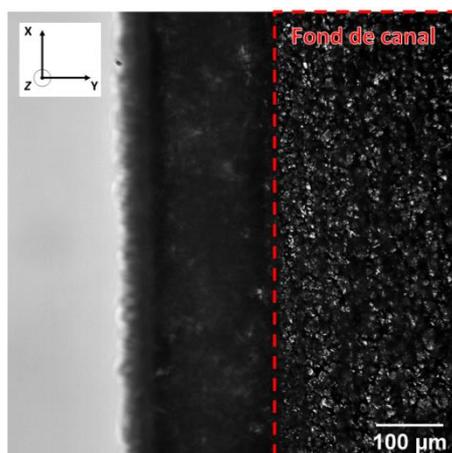
L'observation des plans (x,y) donnent alors de premières informations sur l'écoulement. Premièrement, l'état de surface présente un aspect très différent de celui obtenu en réacteur sec, tant pour les marches (Figure 3-51-a, b) que pour le canal central (Figure 3-51-c, d), la granulosité de la surface gravée étant magnifiée par la présence de liquide. L'altération de l'aspect visuel du canal central confirme par ailleurs que du liquide est bien présent à sa surface.



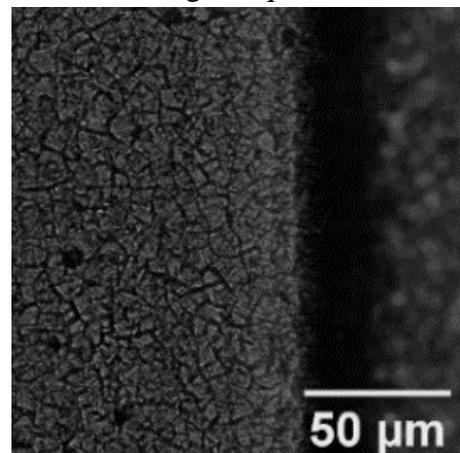
(a) – Mise au point sur la Marche en Gaz seul



(b) – Mise au point sur la Marche en gaz-liquide



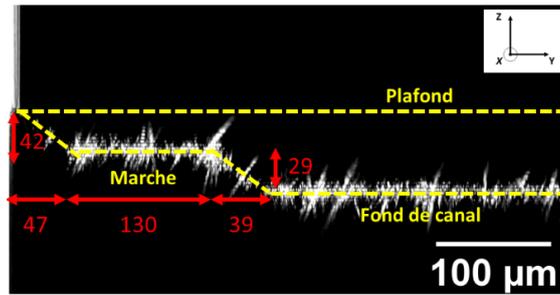
(c) – Mise au point sur le fond de canal en Gaz seul



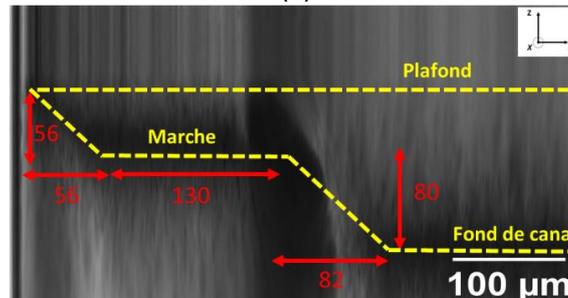
(d) – Mise au point sur le fond de canal en gaz-liquide

Figure 3-51 – Photographies en transmission au vidéomicroscope (x20) dans les plans (x, y), avec mise au point effectuée sur : (a) la marche du réacteur en présence de gaz seul ; (b) la marche du réacteur en présence de l'écoulement gaz-liquide,  $Q_l = 3 \mu\text{L}/\text{min}$  et  $Q_g = 1 \text{ mL}/\text{min}$  ; (c) le fond du canal gaz en présence de gaz seul ; (d) le fond du canal gaz en présence du même écoulement gaz-liquide.

On remarque également qu'en transmission, les reconstitutions effectuées en présence d'hexanal révèlent une large surestimation de la hauteur de marche, environ 50 nm au-delà de sa position réelle (Figure 3-52). Cela s'explique par la différence d'indice de réfraction élevée entre l'air ( $n = 1$ ) et l'hexanal ( $n \approx 1,40$ ), qui entraîne une distorsion de l'image. Ce phénomène est ici particulièrement remarquable au niveau du ménisque, soit justement au niveau de l'interface gaz-liquide.

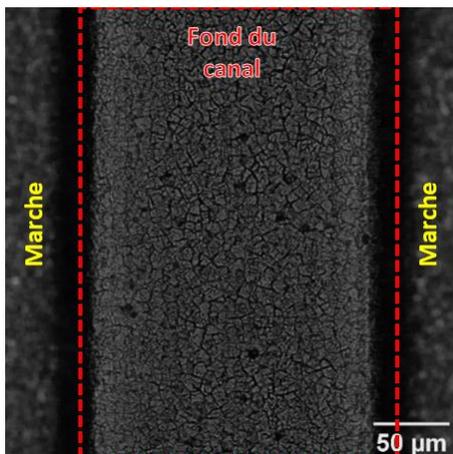


(a)

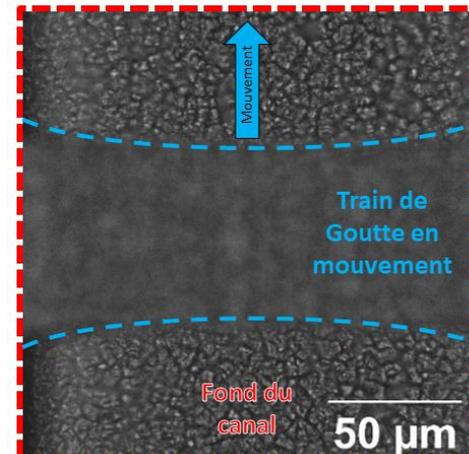
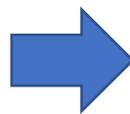


(b)

Figure 3-52 - Mise en évidence de la surestimation, par effet loupe, de la hauteur de marche liée à la présence du ménisque par la comparaison des reconstitutions (a) sans liquide (b) en présence de l'écoulement d'hexanal.



(a) – Ecoulement gaz-liquide stable, sans train de goutte



(b) – Apparition d'une goutte liquide qui traverse le canal de gaz

Figure 3-53 - Comparaison entre deux écoulements gaz-liquide : (a) sans pulse liquide,  $Q_g = 1 \text{ mL/min}$  et  $Q_l = 3 \mu\text{L/min}$  ; (b) avec un pulse liquide qui traverse le canal central de gaz du réacteur, pour des débits  $Q_g = 0,5 \text{ mL/min}$  et  $Q_l = 3 \mu\text{L/min}$ .

Il est également possible de voir dans ce mode des « pulses » de gouttes dans le canal central, qui accompagnent les fréquentes pulsations de l'interface gaz-liquide (Figure 3-53). Ces trains de gouttes n'interviennent que pour des ratio  $Q_l/Q_g$  suffisamment élevés ( $Q_g = 0,5 \text{ mL/min}$  et  $Q_l = 3 \mu\text{L/min}$ ).

L'étude en transmission des écoulements révèlent ainsi déjà quelques informations notables. Des phénomènes de train de gouttes apparaissent ainsi lorsque le débit de gaz est trop bas, et la présence de liquide à la surface du canal de gaz est à nouveau confirmée par l'altération de l'état visuel de la surface du fond de canal.

En utilisant la fluorescence, d'autres informations, et notamment une distinction plus nette entre les interfaces sont attendues.

#### 3.3.4.2.2. Résultats en fluorescence

En prenant la valeur de débit de gaz « idéal » identifié pour l'hexanal à  $3 \mu\text{L}/\text{min}$  est de  $1 \text{ mL}/\text{min}$ , on obtient en fluorescence la reconstitution de plan de coupe (y,z) présentée en Figure 3-54. L'écoulement, très lumineux, est nettement visible de chaque côté du canal central gazeux, avec une interface gaz liquide qui semble correctement fixée au sommet de la marche, en remontant par capillarité sur la plafond lisse du canal. Une émission ténue de lumière semble issue du fond du canal – des sillons lumineux semblent suivre les porosités – ce qui tend à confirmer la présence de liquide dans cette section du réacteur.

Des reconstitutions similaires ont pu être obtenues à différents débits ( $0,5/1/1,5/2 \text{ mL}/\text{min}$ ), et sont présentées en Figure 3-55. Sur chacune d'entre elles, des caractéristiques spécifiques ont été mesurées : les angles formés par la courbure de l'interface gaz-liquide avec la pente de la marche de chaque côté du canal central (deux valeurs), ainsi que la distance séparant les deux points triples, que nous bornerons par une mesure maximale et une mesure minimale.

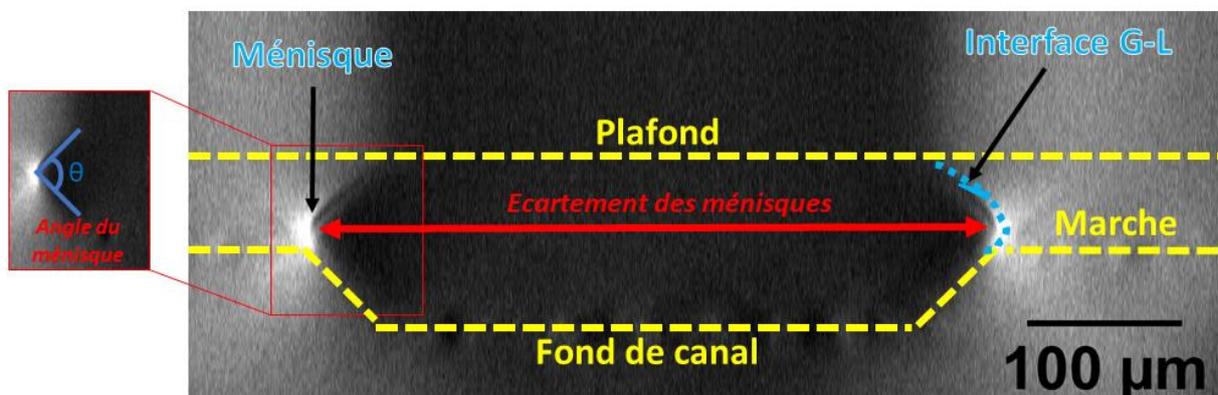


Figure 3-54 - Reconstitution de l'écoulement obtenue pour  $Q_l = 3 \mu\text{L}/\text{min}$  et  $Q_g = 1 \text{ mL}/\text{min}$ , avec annotation de l'écartement et de l'angle (gauche) mesurés. On remarque une intensité lumineuse particulièrement forte au niveau du ménisque.

La Figure 3-55 explicite les positions de ces angles et distances mesurées, tandis que le Tableau 8 résume les valeurs mesurées. A partir de la valeur de référence de 1 mL/min (Figure 3-55-b), deux observations particulièrement intéressantes apparaissent.

Pour des débits de gaz inférieurs (0,5 mL/min, (Figure 3-55-a), l'écartement entre les deux trains liquides reste le même. La marche semble donc remplir correctement son rôle de ligne triple, malgré le mouillage évident du canal central, et l'apparition de train de goutte précédemment détecté par transmission à 0,5 mL/min. Cependant, on constate que l'angle marche-interface diminue par rapport au débit idéal de 1 mL/min. Le liquide s'épand donc légèrement, par capillarité à la surface lisse du gaz, pour les débits plus faibles.

Pour des débits supérieurs à 1 mL/min, à 1,5 (Figure 3-55-c puis 2 mL/min (Figure 3-55-d) on observe un écartement progressif des deux trains de liquide, à angle de ménisque fixe. La pression exercée sur le liquide est donc suffisante, à ces valeurs de débits, pour repousser le liquide au-delà de la ligne triple, et revenir donc à une interface dont la position est dictée par le rapport de pression, comme décrit précédemment en 3.1.2.

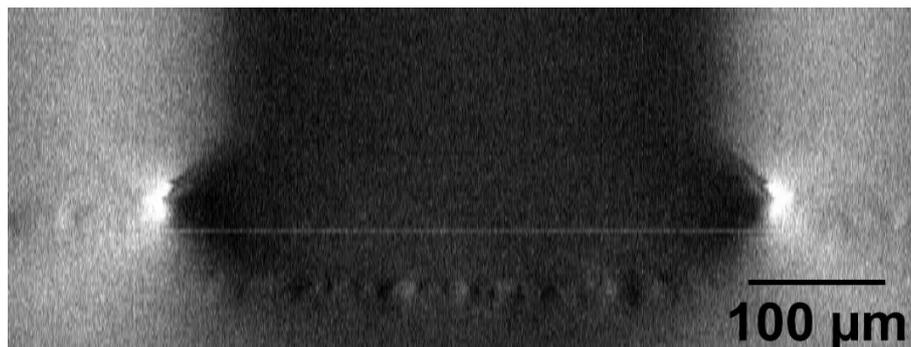
Enfin, on note par ailleurs que l'écart entre les deux interfaces semble évoluer dans le temps, celles-ci pouvant s'éloigner ou se rapprocher. Les deux interfaces G-L semblent en effet se décaler régulièrement et simultanément, ce qui pourrait indiquer que les deux canaux latéraux ne sont pas toujours remplis identiquement dans le temps.

Cette étude d'observation en fluorescence a donc permis d'identifier un peu mieux le déplacement de l'interface avec le ratio  $Q_l/Q_g$  pour un liquide donné. Nous pouvons ainsi confirmer que notre « écoulement idéal » défini en 3.3.3 semble effectivement être le plus proche de nos attentes, avec une interface bien positionnée sur la marche. La présence de liquide dans le fond du canal, qui ne semble pas dépendre du ratio  $Q_l/Q_g$ , a été encore confirmée.

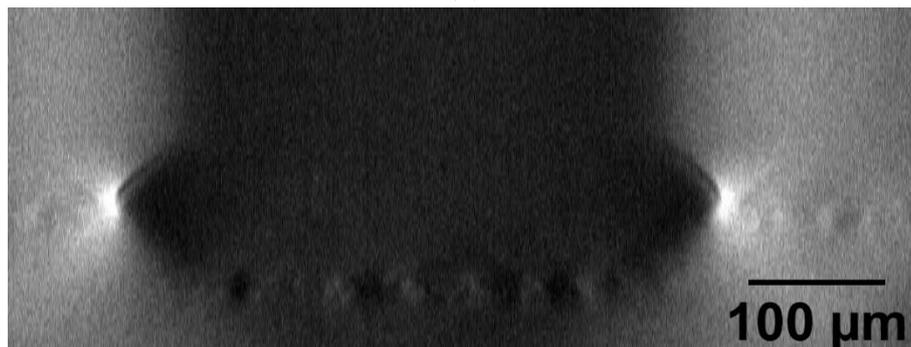
Il serait pertinent, par la suite, de tenter de trouver d'autres molécules fluorescentes permettant d'observer des écoulements divers, notamment ceux d'hydrocarbures.

*Tableau 8 – Caractérisation de l'altération de l'écoulement lié aux variations de débit de gaz, à travers l'angle de la courbure de la marche et l'interface gaz-liquide et l'écartement min-max entre les deux interfaces gaz-liquide.*

Débit de gaz pour 3 $\mu$ L/min de solution (mL/min)	Angle marche-interface G-L gauche (°)	Angle marche-interface G-L droit (°)	Ecartement minimal ( $\mu$ m)	Ecartement maximal ( $\mu$ m)
0,5	85	85	444	457
1	92	99	439	447
1,5	96	89	511	517
2	97	98	520	550



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3-55 - Vues au microscope inversé en fluorescence x20 de l'écoulement solution de fluorescéine dans l'hexanal à 1 mmol/L (3 $\mu$ L/min) – air (1 mL/min) à différentes profondeurs : (a) Fond du canal (b) Marche (c) A 50  $\mu$ m au-dessus de la marche (d) A 75  $\mu$ m au-dessus de la marche (e) A 90 au-dessus de la marche.

### 3.3.5. Après l'expérience : dépôts, vérification de l'absence d'etching du canal

Pour clôturer cette section dédiée au fonctionnement du réacteur Biflow, nous nous intéresserons finalement à l'état, encrassé, dans lequel celui-ci est récupéré après l'expérience.

Après de multiples expériences, il a également paru pertinent de vérifier que l'état interne du réacteur, et notamment ses dimensions, ne subissaient pas d'évolution particulière. En effet, le plasma a la capacité, dans certaines conditions, de générer l'érosion des matières qui le contiennent, et notamment du verre. Le vidéomicroscope sera une dernière fois mis à contribution pour vérifier l'absence de ces phénomènes dits « d'etching ».

#### 3.3.5.1. Encrassement post-expérience du réacteur

Après une expérience plasma, l'encrassement a été quasi-systématiquement observé. Les dépôts apparaissent alors principalement dans le canal central, pour la plupart des réactions étudiées. Nous avons nommé de manière standard « dépôt » tout résidu solide ou liquide présent dans le réacteur post-expérience, et étant impossible à évacuer par 10 à 30 minutes de séchage sous flux de gaz seul (2 à 4 mL/min). Des clichés de différents dépôts sont ainsi proposés en Figure 3-56.

S'il n'est pas possible à ce stade d'identifier l'origine exacte de ce dépôt (surréaction du liquide présent au fond du canal gaz ? dépôt de couche mince par le plasma ?) il nous a semblé nécessaire de mentionner l'existence de ce dépôt à titre informatif.

Disponible en d'extrêmement faibles quantités après la réaction, le dépôt n'a pas fait l'objet d'études plus poussées. Par ailleurs, il est difficile de déterminer la nature exacte de ce dépôt. Parfois, il semble s'agir plus d'une huile impossible à sécher que d'un réel dépôt solide (cas du cyclohexane, du méthylcyclohexane). Dans d'autres cas, il est impossible de distinguer le potentiel dépôt sous le réactif qui lui-même est trop visqueux pour être séché aisément (dodécane, dodécène, décyamine...). On rappelle que le réacteur parfaitement sec présente des canaux noirs, tandis qu'un canal humide est transparent/clair (voir Figure 3-48, p.140).

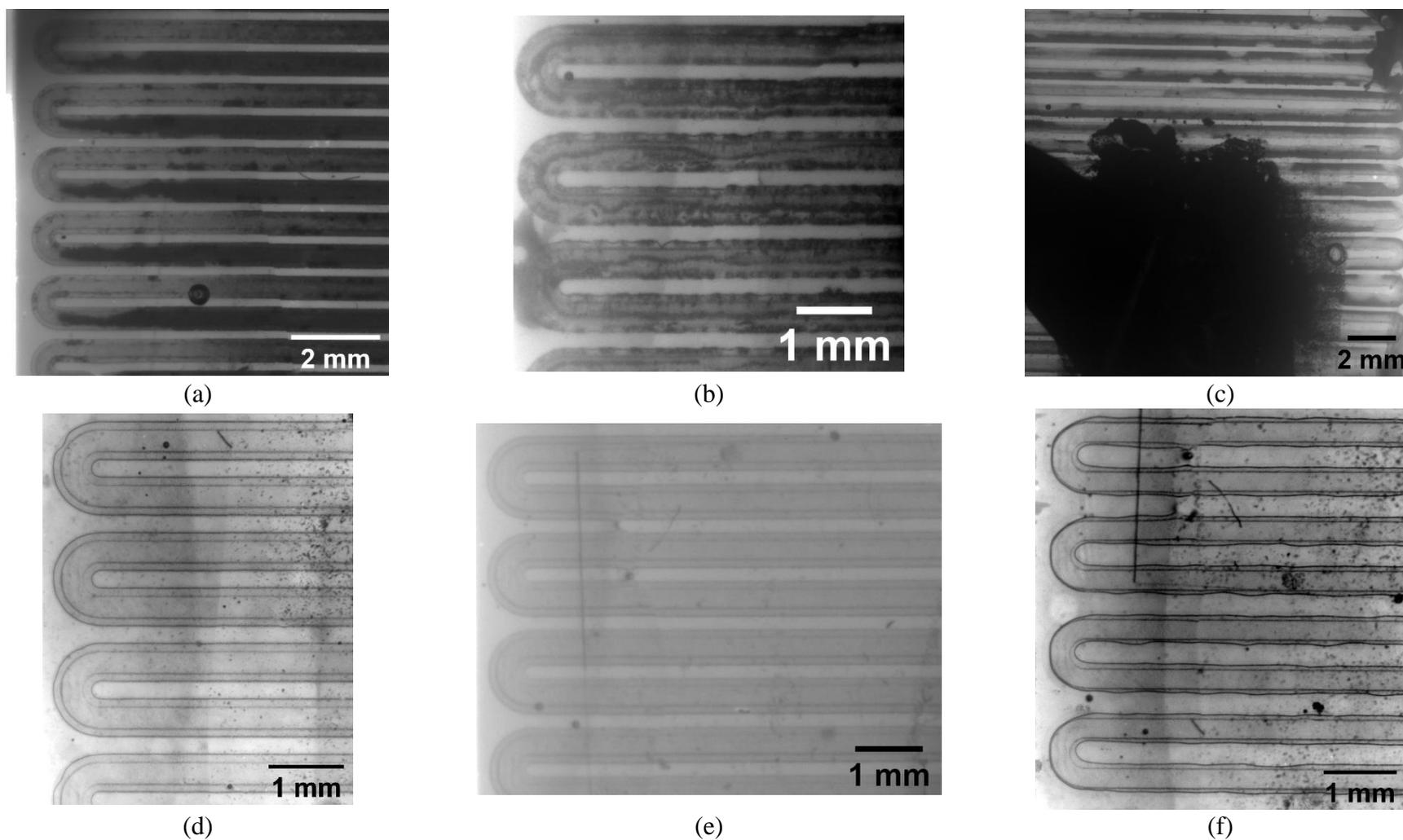


Figure 3-56 – Vue au macroscopie de l'état d'encrassement du réacteur, après 10 à 30 minutes de séchage sous flux d' $O_2$  (2 à 4 mL/min), suite à réaction avec un plasma  $O_2$  (15 kV, 1 kHz,  $Q_l = 3 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $Q_g$  variable,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ , 40 °C) et les molécules suivantes :  
 (a) Hexène, (b) Cyclohexane, (c) Methylcyclohexane, (d) Dodécane, (e) Décylamine, (f) Dodecène.

Le nettoyage de ce dépôt/résidu était l'une des problématiques concernant l'entretien du réacteur, présentée plus tard en section 3.4.1 et Annexe 13. Il est effectué à l'aide de dichlorométhane (DCM) en l'absence de produits oxydés (hexène ou dodécène sous plasma Ar) ou à l'aide de tétrahydrofurane (THF) pour des produits plus polaires (amines, aldéhydes...) et pour tous les produits de réaction sous plasma O<sub>2</sub>. Un réacteur à nouveau sec et propre est ainsi obtenu après nettoyage et séchage.

Tableau 9 – Données expérimentales associées aux expériences ayant permis l'obtention des dépôts présentés en Figure 3-56. Toutes les expériences ont été effectuées à  $f=1\text{kHz}$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{sortie}}=P_{\text{atm}}$ , Plasma O<sub>2</sub>.

Molécule	Hexène	Cyclohexane	Méthyl-cyclohexane	Dodécane	Décylamine	Dodécène
Tension (kV)	17.5	15	15	15	15	15
Q <sub>l</sub> (μL/min)	6	3	3	3	3	3
Q <sub>g</sub> (mL/min)	1	0.75	0.75	2	4	2

#### 2.1.1.1. Evaluation du vieillissement du design par érosion

En utilisant cette même technologie, nous avons également sondé la potentielle évolution du profil interne du réacteur après utilisation, en tentant d'observer les éventuels dommages générés par le plasma au contact du verre (érosion du verre, en anglais *etching*). Le plasma peut en effet ablater des surfaces, et provoquer leur érosion, une technique notamment utilisée en microfabrication<sup>81-83</sup>, mais qui nécessite théoriquement des énergies électroniques hautes, d'environ 40 eV<sup>84</sup>.

Pour déterminer si les processus d'érosion plasma ont lieu et pour quantifier leur impact, nous observerons l'évolution du profil de coupe (y,z) entre un réacteur neuf et un réacteur ayant déjà servi dans de multiples expériences. Nous nous intéresserons notamment à l'évolution de la hauteur de marche et des pentes marche-fond du canal. En effet, seul le canal central est, théoriquement, lieu de décharge plasma lors des réactions entreprises, les canaux latéraux étant protégés par le liquide. Si l'*etching* a bien lieu, celui-ci devrait donc creuser le canal central, et augmenter la hauteur séparant les deux plateaux liquide/gaz.

La reconstitution du profil interne d'un réacteur usagé est proposée en Figure 3-57. On constate que les faibles valeurs de variations détectées pour les différentes distances caractéristiques, dont la hauteur de marche, ne peuvent être attribuée qu'à des erreurs expérimentales de mesure sur le logiciel Image J.

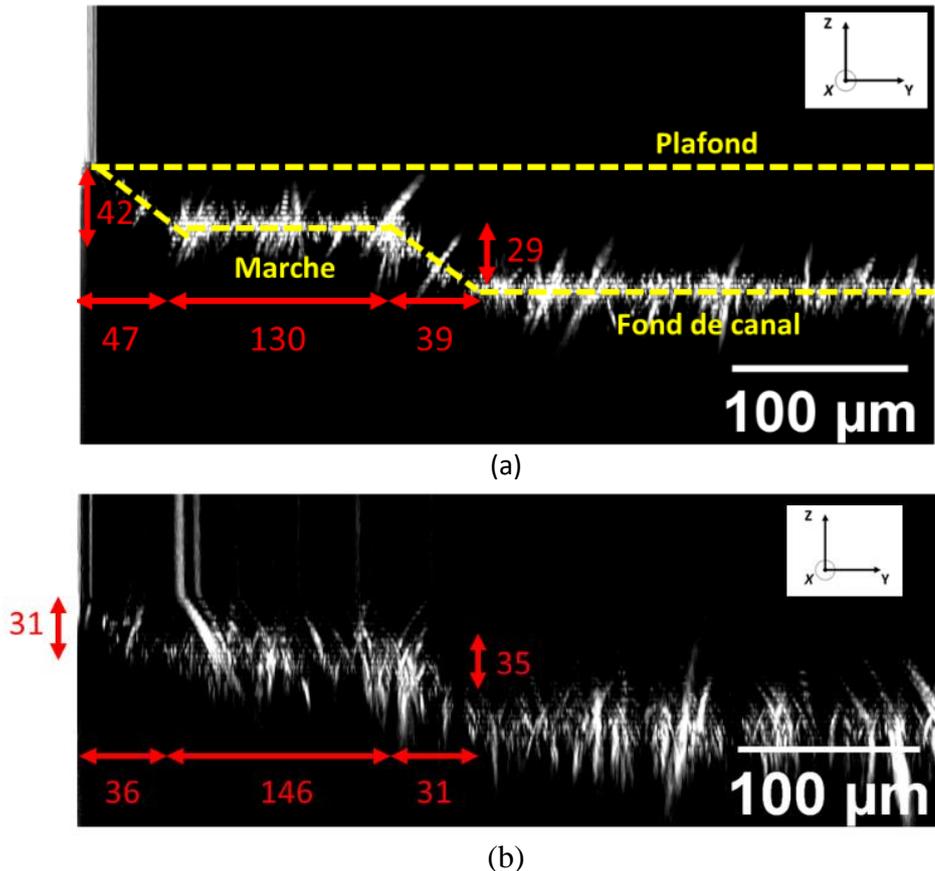


Figure 3-57 - Reconstitution du profil (y,z) du réacteur, avec annotations des distances caractéristiques, dans le cas d'un réacteur (a) Neuf (b) ayant subi plus d'une dizaine d'expériences successives, et un recyclage d'électrodes.

En conclusion ces premières observations microscopiques semblent indiquer que l'état du verre, à l'intérieur du réacteur, reste sensiblement le même au cours du temps. Il serait néanmoins préférable de répéter ces observations sur un plus grand nombre de réacteurs, et d'observer d'autres sections particulières du réacteur, comme les entrées/sorties et les coudes avant de parvenir à de réelles conclusions.

## Conclusion

---

*Cette étude approfondie du réacteur Biflow avant, pendant et après réaction avec le plasma, en présence de molécules diverses, a apporté de nouvelles informations permettant de mieux comprendre son fonctionnement.*

*A sec, il a été possible d'observer la géométrie réelle du Biflow. Celle-ci diffère légèrement de la théorie, et présente notamment une pente légèrement abrupte en guise de marche, et des dimensions variant légèrement de celles attendues (écart de 30 % sur les largeurs de fond de canal et de marche).*

*Le fonctionnement du réacteur en présence de décharge a également pu être observé, pour des réacteurs NOA. Une primo-description de l'évolution spatio-temporelle de la décharge y a été proposée par observation iCCD. Le caractère dual (filamentaire et/ou diffus) du plasma a été mis en évidence.*

*L'écoulement, avec et sans plasma, a pu être étudié au microscope. Le ratio de débit  $Q_l/Q_g$  permettant un écoulement idéal, correctement placé sur la marche, a ainsi pu être déterminé pour différentes molécules, ce ratio diminuant fortement avec l'augmentation de viscosité du liquide. En présence de plasma, l'écoulement se trouve perturbé par différents phénomènes. Cependant, il parvient à conserver globalement sa structure initiale, en respectant assez bien le confinement liquide latéral, ce qui est un résultat satisfaisant.*

*Malgré les différences de géométrie précédemment évoquée, l'étude de l'écoulement au vidéomicroscope en présence d'hexanal et de fluorescéine a permis de confirmer le bon fonctionnement de la marche. L'interface gaz-liquide a pu être visualisée, et l'influence du débit de gaz sur celle-ci à débit de liquide fixé a pu être mis en évidence, confortant ainsi le choix du ratio  $Q_l/Q_g$  précédemment obtenu au microscope.*

*Enfin, après les expériences, des phénomènes d'encrassements plus ou moins importants, en fonction des réactions réalisés, ont pu être observés. Cet encrassement n'a jamais présenté cependant de réel problème, car facilement nettoyable à l'aide de certains solvants (THF, DCM). L'érosion, par le plasma, du verre constituant le réacteur a pu être exclue.*

### 3.4. Méthodes expérimentales et analytiques

Une fois le montage présenté, et le fonctionnement du réacteur Biflow décrit, nous pouvons désormais aborder la réalisation d'expérience en elle-même. Après avoir présenté brièvement un protocole expérimental simplifié, nous présenterons dans cette section les méthodes analytiques globales qui ont été appliquées pour obtenir des informations quantitatives et qualitatives sur les produits réactionnels. Nous détaillerons ensuite plus particulièrement certaines de ces méthodes analytiques, en soulignant leurs avantages et limites.

#### 3.4.1. Protocole expérimental simplifié et définition du problème analytique étudié

Un protocole expérimental complet est proposé en Annexe 13, annoté de conseils et de mises en garde pour une bonne utilisation au quotidien du système.

Nous rappelons ici, succinctement, les étapes d'une expérience de synthèse plasma dans nos microréacteurs. A partir de cela, nous pourrions mettre en évidence la complexité du produit à étudier, et rappeler les définitions des grandeurs qui nous permettront de qualifier l'efficacité de notre réaction : conversion, rendement, sélectivité.

##### 3.4.1.1. Protocole expérimental simplifié

Après avoir préparé le montage expérimental global (électrique, système de refroidissement, caméras), le réacteur Biflow, propre et sec, est pré-refroidi à environ 10 °C. On fournit alors un débit de gaz  $Q_{g,p} = 2$  mL/min qui va initialement purger la phase gaz pour la remplacer par le gaz plasmagène pur (20 minutes de purge).

Ensuite, on corrige la valeur de débit de gaz par celle de l'expérience  $Q_{g,i}$ . Il est alors possible de lancer l'écoulement liquide, avec un débit  $Q_{l,i}$  (μL/min) donné. La stabilisation de l'écoulement est généralement obtenue après 10 à 20 minutes d'écoulement. Tout le liquide sortant du réacteur est collecté, jusqu'à indication contraire, dans un vial « déchets ».

Une fois la stabilisation de l'écoulement atteinte, on monte doucement en tension jusqu'à la tension  $U$  (kV) et à la fréquence  $f$  (kHz) souhaitées.

Le réacteur va monter plus ou moins rapidement en température sous l'effet du plasma, ce qui nous force à régler manuellement  $T_{bain}$  de manière à obtenir la température expérimentale souhaitée  $T$  (°C). La température est généralement stabilisée après 10 à 20 minutes et reste dès lors stable pendant le reste de l'expérience.

45 minutes après avoir atteint la tension de travail, on peut considérer que le système est stabilisé (voir section 4.2.3 pour plus d'explication sur le choix de cette durée). Le réacteur est alors soumis à une pression  $p(x)$  (bars) dépendant de la position  $x$  dans le réacteur du fait des pertes de charges, et présente une puissance électrique dissipée  $W$  (W) (Figure 3-58). Le liquide traverse le réacteur en un temps de séjour  $\tau$  (s) dépendant de son débit initial. Le produit de la réaction arrive dans le collecteur avec un débit  $Q_{l,f}$  ( $\mu\text{L}/\text{min}$ ) sous un débit  $Q_{g,f}$  ( $\text{mL}/\text{min}$ ) de gaz.

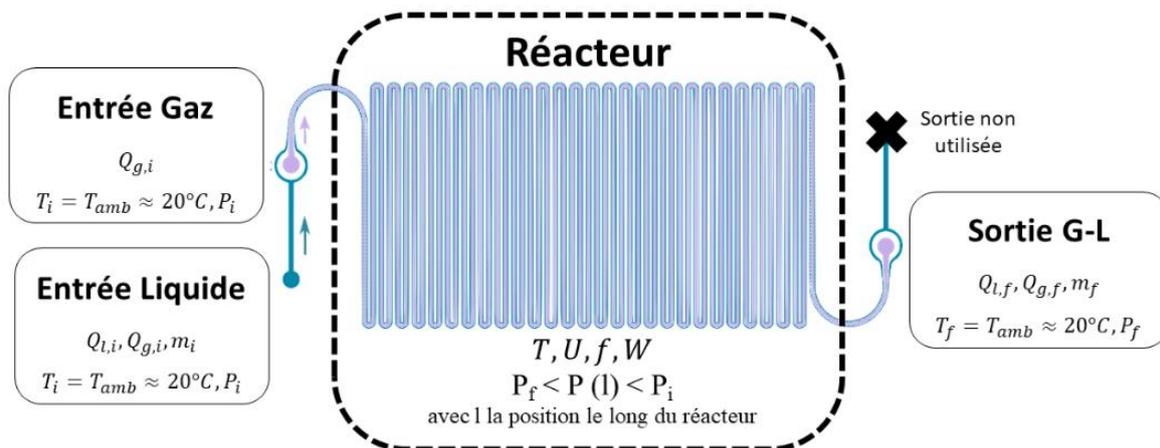


Figure 3-58 - Schéma bloc du système d'étude.

Dès lors, le prélèvement du produit réactionnel, dans un vial taré remplaçant le vial déchet, peut débuter. Celui-ci dure un temps  $t$  (min) qui doit être adapté au débit employé et aux produits à analyser. Ainsi, pour une étude de produit d'oxydation identifiables en GC, 200  $\mu\text{L}$  de produit suffisent pour réaliser les analyses. Pour une étude d'oligomère, on recommande de récupérer 1 mL de produit.

Une fois le temps  $t$  atteint, la haute-tension peut être stoppée, ainsi que l'injection liquide. Le vial collecteur doit être rapidement retiré, bouché puis pesé, afin de déterminer la masse  $m_f$  (g) de produit collecté durant le temps  $t$ .

En parallèle, le réacteur est séché avec un débit de dioxygène O<sub>2</sub>  $Q_{g,s} = 2$  à 4 mL/min. Après 20 minutes de séchage, on coupe le débit de gaz puis on nettoie le réacteur avec un débit  $Q_{l,n} = 20$  µL/min de dichlorométhane (DCM) pour des réactions n'incluant pas d'hétéroatomes ou au tétrahydrofurane (THF) dans le cas de produits oxydés. Le nettoyage dure préférentiellement 10 minutes, tout au plus 20 minutes. Ce produit de nettoyage peut être collecté éventuellement.

Une fois le nettoyage au solvant fait, on peut à nouveau sécher sous dioxygène le réacteur ( $Q_{g,s} = 2$  à 4 mL/min) puis on peut réaliser un nettoyage au plasma O<sub>2</sub> (10 kV, 1 kHz, 10 min). Le réacteur est alors propre et prêt pour un nouvel usage, tandis que le produit de réaction est prêt pour analyse.

### 3.4.1.2. Nature générale du produit obtenu à étudier

Le prélèvement, effectué durant une période  $t$  (min), permet de récolter une masse totale de produit  $m_f = m_i + m_p$ , avec  $m_i$  masse théoriquement injectée durant le temps  $t$ , et  $m_p$  différence constatée entre la masse récoltée et la masse théorique (Figure 3-59).

Le produit final est composé de  $n$  produits  $k$ ,  $n$  pouvant atteindre des valeurs élevées (jusqu'à plus de 40 produits de réaction). Sa masse  $m_f$  est déterminée expérimentalement par pesée. Les  $n$  produits  $k$  disposent d'une masse  $m_{k,f}$  (g) et représentent une fraction massique de la phase liquide  $w_{k,f}$  (g). La différence  $m_p$  peut correspondre à des pertes de matière ( $m_p < 0$ , perte de matière par entraînement en phase gaz) ou à un gain de masse, via l'insertion d'atomes par réaction avec le gaz plasmagène ( $m_p > 0$ , cas avec plasma O<sub>2</sub>).

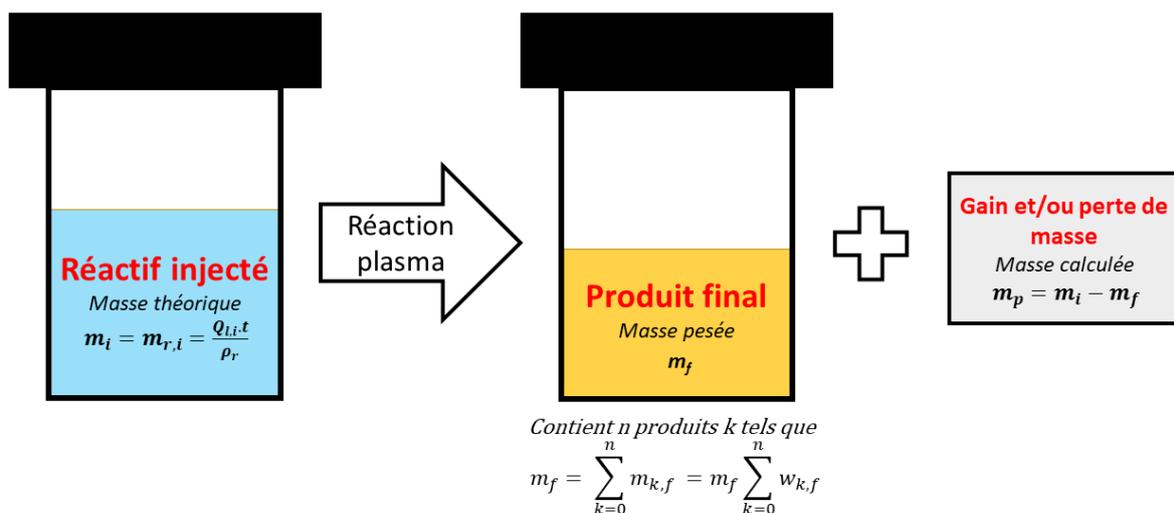


Figure 3-59 - Bilan de masse injectée et finale.

Les différentes constituantes du problème étant posées, nous pouvons ensuite définir, à partir de ces données expérimentales, les sélectivités, rendements et conversions qui vont nous permettre de caractériser l'efficacité d'une voie de synthèse.

### 3.4.2. Critères d'efficacité d'une voie de synthèse

Dans notre étude, les voies de synthèse peuvent être présentée de façon simplifiée comme étant du type :



Pour caractériser l'efficacité d'une telle voie de synthèse, il est nécessaire de mettre en évidence :

- La quantité de réactif initial A consommé par la réaction, évaluée par la **conversion**
- La quantité de produit final B obtenu, caractérisée par le **rendement** de ce produit

La **conversion  $X_r$  d'un réactif R** (en %) correspond comme la masse/quantité de réactif injectée ayant été consommée lors de l'expérience. C'est donc la soustraction de la masse/quantité initiale de réactif  $m_{r,i}$  (g) par la masse/quantité de réactif collecté en fin d'expérience dans le collecteur  $m_{r,f}$  (g) ramenée à la masse initiale injectée  $m_{r,i}$ , soit :

$$X_r = \frac{(m_{r,i} - m_{r,f})}{m_{r,i}} \cdot 100 = \frac{(n_{r,i} - n_{r,f})}{n_{r,i}} \cdot 100 \quad (3-3)$$

Le **rendement  $\eta_k$  en un produit k** (en %) se définit comme le rapport entre la quantité de produit k finale  $n_{k,f}$  et la quantité maximale de produit k synthétisable au cours de la réaction. Cette valeur peut s'écrire comme le produit de la quantité de réactif initial  $n_{r,i}$  et du rapport entre le nombre de molécules de réactif r,  $v_r$ , nécessaires à la synthèse de  $v_k$  molécules de k pour une réaction de type  $v_A A \rightarrow v_B C$ . On peut donc écrire :

$$\eta_k = \frac{v_A \cdot n_{B,f}}{v_B \cdot n_{A,i}} \cdot 100 = \frac{v_A \cdot m_{B,f} \cdot M_A}{v_B \cdot m_{A,i} \cdot M_B} \cdot 100 \quad (3-4)$$

Comme exposé précédemment, de nombreux coproduits sont parfois présents dans le produit final. Pour comparer la capacité de la voie de synthèse à produire B à partir de A, plutôt que d'autres espèces chimiques, on emploie la notion de **sélectivité**.

La **sélectivité**  $S_k$  (en %) en produit k par rapport au réactif limitant r se définit comme la proportion de k synthétisé comparée à la quantité de total de réactif initial consommé. Soit :

$$S_k = \frac{v_r \cdot n_{k,f}}{v_k (n_{r,i} - n_{r,f})} \cdot 100 = \frac{m_{k,f}}{m_{h,i} - m_{h,f}} \cdot \frac{v_r \cdot M_r}{v_k \cdot M_k} \cdot 100 \quad (3-5)$$

On peut également écrire :

$$S_k = \frac{\eta_k}{X_k} \cdot 100 \quad (3-6)$$

Dans la suite de ce projet, nous utiliserons systématiquement au moins deux de ces trois notions pour caractériser l'efficacité de nos voies de synthèse, la troisième grandeur pouvant être déterminée à partir des deux autres, comme exposé en (3-6).

A ce stade, nous ne disposons que de  $m_i$ ,  $m_p$  et  $m_f$ , qui sont déterminées théoriquement ou expérimentalement. Il est donc nécessaire d'établir un processus analytique capable de caractériser la nature des n produits de réactions, et de déterminer leurs quantités  $n_{k,f}$ .

### 3.4.3. Dispositif analytique global

Les n produits de réaction sont constitués de molécules aisées à identifier et à quantifier en GC (hexène, cyclohexène) et d'oligomères qui vont nécessiter la mise en place d'autres méthodes analytiques (GPC). Afin d'établir un bilan matière complet, il a donc été nécessaire de proposer un dispositif analytique adapté à la caractérisation et à l'identification de chacune de ces espèces.

Ce dispositif nécessite plusieurs étapes, réalisées dans un ordre précis, tel que présenté en Figure 3-60.

**(A)** Directement après l'expérience on pèse le produit collecté pour déterminer de  $m_f$  puis calculer  $m_p$ .

**(B)** Dans le cas de produits obtenus par réaction avec un plasma  $O_2$ , une étape de solubilisation dans le THF est nécessaire. Préliminaire à toute autre analyse, celle-ci permet de s'assurer que toutes les espèces présentes dans le milieu sont dans une unique phase. En effet, pour l'oxydation du dodécène par exemple, certains des produits obtenus (aldéhyde, acide carboxylique) seront insolubles dans le réactif initial, et recristalliseront en l'absence de solvant extérieur. La masse de solvant de dilution ajouté au produit  $m_D$  doit être pesée en vue des calculs suivants.

**(C)** Le produit peut ensuite être analysé en chromatographie phase gaz (GC, Agilent7890B GC system + 8977B MSD) pour déterminer la nature et les quantités  $m_{k,f}$  des produits légers. Deux détecteurs sont employés (MS/FID). Pour ces deux analyses, la colonne utilisée est une colonne capillaire HP-5MS (Agilent, 30mx0,25mmx0,25 $\mu$ m).

L'analyse sur spectromètre de masse MS **(C1)** permet d'identifier les molécules volatiles, en s'appuyant sur la base de données du NIST, et dans de rares cas sur l'analyse détaillée manuelle du spectre de masse.

La méthode d'analyse par détection d'ionisation de flamme FID **(C2)** permet quant à elle de quantifier ces espèces et de déterminer les  $m_{k,f}$  pour chaque produit k. La méthode FID est détaillée ultérieurement (section 3.4.4) et se base sur un étalonnage interne.

**(D)** A l'aide d'un bilan matière, on peut alors déterminer, en connaissant les différents  $m_{k,f}$  ainsi que  $m_f$ ,  $m_i$ ,  $m_p$ , la masse d'oligomère théoriquement présente dans le milieu  $m_o$ . Le détail de ce bilan matière est proposé en 3.4.5. On notera qu'une méthode de mesure expérimentale de  $m_o$  a été entreprise, puis abandonnée faute d'une précision suffisante (voir Annexe 14).

(E) On sèche ensuite l'oligomère, afin de pouvoir l'analyser en GPC (F). Les masses molaires moyennes en poids  $M_w$  et en nombre  $M_n$  de l'oligomère sont obtenus par Chromatographie d'Exclusion Sterique (GPC/SEC, détecteur LS/RI, Agilent G7800A), après avoir resolubilisé environ 10 mg d'oligomère dans du THF (Tetrahydrofurane isocratique pour HPLC, Carlo Erba, Ref. 412452000).

(G) Finalement, des RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été réalisées sur quelques échantillons d'oligohexènes obtenu sous plasma d'argon.

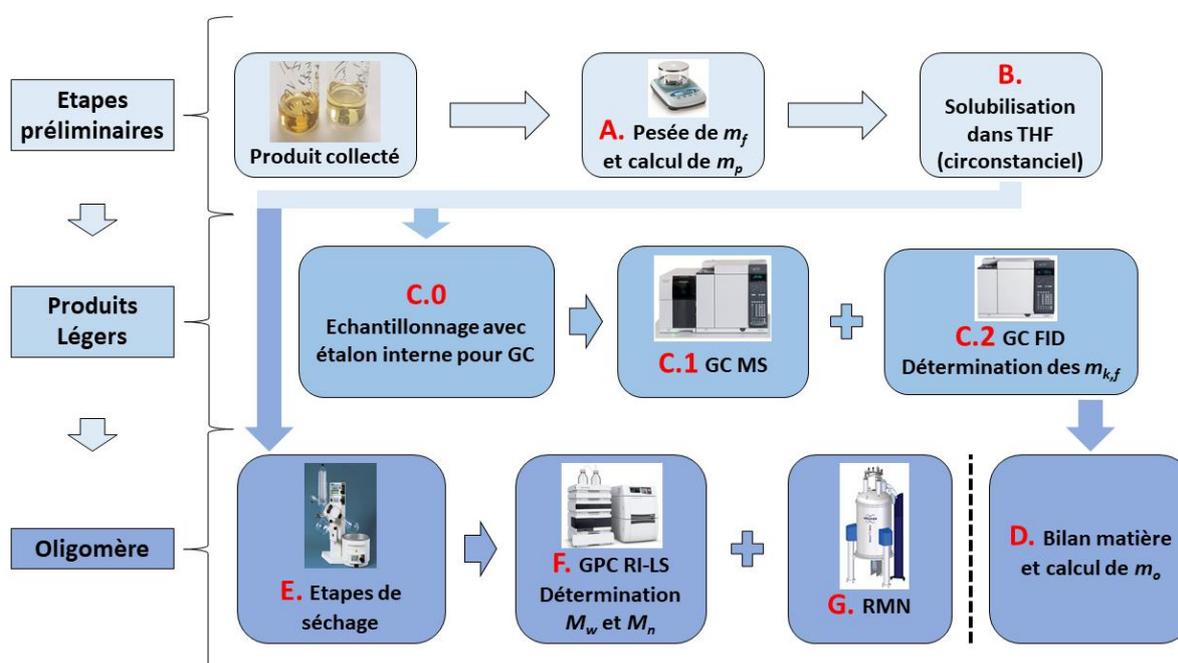


Figure 3-60 – Etapes analytiques principales.

Au terme de cette série d'analyses, il est ainsi possible d'effectuer un bilan matière complet du produit obtenu et du système, en ayant par ailleurs déterminé la nature de tous les composés majoritaires présents dans le milieu.

Dans les sections suivantes, nous présenterons quelques détails et limites de la méthode globale analytique ici exposée.

### 3.4.4. Méthode de quantification des produits légers par GC-FID

Avant de détailler les hypothèses et méthodes spécifiques aux deux cas d'études, plasma d'argon ou d'oxygène, nous détaillons au préalable la méthode de quantification de produits légers par analyse GC-FID, plus précisément par étalonnage interne. En effet, cette méthode a été systématiquement utilisée pour déterminer les masses de réactif et de produits légers collectés en sortie de réacteur, de par la simplicité de son fonctionnement et la présence de la majorité des produits et réactifs dans la base de données de la GC-MS.

#### 3.4.4.1. Aspects théoriques

En analyse FID, la réponse du détecteur peut être considérée comme linéaire. On peut alors écrire la relation :

$$I_k = \alpha_k \cdot n_k \quad (3-7)$$

avec  $\alpha_k$  le coefficient de corrélation ( $\text{mol}^{-1}$ )  
 $I_k$  l'intensité de la réponse de l'analyte k (soit l'aire du pic correspondant en FID)  
 $n_k$  la quantité de matière d'analyte injectée (mol)

En appliquant la relation (3-7) à la fois à l'analyte étudié et à un étalon dont la quantité injectée  $n_E$  est connue, on obtient :

$$\frac{I_k}{I_E} = C_{k/E} \cdot \frac{n_k}{n_E} \quad (3-8)$$

Avec  $C_{k/E}$  le coefficient de réponse de l'analyte A par rapport à l'étalon E (-)  
 $I_E$  l'intensité de la réponse de l'étalon E (soit l'aire du pic correspondant en FID)

Le coefficient  $C_{k/E}$  est calculé par la méthode de l'étalonnage interne, dans le paragraphe suivant, et est spécifique au duo étalon-analyte k. Pour calculer la quantité d'analyte k contenue dans une solution injectée en FID, il ne reste plus qu'à utiliser la formule suivante :

$$n_k = \frac{I_k \cdot n_E}{I_E \cdot C_{k/E}} \quad (3-9)$$

Soit 
$$m_k = M_k \frac{I_k \cdot n_E}{I_E \cdot C_{k/E}} \quad (3-10)$$

### 3.4.4.2. Détermination du coefficient $C_{k/E}$

Le coefficient de réponse  $C_{k/E}$  est unique pour chaque association d'analyte k avec un étalon E donné. Sa valeur est déterminée expérimentalement par la réalisation d'une droite de calibration  $f\left(\frac{n_k}{n_E}\right) = \frac{I_k}{I_E}$ , dont le coefficient directeur aura pour valeur  $C_{k/E}$ . Cette droite de calibration est obtenue par l'analyse GC-FID d'au moins 4 échantillons analyte-étalon de concentrations connus. Un exemple est donné en **Figure 3-61** pour l'exemple hexène-toluène.

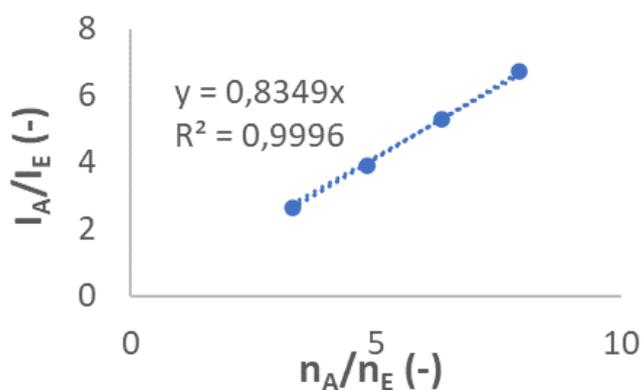


Figure 3-61 – Exemple de droite de calibration réalisée pour l'hexène avec le toluène comme étalon.

En théorie, ce coefficient doit être déterminé par cette méthode pour chaque analyte présent dans le produit final. Cependant, les réactions plasmas génèrent souvent un nombre extrêmement élevé de coproduits (plus de 40 pics intégrés dans la réaction du plasma d'argon avec l'hexène). Compte tenu du coût budgétaire de l'achat (ou du coût en temps de la synthèse) de tous ces coproduits, mais également de la quantité et de la variété des réactions proposées, notamment lors du screening de molécules exposées au plasma  $O_2$ , il était nécessaire de trouver une alternative pour faciliter nos calculs.

L'utilisation de la notion de réponse relative à la quantité de carbone constituant cette molécule a permis de débloquer la situation. En effet, chaque molécule a une intensité de réponse en FID augmentant avec son nombre de carbone de façon quasi-linéaire.

Pour deux hydrocarbures constitués de  $Z_A$  et  $Z_B$  atomes de carbone, on peut donc écrire :

$$C_{A/B} = \frac{N_{c,A}}{N_{c,B}} = \frac{Z_A}{Z_B} \quad (3-11)$$

Si nous reprenons l'exemple précédent de l'hexène-toluène, cette formule donne une valeur  $C_{A/B} = 0,857$ , soit une valeur proche de celle déterminée expérimentalement (0,8349, voir Figure 3-61).

Les travaux de K. Schofield<sup>85</sup> résument parfaitement cette stratégie de calcul. Par ailleurs, ceux-ci mettent également en évidence, via un tableau recensant les équivalents carbonés de nombreuses molécules dotées d'hétéroatomes, une possible stratégie de simplification en présence d'hétéroatomes. En effet, le nombre d'équivalents carbonés semble pouvoir, pour une catégorie donnée de fonction chimique, et une molécule constituée de Z atomes de carbone :

$$N_{c,H} = Z - \varepsilon_f \quad (3-12)$$

Avec  $N_{c,H}$  le nombre d'équivalent carbonés de la molécule (-)

$\varepsilon_f$  nombre réel correctif, compris généralement entre 0 et 1 (-)

D'après le tableau de valeurs de Schofield, on peut proposer un ensemble de de valeur  $\varepsilon_f$  pour plusieurs fonctions chimiques qui seront ici étudiées. En complétant ces données par des calibrations sur certains produits disposant de fonctions non disponibles dans la liste de Schofield, il est possible de proposer le tableau de valeurs suivant (**Tableau 10**) :

*Tableau 10 - Valeurs du coefficient correctif à appliquer au calcul du nombre d'équivalent carbone en présence de fonctions chimiques usuelles.*

Fonction chimique (-)	Valeur du malus $\varepsilon_f$ (-)	Source (-)
Hydrocarbure pur	0	Schofield
Alcool primaire	0,5	Schofield
Alcool secondaire	0,7	Schofield
Alcool tertiaire	1	Schofield
Aldéhyde	1	Schofield
Cétone	1	Schofield
Dicétones	1,5	Schofield
Acide carboxylique	0,9	Schofield
Epoxyde	0,5	Interne (1 calibration epoxyhexane)
Bromure	- 0,3	Interne (calibration Bromohexane répétée 2 fois, $R^2 > 0,9996$ )
Chlorure	0	Interne (Chlorododécane, 1 fois, $R^2 = 0,9991$ )
Amine	0.9	Interne (Hexylamine, 1 fois, $R^2 = 0,9989$ )

Cependant, on observe, dans certains cas, des erreurs non négligeables entre les valeurs attendues pour ce coefficient correctif et celle obtenue lors de calibration réalisée au laboratoire (**Tableau 11**).

*Tableau 11 – Exemple de valeurs  $\varepsilon_f$  dont la valeur déterminée expérimentalement dévie de celle attendue théoriquement.*

Fonction chimique (-)	Valeur du malus $\varepsilon_f$ attendue (-)	Valeur du malus $\varepsilon_f$ obtenue lors de la calibration (-)	Coefficient de corrélation (-)
1-Dodecène	0	1,5	0,9987
Hexanal	1	1,4	0,993
Aldéhyde Laurique	1	2	0,9938
Acide hexanoïque	0,9	1	0,9985
Decylamine	0,9	-0,5	0,9915

L'origine de cet écart peut se trouver très probablement dans des calibrations trop peu précises (trop peu de points) et réalisées à partir de solutions étalons dont la qualité a pu être dégradée par le temps.

En effet, si l'on prend l'exemple des nombreuses calibrations de l'hexène (avec étalon toluène), il est possible d'observer que les écarts les plus importants à la valeur théorique sont obtenus lorsque le coefficient de corrélation est inférieur à 0,999 (**Tableau 12**). Plus le coefficient de corrélation est élevé, plus cet écart à la théorie diminue. On constate dans le même temps que les valeurs obtenues dans le **Tableau 11** l'ont été également avec des coefficients de corrélation faibles, ce qui peut expliquer les écarts importants constatés.

*Tableau 12 – Exemples de valeur du coefficient correcteur obtenu à partir de différentes calibrations*

Date de la calibration hexène-toluène	16/12/19	25/08/20	30/10/19	17/09/19
$\varepsilon_f$ (-)	0,156	-0,258	0,64	0,212
Coefficient de corrélation $R^2$ (-)	0,9996	0,9994	0,9548	0,9963

Il serait donc nécessaire, par la suite, d'assurer une vigilance accrue lors de la réalisation de ces droites de calibration. Réaliser plus de points ou répéter plusieurs fois chaque point serait par exemple un bon moyen de renforcer ces estimations.

Cependant, plus que de donner un résultat de rendement précis au dixième près, comme cela pourrait être une exigence en production, l'objectif de cette thèse est d'abord exploratoire. De ce fait, nous nous satisferons, dans la suite, de l'utilisation des coefficients de issus des travaux bibliographiques de Schofield, lorsqu'ils sont disponibles, ou de ceux issus de nos propres calibrations, dans le cas contraire, à la condition que celles-ci aient pu atteindre un coefficient de corrélation supérieur à 0,999.

Nous détaillons la méthode de préparation de l'échantillon en Annexe 15.

### 3.4.5. Bilan matière et détermination des quantités d'oligomère

Comme exposé en 3.4.3, la détermination des quantités produites, puis des rendements et sélectivités en oligomère se fait par le calcul de bilans matières.

Après avoir rappelé l'équation de bilan matière appliquée à notre problème général (synthèse de produits légers + d'un oligomère à partir d'un réactif seul), nous présenterons dans cette section les hypothèses et calculs permettant de remonter à la quantité d'oligomère.

#### 3.4.5.1. Bilan matière dans le cas général

Le bilan matière final s'écrit dans le cas général, avec les quantités de matière :

$$n_{r,i} = n_{r,f} + n_l + \sum_{k=0}^n \frac{v_k}{v_r} n_{k,f} + \frac{v_o}{v_r} n_{o,f} \quad (3-13)$$

Avec  $n_{r,i}$  la quantité initiale théorique de réactif injecté,  $n_{r,f}$  la quantité de réactif dans le produit final,  $n_l$  la quantité de réactif perdu (stripping),  $n_{k,f}$  les quantités des  $n$  produits  $k$  et  $n_{o,f}$  la quantité d'oligomère dans le produit final,  $v_i$  coefficients stœchiométriques de  $i$ .

Dans cette équation,  $n_{r,i}$  est obtenue par le calcul,  $n_{r,f}$  et  $n_{k,f}$  par l'analyse GC-MS et GC-FID. Restent donc à déterminer  $n_{o,f}$  et  $n_l$ .

Si on note  $m_l$  la masse de réactif perdue par stripping et  $m_g$  la masse gagnée par greffage d'atomes gazeux, avec  $M_r$  la masse molaire de réactif, alors on peut écrire :

$$n_l = \frac{m_l}{M_r} \quad (3-14)$$

$$m_p = m_l - m_g \quad (3-15)$$

Puis

$$n_l = \frac{m_p + m_g}{M_r} \quad (3-16)$$

En parvenant à déterminer  $n_l$ , on peut directement appliquer (3-13) pour calculer  $n_{o,f}$ . Comme  $m_p$  est déjà mesurée par pesée, seul le terme de gain de matière doit donc être déterminé pour boucler le bilan.

Sa détermination se fait différemment pour He/Ar/H<sub>2</sub> et pour le dioxygène.

#### 3.4.5.2. Bilan matière sans apport de matière par le gaz (He/Ar/H<sub>2</sub>)

Dans le cas des plasmas de gaz rare Ar/He, aucun gain de matière ne peut être effectué. Par ailleurs, pour les plasmas H<sub>2</sub>, l'apport peut être considéré comme négligeable devant les pertes. Pour ces trois gaz, on peut donc écrire :

$$n_l = \frac{m_p}{M_r} \quad (3-17)$$

Puis :

$$n_{o,f} = n_{r,i} - \left( n_{r,f} + \frac{m_p}{M_r} + \sum_{k=0}^n n_{k,f} \right) \quad (3-18)$$

### 3.4.5.3. Bilan matière en présence d'un apport de matière (plasma O<sub>2</sub>)

Dans le cas d'un plasma d'oxygène, l'apport de matière n'est plus négligeable, car  $M_O = 16$  g/mol et les masses molaires des molécules étudiées sont de l'ordre de 80 à 200 g/mol.

Il faut donc déterminer la valeur du terme de gain de matière  $m_g$ . En séparant le gain de masse pour les produits légers  $m_{g,légers}$  et pour l'oligomère  $m_{g,oligo}$ , on peut écrire :

$$m_g = m_{g,légers} + m_{g,oligo} \quad (3-19)$$

Puis, à partir des identifications MS et des quantités obtenues en FID, et à la condition que tous les produits soient correctement identifiés en MS :

$$m_{g,légers} \approx M_o \cdot \sum_k N_k \cdot n_{k,f} \quad (3-20)$$

Avec  $M_o = 16$  g/mol la masse molaire d'un atome d'oxygène,  $N_k$  le nombre d'atome d'oxygène présents sur le produit  $k$  et  $n_{k,f}$  la quantité produite de produit  $k$ .

Le terme  $m_{g,oligo}$  reste donc à calculer. Deux hypothèses peuvent être faites.

#### 3.4.5.3.1. Cas des molécules peu volatiles

Si les molécules sont très peu volatiles, comme dans le cas du dodecène, la **perte de masse est supposée négligeable**. On applique alors simplement (3-13) en considérant  $n_l \approx 0$  pour déterminer finalement :

$$n_{o,f} = n_{r,i} - \left( n_{r,f} + \sum_{k=0}^n n_{k,f} \right) \quad (3-21)$$

On peut également écrire, en combinant (3-15), (3-19) et (3-20) :

$$m_{g,oligo} \approx m_p + M_o \cdot \sum_k N_k \cdot n_{k,f} \quad (3-22)$$

Nous verrons en 4.4.3.3 que cette formule peut être ensuite utilisée pour déterminer le nombre d'oxygène par chaîne d'oligomère.

#### 3.4.5.3.2. Cas des molécules volatiles

Si les molécules sont volatiles, comme dans le cas de l'hexène, il est nécessaire de formuler une hypothèse simplificatrice. Il a ainsi été décidé de poser l'hypothèse, pour pouvoir approcher d'une valeur approximative de  $n_o$  :

$$m_g \approx m_{g,\text{légers}} \quad (3-23)$$

Puis en combinant (3-13), (3-15) et (3-20) :

$$n_{r,i} \approx n_{r,f} + \frac{m_p + M_o \cdot \sum_k N_k \cdot n_{k,f}}{M_r} + \sum_{k=0}^n n_{k,f} + n_{o,f} \quad (3-24)$$

Et enfin :

$$n_{o,f} \approx n_{r,i} - \left( n_{r,f} + \frac{m_p + M_o \cdot \sum_k N_k \cdot n_{k,f}}{M_r} + \sum_{k=0}^n n_{k,f} \right) \quad (3-25)$$

Au regard de la quantité relative de produits légers d'oxydation et de produits d'oligomérisation pour le cas de l'hexène, nous constaterons que l'hypothèse (3-23) est fautive. Cependant, il n'a pas été possible d'approcher plus précisément de la valeur de  $m_g$ . Cette approximation nous permettra donc de tirer quelques conclusions limitées.

Cette hypothèse lourde est l'une des quelques limitations qui peuvent être reprochées à la présente méthodologie analytique, et que nous listerons dans une dernière section.

### 3.4.6. Limites et pistes d'améliorations des méthodes analytiques

La méthode analytique ici présentée a présentée quelques lacunes et défauts, qui ont pu rendre complexe l'exploitation de certaines données.

#### 3.4.6.1. *Limites de qualification de l'oligomère en GPC*

La méthode GPC s'est avérée d'une précision satisfaisante pour l'étude des chaînes oligomères rencontrées durant ce projet. En effet, d'une expérience à l'autre, pour une même calibration de l'appareil, les valeurs de  $M_n$  et  $M_w$  étaient stables et cohérentes.

Pour rappel, la GPC identifie les masses molaires moyennes  $M_n$  et  $M_w$  à partir d'une calibration interne (faite par rapport au polystyrène). Cette calibration n'est valable qu'au sein d'une certaine gamme de masse molaire, supérieure théoriquement à 150 g/mol, cette valeur constituant la limite basse de détection de l'appareil. Nos oligomères étant de  $M_n$  supérieure à ce minimum, la GPC était donc une bonne technique d'analyse pour les analyser.

Cependant, un problème de répétabilité est apparu lors des changements de calibrations internes de l'appareil.

En effet, la calibration doit être renouvelée régulièrement pour assurer une bonne qualité d'analyse. C'est ainsi qu'une partie des expériences d'oligomérisations sous plasma d'argon et d'hélium (chapitre 4) ont été analysés avec une première calibration tandis que les oligomères issus des expériences sous plasmas  $H_2$  et  $O_2$  (chapitre 4 et 5) ont été analysés avec une autre calibration (voir Tableau 13). Traditionnellement, les masses molaires des polymères étudiés étant généralement élevées, l'impact de ce changement de calibration est négligeable.

Cependant, pour des masses aussi faibles que celles obtenues dans nos études, ce changement de calibration a eu un impact non négligeable sur les valeurs de  $M_n$  et  $M_w$  obtenues. Les deux exemples, proposés dans le Tableau 14, montrent une différence de 200 à 300 g/mol pour les  $M_n$  (soit une diminution de 20 à 30 %) et de 200 à 500 g/mol pour les  $M_w$  (les échantillons présentés sont issus de l'oligomérisation de l'hexène sous plasma d'argon).

Tableau 13 - Equations des calibrations réalisées au 26/02/2019 et le 11/05/ 2020 sur la GPC.

Calibration 1	$y = - 0.01001x^3 + 0.315x^2 - 3.798x + 19.52$
Calibration 2	$y = - 0.009238x^3 + 0.2905x^2 - 3.577x + 18.89$

Tableau 14 - Mn calculée par le logiciel d'analyse à partir des calibrations précédentes

Expérience	PAR_V_14_5_1	PAR_VC_17B_7_1
Mn calibration 1	886	960
Mn calibration 2	685	662
Mw calibration 1	1450	1794
Mw calibration 2	1292	1253

Ce constat a donc impossible la comparaison fiable des longueurs de chaînes entre deux séries d'analyses, une conséquence dommageable que nous exposerons en 4.4.

Le caractère imprécis des mesures de masses molaires moyennes de nos chaînes, étant acté, on peut cependant nuancer l'impact de cette approximation des valeurs de Mn et Mw sur les conclusions scientifiques possibles. En effet, entre une chaîne oligomère de 900 g/mol et une autre de 600 g/mol, la différence n'est que, dans le cas de l'hexène, de 3 éléments de répétition. Et, pour l'une valeur comme pour l'autre, la  $M_n$  obtenue est caractéristique d'une chaîne oligomère courte, dotée d'uniquement quelques éléments de répétition.

#### 3.4.6.2. Hypothèses, approximations et conséquences

S'il a été possible de réaliser des bilans matières sur la plupart des expériences proposées, des approximations parfois lourdes, comme celle proposé en 3.4.5.3.2, ont du être faites, au risque de proposer uniquement des estimations plutôt que des valeurs certaines dans le bilan matière.

Dans les expériences exploratoires proposées au chapitre 5, où l'étude de l'oligomère n'a pas pu être systématique, des quantités de matières de réactif converties se sont par ailleurs retrouvées comme étant « introuvables ». En effet, le bilan, même une fois complété, mettait en évidence qu'une part de réactif convertie ne se trouvait ni dans les produits analysés en GC-MS, ni dans le terme de perte/gain  $m_p$ . Nous avons qualifié ces pertes « quantités converties non identifiées » (Q.C.N.I.), et nous proposerons une explication à l'apparition de ce terme directement dans le chapitre 5.

Plusieurs propositions peuvent être faites pour améliorer le protocole actuel.

Une étude de répétabilité de la méthode analytique serait premièrement nécessaire. Les calculs d'erreurs étant quasi inexistant dans le présent projet, ceux-ci seraient une réelle amélioration pour les études postérieures. Les méthodes de validation de méthodes analytiques sont connues et bien balisées<sup>86,87</sup>, et permettrait de consolider nos résultats en quantifiant la robustesse de nos analyses.

On pourrait suggérer de développer une base de données des coefficients de réponses/équivalents carbones standards de différentes fonctions chimiques, à l'image de celle proposée par Schofield<sup>85</sup>. Cela simplifierait considérablement l'établissement de bilans matières et permettrait de s'affranchir de l'achat systématique/de la synthèse de standards et de la réalisation, plus ou moins chronophage, de calibrations.

Enfin, il serait nécessaire de tenter de s'affranchir des hypothèses comme celle proposée en 3.4.5.3.2. Cela pourrait passer par le développement une méthode de quantification de l'oligomère expérimentale plus performante que celle proposée, par pesée, en Annexe 14. Cependant, compte tenu des faibles quantités de produit obtenus et de la complexité d'étapes de séparation et d'évaporation qui serait nécessaire à l'isolement d'un oligomère oxydé, on peut s'interroger sur la faisabilité réelle d'une telle entreprise.

## Conclusion

---

*L'établissement d'une méthodologie analytique fiable a été l'un des défis majeurs de cette thèse. Le nombre élevé de sous-produits des réactions sous plasmas, ainsi que la synthèse d'oligomères, non quantifiables et qualifiables en GC, a nécessité la mise en place de calculs fastidieux, d'approximations et d'hypothèses parfois lourdes.*

*Cependant, cette méthode s'est avérée satisfaisante pour l'obtention d'une bonne répétabilité des résultats (voir 4.2.4) et a pu être utilisée de façon pratique et efficace lors d'études exploratoires impliquant une grande diversité de molécules, comme c'est le cas dans le chapitre 5.*

## Conclusion de la section

Afin d'explorer les possibilités de synthèse chimique par voie plasma en microréacteur, un réacteur disposant d'une géométrie de canaux spécifique, le Biflow, a été utilisée. Cette géométrie, issue des précédents travaux de l'équipe, permet l'établissement d'écoulements et de plasmas stables, et a ici été transposée dans des réacteurs en verre. Cette innovation a permis l'utilisation d'une plus grande diversité de solvants et de réactifs, d'obtenir une meilleure répétabilité entre réacteurs et un vieillissement plus lent et limité du réacteur dans le temps.

Un montage complexe a été associé à ce réacteur, afin de mesurer et de réguler les paramètres expérimentaux (signaux électriques, pression, température, temps de séjour). A partir de ce montage, le fonctionnement du réacteur Biflow verre a pu être étudié avant (géométrie à sec, impact de l'érosion, écoulement), pendant (impact de la décharge sur l'écoulement, description spatio-temporelle de la décharge) et après (dépôt résiduel).

Durant cette thèse, une importance particulière a été donnée au développement de méthodologies expérimentales et analytiques aussi fiables et robustes que possible. Des progrès considérables ont pu être observés sur la répétabilité des expériences et la durée de vie des réacteurs. Cependant, le montage, le réacteur et ces méthodes ont chacun présentées des limites, parfois négligeables, parfois handicapantes.

Le système ainsi conçu a permis la réalisation des expériences qui seront présentées dans les deux derniers chapitres.



# Chapitre 4

*Oligomérisation de l'hexène*

*En microréacteur plasma Gaz-Liquide*



## 4. Oligomérisation de l'hexène en microréacteur plasma GL

Produit principalement par oligomérisation de l'éthylène et séparation de ses produits, l'hexène fait partie de la famille des  $\alpha$ -oléfines, hydrocarbures dotés d'une double liaison (insaturation) en position terminale. Cette fonction particulière va permettre à l'hexène de réagir avec d'autres molécules d'hexène, après activation, pour générer des chaînes polymères de longueurs variables.

Trois dénominations permettent de nommer les chaînes de molécules obtenues. Lorsque la chaîne est constituée de  $n = 2$  monomères, on parle de **dimère**. Si  $2 < n < 100$ , il s'agit alors de **d'oligomère**. Pour  $n > 100$ , on parle enfin de **polymère**.<sup>88</sup> Nous nous intéresserons ici à la synthèse d'oligomères d'oléfines, appelés par conséquent oligo-oléfines par la suite.

La synthèse d'oligo-oléfines a été choisie comme réaction modèle tant pour mieux maîtriser et comprendre le fonctionnement de nos microréacteurs plasmas, que pour en appréhender les performances et limites. Par ailleurs, cette réaction modèle présente des intérêts industriels notables, et les perspectives ouvertes par une possible oligomérisation contrôlée par activation plasma seraient économiquement et écologiquement bénéfiques (section 4.1). L'oligomérisation pouvant être, par ailleurs, un processus parasite indésirable dans certaines réactions (voir oxydations du chapitre 5), mieux l'appréhender pourrait permettre à terme de mieux le proscrire.

Les défis principaux soulevés dans cette partie sont les suivants :

- Preuve de concept, répétable, d'une réaction d'oligomérisation par activation plasma en microréacteur gaz-liquide, sans bouchage ou dégradation des microcanaux
- Optimisation des rendements et conversions
- Compréhension des mécanismes sous-jacents à cette oligomérisation plasma particulière

Après avoir rappelé des éléments généraux sur l'oligomérisation des oléfines et de l'hexène, une première description d'une réaction-type d'oligomérisation de l'hexène par activation de plasma de gaz neutre (argon), au sein du microréacteur Biflow, sera proposée. Seront alors mis en lumière les phénomènes physico-chimiques observés lors de la synthèse, ainsi que les principaux produits de réaction.

Une étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux (temps de séjour, puissance, pression) sur cette même oligomérisation sous plasma d'argon sera proposée ensuite. Une dernière section sera dédiée à la comparaison des produits d'oligomérisation de l'hexène et d'une alpha-oléfine beaucoup moins volatile, le 1-dodécène, en ouvrant cette fois-ci la voie à d'autres gaz plasmagènes : hélium, dioxygène et dihydrogène.

## 4.1. Oligomérisation de l'hexène et des oléfines

### 4.1.1. Généralités et voies de synthèses classiques pour les oligomères d'oléfines

L'oligomérisation des oléfines est un procédé industriel majeur.<sup>88-90</sup> Les oligo-oléfines sont en effet utilisées pour la préparation de composés économiquement valorisables, comme les lubrifiants synthétiques et les carburants. Les oligomères à chaînes courtes (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) ont été employés notamment depuis les années 1930 pour la production de carburant à haut indice d'octane.<sup>91</sup> Comme ces oléfines de petites tailles sont des coproduits à faible valeur ajoutée des procédés de raffinage pétrolier (Fischer-Tropsch), leur transformation en carburant à forte valeur ajoutée a permis d'optimiser la rentabilité des procédés de raffinage et de répondre également à une demande croissante en carburant, à la veille de la seconde guerre mondiale.<sup>92</sup>

Entre 1950 et 2014, le nombre d'unités de production de carburant à partir d'oligo-oléfines a largement diminué, passant de 150 sites de production à 70 dans le monde.<sup>93</sup> Les oligo-oléfines ont en effet été progressivement abandonnées au profit des paraffines.<sup>94</sup> Aujourd'hui, l'oligomérisation des oléfines conserve malgré tout un grand impact industriel, et notamment les synthèses mettant en jeu des oléfines à chaînes plus longues, composées de 6 à 20 carbones (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>), dont les oligomères peuvent être employés comme détergents biodégradables ou lubrifiants.<sup>88,95</sup>

Face à l'importance industrielle de ces oligo-oléfines, de nombreux procédés ont été proposés pour optimiser leur production. Les principaux procédés existants sont les suivants :

- Catalyse par acide de Brønsted ou de Lewis
- Catalyse aux métaux de transition et complexes de coordination
- Autres solutions mineures : métathèse, voies radicalaires ou basiques

Ces différents procédés sont présentés plus en détail en Annexe 16.

#### 4.1.2. Oligomérisation et polymérisation plasma

##### *4.1.2.1. Intérêts attendus d'une oligomérisation plasma*

Les procédés plasmas pour la polymérisation d'oléfines, comme l'hexène, sont principalement employés industriellement dans la synthèse de dépôts de couches minces carbonées.<sup>96-102</sup> Cependant, si l'oligomérisation plasma d'oléfines n'a pas ou peu été étudiée, il est évident que ses avantages, par rapport aux techniques précédemment exposées, seraient indéniables :

- Absence de catalyseur à remplacer (catalyse hétérogène) ou à séparer du milieu réactionnel par des procédés de séparations dangereux et polluants (catalyse hétérogène). Absence d'amorceur radicalaire (AIBN, par exemple), ce qui évite leur insertion dans la chaîne oligomère et réduit les coûts de production.
- Températures et pressions atmosphériques au lieu des conditions dures proposées précédemment.

Ces avantages notables pourraient être des leviers économiques cruciaux pour la synthèse propre et sécurisée de ces oligo-oléfines. Nous nous intéresserons donc, dans cette section, aux procédés de synthèses d'oligomères plasmas existant déjà, avant de proposer des mécanismes pouvant expliquer et encadrer la polymérisation plasma.

#### 4.1.2.2. *Diversités des mécanismes de polymérisation plasma*

Les mécanismes d'oligomérisation/polymérisation mettant en jeu des plasmas sont à la fois complexes et uniquement partiellement compris. Friedrich propose plusieurs voies mécanistiques possibles de polymérisation<sup>103</sup> :

- Par croissance de chaînes radicalaires (polymérisation radicalaire)
- Par réactions molécules-ions et par croissance ionique (polymérisation ionique)
- Fragmentations et poly-recombinaisons (plasma atomique)

En présence de microplasmas froids atmosphériques, les processus principalement rencontrés seront des processus radicalaires. L'énergie à apporter aux molécules pour rompre homolytiquement des liaisons est, en effet, bien plus basse que l'énergie d'ionisation. Nous présenterons en Annexe 16 les processus de polymérisation ioniques sous plasma, et nous nous concentrerons ici sur les processus radicalaires.

La littérature distingue par ailleurs deux modes de polymérisation radicalaire : la polymérisation radicalaire « classique », et la polymérisation de plasma atomique. La distinction entre ces deux modes est basée sur la quantité moyenne de liaisons covalentes rompues, pour un monomère, au sein du plasma. En comparaison à une polymérisation radicalaire classique, le plasma atomique présente un nombre si élevé de fragmentations que les fragments obtenus s'approchent d'atomes isolés, d'où leur nom de plasma « atomiques ».

A nouveau, les plasmas obtenus dans cette thèse n'atteindront jamais le stade de plasma « atomiques », ceux-ci nécessitant des températures d'électrons et des densités électroniques beaucoup plus élevées que celles obtenues dans nos microréacteurs atmosphériques.

Nous présenterons ainsi plus en détail uniquement les processus de polymérisation radicalaire moléculaire.

#### 4.1.2.3. *Processus de polymérisation radicalaire moléculaire*

L'ensemble des étapes de ce processus particulier est décrit en R. 4-1.

**L'initiation** de la polymérisation radicalaire consiste en une dissociation homolytique, qui permet l'obtention de deux radicaux. Dans le cas d'hydrocarbures, une liaison covalente  $\sigma$  C-C ou C-H peut être rompue. Les radicaux carbonés produits possèdent une énergie et une réactivité hautes, leur permettant de réagir rapidement et leur conférant ainsi une durée de vie très basse. Des biradicaux issus de doubles liaisons peuvent également être produits par la rupture partielle des liaisons  $\pi$  ( $A = B \rightarrow A^\bullet - B^\bullet$ ) souvent suivie d'une recombinaison rapide.

La **propagation**, qui est l'étape permettant l'allongement de la chaîne d'oligomère, se fait par réaction radicalaire, entre le radical et la double liaison, dans le cas d'oléfines.

Les étapes de **terminaisons** sont plus nombreuses, et se divisent en deux catégories.

Certaines étapes de terminaisons consistent à **terminer la croissance d'une chaîne en provoquant la naissance d'un nouveau radical dans le milieu**. C'est le cas des transferts de chaîne radicalaires ou des fissions. Ces processus ne sont donc pas facteurs d'une baisse de la quantité de radicaux, mais réduisent la taille moyenne des chaînes.

Les autres processus de **terminaison**, s'accompagnent de la disparition du radical. Ils sont donc des facteurs affectant à la fois la taille de la chaîne et la réactivité du milieu. Parmi ces processus, se trouvent les recombinaisons radicalaires et les dismutations.

<p><b><u>Initiation</u></b> Avec <math>M</math> un monomère</p>	<p style="text-align: center;"><i>Abstraction d'hydrogène</i></p> <p>(a) <math>M-H + \text{plasma} \longrightarrow M^\bullet + H^\bullet</math></p> <p style="text-align: center;"><i>Dissociation homolytique</i></p> <p>(b) <math>M + \text{plasma} \longrightarrow A^\bullet + B^\bullet</math> (A et B fragments)</p>
<p><b><u>Propagation</u></b> Avec <math>n</math> nombre entier positif correspondant au nombre d'unités monomères de la chaîne</p>	<p style="text-align: center;"><i>Addition de monomère</i></p> <p>(c) <math>R_n^\bullet + M \longrightarrow R_{n+1}^\bullet</math></p>
<p><b><u>Terminaison de chaîne avec régénération de radical</u></b> Avec <math>n, m</math> nombres entiers positifs</p>	<p style="text-align: center;"><i>Transfert de chaîne radicalaire</i></p> <p>(d) <math>R_n^\bullet + R_m-H \longrightarrow R_n-H + R_m^\bullet</math>            (e) <math>R_n^\bullet + H_2 \longrightarrow R_n-H + H^\bullet</math></p> <p style="text-align: center;"><i>Fission C-H</i></p> <p>(f) <math>R_n^\bullet \longrightarrow R_n + H^\bullet</math></p>
<p><b><u>Terminaison</u></b></p>	<p style="text-align: center;"><i>Recombinaison Radical-Radical</i></p> <p>(g) <math>R_n^\bullet + R_m^\bullet \longrightarrow R_{n+m}</math>            (h) <math>R_n^\bullet + H^\bullet \longrightarrow R_n-H</math></p> <p style="text-align: center;"><i>Dismutation</i></p> <p>(i) <math>C_xH_y^\bullet + C_zH_w^\bullet \longrightarrow C_xH_{y+1} + C_zH_{w-1}</math></p>

R. 4-1 - Réactions entrant en jeu dans la polymérisation plasma par voie radicalaire.

#### 4.1.2.4. Caractériser les processus de polymérisation plasmas

Différents critères semblent rapidement nécessaires à la bonne caractérisation d'une réaction d'oligomérisation. Outre les caractérisations classiques de sélectivités et rendements, on peut ainsi s'interroger sur le moyen de caractériser et d'éventuellement prévoir la longueur de chaîne en fonction de données cinétiques théoriques. Il peut également être intéressant de pouvoir déterminer l'importance des processus de fragmentation, pour pouvoir distinguer un plasma radicalaire d'un plasma atomique.

Nous présenterons dans cette section différents facteurs permettant de caractériser ainsi les oligomères.

#### **Facteur Y et G pour la catégorisation énergétique des plasmas**

Comme exposé au chapitre 1, la réactivité d'un plasma, dépend de nombreux paramètres : pression, nature du gaz plasmagène, puissance, temps de séjour... Pour pouvoir comparer des plasmas issus de paramètres procédés différents (pression, temps de séjour, puissance), on utilise un facteur caractérisant la dose d'énergie reçue par molécule de monomère. Deux facteurs sont proposés dans la littérature : le facteur de Yasuda et la G-value.

Le **facteur de Yasuda Y** caractérise la dose d'énergie plasma par masse de réactif au cours de la réaction<sup>104</sup> :

$$Y = \frac{W}{M F_m} = \frac{W}{Q_m \rho} \quad (4-1)$$

Avec W la puissance plasma (W), Y le facteur de Yasuda (J/kg), M la masse molaire du réactif (kg/mol),  $\rho$  la masse volumique de réactif (kg/m<sup>3</sup>),  $F_m$  le flux molaire de monomère (mol/s) et  $Q_m$  le débit volumique de monomère (m<sup>3</sup>/s)

La **G-value**, issue des recherches en chimie radiative, caractérise le nombre de molécules de réactifs consommés/de produits formés par 100 eV d'énergie consommée.<sup>105</sup>

$$G = \frac{100 L}{E N} \quad (4-2)$$

Avec  $E$  l'énergie moyenne requise pour créer une paire ion-électron (eV),  $M$  le nombre de réactifs transformés (-),  $N$  le nombre de paires ions-électrons produites (-).

Pour nos études, le facteur de Yasuda est plus pertinent et correspond plus précisément aux données dont nous disposons. Nous utiliserons donc ce facteur, par la suite, pour comparer des plasmas de nature chimique (nature du gaz plasmagène, nature du monomère) similaire, mais de paramètres procédés différents (flux molaires, et donc débits et temps de séjour, tension, fréquence).

Ce facteur, mis en place par Yasuda au début des années 1980<sup>54,104</sup>, permet de distinguer différents modes de polymérisation, en s'intéressant notamment aux phénomènes de fragmentation.

Ainsi, lorsque le plasma est suffisamment énergétique, et donc que son facteur  $Y$  est élevé, il a été établi qu'un mécanisme dit de « plasma atomique » prend place : les monomères sont alors fragmentés fortement, littéralement atomisés. Le polymère obtenu finalement ne permet pas de reconnaître la structure initiale du monomère : celui-ci a été littéralement décomposé en de nombreux fragments qui sont ensuite associés pour former un « polymère plasma » de structure aléatoire. A bas facteur de Yasuda, au contraire, on parle de polymérisation moléculaire, proche des mécanismes ioniques et radicalaires classiques.

### Degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n$

Le degré de polymérisation d'un oligomère  $\overline{DP}_n$  est le nombre de moyen de monomère constituant les chaînes d'un oligomère de masse moyenne en nombre  $\overline{M}_n$ . Pour rappel, on définit la masse moyenne en nombre  $\overline{M}_n$ , que l'on notera par la suite  $M_n$ , comme la moyenne des masses molaires  $M_i$  pondérée par le nombre de chaînes  $N_i$  de chaque longueur  $i$ , soit :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i}$$

Le  $\overline{DP}_n$  est une donnée expérimentale, qui est définie comme le quotient de la valeur de  $M_n$  mesurée analytiquement (en chromatographie d'exclusion stérique par exemple, cf. chapitre 3) et la masse molaire du monomère  $M_0$  tel que :

$$\overline{DP}_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (4-3)$$

## Longueur de chaîne cinétique

La longueur de chaîne cinétique caractérise également un nombre moyen de monomères pour une chaîne, mais cette fois-ci au moment précis de sa terminaison. Elle se distingue ainsi du degré de polymérisation qui détermine la longueur moyenne finale des chaînes.

Pour comprendre la nuance, on peut ainsi prendre deux exemples de terminaisons précédemment évoquées section 4.1.2.3 : la recombinaison et la dismutation.

Considérons que la terminaison est uniquement faite par recombinaison. Une chaîne radicalaire moyenne, constituée de  $N$  monomères, se recombine alors avec une autre chaîne radicalaire qui sera également, en moyenne, composée de  $N$  monomères. La taille finale moyenne de l'oligomère est alors  $2N$ , et on a donc  $\overline{DP_n} = 2\nu$  et  $\nu = N$ .

Au contraire, si le processus majoritaire de terminaison est la dismutation, on obtient  $\overline{DP_n} = \nu = N$  car chaque chaîne moyenne  $N$  conserve sa taille après la terminaison.

Ainsi, la longueur cinétique informe d'avantage sur l'impact des processus de terminaison sur la longueur de chaîne, tandis que le  $\overline{DP_n}$  informe sur la longueur réelle finale des oligomères obtenus.

$\nu$  se définit théoriquement comme le rapport des cinétiques de propagation  $R_p$  sur la vitesse de formation des radicaux / d'amorçage de la polymérisation  $R_a$  :

$$\nu = \frac{R_p}{R_a} \quad (4-4)$$

Dans l'approximation des régimes stationnaires, elle se mesure de façon plus intuitive par le rapport des vitesses des processus de propagation sur celles des processus de terminaisons :

$$\nu = \frac{R_p}{\sum_i R_{t,i}} \quad (4-5)$$

Avec  $\nu$  la longueur de chaîne cinétique (-),  $R_p$  la vitesse de propagation (mol/s),  $R_{t,i}$  les vitesses des  $i$  processus de terminaison (mol/s)

Considérant l'intégralité des processus participant à la limitation de la taille d'une chaîne (voir section 4.1.2.3), on peut développer l'expression (4-5) pour les cinétiques radicalaires de la façon suivante :

$$v = \frac{R_p}{\sum R_t} \cong \frac{k_p[M][R\cdot]}{k_{t,r}[R\cdot]^2 + k_{t,t}[M][R\cdot] + k_{t,d}[R\cdot]^2 + k_f[R\cdot]} = \frac{k_p[M]}{k_{t,r}[R\cdot] + k_t[M] + k_{t,d}[R\cdot] + k_f} \quad (4-6)$$

Avec [M] la concentration en monomère, [R·] la concentration en radicaux,  $k_p$  constante cinétique globale de propagation ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k_{t,r}$  constante cinétique globale des processus recombinaisons ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k_t$  constante cinétique globale des processus de transfert de chaîne ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k_{t,d}$  constante cinétique globale des processus de dismutations ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k_f$  constante cinétique globale des processus de fission ( $\text{s}^{-1}$ ).

#### 4.1.2.5. Mécanismes pour l'oligomérisation plasma de l'hexène et des oléfines

Peu de propositions ont été faites quant aux mécanismes responsables de l'oligomérisation plasma de l'hexène et des oléfines.

Toutes concernent des mécanismes radicalaires, mettant en avant la dissociation facilitée de l'atome d'hydrogène allylique (réaction R. 4-2), du fait de la stabilisation du radical résultant via la double liaison voisine. Cette propriété confère une énergie de dissociation de l'hydrogène allylique de 3,8 eV, soit une énergie effectivement plus faible que les énergies de dissociation des liaisons C-H de chaînes aliphatiques ( $\approx 4,25$  eV) mais légèrement plus haute que celles des liaisons C-C ( $\approx 3,6$  eV).



L'abstraction de l'hydrogène allylique est ainsi proposée par Heyse et al.<sup>98</sup> comme mécanisme principal d'initiation de l'oligomérisation. Friedrich, dans sa revue sur les mécanismes de polymérisation plasma, nuance cette affirmation en rappelant que la dissociation des liaisons C-C ou C-H en présence de plasma reste aléatoire et que les dissociations autres que celle de l'hydrogène allylique seront inévitables.<sup>103</sup>

Friedrich insiste par ailleurs sur l'importance des réactions de transfert de chaîne dans les polymérisations plasmas, qui, favorisées par cette stabilisation du radical allylique, limitent drastiquement les longueurs de chaînes à seulement 10 à 20 unités de répétition (section 4.1.2.5).

La possibilité de mécanismes ioniques n'est que peu abordée dans la littérature. Lorsqu'elle l'est, elle est souvent considérée comme négligeable devant les mécanismes radicalaires, étant donnée la concentration bien plus élevée des radicaux dans le plasma par rapport à la concentration des ions.<sup>107</sup>

#### 4.1.3. Processus d'oligomérisation attendu dans le Biflow

A l'état initial, avant le déclenchement du plasma, le réacteur Biflow propose un écoulement gaz-liquide, à l'équilibre, tel que décrit en **Figure 4-1**.

En phase gaz, se mélangent le réactif, l'hexène, et le gaz plasmagène, ici l'argon. En effet, l'hexène, qui possède une pression de vapeur saturante élevée à température ambiante qui augmente fortement avec la température ( $P_{\text{vap}}(20^\circ\text{C}) \approx 20 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{vap}}(40^\circ\text{C}) \approx 45 \text{ kPa}$ ), est présent en quantité non négligeable en phase gaz. Avec une valeur de pression partielle maximum telle que  $P_{\text{hexène,max}} = P_{\text{vap}}(T)$ , on peut estimer une concentration maximale d'hexène en phase gaz à  $17 \text{ mol/m}^3$  de gaz à  $40^\circ\text{C}$  ( $40^\circ\text{C}$  étant la température de travail de la plupart des réactions étudiée dans ce chapitre).

Seul l'hexène est présent en phase liquide, avec une concentration égale à environ  $8 \text{ mol/L}$ .

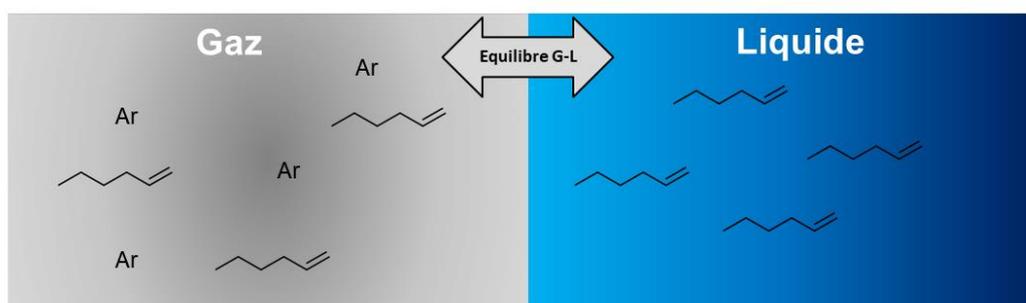


Figure 4-1 – Schéma représentant l'interface gaz-liquide, et la composition chimique de ces deux phases.

Dès lors que le plasma est déclenché, les électrons libres présents en phase gaz entrent en collision aléatoirement dans la phase gaz avec :

- Les atomes d'argon, générant les états électroniquement excités (dont métastables) et ionisés divers
- Les molécules d'hexène, générant les états vibrationnellement/rotationnellement excités, dissociés (radicaux) et ionisés de cette molécule

Ces réactions ainsi que les énergies des espèces excitées résultantes sont décrites dans le **Tableau 15**.

*Tableau 15 – Réactions et produits résultant des collisions entre électrons accélérés et l'hexène ou l'argon.*

N°	Réaction	Type de réaction	Ordre de grandeur de l'énergie d'excitation (eV)
1	$\text{Ar} + e^- \Rightarrow \text{Ar} + e^-$	Collision Elastique	0
2	$\text{Ar} + e^- \Rightarrow \text{Ar}^* + e^-$	Excitation Electronique vers les états électroniquement excités (dont métastables)	13,6 à 14,304
3	$\text{Ar} + e^- \Rightarrow \text{Ar}^+ + 2 e^-$	Ionisation par Impact électronique	15,76
4	$\text{C}_6\text{H}_{12} + e^- \Rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{12})_r + e^-$	Excitation rotationnelle	< 3,68 eV
5	$\text{C}_6\text{H}_{12} + e^- \Rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{12})_v + e^-$	Excitation vibrationnelle	< 3,68 eV
6	$\text{C}_6\text{H}_{12} + e^- \Rightarrow \text{C}_x\text{H}_y^* + \text{C}_a\text{H}_b^* + e^-$	Dissociation homolytique	3,68 (C-C) à 4,26 eV (C-H)
7	$\text{C}_6\text{H}_{12} + e^- \Rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{12})^+ + 2 e^-$	Ionisation par impact électronique	9,46 eV <sup>108</sup>

Les états excités alors produits peuvent transmettre leur énergie à d'autres particules, se recombiner et surtout générer des radicaux dans le cas de l'hexène. Le monomère va en effet pouvoir être fragmenté, comme expliqué précédemment, de façon plus ou moins aléatoire. Une liste non-exhaustive des réactions, proposées dans le **Tableau 16** et le **Tableau 17**, permet alors l'obtention d'une phase plasma présentant les espèces réactives présentées en **Figure 4-2**.

On notera que le transfert de matière réactive (radicaux, ions) à la phase liquide entraîne la génération de deux zones de réactivités : le cœur plasma du réacteur, puis la phase liquide où la réactivité est potentiellement plus contrôlée du fait d'un nombre restreint d'espèces actives. On pourrait ajouter la zone particulière du voisinage de l'interface gaz-liquide, qui, en plus d'être le lieu privilégié des interactions plasma-liquide, peut subir un bombardement direct d'espèces qui seraient trop réactives pour pénétrer profondément en phase liquide.

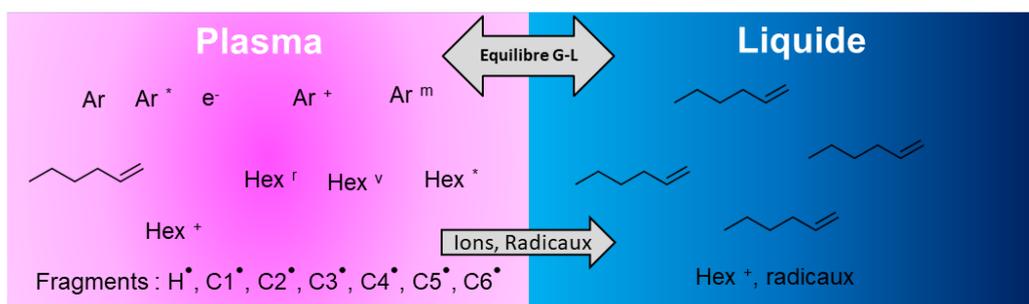


Figure 4-2 - Schéma représentant l'interface plasma-liquide, et la composition chimique de ces deux phases.

Tableau 16 - Réactions impliquant les états excités de l'argon et de l'hexène.

N°	Réaction	Type de réaction
1	$Ar + e^- \Rightarrow Ar^+ + 2e^-$	Ionisation par étapes par Impact électronique
2	$Ar^* + Ar^* \Rightarrow Ar^+ + Ar + e^-$	Ionisation par collision de métastables
3	$Ar^* + Ar \Rightarrow Ar^+ + Ar + e^-$	Désexcitation des métastables par collision avec des atomes
4	$Ar^* + (C_6H_{12}) \Rightarrow (C_6H_{12})^* + Ar$	Transfert d'énergie par collision à l'hexène, avec $(C_6H_{12})^*$ correspondant aux différents états excités, ionisés ou dissociés de l'hexène
5	$Ar^+ + Ar \Rightarrow Ar_2^+$	Formation d'un ion moléculaire
6	$Ar^+ \Rightarrow Ar$	Collision des ions aux parois
7	$Ar^* \Rightarrow Ar$	Collision des états électroniquement excités aux parois
8	$(C_6H_{12}) + Ar^* \Rightarrow (C_6H_{12})^+ + e^-$	Ionisation de Penning

Tableau 17 - Réactions impliquant les états excités électroniquement, vibrationnels et rotationnels  $(C_6H_{12})^*$  de l'hexène.

N°	Réaction	Type de réaction
1	$(C_6H_{12})^* + e^- \Rightarrow C_xH_y^{\bullet} + C_aH_b^{\bullet} + e^-$	Dissociation homolytique
2	$(C_6H_{12})^* + e^- \Rightarrow (C_6H_{12})^+ + e^-$	Ionisation par étapes
3	$(C_6H_{12})^* + Ar^* \Rightarrow (C_6H_{12})^+ + Ar + e^-$	Ionisation de Penning
3	$(C_6H_{12})^* + Ar^* \Rightarrow (C_6H_{12}) + Ar^+ + e^-$	Ionisation de Penning
4	$(C_6H_{12})^* \Rightarrow (C_6H_{12})^{\cdot} + e^-$	Désexcitation spontanée vers des états stabilisés
5	$(C_6H_{12})^* \Rightarrow (C_6H_{12})^{\cdot} + e^-$	Désexcitation par collision aux parois

Plusieurs problématiques apparaissent :

- Quel sera le siège des réactions d'oligomérisation ? Phase liquide ou phase gaz ?
- Quels processus deviendront majoritaires, parmi les réactions radicalaires disponibles ?
- Quels produits seront formés ?
- Comment les réactifs présents en phase plasma interagissent avec les parois du réacteur ?

Les sections suivantes auront pour objectif de tenter de répondre à ces questions.

## Conclusion

---

*L'oligomérisation des oléfines, processus industriel majeur, pourrait gagner à être réalisée en microréacteur via activation plasma. Par opposition aux procédés classiques, ce procédé propose en effet un travail à des températures et pressions ambiantes, sans catalyseur et même sans solvant. Notre procédé aurait donc potentiellement un double avantage, à la fois écologique et économique. Des questions supplémentaires, notamment concernant le coût énergétique du plasma et la possibilité de montée en échelle, devront cependant être abordées ultérieurement pour confirmer ces avantages.*

*En plus d'une physico-chimie complexe des plasmas employés, peu ou seulement partiellement décrite dans la littérature, notre réacteur présente plusieurs lieux très distincts de réactivités. A l'aide des outils de description des oligomères plasmas proposés, nous tenterons, par la suite, de lever quelques interrogations et de mieux décrire les réactions complexes qui coexistent potentiellement dans ce système.*

## 4.2. Description d'une expérience type et qualification des produits

Avant de pouvoir mener une étude expérimentale robuste et fiable, visant à comprendre l'influence de différents paramètres sur la réactivité et les rendements en produits formés, de nombreux essais expérimentaux d'oligomérisation de l'hexène par activation plasma ont été nécessaires.

Ces expériences successives ont mis en évidence la composition chimique extrêmement régulière du produit liquide récolté. Celui-ci est divisé entre des produits de basses masses molaires, composés de 6 à 12 carbones (notés  $C_i$  par la suite, avec  $i$  le nombre de carbones), et des produits de masses plus élevées, les oligomères. Elles ont également permis de s'interroger sur la nature du plasma généré dans le microréacteur (analyse OES, mesure de puissance). L'observation de l'état du réacteur, avant et après les expériences, a permis de mettre en évidence la présence d'un dépôt solide (microscopie optique). Enfin, la répétabilité des expériences a pu être démontrée sur des réacteurs plus ou moins usés et munis d'électrodes variables.

Afin de présenter la composition du produit et les phénomènes entourant cette oligomérisation, la réaction support de cette section 4.2 sera, sauf mention contraire, la suivante :  $Q_{\text{hexène}} = 9 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $Q_{\text{argon}} = 1,5 \text{ mL}/\text{min}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U = 17,5 \text{ kV}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ .

### 4.2.1. Analyses *in situ*

Outre le relevé de température, deux analyses sont faites *in situ* : la mesure de puissance et l'analyse OES. Si la puissance est un paramètre qui a été systématiquement contrôlé durant cette thèse, l'OES n'a fait l'objet que d'une étude restreinte.

#### 4.2.1.1. Puissance plasma en Argon pur et en présence d'hexène

L'évolution de la puissance électrique plasma peut trahir l'impact de l'ajout d'un écoulement d'hexène la nature du plasma, plus particulièrement sur sa densité électronique  $n_e$ .

Cette variation de puissance a été évaluée, dans le cas d'un signal sinusoïdal de 17,5 kV et 1 kHz, avec un débit d'argon de 2 mL/min et avec/sans un écoulement liquide de 12 µL/min, et les résultats sont présentés dans le Tableau 18. On y constate une augmentation très importante de la puissance plasma en présence de l'écoulement d'hexène, celle-ci étant multipliée par 3 environ.

Tableau 18 – Impact de l'écoulement d'hexène sur la puissance ( $U = 17,5$  kV et  $f = 1$  kHz.)

	Puissance moyenne mesurée (W)
Plasma d'argon pur ( $Q_g = 2$ mL/min)	0,3
Plasma d'argon avec écoulement liquide d'hexène ( $Q_g = 2$ mL/min, $Q_l = 12$ µL/min)	1

Cette évolution de la puissance plasma peut être, à ce stade, corrélée à la présence d'hexène en phase gaz. Comme expliqué en section 4.1.3 (p.184), cette molécule, très volatile, va en effet présenter une pression partielle non négligeable en phase gaz. Par conséquent, l'hexène va pouvoir intervenir dans les processus de collisions, et notamment dans la formation des avalanches électroniques présentées au chapitre 1.

Or, l'énergie d'ionisation de l'hexène est bien plus basse (9,46 eV) que celle de l'argon (15,6 eV). Par conséquent, l'hexène sera plus favorable aux processus d'ionisation que l'argon, et peut donc participer activement à la production d'électrons libres par collisions électroniques.

La présence d'hexène en phase gaz augmente ainsi la quantité d'électrons produits par décharge et donc la densité électronique  $n_e$ , puis finalement la puissance W, qui est liée à la quantité de charge transmises aux électrodes  $dq/dt$ .

Si ce premier indice ne nous donne que peu d'informations sur la réactivité même ou sur la valeur de  $n_e$  finale, on peut cependant statuer grâce à elle que le choix d'un monomère peut orienter fortement la réactivité au sein du plasma. Dans le cas de l'hexène, il est ainsi certain que celui-ci réagit fortement dans la décharge.

La phase gaz-plasma est un lieu de réaction majeur, comme expliqué précédemment. Par conséquent, l'observation *in situ* de certaines espèces excitées par spectroscopie d'émission peut apporter des informations nécessaires à la compréhension des mécanismes responsables de l'oligomérisation.

L'analyse de spectroscopie d'émission a été réalisée dans deux conditions. Pour un **plasma d'argon pur**, dans un canal sec et propre, avec un plasma d'argon généré dans les conditions suivantes :  $Q_{\text{argon}} = 1,5 \text{ mL/min}$ ,  $T$  non contrôlée,  $U = 10 \text{ kV}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ . Pour un **plasma d'argon en présence d'un écoulement liquide d'hexène** :  $Q_{\text{hexène}} = 9 \text{ }\mu\text{L/min}$ ,  $Q_{\text{argon}} = 1,5 \text{ mL/min}$ ,  $T$  non contrôlée,  $U = 17,5 \text{ kV}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ .

Sur le spectre d'émission optique en argon pur (Figure 4-3-a) on constate des raies d'émission correspondant à des désexcitations radiatives d'états excités classiques de l'Ar I. La comparaison avec la littérature<sup>109,110</sup> a permis d'attribuer ces raies aux transitions correspondantes, en leur attribuant une énergie (Tableau 19). Aucune raie d'émission n'a été détectée sur la bande 400-650 nm.

Le spectre d'émission optique d'argon en présence d'hexène liquide est beaucoup moins intense (Figure 4-3-b) et est constitué de raies d'émission semblables à celle du plasma d'argon pur. Cependant, les ratios d'intensités de ces raies lumineuses varient fortement en présence d'hexène, les raies d'énergie les plus élevées (13.32 eV) disparaissant totalement au profit d'autres raies d'énergie plus faibles (Tableau 19).

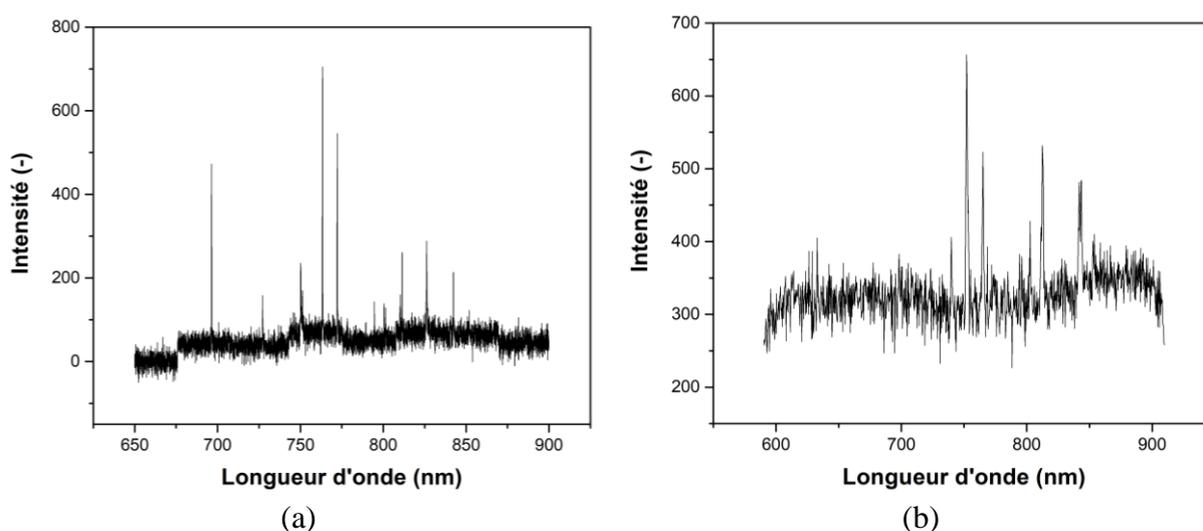


Figure 4-3 – Spectre d'émission optique (600-950 nm) d'un plasma d'argon dans un microréacteur Biflow : (a) Seul, sans liquide. (b) En présence d'hexène.

Tableau 19 - Longueur d'onde des raies d'émission expérimentales, correspondances avec la littérature (Sarani<sup>109</sup>, Sushkov<sup>110</sup>) et transition énergétique correspondante.

Longueur d'onde expérimentale (nm)	Valeur littérature longueur d'onde Sarani (nm)	Valeur littérature longueur d'onde SUSHKOV (nm)	Transition	Energie initiale (eV)	Energie finale (eV)	Probabilité de transition (10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	Argon seul - Ratio d'intensité avec raie 763 nm	Argon et hexène - Ratio d'intensité avec raie 763 nm
696	696,54	696,54	2p <sub>2</sub> -1s <sub>5</sub>	13,328	11,548	6,4	0,63	0
727		727,29	2p <sub>2</sub> -1s <sub>4</sub>			1,8		
750	751,46			13,27			0,46	2,09
763	763,51	763,51	2p <sub>6</sub> -1s <sub>5</sub>	13,172	11,548	25	1	1
772	772,42			13,32			0,79	0
794,7		794,82	2p <sub>4</sub> -1s <sub>3</sub>	13,282	11,723	19		
800,4		800,62	2p <sub>6</sub> -1s <sub>4</sub>	13,172	11,624	4,9	0,09	1,16
801	801,47	801,48	2p <sub>8</sub> -1s <sub>5</sub>	13,095	11,548	9,3		
810,3	?	810,37	2p <sub>7</sub> -1s <sub>4</sub>	13,153	11,623	25	0,12	1,50
811,3	811,53	811,53	2p <sub>9</sub> -1s <sub>5</sub>	13,076	11,548	33	0,27	0
826,5	826,45			13,32			0,64	0
842,2	842,46	842,46	2p <sub>4</sub> -1s <sub>2</sub>	13,095	11,624	22	0,19	1,63

La chute d'intensité lumineuse correspond à une diminution de la quantité d'espèces électroniquement excitées d'Ar. Celle-ci trouve logiquement son origine dans la présence de nouvelles molécules en phase gaz (hexène), qui vont pouvoir participer aux processus collisionnels électrons-particules à la place des atomes d'argon. Cette observation coïncide avec la hausse de  $n_e$  précédemment observée, et issue de la même abondance d'hexène en phase gaz.

La disparition des raies d'énergie 13,32 eV est plus énigmatique. Elle peut suggérer à la fois une consommation de ces espèces excitées, potentiellement par transfert d'énergie à des hydrocarbures, au détriment de la désexcitation radiative. Plus probablement, elle est le résultat d'une probabilité trop faible de multiples collisions électron-argon, qui pouvait être à l'origine de l'obtention de ce mode particulier.

## 4.2.2. Produits de la phase liquide

### 4.2.2.1. Des catégories distinctes de produits

L'analyse GC-MS du produit liquide de la réaction sous plasma d'argon du 1-hexène révèle sa composition, faite de nombreux produits légers (Figure 4-4). Ces produits légers peuvent être divisés en trois familles.

La première famille est constituée des composés légers, des chaînes carbonées de 6 à 10 carbones : ce sont les produits de l'isomérisation ou de l'hydrogénation de l'hexène ( $C_6$ ) ou des produits de recombinaisons entre des fragments d'hexène (radicaux propyl, butyl par exemple) avec d'autres fragments et/ou avec des radicaux hexenyl ( $C_7$ - $C_{10}$ ).

Les dimères ( $C_{12}$ ) constituent la seconde famille, probablement synthétisée par addition de deux radicaux hexenyl ou par l'addition d'un radical hexenyl sur une molécule d'hexène, suivie immédiatement par une réaction de terminaison avec  $H^*$  ou par un transfert de radical.

La dernière catégorie de réactifs est constituée d'espèces plus lourdes, probablement résultant de recombinaisons entre des radicaux  $C_7$ - $C_8$ - $C_9$ . Il n'a pas été possible de déterminer formellement leur nature, mais à partir de leur spectre de masse, nous avons pu attribuer ces pics aux molécules en  $C_{14}$ ,  $C_{15}$  et  $C_{16}$ .

Parmi ces catégories, des pics mineurs ont été négligés dans nos calculs, en raison de leur relativement faible intensité et donc leur trop faible concentration.

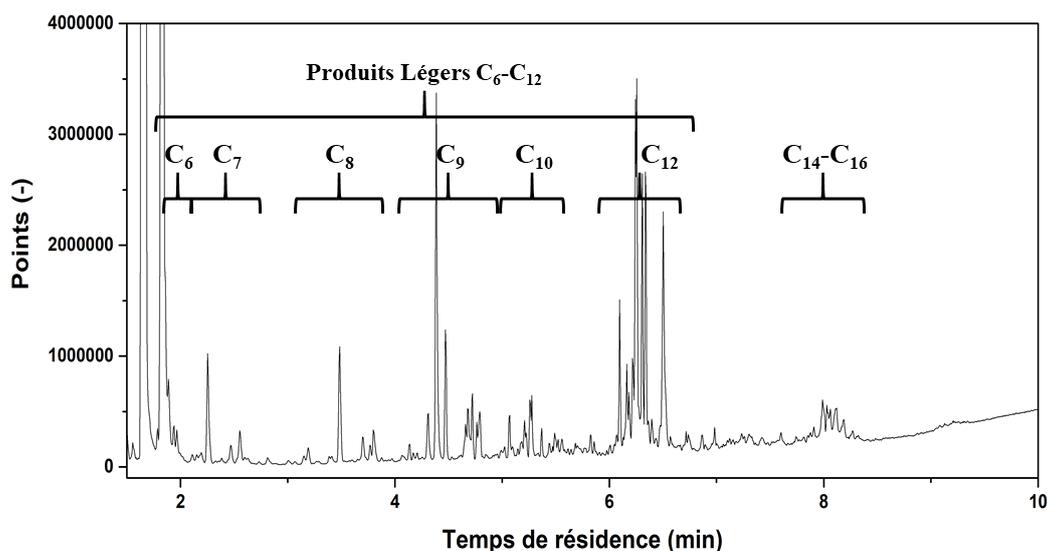


Figure 4-4 - Chromatogramme GC-MS typique pour l'oligomérisation de l'hexène sous plasma d'argon. (17,5 kVpp, 1 kHz, 9  $\mu$ L/min hexène, 1.5 mL/min argon,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ , 40°C)

#### 4.2.2.2. Identification et quantification des produits légers majoritaires

La liste des espèces ayant pu être identifiées est proposée dans le **Tableau 20**, annotée du pourcentage de correspondance entre le spectre de masse obtenu et spectre correspondant à la molécule proposée par la base de données.

Ces valeurs de sélectivités démontrent que malgré le nombre d'espèces en présence, certaines prédominent largement, les deux exemples principaux étant l'Octène-4-Methyl, qui domine largement les C9 mais aussi l'ensemble des espèces fragmentées, ainsi que le Décane-5,6-Dimethyl, le dimère majoritaire.

La prédominance de certaines espèces, et donc de certaines voies de dissociation pour l'hexène, est un résultat particulièrement intéressant, puisqu'il prouve que le plasma utilisé est suffisamment doux pour permettre de développer des sélectivités élevées.

Tableau 20 – Liste des molécules identifiées avec un match supérieur à 95 % pour une réaction d'oligomérisation telle que :  $Q_{\text{hexène}} = 6 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $Q_{\text{argon}} = 1 \text{ mL}/\text{min}$ ,  $T$  non contrôlée,  $U = 17,5 \text{ kV}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ .

Temps de rétention (min)	Molécule	Nombre de carbones	Sélectivité (%)
3,271	hexane	6	4.11
3,335	2-hexene		1.32
3,948	hexane-2-methyl	7	4.07
4,247	1-heptene		0.69
4,347	Heptane (match = 91 %)		1.52
4,974	Heptene-3-methyl	8	1.26
5,22	Heptane-3-Methyl		1.978
5,579	4-Octene		1.41
6,105	1,8-Nonadiene (match = 91 %)		1.76
6,19	Octene-4-Methyl	9	13.24
6,284	Octane-4-Methyl		3.37
8,33	1-Undecene-4-Methyl (match = 92,5 %)	12	1.33
8,459	Decane-5,6-Dimethyl		5.32
8,531	4-Undecene-7-Methyl		1.81
8,575	Undecane-5-methyl		2.21
8,838	6-Dodecene (match = 90 %)		2.21

#### 4.2.2.3. Oligomère

L'oligomère a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC/GPC, Figure 4-5) et par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Un massif unique, présentant un épaulement plus ou moins intense, a pu être identifié en GPC. On relève des valeurs de  $M_n \approx 850$  g/mol et de  $M_w \approx 1200$  g/mol, ce qui représente des chaînes oligomères d'environ 10 unités de répétition, un chiffre cohérent par rapport aux prédictions de tailles de chaînes proposées par Friedrich (section 4.1.2.5).

Si l'on sépare l'analyse de l'épaulement (constitué de longues chaînes) du massif principal, on mesure respectivement  $M_n \approx 2000$  g/mol pour l'épaulement et  $M_n \approx 650$  g/mol pour le massif, ce qui correspond à des oligomères constitués d'environ 25 et 8 éléments de répétition respectivement. Il est possible que cet épaulement et ce massif constituent en réalité deux oligomères distincts, résultant de deux mécanismes d'oligomérisation coexistant dans le microréacteur.

L'analyse RMN de l'oligomère indique la présence de doubles liaisons, terminales mais également présentant plusieurs substituants alkyles (Figure 4-6). Ces doubles liaisons peuvent notamment être obtenues lors de processus de dismutation. L'observation de ces doubles liaisons résiduelles est particulièrement intéressante puisqu'elle implique qu'un site actif (double liaison), potentiellement fonctionnalisable, demeure sur les chaînes oligomères présentes. Celles-ci pourront être à nouveau exploitées pour des réactions de propagations ultérieures.

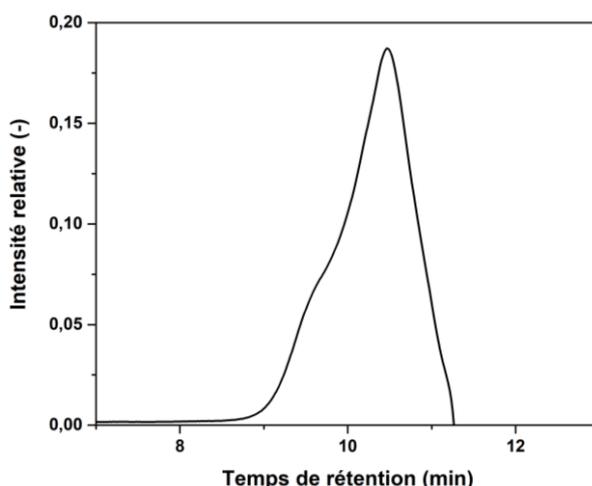
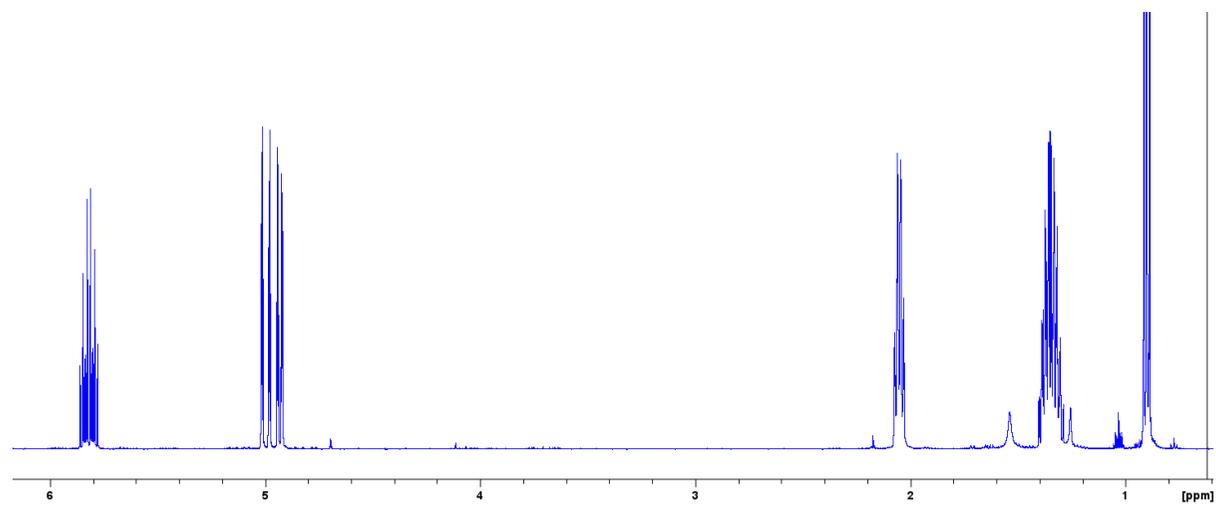
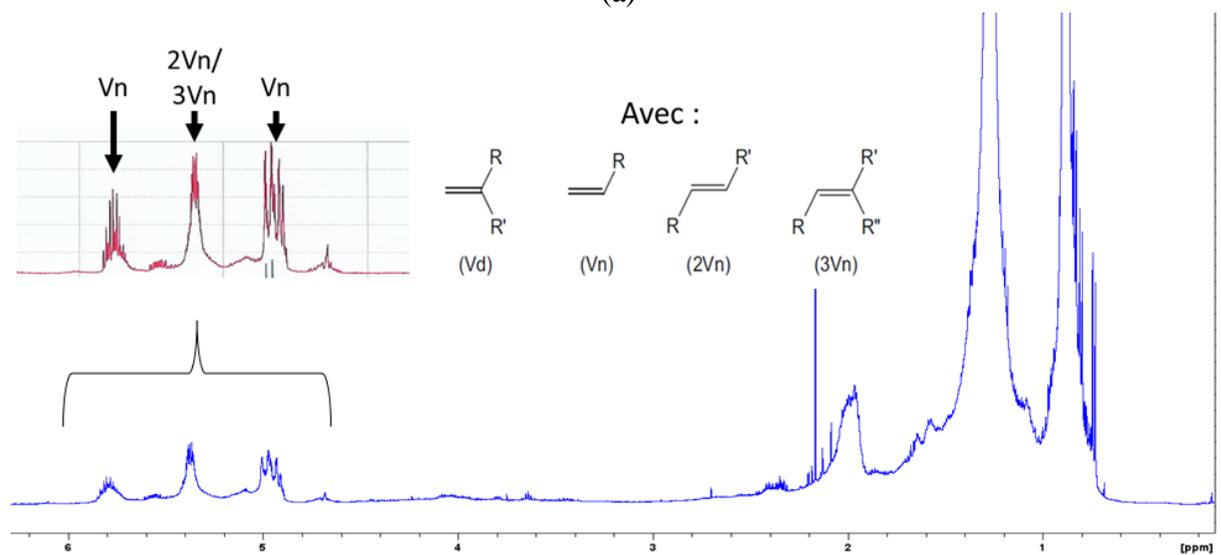


Figure 4-5 - Chromatogramme GPC typique de l'oligomère.  $Q_{\text{hexène}} = 9 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $Q_{\text{argon}} = 1,5 \text{ mL}/\text{min}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U = 17,5 \text{ kV}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ .



(a)



(b)

Figure 4-6 - Comparaison de la RMN  $^1\text{H}$  de (a) l'hexène et (b) un exemple d'oligomère obtenu à 20 kV, 1kHz,  $Q_i = 8\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $Q_g = 1\text{mL}/\text{min}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2.4. Mécanismes d'oligomérisation

L'identification et la quantification (Tableau 20) des espèces synthétisées durant la décharge plasma argon-hexène permet de compléter les hypothèses soulevées dans en section 4.1.2 et 4.1.3 et de proposer l'ensemble de réactions R. 4-3.

Il est possible de confirmer que les fragmentations ont lieu à la fois par rupture homolytique C-H (a) et C-C (b), générant des radicaux carbonés que nous noterons R<sup>•</sup>.

En effet, la synthèse de produits C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> ou C<sub>9</sub> met en évidence la présence de fragments C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> : ces fragments peuvent réagir avec l'hexène par addition (c) suivie d'un transfert de chaîne (d)/(e) et ou de réaction avec H<sup>•</sup> (f), ou avec le radical hexenyl par recombinaison radicalaire (g) pour produire des C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>. Par ailleurs, l'abondance de dimères C<sub>12</sub> souligne la possible réactivité issue de l'abstraction d'hydrogène allylique, suivie des mêmes réactions.

Enfin, la présence de doubles liaisons sur l'oligomère tend à confirmer l'occurrence de réactions de fissions (f) et/ou de dismutations (i) – nous tenterons, en section suivante, d'estimer lequel de ces deux processus pourrait être dominant.

Nous avons choisi ici d'ignorer les réactions de rupture homolytique partielle de la double liaison C=C (dissociation de la liaison π en un diradical), estimant la cinétique de recombinaison vers une liaison double plus rapide que d'autre processus.

<p><b><u>Initiation</u></b></p> <p><i>Avec M un monomère</i></p>	<p style="text-align: center;"><i>Abstraction d'hydrogène</i></p> <p>(a) M-H + plasma → M<sup>•</sup> + H<sup>•</sup></p> <p style="text-align: center;"><i>Dissociation homolytique</i></p> <p>(b) M + plasma → A<sup>•</sup> + B<sup>•</sup> (A et B fragments)</p>
<p><b><u>Propagation</u></b></p> <p><i>Avec n nombre entier positif correspondant au nombre d'unités monomères de la chaîne</i></p>	<p style="text-align: center;"><i>Addition de monomère</i></p> <p>(c) R<sub>n</sub><sup>•</sup> + M → R<sub>n+1</sub><sup>•</sup></p>
<p><b><u>Terminaison de chaîne avec régénération de radical</u></b></p> <p><i>Avec n, m nombres entiers positifs</i></p>	<p style="text-align: center;"><i>Transfert de chaîne radicalaire</i></p> <p>(d) R<sub>n</sub><sup>•</sup> + R<sub>m</sub>-H → R<sub>n</sub>-H + R<sub>m</sub><sup>•</sup></p> <p>(e) R<sub>n</sub><sup>•</sup> + H<sub>2</sub> → R<sub>n</sub>-H + H<sup>•</sup></p> <p style="text-align: center;"><i>Fission C-H</i></p> <p>(f) R<sub>n</sub><sup>•</sup> → R<sub>n</sub> + H<sup>•</sup></p>
<p><b><u>Terminaison</u></b></p>	<p style="text-align: center;"><i>Recombinaison Radical-Radical</i></p> <p>(g) R<sub>n</sub><sup>•</sup> + R<sub>m</sub><sup>•</sup> → R<sub>n+m</sub></p> <p>(h) R<sub>n</sub><sup>•</sup> + H<sup>•</sup> → R<sub>n</sub>-H</p> <p style="text-align: center;"><i>Dismutation</i></p> <p>(i) C<sub>x</sub>H<sub>y</sub><sup>•</sup> + C<sub>z</sub>H<sub>w</sub><sup>•</sup> → C<sub>x</sub>H<sub>y+1</sub> + C<sub>z</sub>H<sub>w-1</sub></p>

R. 4-3 - Ensemble des réactions prenant place dans le réacteur.

#### 4.2.2.5. Réflexions sur le lieu de synthèse de l'oligomère

Une question subsiste, après l'identification de ces espèces : quels sont les lieux privilégiés de synthèse, et par quelle méthode pouvons-nous le déterminer ? Spontanément, il semble sensé de répondre que les produits de recombinaisons sont plus probablement produits en phase gaz (la formation de composés C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub> implique forcément des espèces trop volatiles pour peupler raisonnablement la phase liquide). D'autre part, il semble plus raisonnable que la synthèse d'oligomères nécessite des concentrations en monomère beaucoup plus élevées que celles présentes en la phase liquide.

En utilisant les données cinétiques de la littérature des mécanismes précédemment évoqués et la notion de longueur cinétique de chaîne (précédemment décrite en section 4.1.2.4, p.180), nous pouvons tenter de déterminer le nombre de monomères constituant des chaînes étant synthétisées dans chacune de ces deux phases.

La littérature n'abonde pas en données cinétiques concernant les réactions impliquant des radicaux d'oléfines composées de plus de 3-4 carbones. Afin de déterminer des ordres de grandeurs des constantes cinétiques, nous nous baserons sur des réactions similaires à celles que nous souhaitons ici décrire, mais basées sur des hydrocarbures proches (1-butène, 1-propène). Les constantes sont proposées dans le Tableau 21.

Tableau 21 - Ordre de grandeurs des constantes cinétiques des réactions étudiées.

Réaction	Nom de la constante	Valeur de la constante	(unité)	Sources
Addition	k <sub>p</sub>	10 <sup>-27</sup> / 10 <sup>-5</sup>	m <sup>3</sup> . molecule <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup> / m <sup>3</sup> . mol <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup>	111
Transfert de chaîne	k <sub>t</sub>	10 <sup>-27</sup> / 10 <sup>-5</sup>	m <sup>3</sup> . molecule <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup> / m <sup>3</sup> . mol <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup>	112
Recombinaison R'-R'	k <sub>t,r</sub>	10 <sup>-17</sup> / 10 <sup>5</sup>	m <sup>3</sup> . molecule <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup> / m <sup>3</sup> . mol <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup>	113
Recombinaison R'-H'	k <sub>t,h</sub>	10 <sup>-16</sup> / 10 <sup>4</sup>	m <sup>3</sup> . molecule <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup> / m <sup>3</sup> . mol <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup>	113
Dismutation	k <sub>t,d</sub>	10 <sup>-17</sup> / 10 <sup>5</sup>	m <sup>3</sup> . molecule <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup> / m <sup>3</sup> . mol <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup>	113
Fission	k <sub>f</sub>	10 <sup>-13</sup>	s <sup>-1</sup>	114-116

#### 4.2.2.5.1. Application numérique

Considérons les concentrations d'hexène en phase liquide  $[M]_l \approx 8000 \text{ mol/m}^3$  et  $[M]_g \approx 17 \text{ mol/m}^3$  déterminée en 4.1.3 (p. 184). Si nous appliquons la formule de la longueur cinétique moyenne de chaîne à la phase gaz et à la phase liquide, en ne considérant tout d'abord que les processus de terminaisons simples (soit les recombinaisons  $R \cdot - R \cdot$  et les dismutations) nous obtenons :

$$v_g = \frac{k_p[M]_g}{k_{t,r}[R \cdot]_g + k_{t,d}[R \cdot]_g} \approx \frac{10^{-5} \cdot 20}{10^5[R \cdot]_g + 10^5[R \cdot]_g} \approx \frac{10^{-9}}{[R \cdot]_g} \quad (4-7)$$

$$v_l = \frac{k_p[M]_l}{k_{t,r}[R \cdot]_l + k_{t,d}[R \cdot]_l} \approx \frac{10^{-5} \cdot 8 \cdot 10^3}{10^5[R \cdot]_l + 10^5[R \cdot]_l} \approx \frac{4 \cdot 10^{-7}}{[R \cdot]_l} \quad (4-8)$$

Les résultats exposés en 0 indiquent que  $v \approx 10$ . Un seul oligomère étant présent dans le produit final, on peut supposer qu'un seul processus, en phase gaz ou en phase liquide, domine, et que seules deux hypothèses sont donc envisageables :  $v_l \approx 10$  et  $v_g \approx 0$ , ou alors  $v_g \approx 10$  et  $v_l \approx 0$ .

Par le calcul, tentons de détailler les implications des deux autres affirmations, et de démontrer que l'oligomérisation se produit effectivement plus probablement en phase liquide.

Hypothèse  $v_g \approx 10$  :

Dans ce cas, (4-7) permet d'affirmer que  $[R \cdot]_g \approx 10^{-10} \text{ mol/m}^3$ , puis (4-8) donne  $v_l \approx 0 \approx \frac{4 \cdot 10^{-7}}{[R \cdot]_l}$  d'où  $[R \cdot]_l \gg 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^3$ .

Ces deux valeurs sont incohérentes car on peut aisément affirmer que  $[R \cdot]_l \ll [R \cdot]_g$ . En effet, les radicaux sont générés en phases gaz, et leur forte réactivité rend leur transfert en phase liquide minime. Leur durée de vie dans cette phase dense est par ailleurs extrêmement courte, comme expliqué en 4.1.2. L'ordre de grandeur de la concentration de radicaux en phase gaz semble par ailleurs anormalement basse, au regard d'autres résultats obtenus dans d'autres gaz.<sup>50</sup>

Nous pouvons donc supposer cette hypothèse comme étant fautive.

Hypothèse  $v_l \approx 10$  :

Dans ce cas, (4-8) permet d'affirmer que  $[R\cdot]_l \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^3$  puis (4-7) donne  $v_g = 0 \approx \frac{10^{-9}}{[R\cdot]_g}$  d'où  $[R\cdot]_g \gg 10^{-9}$ . Ces deux valeurs sont cette fois-ci en cohérence avec le lieu de formation des radicaux et leur faible durée de vie en phase gaz.

En conclusion, on peut donc affirmer que les mécanismes d'oligomérisation ont lieu en phase liquide plutôt qu'en phase gaz, qui sera plutôt le lieu privilégié des recombinaisons. On peut également estimer une valeur de la concentration en radicaux en phase liquide, de l'ordre de  $10^{-8} \text{ mol/m}^3$ .

#### 4.2.2.5.2. Application numérique complète et prise en compte du transfert de chaîne

Pour vérifier si le transfert de chaîne et la fission peuvent être considérés comme non-négligeables pour la détermination de la longueur cinétique de chaîne, appliquons la formule complète de  $v$  (4-6) en utilisant la valeur de  $[R\cdot]_l$  calculée précédemment. On obtient :

$$v = \frac{k_p[M]}{k_{t,r}[R\cdot]_l + k_t[M] + k_{t,d}[R\cdot]_l + k_f} \approx \frac{10^{-5} \cdot 8 \cdot 10^3}{10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-8} + 10^{-5} \cdot 8 \cdot 10^3 + 10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-8} + 10^{-13}} \approx 1 \quad (4-9)$$

Tout d'abord, on constate que la réaction de fission est très largement négligeable. Ensuite, les terminaisons par transferts de chaîne prédominent par rapport aux processus de recombinaison ou de dismutation. Par conséquent, nous pouvons recalculer une estimation, plus précise, de  $[R\cdot]_l$  en prenant en compte ces phénomènes. On obtient :

$$v \approx 10 \approx \frac{k_p[M]}{k_{t,r}[R\cdot]_l + k_t[M] + k_{t,d}[R\cdot]_l} \text{ puis } k_{t,r}[R\cdot]_l + k_t[M] + k_{t,d}[R\cdot]_l = 10 \cdot k_p[M] \quad (4-10)$$

Puis :

$$[R\cdot]_l = \frac{(10 \cdot k_p - k_t)[M]}{k_{t,r} + k_{t,d}} \approx 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^3 \quad (4-11)$$

On notera cependant que le choix des constantes cinétiques peut largement modifier le résultat des calculs, et qu'il peut être ici même discuté. En effet, on obtient  $v \approx 1$  avec les valeurs de constantes cinétiques choisies. Or, expérimentalement, la valeur de la longueur cinétique de chaîne est plus grande d'un ordre de grandeur. Cette valeur de  $[R\cdot]_l$  reste donc une approximation large.

#### 4.2.2.5.3. Accumulation des radicaux en phase liquide entre chaque décharge

Si l'on a précédemment considéré une quantité fixe et constante de radicaux en phase gaz ou liquide, on peut cependant s'interroger sur la capacité, de décharge en décharge, de produire plus de radicaux que les processus de terminaisons n'en consomment.

Pour tenter de déterminer si une accumulation des radicaux est plausible en phase liquide, il faut s'intéresser à la cinétique de consommation des  $R^\bullet$ . La vitesse de consommation s'écrit :

$$v = \frac{d[R^\bullet]_l}{dt} = (k_{t,r} + k_{t,d})[R^\bullet]_l^2 \quad (4-12)$$

Cette cinétique d'ordre 2 s'intègre pour donner, avec  $[R^\bullet]_l^i$  la concentration initiale, à l'instant  $t_0 = 0$  s, en radicaux en phase liquide :

$$\frac{1}{[R^\bullet]_l} - \frac{1}{[R^\bullet]_l^i} = 2(k_{t,r} + k_{t,d})t \quad (4-13)$$

Le temps de demi-vie des radicaux s'écrit alors :

$$t_{1/2} = \frac{1}{2(k_{t,r} + k_{t,d})[R^\bullet]_l^i} \quad (4-14)$$

Si l'on se place lors d'une première décharge, et que l'on considère qu'elle permet la présence d'une concentration  $[R^\bullet]_l^i \approx 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^3$ , alors on a  $t_{1/2} \approx 3 \cdot 10^{-2}$  s.

Or, chaque décharge est séparée de la suivante par  $0,5 \cdot 10^{-3}$  s. Une accumulation serait donc possible, au regard de ces valeurs, le temps de demi-vie étant supérieur au temps séparant deux décharges.

En raison des imprécisions intrinsèques dues à l'utilisation de constantes cinétiques approximées, il n'est cependant pas possible d'étudier avec certitude ces phénomènes, et de pouvoir tirer des conclusions claires. Nous soulignons donc simplement ici la possibilité d'une accumulation des radicaux, qui pourrait, par la suite, expliquer certains phénomènes observés.

### 4.2.3. Impact du dépôt sur la puissance

Si l'on observe en direct l'évolution de la puissance et de la température en début d'expérience (Figure 4-7) sans refroidissement, à l'aide d'un oscilloscope 1MHz et d'un programme de traitement des signaux développés par Wengler<sup>21</sup>, on constate :

- Une stabilisation rapide de la température vers une température maximale (entre 5 et 10 minutes).
- Pour la puissance, une croissance rapide en moins de 3 minutes, puis une diminution progressive, jusqu'à une valeur quasi stationnaire atteinte après 45 à 60 minutes.

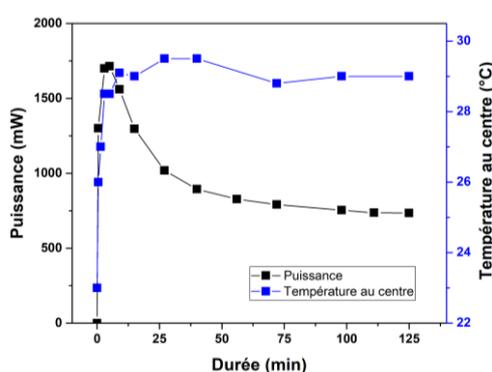


Figure 4-7 - Stabilisation de la température et de la puissance durant une expérience d'oligomérisation de l'hexène sous plasma argon en microréacteur Biflow verre (17,5 kV, 1kHz, 30°C,  $P_{\text{sortie}} = 1$  bar, 9  $\mu\text{L}/\text{min}$  hexène, 1,5 mL/min argon)

Les phénomènes de mise en régime sont classiques en chimie continue, et sont généralement le résultat de mise à l'équilibre thermodynamique du système. On estime le temps de mise en régime généralement à  $5\tau$ , avec  $\tau$  le temps de séjour dans le microréacteur. Dans le cas de l'expérience présentée, on a  $5\tau \approx 6$  min et un temps de stabilisation de la température d'environ 5 min, deux valeurs cohérentes.

La durée nécessaire à l'obtention d'un régime stable en puissance correspond cependant, expérimentalement, à des temps beaucoup plus longs que  $5\tau$ . Cette durée anormalement longue pour la mise en régime permanent du système pourrait s'expliquer par la formation d'un dépôt solide au sein du réacteur (déjà présentés en section 3.3.5.1).

En effet, le dépôt d'une couche de polymère plasma carboné à la surface du canal en verre peut provoquer l'augmentation de la capacité globale du réacteur, et, par conséquent, une diminution de puissance qui s'accroît avec l'épaisseur croissante du dépôt.

Pour valider cette hypothèse, une série de quatre expériences successives a été réalisée dans un unique réacteur. Chacune de ces quatre expériences dispose des mêmes conditions en tension, débit, fréquence et température, à savoir : 17,5 kV, 1kHz, 30°C,  $P_{\text{sortie}} = 1$  bar, 9  $\mu\text{L}/\text{min}$  hexène, 1,5 mL/min argon (Figure 4-8).

Une première expérience (en noir) est effectuée dans le réacteur, propre et encore jamais utilisé. La seconde (en rouge) est réalisée 15 minutes après, avec un simple séchage en guise de nettoyage. Une troisième expérience (en bleu) est réalisée le lendemain, et après séchage, sans nettoyage. Enfin, un nettoyage du réacteur au dichlorométhane et au plasma de dioxygène, comme exposé en section 3.4.1, est réalisé avant d'effectuer l'expérience 4 (en vert).

Pour chacune de ces expériences successives, on observe l'évolution de la valeur de la puissance au fil du temps. L'observation à la caméra CCD des canaux confirme la présence du dépôt au début de (2) et (3), ainsi que son absence au début de (1) et (4).

On observe alors que c'est seulement lorsqu'il est préalablement propre ou nettoyé que le réacteur montre, dans des mêmes conditions d'expérience, un temps de mise en régime de plus de 45 minutes, avec les deux étapes de croissance rapide/décroissance progressive exposées plus haut. Par ailleurs, la comparaison entre (2) et (3) permet d'exclure l'hypothèse d'une possible mise en régime d'équilibres thermodynamiques complexes, puisque la mise au repos du réacteur sec de plus d'une nuit ne permet pas de retrouver le temps de mise en régime.

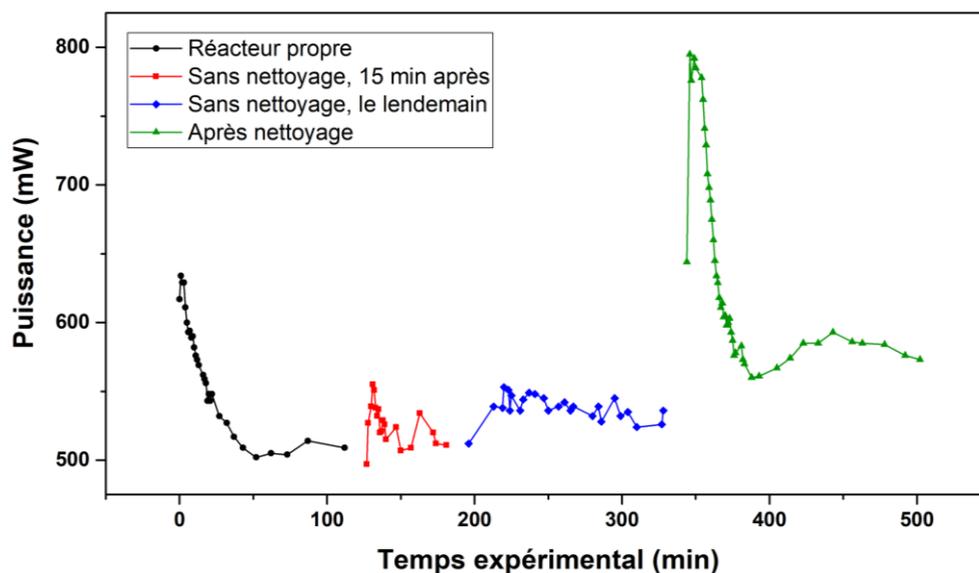


Figure 4-8 - Evolution temporelle de la puissance en début d'expérience, pour 4 expériences réalisées sur le même réacteur, dans des conditions différentes. Pour mettre en évidence la différence d'évolution initiale de la puissance, les 4 expériences ont été placées sur une même abscisse temporelle. Conditions expérimentales communes :  $Q_{\text{hexène}} = 6 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $Q_{\text{argon}} = 1 \text{ mL}/\text{min}$ ,  $T$  non contrôlée,  $U = 17,5 \text{ kV}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ .

Il est donc possible de conclure que la longue période de mise en régime, permettant d'atteindre une valeur stationnaire de la puissance, est corrélée à la synthèse d'un dépôt sur une ou deux paroi(s) de verre perpendiculaire(s) au champ électrique. La croissance limitée de ce dépôt peut s'expliquer par l'ablation progressive de celui-ci par le plasma (phénomène d'etching, utilisé en sputtering par exemple). Ainsi, un équilibre se forme entre synthèse et destruction du dépôt, équilibre bienvenu car permettant d'éviter le bouchage du réacteur !

Ce dépôt peut avoir un double impact sur la réaction. Tout d'abord, le premier impact généré est bien évidemment celui sur la puissance du plasma, qui est diminuée, alors que ce facteur est majeur dans la détermination des cinétiques et réactivités (voir chapitre 1 et chapitre 4, section 4.3.2). Par ailleurs, ce dépôt peut également être une source de formation de fragments via etching, ce qui peut contribuer notablement à l'altération de la composition chimique du plasma.

Le rôle du dépôt a malgré tout été supposé comme étant mineur. Celui-ci représente environ 0,5% de la masse injectée (pesée après séchage des fractions de dichlorométhane de nettoyage).

Si ce dépôt n'est pas l'objet de notre étude mais plutôt une conséquence indésirable du procédé développé, il est bon de rappeler que la synthèse d'un dépôt plasma carboné peut être l'objet d'intérêt en industrie, notamment pour la synthèse de masques en micro-électroniques. Lee *et al.* ont notamment travaillé sur le développement de couches minces de polyhexène par PECVD, à basse pression (6 Torr) et à haute température (550°C) afin de réaliser de la gravure sèche de nano-patterns à applications dans les semi-conducteurs.<sup>101,102</sup> Des applications concrètes pourraient donc être proposées à partir de ce phénomène secondaire.

#### 4.2.4. Robustesse et répétabilité des expériences

Afin de pouvoir affirmer la robustesse de notre procédé et donc son caractère industrialisable, il était nécessaire de s'interroger sur la *fiabilité* des résultats obtenus, c'est-à-dire « l'étroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même [réacteur ou de différents réacteurs] dans des conditions spécifiées ». <sup>117</sup>

L'étude de fiabilité, dans notre cas, a été effectuée sur différents réacteurs, par un unique opérateur (P.A. Royoux), sur une période de temps restreinte, sur des matériels de mesures identiques (GC-FID) et dans un unique lieu. On parlera donc **d'études de répétabilité**, et non de reproductibilité. <sup>118</sup> Deux caractères (mesurandes) ont été retenus pour étudier la fidélité, à savoir les rendements 1/ *en oligomère* et 2/ *en produits légers* (de C6 à C12) pour 5 séries de mesures (5 valeurs de temps de séjour distinctes) portées sur trois individus distincts (3 réacteurs distincts).

La répétabilité des résultats expérimentaux, d'un réacteur à un autre, est un critère essentiel pour l'industrialisation de notre procédé. C'est pour valider ce critère qu'il a été décidé de comparer des réactivités au sein de trois réacteurs différents :

- Le premier réacteur était un réacteur usagé. Déjà employé lors de nombreuses expériences, il avait subi plusieurs réparations d'électrodes successives. Cela avait provoqué l'encrassement définitif de ses canaux, et la dégradation globale du réacteur. Ses électrodes étaient un duo Au/ITO.
- Le second réacteur était un réacteur vierge, muni d'électrodes Au/ITO.
- Le troisième réacteur était un réacteur vierge, muni d'électrodes ITO/ITO.

Le choix de ces trois réacteurs était guidé par trois objectifs distincts :

- **Valider l'hypothèse de répétabilité**, c'est-à-dire vérifier que les résultats expérimentaux étaient indépendants du réacteur utilisé, et donc que la qualité des réacteurs produits par LTF et du montage des pièces détachées réalisé au laboratoire n'impactait pas les valeurs de rendement, conversion et sélectivité.
- **Confirmer l'absence d'impact du vieillissement** ou de l'encrassement résultant de réparations des réacteurs sur la réactivité.

- De comparer les résultats obtenus en présence d'un duo d'électrode Au/ITO ou ITO/ITO, afin de déterminer l'impact de la combinaison d'électrodes choisies sur la réactivité intrinsèque du système.

Afin de vérifier la répétabilité des expériences pour cette étude, il a été décidé de répéter, dans ces 3 réacteurs différents, la même étude d'impact du temps de séjour sur la réactivité. Cette étude sera détaillée dans la partie 4.3.1, et nous n'aborderons ici que la question de la répétabilité.

Les courbes tracées sur la Figure 4-9 montrent que pour les deux critères retenus, chacun de ces trois réacteurs propose des tendances très proches dans la gamme de temps de séjour étudiée, avec une légère baisse de rendements dans le cas du réacteur usagé.

Par ailleurs, on constate qu'une expérience (Réacteur vierge ITO/ITO, 288 s) semble « hors-gamme », ce qui révèle la possibilité d'erreur pour certaines expériences. Cette expérience, réalisée au sein d'un réacteur neuf, souffrait de problèmes d'écoulements et de potentielles surtensions, qui pourraient être à l'origine de ces écarts à la tendance. Les problèmes d'écoulement pourraient provenir d'un mauvais collage des plots lors de la procédure de fabrication, avec l'insertion accidentelle d'un obstacle (poussière, grain) perturbant l'écoulement *in fine*.

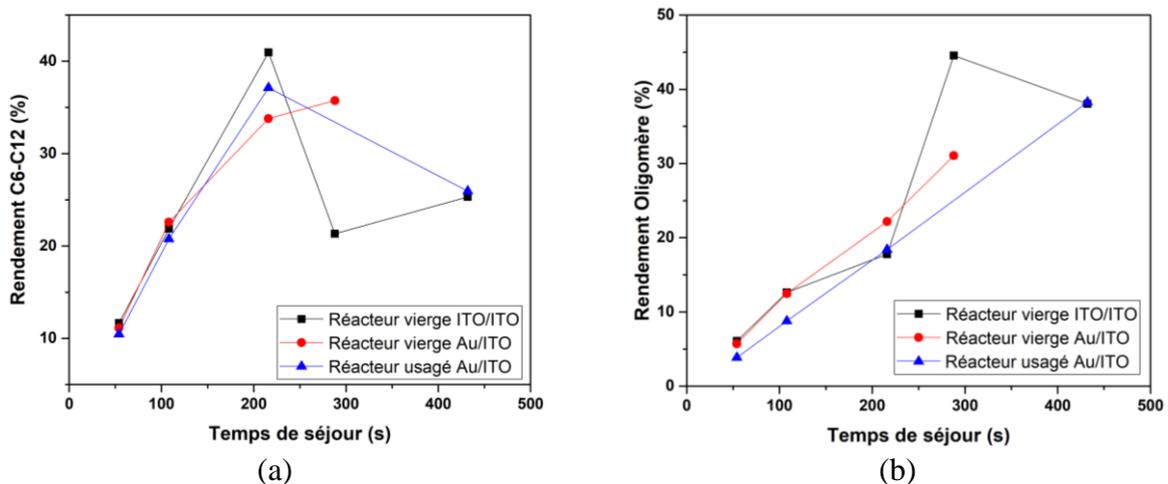


Figure 4-9 - Evolution avec le temps de séjour, sur trois réacteurs distincts, des rendements (a) en  $C_6$ - $C_{12}$  et (b) en oligomères.

Pour chaque valeur de temps de séjour, l'écart type entre les deux ou trois points expérimentaux a pu être déterminé pour la conversion, la mesure du facteur Y, la perte de masse et les rendements. Les valeurs maximales d'écart type sont obtenues sont relevées dans le **Tableau 22**, associée au pourcentage d'erreur par rapport à la valeur.

*Tableau 22 - Ecart types moyens et maximum pour les différents paramètres de comparaison.*

Paramètre	Conversion (%)	Perte de masse (%)	Facteur Y (%)	Rendement Oligomère (%)	Rendement C9 (%)	Rendement C12 (%)
Valeur maximale d'écart-type (%)	3,9	5	2,2	9,5	5,4	3,5

On constate que les valeurs maximales des écarts types, pour ces différentes catégories de paramètres, sont généralement inférieures ou égales à 5 %. Seule une expérience se démarque notablement, celle-ci correspond au point expérimental préalablement décrit.

Malgré ce point expérimental problématique, on peut donc conclure, à la suite de cette étude comparative, à une répétabilité satisfaisante de l'expérience au sein de nos réacteurs, et ce quel que soit le réacteur, l'usage ou le type de couples d'électrodes (Au-ITO ou ITO-ITO).

*Les premières expériences, exploratoires, d'oligomérisation de l'hexène sous plasma d'argon, ont permis à la fois de mettre en évidence certains phénomènes physico-chimiques (dépôt solide du canal de gaz, disparition de bandes OES...) et de décrire les produits synthétisés par cette réaction.*

*Deux catégories principales de produits ont pu être identifiées : les produits légers, issus de recombinaisons diverses (dimères) et l'oligomère. Les premiers seraient, supposément, majoritairement produits en phase gazeuse, tandis que quelques calculs approximatifs tendent à proposer une synthèse exclusive de l'oligomère en phase liquide. Par ailleurs, l'identification des molécules produites en GC-MS a permis de confirmer que les processus de rupture homolytique C-C étaient non seulement non négligeables, mais également majoritaires, devant les ruptures homolytiques du C-H allylique.*

*Des pertes de masses sont générées principalement par la perte de produits en phase gaz, par stripping et/ou fragmentation. Un dépôt solide est également constaté au fond du canal, ne représentant lui qu'une perte de masse minime.*

*La robustesse du procédé et la répétabilité des réactions entreprises dans ces réacteurs ont également pu être appréciées. Le vieillissement intrinsèque des réacteurs n'a pas semblé avoir d'impact significatif sur l'efficacité des réactions entreprises. On notera cependant la présence de réactions parfois hors gamme, dont l'origine n'a pas pu être clairement identifiée.*

### 4.3. Oligomérisation sous plasma d'argon et influences de paramètres procédés

L'objectif de cette section est de déterminer comment les paramètres procédés peuvent être employés pour mieux contrôler la physico-chimie complexe des plasmas. Trois paramètres ont été retenus : le temps de séjour (via les débits), la puissance (via la tension), et enfin la pression de sortie du système (via un BPR).

Pour chacun des paramètres expérimentaux ici étudiés, l'évolution de la conversion en hexène, les rendements et sélectivités en produits légers C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et en oligomères seront mis en évidence. Un intérêt particulier sera apporté aux rendements des espèces légères majoritaires, les C<sub>9</sub> et C<sub>12</sub>. Nous tenterons de mieux comprendre, à partir de ces données, les mécanismes sous-jacents à l'oligomérisation de l'hexène sous plasma d'argon dans le microréacteur Biflow.

#### 4.3.1. Influence du temps de séjour

Pour obtenir différentes valeurs de temps de séjour avec une longueur de canal fixe, les valeurs de débits de liquide sont augmentées ou diminuées, en régulant en parallèle les débits de gaz de façon à obtenir l'écoulement satisfaisant proposé en 3.3.3. Les valeurs correspondantes sont présentées ci-dessous (**Tableau 23**). Un ratio Q<sub>l</sub>/Q<sub>g</sub> de 0,006 est observé.

*Tableau 23 - Temps de séjour étudiés et débits gaz et liquide correspondants.*

Temps de séjour (s)	Débit liquide (μL/min)	Débit de gaz (mL/min)
54	12	2
108	6	1
216	3	0.5
288	2.25	0.325
432	1.5	0.25

Les autres paramètres expérimentaux sont fixes : signal sinusoïdal 17,5 kV et 1 kHz, température au centre du réacteur de 40 °C. La pression de sortie est la pression atmosphérique, tandis que la pression interne varie entre 1 et 2 bars, en fonction des débits.<sup>21</sup>

Afin de valider la répétabilité de nos expériences et d'assurer la véracité des conclusions proposées, cette série expérimentale de 5 points a été répétée sur trois réacteurs distincts. Les résultats présentés dans cette section sont des moyennes effectuées sur ces trois séries de mesures, comme expliqué en 4.2.4.

#### 4.3.1.1. Evolution temporelle de la conversion et des rendements

L'évolution des rendements en produits et de la conversion en hexène sont présentés en Figure 4-11.

Sur la Figure 4-11-**a**, on constate tout d'abord que la conversion en hexène augmente rapidement avec le temps de séjour, entraînant la disparition quasi-totale du réactif initial pour des temps de séjours supérieurs à 288 s. La perte de masse, elle, est quasi-constante avec le temps de séjour.

Corrélés à cette évolution de la concentration en hexène, les rendements en composés légers C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et en oligomères augmentent avec le temps de séjour de la phase liquide jusqu'à 216 s (Figure 4-11-**b**). Cependant, pour des temps de séjour plus longs, le rendement en produits légers diminue.

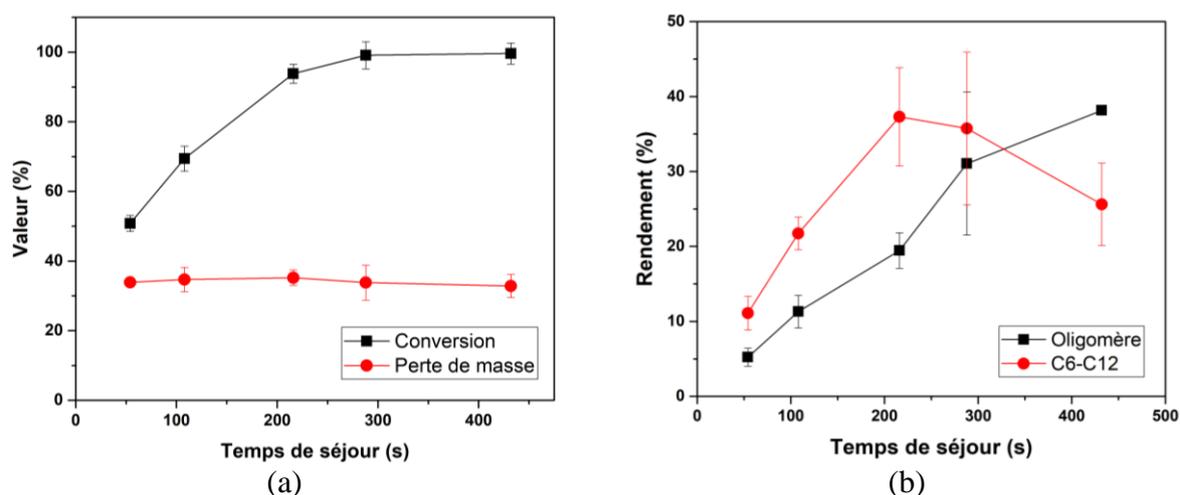


Figure 4-10 - Evolution, avec le temps de séjour : (a) De la conversion et de la perte de masse, (b) Des rendements en espèces légères (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) et en oligomères,

L'observation des courbes d'évolution des rendements détaillées des molécules  $C_6$ - $C_{12}$  (Figure 4-11-c) permet de comprendre que seuls les rendements des espèces les plus légères, les molécules  $C_6$  à  $C_9$ , diminuent, tandis que les rendements en  $C_{10}$  et  $C_{12}$  augmentent (Figure 4-11-d).

On peut donc conclure que, dès lors que l'hexène se raréfie dans le milieu réactionnel, et notamment en phase gaz (Figure 4-11-a), les espèces  $C_6$  à  $C_9$  sont à leur tour consommées dans des réactions de recombinaisons ou dans les processus d'oligomérisation, entraînant une chute des rendements en molécules légères (Figure 4-11-c). Cette consommation spécifique des espèces volatiles  $C_6$  à  $C_9$  met en évidence le rôle de la volatilité et des équilibres gaz-liquide dans cette réaction d'oligomérisation de l'hexène.

En effet, après consommation totale de l'hexène dans le réacteur, les espèces les plus volatiles ( $C_6$ - $C_9$ ) deviennent majoritaires en phase gaz-plasma. Là, elles sont sujettes aux mécanismes de dissociations et de recombinaisons exposés précédemment (section 4.2.2.4), expliquant ainsi la croissance continue des rendements en espèces  $C_{10}$ ,  $C_{12}$  et supérieure (Figure 4-11-b et d).

Dans le même temps, les espèces moins volatiles, à l'instar des  $C_{10}$  et  $C_{12}$ , sont piégées en phase liquide, ce qui explique la non-décroissance de leurs rendements dans les temps de séjour étudiés.

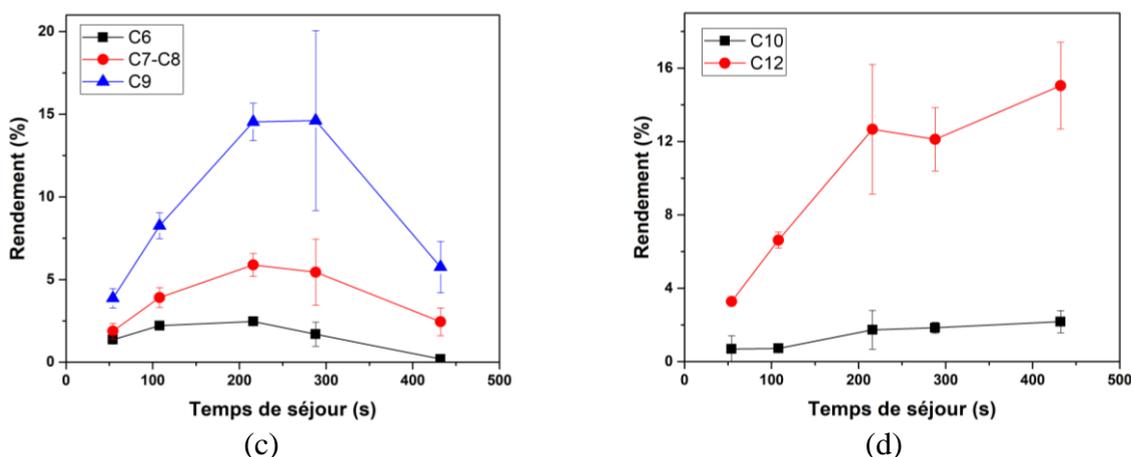


Figure 4-11 - Evolution, avec le temps de séjour : (a) De la conversion et de la perte de masse, (b) Des rendements en espèces légères ( $C_6$ - $C_{12}$ ) et en oligomères, (c) Des rendements pour les molécules  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ , (d) Des rendements pour les molécules  $C_{10}$  et  $C_{12}$

#### 4.3.1.2. Influence du temps de séjour sur la nature de l'oligomère

Le changement de monomère lié aux équilibres gaz-liquide et à la disparition de l'hexène n'est pas sans impact sur la nature même de l'oligomère. La nature et les propriétés physico-chimiques de la chaîne peuvent supposément être altérées, les monomères participants à l'oligomérisation peuvent évoluer avec  $t$ . Cependant, il est complexe d'étudier ou de quantifier de tels changements.

La valeur de la  $M_n$  de l'oligomère est à peu près constante sur l'ensemble des temps de séjour étudiés (Tableau 24). Cependant, on observe une augmentation notable de  $M_w$  au-delà de 288 s.

Tableau 24 - Evolution des valeurs des  $M_n$  pour l'oligomère avec le temps de séjour.

Temps de séjour (s)	$M_n$ oligomère (g/mol)	$M_w$ oligomère (g/mol)
54	820	1180
108	880	1300
216	780	1160
288	840	1430
432	890	1560

Le temps de séjour ne semble donc pas avoir d'impact notable sur la nature des chaînes oligomères. On pourrait suspecter, cependant, que la hausse de  $M_w$  à haut temps de séjour soit corrélée à la disparition de l'hexène, et à la consommation de monomères plus lourds pour alimenter les processus d'oligomérisation.

#### 4.3.2. Influence de la puissance

L'étude de l'influence de la puissance plasma sur la réactivité a été menée sur trois expériences. Les paramètres suivants ont été fixés :  $f = 1$  kHz,  $40$  °C,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ ,  $Q_{\text{hexène}} = 3$   $\mu\text{L}/\text{min}$  et  $Q_{\text{argon}} = 0,5$  mL/min. Trois valeurs de puissances ont été étudiées :  $0,4$  W ;  $0,7$  W ;  $1$  W. Les limitations techniques exposées en 3.2.5 ne permettaient pas l'exploration de puissances supérieures. Comme pour l'étude de l'impact du temps de séjour, nous nous sommes intéressés ici à l'évolution de la conversion, de la perte de masse et des rendements avec la puissance.

Sur la Figure 4-12-**a**, on constate que l'augmentation de puissance est accompagnée d'une hausse de la conversion en hexène, tandis que la perte de masse n'évolue que peu, présentant une valeur stationnaire d'environ 35 %. Une conversion supérieure à 99 % est obtenue à la puissance d'1 W.

Corrélés à cette évolution de la concentration en hexène, tous les rendements augmentent globalement avec la puissance dans la gamme étudiée (Figure 4-12-b, c, d). On remarque cependant, entre  $0,7$  W et  $1$  W, un ralentissement de la hausse de production de produits légers, au profit d'une plus forte production d'oligomère.

Enfin, les  $M_n$  et  $M_w$  sont semblables à celles précédemment obtenues avec l'étude du temps de séjour (Tableau 25). On remarque une légère décroissance avec la puissance.

On peut ainsi faire le rapprochement entre puissance et temps de séjour, qui semblent avoir un impact similaire sur la réactivité. En s'appuyant sur les précédentes conclusions expérimentales obtenues au laboratoire, on pourrait en effet ramener l'effet de la puissance à un simple effet d'allongement de  $t$ .<sup>21,48</sup> Pour évaluer cette proximité entre effet de la puissance et du temps de séjour, on utilise le facteur de Yasuda  $Y$  précédemment présenté (voir section 4.1.2.4, p.180).

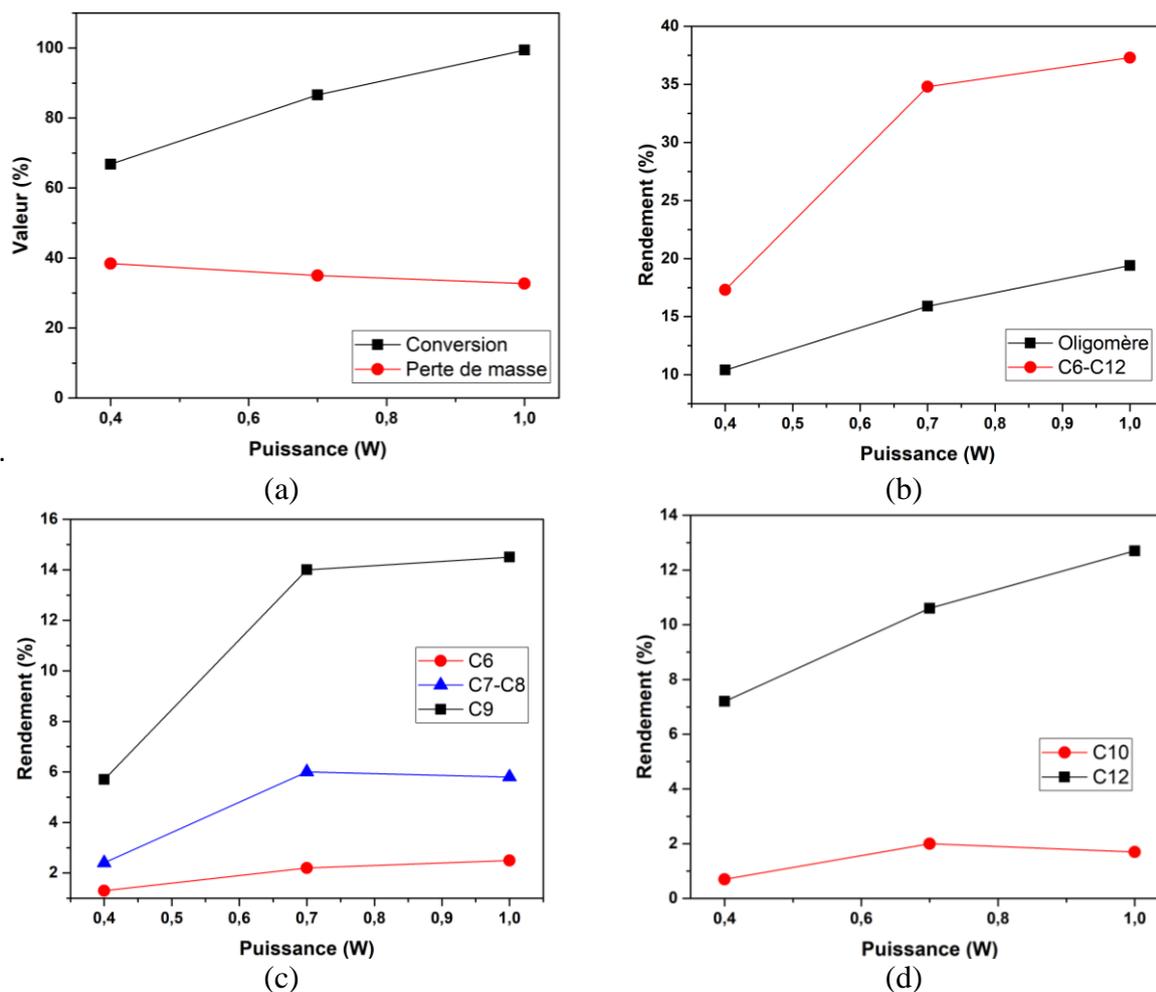


Figure 4-12 - Evolution, avec la puissance : (a) De la conversion et de la perte de masse, (b) Des rendements en espèces légères ( $C_6$ - $C_{12}$ ) et en oligomères, (c) Des rendements pour les molécules  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ , (d) Des rendements pour les molécules  $C_{10}$  et  $C_{12}$

Tableau 25 - Evolution de  $M_n$  et  $M_w$  avec la puissance.

Puissance (W)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
0,4	888	1306
0,7	844	1268
1	805	1258

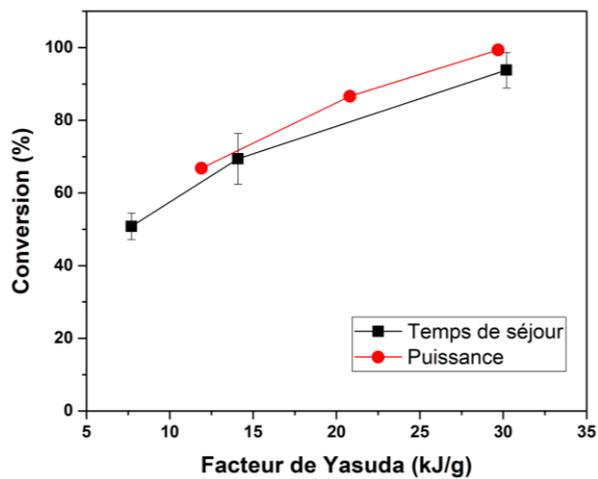
### 4.3.3. Impact du facteur Y et lien puissance-temps de séjour

La Figure 4-13 reprend les résultats des expériences de 4.3.1 (temps de séjour à puissance fixée) et 4.3.2 (puissance variable à temps de séjour fixé) en remplaçant puissance et temps de séjour par le facteur de Yasuda Y.

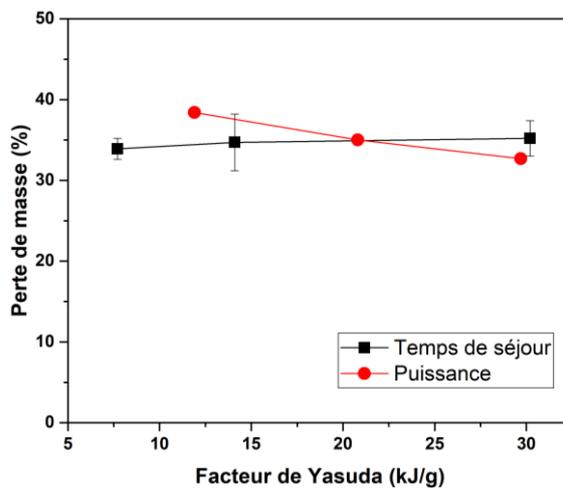
On constate que, dans la gamme de conditions opératoires étudiées, et tant pour la conversion que pour les sélectivités en oligomères, en  $C_9$  ou en  $C_{12}$ , le paramètre clé est le paramètre de Yasuda, indépendamment de la puissance/temps de séjour. Ce résultat peut s'expliquer en observant l'impact concret, sur la décharge, d'une variation de W ou de t.

D'un côté, lorsque l'on augmente le temps de séjour, on augmente la durée d'exposition du liquide aux décharges plasmas. De l'autre, augmenter la puissance ne modifie pas, d'après les précédents travaux de Lepoetre et Wengler, dans nos échelles, la nature intrinsèque du plasma.<sup>48,50</sup> En effet, la tension aux bornes du gaz est indépendante de la puissance dans nos gammes d'étude. Par conséquent, augmenter la puissance correspond simplement à augmenter la durée de la décharge active, pour un signal sinusoïdal ayant une fréquence f. En conclusion, l'augmentation de la puissance ou du temps de séjour a le même effet, à savoir augmenter l'exposition du liquide à une décharge plasma d'un certain type.

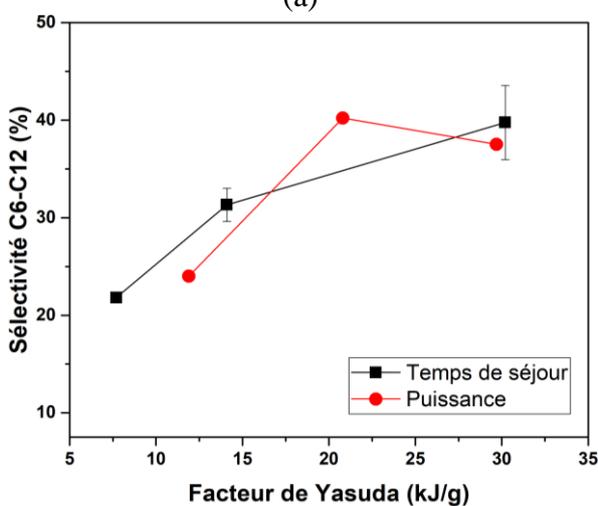
Par conséquent, on peut, dans les gammes de paramètres étudiées, décrire l'influence conjointe de la puissance avec celle du temps de séjour à travers le facteur Y. En combinant les effets de ces deux paramètres, on peut ainsi explorer des gammes de facteur Y très variables sans outrepasser trop lourdement les contraintes techniques de nos réacteurs.



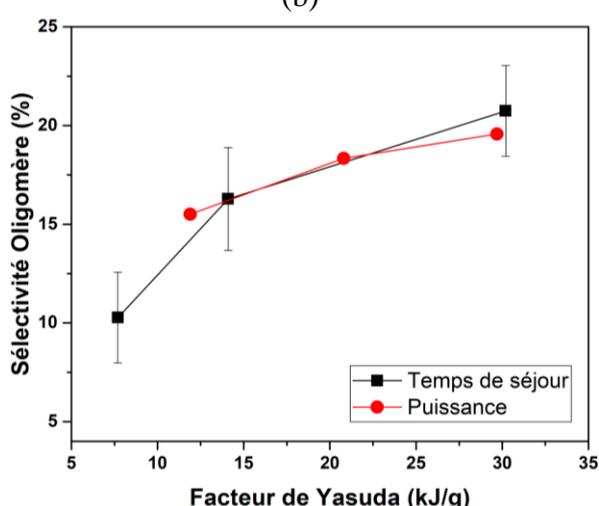
(a)



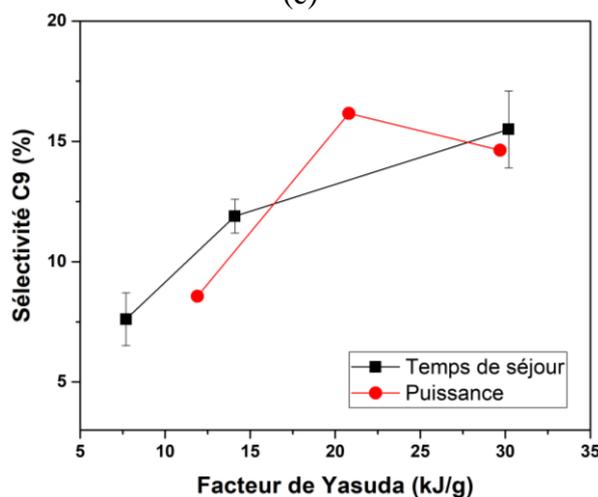
(b)



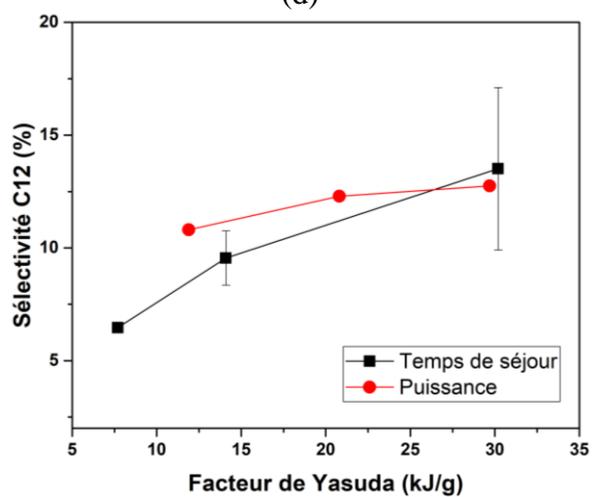
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 4-13 - Evolutions, avec la variation de  $Y$  résultant des variations du temps de séjour ou de la puissance, de : (a) De la conversion et (b) de la perte de masse. Des rendements en (c) espèces légères (C6-C12), (d) oligomères, (e) molécules C9 et (f) molécules C1

#### 4.3.4. Influence de la pression

Comme expliqué dans les précédents chapitres, la pression est un facteur clé dans la détermination de la physico-chimie des plasmas atmosphériques, puisqu'elle a un effet direct sur le libre parcours moyen des particules, et notamment des électrons accélérés par le champ électrique. Plus la pression est élevée, plus les collisions sont fréquentes, et, par conséquent, plus  $T_e$  diminue. L'évolution de  $n_e$  est moins facile à prédire, puisqu'elle augmente avec la fréquence des collisions, mais va diminuer avec la chute de  $T_e$  (nous verrons en 4.3.4.1 comment une simulation simple peut nous donner une indication sur  $n_e$ ).

Les variations de pression peuvent ainsi altérer radicalement la nature des espèces chimiques présentes ainsi que leur densité de populations, mais aussi rendre complexe le déclenchement du plasma.

Pour contrôler ce paramètre, le BPR décrit en 3.2.3 a été placé en sortie du réacteur. Deux valeurs de pression de sortie ont été étudiées :  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$  (pas de BPR), et  $P_{\text{sortie}} = 2$  bars. Nous approximerons pour des raisons de praticité  $P_{\text{atm}} \approx 1$  bar dans la suite. Les limites techniques du BPR ne nous ont pas permis d'étudier des pressions intermédiaires (entre 1 et 2 bars), tandis que les contraintes techniques du réacteur rendaient peu envisageables l'étude de pressions supérieures à 2 bars.

L'étude se base sur trois points expérimentaux pour la pression de 2 bars (54 s, 108 s, 216 s) et sur les trois points expérimentaux aux mêmes temps de séjour obtenus précédemment lors de l'étude d'impact de  $t$  avec  $P_{\text{sortie}} = 1$  bar (voir section 4.3.1.2.). On fixe les paramètres suivants :  $U = 17,5$  kV ;  $f = 1$  kHz ;  $T = 40$  °C ; signal sinusoïdal ;  $Q_l/Q_g = 0,006$ .

La conversion en hexène, ainsi que les sélectivités des trois produits largement majoritaires ( $C_9$ ,  $C_{12}$ , oligomères) déterminés précédemment sont utilisés comme critères de comparaison entre ces deux séries expérimentales. On note que la pression ne semble pas impacter la puissance (Tableau 26).

Tableau 26 - Evolution de la puissance avec le couple Pression-temps de séjour, avec  $U = 17,5$  kV ;  $f = 1$  kHz ;  $T = 40$  °C ; signal sinusoïdal ;  $Q_l/Q_g = 0,006$ .

Pression de sortie (bars)	Puissance avec $t=54s$ ; $Q_l = 12 \mu L/min$ (W)	Puissance avec $t=108s$ ; $Q_l = 6 \mu L/min$ (W)	Puissance avec $t=216s$ ; $Q_l = 3 \mu L/min$ (W)
1	1,04	0,95	1,02
2	0,95	0,95	1

#### 4.3.4.1. Problèmes rencontrés : écoulement, fuites

De nombreuses difficultés ont été rencontrées lors de la mise en place du BPR sur le système microfluidique. En plus des fuites dont il a été précédemment question en 3.2.3, des irrégularités de l'écoulement ont été recensées, remettant potentiellement en cause les résultats expérimentaux obtenus.

Deux problèmes majeurs notables ont été signalés.

Premièrement, l'écoulement se produit régulièrement par à coup, ce qui implique que le liquide stationne potentiellement à intervalles réguliers dans le réacteur, et donc que le temps de séjour effectif du liquide diffère de celui attendu. Les trains de gouttes se produisent ainsi de façon irrégulière, contrairement au déroulement normal, sans BPR (Figure 4-14).

Par ailleurs, pour des débits de gaz et de liquide trop faibles (inférieurs à  $3\mu\text{L}/\text{min}$  pour l'hexène et  $1\text{ mL}/\text{min}$  pour l'argon) l'écoulement devient trop instable et ne permet pas d'étudier la réaction.

Ces défauts sont préjudiciables pour la validité expérimentale des expériences. Ayant bien conscience de cette limite, nous avons souhaité cependant malgré tout exploiter les résultats obtenus. Les conclusions tirées de cette section seront donc de simples prospectives, qui ne sauront être publiées ni exploitées telles qu'elles sans être validées dans un système plus robuste que celui utilisé lors des présentes expérimentations.

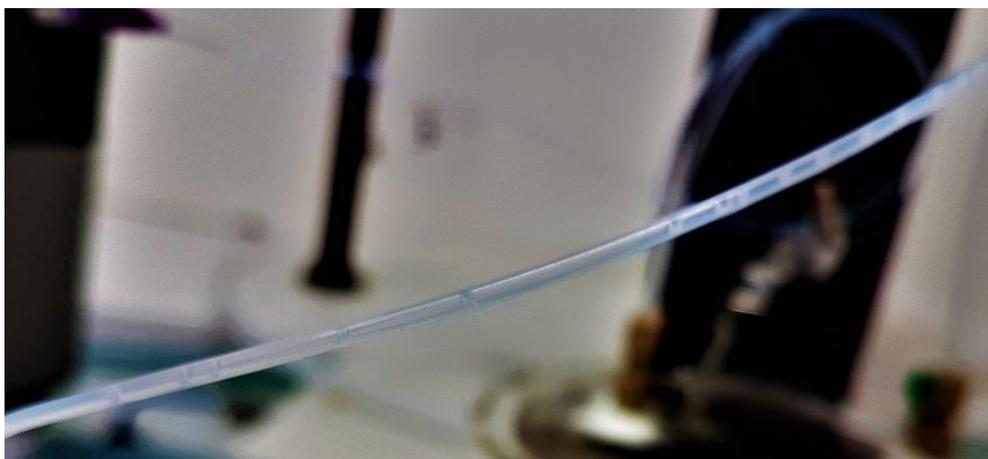


Figure 4-14 - Sous pression, les trains de gouttes, dans le tuyau de sortie PTFE, sont irréguliers, et avance parfois par à coup.

#### 4.3.4.2. Résultats obtenus

Comme dans les sections précédentes, nous comparerons ici les conversions, pertes de masse et sélectivités obtenues à différents temps de séjour pour les deux pressions étudiées.

En observant l'évolution de la conversion avec le temps de séjour (Figure 4-15-a), on constate que la conversion pour 1 bar est systématiquement supérieure à celle obtenue à 2 bars. Le même constat peut être effectué pour la perte de masse, celle-ci ayant une valeur stable quelle que soit la pression (Figure 4-15-b). Or, en étudiant l'évolution de la soustraction conversion-pertes (Figure 4-15-c), on obtient des valeurs beaucoup plus proches entre 1 et 2 bars. On comprend alors que l'écart important, pour les valeurs de conversion entre ces deux pressions d'étude, est issu principalement d'une perte de masse réduite à 2 bars.

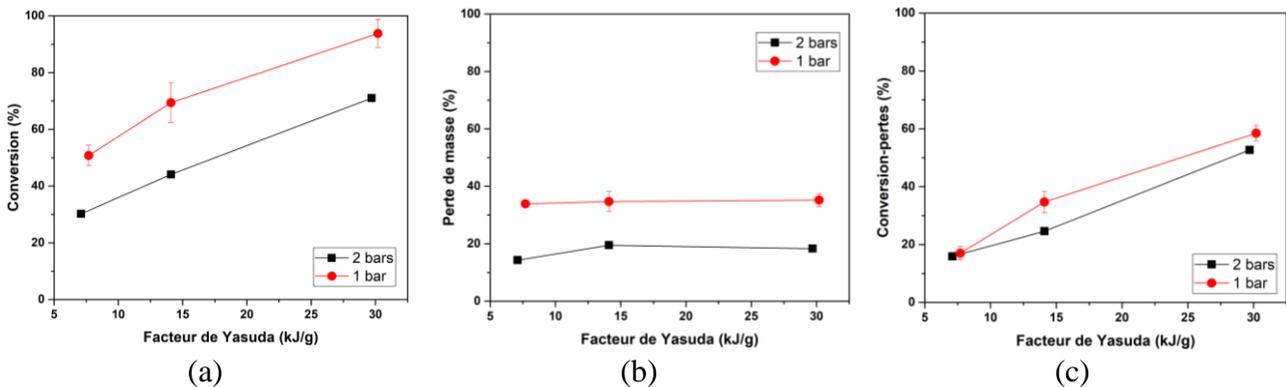


Figure 4-15 - Evolutions, avec le facteur Y, et pour des pressions de sortie de 1 ou 2 bars : (a) de la conversion, (b) de la perte de masse, (c) de la soustraction conversion-pertes de masse.

Cette perte minimisée peut avoir deux origines : la consommation accrue des fragments légers ( $C_1$  à  $C_5$ ) à 2 bars, qui ne sont alors plus perdus par stripping, ou la diminution de la quantité produite de ces mêmes fragments à 2 bars.

Afin de déterminer lequel de ces deux processus pourrait être dominant, nous pouvons employer la sélectivité ou le rendement. Cependant, la première prendra en compte l'impact des pertes de matières par stripping dans la comparaison, tandis que le second ne prendra pas en compte les variations de conversion.

Pour parvenir à comparer correctement la capacité à produire/consommer plus ou moins de composés fragmentés en fonction de la pression, on doit ainsi introduire une « sélectivité relative »,  $S_{rel}$ , qui ne prend pas en compte les pertes de masse. Celle-ci peut s'écrire en fonction du rendement  $\eta$  en un composé donné, de la perte de masse  $m_p$  et de la conversion en hexène  $\chi$  de la façon suivante :

$$S_{rel} = \frac{\eta}{\chi - m_p} \quad (4-15)$$

Cette sélectivité relative présente l'avantage de nous indiquer quelle part d'hexène consommé utile (*i.e.* consommé mais pas perdu par stripping) est dédiée à la synthèse d'un produit donné.

En observant les sélectivités relatives en oligomères et en produit légers, on constate qu'au regard de la quantité consommée d'hexène non perdu (Figure 4-16), on constate que la pression de 2 bars favorise l'obtention de produits légers plutôt que d'oligomère.

Les processus de recombinaisons en phase gaz sont donc favorisés devant le processus d'oligomérisation à 2 bars. Cela pourrait s'expliquer par une valeur de  $[R^*]_g$  supérieure à 2 bars, résultant de collisions plus fréquentes. Cette prédominance des processus de recombinaisons radicalaires en phase gaz pourrait se faire alors également au détriment des processus permettant de synthétiser des fragments volatiles C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> stables, notamment l'abstraction d'hydrogène, et ainsi expliquer également la baisse de la perte de masse.

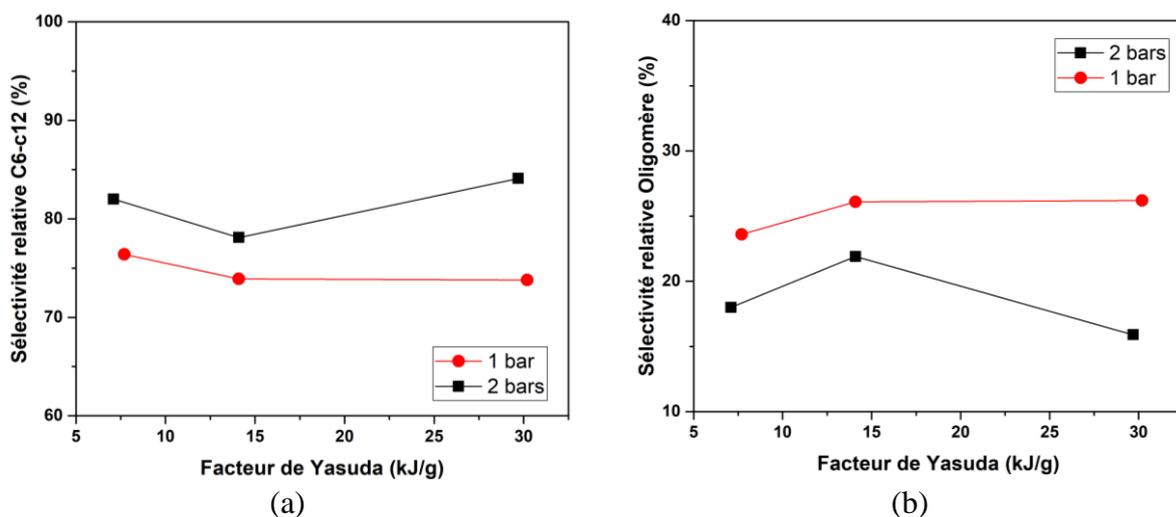


Figure 4-16 - Evolutions, avec le facteur Y, et pour des pressions de sortie de 1 ou 2 bars, des sélectivités relatives en : (a) oligomères, (b) espèces légères (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>).

Enfin, on constate finalement que les  $M_n$  et  $M_w$  sont proches pour les deux pressions, ce qui laisse supposer une faible modification de la longueur de chaîne.

A 2 bars, il y a donc moins de chaînes oligomères qui sont produites, mais la longueur reste la même. Ce résultat peut s'expliquer par la prédominance des terminaisons par transfert, qui permettent de produire des chaînes d'une longueur ne dépendant pas de la concentration des radicaux en phase liquide. La longueur des chaînes ne sera donc pas fortement impactée par une variation de  $[R^*]_g$ .

Tableau 27 - Evolution des  $M_n$  et  $M_w$  de l'oligomère avec le temps de séjour à 1 et 2 bars.

Temps de séjour (s)	1 bar		2 bars	
	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
54	818	1177	813	1269
108	880	1301	827	1211
216	780	1164	808	1159

Ainsi, la différence majeure entre ces deux pressions semble résider dans la propension plus grande, à 2 bars, à former des radicaux et à stabiliser les fragments obtenus par recombinaison radicalaire. L'oligomérisation est alors défavorisée au profit de la synthèse de produits légers.

Il reste cependant difficile de conclure ici formellement sur les différences constatées entre ces deux pressions de travail, étant donné le faible nombre de points expérimentaux réalisés, et du fait des problèmes d'écoulement rencontrés.

Pour aller plus loin et éventuellement conclure sur les origines de la hausse de la concentration en radicaux en phase gaz, nous proposons finalement une simulation simplifiée visant à déterminer l'évolution de  $T_e$  et  $n_e$  en fonction de  $P$ .

#### 4.3.4.1. Apport de la simulation sur l'interprétation des résultats

Afin de valider les hypothèses liées aux énergies des électrons et à leur densité, il a été proposé de réaliser des simulations simples sur le logiciel COMSOL Multiphysics®.

On propose dans cette section un modèle 1D simple, représentant un axe traversant le réacteur de façon perpendiculaire, à la verticale. Ce modèle 1D est issu d'une proposition de modèle provenant du Manuel COMSOL « Plasma Module – Application Library Manual ».

Dans ce modèle 1D, le déclenchement d'un plasma de gaz plasmagène (argon, ici) est simulé. Le segment étudié est représenté sur la Figure 4-17. La présence de liquide n'est pas considérée, et l'hypothèse d'une fonction de distribution d'énergie des électrons de type Maxwellienne est retenue.

L'ensemble des réactions prises en compte sont regroupées dans le Tableau 28. Les données cinétiques utilisées proviennent intégralement de COMSOL, et permettent de simplifier considérablement la simulation en proposant des réactions modèles très simplifiées. Par conséquent, ne sont pas pris en compte : les différents niveaux d'énergie d'espèces électroniquement excitées, les ions moléculaires, les phénomènes de désexcitation radiative...

Ce modèle extrêmement simplifié ne vise donc pas à reproduire fidèlement l'expérience proposée, mais plutôt à comparer deux plasmas d'argon simples, pris dans des conditions proches de l'expérience d'un point de vue de la géométrie et du signal électrique utilisé pour générer la décharge. A partir de là, nous ne nous intéresserons qu'à tirer des estimations comparatives des densités électroniques et des températures moyennes d'électrons présentées dans ces deux cas d'études. Les résultats sont présentés en Figure 4-18.

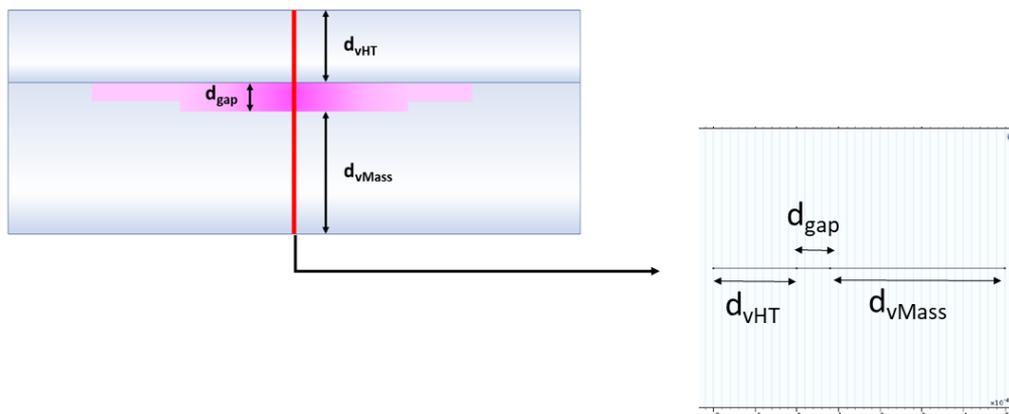


Figure 4-17 - Représentation schématique du modèle 1D étudié sur COMSOL.

Tableau 28 - Liste des réactions prises en compte lors de la simulation 1D simplifiée COMSOL.

N°	Nom de la réaction	Réaction	Cinétique Argon	Cinétique Hélium
1	Collision Elastique	$M + e \Rightarrow M + e$	Section Efficace COMSOL	Section Efficace COMSOL
2	Excitation Electronique vers les états métastables	$M + e \Rightarrow Ms + e$	Section Efficace COMSOL	Section Efficace COMSOL
3	Ionisation par Impact électronique	$M + e \Rightarrow M^+ + 2e$	Section Efficace COMSOL	Section Efficace COMSOL
4	Ionisation par étapes par Impact électronique	$Ms + e \Rightarrow M^+ + 2e$	Section Efficace COMSOL	Section Efficace COMSOL
5	Ionisation par collision de métastables	$Ms + Ms \Rightarrow M^+ + M + e$	Constante cinétique directe COMSOL $K_f = 3,3734 \cdot 10^8 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{mol})$	Constante cinétique directe COMSOL $K_f = 3,3734 \cdot 10^8 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{mol})$
6	Déexcitation des métastables par collision avec des atomes	$Ms + M \Rightarrow M^+ + M + e$	Constante cinétique directe COMSOL $K_f = 1807 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{mol})$	Constante cinétique directe COMSOL $K_f = 1807 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{mol})$
7	Collision des ions aux parois	$M^+ \Rightarrow M$	Coeff. Adhérence = 1 Coeff. Em. Sec. = $1e-6$ Energie Moy. Elec. Sec. = 2,5 eV	Coeff. Adhérence = 1 Coeff. Em. Sec. = $1e-6$ Energie Moy. Elec. Sec. = 2,5 eV
8	Collisions des métastables aux parois	$Ms \Rightarrow M$	Coeff. Adhérence = 1 Coeff. Em. Sec. = 0	Coeff. Adhérence = 1 Coeff. Em. Sec. = 0

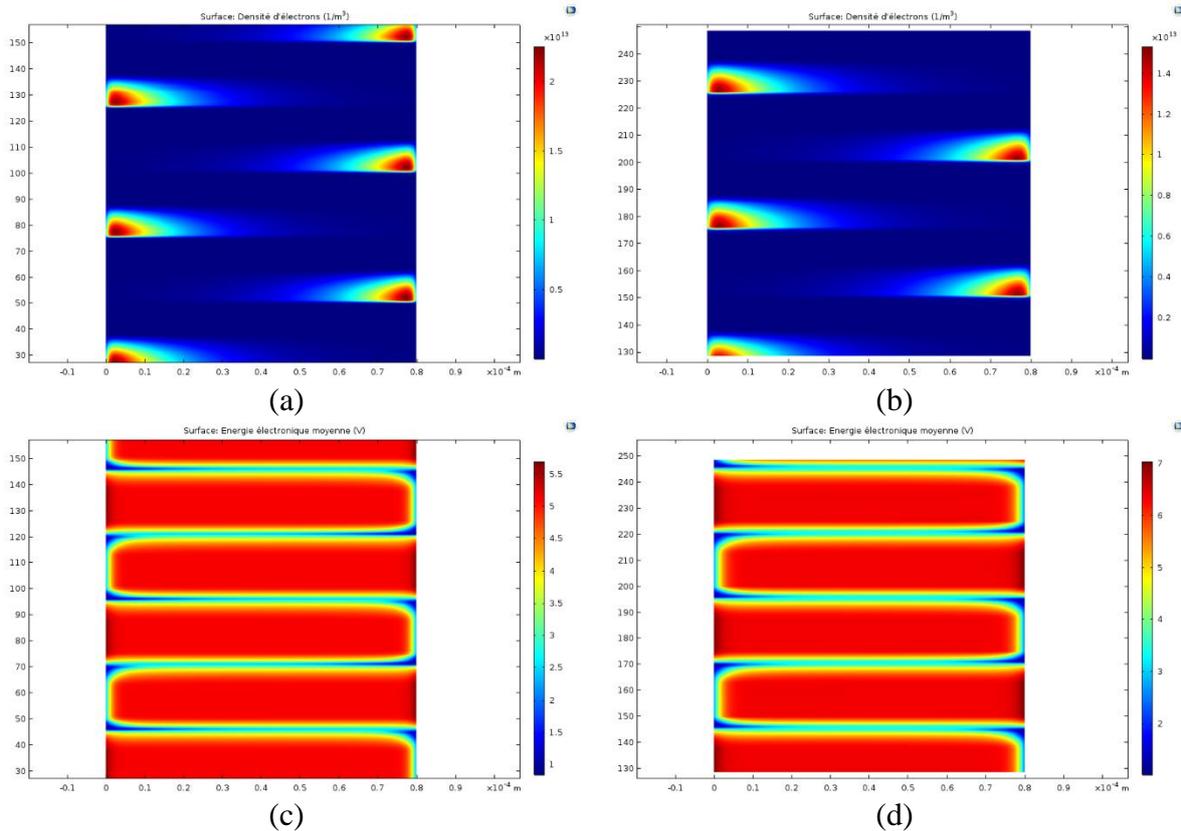


Figure 4-18 - Evolution temporelle (ordonnée) le long du canal de gaz (abscisse) des valeurs locales, en plasma d'argon : (a) De la densité électronique à 2 bars, (b) De la densité électronique à 1 bars, (c) De l'énergie moyenne des électrons à 2 bars, (d) De l'énergie moyenne des électrons à 1 bars

Cette simulation permet de constater l'impact initialement suggéré, en introduction de cette section, de la pression sur  $T_e$  et  $n_e$ . En effet, en comparant les résultats de simulation obtenus pour la densité électronique (Figure 4-18-a, b) et l'énergie moyenne des électrons (Figure 4-18-c, d) pour une valeur d'1 bar et de 2 bars, on constate :

- Que l'énergie électronique maximale passe d'environ 7 eV à 1 bar, à 5 eV à 2 bars
- Que la densité électronique maximale augmente avec la pression, passant de  $1,4 \cdot 10^{13} \text{ e}^-/\text{m}^3$  à 1 bar, à  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ e}^-/\text{m}^3$  à 2 bars

L'augmentation de pression a donc pour conséquence d'augmenter la densité électronique, et donc la fréquence et la quantité des collisions électrons-particules en phase gaz. D'autres part, elle entraîne une chute de la température des électrons  $T_e$ , cette température restant largement suffisante pour entraîner la rupture homolytique d'une liaison C-C ou C-H nécessitant moins de 5 eV (voir section 4.1.3).

Par conséquent, il semble logique d'obtenir plus de radicaux en phase gaz. En effet, si la température électronique est plus basse, elle reste largement suffisante pour rompre les liaisons moléculaires. La densité d'électrons disponibles pour participer à ces processus augmente également, et, parallèlement, on peut affirmer que les collisions entre neutres sont également beaucoup plus fréquentes.

Cette simulation simple semble donc confirmer nos précédentes conclusions.

## Conclusion

---

*L'étude paramétrique proposée dans cette section a permis de mettre en lumière quelques conclusions majeures sur les impacts relatifs du temps de séjour, de la puissance et de la pression sur l'oligomérisation de l'hexène sous plasma d'argon. Il a notamment été possible de regrouper l'impact de la variation de la puissance et celui de la variation du temps de séjour à travers le facteur de Yasuda.*

*L'étude d'impact du temps de séjour a apporté de précieuses informations. On peut notamment séparer deux étapes successives de l'oligomérisation.*

*La première, pour des temps de séjour inférieurs à 216 s, est caractérisée par une consommation rapide de l'hexène, qui sert alors à la synthèse de composés légers (C7 à C12) et d'oligomère.*

*Après 216 s de temps de séjour, l'hexène est complètement consommé. Les produits légers de réaction peuplent alors majoritairement la phase gaz-plasma, et sont à leur tour consommés pour alimenter la synthèse de l'oligomère. La nature des chaînes est alors légèrement altérée, et au bout de 432 s, on obtient une sélectivité maximale en oligomère d'environ 40 %.*

*Enfin, la pression est un paramètre important, notamment parce qu'elle permet de moduler la nature de la phase plasma. A l'aide d'expériences comparées à une simulation simple, il a été possible de conclure qu'une plus grande densité d'électrons et des collisions plus fréquentes pourraient être responsables, à 2 bars, de la formation d'une plus grande quantité de radicaux en phase gaz. Cette quantité accrue de radicaux, en comparaison à 1 bar, favoriserait ainsi les processus de recombinaisons radicalaires en phase gaz, en limitant la perte de matière et la synthèse d'oligomère.*

#### 4.4. Oligomérisation comparée en présence de différents gaz plasmagènes

La nature du gaz plasmagène est un des leviers principaux pour altérer cinétiques et réactivité du plasma en oligomérisation, mais aussi pour en modifier potentiellement la nature, par exemple par greffage d'hétéroatomes. En effet, chaque gaz possède ses propres énergies d'ionisations ou d'excitation, sa propre capacité à générer ou non des radicaux (gaz moléculaires *vs.* atomiques), ses propriétés électroniques singulières. Chaque gaz a donc la capacité d'altérer à la fois les propriétés intrinsèques du plasma ( $T_e$ ,  $n_e$ ,  $T_g$ ...) mais également les réactions présentes dans le réacteur (réactivité d'H<sup>•</sup> ou de O<sup>•</sup>, par exemple).

Cette section est dédiée à l'investigation de l'impact sur les mécanismes d'oligomérisation de l'utilisation de différents gaz plasmagènes, à différents facteurs de Yasuda, et pour deux oléfines distinctes de volatilités très différentes (hexène et dodécène). Cet impact sera étudié par le prisme du rendement et de la sélectivité, des  $M_n$  et  $M_w$ .

De la comparaison entre le dodécène et l'hexène, nous tenterons de déterminer comment la volatilité peut influencer sur les processus en jeu, le dodécène étant très peu volatile comparé à l'hexène (Tableau 29).

Pour chacun de ces couples gaz-substrat, l'impact du facteur de Yasuda sera mis en évidence et comparé en exploitant trois points expérimentaux pour O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et He (54 s, 216 s, 432 s) et sur les cinq points expérimentaux précédemment présentés pour l'argon (section **4.3.1.2**).

##### 4.4.1. Conditions expérimentales de l'étude

Quatre gaz plasmagènes ont donc été utilisés : l'argon et l'hélium, gaz neutres, ainsi que deux gaz moléculaires, le dihydrogène et le dioxygène. Pour chaque réaction, un signal sinusoïdal de 12,5 à 17,5 kV à 1 kHz a été imposé aux bornes du réacteur, avec un débit liquide de 3, 6 ou 12  $\mu\text{L}/\text{min}$  opposé à un débit gazeux augmentant proportionnellement avec  $Q_l$  avec un facteur  $Q_l/Q_g$  valant 0,006 pour l'hexène, 0,0015 pour le dodécène.

Les deux molécules comparées sont le 1-dodécène et le 1-hexène précédemment étudié. La réactivité du 1-dodécène est similaire à celle du 1-hexène (une unique liaison double, terminale). Les différences entre ces deux monomères résident principalement dans leurs propriétés physiques, à savoir des pressions de vapeurs saturantes, des densités et des viscosités très différentes (Tableau 29).

Tableau 29 – Propriétés physico-chimiques de l'hexène et du dodécène.

Molécule	Masse molaire (g/mol)	Pression de vapeur saturante à 40°C (Pa)	Densité (g/L)	Concentration initiale (mol/L)	Viscosité dynamique à 25 °C (mPa/s)	Ql/Qg (-)
1-Hexène	84,2	44630	673	8	0,51	0,006
1-Dodécène	168,3	76	758,4	4,5	1,2	0,015

Même si l'objectif, en étudiant l'oligomérisation du dodécène, est d'évaluer principalement l'impact de la pression de vapeur saturante sur ce processus, il est à noter que chacun de ces paramètres va avoir un impact différent sur la réaction d'oligomérisation.

La **pression de vapeur saturante** caractérise la volatilité, et donc l'évolution des équilibres gaz-liquide dans le réacteur en présence de chacune de ces molécules : il y aura moins de monomère en phase gaz, et par conséquent potentiellement moins de radicaux en phase gaz pour le dodécène, car sa  $P_{vap}$  est beaucoup plus basse.

La **densité** impacte directement la quantité de molécules par unité de volume de liquide : il y a donc une concentration initiale de monomère en phase liquide plus faible dans le cas du dodécène ( $[M]_{l,dodécène} = 4,5 \text{ mol/L}$ ) que dans le cas de l'hexène ( $[M]_{l,hexène} = 8 \text{ mol/L}$ )

La **viscosité** a un impact sur la circulation des molécules à la fois dans le canal (la viscosité cinématique caractérise la capacité à s'épancher d'un produit) et à la fois dans les interactions moléculaires au sein du liquide (des molécules plus longues se déplacent moins librement dans le liquide, ce qui aura un impact probable sur les constantes cinétiques). Mais surtout, elle implique, à débit liquide identique, l'utilisation d'un débit de gaz beaucoup plus élevé dans le cas du dodécène que dans le cas de l'hexène (cf. comparaison des ratios  $Q_l/Q_g$ , voir chapitre 3 section 3.3.3.2).

En étudiant les variations du rendement et de la sélectivité en oligomère, de l'allure du chromatogramme GPC et de la valeur de  $M_n$  et  $M_w$ , nous tenterons de déterminer l'impact variable du choix de la molécule, du gaz et du facteur de Yasuda.

Nous rappelons que comme seul un faible nombre de points, non répétés, a pu être réalisé, nous préférons parler de pistes, d'observations ou de réflexions, plutôt que de réelles conclusions.

#### 4.4.2. Résultats pour l'hexène

##### 4.4.2.1. Détails des points expérimentaux, variations de puissances

Les points expérimentaux étudiés pour les différents gaz, dans le cas de l'hexène, sont précisés dans le Tableau 30. Toutes les expériences (sauf une exception avec l'hélium) ont été entreprises pour des temps de séjour de 54/108/216 s, en présence d'un signal sinusoïdal de tension 17,5 kV et de fréquence 1 kHz, à 40 °C, avec  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ .

Tableau 30 - Tensions, temps de séjour et facteur Y résultant pour les différentes expériences d'oligomérisation de l'hexène. On note  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $f = 1\text{kHz}$ .

Gaz	Facteur Y (kJ/g)	Tension (kV)	Temps de séjour (s)
Dioxygène O <sub>2</sub>	5	17,5	54
	10,4	17,5	108
	17,8	17,5	216
Dihydrogène H <sub>2</sub>	4,2	17,5	54
	8,2	17,5	108
	15,5	17,5	216
Argon Ar	7,7	17,5	54
	14,1	17,5	108
	30,2	17,5	216
Hélium He	9,2	12,5	216
	30,3	17,5	216

A travers ces différentes expériences, il a été possible de mesurer l'évolution de puissance avec le temps de séjour liquide, à ratio  $Q_l/Q_g$  fixé, et avec le changement de nature de gaz plasmagène (Tableau 31). On constate alors, pour chaque gaz, que la variation de temps de séjour est sans influence sur la valeur de puissance obtenue. Cependant, la puissance varie fortement entre les différents gaz.

En l'absence de liquide, on remarque que la valeur de puissance évolue inversement avec l'énergie de première ionisation (Tableau 32). Ce résultat est attendu, puisque plus le gaz plasmagène est simple à ioniser, plus le taux de production d'électrons devrait théoriquement pouvoir être élevé. On pourra cependant critiquer ce raisonnement, quelque peu simpliste, en arguant de la dépendance du taux de production des électrons avec  $\sigma$ , et donc avec des facteurs plus nombreux et divers que la seule énergie d'ionisation. Celle-ci semble cependant pouvoir justifier des résultats observés ici.

Tableau 31 - Evolutions de la valeur de la puissance électrique plasma avec le temps de séjour et le gaz employé dans le cas de l'hexène, avec  $U = 17.5$  kV et  $f = 1$  kHz.

Temps de séjour liquide (s)	Puissance plasma (W)			
	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ar	He
Blanc (sans liquide, à 17,5 kV, Q <sub>g</sub> = 2 mL/min)	0,56	0,41	0,3	Non mesurée
54	0,67	0,56	1	Non mesurée
108	0,7	0,55	0,95	Non mesurée
216	0,6	0,52	1	1

Tableau 32 - Energies de première ionisation des différents gaz plasmagènes étudiés.

Gaz (-)	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ar	He
Energie de première ionisation (eV)	12,1	15,4	15,6	24,6

En présence de liquide, la situation semble très différente. Les puissances les plus élevées sont alors obtenues pour les gaz rares (1 W) tandis que les gaz moléculaires présentent des puissances plus faibles, d'environ 0,65 W pour O<sub>2</sub> et 0,55 W pour H<sub>2</sub>. La multitude des facteurs pouvant expliquer ces différences rend complexe la proposition d'une explication théorique formelle à celles-ci.

Cependant, on peut proposer l'explication suivante, basée sur deux faits concomitants. Premièrement, les réactions d'ionisation, au regard des  $T_e$  obtenues dans les plasmas DBD atmosphériques ( $T_e \approx 3$  à 5 eV), sont principalement des réactions d'ionisation par étape, impliquant des états transitoires excités (vibrationnels, métastables...). Deuxièmement, les gaz moléculaires proposent des réactions chimiques de type  $A^* + B \rightarrow C + D$  à partir de ces mêmes états intermédiaires excités  $A^*$ , en présence d'une molécule B comme l'hexène. En conclusion, la chute de  $n_e$ , qui s'exprime par une baisse de W dans le cas des gaz moléculaires, peut être attribuée à la présence de réactions chimiques en compétition avec les processus d'ionisation.

La baisse de la puissance, en présence de gaz moléculaire, ne saurait donc être associée à une baisse de la réactivité, mais simplement à la présence de réactions compétitives aux processus d'ionisation. Nous tenterons de percevoir les implications de ce constat par l'étude des produits obtenus.

#### 4.4.2.2. Quantification pour les oligohexènes

Observons tout d'abord l'évolution de la conversion (Figure 4-19-a) et de la perte de masse en hexène avec Y (Figure 4-19-b), en présence des différents gaz.

Les gaz atomiques (Ar, He) présentent des évolutions de conversions proches avec Y. Cela peut s'expliquer par des puissances similaires et des processus chimiques identiques (pas de réactions chimiques avec le gaz plasmagène, que des collisions). On note que la perte de masse est globalement stable pour Ar, plus ou moins supérieure à celle pour He.

Pour les gaz moléculaires (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), on constate que la conversion augmente plus rapidement avec Y dans le cas de H<sub>2</sub>. En parallèle, le plasma H<sub>2</sub> génère également des pertes de masse plus importantes, qui pourrait expliquer en partie cet écart de conversion. Le plasma H<sub>2</sub> pourrait donc être plus favorable que O<sub>2</sub> à la formation de fragments volatiles et stabilisés, pouvant être strippés en phase gaz.

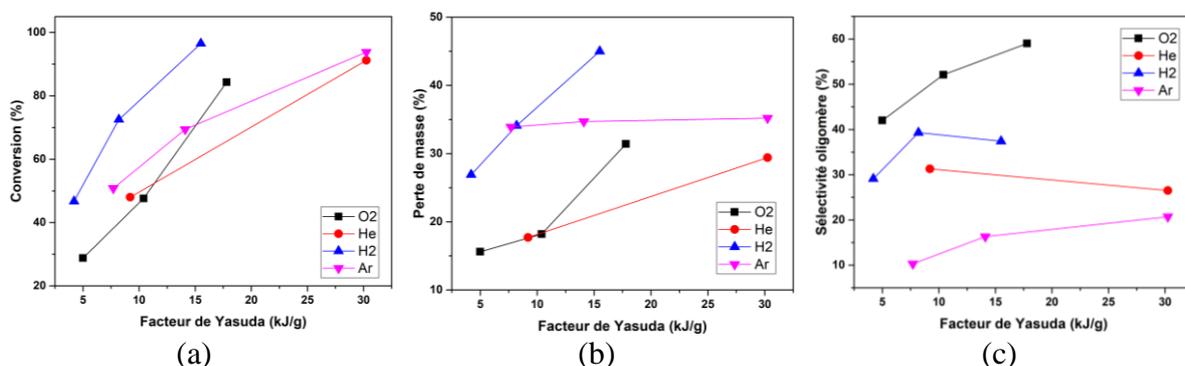


Figure 4-19 – Evolution avec le facteur de Yasuda, pour O<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>, Ar, de : (a) la conversion en hexène, (b) la perte de masse en hexène, (c) la sélectivité en oligohexène.

Si l'on s'intéresse finalement aux sélectivités, on constate que les gaz moléculaires O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sont plus favorables à la synthèse d'oligomère que les gaz atomiques Ar et He. En effet, ils présentent, pour tout Y, des sélectivités en oligohexène plus élevées que les gaz atomiques. Le plasma de dioxygène produit par ailleurs plus sélectivement l'oligomère que le dihydrogène, ce qui pourrait être lié à la propension de H<sub>2</sub> à produire des fragments volatiles perdus par stripping.

#### 4.4.2.3. $M_n$ , $M_w$ , allure du chromatogramme GPC pour les oligohexènes

La caractérisation de l'oligomère a été réalisée uniquement par GPC. Par ailleurs, seules les valeurs de  $M_n$  et  $M_w$  des oligomères issus des plasmas  $O_2$  et  $H_2$  ont pu être comparées (ainsi qu'un point d'oligomère en présence d'hélium), du fait du problème de calibration et de sensibilité de la GPC exposé en 3.4.6.1. Nous incluons cependant, à titre de comparaison, les allures des chromatogrammes réalisés sous argon et précédemment exploités en section 4.3.1.2.

Les chromatogrammes GPC de l'hexène (Figure 4-21-a, b, c, d) révèlent un oligomère de chaînes courtes, dont l'intégration globale donne, pour tout gaz, des valeurs de  $M_n$  et  $M_w$  telles que :  $500 < M_n < 650$  et  $730 < M_w < 1200$  (voir Figure 4-20). Ces chaînes sont donc en moyenne constituées de 6 à 8 unités de répétition.

Cet oligomère semble, quel que soit le gaz étudié, pouvoir être divisé en un massif majoritaire de chaînes courtes (4 à 6 unités de répétition,  $300 < M_n < 650$ ) et son épaulement correspondant à des chaînes nettement plus longues (16 à 18 unités de répétition,  $1300 < M_n < 1500$ ), d'intensité variable mais toujours faible, une disposition qui correspond à l'exemple typique de chromatogramme GPC obtenu lors des précédents oligomérisation sous plasma d'Argon (4.2.2.3, p. 194). L'épaulement est plus ou moins marqué en fonction des expériences.

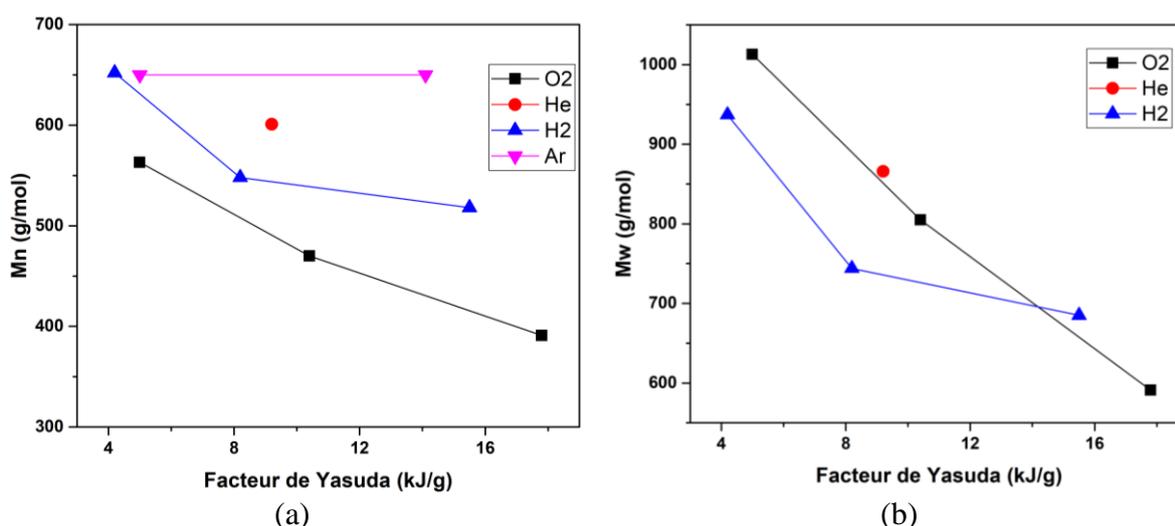


Figure 4-20 – Evolution, avec  $Y$ , et pour différents gaz, de la (a)  $M_n$  et (b)  $M_w$  de l'oligohexène.

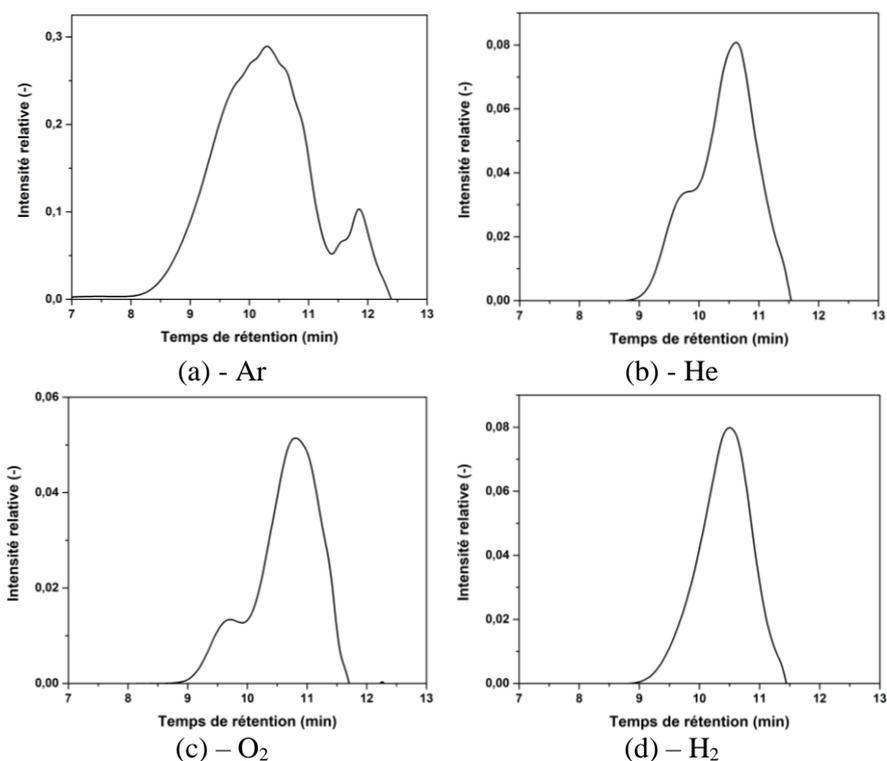


Figure 4-21 - Chromatogrammes GPC de l'oligomère synthétisé à partir d'hexène en présence de : (a) Argon. (b) Hélium. (c) Dioxygène. (d) Dihydrogène.

#### 4.4.2.4. Origines théoriques des écarts de sélectivités en gaz moléculaire

On constate donc que tous les gaz plasmagènes n'ont pas la même propension à produire sélectivement et efficacement l'oligohexène. Les gaz moléculaires, et surtout le dioxygène, semblent ainsi plus favorables à l'oligomérisation que les gaz rares, He et Ar. Pour interpréter les origines de ces distinctions, il faut revenir aux réactions disponibles en présence de ces différents gaz, et notamment s'intéresser à la production de radicaux et à leur réactivité en phase gaz.

Tout d'abord, rappelons que les gaz moléculaires, contrairement aux gaz atomiques, ont la capacité de produire des radicaux, au même titre que l'hexène. La facilité à produire des radicaux est déterminée par les constantes basées sur les sections efficaces précédemment exposées au chapitre 1, elle-même impactées par l'énergie de dissociation de la liaison concernée. Au regard des énergies de dissociation pour H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, on peut cependant ainsi supposer, en première approximation, que leurs proportions seront moindres par rapport au radicaux issus de l'hexène (Tableau 33).

Tableau 33 - Energie de dissociation des différents types de liaisons impliquées dans l'étude.

Liaison	C-C	C-H	H-H	O=O
Energie de dissociation (eV)	3,6	4,25	4,52	5,15

Les gaz moléculaires sont donc sources de radicaux. Cela pourrait expliquer leur plus grande capacité à produire des oligomères. Par ailleurs, ce fait pourrait également expliquer la longueur légèrement réduite des oligomères qu'ils produisent (Figure 4-20-a). En effet, la longueur cinétique de chaîne, pour rappel, diminue avec les concentrations de radicaux.

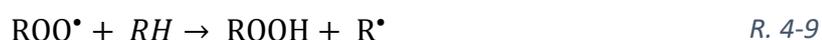
Pour comprendre la différence de réactivité entre H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, il faut s'intéresser plus précisément aux réactions radicalaires en jeu. On peut proposer, pour tous gaz, les réactions précédemment proposées pour l'oligomérisation sous plasma d'argon (voir section 4.2.2.4, p.196). On notera par la suite R une molécule ou un fragment d'hexène quelconque, M l'hexène.

Dans le cas de l'hydrogène, on peut ajouter les réactions suivantes :



Ces réactions soulignent la capacité de l'hydrogène à stabiliser les fragments-radicaux issus de l'hexène, ce qui va dans le sens d'une perte de masse plus prononcée par stripping de molécules-fragments très volatiles et stabilisées, observées en Figure 4-19-b.

Dans le cas du dioxygène, d'autres réactions apparaissent. Nous reviendrons en détail sur celles-ci dans le chapitre 5, dédié à l'étude des réactions de fonctionnalisation issues de ce plasma. Ici, nous nous focaliserons sur les réactions radicalaires, pouvant intervenir dans la formation de l'oligomère :



Le dioxygène produit donc des produits fonctionnalisés plus lourds, par réactions, entre autres, de l'oxygène atomique O. Mais, plus important, il génère les radicaux ROO• et des hydroperoxydes ROOH. Ces espèces, de durée de vie supérieure aux radicaux R•, vont pouvoir migrer plus efficacement vers la phase liquide. Ces espèces sont d'ailleurs bien connues pour leur participation aux processus d'oligomérisation/polymérisation.<sup>119</sup>

Un regard aux constantes cinétiques caractéristiques des processus radicalaires de l'oxygène, de l'hexène et de leurs radicaux respectifs peut permettre de s'en convaincre.

Tableau 34 - Constantes cinétiques des processus radicalaires en présence de dioxygène.

Réaction	Ordre de grandeur de la contante cinétique k (m <sup>3</sup> /mol.s)	Source
$R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet + H^\bullet$	$10^{-19}$	120,121
$ROO^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$	$10^{-30}$	122
$R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R-R$	$10^{-17}$	113
$R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$	$10^{-28}$	111

On remarque donc que deux processus impliquant les radicaux sont largement majoritaires, le quenching par O<sub>2</sub> et la recombinaison. En phase gaz, on peut estimer  $[R^\bullet] \ll [M]_{g,max} \approx 20 \text{ mol/m}^3 < 40 \text{ mol/m}^3 \approx [O_2]_g$ . Il est donc possible que  $10^{-19}[R^\bullet]^2 \ll 10^{-19}[R^\bullet][O_2]$ , et donc que la vitesse de quenching par O<sub>2</sub> est largement supérieure à la recombinaison. Expérimentalement, nous confirmerons cette hypothèse par l'absence quasi-totale de produits de recombinaisons (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>12</sub>) dans le produit de réaction de l'hexène sous plasma O<sub>2</sub>. Par conséquent, ce sont donc les radicaux ROO• qui sont probablement principalement transférés en phase liquide, plutôt que d'être recombinés en phase gaz.

Cette action des ROO• est donc probablement à l'origine de la capacité accrue du plasma O<sub>2</sub> à former l'oligomère. Nous n'avons pas pu confirmer la présence d'oxygène dans l'oligohexène, faute de temps et de la complexité des méthodes séparatives qui auraient été requises.

Nous verrons cependant que la présence d'oxygène a pu être confirmée, et même quantifiée, indirectement, dans le cas du dodécène.

#### 4.4.3. Résultats pour le dodécène

##### 4.4.3.1. Détails des points expérimentaux, variations de puissances

Les points expérimentaux étudiés pour les différents gaz, dans le cas du dodécène, sont précisés dans le Tableau 35. Toutes les expériences (sauf une exception avec le dioxygène, à 15 kV et 300 mW) ont été entreprises pour des temps de séjour de 54/108/216 s, en présence d'un signal sinusoïdal de tension 17,5 kV et fréquence 1 kHz, à 40 °C, avec  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ .

Tableau 35 - Tensions, temps de séjour et facteur Y résultant pour les différentes expériences d'oligomérisation du dodécène. On note  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ ,  $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $f = 1\text{kHz}$ .

Gaz	Facteur Y (kJ/g)	Tension (kV)	Temps de séjour (s)
Dioxygène O <sub>2</sub>	3.6	17.5	54
	7.4	17.5	108
	7.9	15	216
Dihydrogène H <sub>2</sub>	2.8	17.5	54
	5.8	17.5	108
	9.2	17.5	216
Argon Ar	2	17.5	54
	4.3	17.5	108
	8.2	17.5	216
Hélium He	1.8	17.5	54
	4.3	17.5	108
	8.4	17.5	216

Pour obtenir les temps de séjour désirés, deux ratios  $Q_l/Q_g$  ont été employés, tels que présentés dans le Tableau 36. Il a été préférable, par crainte de décollement des plots du fait de la pression imposée par le gaz, d'éviter l'utilisation d'un débit de gaz supérieur à 6 mL/min.

Tableau 36 - Débits  $Q_l$  et  $Q_g$  choisis pour les différents temps de séjour.

Temps de séjour (s)	54	108	216
$Q_l$ ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	12	6	3
$Q_g$ ( $\text{mL}/\text{min}$ )	6	4	2
$Q_l/Q_g$ (-)	0.002	0.0015	0.0015

A travers ces différentes expériences, il a été possible de mesurer l'évolution de puissance avec le temps de séjour liquide, à ratio  $Q_l/Q_g$  quasi fixe, et avec le changement de nature de gaz plasmagène (Tableau 37). On constate alors, pour chaque gaz, que la variation de temps de séjour, mais qu'également la légère variation de  $Q_l/Q_g$  à 54 s est sans influence sur la valeur de puissance obtenue.

Tableau 37 - Evolutions de la valeur de la puissance électrique plasma avec le temps de séjour et le gaz employé dans le cas de l'hexène, avec  $U = 17.5$  kV et  $f = 1$  kHz.

Temps de séjour liquide (s)	Puissance plasma (W)			
	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ar	He
Blanc (sans liquide, à 17,5 kV, $Q_g = 2$ mL/min)	0,56	0,41	0,3	Non mesurée
54	0,55	0,43	0,3	0,28
108	0,56	0,44	0,33	0,33
216	-	0,35	0,31	0,32

Par ailleurs, on constate que les valeurs de puissance sont quasiment égales à sec ou en présence de dodécène. Considérant la très faible proportion de dodécène en phase gaz, ce résultat semble donc cohérent avec celui observé pour l'hexène, pour lequel la présence de cette molécule volatile dans le plasma entraînait une augmentation de la puissance.

On pourrait s'interroger sur l'absence d'impact du recouvrement des marches par le liquide qui équivaut à une diminution du volume réactionnel dédié au plasma. Cela pourrait être expliqué en s'appuyant sur l'étude rapide de la décomposition de la décharge, exposée au chapitre 3 (3.3.2). En effet, celle-ci présentait une décharge principalement localisée dans le canal central, même en l'absence de liquide, ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'un diélectrique plus épais au niveau des marches. La vérification, à l'aide de l'iCCD, de l'évolution spatio-temporelle de la décharge en réacteurs verres pourrait permettre de valider cette hypothèse.

Le constat principal de cette sous-section reste que la nature du plasma ne semble donc que peu altérée par la présence de dodécène, tout comme, probablement, les  $n_e$  et  $T_e$ .

Les valeurs de conversion obtenues pour le dodécène en présence des différents gaz sont représentées en Figure 4-22.

En présence des gaz atomiques He et Ar, on constate des conversions faibles qui augmentent lentement avec  $Y$ , atteignant un maximum d'environ 30 % à 8,2-8,4 kJ/g. Cette faible conversion est cohérente avec l'absence de source notable de radicaux provenant de la phase plasma, celle-ci étant très pauvre en dodécène, et les atomes He et Ar ne pouvant produire que des états excités qui peuvent éventuellement transmettre leur énergie à l'interface gaz-liquide aux molécules de dodécène.

Pour les gaz moléculaires ( $O_2$ ,  $H_2$ ), on constate que la conversion augmente bien plus rapidement avec  $Y$ . Les valeurs de conversions sont systématiquement plus élevées en présence de  $O_2$  que de  $H_2$ , ce qui pourrait être expliqué par la présence d'espèces réactives assez stables dans les plasmas  $O_2$ , notamment l'oxygène atomique  $O(^3P)$ , l'ozone, le dioxygène singulet... (voir chapitre 5). Ces espèces, plus stables que  $H^*$ , peuvent ainsi potentiellement plus facilement migrer en phase liquide pour y réagir avec le dodécène.

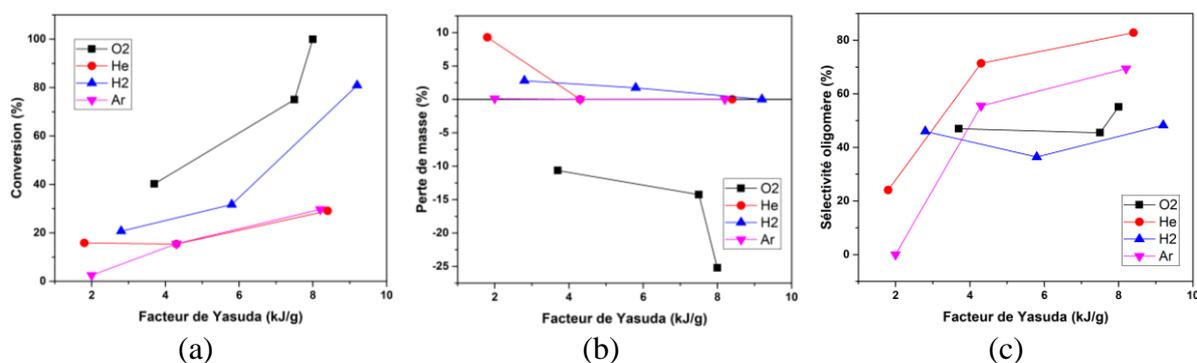


Figure 4-22 – Evolution avec le facteur de Yasuda, pour  $O_2$ , He,  $H_2$ , Ar, de : (a) la conversion en dodécène, (b) la perte de masse en dodécène, (c) la sélectivité en oligododécène.

A l'exception du point de plus bas  $Y$  pour Ar, la perte de masse est quasi-nulle pour Ar, He et  $H_2$ . Pour  $O_2$  on observe par contre un gain de masse conséquent, résultant du greffage d'oxygènes sur le dodécène. Ce gain semble particulièrement conséquent pour le point de plus haut  $Y$ , qui est également le point de plus basse puissance/tension entre les points étudiés pour le dioxygène. Nous étudierons plus en détail la question de l'influence de cette variation de tension/puissance sur l'éventuelle réactivité du plasma  $O_2$  au chapitre 5.

Si l'on s'intéresse finalement aux sélectivités, on constate une hausse, avec celle de Y, de la sélectivité en oligododécène pour les gaz rares He/Ar. Les valeurs de sélectivité atteintes pour ces gaz sont d'ailleurs, pour  $Y > 4$  kJ/g, supérieures à celles obtenues pour les gaz moléculaires O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Pour ces derniers, la sélectivité est stable avec Y. Comme la conversion augmente avec Y, cela signifie que d'autres processus chimiques (fonctionnalisation, notamment) sont efficacement en compétition avec l'oligomérisation. Nous confirmerons cette constatation par l'étude de ces coproduits au chapitre 5.

En conclusion, si les plasmas moléculaires nécessitent des Y plus faibles pour convertir totalement le dodécène, ils sont moins sélectifs, du fait de réactions de fonctionnalisation compétitives, et donc moins prometteurs que les plasmas atomiques pour la synthèse de l'oligododécène.

#### 4.4.3.3. Caractérisation partielle des oligododécènes

Les chromatogrammes GPC des oligomères de dodécène (Figure 4-24- a, b, c, d) diffèrent assez significativement de ceux de l'hexène. Cette fois-ci, deux massifs distincts apparaissent nettement. Le premier correspond aux résidus de monomère ainsi qu'aux dimères (1 à 2 unités de répétition,  $300 < M_n < 350$ , voir Figure 4-23). Le second constitue l'oligomère à proprement parler, avec des masses plus élevées (5 à 6 unités de répétition,  $850 < M_n < 1000$ ).

Nous considérerons donc uniquement ce second massif comme étant réellement l'oligomère. Les résultats présentés de  $M_n$  et  $M_w$  correspondront uniquement à l'intégration de ce massif de masses élevées.

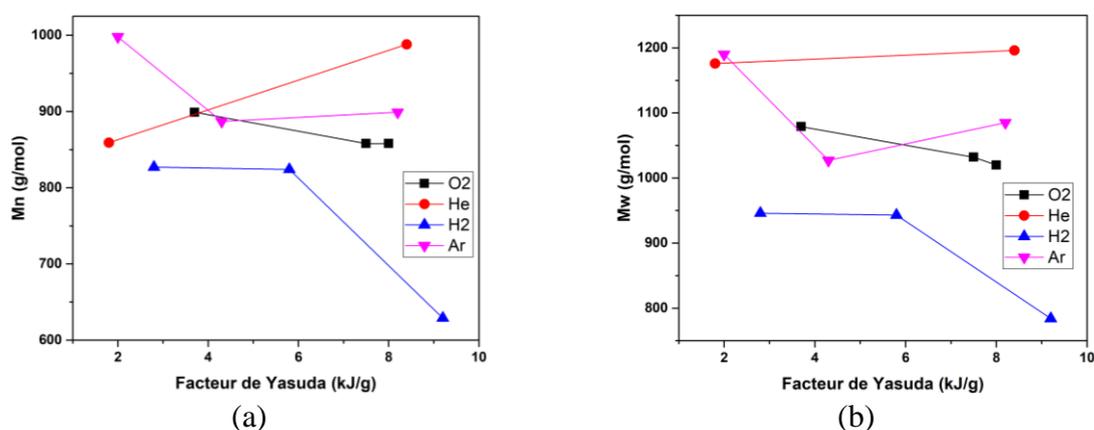


Figure 4-23 – Evolution, avec Y, et pour différents gaz, de la (a)  $M_n$  et (b)  $M_w$  de l'oligododécène.

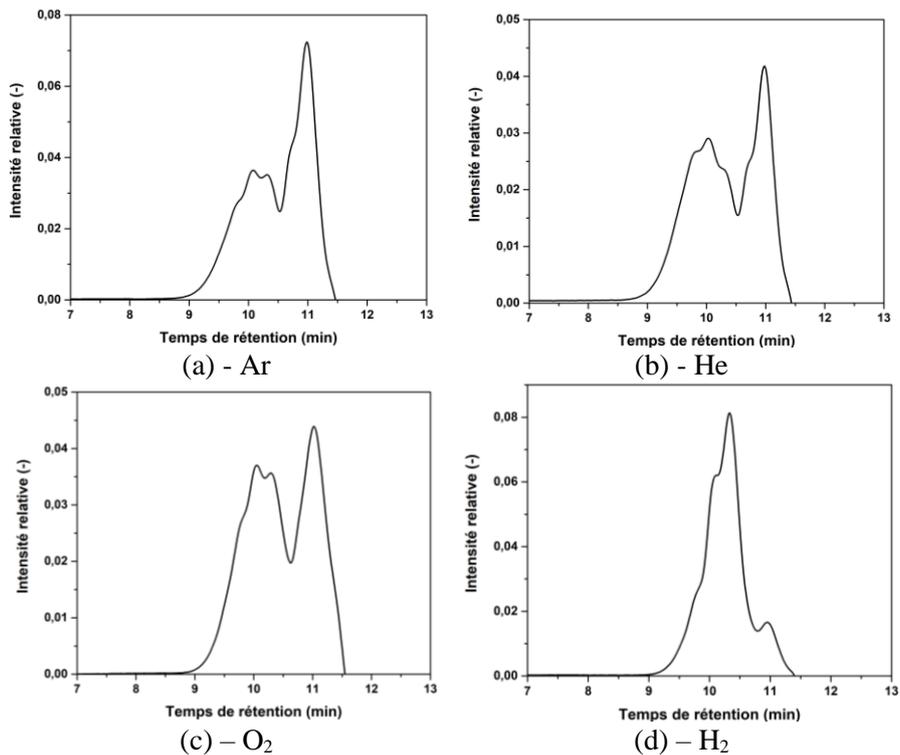


Figure 4-24 - Chromatogrammes GPC de l'oligomère synthétisé à partir de dodécène en présence de : (a) Argon. (b) Hélium. (c) Dioxygène. (d) Dihydrogène.

Si l'on observe plus précisément l'évolution de  $M_n$  et de  $M_w$  avec les différents gaz, on constate des valeurs très proches pour  $O_2$ , Ar et He, qui sont globalement stables avec Y. Pour  $H_2$ , les valeurs sont légèrement plus basses, ce qui sous-entend des chaînes globalement plus courtes. Cela pourrait s'expliquer par la génération de radicaux  $H^\bullet$  qui peuvent favoriser les processus de recombinaison, et réduire la longueur de chaîne, du fait d'une concentration de radicaux plus importantes en phase gaz et liquide.

Pour le plasma de dioxygène, il a été possible de remonter à la quantité d'atomes d'oxygène approximativement greffée par chaîne d'oligododécène, en s'appuyant sur deux faits : d'une part, le dodécène ne subit (quasiment) pas de perte de masse par stripping, d'autre part, toute la masse gagnée correspond à du greffage d'oxygène. A partir de ces deux constats, on peut écrire :

$$m_g = -m_p = m_{O,f} + m_{O,o} \quad (4-16)$$

Avec  $m_g$  la masse gagnée totale (g),  $m_p$  la masse perdue mesurée (g),  $m_{O,f}$  la masse d'oxygène correspondant aux oxygènes greffés par fonctionnalisation,  $m_{O,o}$  la masse d'oxygène greffée sur l'ensemble des oligomères.

On obtient  $m_p$  par la pesée, et  $m_{of}$  à partir des calculs de rendements des différentes espèces oxydées du dodécène (undécanal, acide undécanoïque, epoxydodecane...) dont les valeurs seront précisées au chapitre 5. On déduit donc de (4-16) la valeur de  $m_{o,o}$ , puis on détermine le nombre d'atome d'oxygène  $N_{o,o}$  par chaîne par le calcul suivant :

$$N_{o,o} = \frac{n_{o,o}}{n_{oligo}} = \frac{m_{o,o}/M_o}{n_{oligo}} \quad (4-17)$$

Avec  $n_{o,o}$  la quantité d'oxygène (en mol) correspondant à  $m_{o,o}$ ,  $n_m$  la quantité d'oligomère produite (en mol) et calculée par les méthodes exposées au chapitre 3,  $M_o = 16$  g/mol la masse molaire de l'oxygène.

A partir de ce calcul, on constate que pour tout Y, environ 3 à 4 atomes d'oxygène sont greffés par chaîne d'oligomère. Ce greffage peut s'expliquer par la formation des ROOH et ROO\* précédemment exposés dans le cas de l'hexène.

Tableau 38 - Nombre d'oxygène greffé par chaîne d'oligododécène en fonction de Y.

Facteur Y (kJ/g)	3,6	7,4	7,9
Nombre d'oxygène par chaîne (-)	3,9	3	3,6

#### 4.4.4. Comparaison de la réactivité dodécène-hexène et des oligomères obtenus

En conclusion de cette section, nous pouvons donc comparer finalement la réactivité des deux monomères en présence des différents gaz plasmagènes.

Tout d'abord, l'étude des puissances avec et sans écoulement liquide révèle des processus fondamentalement différents entre hexène et dodécène. Dans le cas du monomère plus volatile, l'oligomérisation résulte majoritairement de la génération de radicaux R\* (ou ROO\*) par fragmentation de l'hexène en phase gaz (et réaction avec O<sub>2</sub> pour ROO\*). La forte réactivité du monomère en phase plasma est alors observée par l'augmentation de puissance.

Dans le cas du dodécène, ce sont :

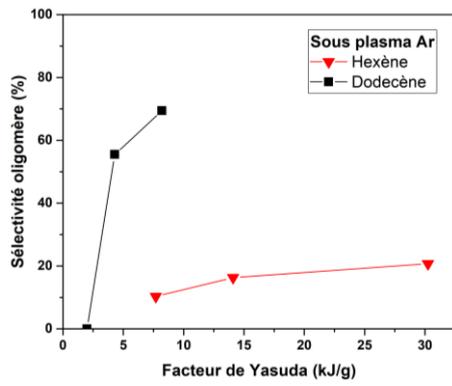
- Soit dans le cas de H<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub>, les radicaux et les espèces réactives générés en phase gaz, par le plasma lui-même, qui transfèrent en phase liquide et y activent l'oligomérisation.
- Soit, pour Ar et He, on suppose que les états excités de ces gaz atomiques vont pouvoir, par collision à l'interface gaz-liquide, transférer leur énergie au monomère pour amorcer l'oligomérisation, ce qui permet une très haute sélectivité en oligomère (80 %).

Les processus réactionnels sont donc fortement impactés par la volatilité du monomère.

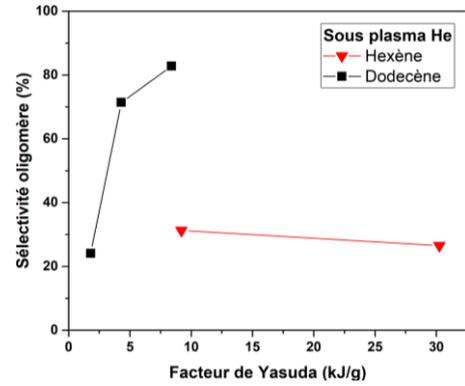
En termes d'efficacité, le dodécène semble être globalement plus favorable à l'oligomérisation que l'hexène, présentant pour tout gaz et en (quasiment) tout Y une sélectivité supérieure, voire très largement supérieure à celle de l'hexène dans le cas des plasmas Ar/He (Figure 4-25). La différence de sélectivité entre les deux monomères est beaucoup moins notable pour les gaz moléculaires, pour lesquels des processus chimiques complémentaires (hydrogénation, oxygénation) viennent diminuer la sélectivité en oligododécène.

On peut par ailleurs souligner l'absence de perte de masse avec le dodécène, tandis qu'elles sont très importantes dans le gaz de l'hexène, et ont un impact négatif sur les sélectivités.

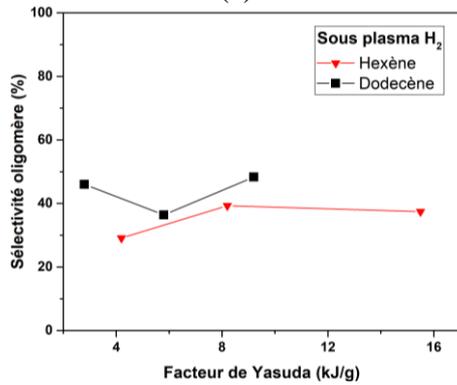
Si les chaînes obtenues avec le dodécène possèdent une  $M_n$  systématiquement supérieure ( $\approx 800$  à  $1000$  g/mol) à celle des oligohexènes formés ( $\approx 400$  à  $650$  g/mol), ces valeurs témoignent d'une meilleure sélectivité pour des chaînes moyennes d'oligododécènes légèrement plus courtes ( $\approx 5$  à  $6$  unités de répétition) que celles présentées par les oligohexènes ( $\approx 5$  à  $8$  unités de répétition). Par ailleurs, on constate que, globalement, l'augmentation de Y semble corrélée à une baisse légère de  $M_n$ , pour les deux monomères et quel que soit le gaz.



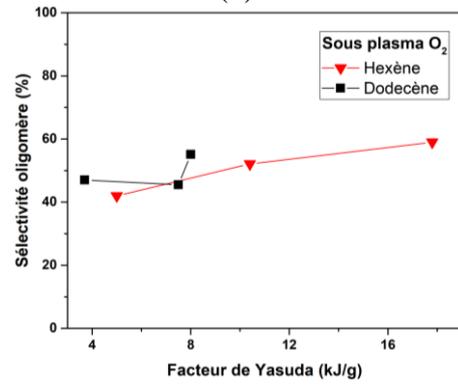
(a)



(b)

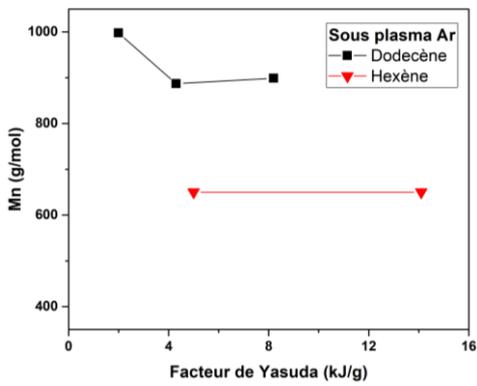


(c)

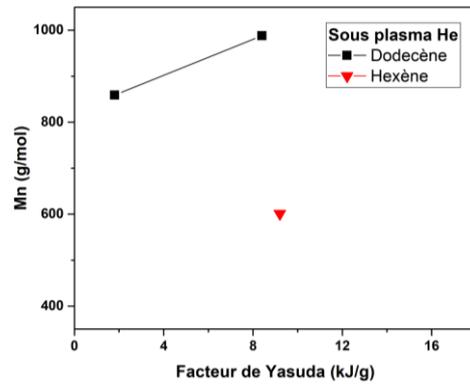


(d)

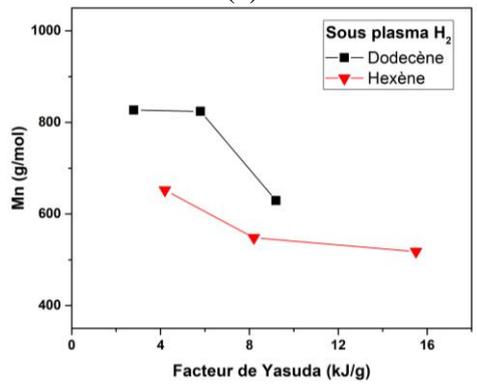
Figure 4-25 - Evolution des sélectivités en oligomère pour le dodécène et l'hexène en fonction du gaz plasmagène : (a) Ar, (b) He, (c) H<sub>2</sub>, (d) O<sub>2</sub>.



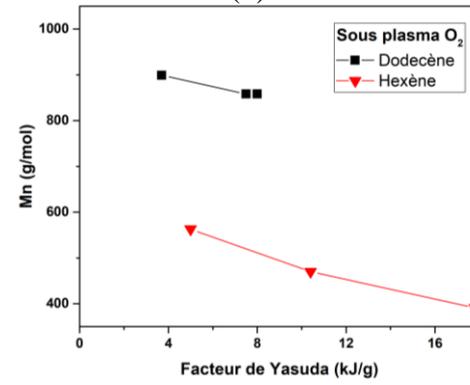
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4-26 - Evolution des  $M_n$  en oligomère pour le dodécène et l'hexène en fonction du gaz plasmagène : (a) Ar, (b) He, (c) H<sub>2</sub>, (d) O<sub>2</sub>.

Tentons de proposer quelques pistes d'explications de ces différents constats, en utilisant l'expression mathématique simplifiée de la longueur cinétique moyenne de chaîne  $\nu$  (4-7) (p.198).

On peut écrire les équations suivantes pour l'oligomérisation qui prend place, pour rappel, en phase liquide :

$$\nu_{dodécène} = \frac{k_{p,d}[M]_{l,dodécène}}{(k_{t,r,d} + k_{t,d,d})[R\cdot]_{l,dodécène}} \approx \frac{8 \cdot 10^3 k_{p,d}}{(k_{t,r,d} + k_{t,d,d})[R\cdot]_{l,dodécène}} \quad (4-18)$$

$$\nu_{hexène} = \frac{k_{p,h}[M]_{l,hexène}}{(k_{t,r,h} + k_{t,d,h})[R\cdot]_{l,hexène}} \approx \frac{4,5 \cdot 10^3 k_{p,h}}{(k_{t,r,h} + k_{t,d,h})[R\cdot]_{l,hexène}} \quad (4-19)$$

Pour expliquer une longueur de chaîne légèrement plus petite dans le cas du dodécène, peuvent entrer en jeu, l'explication la plus simple serait d'affirmer que les cinétiques de propagation y sont plus faibles que pour l'hexène. En effet, l'encombrement stérique plus important provoqué par les longues chaînes de dodécène, pourrait complexifier la propagation. Il est difficile de tenter d'interpréter comment les concentrations en radicaux et en monomère vont évoluer dans les deux cas, et s'ils peuvent être à l'origine de cette légère différence de longueur de chaîne.

Pour expliquer la baisse progressive de  $M_n$  avec Y, les phénomènes concomitants suivants peuvent être relevés :

- La chute progressive de  $[M]_i$ , par consommation du monomère
- Une possible accumulation des radicaux en phase liquide entre les décharges

Aucune conclusion sûre ne peut être proposée à ce stade.

## Conclusion

---

*L'impact des gaz plasmagènes a été mis en évidence dans cette section, que ce soit en présence d'hexène ou de dodécène.*

*Pour l'hexène, l'oligomérisation est principalement amorcée par la fragmentation du monomère en phase gaz, suivie de son transfert en phase liquide. Les pertes de masses sont non négligeables, et les conversions augmentent rapidement avec Y. Les sélectivités les plus élevées en oligomère sont atteintes en présence des gaz moléculaires H<sub>2</sub>, et surtout O<sub>2</sub>, pour un maximum de 60% de sélectivité en oligomère, via notamment intervention probable des radicaux ROO<sup>•</sup>. Les gaz atomiques et l'hydrogène entraînent des sélectivités plus faibles, du fait notamment de pertes de masses et de processus de recombinaisons R<sup>•</sup>-R<sup>•</sup> accrus. L'oligomère obtenu possède des Mn et Mw telles que :*

$$500 < M_n < 650 \text{ et } 730 < M_w < 1200, \text{ valeurs qui semblent décroître avec Y.}$$

*Pour le dodécène, très peu volatile, quasiment aucun fragment ne sera produit, et c'est le gaz plasmagène qui va devoir jouer le rôle d'initiateur radicalaire. Pour tous les gaz, les pertes de masses sont négligeables, voire deviennent des gains de masses pour O<sub>2</sub>.*

*Dans le cas des gaz atomiques, l'interaction est réduite aux collisions entre particules excitées du plasma et molécules de dodécène à l'interface gaz-liquide ; par conséquent, la conversion y est relativement faible, mais les sélectivités très hautes (jusqu'à 80 %).*

*En gaz diatomique, des réactions chimiques parasites la production d'oligomère, qui a dès lors une sélectivité plus faible. L'oligomère obtenu a M<sub>n</sub> telles que 850 < M<sub>n</sub> < 1000, ce qui correspond à des chaînes de 5 à 6 unités de répétition. Il a été possible de prouver de 3 à 4 atomes d'oxygènes étaient greffés en moyenne sur chaque chaîne d'oligomère dans le cas du plasma O<sub>2</sub>, ce qui pourrait indiquer un rôle, à nouveau, des ROO<sup>•</sup>. Au final, le dodécène semble donc être globalement un meilleur monomère que l'hexène pour produire sélectivement des oligomères.*

*Le rôle du gaz plasmagène varie donc fortement en fonction de la localisation, en phase gaz ou liquide, du monomère. Cette section a donc bien prouvé que tant la volatilité que la nature du plasma sont des leviers fondamentaux pour l'orientation des réactivités.*

## Conclusion de section

Dans ce chapitre, il a été démontré que l'oligomérisation d'une  $\alpha$ -oléfine comme l'hexène ou le dodécène était possible au sein des microréacteurs plasmas à écoulement gaz-liquide développés au sein de notre laboratoire. Le potentiel industrialisable de cette méthode de synthèse reste hypothétique à ce stade, notamment du fait d'interrogations sur les possibilités réelles de montée en échelle et sur les coûts globaux du procédé (énergétique, consommation en gaz plasmagène, perte par stripping). Cependant, les retombées économiques et environnementales pourraient être extrêmement positives, puisque cette synthèse se fait sans solvant, ni catalyseur, et dans des conditions expérimentales douces ( $T \approx 40^\circ\text{C}$ , P ambiant).

A travers l'étude d'impact de trois paramètres expérimentaux (temps de séjour, puissance, pression) sur l'exemple particulier de l'oligomérisation sous plasma d'argon de l'hexène, nous avons pu obtenir une meilleure appréhension du fonctionnement de notre microréacteur. L'étude en temps de séjour, par exemple, a mis en évidence le rôle crucial des équilibres gaz-liquide dans le déroulement du processus d'oligomérisation, tandis que nous avons pu démontrer l'impact similaire de la puissance et du temps de séjour, dont l'impact global se caractérise par l'utilisation du facteur de Yasuda (kJ/g). Par ailleurs, l'étude en pression a soulevé le potentiel rôle majeur des températures électroniques dans la nature des espèces formées, notamment dans la répartition quantitative des fragments.

Des leviers de contrôle permettant de moduler la nature des produits formés ont pu être révélés. Le choix judicieux du monomère, du facteur de Yasuda imposé, de la pression et de la nature gaz plasmagène pourrait, ainsi, permettre de synthétiser des oligomères de natures variables, et d'optimiser la sélectivité en oligomère.

D'autres paramètres, ici inexplorés, restent à étudier. La pression, tout d'abord, n'a pas pu être étudiée sur une gamme de temps de séjour étendue, ni dans des conditions satisfaisantes. Une étude pourrait également être menée sur l'influence des paramètres du signal électrique (fréquence, tension) mais également la nature du signal (sinusoïdal ou pulsé). Seuls deux monomères ont été étudiés, et l'étude pourrait s'étendre à un panel beaucoup plus large. Enfin, il serait intéressant de dépasser les contraintes techniques actuelles du réacteur pour explorer des gammes de valeurs plus importantes, avec notamment des puissances ou des temps de séjour supérieurs.





# Chapitre 5

*Fonctionnalisation sous plasma*

*moléculaire :*

*Plasmas O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>*



## 5. Fonctionnalisation par plasma moléculaire : plasma O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

Les plasmas froids ont déjà pu être exploités à des fins de synthèses chimiques autres que les oligomérisations, comme nous le précisons, à travers quelques exemples, au chapitre 2. Dans cette section, nous tenterons d'utiliser le gaz plasmagène comme un vecteur de fonctionnalisation de molécules cibles. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux réactivités proposées par le plasma de dioxygène O<sub>2</sub>, dans le but de réaliser des réactions d'oxydation.

Les plasmas O<sub>2</sub> sont des plasmas moléculaires, présentant donc une chimie assez différente de celle proposée par les plasmas d'argon majoritairement étudiés au chapitre précédent. Dans un plasma O<sub>2</sub> pur, de nombreux processus chimiques peuvent intervenir, pour générer de nombreux états réactifs et excités : radical oxygène O, ozone O<sub>3</sub>... Dans un premier temps, nous décrirons ainsi la composition riche de ces plasmas, et les nombreuses réactivités qu'ils peuvent proposer à travers ces nombreuses espèces chimiques réactives.

L'étude expérimentale suivant cette partie introductive sera divisée en deux parties.

La première partie de l'étude, focalisée sur la réactivité du plasma d'oxygène avec trois alcènes (l'hexène, le dodécène et le cyclohexène), sera accompagnée d'une étude paramétrique, visant à comprendre comment la réactivité du plasma O<sub>2</sub> peut être contrôlée. L'impact de la puissance W, du temps de séjour t, des ratios de débit Q<sub>l</sub>/Q<sub>g</sub>, de la température du milieu réactionnel T ou encore de l'irradiation du milieu par des rayons U.V. seront ainsi étudiés, afin de déterminer les leviers dont nous disposons pour orienter la réactivité du plasma.

La seconde partie de l'étude proposera un criblage des réactivités proposées par diverses molécules exposées au plasma O<sub>2</sub>. Ces molécules seront, à nouveau, des molécules simples (chaînes carbonées linéaires ou cycliques de 6 à 12 carbones). L'objectif sera, par le choix de molécules dotées de fonctions chimiques diverses (alcane cycliques et linéaires, molécules oxydées, amines, halogénés), de déterminer quelle chimiosélectivité peut-être attendue sous plasma O<sub>2</sub>. Par ailleurs, l'emploi de molécules dotées de mêmes fonctions chimiques, mais de volatilités distinctes (C<sub>6</sub> vs. C<sub>12</sub>, par exemple), permettra à nouveau de sonder l'impact de ce facteur sur la réactivité. Pour conclure ce criblage, nous proposerons d'étudier le cas de la réactivité de deux molécules, soit solide à T<sub>amb</sub> (cyclohexanol), soit dont les produits de réaction avec le plasma O<sub>2</sub> sont solides à T<sub>amb</sub> (dodécanal).

L'objectif sous-jacent à ce criblage est d'ouvrir la voie à de futurs travaux qui pourront porter sur le traitement sous plasma de molécules complexes, présentant plusieurs fonctions chimiques et sites réactionnels distincts (chimiosélectivité) qui nécessiteront probablement d'être solubilisées (travail en phase solvatée).

En guise d'ouverture à des travaux de fonctionnalisation impliquant d'autres gaz plasmagènes, une dernière section proposera un rapide criblage de réactivité des plasmas de dihydrogène H<sub>2</sub>.

Il est important de noter qu'aucune des réactions proposées dans cette section n'a pu faire l'objet de répétabilité. Nous ne pourrions par conséquent que proposer des tendances, des pistes de réflexion qu'il sera nécessaire de valider par des travaux complémentaires ultérieurs.

### 5.1. Généralités sur les plasmas de dioxygène et leur réactivité

Après avoir présenté un bref état de l'art des technologies mettant en jeu les plasmas de dioxygène, nous détaillerons plus précisément les mécanismes chimiques en jeu dans un plasma O<sub>2</sub>. Ceux-ci permettront de mettre en lumière les espèces réactives composantes de ces plasmas.

Les réactivités spécifiques avec différentes fonctions chimiques classiques (amines, aromatiques, alcènes...) de l'ozone O<sub>3</sub>, de l'oxygène atomique, du dioxygène singulet seront ensuite mises en évidence. Quelques données cinétiques seront exposées également. Il sera ainsi possible d'entrevoir la nature des produits réactionnels que nous pourrions obtenir dans les parties expérimentales ultérieures.

Enfin, nous présenterons le montage spécifiquement utilisé dans cette section pour étudier l'influence de l'irradiation U.V. sur la réactivité. Nous exposerons les raisons qui font de l'irradiation U.V. un potentiel outil de modulation de la réactivité du plasma, celle-ci mettant en jeu de nombreuses réactions de photolyses pouvant dénaturer le plasma O<sub>2</sub> et favoriser l'obtention de certaines espèces réactives.

### 5.1.1. Bref état de l'art sur les plasmas O<sub>2</sub>

Les plasmas O<sub>2</sub> ont déjà fait l'objet de nombreuses études par le passé. Les nombreuses applications potentielles et la forte disponibilité de ce gaz, composant à 20 % l'air qui nous entoure, les rendent en effet particulièrement attractifs d'un point de vue industriel. Les plasmas d'air sont d'ailleurs régulièrement sujets d'études en vue d'applications industrielles.<sup>123-125</sup>

Leur capacité à modifier l'état de surface d'un solide les rend utiles en traitement de surface pour altérer la mouillabilité<sup>126</sup> ou la réactivité de la surface<sup>127,128</sup>. Le caractère antifongique et antimicrobien de ces plasmas leur donne également des applications industrielles dans la stérilisation d'appareils médicaux.<sup>129-132</sup> La purification d'effluents liquide<sup>133-135</sup>, gazeux<sup>136-138</sup> ou des sols<sup>139</sup> constitue une autre application prometteuse, tant à l'échelle domestique qu'industrielle. Enfin, de nombreux travaux de recherches récents visent à utiliser le stress oxydatif généré par les plasmas O<sub>2</sub> dans les cellules du vivant à des fins thérapeutiques, notamment en oncologie.<sup>140,141</sup>

En synthèse organique, le plasma de dioxygène est notamment utilisé pour la génération de l'ozone O<sub>3</sub>, une molécule fortement réactive et donc impossible à stocker.<sup>69</sup> Cet intérêt, mais également le rôle majeur de l'ozone dans la réactivité des plasmas d'oxygène, a suscité un nombre important d'étude sur la production de cette molécule.<sup>142-145</sup>

L'utilisation directe du plasma O<sub>2</sub> pour la synthèse chimique a également été étudiée à de multiples reprises (voir chapitre 2), avec des rendements parfois très satisfaisants, bien que souvent en phase gaz pure.

Dans cette section, une description détaillée de ces plasmas sera proposée. Seront notamment mis en évidence les espèces réactives majoritaires en présence, ainsi que les réactivités que celles-ci proposent.

### 5.1.2. Composition des plasmas O<sub>2</sub>

Le plasma O<sub>2</sub> est composé de molécules de dioxygène O<sub>2</sub> et des différents états excités et réactifs issus de processus collisionnels divers : états vibrationnels O<sub>2</sub><sup>v</sup>, rotationnels O<sub>2</sub><sup>r</sup> (que l'on négligera par la suite), états électroniquement excités O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, radical oxygène O(<sup>3</sup>P) et son métastable O(<sup>1</sup>D), anion O<sup>-</sup> et cation moléculaire O<sub>2</sub><sup>+</sup>. Pour le dioxygène, dont l'état fondamental est appelé triplet et est noté O<sub>2</sub>(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>), deux états électroniquement excités spécifiques existent : le dioxygène singulet métastable O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>), et le singulet instable O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>).

Afin de déterminer fidèlement la composition réelle d'un plasma O<sub>2</sub>, de très nombreuses réactions sont nécessaires. Pour décrire un plasma d'oxygène pur, les simulations les plus complètes comprennent jusqu'à 175 réactions, réparties en 16 catégories !<sup>146</sup>

Sans rentrer dans le détail de ces modèles, nous présenterons ici les principales réactions encadrant les interactions entre particules dans un plasma O<sub>2</sub> pur. Nous séparerons ces réactions en plusieurs catégories : collisions électroniques avec O et O<sub>2</sub>, processus radicalaires, collisions électroniques avec les états excités O<sub>2</sub><sup>\*</sup> ou avec l'ozone O<sub>3</sub>, chimie des neutres et des ions.<sup>146,147</sup>

Tableau 39 - Processus impliquant des collisions électroniques avec le dioxygène O<sub>2</sub> et l'oxygène O.

Réaction	Type de réaction	Energie électronique requise (eV)
O <sub>2</sub> + e → O <sub>2</sub> + e	Collision élastique	0
O <sub>2</sub> + e → O <sup>-</sup> + O( <sup>3</sup> P)	Attachement électronique dissociatif	0
O <sub>2</sub> + e → O <sub>2</sub> <sup>v</sup> + e	Excitation vibrationnelle	0,02 – 0,2
O <sub>2</sub> + e → O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> ) + e	Excitation électronique	0,977
O <sub>2</sub> + e → O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) + e	Excitation électronique	1,627
O <sub>2</sub> + e → 2 O( <sup>3</sup> P) + e	Dissociation	-
O <sub>2</sub> + e → O( <sup>3</sup> P) + O( <sup>1</sup> D) + e	Dissociation	8,5
O <sub>2</sub> + e → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e	Ionisation directe	12,06
O( <sup>3</sup> P) + e → O( <sup>1</sup> D) + e	Excitation électronique	1,96
O( <sup>3</sup> P) + e → O <sup>+</sup> + 2e	Excitation électronique	1,96

Tableau 40 - Processus radicalaires classiques avec O<sub>2</sub>, O valant pour O(<sup>1</sup>D) et O(<sup>3</sup>P), O<sub>3</sub> et un radical R<sup>•</sup>.

Réaction	Réaction
O <sub>2</sub> + R <sup>•</sup> → RO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	O + R <sup>•</sup> → RO <sup>•</sup>
RO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + RH → RO <sub>2</sub> H + R <sup>•</sup>	O + R <sub>1</sub> <sup>•</sup> - CH <sub>2</sub> - R <sub>2</sub> → HO <sup>•</sup> + R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> - R <sub>2</sub>
RO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + RO <sub>2</sub> H → R = O + RO <sub>2</sub> H + HO <sup>•</sup>	RO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + O <sub>3</sub> → RO <sup>•</sup> + 2O <sub>2</sub>
2 RO <sub>2</sub> <sup>•</sup> → R = O + ROH + O <sub>2</sub>	R <sup>•</sup> + RO <sub>2</sub> H → ROH + RO <sup>•</sup>
2 RO <sub>2</sub> <sup>•</sup> → 2RO <sup>•</sup> + O <sub>2</sub>	R <sup>•</sup> + RO <sub>2</sub> H → RO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + RH

Tableau 41 - Processus impliquant des collisions électroniques avec les états excités de  $O_2$ , notés  $O_2^*$  et pouvant correspondre à  $O_2^v$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ .

Réaction	Type de réaction
$O_2^* + e \rightarrow O_2^+ + 2e$	Ionisation par étape
$O_2^* + e \rightarrow O_2 + e$	Désexcitation collisionnelle
$O_2^{*,1} + e \rightarrow O_2^{*,2} + e$	Excitation
$O_2^* + e \rightarrow O^- + O(^3P)$	Attachement électronique dissociatif
$O_2^* + e \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e$	Dissociation
$O_2^* + e \rightarrow 2 O(^3P) + e$	Dissociation
$O_2^* + e \rightarrow O^+ + O(^3P) + e$	Dissociation ionisante

Tableau 42 - Processus impliquant des collisions électroniques avec l'ozone  $O_3$

Réaction	Type de réaction	Energie électronique requise (eV)
$O_3 + e \rightarrow O_2 + O(^3P) + e$	Dissociation	2,6
$O_3 + e \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O(^1D) + e$	Dissociation	5,72
$O_3 + e \rightarrow O^- + O_2$	Attachement électronique dissociatif	0

Tableau 43 – Chimie des neutres du plasma  $O_2$ . L'oxygène atomique est noté  $O$  lorsque  $O(^1D)$  et  $O(^3P)$  peuvent intervenir l'un ou l'autre. On note  $M$  une particule quelconque, pouvant correspondre à  $O$ ,  $O_2$ , etc. et permettant la déséxcitation

Réaction	Réaction
$O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$	$O + O_3 \rightarrow 2 O_2$
$2 O(^3P) \rightarrow O_2$	$2O(^3P) + M \rightarrow O_2^* + M$
$O_2^{*,1} + M \rightarrow O_2^{*,2} + M$	$O(^3P) + O_3 \rightarrow O_2 + 2 O(^3P)$
$M + O(^1D) \rightarrow O(^3P) + M$	$O + O_3 \rightarrow O_2^* + O_2$

Tableau 44 – Chimie des ions

Réaction
$O_2^+ + e \rightarrow 2 O(^3P) + e$
$O_2^+ + e \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e$
$O^- + e \rightarrow O(^3P) + 2e$

Le plasma  $O_2$  est donc un mélange complexe de plusieurs espèces extrêmement réactives. Dans le but de mieux interpréter les résultats expérimentaux qui seront obtenus par la suite, les paragraphes suivants seront dédiés à la présentation des réactivités, avec différentes molécules organiques, des principaux agents réactifs identifiés, à savoir : l'ozone  $O_3$ , l'oxygène atomique  $O(^3P)$  et  $O(^1D)$ , et l'état singulet métastable  $O_2(^1\Delta_g)$  du dioxygène.

### 5.1.3. Réactivité de l'ozone

#### 5.1.3.1. Propriétés réactives intrinsèques de l'ozone

L'ozone est une molécule triatomique polaire que l'on peut représenter comme un hybride de résonance de plusieurs structures, présentées en Figure 5-1. C'est une molécule diamagnétique, avec un moment de 0,53 D.<sup>148</sup>



Figure 5-1 - Structures de résonance de l'ozone.

L'ozone présente un caractère électrophile (contributions des structures 1 et 4 dans la Figure 5-1) et un caractère oxydant fort. Une structure 1,3-diradical singulet de l'ozone est également reportée comme non négligeable, pouvant justifier des interactions radicalaires entre l'ozone et les hydrocarbures saturés selon certaines études.

Pouvant réagir avec la plupart des composés chimiques, c'est une molécule thermodynamiquement instable, qui reprend lentement sa forme allotrope diatomique (*i.e.* le dioxygène) de façon exothermique.

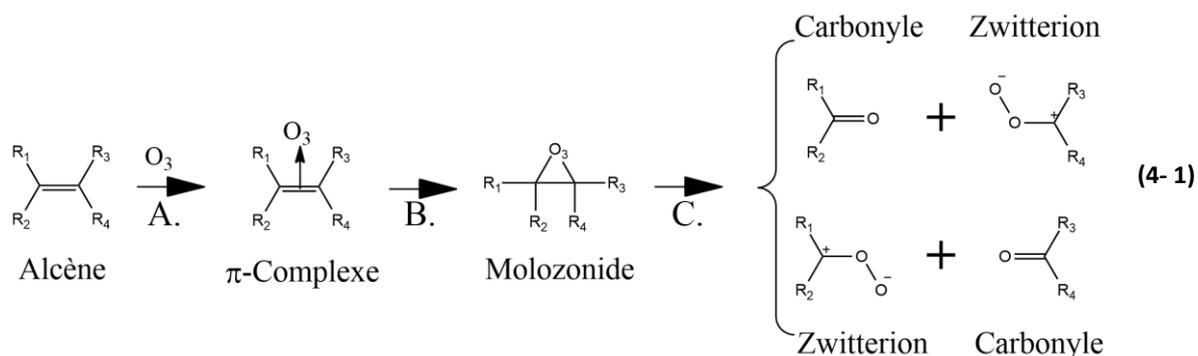
L'ozone peut être caractérisé en infrarouge par ses bandes caractéristiques à 1135 cm<sup>-1</sup> et 1089 cm<sup>-1</sup>, ou encore au Raman par ses bandes à 1103 cm<sup>-1</sup> et 702 cm<sup>-1</sup>. En spectroscopie d'absorption, l'ozone présente des bandes en UV (bande d'Hartley à 254 nm, de Huggins à 300-350 nm) et dans le visible (bande de Chappuis, 600 nm).

#### 5.1.3.2. Réactivités avec les alcènes et ozonolyse

La réactivité la plus connue de l'ozone est celle qu'il présente avec les alcènes, et qui conduit à la formation d'un ozonide via un intermédiaire dont la nature a été discutée dans la littérature. Le mécanisme usuellement retenu est celui de Criegee, émanant de corrections apportées aux travaux initiaux de Staudinger.<sup>148,149</sup>

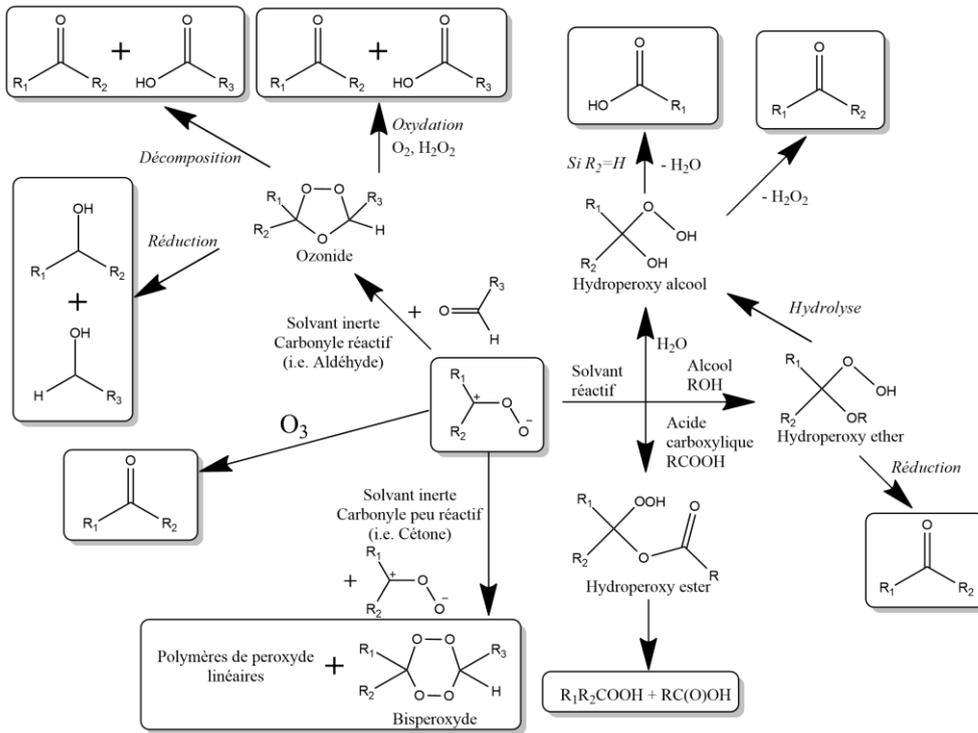
Ce mécanisme débute par une  $\pi$ -complexation (**4-1**) suivie d'une cycloaddition 1,3-dipolaire (**4-1**), permise par les configurations 1 et 4 de l'ozone (Figure 5-1), qui permettent l'obtention d'un molozonide, instable. Celui-ci va se rompre par réaction inverse de la cycloaddition (*cycloreversion* en anglais) pour donner naissance à un carbonyle et un ion peroxyde dipolaire, nouveau zwitterion. Cette rupture est influencée par les groupements de l'alcène (encombrement).

Oyama souligne que le zwitterion peroxyde est parfois discuté, certaines études proposant son remplacement par un biradical  $\cdot\text{O}-\text{O}-\text{O}\cdot$ . Il conclue en affirmant que c'est l'environnement (solvants, molécules en présence) qui va en réalité déterminer la forme, biradicalaire ou dipolaire, de cet intermédiaire.

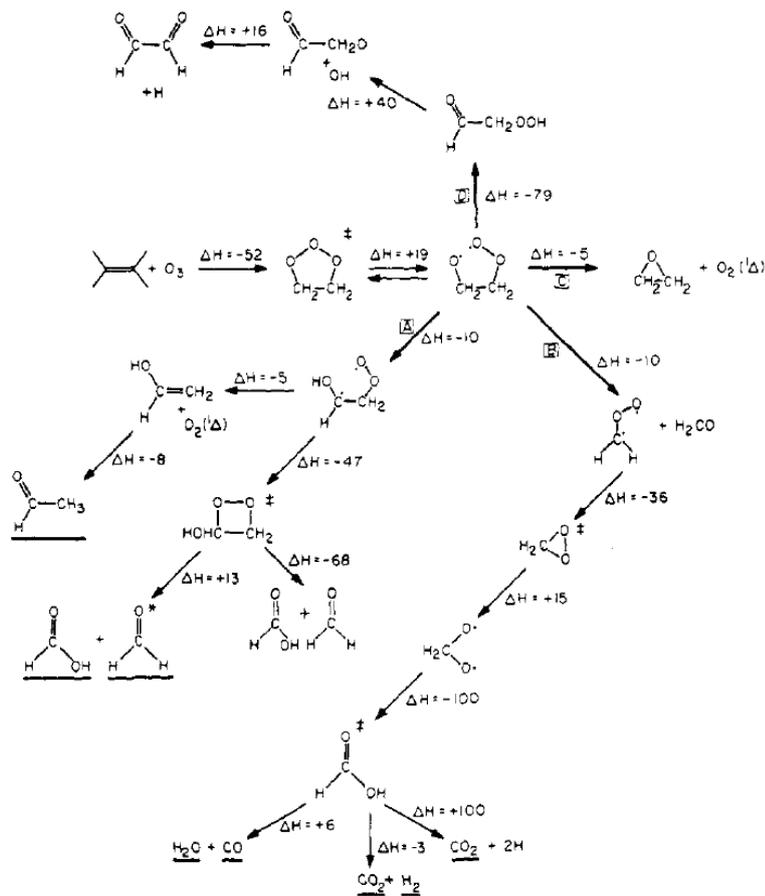


Le zwitterion peroxyde peut connaître plusieurs évolutions en fonction, à nouveau, de son environnement. Sa réactivité **en phase liquide** se divise en quatre catégories distinctes, qui sont fonctions de la nature du solvant et de sa réactivité, ainsi que de la nature des substituants  $\text{R}_k$  de l'alcène qui vont déterminer la réactivité du carbonyle associé (**4-2**).<sup>148-150</sup> **En phase gaz**, des mécanismes de décomposition complémentaires sont décrits dans la littérature (**4-3**).<sup>151</sup>

Le cas des alcènes cycliques est assez particulier. Nous y reviendrons en détail avec l'exemple du cyclohexène en 5.2.3.1.



(4-2)



(4-3)

### 5.1.3.3. Réactivités avec d'autres fonctions chimiques

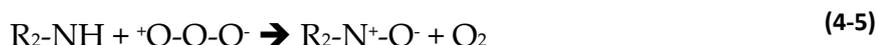
Les réactions de l'ozone avec d'autres fonctions chimiques sont moins abondamment décrites dans la littérature. On peut cependant relever les réactivités suivantes.<sup>148,149</sup>

Pour les **hydrocarbures saturés**, c'est le caractère radicalaire de l'ozone qui s'exprime, via *l'abstraction d'hydrogène* et la formation d'un radical hydroxyle.

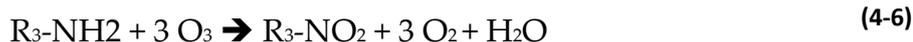


Les **composés aromatiques** réagissent avec l'ozone pour donner une variété importante de composés. En phase gaz comme en phase aqueuse, leur *fragmentation* en de multiples molécules plus petites semble être inévitable. Le benzène est par exemple fragmenté en trois molécules de glyoxal, qui s'oxydent ensuite en acide oxalique. Sur le phénol, l'ozone va d'abord ajouter des fonctions alcools supplémentaires, pour finalement à nouveau décomposer la molécule en CO<sub>2</sub>, glyoxal et acide glyoxylique. De façon générale, seules les molécules aromatiques disposant de substituants proposent d'autres réactivités que la destruction de l'aromaticité. A noter que les groupements halogénés pourraient protéger partiellement les aromatiques de l'attaque de l'ozone.

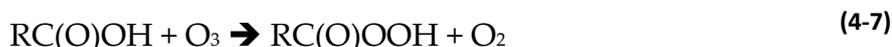
Les **amines** sont peu réactives à l'ozone. Les **amines primaires** et **secondaires** peuvent cependant être *décomposées par O<sub>3</sub>*, tandis que les **amines tertiaires** peuvent être **converties en oxyde d'amine** en profitant du caractère électrophile de celle-ci.



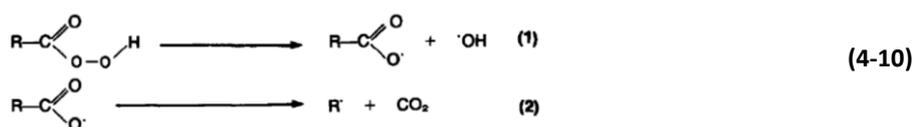
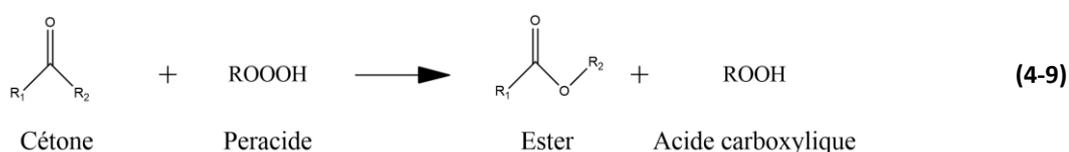
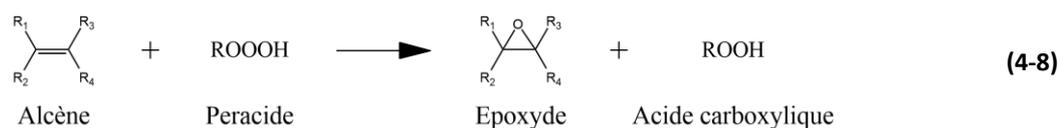
Certaines publications expliquent que cette réactivité permet la formation des fonctions nitro<sup>152</sup> :



L'ozone peut réagir avec les acides carboxyliques pour former des peracides, molécules instables et réactives.



Les peracides peuvent ensuite réagir dans le milieu, notamment avec les alcènes pour donner un oxirane (réaction de Prilezhaev, (4-12)) ou avec une cétone pour former des esters ou des lactones (réaction de Baeyer-Villiger, (4-9)).<sup>12</sup> Ils peuvent également se décomposer spontanément en produisant des radicaux, du CO<sub>2</sub>, et/ou revenir à l'état initial d'acide carboxylique (voir (4-10) et (4-11)).<sup>153</sup>



Les **aldéhydes** sont également oxydés en présence d'ozone.<sup>154,155</sup> Cependant, l'ozone ne joue dans ce cadre qu'un rôle d'initiateur, l'oxydation des aldéhydes étant ensuite réalisée par O<sub>2</sub> (mécanisme ozone-initié). Elles forment alors des *peracides* ou des *acides carboxyliques*. Les **cétones** sont également oxydables en *acides carboxyliques*, avec une réactivité plus faible. Le mécanisme de réaction aldéhyde-O<sub>3</sub> semble encore sujet à discussion.



L'oxydation des **alcools primaires** par l'ozone produit des *acides carboxyliques*, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et des *aldéhydes (minoritaires)*. Les **alcools secondaires** sont convertis en *cétones*, qui peuvent ensuite être converties en acides dans certaines conditions.

#### 5.1.4. Réactivité des radicaux oxygène

L'oxygène atomique est un composé majeur de notre atmosphère, représentant jusqu'à 85 % de la matière à certaines altitudes (entre 300 et 400 km, dans la basse orbite terrestre).<sup>12</sup> Également présent dans l'espace, la recherche à son sujet s'est donc naturellement longtemps cantonnée à l'astrophysique, avant de s'étendre à la combustion et à la pollution de l'air, puis finalement à la synthèse chimique.<sup>156-158</sup>

Cette section est dédiée à sa description.

##### 5.1.4.1. Propriétés réactives intrinsèques du radical oxygène

L'oxygène atomique dispose d'une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^4$ . C'est donc un diradical possédant deux radicaux non appariés sur deux orbitales dégénérées. Son état fondamental est l'état triplet  $O(^3P)$ , tandis qu'un état excité métastable singulet  $O(^1D)$  est aussi décrit. Nous rappelons en Figure 5-2 et Figure 5-3 les configurations électroniques de ces deux états.

ml	1	0	-1
ms	↑↓	↑	↑

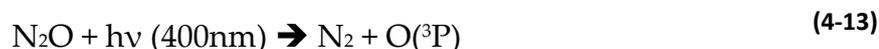
Figure 5-2 - Configuration électronique de la couche de valence 2p de l'oxygène triplet  $O(^3P)$

ml	1	0	-1
ms	↑↓	↑↓	

Figure 5-3 - Configuration électronique de la couche de valence 2p de l'oxygène singulet  $O(^1D)$

Au laboratoire, des méthodes ont été développées dans les années 50-60 pour synthétiser l'oxygène atomique puis étudier sa réactivité à l'aide de faisceaux moléculaires. Les décharges électriques sous vide sont premièrement utilisées pour la génération de cette espèce via dissociation par collision électronique de l' $O_2$  (cf. réactions section 5.1.2).

Cependant, elles sont rapidement abandonnées au profit de la synthèse, à pression atmosphérique, par irradiation UV et décomposition du protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O. Se soustrayant de la contrainte du vide, cette méthode permet également la sélection de l'état fondamental (4-13) ou de l'état métastable (4-14) par le choix de la longueur d'onde d'irradiation.<sup>159,160</sup>



Les réactivités de O(<sup>3</sup>P) et de O(<sup>1</sup>D) diffèrent notablement, comme nous le verrons en détaillant les réactivités en section 5.1.4.2 et 5.1.4.3. Il est à noter que l'oxygène singulet peut être rapidement quenché physiquement par collision pour retrouver son état fondamental, un phénomène important à haute pression.

Si les relevés de cinétiques de réactions de l'oxygène radicalaire abondent dans la littérature, pour un large corpus de molécules organiques<sup>161-163</sup>, la description des produits de réactions et des mécanismes réactionnels est plus rare. La réactivité de l'atome d'oxygène a été principalement décrite avec les alcènes et les alcanes.

#### 5.1.4.2. Réactivités avec les alcènes

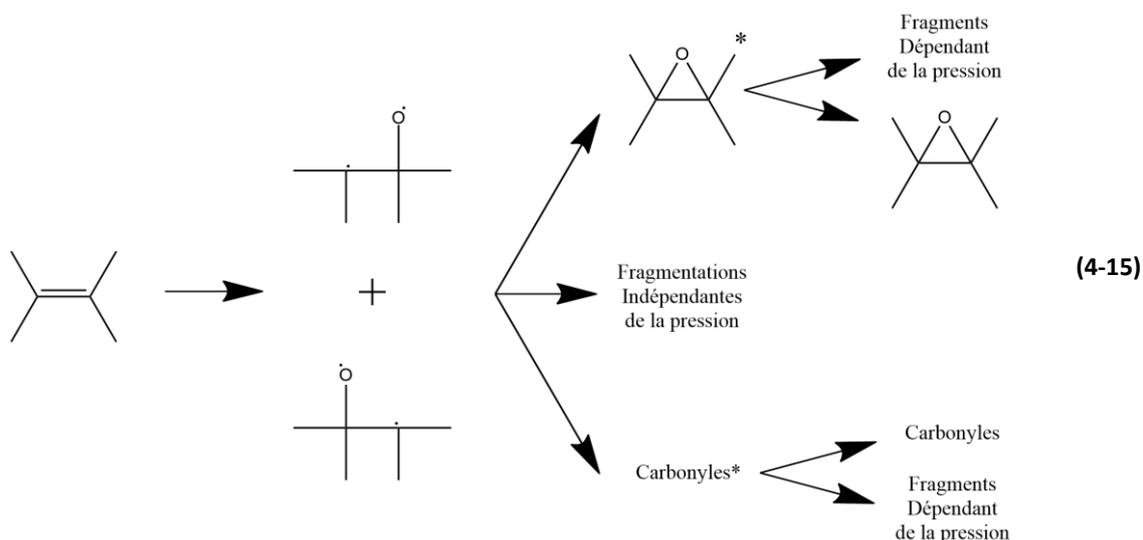
La réactivité de l'oxygène singulet et triplet avec les alcènes a été décrite en profondeur par Cvetanović en 1963.<sup>159</sup> Cette source, à la fois ancienne et proche du « boom » de l'étude du radical oxygène des années 50-60, pourrait pour ces raisons aujourd'hui être discutée. Mais si quelques études récentes proposent de nouveaux travaux sur le sujet, elles restent techniquement peu accessibles, moins générales et peu nombreuses.<sup>157</sup> Nous reprendrons donc ici principalement les réactivités décrites par Cvetanović.

D'une façon générale, il explique que la réactivité de O avec les oléfines se déroule systématiquement de la manière suivante. Elle débute par l'addition exothermique d'O sur l'alcène, ce qui entraîne la formation d'un produit « chaud » dont le destin va dépendre de sa capacité à se désexciter par collision (stabilisation du produit) ou non (fragmentation).

Par conséquent, quatre critères sont déterminants pour décrire la réactivité alcène-O :

- De l'orientation relative de l'oxygène et de la molécule
- De l'état singulet/triplet de O
- De la structure de l'oléfine (altération potentielle de l'approche)
- De la pression (définit la capacité de stabilisation par collision)

En présence d'O(<sup>3</sup>P), cette addition **(4-15)** génère deux potentiels biradicaux à l'état excité. Leur durée de vie est extrêmement courte, et ils se réarrangent spontanément en époxyde ou carbonyle excité, ou se fragmentent. Carbonyle et époxyde peuvent à leur tour se désexciter par collision ou produire des fragments.



L'addition est non-stéréospécifique, et est orientée par les substituants de la liaison double. La pression a un rôle prédominant pour la synthèse de fragments, ceux-ci étant favorisés à des basses pressions et défavorisés à  $P_{atm}$ . Dans nos études à pression atmosphériques, il sera donc plus facile d'éviter la fragmentation et de favoriser la fonctionnalisation par O.

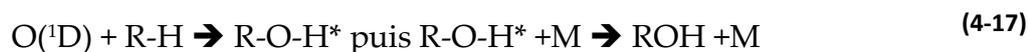
En présence d'O(<sup>1</sup>D), un unique produit est obtenu par l'addition de l'oxygène sur la double liaison C=C : l'époxyde. A nouveau, on notera que des fragments peuvent être obtenus lors de la désexcitation suivant l'addition.

#### 5.1.4.3. Réactivités avec les alcanes

La principale réactivité décrite pour l'atome d'oxygène fondamental O(<sup>3</sup>P) avec les hydrocarbures saturés est celle de l'abstraction d'hydrogène. Celle-ci se fait via une approche colinéaire de l'oxygène avec la liaison C-H, avec une tolérance d'un angle de 15°. Elle permet la synthèse d'un radical hydroxyle « chaud » HO•\* *i.e.* excité vibrationnellement. La valeur de cette énergie d'excitation varie avec le type de carbone lié à l'hydrogène initialement (énergie résultant d'un H tertiaire > secondaire > primaire).<sup>156</sup>



L'oxygène O(<sup>1</sup>D) présente une réactivité très différente, proposant majoritairement des réactions d'insertion dans les liaisons C-H. L'approche de l'oxygène est cette fois perpendiculaire à la liaison C-H,<sup>164</sup> et génère un alcool vibrationnellement excité dont l'évolution dépend de la possibilité de collisions stabilisantes (obtention d'un alcool) ou non (fragmentation de liaison C-C).<sup>156,160</sup>



L'abstraction d'hydrogène subsiste, pour O(<sup>1</sup>D), comme mécanisme minoritaire.<sup>158</sup> Luntz souligne cependant que l'augmentation de la taille de l'alcane tend à diminuer l'importance des mécanismes d'insertion et à favoriser l'abstraction.<sup>156</sup> Il propose également un mécanisme alternatif, minoritaire, de synthèse d'un aldéhyde et de dihydrogène.



#### 5.1.4.4. Autres réactivités

Avec les aldéhydes, O(<sup>3</sup>P) a été décrit comme source d'abstraction de l'hydrogène de l'aldéhyde<sup>165</sup> :



### 5.1.5. Réactivité du dioxygène singulet

Comme pour le diradical O, l'étude du dioxygène singulet a été longtemps confinée à l'astrophysique, depuis sa découverte en 1924 et jusque dans les années 1960-1970. Cependant, de nombreux travaux, florissant durant les 50 dernières années, ont pu mettre en avant à la fois le rôle biologique majeur et les applications industrielles potentielles (chimie fine, dépollution) de cet état excité.<sup>166</sup>

Cette section est dédiée à la présentation de ses propriétés et réactivités.

#### 5.1.5.1. Propriétés physico-chimiques du dioxygène singulet et triplet

Le dioxygène, noté dans son état triplet fondamental  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  présente deux états excités notables : l'état singulet métastable  $O_2(^1\Delta_g)$  (+ 0,977 eV) et l'état singulet instable  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  (+ 1,627 eV). Ces deux espèces sont généralement retenues comme étant les seuls états électroniquement excités d'importance dans les modèles de plasmas d'oxygène, même les plus complets.<sup>146,147</sup> Nous rappelons les configurations électroniques associées à ces deux espèces, comparée à leur état fondamental (Figure 0-2). Pour plus d'informations sur la nomenclature de ces espèces, nous vous renvoyons à Annexe 4.

On notera que l'état  $^1\Delta_g$  est fréquemment nommé « oxygène singulet » dans la littérature, ce qui peut prêter confusion avec l'état d'oxygène singulet radicalaire, présenté en section précédente. Nous parlerons donc uniquement par la suite de « dioxygène singulet » pour qualifier ces états excités moléculaires.

Classiquement, le dioxygène singulet est produit par la méthode de « photosensibilisation ». Cette méthode photochimique implique l'utilisation d'un « sensibilisateur » (rose de bengale, par exemple) qui, excité depuis un état singulet vers un état triplet par irradiation, va pouvoir exciter l'oxygène  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  dissout vers son état  $O_2(^1\Delta_g)$ . D'autres méthodes existent : production chimique ( $H_2O_2$ /Hypochlorite ;  $H_2O/KO_2\dots$ ), absorption directe dans l'eau (irradiation laser ou IR à 600 nm), et enfin décharge électrique, qui est le cas étudié ici.<sup>167</sup>

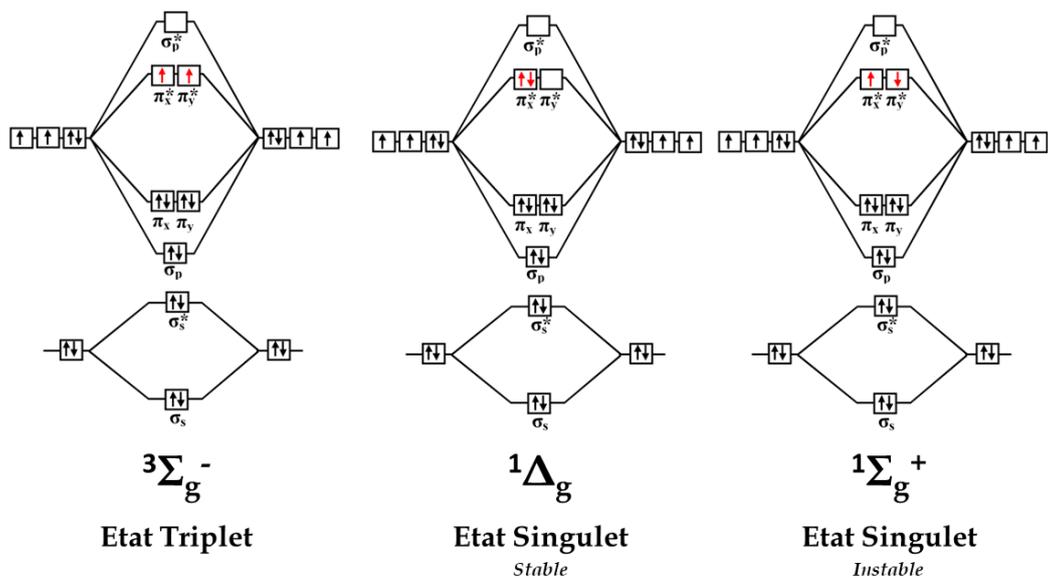


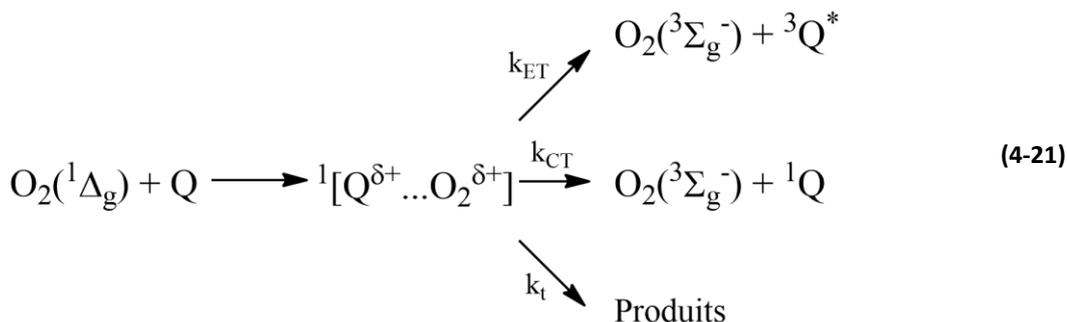
Figure 5-4 - Configurations électroniques des états triplet et singlets (stable et instable) du dioxygène.<sup>168</sup>

#### 5.1.5.2. Réactivité et désexcitation du dioxygène singulet

Les transitions  $O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-)$  et  $O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-)$  sont interdites (interdiction de transition spin-spin et de symétrie). La transition  $O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(^1\Delta_g)$  est cependant possible, ce qui confère à l'état singulet  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  une durée de vie extrêmement faible, trop courte pour pouvoir permettre la réalisation de réactions chimiques. Dans la plupart des publications, la réactivité chimique de l'oxygène singulet est donc restreinte à  $O_2(^1\Delta_g)$ .<sup>166</sup>

Si la transition  $O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-)$  est théoriquement interdite, elle est cependant réalisée sur des temps assez longs. Par conséquent, le dioxygène singulet présente une phosphorescence de longueur d'onde  $\lambda = 1270$  nm.

Généralement, à pression atmosphérique, d'autres mécanismes permettent la désexcitation (souvent désignée par l'anglicisme « quench ») de l'état singulet. Trois mécanismes sont alors en jeu<sup>167</sup> : le quenching par transfert de charge (CT) et par transfert d'énergie (ET) (deux processus physiques) et la réaction chimique.



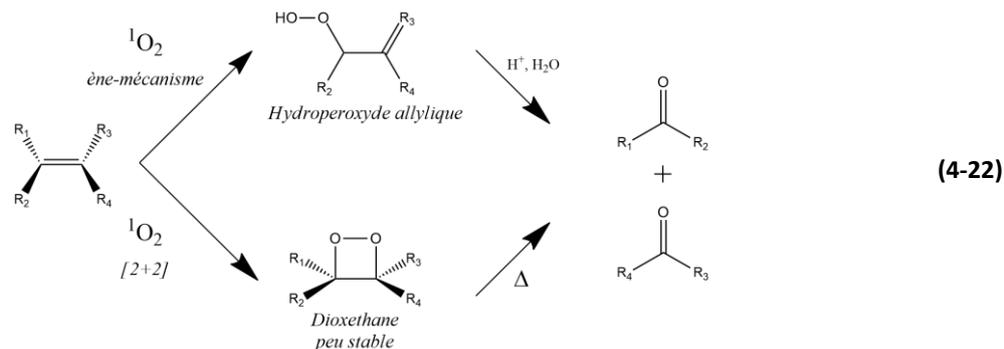
Dans les solvants organiques usuels (benzène, alcanes et alcènes linéaires...), ces processus de quench désexcitent généralement  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  très rapidement ( $k_{\text{decay}} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ), lui conférant une durée de vie de l'ordre de 30  $\mu\text{s}$ .<sup>167</sup>

#### 5.1.5.3. Réactivités avec les alcènes

De nombreuses revues ont entrepris de décrire la réactivité du dioxygène singulet depuis la découverte de son intérêt potentiel en chimie dans les années 1970 jusque dans les années 2000.<sup>166,167,169,170</sup> Parmi les réactivités principales sondées pour ce métastable, celle avec les alcènes est l'une des plus importantes.

La réaction du dioxygène singulet avec les alcènes peut suivre deux voies, et amener à la production de deux produits distincts. Par le ène-mécanisme, on obtient l'hydroperoxyde allylique, tandis que le dioxéthane est obtenu par une [2+2] cycloaddition (**4-2**). Ces réactions sont extrêmement régio- et stéréosélectives. Les produits obtenus sont donc fonction des substituants de l'alcène. On note que des cycloadditions [4+2] sont obtenues avec les diènes.

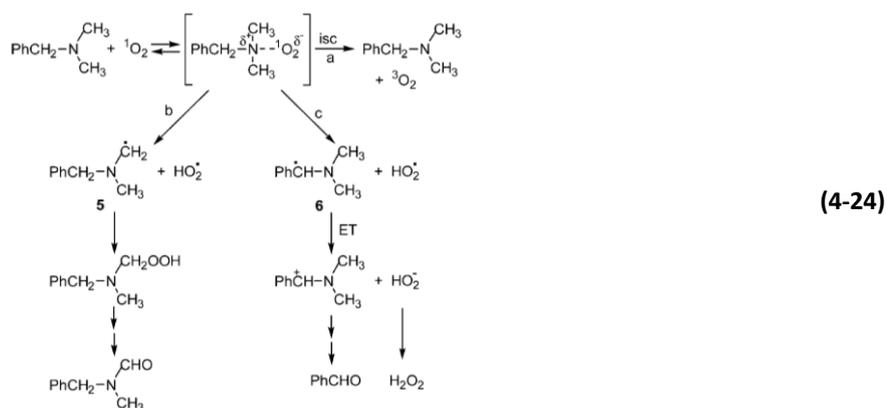
Que ce soit par le ène-mécanisme ou la cycloaddition [2+2], les produits obtenus sont généralement des aldéhydes, car les hydroperoxydes allyliques tout comme le dioxéthane sont peu stables. L'apport d'énergie extérieure peu ainsi suffire à provoquer la scission de la molécule, et permettre de former deux aldéhydes à partir de la double liaison initiale.



#### 5.1.5.4. Réactivités avec d'autres fonctions

Les autres réactivités du dioxygène singlet décrites dans la littérature impliquent principalement des composés phosphorés, soufrés, ou des hétérocycles (éther, cycloamines...). Ces molécules n'étant pas étudiées par la suite, nous ne détaillerons pas ici leurs mécanismes et produits. Par ailleurs, aucune réactivité notable n'a été soulignée avec les hydrocarbures saturés ou les composés oxygénés (aldéhydes, acides carboxyliques, ester).

Seule la réactivité avec les amines sera donc évoquée dans cette section. Les amines sont en effet capables de quencher tant physiquement que chimiquement le dioxygène singlet. Baciocchi *et al.* décrivent la synthèse conjointe, à partir de benzyldiméthylamine dans le MeCN, d'aldéhyde et de *N*-benzyl-*N*-methylformamide avec 9 % du quenching de  $O_2(^1\Delta_g)$  réalisé par voie chimique (réactions (4-23) et (4-24)).<sup>171</sup> Le mécanisme proposé implique la génération de radicaux, dont  $HO_2^{\bullet}$ .



Le greffage d'amine sur des fullerènes a également été reporté.<sup>172,173</sup>

### 5.1.6. Données cinétiques et processus majoritaires

De nombreux processus parallèles et compétitifs peuvent donc être réalisées simultanément en plasma O<sub>2</sub>. Seules des simulations complètes et complexes permettent de prédire parfaitement la prédominance de certains processus par rapport à d'autres.

En première approximation, on peut utiliser des simulations simplifiées, et déjà baser de premiers raisonnements à l'aide des constantes cinétiques décrivant la vitesse de consommation des molécules par les différents processus chimiques. Dans cette section, nous proposons différents tableaux qui nous permettront, par la suite, de mieux interpréter les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des mécanismes réactionnels précédemment décrit associés aux constantes cinétiques de réactions de ceux-ci.

Tableau 45 - Constantes cinétiques de réaction de l'ozone avec différentes molécules.<sup>174</sup>

Molécule	Agents oxygéné	K (cm <sup>3</sup> /mol/s)
1-Decene	O <sub>3</sub>	6,50E+06
1-Hexene	O <sub>3</sub>	7,23E+06
Cyclohexène	O <sub>3</sub>	6,02E+07
Aldéhyde	O <sub>3</sub>	6,02E+03

Tableau 46 – Constantes cinétiques de réactions de O(<sup>3</sup>P) avec différentes molécules.<sup>161</sup>

Molécule	Agents oxygéné	K (cm <sup>3</sup> /mol/s)
Hexene	O( <sup>3</sup> P)	2,80E+12
Cyclohexène	O( <sup>3</sup> P)	1,30E+13
Butanal	O( <sup>3</sup> P)	1,00E+13

Tableau 47 – Constantes cinétiques de réactions de l'intermédiaire de Criegee RCHOO avec diverses molécules.<sup>150</sup>

Molécule	Agents oxygéné	K (cm <sup>3</sup> /mol/s)
Propene	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CHOO	6,02E+04
Propene	CH <sub>3</sub> -CHOO syn	6,02E+05
Propene	CH <sub>3</sub> -CHOO anti	6,02E+09
Trans-2-butene	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CHOO	3,01E+04
O <sub>3</sub>	Cl	6,02E+11

Tableau 48 - Constantes cinétiques de réaction de  $O(^1D)$  avec différentes molécules.<sup>162</sup>

Molécule	Agents oxygéné	K (cm <sup>3</sup> /mol/s)
Cyclohexane	$O(^1D)$	6,34E+14
n-pentane	$O(^1D)$	5,85E+14

On constate que la réactivité la plus rapide est constatée pour les oxygène atomiques  $O(^1D)$  puis  $O(^3P)$ . Cependant, cette forte réactivité de l'oxygène atomique s'exprime aussi pour la réalisation d'autres réactions. C'est notamment le cas pour la synthèse de l'ozone à trois corps,  $O(^3P) + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$ , donc la constante cinétique est  $k \approx 10^{14} \text{ cm}^6/\text{mol}^2/\text{s}$ .<sup>175</sup>

Il est donc difficile d'affirmer avec ces seules constantes la supériorité de la réactivité d'un des agents réactifs du plasma  $O_2$  devant les autres. Cependant, pour un même réactif issu du plasma  $O_2$ , on peut comparer les réactivités en fonction des molécules présentes dans le milieu : l'ozone est ainsi beaucoup plus réactif avec les alcènes qu'avec les aldéhydes.

Nous tenterons d'utiliser ces premières informations dans nos raisonnements par la suite.

#### 5.1.7. Impact des rayonnements U.V. sur les espèces d'un plasma $O_2$

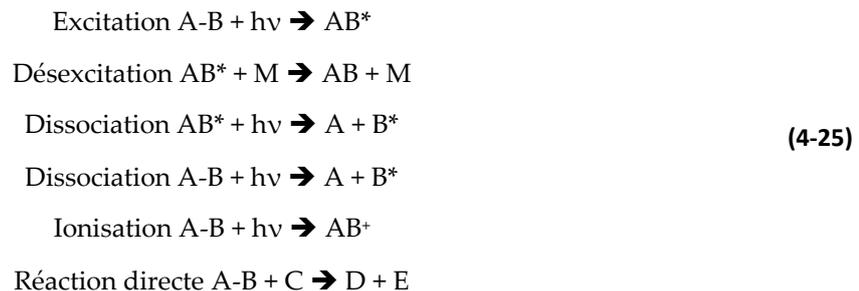
De nombreuses molécules sont sensibles à certains rayonnements lumineux, qui peuvent les endommager (ruptures de liaisons) ou les exciter par apport de photons.

Dans les plasmas de dioxygène, plusieurs espèces en présence sont particulièrement sensibles à certains rayonnements U.V., comme nous avons déjà pu le voir. C'est le cas notamment de  $O_2$ , de l'ozone ou de  $H_2O_2$ .

Afin de déterminer comment l'irradiation U.V. pourrait être employée pour moduler et peut-être mieux contrôler la chimie du plasma, nous exposerons dans cette section comment les U.V. interagissent avec les molécules, et notamment ces espèces composant le plasma. Un montage couplant U.V. et plasma sera également présenté. Ce montage sera exploité en section 5.2.2.

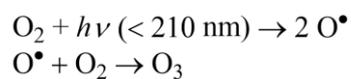
#### 5.1.7.1.1. Impact de l'UV sur les espèces constitutives du plasma O<sub>2</sub>

Par définition, l'irradiation lumineuse a la capacité d'altérer l'intégrité de toutes les molécules, puisqu'elle apporte une énergie par l'intermédiaire de photons, et que chaque liaison chimique dispose d'une énergie de dissociation propre. Pour toute liaison A-B, on peut donc écrire, pour certaines valeurs spécifiques de longueur d'onde :

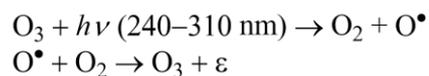


Les radiations UV peuvent avoir un impact lourd sur la chimie de l'oxygène, notamment sur son volet particulier de la chimie de l'ozone. Le cycle ozone-oxygène, dit de Chapman, décrit l'interaction de l'UV ( $\lambda < 210 \text{ nm}$ ) avec le dioxygène pour former initialement l'ozone, puis de la chaleur, sans perte nette d'ozone, via l'irradiation UV à 240-310 nm (4-26).

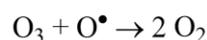
#### 1. Création des radicaux et de l'ozone



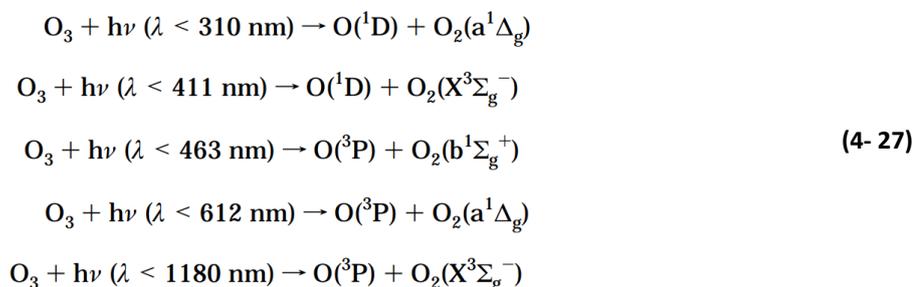
#### 2. Cycle Ozone-oxygène



#### 3. Suppression



Matsumi et Kawasaki précisent, dans leur travaux<sup>176</sup>, l'impact des variations de longueur d'onde d'irradiation sur le rendement quantique (qui caractérise l'efficacité d'une réaction photochimique) et sur la nature des espèces produites :



Dans le cycle de Chapman, O<sub>2</sub>, O et O<sub>3</sub> sont les seuls réactifs en présence. Mais dans le réacteur Biflow, d'autres molécules peuvent entrer en jeu, notamment pour quencher l'oxygène atomique dans le cycle Ozone-oxygène, en interrompant ainsi le cycle.

Par ailleurs, d'autres particules peuvent également être affectées par l'irradiation UV. C'est le cas du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui s'hydrolyse à des longueurs d'ondes comprises entre 200 (6,2 eV) et 350 nm (3,5 eV), voire jusqu'à 400 nm (3,1 eV) (voir **(4-28)**).<sup>177</sup> Cette large de gamme de longueur d'onde s'explique par l'énergie de liaison O-O particulièrement basse dans le peroxyde, avec une valeur d'environ 1,8 eV.<sup>178</sup>



Ces réactivités fortes de certaines espèces avec les UV rendent un potentiel couplage UV-Plasma pertinent, puisque celui-ci permettra de modifier la réactivité globale du plasma de dioxygène généré.

#### 5.1.7.1.2. Montage UV-Plasma

L'irradiation UV du réacteur plasma a été réalisée, *in situ* et en présence de plasma, à l'aide d'une lampe UV LightningCure™ LC8 (Hamatsu). Cette lampe propose 6 modes de fonctionnement et d'irradiation différentes, focalisés sur différentes bandes UV (mode 01A-02A-06A, Figure 5-5) ou dans le visible (modes 03 et 04)

Nous avons utilisé ici le mode -01A, focalisé sur la bande à 365 nm. Ce montage devrait donc favoriser la synthèse, à partir de O<sub>3</sub>, de O(<sup>1</sup>D), et la photolyse d'éventuels peroxydes.

L'intensité d'irradiation a pu être modulée, afin d'évaluer l'impact de la puissance surfacique sur l'efficacité du couplage UV-Plasma (à 100 % de puissance, la puissance surfacique est de 4500 mW/cm<sup>2</sup>).

Le montage final réalisé est proposé en Figure 5-6. **Attention !** Pour des raisons d'encombrement, les barrières de protection contre le rayonnement UV n'ont pas pu être montées autour du réacteur. Il est donc impératif d'utiliser les lunettes de protection UV fournies par la plateforme et de ne pas autoriser l'accès à la paillasse/salle d'expérience le temps de l'expérimentation.

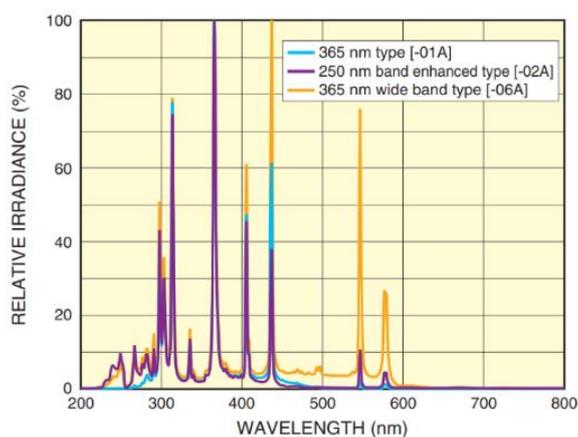


Figure 5-5 - Distribution du spectre UV en mode 1A de la lampe LC8.

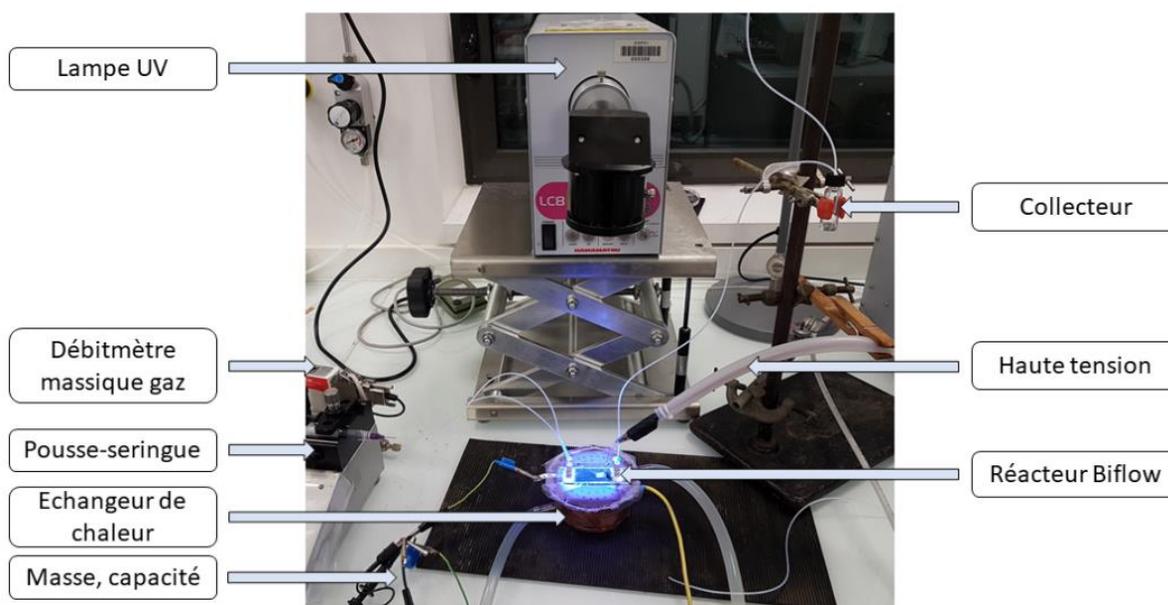


Figure 5-6 - Montage pour l'utilisation couplée plasma-UV.

## Conclusion

---

*Les réactions d'apport d'oxygène aux molécules organiques (oxydation, oxygénation) sont fréquemment employées dans la chimie industrielle ou du vivant. Dans la suite de cette section, le plasma de dioxygène sera étudié pour sa capacité à générer ces réactions de façon écologique et économique (pas de solvant, pas de catalyseur, conditions T/P atmosphériques) à partir des nombreuses espèces réactives composant ce plasma.*

*Afin d'interpréter les résultats qui seront obtenus, nous avons ici détaillé les mécanismes qui encadrent la réactivité de ce plasma, en nous intéressant notamment à celle de ses principaux agents actifs - dioxygène singulet  $O_2(^1\Delta_g)$ , radical oxygène  $O(^3P)$  et singulet  $O(^1D)$ , l'ozone  $O_3$ . Un montage U.V.-plasma permettra également de sonder comment la sensibilité aux rayonnements U.V. de certaines de ces espèces peut être employée comme un levier de contrôler de la réactivité.*

*Quelques données cinétiques ont pu être apportées ici, et permettront d'alimenter nos raisonnements ultérieurs. Cependant, elles ne peuvent qu'orienter nos réflexions, et ne sauront se substituer à des simulations plus complètes, qui incluent elle l'impact notable de l'évolution spatio-temporelle des concentrations des espèces réactives.*

*En plus de cette base théorique, un montage expérimental visant à isoler les effets de l'ozone (Biflow Ozoneur) avait été initialement proposé. Celui-ci n'ayant pas porté les résultats escomptés (réactivité d'autres molécules que  $O_3$ ), les résultats associés sont présentés en Annexe 18.*

## 5.2. Réactivité du plasma O<sub>2</sub> sur les alcènes dans le réacteur Biflow

Comme la section précédente a pu le mettre en évidence, la littérature décrit abondamment de travaux démontrant la forte réactivité des espèces composant les plasmas O<sub>2</sub> avec les alcènes, qu'ils soient linéaires ou cycliques. Ces molécules semblent donc particulièrement pertinentes pour réaliser de premières expériences d'oxydation, et tenter d'appréhender et de décrire le fonctionnement de notre réacteur en plasma O<sub>2</sub>.

Trois alcènes ont été sélectionnés pour étudier la réactivité du plasma de dioxygène sur la double liaison C=C : deux alcènes linéaires (1-dodécène et 1-hexène) et un alcène cyclique – le cyclohexène. (**Figure 5-7**). Par abus de langage, comme dans le chapitre précédent, nous nommerons « dodécène » le 1-dodécène, et « hexène » le 1-hexène.

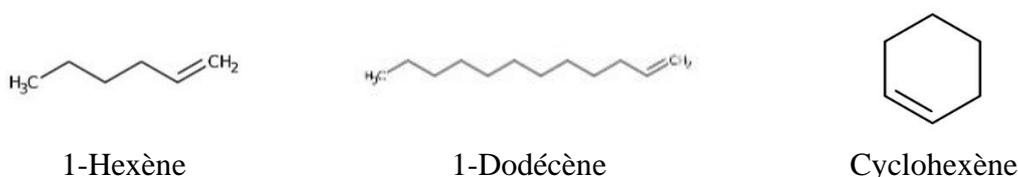


Figure 5-7 - Molécules sélectionnées pour l'étude de la réactivité d'un plasma O<sub>2</sub> sur les alcènes

Le dodécène et l'hexène ont été à nouveau choisis en raison de leur linéarité, l'absence de fonctions chimiques notables autres que la double liaison ainsi que pour leur différence de volatilité (**Tableau 49**) qui permettra de comparer l'impact de ce facteur sur la réactivité. Le cyclohexène a été quant à lui sélectionné pour proposer une molécule cyclique, présentant une double liaison disubstituée à la réactivité potentiellement différente.

Tableau 49 – Pression de vapeur saturante comparées, à 40°C, de l'hexène et du dodécène

Molécule	Pression de vapeur saturante à 40°C (Pa)	Source
Hexène	44630	179
Dodécène	76	179
Cyclohexène	1674	180

Pour chacune des trois molécules retenues seront étudiés les produits, les rendements et sélectivités, ainsi que l'influence du facteur Y (combinant temps de séjour et puissance). Seront également évalués l'impact des ratios de débits  $Q_l/Q_g$  et de la température (cyclohexène). Afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents à la synthèse des produits obtenus. L'impact d'une irradiation U.V. à différentes puissances surfaciques d'irradiation sera étudiée dans le cas du dodécène.

### 5.2.1. Alcènes linéaires terminaux et plasma $O_2$

Dans cette section, nous comparerons la réactivité du plasma  $O_2$  avec l'hexène et avec le dodécène, deux molécules à la réactivité identique (alcène linéaire terminal) mais de volatilités très distinctes (Tableau 49). A l'état initial, on peut ainsi considérer que les phases sont composées, pour l'hexène et le dodécène, tel que représenté en Figure 5-8.

Un résumé des réactivités disponibles pour les alcènes linéaires, sous plasma de dioxygène, sera d'abord proposés. Nous présenterons ensuite dans cette section la nature des produits obtenus ainsi que les conversions, rendements, sélectivités pour les réactions de l'hexène, puis du dodécène. Après avoir étudié l'impact de Y sur ces valeurs, nous proposerons des mécanismes pouvant justifier de la réactivité observée dans chacun de ces cas. Nous pourrons alors conclure, dans une dernière sous-partie, sur les différences observées entre ces deux réactions.

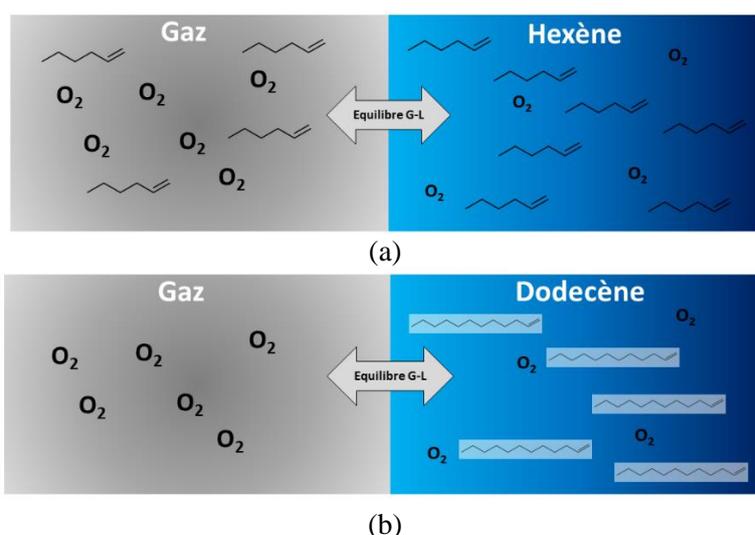


Figure 5-8 - Représentation schématique de la composition initiale, sans plasma, des deux phases dans le microréacteur pour (a) l'hexène et (b) le dodécène.

### 5.2.1.1. Mécanismes et produits théoriques

A partir des études bibliographiques présentées en section 5.1, il nous est possible, pour tout alcène linéaire constitué d'au moins 3 carbones et en présence de plasma O<sub>2</sub>, de proposer les schémas réactionnels présentés dans les pages suivantes en Figure 5-9, Figure 5-10 et dans le Tableau 50.

L'alcène linéaire va tout d'abord pouvoir réagir avec les espèces réactives du plasma O<sub>2</sub> (Figure 5-9) pour synthétiser différents produits qui vont à leur tour pouvoir réagir avec les espèces actives d'O<sub>2</sub> pour produire de nouvelles espèces chimiques (Figure 5-10). En parallèle, l'alcène peut produire des radicaux R<sup>\*</sup>, par collisions électroniques, fragmentation spontanée, comme c'est le cas avec les peracides (Figure 5-10), ou abstraction d'hydrogène (Tableau 50). Ces radicaux vont proposer d'autres voies de synthèses, décrites dans le Tableau 50.

*In fine*, à partir d'un alcène terminal linéaire composé de N carbones, le plasma O<sub>2</sub> propose principalement la synthèse des espèces suivantes (espèces que nous retrouverons avec le même code couleur dans les Figure 5-9, Figure 5-10 et dans le Tableau 50) :

- L'**aldéhyde** ou la **2-cétone** de taille N. On notera que cet aldéhyde peut être oxydé en acide carboxylique dans le milieu.
- Le **1,2-époxyde** de taille N
- Des **aldéhydes** de taille N-1 (scission de la double)
- Des **acides carboxyliques** de taille N-1 (scission de la double)
- Des **alcools**, en milieu réducteur
- Des oligomères

On notera que la présence de fragments R<sup>\*</sup> issus de fragmentation de l'alcène, par collision en phase gaz notamment, sera à l'origine de divers alcools, aldéhydes et acides carboxyliques de taille N-x, avec x entier naturel inférieur à N. La capacité de l'alcène à être fragmenté ou non en phase gaz, et donc la volatilité auront donc un rôle important sur la nature des produits qui seront obtenus.

A partir de ces premières pistes mécanistiques, et des résultats expérimentaux obtenus pour l'hexène et le dodécène, nous tenterons de décrire quels mécanismes principaux encadrent la réactivité dans le Biflow.

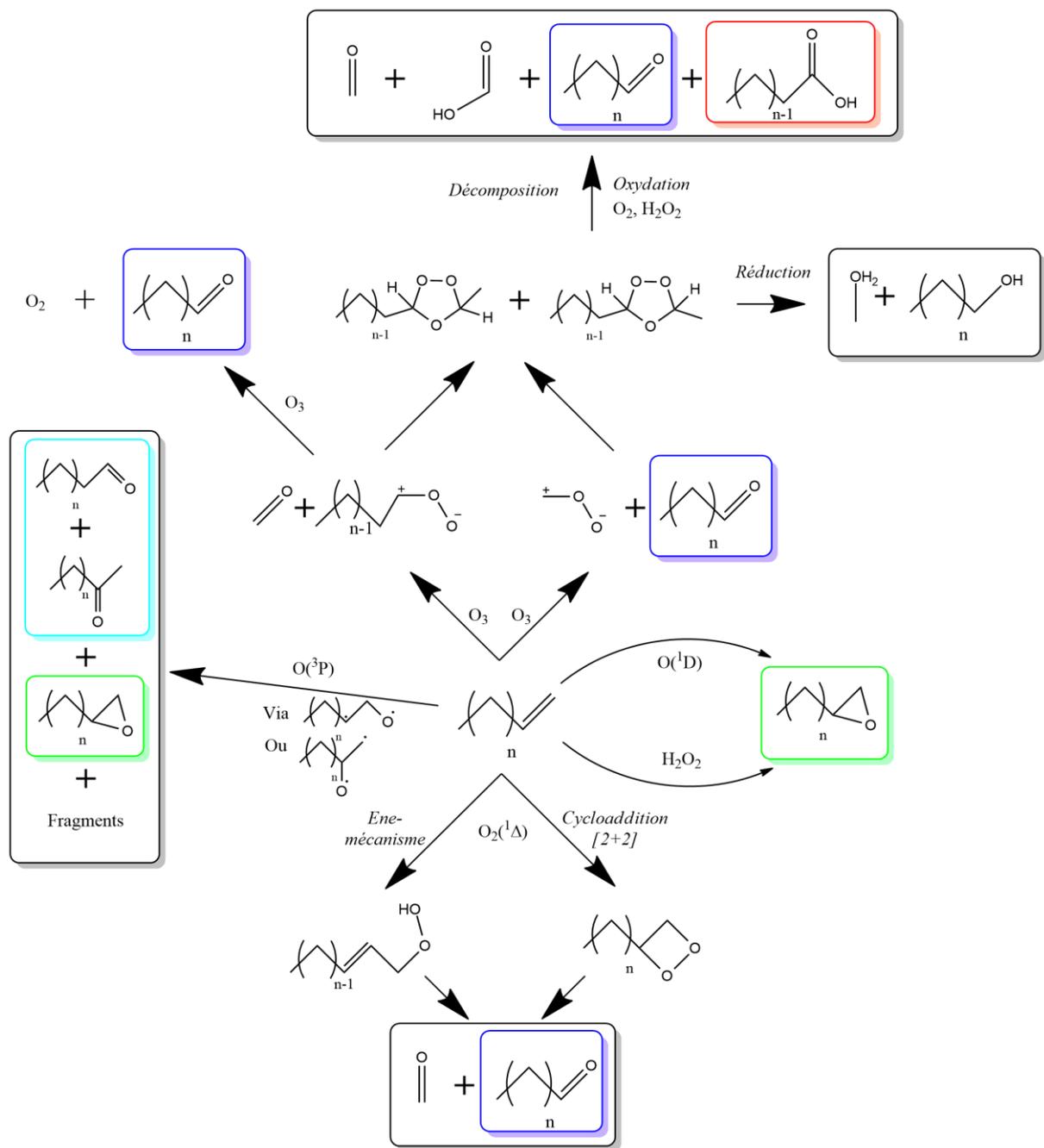


Figure 5-9 - Voies réactionnelles disponibles pour la réaction entre les principales espèces réactives du plasma  $\text{O}_2$  et un alcène linéaire terminal.

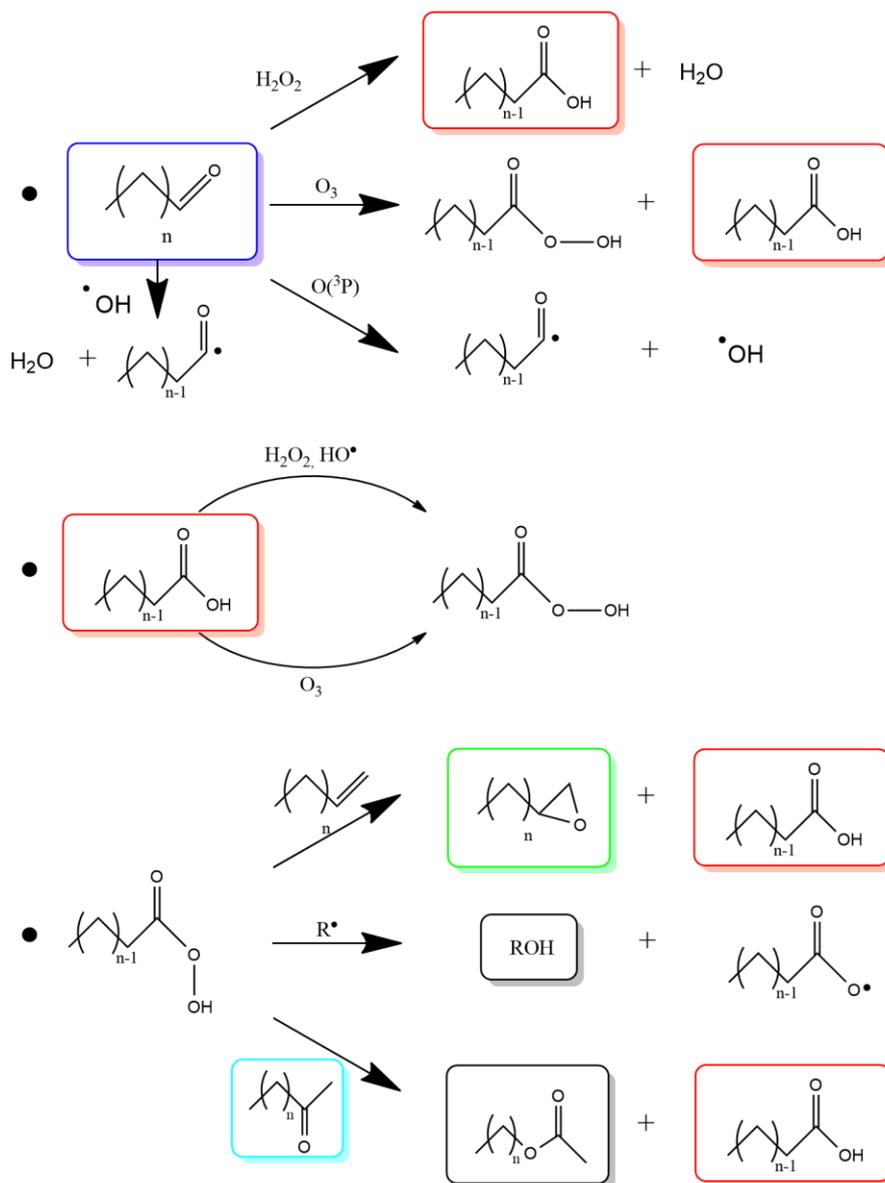


Figure 5-10 - Mécanismes réactionnels, en présence du plasma  $O_2$ , impliquant les produits de la réaction initiale alcène-plasma  $O_2$ .

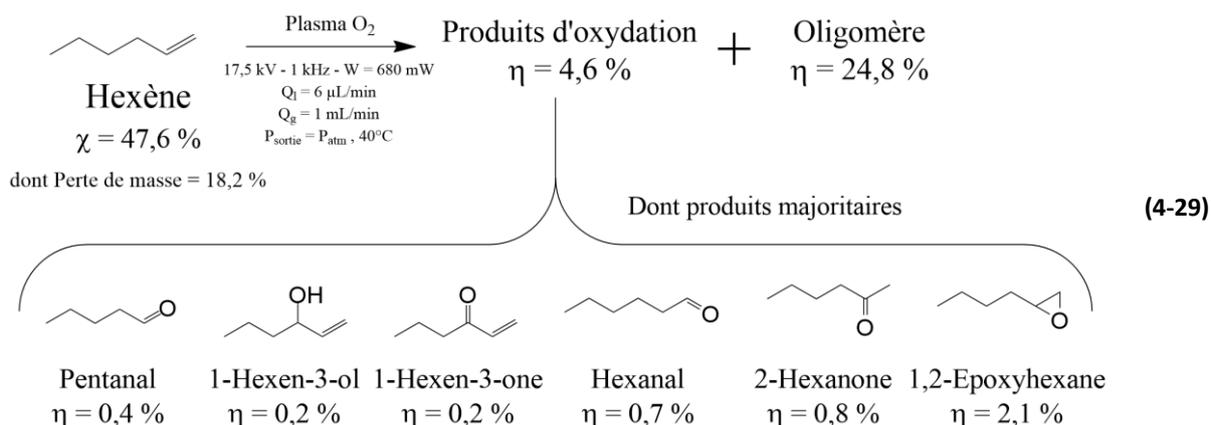
Tableau 50 - Processus radicalaires classiques avec  $O_2$ , O valant pour  $O(^1D)$  et  $O(^3P)$ ,  $O_3$  et un radical  $R^\bullet$ . On note les fonctions carbonyles  $R(O)$ , acide carboxylique  $R(O)OH$ , peroxydes  $ROOH$ , peracides  $R(O)OOH$ .

Réaction avec $R^\bullet$	Réaction avec $RO_2^\bullet$
$O_2 + R^\bullet \rightarrow ROO^\bullet$	$ROO^\bullet + RH \rightarrow R(O)OH + R^\bullet$
$O + R^\bullet \rightarrow RO^\bullet$	$ROO^\bullet + R(O)OH \rightarrow R(O) + R(O)O^\bullet + HO^\bullet$
$O + R_1^\bullet - CH_2 - R_2 \rightarrow HO^\bullet + R_1 = CH_2 - R_2$	$2ROO^\bullet \rightarrow R(O) + ROH + O_2$
$R^\bullet + R(O)OH \rightarrow ROH + RO^\bullet$	$2ROO^\bullet \rightarrow 2RO^\bullet + O_2$
$R^\bullet + R(O)OH \rightarrow R(O)O^\bullet + RH$	$RO_2^\bullet + O_3 \rightarrow RO^\bullet + 2O_2$
$R^\bullet + R(O)OOH \rightarrow ROO^\bullet + ROH$	Radical + alcène $\rightarrow$ initiation oligomérisation

### 5.2.1.2. Réaction de l'hexène avec le plasma de dioxygène

#### 5.2.1.2.1. Résultats Expérimentaux

La réaction de l'hexène sous plasma O<sub>2</sub> permet la synthèse de produits d'oxydation largement minoritaires, d'oligomère très majoritaire et d'une part conséquente de pertes de matière par fragmentation en produits plus légers et/ou par stripping (4-29).



Trois points à différents facteurs de Yasuda permettent de confirmer cette tendance avec l'accroissance du temps de séjour, malgré de légères variations de puissances. Chacun de ces points dispose des paramètres fixes suivants : U = 17,5 kV, 1kHz, signal sinusoïdal, P<sub>sortie</sub> = P<sub>atm</sub>, T = 40 °C. Les couples débit-temps de séjour / puissance relevés sont présentés dans le Tableau 51 :

Tableau 51 - Paramètres expérimentaux pour l'étude de l'impact du facteur Y sur la réactivité hexène - plasma O<sub>2</sub>

Point expérimental	Puissance (mW)	Débit liquide (μL/min)	Débit gaz (mL/min)	Temps de séjour liquide (s)	Facteur Y (kJ/g)
1	670	12	2	54	5
2	700	6	1	108	10,4
3	600	3	0,5	216	17,9

De façon assez prévisible, l'augmentation du facteur Y augmente la conversion. On note cependant que la conversion totale n'est pas atteinte avec les conditions expérimentales proposées (Figure 5-11). La perte de masse augmente également avec le temps de séjour. La puissance reste globalement stable, entre 600 et 700 mW.

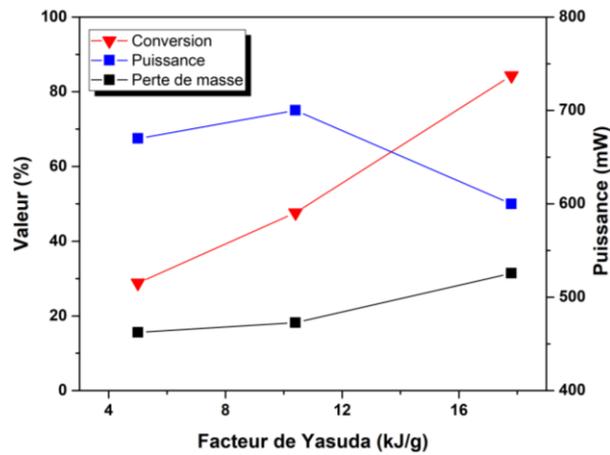


Figure 5-11 - Evolution de la conversion, de la masse perdue et de la puissance avec le facteur Y pour la réaction hexène - plasma O<sub>2</sub>

Les évolutions avec Y des rendements et sélectivités mettent en évidence la très large prédominance de l'oligomère et des pertes massiques sur les produits d'oxydation (Figure 5-11 et Figure 5-12). Pour tout temps facteur Y, on obtient une sélectivité de moins de 10 % en produit d'oxydation contre 40 à 60 % en oligomères et 15 à 30 % de pertes de masse. Par ailleurs, la sélectivité des oligomères croît avec Y tout comme la perte de masse, tandis que la sélectivité des produits oxydés reste relativement stable avec Y.

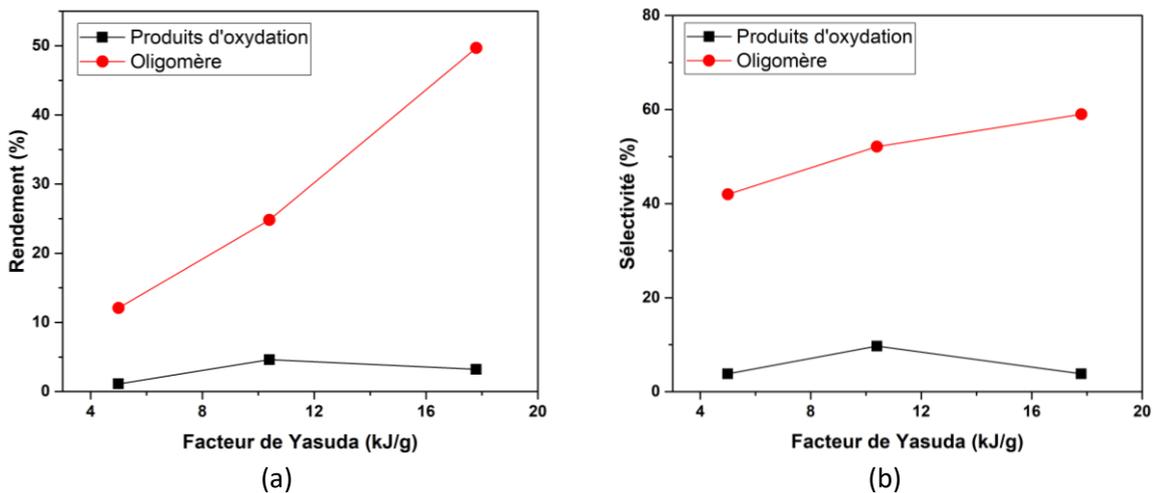


Figure 5-12 – Evolution avec le facteur Y, pour la réaction hexène - plasma O<sub>2</sub> : (a) des rendements, (b) des sélectivités en produits d'oxydation légers et en oligomère.

Si l'on s'intéresse à la répartition des produits oxydés, présentée dans le Tableau 52, on constate que c'est l'époxyde qui est très majoritairement synthétisé (49 à 73 %) devant l'hexanal, la 2-hexanone et le pentanal. Les produits d'oxydation en alpha de la double (1-hexen-3-ol et 3-one) sont eux très minoritaires et négligeables. On remarque une accumulation progressive d'hexanal, et dans une moindre mesure de 2-hexanone, avec le temps de séjour, tandis que le pentanal disparaît lui progressivement avec l'augmentation de  $t$ .

On note par ailleurs l'absence de tous produits de recombinaisons hexène-fragments radicalaires  $R^{\bullet} + R^{\bullet}$ , produits que nous observions précédemment sous plasma d'argon avec l'apparition d'espèces  $C_7-C_{10}$ .

Tableau 52 - Pourcentage relatif des sélectivités en produits oxydés légers.

Facteur Y (kJ/g)	100 x (Rendement du produit / Somme des rendements de produits oxydés) (%)					
	Pentanal	1-Hexen-3-ol	1-Hexen-3-one	Hexanal	2-hexanone	Époxyhexane
4,2	18	0	0	0	9	73
8,9	9	5	5	14	19	49
15,2	0	0	0	25	13	63

A partir de la théorie proposée en 5.2.1.1, on peut tenter d'expliquer l'origine de la perte de masse importante, de l'oligomère ainsi que de la très faible proportion des différents sous-produits, dont nous pourrions également comprendre l'origine.

#### 5.2.1.2.2. Explications théoriques

En présence de plasma, l'état initial des phases schématisé en Figure 5-8 évolue théoriquement comme présenté en Figure 5-14.

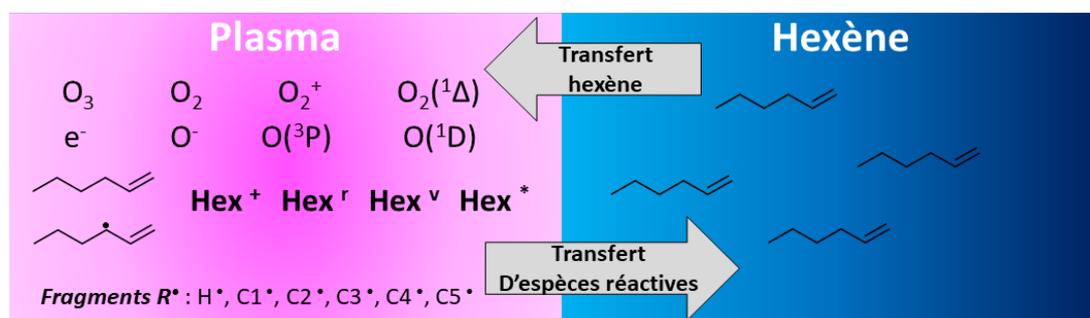


Figure 5-13 - Représentation schématique de la répartition initiale des espèces dans le microréacteur pour l'écoulement  $O_2$ -Hexène.

En phase gaz, l'hexène va pouvoir être fragmenté en des radicaux R<sup>\*</sup> par collisions électroniques. Ces radicaux R<sup>\*</sup> seront très rapidement quenchés par O<sub>2</sub> pour donner ROO<sup>\*</sup> plutôt de donner R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> via des recombinaisons radicalaires R<sup>\*</sup> + R<sup>\*</sup>, plus rapides mais défavorisées par la concentration beaucoup plus faible de R<sup>\*</sup> en phase gaz que d'oxygène O<sub>2</sub>. D'où l'absence de produits C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> sous plasma d'oxygène. Le radical ROO<sup>\*</sup> va pouvoir alors :

- Réagir en phase gaz pour produire des espèces fonctionnalisées volatiles (aldéhydes, alcools) qui vont pouvoir constituer une part importante des pertes par stripping (voir réactions du Tableau 50).
- Être transféré en phase liquide où il pourra initialiser l'oligomérisation.

Les radicaux R<sup>\*</sup> nécessitent beaucoup moins d'énergie pour être générés (3,6 - 4,5 eV) que l'oxygène atomique O(<sup>3</sup>P), et donc l'ozone. On peut donc suggérer que leur synthèse sera majoritaire et prioritaire en phase gaz, devant celles des espèces actives de l'oxygène, qui présentent donc une réactivité très faible pour l'hexène.

Le milieu réactionnel est donc marqué par une prédominance de ROO<sup>\*</sup>, qui vont pouvoir tant participer à la synthèse d'oligomère, en phase liquide, qu'à celle de composés fragmentés ROH ou R=O en phase gaz. Ces derniers, volatiles (des valeurs indicatives pour quelques exemples sont proposées au Tableau 53), vont pouvoir être évacués par stripping, ou être à nouveau fragmentés par le plasma.

La domination des ROO<sup>\*</sup> justifie ainsi celle de l'oligomère et des produits de fragmentation-oxydation perdus par stripping.

*Tableau 53 - Pression de vapeur saturante pour différents produits, aldéhydes et alcools, proches de ceux issus de réactions impliquant les fragments ROO<sup>\*</sup> (la valeur pour l'hexène est rappelée).*

	Ethanal	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Hexène
P <sub>vap</sub> (40°C) (Pa)	208570	78791	30275	10727	4153	44630
	1-Ethanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Pentanol	1-Hexanol	2-Hexanol
P <sub>vap</sub> (40°C) (Pa)	19161	8383	3726	1483	669	1544

On peut cependant également s'interroger sur l'origine des quelques produits d'oxydation restant dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction, à l'aide des mécanismes proposés en 5.2.1.1.

L'époxyde peut être synthétisé par trois voies : par l'intermédiaire de  $O(^3P)$  et  $O(^1D)$ , de  $H_2O_2$  ou de peracide  $ROOOH$  réagissant avec l'hexène. Considérant l'absence d'acide carboxylique, qui serait un coproduit d'éventuel peracide, la voie des peracides semble peu probable. Il est plus difficile de distinguer les deux autres voies sans donnée cinétique ou informations complémentaires, car les deux autres agents peuvent être tous deux présents en phase gaz.

La synthèse de l'hexanal et de l'hexanone ne peuvent toutes deux résulter que de l'action de  $O(^3P)$ . L'augmentation lente de la production de ces espèces et de leur sélectivité peut être liée à la réactivité plus faible de  $O(^3P)$  devant d'autres espèces, qui va ainsi permettre de produire puis de stocker lentement hexanal et hexanone, quand le pentanal, lui, sera consommé par le plasma ou évacué par stripping.

Les sous-produits ultra-minoritaires 1-Hexene-3-ol et 1-Hexene-3-one proviennent potentiellement de la réaction du radical allylique avec  $O_2$ , suivi des réactions proposées aux Tableau 50.

Pour conclure, la génération de radicaux  $ROO^*$  en forte quantité, dans le cas de la réaction plasma  $O_2$ -hexène, favorise vraisemblablement les processus d'oligomérisation et de synthèse de produits volatiles, aux dépens de l'oxydation simple de l'hexène. Cela justifie une sélectivité élevée en oligomère, et faible en produits d'oxydation.

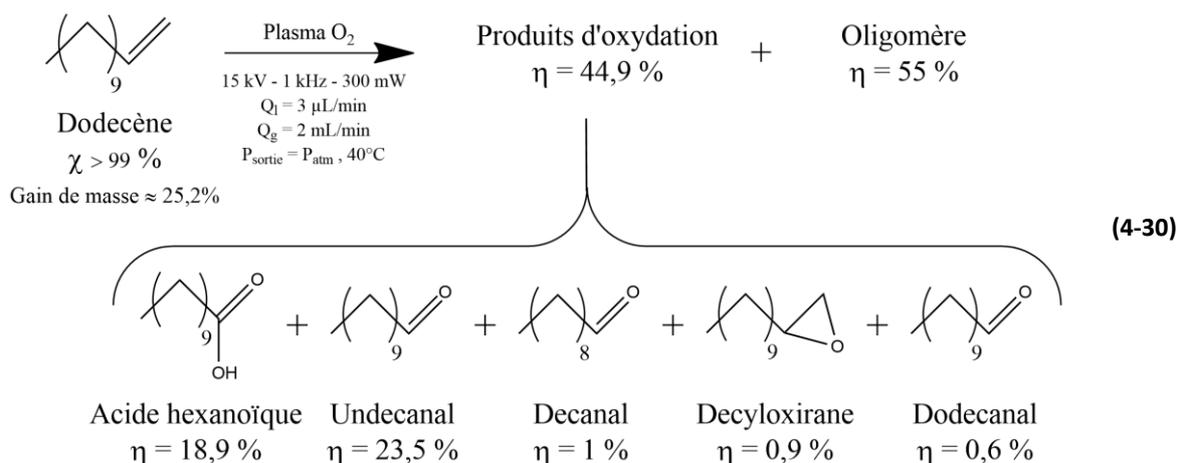
La réaction du plasma  $O_2$  avec l'hexène est donc une bonne solution pour la synthèse d'oligohexène, mais une mauvaise solution pour l'oxydation de l'hexène.

#### 5.2.1.3. Produits obtenus avec le dodécène, influence de $\gamma$

##### 5.2.1.3.1. Résultats Expérimentaux

Sous l'influence du plasma  $O_2$  dans le réacteur Biflow, le dodécène produit principalement : le undécanal, l'acide undécanoïque et l'oligomère. Le dodecyloxirane et le décanal peuvent également être observés comme produits minoritaires. Contrairement à l'hexène, la perte de masse mesurée est négative dans le cas du dodécène : on ne parle plus donc de perte, mais de gain de masse par greffage d'oxygène (la perte de masse en l'absence de plasma est de 5 % au maximum, à 40 °C et pour  $Q_l = 3\mu L/min$  et  $Q_g = 2 mL/min$ ).

Un exemple de cette réaction est donné en (4-30).



A nouveau, trois expériences à différents facteurs de Yasuda ont été réalisées. Le facteur Y est cette fois-ci modulé à la fois par le temps de séjour et la tension. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau 54, et on fixe pour ces trois expériences :  $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ .

Tableau 54 - Détail des conditions expérimentales des trois points d'étude de l'influence du facteur Y

Point expérimental	Tension (kV)	Puissance (mW)	Débit liquide ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	Débit gaz (mL/min)	Temps de séjour liquide (s)	Facteur Y (kJ/g)
1	17,5	550	12	6	54	3,7
2	17,5	560	6	4	108	7,5
3	15	300	3	2	216	8

L'évolution de la conversion et du gain de masse avec le facteur Y est présentée en Figure 5-14-a, corrélées à la puissance plasma fournie à chacun de ces points. On note que le gain de masse croît avec Y, ce qui indique qu'un apport d'oxygène croissant, premier indice d'une prédominance des processus de fonctionnalisation devant des pertes par fragmentation.

A nouveau, on constate une évolution croissante de la conversion avec Y. Cependant, on remarque qu'avec deux valeurs de Y très proches, à 7,5 et 8 kJ/g, la conversion semble faire un bond, passant de 70 à plus de 99 %. Or, l'appauvrissement du milieu en réactif indiquerait pourtant une vitesse de conversion diminuant avec Y : en effet, moins il y a de réactif, plus les cinétiques des réactions le consommant décroissent.

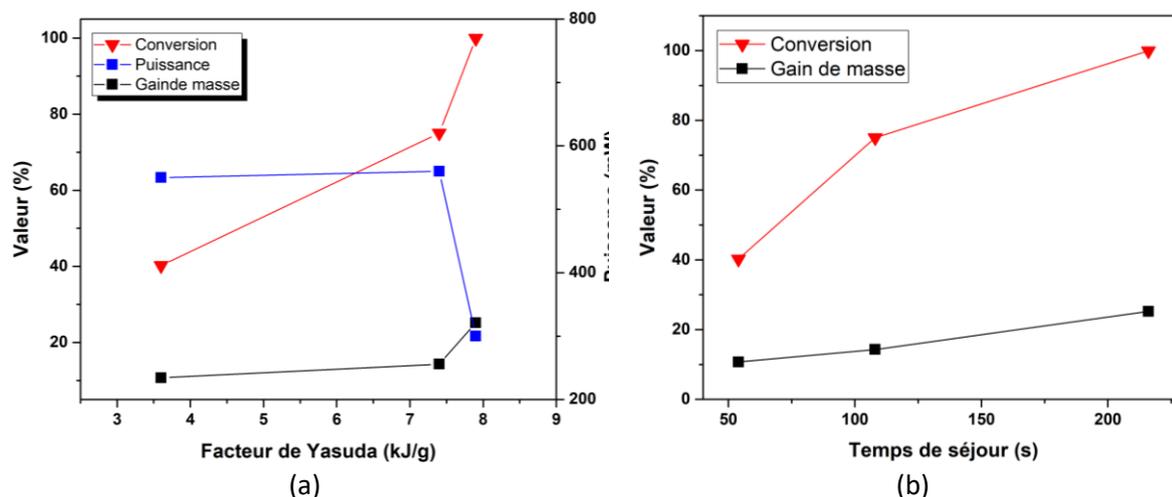


Figure 5-14 - (a) Evolution avec le facteur  $Y$  de la conversion, du gain de masse et de la puissance. (b) Evolution de la conversion et du gain de masse avec le temps de séjour.

D'ailleurs, si l'on observe l'évolution de ces deux indicateurs avec le temps de séjour (Figure 5-14-b), on retrouve l'allure classique des courbes d'évolution de la conversion, qui traduit une diminution progressive de la vitesse de la consommation en réactif avec l'augmentation du temps de séjour.

Ainsi, le facteur  $Y$  ne semble plus permettre, dans le cas présent, de représenter correctement les effets combinés de la puissance et du temps de séjour. On pourrait notamment suggérer que la tension affecte ici la réactivité via le champ  $\vec{E}$  aux bornes du gaz.

L'évolution des rendements avec  $Y$  vient soutenir cette hypothèse.

En effet, pour les deux points de puissance  $W \approx 550$  mW (Figure 5-15), réalisés avec une tension de 17,5 kV, le rendement en decyloxirane est d'environ 5 %. Pour le point expérimental de tension 15 kV et de puissance 300 mW, ce rendement en époxyde est inférieur à 1 %, malgré un temps de séjour plus élevé. Or, nous prouverons en 5.3.3.2 que les époxydes sont peu réactifs sous plasma  $O_2$ , et donc que l'absence d'époxyde pour le point (15 kV, 216 s) ne résulte pas de la consommation de ce produit, mais bien de sa non-synthèse.

Dans le même temps, on constate une hausse brusque du rendement d'acide undécanoïque et d'oligomère entre les deux points aux valeurs de  $Y$  très proches (7,5 et 8 kJ/g) correspondant respectivement aux points (17,5 kV, 108 s) et (15 kV, 216 s). De telles variations entre des points expérimentaux théoriquement quasi-similaires sont anormales, et tendent à prouver qu' $Y$  n'est plus ici pertinent pour décrire la réactivité.

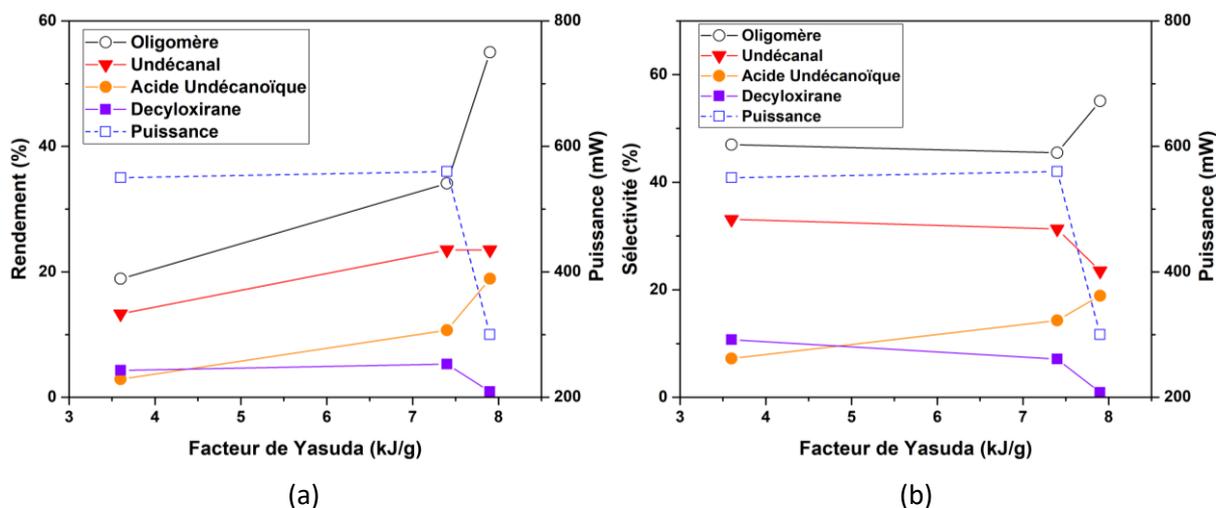


Figure 5-15 – Evolution avec le facteur Y : (a) Des rendements en produits majoritaires et de la puissance. (b) Des sélectivités en produits majoritaires et de la puissance.

Enfin, si l'on observe l'évolution des sélectivités avec Y, on constate que celle de l'acide undécanoïque augmente avec Y et  $t$ , ce qui suggère que ce produit est synthétisé à partir de surréaction d'un autre produit (l'aldéhyde). Pour l'époxyde et l'oligomère, une variation brutale de la valeur de sélectivité, correspondant à la transition entre les points de puissances différentes, semblent corrélées à ce phénomène.

Il est évidemment impossible, à partir de ces seuls trois points, de formellement conclure à la variation de la réactivité par la puissance/tension et donc à l'impossibilité d'utiliser Y pour décrire correctement l'évolution du milieu réactionnel. Des expériences complémentaires seront nécessaires pour confirmer cette première intuition ici observée.

Par précaution, nous avons décidé pour les expériences suivantes de toujours fixer la tension à 15 kV et de faire uniquement varier les temps de séjour, donc l'impact sur la puissance a empiriquement pu être caractérisé comme faible voir absent.

En nous interrogeant sur les mécanismes responsables de la synthèse des différents produits présentés ici, nous tenterons de déterminer comment un champ  $\vec{E}$  plus ou moins intense pourrait faire varier la nature des réactions chimiques en présence.

### 5.2.1.3.2. Explications théoriques et propositions de mécanismes

En présence de plasma, dans le cas du dodécène, l'état initial des phases schématisé en Figure 5-8 évolue théoriquement comme présenté en Figure 5-16.

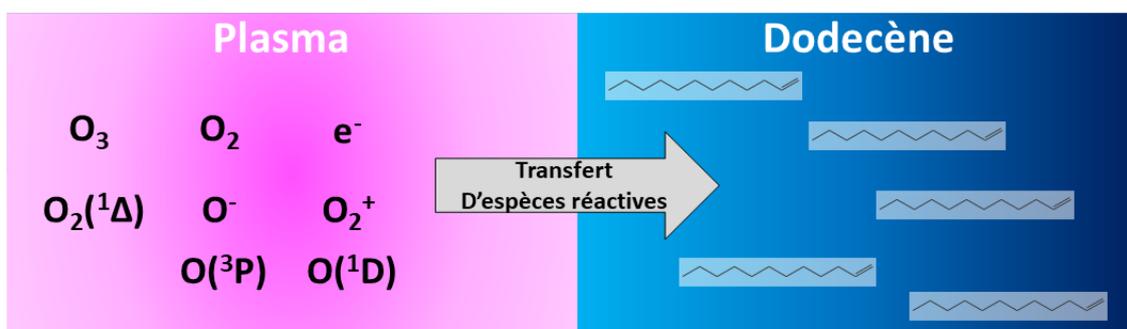


Figure 5-16 - Représentation schématique de la répartition initiale des espèces dans le microréacteur pour l'écoulement  $O_2$ -Dodécène.

Comme exposé précédemment, l'aldéhyde N-1 et l'oligomère sont produits majoritairement par réaction du plasma  $O_2$  avec le dodécène, tandis que l'acide est lui synthétisé par oxydation de l'aldéhyde au fur et à mesure de la réaction.

L'oligomère peut être initié par l'intégralité des mécanismes producteurs de radicaux  $HO^\bullet$ ,  $ROO^\bullet$ ,  $RO^\bullet$ ,  $R^\bullet$ , etc. L'évolution des chaînes radicalaires se fait ensuite selon les différents processus radicalaires précédemment décrits au chapitre 4.

La synthèse de l'aldéhyde provient vraisemblablement de la réaction de l'alcène avec  $O_3$ , puis de la réaction de l'intermédiaire de Criegee avec  $O_3$ . On peut aussi proposer l'action des dioxygènes singulets, qui peut être un processus partenaire des processus précédents. La réaction de l'intermédiaire de Criegee avec l'aldéhyde N-1 peut également permettre la synthèse du molozonide correspondant, puis de l'acide carboxylique et de l'aldéhyde N-1.

L'acide carboxylique possède ainsi une première source possible. L'oxydation de l'aldéhyde N-1 par  $O_3$  ou  $H_2O_2$  est également fortement probable.

On peut noter l'absence de peracide dans les produits. Une trace de l'activité de ces produits pourrait être présente à travers la faible quantité d'hexanal produite, obtenue par leur dégradation.

On pourrait également penser que l'époxyde pourrait être une trace de l'action des peracides via réaction de Prilezhev. Cependant, cette réaction ne pourrait pas expliquer la décroissance du rendement d'époxyde avec Y : avec l'augmentation du temps de séjour, la quantité produite d'époxyde devrait augmenter. L'évolution du rendement de l'oxirane avec la tension U pourrait ainsi plutôt suggérer une corrélation entre l'énergie électronique et la possibilité d'obtenir ou non l'oxirane. On pourrait alors affirmer que l'augmentation de U permet d'obtenir des concentrations plus élevées de  $O(^1D)$ , ce qui favoriserait l'obtention d'époxyde à 17,5 kV.

L'époxyde serait donc principalement issu de la réactivité de l'oxygène atomique singulet  $O(^1D)$ . Il n'est cependant pas totalement possible d'exclure la voie de synthèse de l'époxyde via  $H_2O_2$  sans donnée cinétique et simulation.

Ainsi, on peut déjà proposer, à l'aide de ces trois expériences et de la littérature, des suggestions de mécanismes pour expliquer la réactivité ici constatée entre plasma  $O_2$  et dodécène.

#### 5.2.1.4. Comparaison des réactivités hexène-dodécène

Hexène et dodécène proposent donc, sous plasma  $O_2$ , des réactivités différentes. Le Tableau 55 souligne ces divergences par la comparaison du point expérimental à 15 kV, 1 kHz, 3  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 40 °C et  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$  (seul le débit gazeux diverge pour obtenir l'écoulement « idéal » présenté au chapitre 3, avec  $Q_{g,\text{hex}} = 0,5 \mu\text{L}/\text{min}$  et  $Q_{g,\text{dode}} = 2 \mu\text{L}/\text{min}$ ).

Listons ces différences. La première se trouve dans la répartition des sélectivités entre produits de fonctionnalisation, pertes de masse et oligomérisation pour les deux molécules. Pour l'hexène, l'oligomérisation et la perte de matière par stripping dominant, tandis que pour le dodécène, on observe un gain de masse important (jusqu'à +25 %) et des sélectivités quasi-égales entre oligomère et produits d'oxydations.

Par ailleurs, ces deux molécules présentent des produits de fonctionnalisation de nature identiques (*ex.* : époxyde) et différentes (*ex.* : Acide carboxylique présent avec le dodécène et absent pour l'hexène). Pour ces différents produits, les sélectivités sont également très variables pour ces deux molécules (Tableau 56).

Tableau 55 - Comparaison de la conversion, de la perte de masse et des sélectivités en oligomère et en produits fonctionnalisés entre hexène et dodécène.

Molécule	Puissance (mW)	Conversion (%)	Perte de masse (%)	Sélectivité Oligomère (%)	Sélectivité produits fonctionnalisés (%)
Hexène	600	84,3	31,4	59	3,8
Dodécène	300	99,9	-25,2	55	44,9

Tableau 56 - Sélectivités des différentes espèces oxydées.

Molécule	Sélectivités (%)				
	Aldehyde N	Cetone N	Acide Carboxylique N-1	Epoxyde	Acide Carboxylique N-1
Hexène	0,9 Hexanal	0,5 2-Hexanone	0 Acide Pentanoïque	2,4 Époxyhexane	0 Acide Pentanoïque
Dodécène	0,6 Dodécanal	0 2-Dodecanone	18,9 Acide Undécanoïque	0,9 Decyloxirane	18,9 Acide Undécanoïque

Nos réflexions précédentes en 5.2.1.2.2 et 5.2.1.3.2 permettent de comprendre les origines de ces différences, à savoir la volatilité relative des molécules, et la composition du plasma.

En effet, la répartition des espèces en phase gaz et liquide (Figure 5-13 et Figure 5-16) est très différente pour les deux molécules. De par sa forte volatilité à 40 °C, l'hexène sera abondamment présent en phase gaz, tandis que le dodécène, très peu volatil, pourra être considéré comme purement liquide.

De cette différence va découler l'intégralité des différences observées en réactivité.

Premièrement pour les pertes de masse. Pour l'hexène, la perte de matière par stripping est extrêmement importante, ce qui s'explique par des phénomènes de fragmentation prédominants. Le dodécène, confiné et protégé des électrons en phase liquide, ne va pouvoir réagir qu'avec les espèces actives d'un plasma de dioxygène pur, et ne sera pas fragmenté. Le stripping est faible, car peu d'espèce volatiles sont générées. La seule perte de masse peut être approximée à celle d'un carbone par émission de formaldéhyde lors de la scission de l'alcène. Une perte qui sera compensée par le greffage d'un ou deux atomes d'oxygène, et donc non ressentie dans les calculs de perte de masse.

La volatilité justifie également de l'altération de la nature chimique et/ou des sélectivités en produits obtenus.

Pour l'hexène, les produits d'oxydation obtenus le sont ainsi principalement par voie radicalaire : réaction de  $R^{\bullet}$  avec  $O_2$ , puis réactions de  $ROO^{\bullet}$  pour obtenir alcool ou aldéhyde plus ou moins fragmentés. Seule la réactivité de l'oxygène atomique, radicalaire, semble pouvoir s'exprimer avec la production d'époxyde ou d'hexanone. Cette réactivité de l'oxygène atomique peut s'expliquer par la forte réactivité de  $O(^3P)$  et  $O(^1D)$ , présents en phase gaz et qui ont ici l'opportunité de réagir directement avec l'alcène plutôt qu'avec  $O_2$ .

L'absence de la génération de fragments  $R^{\bullet}$ , dans le cas du dodécène, permet de laisser s'exprimer la réactivité des espèces actives moins réactives que les radicaux, comme l'ozone, ou l'oxygène singulet...

Ainsi, on constate ici la capacité du réacteur Biflow de fonctionner sous deux modes différents. Avec des molécules peu volatiles, la fonctionnalisation est possible. Avec des molécules volatiles, les processus de dégradation par fragmentation seront probablement inévitables, ce qui peut s'avérer utile pour des processus de dépollution d'effluent, par exemple.

L'oligomérisation semble cependant être inévitable quel que soit l'alcène et sa volatilité.

### 5.2.2. Influence de l'irradiation UV sur l'oxydation du dodécène

Le montage exposé en section 5.1.7.1.2 est utilisé ici pour déterminer si la présence d'irradiation UV peut impacter ou non la réactivité dans le Biflow, notamment en participant à la photolyse de l'ozone.

Cinq expériences ont été réalisées, avec les paramètres suivants fixés :  $Q_l = 3 \mu\text{L}/\text{min}$  ;  $Q_g = 2 \text{ mL}/\text{min}$  ;  $U = 15 \text{ kV}$  ;  $f = 1 \text{ kHz}$  ; signal sinusoïdal ;  $T = 40^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ .

Ces cinq expériences se distinguent par la puissance surfacique imposée au microréacteur (Tableau 57), avec des valeurs comprises entre 0 et 50 % de la valeur de puissance maximale (4,5 W/cm<sup>2</sup>). L'échauffement conséquent constaté pour des rayonnements UV dépassant 1,8 W/cm<sup>2</sup>, soit 40 % de la puissance UV maximale, n'a pas permis d'explorer des valeurs d'irradiation plus élevée (voir Figure 5-17). Un système de refroidissement plus performant serait nécessaire.

Tableau 57 - Valeurs de puissance surfacique d'irradiation UV des points expérimentaux

Pourcentage de puissance UV (%)	0	5	20	40	50
Valeur de Puissance surfacique (W/cm <sup>2</sup> )	0	0,225	0,9	1,8	2,25

#### 5.2.2.1.1. Résultats expérimentaux

Outre l'évolution de la température moyenne du réacteur, une évolution notable de la puissance plasma avec la puissance UV est à souligner (Figure 5-17). Si la possibilité d'une altération de la puissance plasma par l'irradiation est possible, celle-ci est cependant très peu marquée.

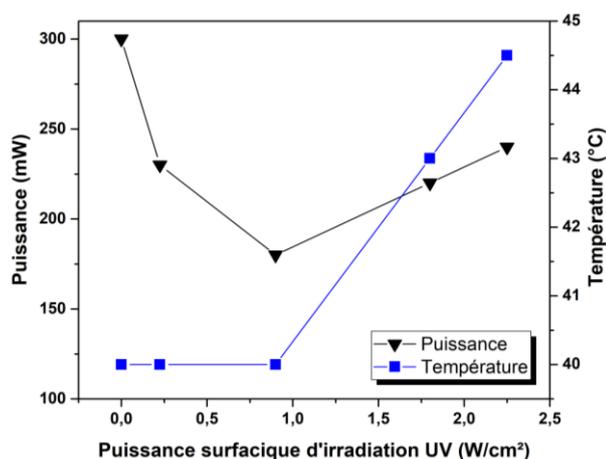


Figure 5-17 - Evolution de la température du réacteur et de la puissance du plasma avec le pourcentage de puissance d'irradiation UV.

La conversion est également impactée par la puissance d'irradiation : stable entre 0 et 0,9 W/cm<sup>2</sup> ( $\chi > 99\%$ ), elle chute de plus de 10 % et semble être décroissante au-delà de 1,8 W/cm<sup>2</sup> (Figure 5-18-a). Il est donc possible que l'UV dégrade, comme prévu, l'un des réactifs qui réagit initialement, en l'absence d'irradiation, pour consommer totalement le dodécène.

Par ailleurs, le gain de masse constatée précédemment est ici aussi vérifié (Figure 5-18-b). Sa valeur oscille entre 15 et 30 %, et son évolution semble complexe à interpréter avec les données présentes. On peut cependant noter que l'augmentation de la puissance UV pourrait diminuer légèrement la quantité d'oxygène greffé sur le dodécène.

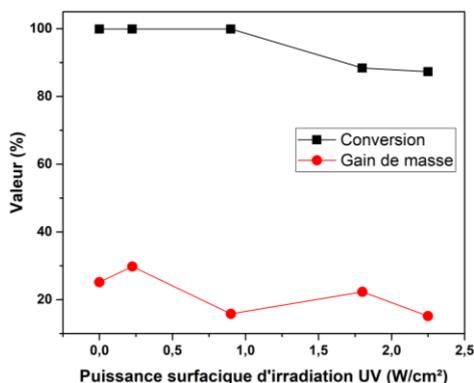


Figure 5-18 – Evolution, avec le pourcentage de puissance UV surfacique : (a) De la conversion en dodécène. (b) Du gain de masse.

Rendements et sélectivités ont des évolutions extrêmement similaires, du fait de la valeur de conversion très élevée atteinte pour chacun des points expérimentaux (Figure 5-19). On constate que ceux-ci sont relativement stables pour l'undécanal et l'oligomère, une légère chute du rendement en oligomère étant potentiellement constatée avec l'augmentation de l'irradiation, associée à une légère hausse de la quantité d'undécanal.

L'évolution la plus notable apparaît pour le rendement en acide undécanoïque. Sa valeur chute continuellement avec l'augmentation de puissance UV, jusqu'à avoisiner 0 % à 2,25 W/cm². Cette chute peut être attribuée, naturellement, soit à l'inhibition du processus responsable de la synthèse de l'acide carboxylique, soit à la consommation de celui-ci par de nouvelles espèces actives ou par photolyse (voir section 5.1.7.1.1).

Par ailleurs, cette disparition est associée à la synthèse d'une quantité non négligeable de decyloxirane et de decanal, pour des irradiations supérieures à 1,8 W/cm². Leurs rendements, de l'ordre de 1 % pour des valeurs d'irradiation inférieures ou égales à 0,9 W/cm², grimpe respectivement à environ 8 % et 5 % pour l'époxyde et le decanal. Le decyloxirane, composé de 12 carbones, est très probablement directement produit directement à partir du dodécène.

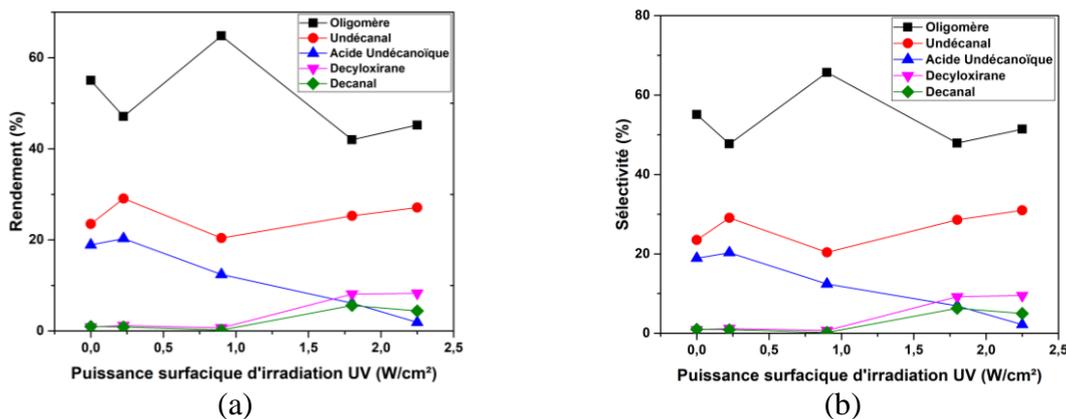


Figure 5-19 – Evolution, avec la puissance surfacique d’irradiation UV : (a) Des rendements (b) Des sélectivités.

#### 5.2.2.1.2. Justifications mécanistiques

Comme exposé en 5.1.7.1.1, l’irradiation UV peut avoir de nombreuses conséquences sur la réactivité et les espèces en présence. En l’occurrence, l’irradiation UV, à haute puissance surfacique, entraîne ici :

- La disparition de l’acide carboxylique
- L’apparition de l’époxyde
- L’apparition du décanal

Un premier scénario peut être envisagé pour expliquer ces trois phénomènes.

La disparition de l’acide carboxylique pourrait s’expliquer sa dégradation vers l’hexanal, sous l’influence des U.V., couplée à l’inhibition partielle de sa production liée à la chute de la quantité d’O<sub>3</sub> disponible en phase liquide car photolysé en O<sub>2</sub> + O(<sup>1</sup>D)<sup>176</sup>. La dégradation d’acide carboxylique sous l’effet d’irradiation U.V. pour donner l’aldéhyde N-1 (donc N-2 dans notre cas) et du CO<sub>2</sub> a été précédemment observée dans la littérature.<sup>181</sup> O(<sup>1</sup>D) serait alors responsable de la synthèse des époxydes.

Conséquence de la concentration plus faible en O<sub>3</sub>, la sélectivité en aldéhyde augmenterait ainsi légèrement, conséquence d’une plus faible consommation par réaction aldéhyde + O<sub>3</sub> → acide, et la conversion globale en dodécène se trouve légèrement réduite.

D’autres expériences seraient nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

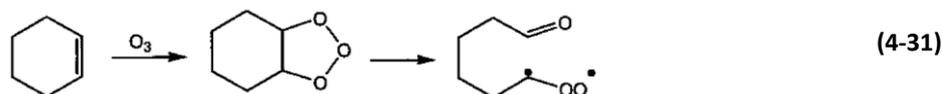
### 5.2.3. Cas du cyclohexène

Le cyclohexène a fait l'objet de plusieurs études d'influence d'autres paramètres du procédé : ratio de débit  $Q_l/Q_g$ , température. En nous appuyant sur les conclusions partielles de chacune de ces études, sur les observations de la littérature et sur une réaction de plasma soufflé, nous tenterons de déterminer quelques pistes mécanistiques pour décrire son interaction avec le plasma de dioxygène.

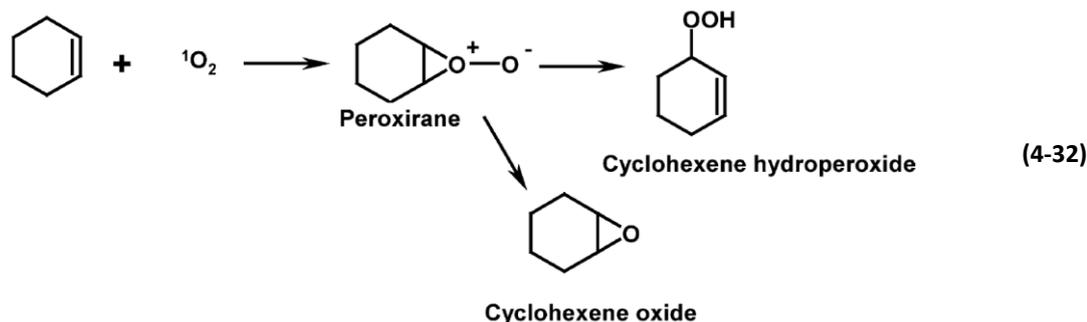
#### 5.2.3.1. Réactivités des agents oxydants avec le cyclohexène

Dans le cas du cyclohexène, la molécule n'est plus rompue en deux fragments distincts lors de la rupture de la liaison double (par ozonolyse, entre autres), mais est simplement coupée en deux. Des réactions de réarrangement intramoléculaire peuvent donc prendre place, ce qui peut générer des produits variés de ceux observés avec les alcènes linéaires. Afin de prévoir les mécanismes attendus, nous tirons de la littérature quelques exemples de réactions entre le cyclohexène et les réactifs du plasma  $O_2$ .

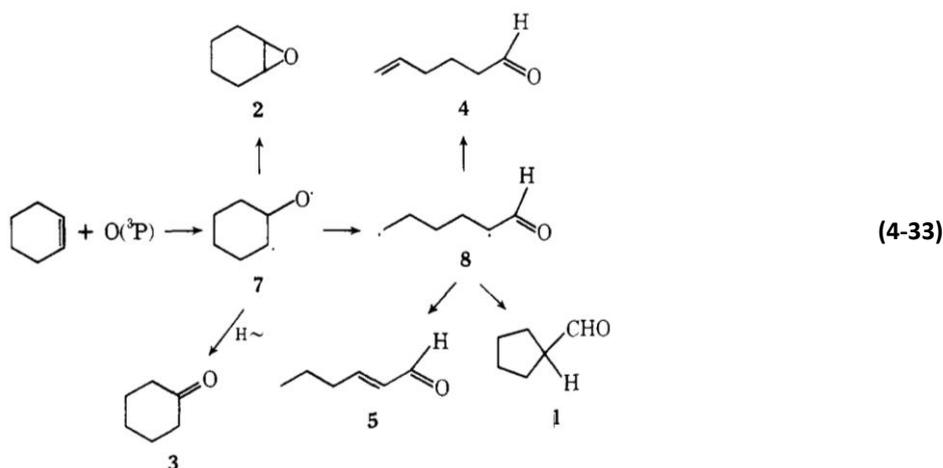
La réaction avec l'ozone a été abondamment décrite dans la littérature. Parfois, elle est suivie de différents work-up réducteurs ou oxydants permettant la synthèse de produits spécifiques.<sup>182</sup> La suroxydation du cyclohexène par le dioxygène, après initiation par l'ozone et après l'ouverture du cycle, a également été décrite.<sup>183,184</sup> De manière simplifiée, il est largement admis que l'ozone rompt la double liaison pour générer un aldéhyde et le zwitterion **(4-31)**, entraînant par la suite des réactions variant en fonction du milieu. De façon générale, le retour au cycle, depuis la forme ouverte, n'est jamais décrite dans les publications.



La réaction avec le dioxygène singulet génère principalement le 2-hydroperoxyl cyclohexène<sup>185,186</sup>, et est parfois décrit comme étant également à l'origine de l'époxycyclohexane.<sup>187</sup>



Enfin, le cyclohexène réagit avec l'oxygène atomique pour donner de multiples produits : époxycyclohexane, cyclohexanone, aldéhyde conjugué ou non, cyclopentanal.<sup>188</sup>



A partir de ces premiers mécanismes et des cinétiques proposées en 5.1.6 nous allons tenter d'interpréter les réactivités observées dans notre réacteur Biflow.

#### 5.2.3.2. Produits obtenus avec les paramètres standards

Le cyclohexène semble, comme les alcènes linéaires, présenter une bonne réactivité avec le plasma  $\text{O}_2$ . Il semble cependant sensible aux pertes par stripping/fragmentation.

En effet, si l'on prend l'exemple d'une première réaction avec (4-34), on constate que la moitié du réactif est convertie, pour 1/4 de masse de réactif perdue par stripping (soit 50% de la masse convertie). La sélectivité est d'1/3 – 2/3 entre produits d'oxydation du cyclohexène (alcool, cétones et époxyde) et une quantité imparfaitement identifiée, notée Q.C.N.I. (quantité convertie non-identifiée).

Cette Q.C.N.I. pourrait être constituée d'un oligomère. En effet, il a pu être vérifié en GPC que le produit final présentait un oligomère court, de  $M_n \approx 400$  g/mol et de  $M_w \approx 570$  g/mol. Cet oligomère très court (3 à 4 unités monomères en moyenne), pourrait être issu de l'époxycyclohexane (cf. oligomérisation de Wu<sup>119</sup>).

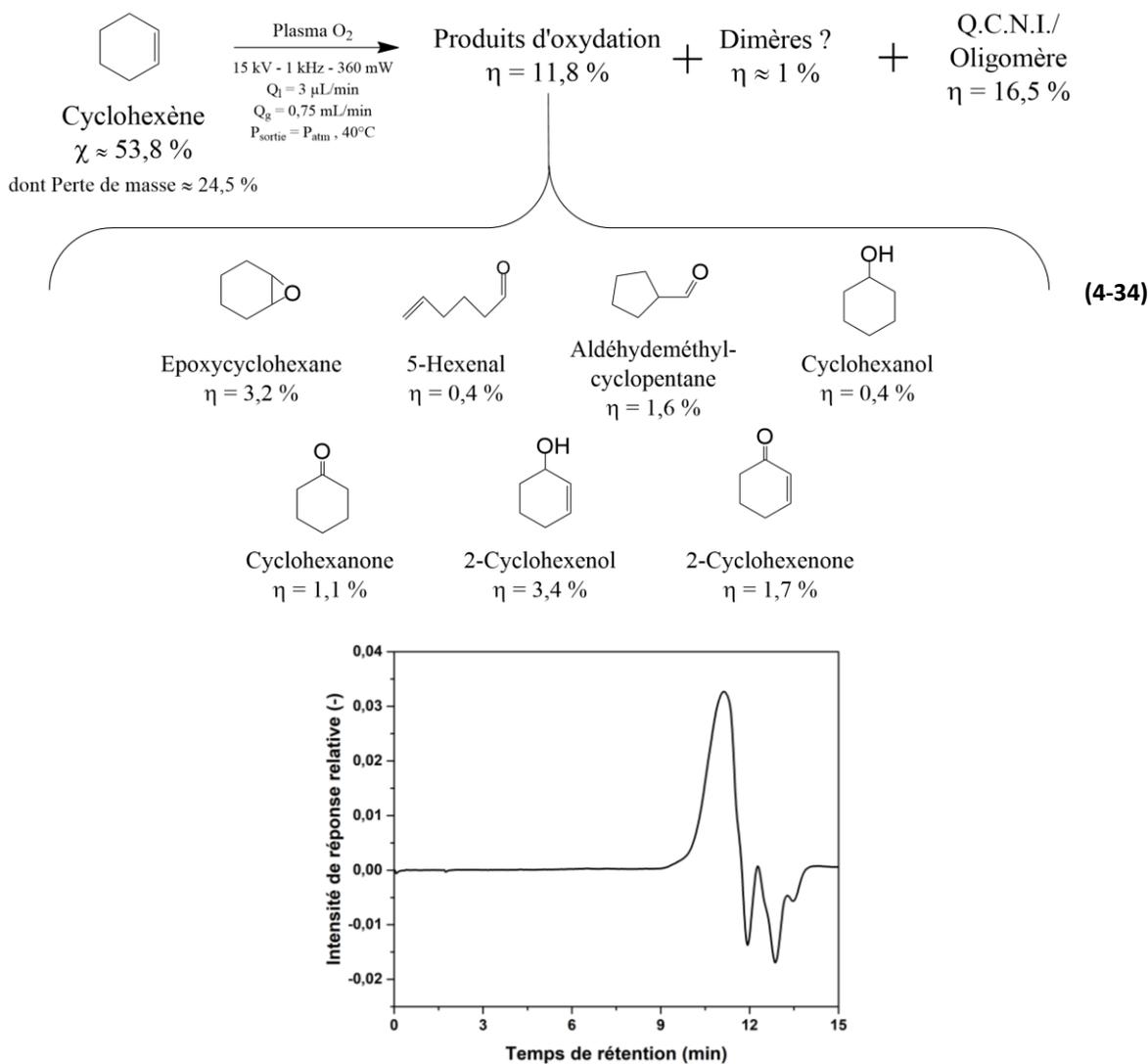


Figure 5-20 - Chromatogramme GPC de l'oligomère de cyclohexène.

On peut également noter que de très nombreux produits très minoritaires ont pu être identifiés en GC-MS, sans pouvoir être quantifiés en GC-FID car sous le seuil de détection de l'appareil. Ceux-ci semblent notamment être des molécules linéaires, potentiellement liés à la rupture du cycle par l'ozone ou l'oxygène atomique.

Plusieurs conclusions sur la réactivité peuvent être tirées à partir de ces premières informations.

Premièrement, la fonctionnalisation n'est pas la réactivité majoritaire, étant largement devancée par les pertes de masses et par la synthèse d'autres produits, dont très probablement des oligomères.

Comme dans le cas de l'hexène, la grande volatilité du cyclohexène peut-être ici mise en cause pour expliquer à la fois les pertes de masses, mais également la nature des produits obtenus. Les processus de fragmentation sont en effet le résultat des collisions électroniques, et on pourrait suggérer que l'abstraction de l'hydrogène allylique est à l'origine, par réaction avec O<sub>2</sub>, du 2-cyclohexenol et de la 2-cyclohexenone.

L'action de l'ozone ne peut être confirmée formellement que par la présence du 5-hexenal, trace potentielle de la rupture de la double liaison par ozonolyse. L'époxyhexane, le cyclohexanol ou la cyclohexanone sont eux plus probablement issus de la réactivité de l'oxygène atomique.

Forts de ces diverses observations, nous tâcherons dans les sections suivantes de déterminer le potentiel impact des ratios de débits et de la température sur cette réactivité.

#### 5.2.3.3. *Influence du ratio de débit*

Théoriquement, l'augmentation ou la diminution du débit de gaz, à débit de liquide fixé, peut avoir de multiples effets. En effet, sa valeur a une influence directe sur :

- La pression interne du réacteur, et donc la nature physique (quantité de collisions, température et densité électronique) du plasma
- Le temps de séjour des espèces réactives ayant été formée en phase gaz
- Le profil d'écoulement dans la phase liquide, ce dernier paramètre ayant un impact inconnu

Afin de déterminer l'impact potentiel de ce paramètre sur les sélectivités en produits oxydés, nous proposons trois expériences, avec un débit liquide fixé  $Q_l = 3 \mu\text{L}/\text{min}$  et un débit de gaz variable  $Q_g$  prenant les valeurs 0,375/0,75/2 mL/min, le débit d'écoulement standard étant pour l'hexène,  $Q_g = 0,75 \text{ mL}/\text{min}$ . On fixe par ailleurs les autres paramètres :  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ ,  $f = 1\text{kHz}$ ,  $U = 15 \text{ kV}$ , signal sinusoïdal.

Conversion et masse perdue évoluent, de façon assez convenue avec le débit de dioxygène : la conversion diminue légèrement et la masse strippée augmente quand  $Q_g$  augmente (Figure 5-21). La puissance, elle, reste stable à environ 340-350 mW.

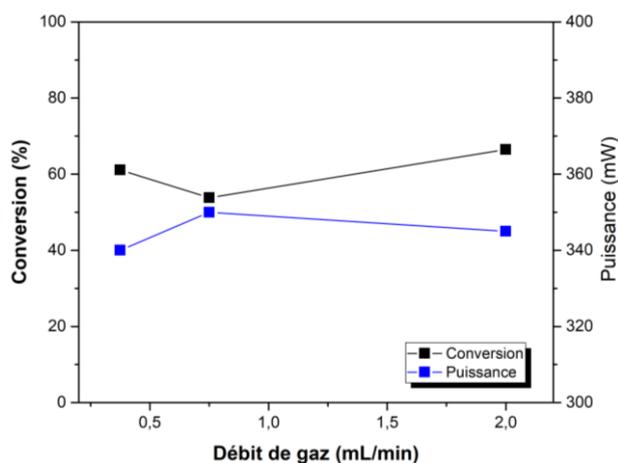


Figure 5-21 - Evolution de la conversion, de la puissance et de la masse perdue avec le débit de gaz.

Pour presque tous les produits oxygénés, la sélectivité augmente avec l'augmentation de  $Q_g$ . Seule la 2-cyclohex-1-one a une sélectivité constante avec le gaz. Cette augmentation de la sélectivité en produits oxygénés avec  $Q_g$  s'accompagne d'une chute importante de la sélectivité en oligomère, qui devient inférieure à 5% à 2 mL/min.

L'accroissement de la pression, et l'augmentation de la fréquence des phénomènes de collisions pourraient expliquer ces résultats. En effet, ces deux phénomènes vont favoriser la recombinaison radicalaire en phase gaz, au détriment du transfert de radicaux en phase liquide, comme nous avons pu le constater avec l'étude de pression au chapitre 4.

L'augmentation des débits gazeux aurait ainsi principalement un effet assimilable à une augmentation de pression. Jouer sur la pression pourrait donc s'avérer un bon moyen de favoriser la fonctionnalisation en phase gaz dans le Biflow.

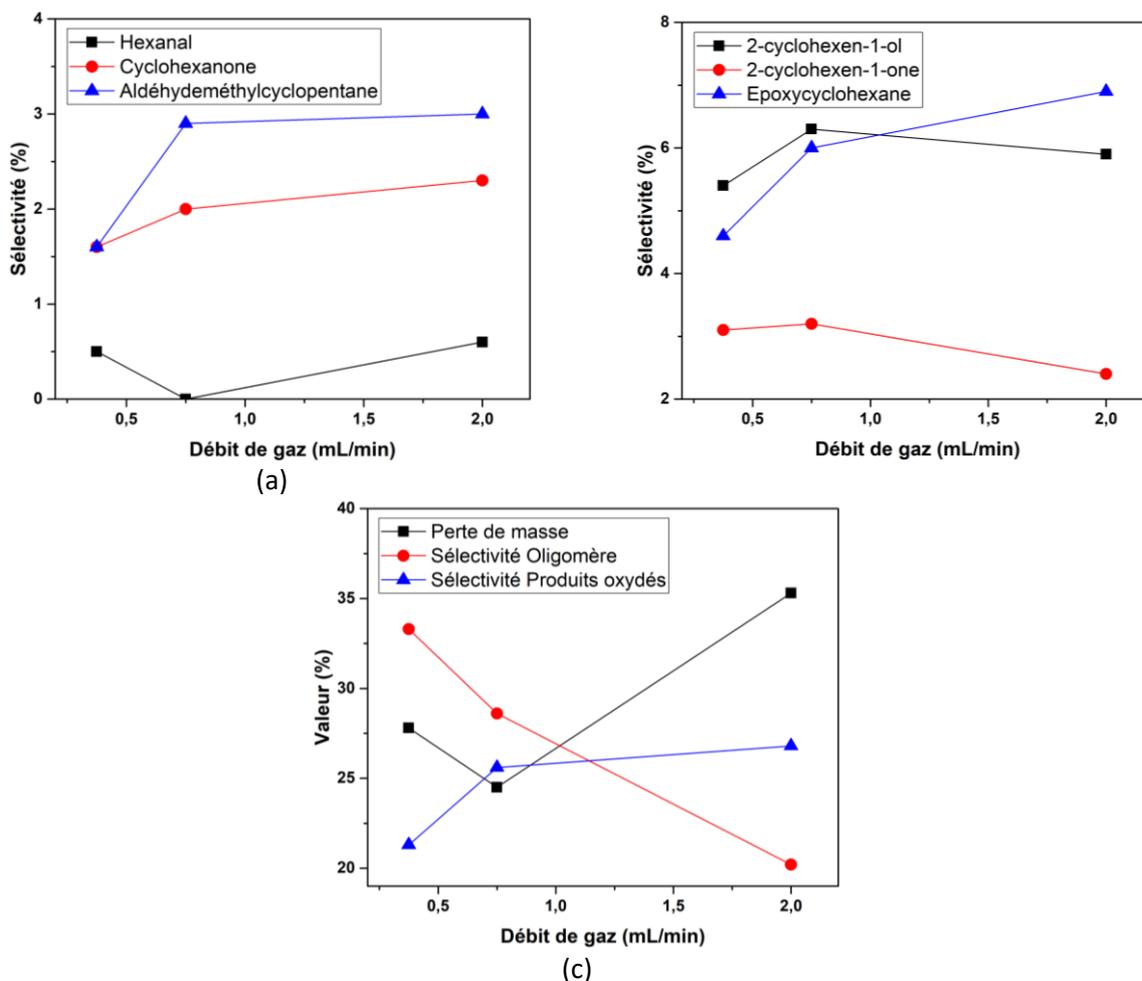


Figure 5-22 - Evolution, avec le débit de gaz, des sélectivités en : (a) produits issus de la réaction avec O et O<sub>3</sub>. (b) de l'époxyde et des produits issus de la réaction avec <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. (c) de l'oligomère et des produits oxygénés.

#### 5.2.3.4. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée avec le cyclohexène dans la gamme de températures accessibles avec le système actuel (voir chapitre 3). Seules trois valeurs de températures ont été retenues : 27, 40 et 52 °C (+/- 1 °C). Les autres paramètres sont fixes : signal sinusoïdal de tension 15 kV, f = 1 kHz, P<sub>sortie</sub>=P<sub>atm.</sub>, Q<sub>l</sub> = 3 μL/min et Q<sub>g</sub> = 0,75 mL/min.

Ces variations de températures ont un double impact sur la réactivité : sur la température des neutres constituant le plasma et sur la composition de la phase gaz (variations de P<sub>vap</sub>(T)). L'impact sur les cinétiques réactionnelles, dans le réacteur de réaction radicalaire et plasma, peut être négligé. L'évolution de la pression partielle de cyclohexène en phase gaz peut être décrite en première approximation par le calcul des pressions de vapeurs saturantes avec l'équation d'Antoine.<sup>180</sup>

Tableau 58 - Evolution de la pression de vapeur saturante du cyclohexène avec les températures d'étude.

Température (°C)	27	40	52
Pvap (Pa)	930	1674	2737

La Figure 5-23 présente l'évolution de la conversion, de la masse perdue et de la puissance. Si la conversion oscille entre 50 et 70 % entre les trois valeurs de T, la puissance augmente elle quasi-linéairement avec T. L'augmentation de la pression partielle du cyclohexane génère donc une hausse de l'énergie électrique dissipée par le plasma, un phénomène déjà observé avec l'hexène et d'autres molécules organiques volatiles, qui pourrait résulter d'un plus grand nombre de collisions et d'une facilité accrue à ioniser les hydrocarbures par rapport au gaz plasmagène. La perte de masse croît également : le stripping et plus probablement la fragmentation augmentent avec T.

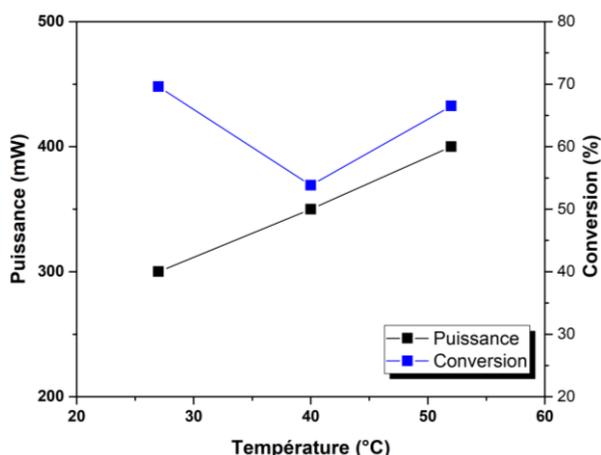


Figure 5-23 - Evolution de la puissance, de la conversion avec la température.

Avec l'augmentation de température, c'est la sélectivité de tous les composés qui décroît, oligomère comme produits oxydés, certains n'étant même plus synthétisés à 52°C (Figure 5-24 -a, b). Les processus de fragmentation/stripping prennent largement le pas sur l'oligomérisation et la fonctionnalisation à haute température (Figure 5-24 - c), ce qui peut s'expliquer à nouveau par des collisions plus nombreuses, et des températures de neutres plus élevées qui rendent peut-être plus complexe la stabilisation des états excités par collision.

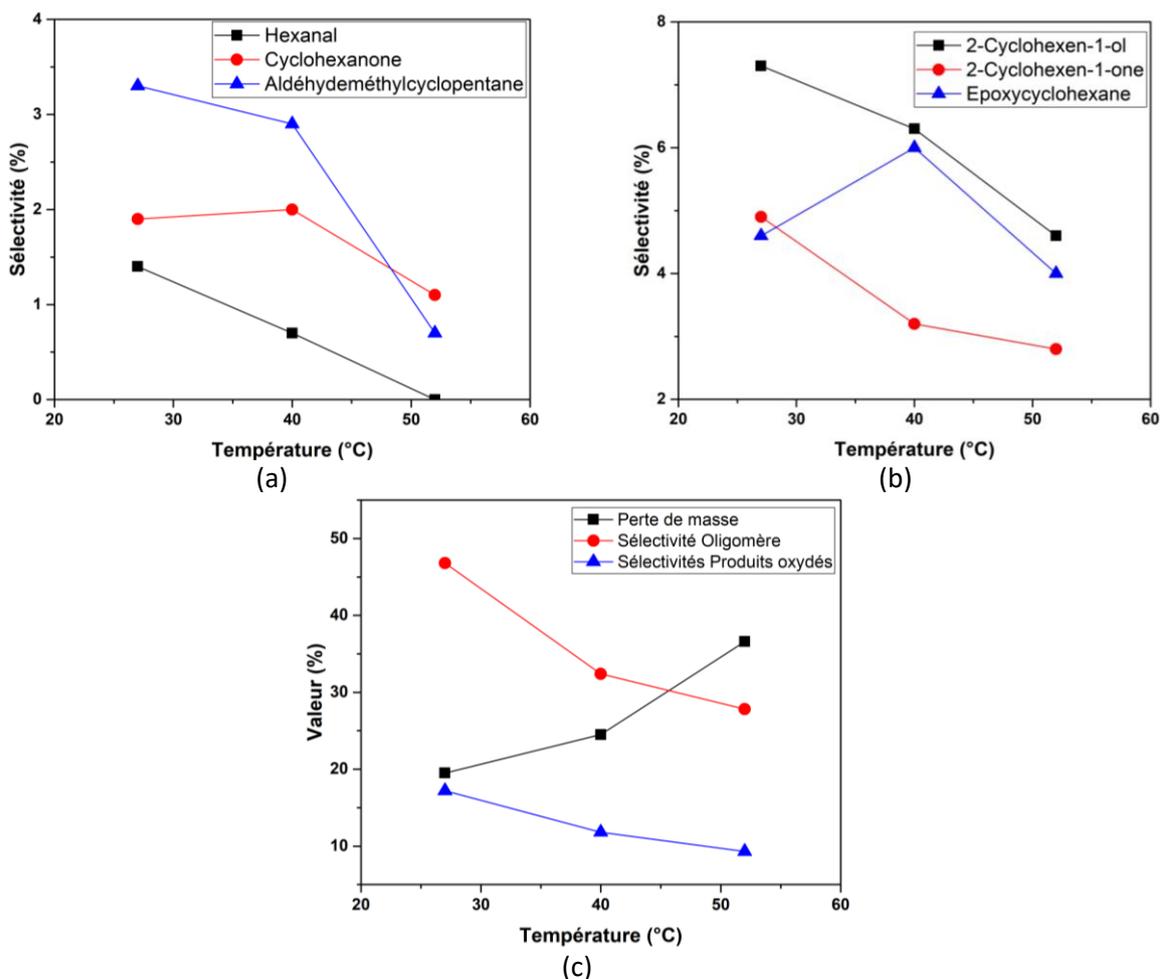


Figure 5-24 – Evolution, avec la température, des sélectivités en : (a) produits issus de la réaction avec O et O<sub>3</sub>. (b) de l'époxyde et des produits issus de la réaction avec <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. (c) de l'oligomère et des produits oxygénés.

La température peut donc être un levier permettant de limiter l'impact des phénomènes de stripping/fragmentation ou de les renforcer, ce qui peut par exemple être intéressant dans des problématiques de dépollution.

Pour favoriser la fonctionnalisation et l'oligomérisation, il semble donc préférable de travailler à basse température, en privilégiant donc une pression partielle de gaz moindre. On peut cependant remarquer que la baisse des températures semble plus profitable aux processus d'oligomérisation qu'aux processus de fonctionnalisation, au regard de l'évolution relative de leur sélectivité.

*L'étude de la réactivité de trois alcènes sous plasma  $O_2$  a permis de mettre en évidence de multiples produits, oligomères ou produits d'oxydation, ainsi que de nombreux leviers de contrôle de la réactivité : irradiation UV, température, tension, ratio de débit  $Q_l/Q_g$ .*

*Contrairement aux conclusions émises au chapitre 3 dans le cadre de l'oligomérisation de l'hexène en présence d'argon, l'étude d'impact du facteur de Yasuda sur la réactivité du dodécène semble indiquer, dans le cas du plasma  $O_2$ , une décorrélation entre impact du temps de séjour et impact de la puissance.*

*La volatilité a ici un rôle crucial sur la nature des produits obtenus. Une grande volatilité, comme dans le cas de l'hexène ou du cyclohexène, se traduit par une propension plus grande à la fragmentation et à la perte de masse par production de petits fragments oxydés. L'oligomérisation est également présente, l'oligomère étant le produit largement majoritaire obtenue au terme de la réaction. Dans ce contexte, le refroidissement du système est apparu comme une solution limitant les processus de fragmentations, au profit de l'oligomérisation, et dans une moindre mesure de la fonctionnalisation simple du substrat.*

*Une volatilité plus basse, dans le cas du dodécène, permet d'observer des processus de fonctionnalisation plus importants. Les principales fonctions obtenues sont des aldéhydes, des acides carboxyliques ou des époxydes. L'oligomérisation reste, cependant, un processus compétitif non négligeable. Des solutions, comme la solvataion de l'alcène, devront être mises en place pour atteindre de meilleures performances.*

*Au-delà d'offrir une meilleure compréhension des mécanismes présents lors de l'oxydation des alcènes par plasma de dioxygène, dans le réacteur Biflow, ces résultats offrent de bonnes perspectives sur les différents outils et paramètres qui peuvent permettre un meilleur contrôle, et donc une meilleure efficacité de nos procédés.*



### 5.3. Exploration de l'interaction du plasma O<sub>2</sub> avec d'autres fonctions chimiques

La réactivité du plasma de dioxygène avec des fonctions chimiques autres que les alcènes a été explorée, à la fois dans un but purement exploratoire, mais aussi pour questionner la potentielle chimiosélectivité des plasmas O<sub>2</sub>. Dans ce but, alcanes linéaires et cycliques, aromatiques dérivés du benzène, molécules oxygénées, amines primaires et dérivés halogénés ont été étudiés. L'impact de la volatilité sur la réactivité de ces fonctions a été sondé via la comparaison systématique de molécules de volatilités très différentes.

Dans quelques expériences, l'impossibilité de boucler le bilan matière a été un problème handicapant. En effet, après quantification de tous les produits analysés en GC-MS/GC-FID, une quantité de réactif convertie mais introuvable est apparue. Cette « *Quantité convertie non identifiée* », que l'on notera Q.C.N.I. dans les équations bilan, peut s'expliquer par :

- Les approximations lors des calculs de rendements des molécules identifiées (voir chapitre 3), qui peuvent sous-estimer ou surestimer les quantités produites en espèces quantifiée.
- De possibles processus d'oligomérisation dont l'existence n'a pas pu être vérifiée ou infirmée. On peut alors attribuer cette quantité à la *synthèse d'un oligomère*.
- La dualité entre perte de masse par fragmentation et gain de masse par greffage d'atomes d'oxygène. On peut alors attribuer cette quantité à la *fragmentation*.

Si nous tenterons d'identifier l'origine de ce terme pour chacune des réactions, il est important de rappeler que ces résultats expérimentaux, qui n'ont pas fait l'objet de répétabilité, sont donc ici uniquement présentés comme des pistes, des ouvertures vers de potentielles réactivités. L'objectif est donc ici de déterminer uniquement quelques tendances pour orienter, éventuellement, les prochains travaux de recherche.

Dans cette section, les paramètres expérimentaux seront généralement les suivants :  $Q_l = 3 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $f = 1 \text{ kHz}$ ,  $U = 15 \text{ kV}$ ,  $P_{\text{sortie}} = P_{\text{atm}}$ . Nous rappelons que, comme expliqué au chapitre 3, les débits de gaz  $Q_g$  ont été eux déterminés pour chaque liquide de façon à obtenir un écoulement liquide confiné dans les canaux latéraux. La valeur de  $Q_g$  variera donc en fonction du liquide employé.

### 5.3.1. Plasma O<sub>2</sub> et hydrocarbures saturés

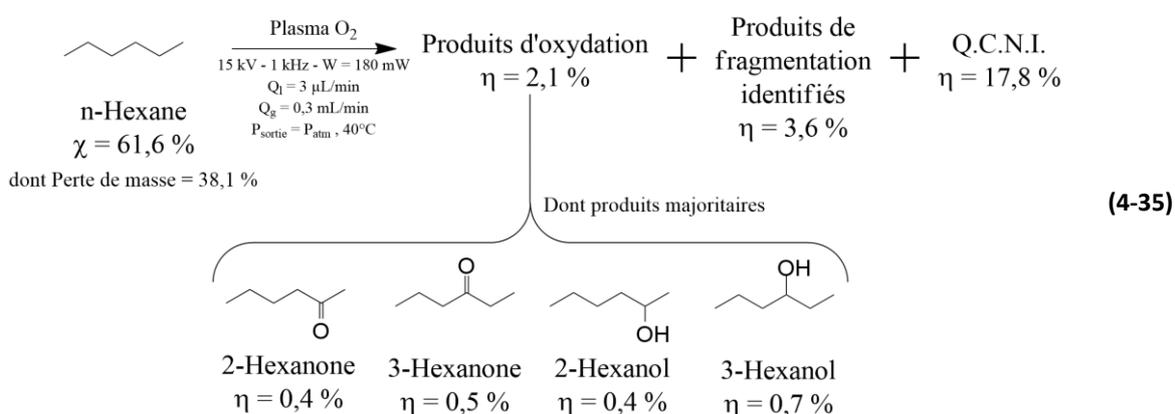
Deux catégories d’alcane ont été étudiés : les alcanes linéaires (hexane et dodécane) et cycliques (cyclohexane, méthylcyclohexane et cyclooctane). Après avoir décrit les produits, conversions et rendements estimés au contact du plasma O<sub>2</sub> pour chacune de ces molécules, nous tenterons de proposer quelques pistes mécanistiques. Celles-ci s’appuieront sur les travaux de Wengler<sup>21</sup> et sur les mécanismes décrits en section 5.1.

#### 5.3.1.1. Alcanes linéaires

Les deux alcanes linéaires étudiés sont le n-hexane et le dodécane. Leur pression de vapeur est respectivement, à 40°C,  $P_{\text{sat,hexane}}(40^\circ\text{C}) = 46135 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{sat,dodécane}}(40^\circ\text{C}) = 53 \text{ Pa}$ .<sup>179</sup>

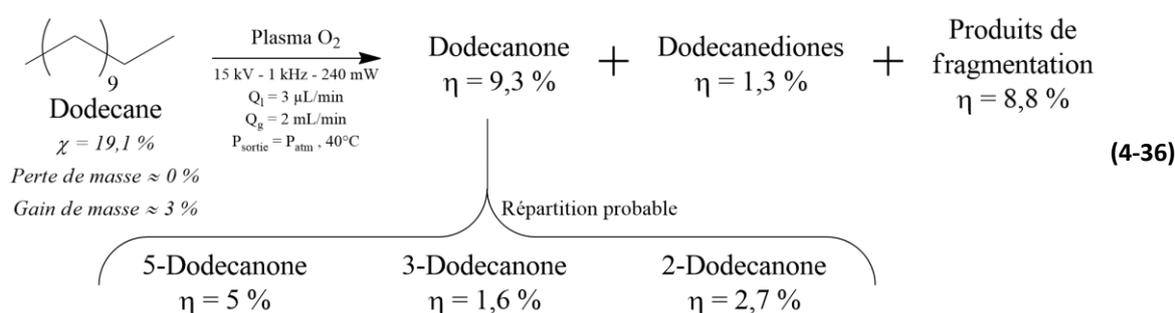
Pour l’hexane, et dans les conditions présentées en (4-35), on constate que le plasma de dioxygène génère beaucoup de perte de matière ( $\approx 40\%$ ) et une conversion importante ( $\approx 20\%$ ) pour très peu de produits fonctionnalisés (cétones, alcools,  $\eta \approx 2\%$ ).

Les processus de fragmentation sont à l’origine des pertes de masses importantes. Par quenching avec O<sub>2</sub> des fragments radicalaires R<sup>\*</sup> issus la fragmentation de l’hexane, des molécules volatiles sont synthétisées. On en retrouve des traces dans le produit final (catégorie « produits de fragmentation identifiés »). La quantité convertie non-identifiée (Q.C.N.I.), extrêmement importante, est difficile à interpréter avec cette seule expérience.



Dans le cas du dodécane, la perte de masse est négligeable, tout comme le gain de masse par greffage d'oxygène. Les dodécanones constituent le seul produit de fonctionnalisation pure avec 9 % de rendement. Les alcools ne sont plus représentés.

La catégorie « produits de fragmentation » est ici composée de fragments, oxydés ou non, de tailles diverses : acides carboxyliques  $C_{11-n}H_{2(11-n)-1}COOH$ , aldéhydes  $C_{11-n}H_{2(11-n)-1}CHO$  et alcanes  $C_{12-n}H_{2(12-n)+2}$ ,  $n$  entier naturel variant de 1 à 10. La perte de masse mesurée est négligeable.

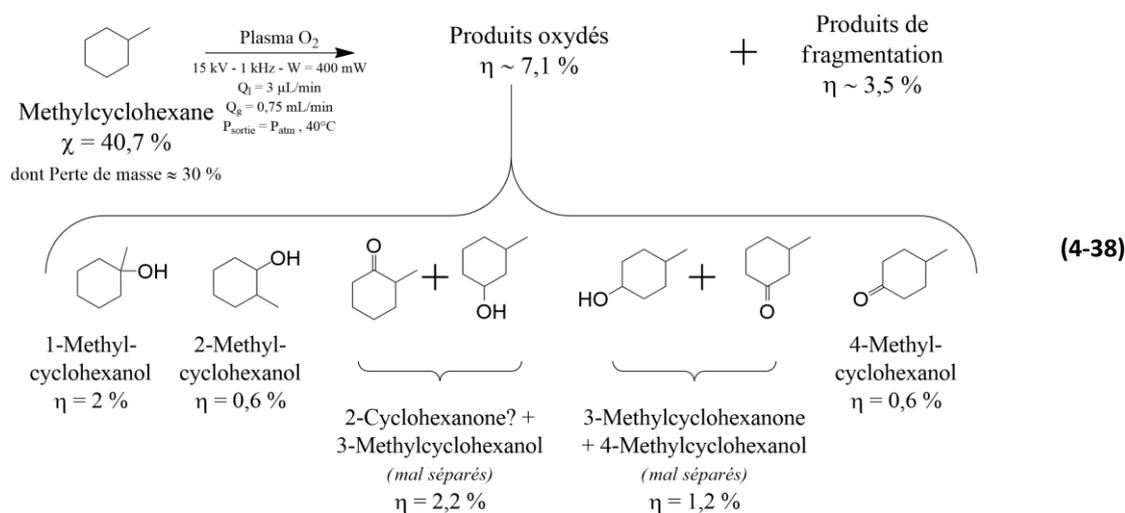
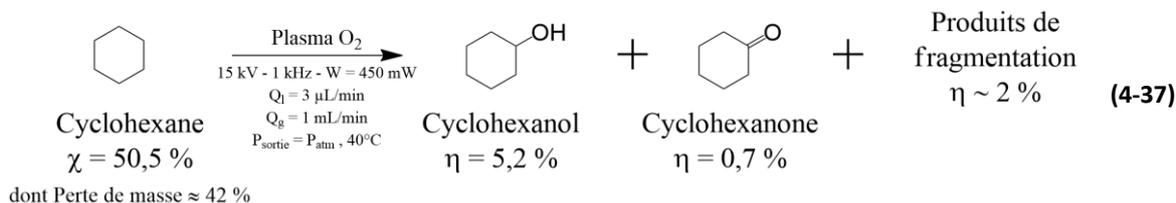


### 5.3.1.2. Alcanes cycliques

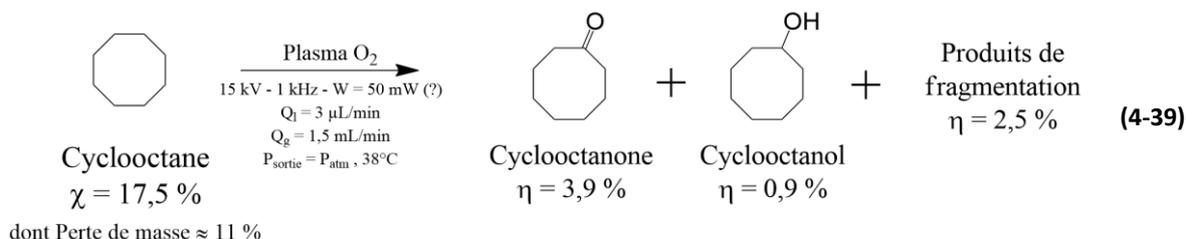
L'étude de la réactivité des alcanes cycliques est marquée, sous plasma  $O_2$ , par une tendance extrêmement forte à la fragmentation en composés volatiles. Cette tendance se traduit par des pertes de masses mesurées extrêmement importantes, au regard des conversions obtenues. Le cyclohexane et le méthylcyclohexane, pour lesquels  $P_{\text{vap,cyclohexane}}(40^\circ\text{C}) = 24588 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{vap,méthylcyclohexane}}(40^\circ\text{C}) = 12177 \text{ Pa}$ <sup>179</sup>, présentent ainsi des pertes de masses représentant respectivement 80% et 75% des molécules converties. Des traces de produits de fragmentation, regroupées dans la catégorie du même nom, ont pu être identifiées et quantifiées dans le produit final, à hauteur de quelques %.

Les principales fonctions obtenues par fonctionnalisation des cycles sont les alcools. Une minorité de cétones sont également obtenues. Cette prédominance des alcools devant la cétone, pour le cyclohexane, est conforme aux tendances décrites par Wengler dans ses précédents travaux au laboratoire. On soulignera cependant l'absence d'hydroperoxyde de cyclohexyl dans nos produits, une espèce pourtant décrite par Wengler.

On notera, finalement, que la présence du groupe méthylé du methylcyclohexane semble avoir un léger effet orienteur, favorisant l'addition d'oxygène sur le carbone méthylé et en alpha de cette fonction. A noter qu'aucun greffage sur le carbone du groupe méthyl n'a été observé.



Dans le cas du cyclooctane, nettement moins volatile, avec  $P_{\text{vap,cyclooctane}}(40^\circ\text{C}) = 1761 \text{ Pa}^{179}$ , la perte de masse est moindre, mais représente tout de même environ 60% de la quantité convertie. A nouveau, les seuls produits d'oxydation obtenus sont alcool et aldéhyde. Cependant, le ratio cétone-alcool est inversé, la production de cétone dominant celle de l'alcool.



### 5.3.1.3. Conclusions globales et interprétations mécanistiques

L'étude de la réactivité du plasma O<sub>2</sub> avec ces différents alcanes a permis de mettre en évidence plusieurs conclusions.

La première est que les alcanes, linéaires comme cycliques, sont globalement peu propices à la fonctionnalisation par le plasma O<sub>2</sub>, étant plus généralement sujet à la fragmentation en phase gaz du fait de valeurs de volatilités élevées. Cette fragmentation a probablement lieu en phase gaz, suite aux collisions électroniques, ce qui se traduit par des pertes de masse plus faibles voir nulles pour les réactifs non volatiles. De la même façon que les fragments R\* de l'hexène, les fragments obtenus en phase plasma peuvent rapidement réagir avec O<sub>2</sub> pour produire des molécules volatiles, stabilisées, qui seront perdues par stripping.

On notera par ailleurs une tendance plus forte à la fragmentation, pour les alcanes cycliques, par rapport aux alcanes linéaires.

La sélectivité en produit oxydé non fragmenté est ainsi généralement faible, avec un maximum de 50 % obtenu avec le dodécane (Tableau 59). Cela souligne une réactivité assez faible des espèces actives du dioxygène avec ces molécules.

Si l'on réduit l'observation de la réactivité aux seuls produits oxydés, on constate que deux fonctions chimiques principales sont obtenues : les cétones et les alcools. Le ratio entre ces deux produits semble intimement corrélé à la volatilité (Tableau 59). En effet, une forte volatilité semble favoriser la formation d'alcool (hexane, cyclohexane et méthylcyclohexane), tandis qu'à l'inverse, les cétones sont principalement synthétisées pour les alcanes lourds (dodécane, cyclooctane).

Tableau 59 - Conversion, sélectivités en produits oxydés et fragmentés pour les alcanes étudiés.

Molécule	Hexane	Dodécane	Cyclohexane	Methyl-Cyclohexane	Cyclooctane
P <sub>sat</sub> à 40°C (Pa)	46135	53	24588	12177	1761
Conversion (%)	62	19	50,5	41	17,5
Sélectivité oxydés (%)	3	55	12	17	27
Sélectivité fragmentés + strippés (%)	68	46	87	82	77
Ratio Alcool/cétone (-)	1,2	0	7,4	4,3	0,2

Pour expliquer la différence de réactivité entre phase gaz et phase liquide, on pourrait s'appuyer sur la conclusion faite en section 5.2 : l'oxygène atomique  $O(^1D)$  agit principalement en phase gaz, tandis que l'ozone et le dioxygène ont plus de probabilité d'agir en phase liquide.

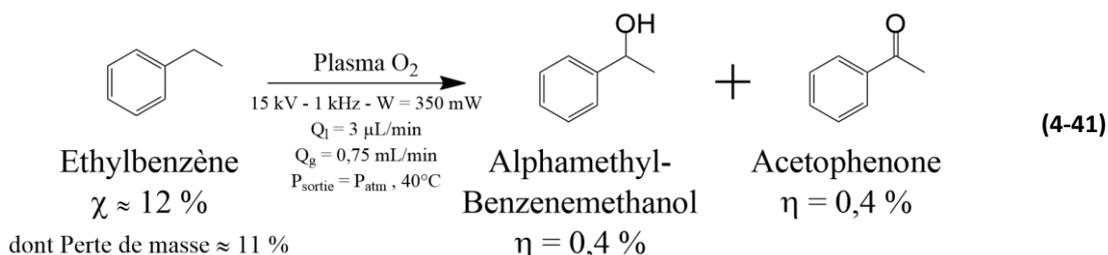
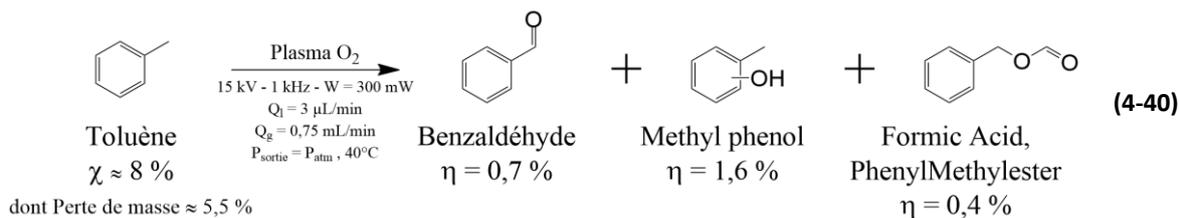
En effet, si l'on rappelle les principaux résultats issus de la littérature (section 5.1), on peut affirmer que globalement, deux produits principaux peuvent être formés : des radicaux  $R^\bullet$  et  $HO^\bullet$  via réaction avec  $O(^3P)$  et  $O_3$ , et la synthèse d'alcool  $R-OH$  par insertion en présence de  $O(^1D)$ . Les différents radicaux obtenus peuvent réagir pour donner alcools, aldéhydes ou acides.

Nous suggérons ici que l'action de  $O(^1D)$  en phase gaz favorise l'obtention d'alcool pour les molécules volatiles, tandis que les processus impliquant des radicaux en phase liquide, proches de ceux décrits dans le Tableau 50, favoriseront plutôt la synthèse de cétones.

### 5.3.2. Oxydation d'aromatiques (toluène, ethylbenzene)

Toluène et ethylbenzène ont été soumis tous deux au plasma de dioxygène dans des conditions expérimentales proches :  $Q_L = 3\mu L/min$ ,  $T=40^\circ C$ ,  $W = 300$  et  $350$  mW. Leur pression de vapeur est, pour le toluène,  $P_{vap, toluène}(40^\circ C) = 7909 Pa^{179,189}$ , tandis que la valeur pour l'éthylbenzène semble comprise entre  $P_{vap, ethylbenzène}(40^\circ C) = 2981 Pa^{179}$  et  $P_{vap, ethylbenzène}(40^\circ C) = 3543 Pa^{190}$ .

Les résultats constatés pour ces deux molécules proposent alcool et cétone en faible quantité (1 à 2 %), une conversion assez faible (8 et 12 %) qui est principalement dédiée à des pertes de masse par fragmentation/stripping. Dans le cas du toluène, le carbonyle se forme exclusivement sur le substituant méthyl, tandis que l'alcool, qui domine en termes de rendement, se greffe plus probablement sur le cycle directement. Dans le cas de l'éthylbenzène, le groupement éthyl est le support de la synthèse d'une cétone et d'un alcool en quantité similaire. On observe, dans le cas du toluène, la synthèse du formiate de phényle, trace de la décomposition de l'aromatique dans le plasma en  $CO_2$  réactif.



La réaction des aromatiques avec le plasma  $O_2$  est donc marquée principalement par la dégradation du réactif, dominant largement par rapport aux processus d'oxydation. Cette tendance pouvait être attendue, puisqu'elle avait été décrite, notamment à cause de l'ozone, dans la littérature (voir section 5.1.3.3).

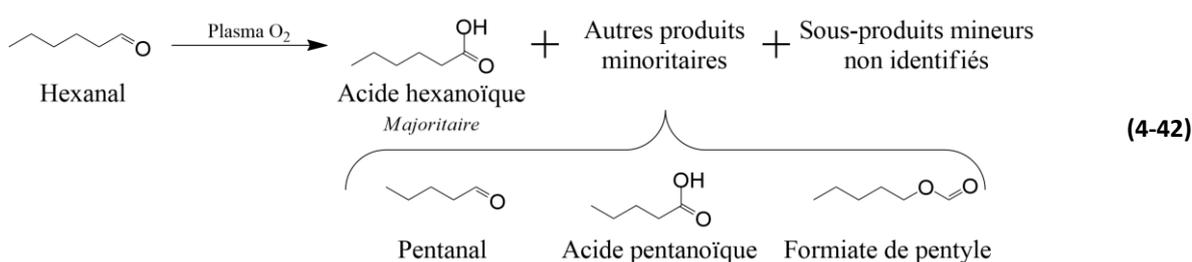
Tout comme pour les alcanes, carbonyles et alcool sont principalement synthétisés. L'impact des substituants est notable, les carbonyles étant par exemple exclusivement synthétisés sur les substituants saturés des cycles aromatiques (methyl pour le toluène, éthyl pour l'éthylbenzène).

La faible réactivité de ces molécules (conversion faible) en fait de potentiels bons solvants. Par ailleurs, cette faible réactivité est une bonne chose pour de potentielles applications en chimie fine, par exemple. En effet, les molécules pharmaceutiques, par exemple, sont riches en cycles aromatiques. La faible réactivité de l'aromatique est donc la promesse d'une bonne chimiosélectivité du plasma  $O_2$  avec les fonctions portées par ces cycles aromatiques, sans pour autant compromettre leur intégrité.

### 5.3.3. Plasma O<sub>2</sub> sur dérivés oxygénés

#### 5.3.3.1. Aldéhydes

L'oxydation des aldéhydes a été entreprise sur les deux aldéhydes synthétisés lors de la réaction plasma O<sub>2</sub> – alcène linéaire terminal, soit l'hexanal et le dodécanal. Pour l'hexanal, le résultat est la synthèse quasi quantitative de l'acide hexanoïque, ainsi de quelques produits ultra-minoritaires (pentanal, acide pentanoïque, formiate de pentyle).



Si l'on se réfère à la littérature présentée en section 5.1, c'est la chimie de l'ozone qui semble ici prédominer, bien que l'absence de peracide pourrait poser question. L'action de O(<sup>3</sup>P) aurait généré des radicaux RCO• qui auraient pu réagir par couplage pour donner R(CO)<sub>2</sub>R ou avec O<sub>2</sub> pour donner des peracides, qui ne sont pas observés.

Nous nous sommes intéressés pour l'hexanal à l'impact de la puissance sur les rendements, conversion et gain/perte de masse (Figure 5-25), en fixant tous les autres paramètres expérimentaux : Q<sub>l</sub> = 3 μL/min, Q<sub>g</sub> = 0,75 mL/min, P<sub>sortie</sub> = P<sub>atm</sub>, f = 1 kHz, T ≈ 40 °C, signal sinusoïdal. Trois valeurs de tension (10/13,75/17,5 kV) permettent d'obtenir trois valeurs de puissance distinctes (110/270/320 mW).

On constate que la conversion croît rapidement avec la puissance, puisqu'à seulement 110 mW, déjà plus de la moitié de la matière est converti, avec une sélectivité > 99% en acide hexanoïque. Aucun coproduit n'est alors synthétisé.

Un pic en rendement d'acide hexanoïque est atteint à 270 mW (97,2 %) correspondant à une conversion totale de l'hexanal. Les coproduits apparaissent avec de faibles valeurs de rendements. Ces valeurs augmentent avec la puissance, associées à une diminution du rendement en acide hexanoïque à 320 mW (voir Tableau 60 pour le détail des évolutions de rendements par molécule).

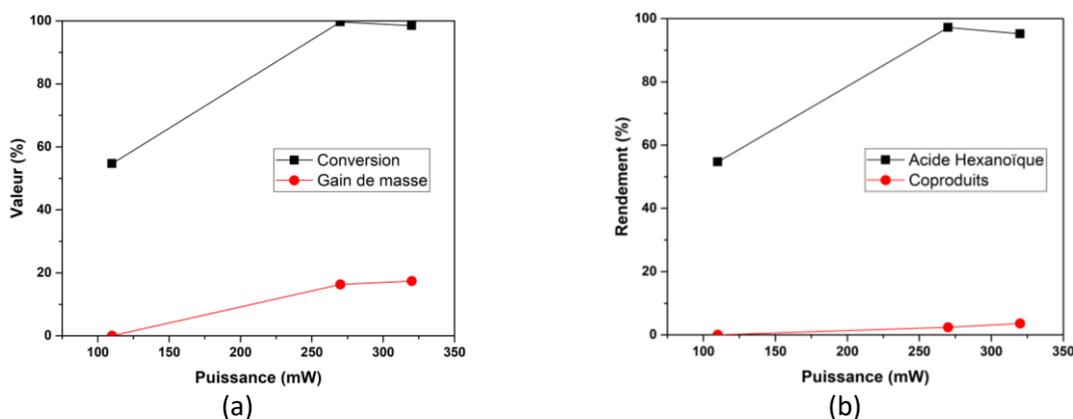


Figure 5-25 – Evolution en fonction de la puissance plasma : (a) de la conversion et du du gain de masse ; (b) des rendements en acide hexanoïque et en coproduits.

Tableau 60 - Valeurs de tension et de puissance associées aux rendements.

Tension (kV)	10	13,75	17,5
Puissance (mW)	110	270	320
Rendement Acide carboxylique (%)	54,7	97,2	95,2
Rendement Pentanal (%)	0	0,3	0,8
Rendement Acide pentanoïque (%)	0	1,8	2,3
Rendement formiate de pentyle (%)	0	0,3	0,5

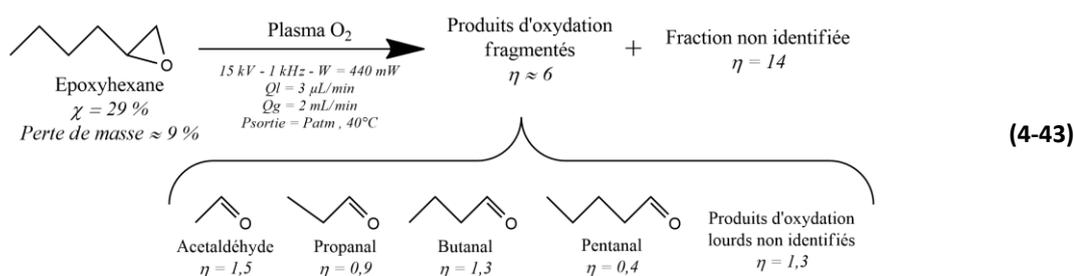
Ainsi, au-delà d'une certaine valeur de puissance, à tout autre paramètre fixé, l'acide carboxylique est progressivement consommé pour produire du pentanal, lui-même source d'acide pentanoïque. On pourrait donc penser qu'un optimum existe permettant d'obtenir une réaction quasi quantitative d'oxydation de l'aldéhyde par le plasma de dioxygène, au voisinage du point 13,75 kV/270 mW.

En complément de l'hexanal, il a été proposé de réaliser la réaction plasma  $O_2$  – dodécanal. Cependant, cette réaction a entraîné le bouchage des tubes PTFE puis par conséquent du réacteur. En effet, la réaction a produit de l'acide dodécanoïque ( $T_{fus} \approx 30^\circ C$ ) qui a cristallisé et formé de premiers bouchons dans les tubes PTFE de sortie du réacteur, stoppant l'écoulement et entraînant finalement surréaction et bouchage à l'intérieur du réacteur. Un autre essai a été réalisé, en phase solvatée, pour cette oxydation du dodécanal (voir section 5.3.5.2).

### 5.3.3.2. Epoxyde

L'époxyde présente principalement, dans les conditions étudiées, une réactivité de fragmentation **(4-43)**, avec la présence de pentanal, butanal, propanal et éthanal/acétaldéhyde. Des produits d'oxydation ont également été détectés en GC-MS sans pouvoir être correctement identifiés ; leur rendement a été estimé à seulement 1 à 2 %. Cet ensemble de molécules ne correspond cependant qu'à la consommation de 6 % d'époxyhexane. Si l'on compare cette valeur de rendement en produits identifiés à la conversion (29%) et à la perte de masse mesurée (9%), on constate que 14% de la matière transformée n'est pas quantifiée correctement.

Cela peut s'expliquer très probablement par la sous-estimation de la perte de masse liée au greffage d'oxygène, qui compense la perte de matière par évaporation. Par ailleurs, la présence d'un oligomère non détecté en GC-MS ne peut être écartée, aucune analyse GPC n'ayant été réalisée sur cet échantillon. Enfin, on pourrait soulever que quelques approximations de calculs de rendements (coefficient stœchiométriques négligés) peuvent entacher également les calculs, bien que l'impact de ces hypothèses, au vu des quantités produites, soit très probablement minime.



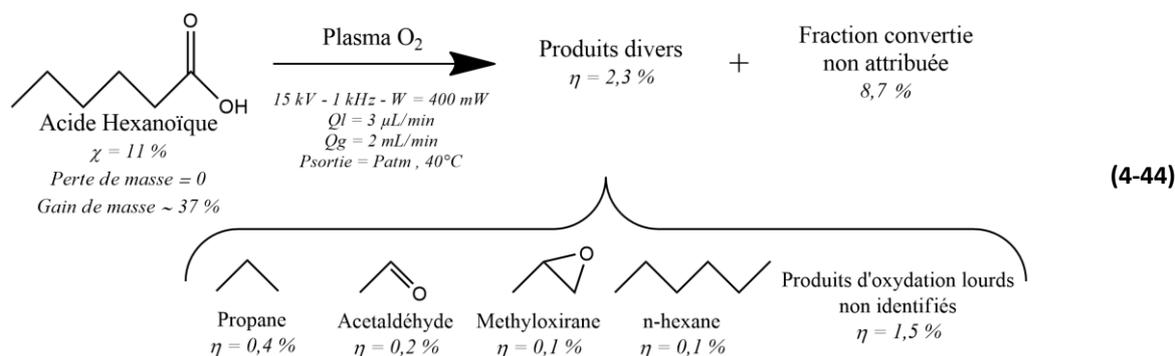
On peut conclure de cette expérience que l'époxyde ne produit pas de réactions particulièrement sélectives ou pertinentes.

### 5.3.3.3. Acide carboxylique

L'impact du plasma d'oxygène sur l'acide hexanoïque a déjà fait l'objet de quelques spéculations en section 5.3.3.1. Injecté pur dans le microréacteur, sous plasma de dioxygène et dans les conditions présentées en (4-44), l'acide carboxylique est peu consommé (11 % de conversion) et présente principalement des produits de fragmentation oxydés ou non (2,3 %). Une part importante de la quantité convertie n'a pas été identifiée, phénomène que l'on peut à nouveau attribuer probablement à la volatilité importante des produits synthésés. La présence d'oligomère n'ayant pas été vérifiée, cette hypothèse ne peut à nouveau être exclue.

On notera par ailleurs le gain de masse extrêmement élevé constaté (37%), gain qui ne peut s'expliquer par l'apport d'oxygène potentiel aux quelques molécules présentes (une telle masse correspondrait à un gain de 2 à 3 molécules d'oxygène pour chaque molécule d'acide injecté !!). On peut donc suspecter une erreur expérimentale à l'origine de cette valeur.

La nature des produits, sensiblement différente de ceux observés en 5.3.3.1, pourrait être éventuellement justifiée par la différence de débit gazeux employé, les valeurs de  $Q_g$  n'étant pas les mêmes pour stabiliser l'écoulement d'hexanal (0,75 mL/min) et d'acide hexanoïque (2 mL/min).



### 5.3.4. Plasma O<sub>2</sub> sur des amines primaires et des halogénés

Tant les amines que les composés halogénés étudiés ont présenté un nombre variable de produits en GC-FID et GC-MS. Cependant, l'analyse des spectres de masse de ces composés, complexe, n'a pas pu mener pour le moment à leur identification précise. Nous présenterons donc uniquement ici une ébauche d'identification et de quantification de ces produits.

#### 5.3.4.1. Amines primaires

La réaction de l'hexylamine avec le plasma O<sub>2</sub> produit un produit largement majoritaire (potentiellement une dialkylamine oxydée ou un dimère, voir Tableau 61) ainsi que quelques produits minoritaires (Figure 5-26). Une part non attribuée des molécules converties pourrait être le résultat de processus de fragmentation ou d'oligomérisation.

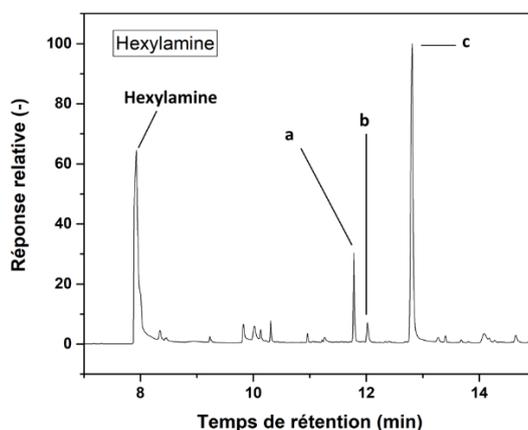
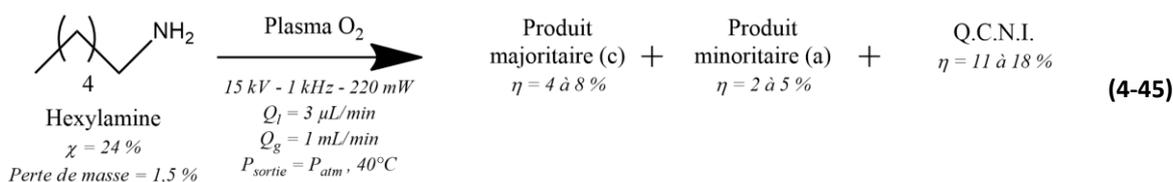


Figure 5-26 - Chromatogramme GC-MS du produit de la réaction (4-45)

Tableau 61 - Attribution des pics de produits du chromatogramme (Figure 5-26)

Molécule	Masse molaire estimée (g/mol)	Attribution
a	170	Dialkylamine oxydée (R <sub>2</sub> NO)
b	128	Nitrohexane (RNO <sub>2</sub> )
c	184	Dimère oxydé (R <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O)



### 5.3.4.2. Halogénés

Pour le bromohexane, une dizaine de produits est identifiables en GC-MS/GC-FID. La moitié de ces composés correspondent au bromohexane oxydé (supposément cétones et alcools à différentes positions) et à divers dibromohexanes. La réaction est non sélective, chaque produit semblant être produit en quantités comparables, considérant les aires des pics.

Le bromohexane est légèrement volatile ( $P_{\text{vap}}(40^{\circ}\text{C}) = 1264 \text{ Pa}$ ). Par ailleurs, l'énergie de dissociation de C-Br est de 2,95 eV, soit la plus faible liaison moléculaire en présence. Sa rupture est donc aisée en plasma, ce qui permet une migration du brome vers d'autres molécules. Cependant, on peut s'interroger quant à l'absence, sur le spectre, de molécules légères oxydées résultant de la formation de radical hexyl, comme l'hexanal ou l'hexanol.

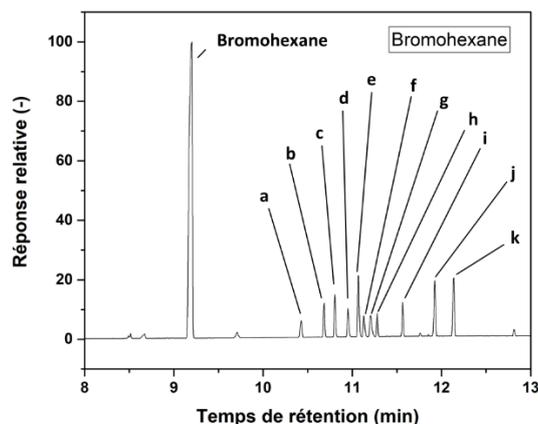
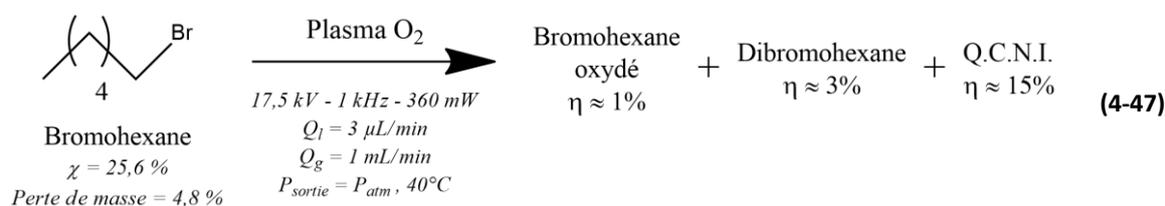


Figure 5-28 - Chromatogramme GC-MS du produit de la réaction

Tableau 63 - Attribution des pics de produits du chromatogramme

Molécule	Masse molaire maximale en GC (g/mol)	Attribution
a	149	?
b	178	Bromohexane oxydé
c	180	Bromohexane oxydé
d	163	Bromohexane oxydé
e	163	Bromohexane oxydé
f	-	Dibromohexane (match GC OK)
g	-	Dibromohexane (match GC OK)
h	-	Dibromohexane (match GC OK)
i	-	Dibromohexane (match GC OK)
j	-	Dibromohexane (match GC OK)
k	-	Dibromohexane (match GC OK)

Pour le chlorododécane, une conversion beaucoup plus élevée est constatée (52,5 %) sans réelle augmentation de la perte de masse pour autant (7,1 %). On observe pour le chlorododécane des produits identifiables en GC ( $\eta \approx 10$  à 20 %) qui semblent être uniquement des molécules mono-oxydées. Considérant la forte conversion associée à une faible perte de masse, la présence d'oligomère (dimères, probablement) est également probable.

On constate ainsi des différences entre bromohexane et chlorododécane, avec une conversion plus forte et l'absence de produit dichlorés dans le cas du chlorododécane. Ces différences s'expliquent par une volatilité plus faible pour le chlorododécane ( $P_{\text{vap}}(40^\circ\text{C}) = 5 \text{ Pa}$ ) ainsi qu'une liaison C-Cl plus difficile à dissocier (3,43 eV).

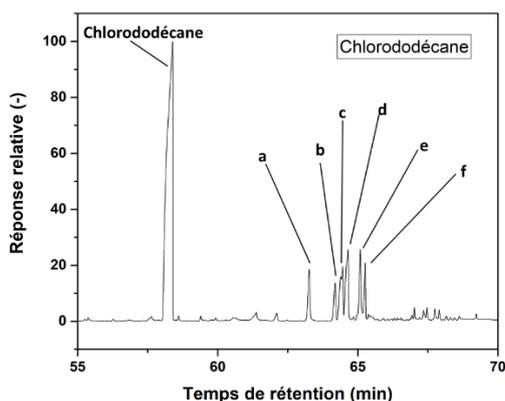
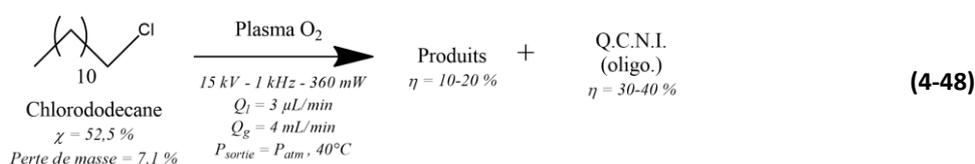


Figure 5-29 - Chromatogramme GC-MS du produit de la réaction (4-48)

Tableau 64 - Attribution des pics de produits du chromatogramme Figure 5-29

Molécule	Masse molaire estimée (g/mol)	Attribution
a	218	Chlorododécane oxydé
b	218	Chlorododécane oxydé
c	218	Chlorododécane oxydé
d	218	Chlorododécane oxydé
e	218	Chlorododécane oxydé
f	218	Chlorododécane oxydé

Pour conclure, la réactivité des halogénés sous plasma  $\text{O}_2$  semble croître pour les molécules peu volatiles, et résulte principalement en l'obtention de molécules mono-oxydés, mais probablement également d'oligomères courts (dimères). Pour des liaisons faciles à rompre, comme C-Br, des additions de brome ont pu être constatées. Dans tous les cas, la sélectivité, pour une réactivité sur hydrocarbure linéaire, est faible, et devrait être augmentée par l'utilisation de substituants.

### 5.3.5. Réaction du plasma O<sub>2</sub> avec des molécules en solution

De multiples raisons peuvent nous pousser à vouloir travailler en phase solvatée malgré l'avantage économique et écologique du sans solvant. Ces principales raisons sont :

- Limiter les processus de polymérisation par dilution
- Permettre l'étude de réactif/produit solide à température ambiante

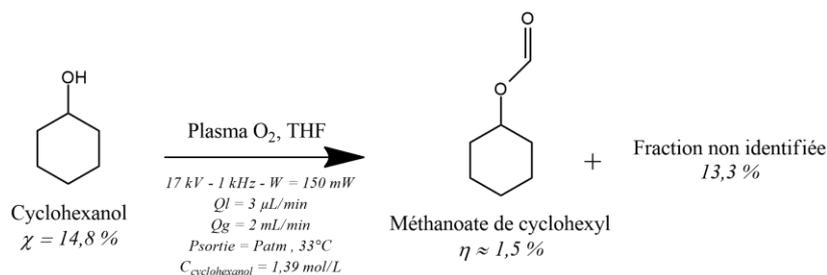
Ici, nous nous focaliserons sur deux exemples répondant à cette seconde problématique : le cyclohexanol et le dodécanol. Le cyclohexanol est en effet solide à T<sub>amb</sub> (T<sub>fus</sub>=23°C), tandis que si le dodécanol est liquide dans les mêmes conditions, c'est son produit majoritaire, l'acide undécanoïque, qui peut être responsable de bouchons dans le réacteur.

Dans les deux cas, le tétrahydrofurane (THF) est employé comme solvant. Une température relativement basse (T=33°C) est imposée au système plutôt que la température habituelle de 40°C, afin de limiter l'impact de la présence du solvant en phase gaz.

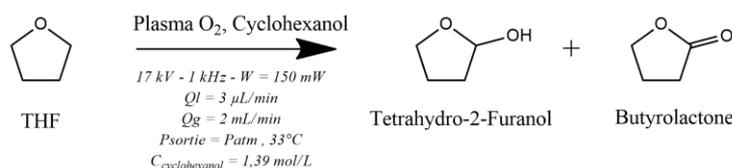
#### 5.3.5.1. Cyclohexanol dans le THF et plasma O<sub>2</sub>

Pour la solution de cyclohexanol, un seul produit majoritaire est constaté, le méthanoate de cyclohexyl (**4-49**). Son rendement (1,5 %) est cependant très faible par rapport à la consommation de cyclohexanol (15 %). Outre le méthanoate de cyclohexyl, d'autres produits ont pu être identifiés, notamment des produits de fragmentation classiques (CO<sub>2</sub>, propanal, acide propanoïque...) et également des produits lourds, potentiellement des dimères, mais dont la faible intensité n'a pas permis une identification simple en GC-MS.

Cependant, la présence de THF rend plus complexe l'interprétation de ces espèces fragmentées et/ou lourdes, celui-ci pouvant également être à l'origine de leur synthèse. Le THF est, en outre, très probablement à l'origine de plusieurs produits, dont deux identifiés en quantité non-négligeable, le tétrahydro-2-furanol et la butyrolactone. La synthèse de ces deux produits pourrait s'expliquer par la formation d'un R• par abstraction de l'hydrogène en alpha de l'éther, suivi d'une oxydation via O<sub>2</sub> impliquant des mécanismes similaires à ceux décrits dans l'oxydation plasma du cyclohexane (section 5.1 et travaux de Wengler<sup>21</sup>).



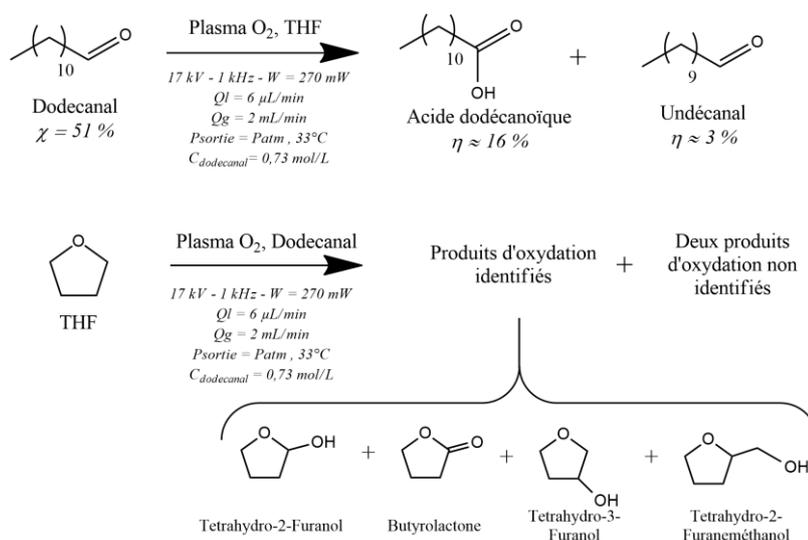
(4-49)



### 5.3.5.2. Dodécanal dans le THF et plasma $O_2$

L'oxydation du dodécanal en solution de THF a permis de mettre en évidence les produits majoritaires de la réaction, ainsi que la réactivité du THF dans ces conditions d'étude (4-50). Sur un aspect quantitatif cependant, les résultats proposés ici sont surprenants. En effet, la quantité de produits identifiés et quantifiés est trop faible pour justifier de la consommation importante de dodécanal, alors qu'au vu des résultats présentés avec l'hexanal en section 5.3.3.1, une conversion quasi quantitative était attendue. Une répétabilité serait nécessaire pour comprendre si cet écart est le résultat d'une erreur expérimentale ou non.

On remarque par ailleurs que le THF produit ici des quantités plus importantes de produits d'oxydation, mais également de natures plus diverses. Cela pourrait être expliqué par la différence de puissance entre ces deux expériences.



(4-50)

*Les travaux présentés ont ainsi permis d'investiguer la réactivité potentielle de plusieurs molécules fonctionnelles au contact du plasma O<sub>2</sub>. Certaines ont réagi fortement avec le plasma, d'autres beaucoup moins. Certaines ont été fonctionnalisées en conservant l'intégrité de la molécule, d'autres ont été fragmentées et ont généré d'importante de pertes de matière par stripping. Nous proposons, en Tableau 65, un résumé de ces conclusions, en ouvrant sur les potentielles applications que nous pourrions attendre de l'association de chacune de ces molécules avec le plasma de dioxygène.*

*Quatre catégories d'applications sont proposées. Les **solvants** regroupent les molécules ayant une faible réactivité avec le plasma, qui permettra d'exprimer correctement les réactivités des molécules solvatées. Dans la catégorie **dépollution**, nous regroupons les molécules qui sont fortement réactives au plasma O<sub>2</sub> via fragmentation et donc dépollution de la phase liquide, les fragments étant ensuite strippés en phase gaz. Enfin, la propension à la **fonctionnalisation** et/ou à l'**oligomérisation** permet de proposer deux dernières catégories, cette application étant notre cible initiale dans ce projet.*

*L'impact de la volatilité a été très marqué, puisque des variations de volatilités entraîne souvent des altérations non seulement des conversions ou du ratio fragmentation/fonctionnalisation, mais également la modification de la nature des fonctions greffées sur les réactifs. Cela souligne à nouveau le caractère dual du réacteur Biflow, qui pourrait être considéré comme deux réacteurs, l'un en phase gaz, et l'autre en phase liquide, communicants et échangeant des particules à via l'interface qui les sépare.*

Tableau 65 - Bilan sur la conversion en réactif, la nature et les rendements des produits synthétisés au contact du plasma O<sub>2</sub>, pour chaque molécule étudiée, ainsi que la potentielle application industrielle possible.

Molécule	T (°C)	Q <sub>L</sub> / Q <sub>g</sub> (μL/min et mL/min)	Puissance (W)	Facteur Y (kJ/g)	P <sub>vap</sub> (Pa)	χ (%)	Rendement en produit d'oxydation non fragmentés (%)	Fonctions greffées (-)	Application potentielle ?
Hexène	40	3 / 0,5	600	17,8	44630	84,3	3,2 (49,7 % d'oligomère)	<b>Majoritaires :</b> Époxyhexane <b>Minoritaires :</b> Carbonyles	Oligomérisation
Dodécène	40	3 / 2	300	7,9	76	>99,9	42,4 (55% d'oligomère)	<b>Majoritaires :</b> Aldéhyde, acide carboxylique, oligomère <b>Minoritaires :</b> Epoxyde	Fonctionnalisation/ oligomérisation
Cyclohexène	40	3 / 0,75	360	8,9	1674	50,5	13,9	<b>Majoritaires :</b> Alcools, epoxyde <b>Minoritaires :</b> Cétones	Dépollution
Hexane	40	3 / 0,3	180	5,5	46135	61,6	2,1	<b>Majoritaires :</b> Alcools <b>Minoritaires :</b> Cétones	Dépollution
Dodécane	40	3 / 2	240	6,4	53	19,1	10,6	Cétones	Fonctionnalisation/ solvant
Cyclohexane	40	3 / 1	450	11,6	24588	50,5	6,1	<b>Majoritaires :</b> Alcool <b>Minoritaires :</b> Cétone	Dépollution

Methyl-cyclohexane	40	3 / 0,75	400	10,4	12177	40,7	7,1	Alcools, cétones.	Dépollution
Cyclooctane	40	3 / 1,5	50 ( ? )	1,2	1761	17,5	4,8	<b>Majoritaires :</b> Cétone <b>Minoritaires :</b> Alcool	Dépollution, (solvant)
Toluène	40	3 / 0,75	300	6,9	7909	8	2,5	<b>Majoritaires :</b> Alcool <b>Minoritaires :</b> Formiate d'alkyl et benzaldéhyde (régiosélectif)	Dépollution, solvant
Ethylbenzène	40	3 / 0,75	350	8,1	3543	12	1	Cétone et alcool (régiosélectif)	Dépollution, solvant
Hexanal	40	3 / 0,75	320	7,9	2390	>99,9	95,2	Acide carboxylique	Fonctionnalisation
Acide hexanoïque	40	3 / 2	400	8,6	13	11	? (Fragmentation majoritaire)	-	Dépollution
Époxyhexane	40	3 / 2	440	10,6	3240 (25°C )	29	0 (Fragmentation)	-	Dépollution
Hexylamine	40	3 / 1	220	5,9	2803	24	6 à 13	Non identifiés	Fonctionnalisation
Decylamine	40	3 / 4,5	360 à 260	7,6	45	17	5 à 15	Non identifiés	Fonctionnalisation
Bromohexane	40	3 / 1	360	6,1	1264	26	(Fragmentation/ oligomérisation majoritaire)	Non identifiés	Dépollution ou oligomérisation
Chlorodecane	40	3 / 4	360	8,3	5	52,5	10 à 20	Non identifiés	Fonctionnalisation

## 5.4. Diversification des gaz plasmagènes : Plasma de Dihydrogène

### 5.4.1. Plasma de dihydrogène, hydrogénations

L'hydrogénation est une réaction classique en chimie organique, que l'on peut définir par l'addition d'une (ou plusieurs) molécules de dihydrogène  $H_2$  sur une molécule donnée. Par exemple, l'hydrogénation des alcènes donnent des alcanes, tandis que l'hydrogénation de molécules aromatiques peut donner des cycles saturés (hydrogénation totale) ou insaturés (hydrogénation partielle).

Les réactions d'hydrogénation se font généralement en présence de catalyseur supporté ou homogène<sup>191,192</sup>, parfois sous forte pression de dihydrogène et à de hautes températures du fait de la stabilité du dihydrogène. Cette stabilité, ainsi que la dangerosité du dihydrogène, ont mené les chercheurs à investiguer d'autres stratégies de synthèses, avec le développement des hydrogénations par transfert, qui impliquent des donneurs d'hydrogènes alternatifs (hydrazines, cyclohexadiène, alcools...).<sup>193,194</sup>

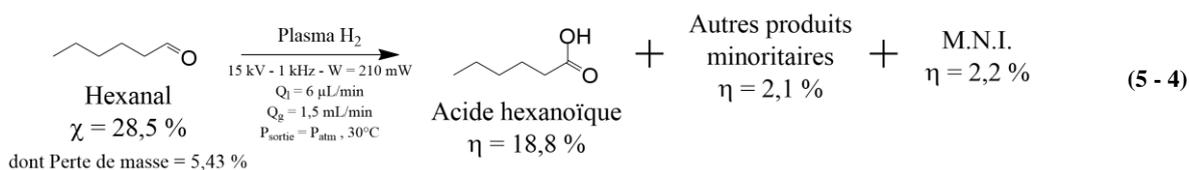
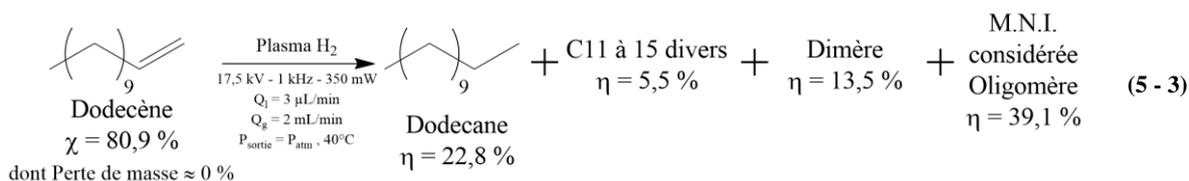
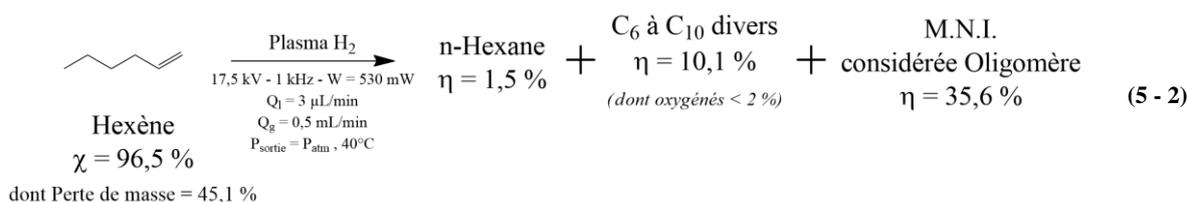
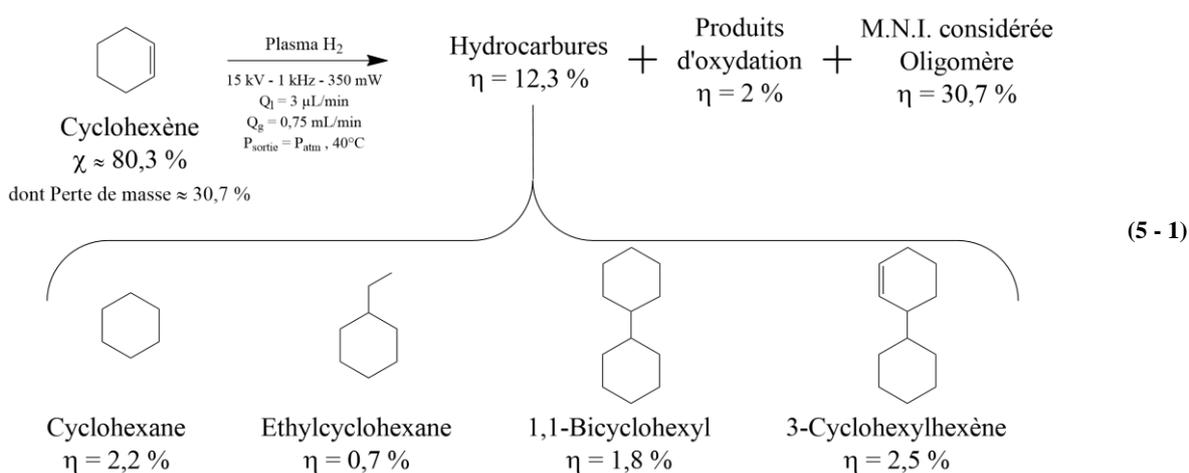
Dans la littérature, si les plasmas d'hydrogènes ont déjà pu être utilisés pour répondre à des problématiques de réduction ou d'hydrogénation, ces réactions ont été principalement menées sur des gaz ou des poudres. Par ailleurs, ces plasmas ont trouvé de nombreuses applications pour le traitement de surface, ou la synthèse de diamant et autre dérivés carbonés, comme le graphène<sup>195,196</sup>. Ces plasmas d'hydrogène ont pu être réalisés sous vide plus ou moins poussé<sup>196-198</sup>, à pression atmosphérique<sup>199,200</sup> ou encore dans des plasmas haute densité<sup>195</sup>. Des études théoriques des plasmas  $H_2$  ont été réalisées, fournissant de nombreuses données pouvant servir à des fins de simulation.<sup>201-206</sup>

Cette section présente les résultats des premières explorations de la réactivité des plasmas d'hydrogène au sein du réacteur Biflow. L'interaction plasma d' $H_2$ -molécule a été expérimentée sur quatre molécule : le cyclohexène, l'hexanal, l'hexène et le dodécène.

## 5.4.2. Résultats expérimentaux

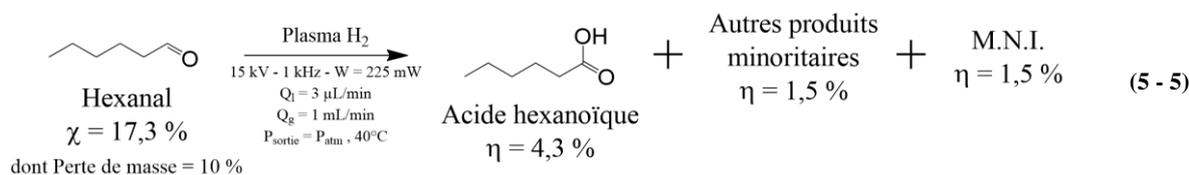
Les résultats de ces réactions sont proposés dans les équations (5 - 1) à (5 - 3). Plusieurs observations peuvent être tirées de celles-ci :

- La dualité hydrogénation/oligomérisation est conservée dans le cas des alcènes
- Le processus d'hydrogénation pur ne présente de rendement significatif que pour le cas de la molécule la moins volatile, à savoir le dodécène, avec un rendement en dodécane de 22,8 %
- Un apport parasite d'oxygène est constaté dans toutes les réactions entreprises, à des degrés divers



Concernant l'apport d'oxygène, plusieurs pistes ont pu être évoquées. Si la potentielle réaction du plasma d'hydrogène avec les groupes d'oxydes de silicium ou les silanols présents à la surface du verre pourrait être suggérée, il semble peu probable qu'elle permette la génération d'oxygène en quantité suffisante, notamment dans la durée. Par ailleurs, on pourrait remettre en cause la pureté de l'hydrogène fourni par le générateur, le gaz n'ayant pas été analysé par lui-même.

Cependant, l'hypothèse la plus convaincante reste celle d'une purge insuffisante des arrivées de gaz, combinée ou non avec la présence de fuite sur la ligne d'arrivée de l'hydrogène. En effet, une seconde réaction de plasma H<sub>2</sub> a été proposée pour la réduction de l'hexanal, cette fois-ci avec une purge plus longue (5 - 5). Alors que le temps de séjour et la puissance fournie ont tous deux des valeurs plus élevées, on remarque alors que la conversion diminue radicalement ainsi que la quantité d'acide hexanoïque, le produit d'oxydation. Il est donc hautement probable que la durée de purge ait été sous-estimée lors de ces expériences d'hydrogénation, et que ce facteur soit responsable de la présence, négligeable ou non, de traces d'oxygènes dans le plasma et donc dans les produits.



Malgré ces traces d'oxygène, il reste possible d'étudier les sélectivités et rendements en produits dans le cas des réactions du plasma H<sub>2</sub> sur les alcènes. Le cas des oligomères mis à part – ces données étant exploitées au chapitre 3 – nous pouvons constater que le processus d'hydrogénation est globalement inefficace dès lors que le plasma d'hydrogène est pollué par la présence de molécules organiques volatiles issues du stripping (voir (5 - 1) et (5 - 2)). Le produit d'hydrogénation est alors au mieux un produit d'hydrogénation dilué dans des produits de recombinaisons (5 - 1) au pire un produit ultra minoritaire comme dans le cas de l'hexène (5 - 2).

Cette affirmation est confirmée par les résultats comparatifs des réactions plasma H<sub>2</sub>-cyclohexène à 40 et 27 °C (**Figure 5-30**) : en abaissant la température, et donc la quantité de cyclohexène en phase gaz, les rendements de tous les produits de recombinaisons diminuent tout comme le rendement en oligomère, tandis que le rendement en cyclohexane augmente. Il sera donc préférable de travailler, pour favoriser les réactions d'hydrogénation ou de réduction, en l'absence de solvant ou de molécule volatile.

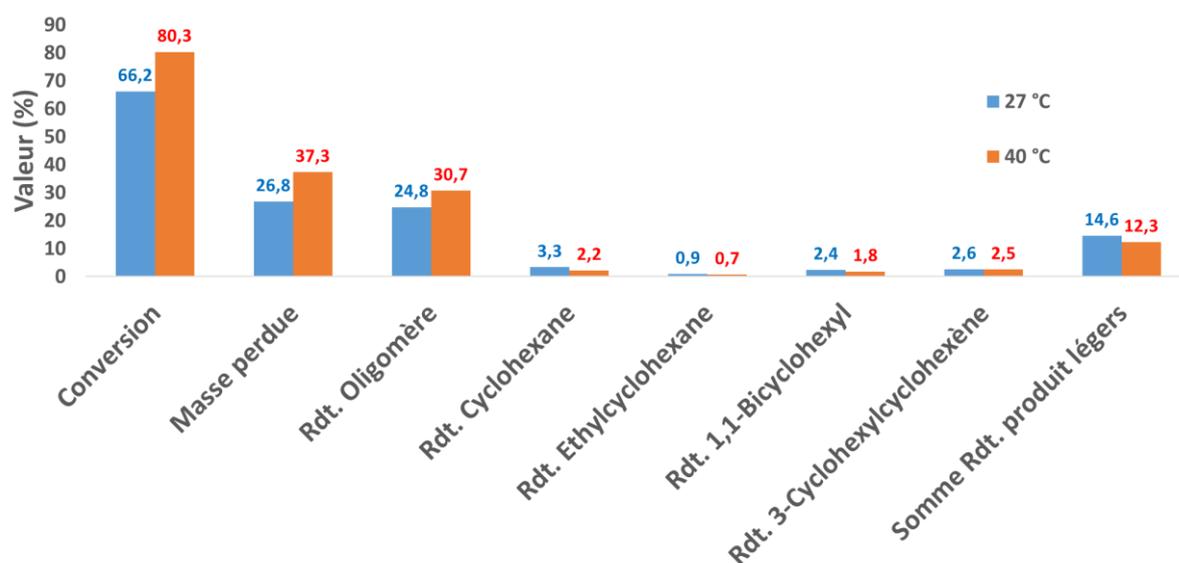


Figure 5-30 – Comparaison, pour la réaction plasma H<sub>2</sub>-cyclohexène, des conversions, perte de masse et rendements à 27 et 40 °C

Par ailleurs, la compétition oligomérisation-hydrogénation est toujours fortement présente dans le cas des alcènes, même pour le dodécène (5 - 3). Travailler en milieu dilué permettrait probablement de favoriser considérablement l'hydrogénation. Dans ce contexte, le solvant devra donc être peu volatile et peu sensible aux réactions avec les radicaux hydrogènes. Des alcanes cycliques ou des éthers pourraient être proposés.

## Conclusion

---

*L'utilisation de plasma de dihydrogène a permis de réaliser principalement des réactions d'hydrogénation et de polymérisation.*

*La présence d'oxygène, liée probablement à des défauts de purges ou des fuites, ont légèrement influencé la réaction entre le plasma  $H_2$  et les alcènes, tandis qu'ils ont rendu impossible l'observation de réactions de réductions dans le cas de l'hexanal – ce qui peut laisser à penser cependant que le plasma  $H_2$  ne serait que peu efficace pour réaliser ces réactions de réduction.*

*Par la suite, d'autres gaz pourraient employés afin d'obtenir d'autres fonctions. Par ailleurs, l'utilisation de mélanges gazeux, notamment de gaz fonctionnalisant ( $O_2$ ,  $H_2$ ...) dilués dans des gaz neutres ( $Ar$ ,  $He$ ...) pourrait par ailleurs permettre de modifier fortement la réactivité du plasma.*

## Conclusion de section

Cette section a permis de mettre en évidence les multiples réactivités présentées par les plasmas  $O_2$  : fonctionnalisation, oligomérisation, fragmentations suivies de la stabilisation des fragments par réaction avec  $O_2$ , ce dernier processus générant d'importantes pertes de matières.

Des paramètres leviers majeurs de la réactivité ont pu être identifiés. Nous soulignerons particulièrement l'efficacité potentielle de l'irradiation U.V., qui permet de favoriser la réactivité de  $O(^1D)$  au détriment de celle de l'ozone  $O_3$ , et modifier la nature des produits de réaction. La température, via le refroidissement du système, pourra également être un levier utile pour promouvoir une fonctionnalisation efficace, et sans perte de matière, de molécules volatiles comme l'hexène ou le dodécène. Enfin, il est possible que la tension puisse permettre de moduler également, par l'altération des  $T_e$ , la nature des espèces réactives du plasma  $O_2$ , en favorisant notamment l'obtention de radicaux  $O(^1D)$  à haute valeur de U.

Le criblage de plusieurs molécules présentant différentes fonctions a permis de mettre en évidence la réactivité relative de celles-ci. A travers ce criblage, le rôle de la volatilité et de la composition de la phase gaz a été à nouveau prédominant. Par leur absence de réactivité sous plasma  $O_2$  certaines catégories de molécules ont pu être désignées comme de potentiels bons solvants.

Une première réactivité en présence de solvant a pu être effectuée, avec des résultats prometteurs. L'utilisation de solvants, qui entraîne des coûts industriels supplémentaires, sera cependant une solution nécessaire à la fois pour les études de fonctionnalisation de molécules à haute température de fusion, mais surtout pour limiter les processus d'oligomérisations, qui parasitent de nombreuses réactions. La dilution des réactifs dans un solvant permettrait en effet de limiter les cinétiques de propagation radicalaire.

Enfin, une ouverture sur la réactivité des plasmas  $H_2$  a pu être proposée. Des réactions de réduction ont pu être constatées, à nouveau en compétition avec l'oligomérisation et la fragmentation. A nouveau, les résultats les plus prometteurs sont obtenus pour les molécules les moins volatiles, comme le dodécène qui se réduit en dodécane avec un rendement de 22 %.

Ces résultats ouvrent la voie à de nombreuses autres expérimentations, qui permettront à l'avenir de valider certaines hypothèses mécanistiques, et d'améliorer rendements et sélectivité.





**Conclusion générale**

**Perspectives**

## Conclusion générale et perspectives

### 1. Accomplissements et résultats expérimentaux principaux

Trois objectifs initiaux ont été posés initialement pour cette thèse : préciser le fonctionnement réel du réacteur Biflow, explorer de nouvelles réactivités, et déterminer les principaux leviers expérimentaux de contrôle des réactivités.

L'étude plus approfondie du Biflow a apporté certaines informations d'importance. Tout d'abord, le design interne du réacteur est apparu comme proche de celui attendu théoriquement. De légères différences ont pu être constatées, la marche étant remplacée par une pente abrupte, et les largeurs des canaux étant légèrement surestimées.

Des différences qui n'ont pas entravé le bon fonctionnement du Biflow. En effet, en présence d'un écoulement gaz-liquide, les observations au microscope et au vidéomicroscope ont confirmé la bonne efficacité de la marche, qui confine le liquide dans les canaux latéraux. Une fine couche de liquide se forme cependant dans le fond du canal de gaz, conséquence de l'état de surface très granuleux du verre creusé.

Le comportement du Biflow en présence de plasma a également pu être décrit. A sec, des décharges filamenteuses et/ou diffuses ont pu être constatées. Par ailleurs, l'écoulement, sous plasma, subit des perturbations plus ou moins intenses et variées. Après l'expérience, et après séchage du réacteur, des dépôts ou résidus ont pu être observés, principalement dans le canal central de gaz. L'absence de vieillissement du réacteur dans le temps par etching du verre a été confirmée.

Par la mise en place d'un protocole expérimental rigoureux, et d'un montage contrôlé, il a été possible de réaliser des expérimentations répétables et de prolonger considérablement la durée de vie moyenne d'un réacteur. Les nouveaux réacteurs Biflow en verre dépassent ainsi désormais la centaine d'heure de fonctionnement total, pour 10 h de fonctionnement continu. Ces méthodologies expérimentales et analytiques robustes ont ainsi rendu possible l'exploration de nouvelles réactivités : oligomérisation, oxydation et hydrogénation.

L'oligomérisation d'alcènes linéaires terminaux (hexène, dodecène) a permis d'obtenir des chaînes courtes ( $\approx 4$  à 10 unités de répétition) tant pour l'hexène que pour le dodecène, et ce quel que soit le gaz employé ( $O_2$ , Ar, He,  $H_2$ ). La comparaison entre ces deux monomères a permis de souligner l'impact de la volatilité sur la réactivité et la production d'espèces réactives en phase plasma. L'impact du gaz plasmagène a été mis en lumière, tout comme celui des paramètres opératoires du procédé (pression, puissance, temps de séjour). Le facteur de Yasuda, couplant temps de séjour et puissance, s'est révélé notamment particulièrement déterminant, celui-ci permettant d'augmenter les sélectivités en oligomères par consommation progressive des coproduits de recombinaison. Au maximum, une conversion supérieure à 99 % a pu être obtenue sous plasma  $O_2$  avec l'hexène, avec une sélectivité en oligomère de 60 %, tandis que des sélectivités de 80 % ont pu être obtenues sous plasma Ar/He avec le dodecène, mais avec de plus faibles rendements.

Les expériences en présence de plasma  $O_2$  ont permis d'obtenir de nouvelles informations sur le fonctionnement de la réactivité phase-gaz/phase-liquide. Le rôle excessivement important de la volatilité a été mis en exergue. Celui-ci s'explique par une forte divergence entre réactivité phase gaz et phase liquide, consécutive à des espèces réactives présentes en des quantités très différentes entre ces deux phases. D'autres leviers de réactivité ont pu être identifiés, avec les paramètres expérimentaux (ratio de débits gaz-liquide, température), mais également par le couplage UV-Plasma, particulièrement prometteur.

Le screening de molécules fonctionnalisées sous plasma  $O_2$  a donné des résultats très variables, dépendants des fonctions chimiques en présence. Cette chimiosélectivité, qui s'accompagne parfois de régiosélectivité, était l'une des observations attendue et espérée de ce screening. Celle-ci peut laisser entrevoir la perspective d'une réactivité contrôlée du plasma d'oxygène sur des molécules complexes, disposant de multiples sites réactionnels distincts.

Parmi les réactions de fonctionnalisation par le plasma de dioxygène les plus efficaces, on notera : celle de l'hexanal, aux rendements, conversions et sélectivités particulièrement satisfaisantes (conversion et sélectivité supérieure à 99 % pour l'oxydation de l'hexanal) ; celle du dodecène, présentant des conversions aussi élevées, et des sélectivités importantes en aldéhyde, acide ou époxyde, et qui pourrait, en phase solvatée, se libérer potentiellement de l'oligomérisation parasite. Pour d'autres produits, la plus faible réactivité ou au contraire la forte propension à être fragmentée ont également été perçues comme des résultats également prometteurs, ouvrant la voie à de potentiels espèces solvants dans le premier cas, et à des applications dans les procédés de traitement d'effluents dans le second.

Enfin, quelques réactions plus exotiques ont également pu être réalisées, comme les expériences en plasma H<sub>2</sub> ou les expériences en présence de solvant. Ces premières réactions en présence d'un solvant (THF) et d'une molécule cible (cyclohexanol, dodécanal), ont été mises en place pour dépasser la limite imposée par la température de fusion de certains réactifs et produits, mais elles pourraient également permettre de favoriser et/ou limiter certains processus, notamment les processus d'oligomérisation en présence d'alcènes linéaires. Dans le cas du dodécanal, l'oxydation vers l'acide carboxylique a pu être observée avec un rendement non négligeable ( $\eta = 16\%$ ,  $S = 32\%$ ). D'autres expériences seraient nécessaires pour mieux comprendre comment le solvant peut altérer la réactivité du plasma, et être employé pour impacter nos réactivités.

## 2. Limites, incertitudes, problèmes non résolus

Ces résultats positifs et encourageants ne doivent cependant pas couvrir les nombreuses incertitudes et problèmes rencontrés durant ces expérimentations.

Le premier point faible majeur de cette étude est évidemment le nombre limité de points qu'elle propose. Si la comparabilité entre expériences a permis de confirmer des tendances et hypothèses, l'absence de répétabilité systématique s'est révélée parfois handicapante pour distinguer, dans certains cas, des épiphénomènes conséquents à des erreurs expérimentales ou de réelles constatations (par exemple, l'influence de U sur la réactivité en plasma O<sub>2</sub>).

Par ailleurs, si le montage est finalement plus robuste, et les méthodes d'investigations toujours plus complètes, des limites réelles subsistent. Les gammes de paramètres expérimentaux disponibles restent très limitées par des facteurs techniques, et les quelques propositions d'essais pour les dépasser n'ont pas réellement abouti. L'étude de certains paramètres, notamment la pression, reste par ailleurs impossible à mener de façon contrôlée avec le système présenté.

Les méthodes analytiques s'avèrent encore insuffisantes. Des hypothèses lourdes ont dû être faites dans certains calculs, notamment pour quantifier les oligomères. Certaines méthodes analytiques ont été insuffisamment exploitées (iCCD, OES), quand d'autres n'ont pas pu être mise en place : on peut notamment reprocher l'absence d'un contrôle expérimental systématique de la pression en amont du réacteur, la pression étant pourtant une donnée cruciale pour la réactivité des plasmas atmosphériques.

### 3. Perspectives

Malgré ces défauts, de nouvelles et nombreuses perspectives s'ouvrent pour la suite de ce projet. Quelques objectifs pourraient ainsi être suggérés pour les travaux à venir.

Premièrement, il pourrait être pertinent de trouver des façons d'améliorer encore le système, en protégeant notamment mieux le réacteur des surtensions, et en tentant de dépasser les limites techniques actuelles. Continuer de travailler à l'amélioration de nos méthodes analytiques est selon nous d'une importance capitale, tant l'absence de bilan matière complets peut être handicapant dans une juste interprétation des réactivités observées.

Les études d'écoulement et de décharges n'ont levé le voile que sur un pan minime du fonctionnement complexe du réacteur Biflow. Des études complémentaires d'écoulements avec et sans plasma, et de la décharge (OES, iCCD), permettraient de mieux le comprendre, et donc de mieux l'utiliser. Nos modèles, en simulation, pourraient être en effet considérablement renforcés par l'apport, puis la comparaison avec ces nouvelles données expérimentales.

Il semble par ailleurs très important, à l'avenir, de pouvoir confirmer certains résultats qui, faute d'un nombre suffisant de points, n'ont pu rester à ce stade que des intuitions et des hypothèses. Nous recommandons notamment de s'intéresser plus particulièrement à certains résultats préliminaires obtenus en oxydation, avec le couplage UV-plasma ou l'impact potentiel des paramètres expérimentaux (puissance, débits  $Q_l/Q_g$ , température).

De nombreuses pistes de réflexions n'ont pas pu être expérimentées, ou évoquées dans cette thèse. Parmi ces pistes, l'utilisation de signaux électriques différents, pulsés, notamment, pourrait être particulièrement pertinente. Le développement de nouvelles géométries de réacteurs, pourrait permettre également de révéler l'importance du placement du liquide par rapport au champ électrique et par rapport au plasma. Enfin, de nouvelles réactivités restent à explorées, via l'usage de différentes molécules, gaz plasmagènes ou l'introduction de solvants.



# Annexes

## Annexes

### Annexe 1. Références des composés chimiques employés

Composé	Marque	Référence	Lot
Cyclohexane	VWR Chemicals	83629.290	1820826
Toluène		28676.297	18JO84019
Dichlorométhane		23354.292	19H064017
Aniline		21423.231	16A120500
n-Hexane	VWR – Prolabo	24577.298	11F080507
1-Hexene	Alfa Aesar	B20271	10207563
Hexanal		A16265	10220644
Cyclohexene		A11359	U19B029
Bromohexane	Sigma Aldrich	U03738-513	-
1,2-Epoxyhexane	Acros Organics	335550250	A0412201
Ethylbenzène	Fluka	03080	-
1-Chlorododécane	Aldrich	24500	WXBBJ1132V
Aldéhyde Laurique	Sigma-Aldrich	W261513	MKCF5371
Dodecane	Aldrich	D231194	S14296-463
1-Dodecène	Fluka	44150	27048189
Tétrahydrofurane	VWR Chemicals	28551.296	16H234004
Cyclohexanol	Merck	8.22328.0100	S7A37928726
Acide Hexanoïque	Aldrich	153745	MKCH9032

## Annexe 2. Informations complémentaires sur la section efficace

La section efficace est le paramètre le plus important pour décrire les collisions, car il est à la base de la définition des autres. Il s'agit d'une grandeur physique, assimilée à une surface, permettant de caractériser la probabilité d'interaction d'une particule pour une réaction donnée. C'est donc une grandeur fondamentale pour la simulation des processus plasmas.

On la nomme  $\sigma$  et elle est homogène à une surface, s'exprimant donc en  $m^2$ . Une unité spéciale, le barn b, est aussi employée, et est telle que :  $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$ . On représente la section spécifique  $\sigma$  d'une particule P pour une réaction donnée comme un disque ayant pour centre celui de la particule P et un rayon d'autant plus grand que la collision est probable, et d'autant plus petit que probabilité de collision est faible.

Une première approche, simple, permet de comprendre ce que caractérise cette valeur. On considère dans ce cas-là deux particules P1 et P2 neutres, quelconques, dans le modèle des sphères dures, avec des rayons respectifs  $r_1$  et  $r_2$ . La collision entre P1 et P2 a lieu, tout simplement, quand les sphères parviennent à se toucher (voir Figure 0-1). La section efficace peut alors être définie comme étant l'aire d'un disque ayant le même centre que P1 et ayant un rayon  $r = r_1 + r_2$ , d'où une première formule simplifiée :

$$\sigma = \pi \cdot (r_1 + r_2)^2 \quad (0-1)$$

Très rapidement cependant, il apparaît que la section spécifique ne va pas dépendre que des rayons des particules.

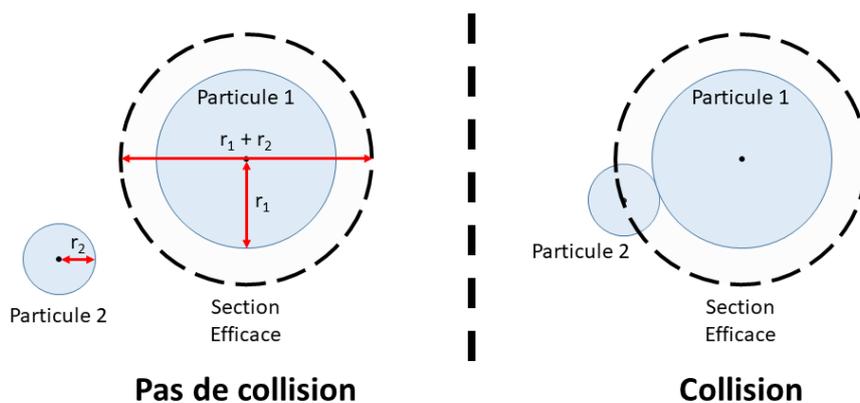


Figure 0-1 - Principe de la section efficace. A gauche, les centres des sphères dures représentant les particules sont hors de la section efficace, et la collision n'a donc pas lieu. A droite, ces centres sont à l'intérieur de la Section efficace, et la collision a lieu.

Comme exposé en Figure 1-6, la distance  $r$  va jouer un rôle majeur dans l'approche et la collision potentielle des particules, puisque les forces d'interaction, par exemple pour une interaction Coulombienne, sont fonctions de la distance. A longue distance, des interactions attractives ont lieu : dipôle-dipôle attractive de Van der Waals, Coulombiennes attractives ou répulsives entre espèces chargées. A courte distance, cependant, ce sont les interactions répulsives faibles qui prédominent.

Prenons par exemple désormais le cas de deux particules P1 et P2 possédant chacune une charge électrique opposée l'une à l'autre. Dans le référentiel de P1, l'approche de P2 va être accélérée et/ou déviée, à partir d'une certaine distance, par l'interaction coulombienne :

$$|F_c| = Z \frac{|q_1 q_2|}{4 \pi \epsilon_0 r^2} \quad (0-2)$$

Avec  $Z=1$  si les charges sont de signes opposés, et  $Z = 0$  si les charges sont de mêmes signes. A partir d'une certaine distance  $r' > r_1 + r_2$ , cette force va donc être capable d'amener P2 à entrer en collision avec P1, même si sa trajectoire initiale ne le permettait pas. La section spécifique est alors plus grande, de valeur :

$$\sigma = \pi \cdot r'^2 \approx \pi \frac{q^4}{(4 \pi \epsilon_0 \epsilon)^2} \quad (0-3)$$

La section spécifique est donc une probabilité complexe qui dépend fondamentalement de la nature et de l'état des particules :

- Comme dit précédemment, le rayon  $r$  de la particule est à la base de la définition de la section efficace.
- La vitesse d'approche  $v$ , et donc la température de l'électron est fondamentale, puisqu'elle caractérise la quantité d'énergie cinétique transmissible.
- La présence d'interaction dipôle-dipôle attractive à longue distance va augmenter la probabilité de collision entre deux particules, et donc augmenter la valeur de  $\sigma$ , et vice-versa pour les interactions répulsives entre deux particules de mêmes charges.
- La réactivité entre les deux particules aura également un impact : si celle-ci est faible, le rayon de la surface efficace diminue

Pour conclure sur cette notion, il est donc évident que chaque collision nécessite une étude spécifique pour déterminer la valeur de la section efficace. Des modèles complexes existent pour calculer précisément cette probabilité<sup>17</sup>, mais dans notre étude, nous exploiterons des valeurs de section efficace issues de la littérature, notamment lors de nos simulations.

### Annexe 3. Nomenclature des états excités atomiques

La nomenclature des états excités des atomes est souvent confuse dans la littérature, plusieurs notations coexistant malheureusement. Nous présenterons ici deux notations classiquement utilisées et qui seront employées dans la suite de ce manuscrit : le terme spectroscopique et la notation de Paschen.

#### Terme spectroscopique

Le **terme spectroscopique** correspond à la notation par “**couplage LS**”, aussi appelée notation de Russell-Saunders ou couplage spin-orbite, est utilisée pour décrire l'état des atomes légers. Elle utilise pour cela le nombre quantique angulaire global  $L = \sum(m_l)$  et le nombre total de spin  $S = \sum(m_s)$ , de la façon suivante :

$$^{2S+1}L_J$$

Avec  $J = L+S$  le nombre quantique de moment angulaire total. L et S décrivent en effet correctement la répartition des électrons sur une orbital donnée. On associe une lettre à L, de la façon suivante :

Valeur de L	0	1	2	3	4
Lettre associée	S	P	D	F	G

#### Exemple de l'atome d'oxygène fondamental :

L'oxygène présente une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^4$ . L'état fondamental de l'atome d'oxygène, obtenu en suivant les trois règles de Hund, est le suivant :

ml	1	0	-1
ms	↑↓	↑	↑

$M_S$	$M_L$
1	1

On a donc  $S=1$  et  $L=1$ , on a donc  $2S+1 = 3$  et L noté P. D'où l'écriture  $O(^3P_2)$  pour l'oxygène fondamental. On parle d'oxygène *triplet* car il présente un spin non nul, avec deux électrons de spin de même valeur.

Exemple de l'atome d'oxygène métastable O(<sup>1</sup>D) :

Si l'on fait maintenant l'exercice inverse, en prenant l'exemple de l'oxygène métastable singulet O(<sup>1</sup>D). On parle cette fois-ci d'oxygène *singulet* car le spin total est nul.

$L=D=2$  et  $2S+1 = 1$  donc  $S = 0$ . On peut donc écrire la configuration suivante :

ml	1	0	-1
ms	↑↓	↑↓	

$M_S$	$M_L$
0	2

Cette notation permet donc bien de décrire l'organisation des électrons au sein d'une couche électronique, dégénérée ou non.

Notation de Paschen

La **notation de Paschen** est également utilisée dans la littérature, cette fois-ci pour la description des niveaux d'énergie des états excités des gaz rares. Ces états excités, correspondant à un unique électron ayant quitté son orbitale fondamentale, peuvent être ainsi décrits par la formule :

$$\mathbf{X\ n'l\#}$$

Avec X l'atome de gaz rare correspondant, l le nombre quantique azimutal de l'électron excité (orbitales de type s, p, d...). n' est une incrémentation, permettant de déterminer de quelle couche électronique, par rapport à celle de l'état fondamental, est issue l'orbitale l considérée. n' croît donc linéairement avec le numéro quantique de la couche électronique contenant l'électron excité.

# est un nombre complémentaire (pas systématiquement indiqué) distinguant plusieurs niveaux d'énergie disposant de la même configuration électronique (plus la valeur de # est faible, plus l'énergie est élevée dans une configuration électronique donnée).

Exemple des états excités de l'argon :

Configuration électronique	n'l
$[\text{Ne}]3s^23p^6$	Etat fondamental
$[\text{Ne}]3s^23p^54s^1$	1s
$[\text{Ne}]3s^23p^54p^1$	2p
$[\text{Ne}]3s^23p^55s^1$	2s
$[\text{Ne}]3s^23p^55p^1$	3p
$[\text{Ne}]3s^23p^56s^1$	3s

#### Annexe 4. Nomenclature des états excités moléculaires

Un **terme spectroscopique**, similaire à celui utilisé pour les atomes, est employé pour décrire les orbitales moléculaires. On le note :

$$2S+1 \Lambda_{\Omega, (g/u)}^{(+/-)}$$

Avec S le spin total,  $\Lambda$  la projection du moment cinétique orbital sur l'axe internucléaire (dont les valeurs, 0/1/2/3 sont respectivement représentées par  $\Sigma/\Pi/\Delta/\Phi$ ),  $\Omega$  la projection du moment cinétique total sur l'axe internucléaire.

Pour les molécules diatomiques homo-nucléaires, g/u indique respectivement une symétrie paire/impair, si elle existe.

Pour les états  $\Sigma$ , la notation  $^{+/-}$  indique la présence/absence de symétrie de réflexion autour d'un plan arbitraire contenant l'axe internucléaire.

#### Exemple des états triplet et singulets du dioxygène $O_2$ :

Le dioxygène possède trois configurations électroniques distinctes, présentées en Figure 0-2.

L'état **triplet** (spin non nul, issu deux électrons parallèles de même spin) présente deux électrons de même spin, donc  $2S+1=3$ . Chaque orbitale présente un électron, donc  $L=0$ , d'où la notation  $\Sigma$ . Nous n'aborderons pas ici la question des symétries. On a finalement la notation en  $^3\Sigma$ .

Le même raisonnement peut être tenu pour les deux états singulets.

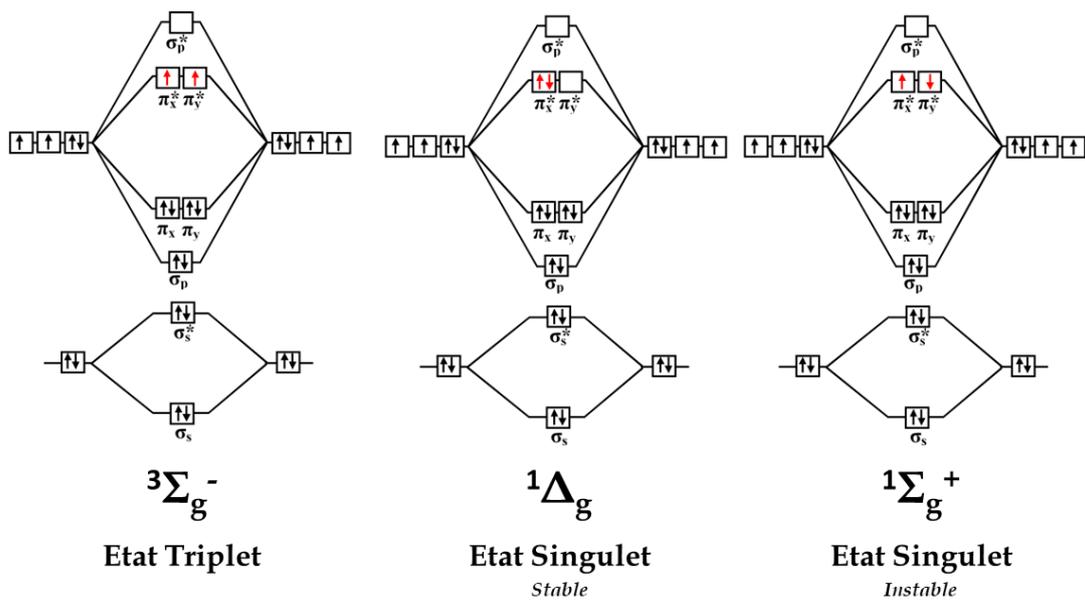


Figure 0-2 - Configurations électroniques des états triplet et singlets (stable et instable) du dioxygène.<sup>168</sup>

## Annexe 5. Réacteur plasma « Taylor-Flow »

Le réacteur à écoulement à bulles, dit « Taylor Flow », est l'un des réacteurs alternatifs au Biflow utilisé dans cette thèse. Cette géométrie de microréacteur plasma a déjà été le sujet de travaux au sein du laboratoire<sup>11,12</sup>.

Il a été proposé d'utiliser ce réacteur pour synthétiser de micro-capsules de polymères, via polymérisation plasma à l'interface Gaz-Liquide. L'objectif était donc cette fois de créer un objet micrométrique, plus que la synthèse précise d'une molécule donnée, avec pour finalité des applications en vectorisation de principes actifs.

Afin d'explorer cette idée, il a été choisi de reprendre le design issu des travaux de A. Lepoetre et de M. Poujol (**Figure 0-3**). Ce réacteur propose une longueur de canaux de 49 mm, avec des canaux rectangulaires de 500  $\mu\text{m}$  de large et de 60  $\mu\text{m}$  de haut.

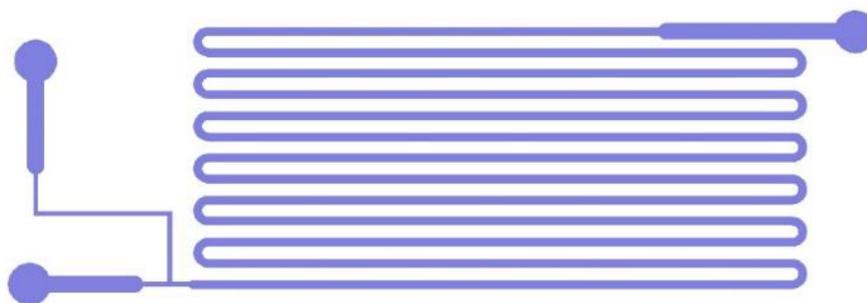


Figure 0-3 - Schéma des canaux du réacteur à bulles, avec injecteur flow-focusing.

Avec succès, il a été possible d'obtenir un écoulement de Taylor relativement stable avec l'association Argon-Hexène ( $Q_l = 20 \mu\text{L}/\text{min}$  et  $Q_g = 0,08 \text{ mL}/\text{min}$ ), montrant une alternance de la taille des trains de bulles un canal sur deux (**Figure 0-4-a**). Un plasma homogène en présence de gaz seul a également été obtenu (**Figure 0-5-a**).

Dès lors que la haute tension atteint une certaine valeur de tension, le train de bulles est altéré, subissant une élongation des bulles même en l'absence de plasma (**Figure 0-4-b**), le volume des bulles et gouttes augmentant alors (**Tableau 66**).

En présence de plasma, les perturbations de l'écoulement se multiplient, avec l'apparition de micro-gouttes, de slugs de tailles irrégulières parfois mobiles mais parfois également figés, immobiles, dans le réacteur (**Figure 0-4-c**). Une situation qui s'intensifie en augmentant la tension (**Figure 0-4-d**). Le plasma est alors beaucoup moins intense, et le suivi ICCD permet également de visualiser la position relative des gouttes et du plasma (**Figure 0-5-b**).

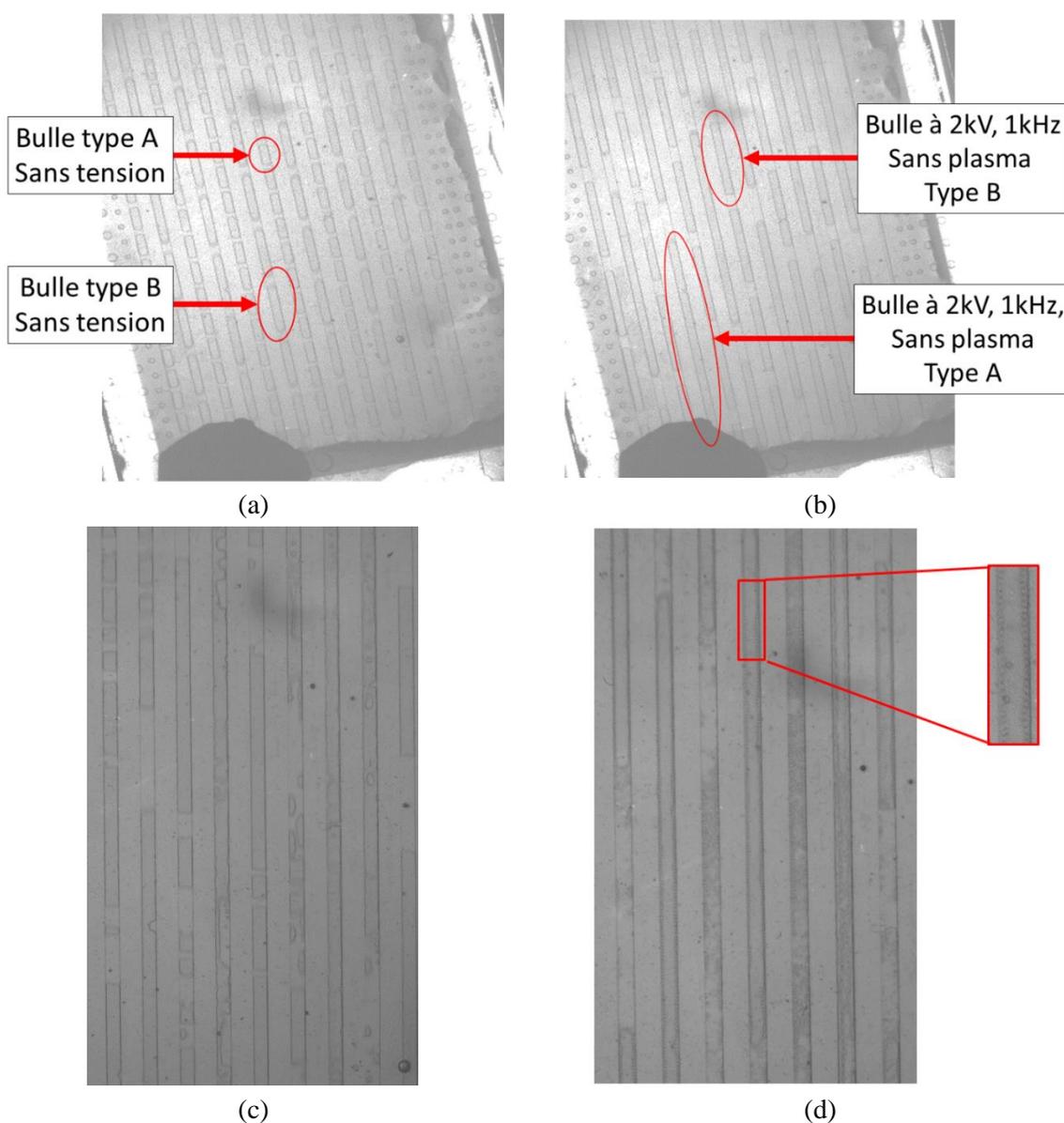
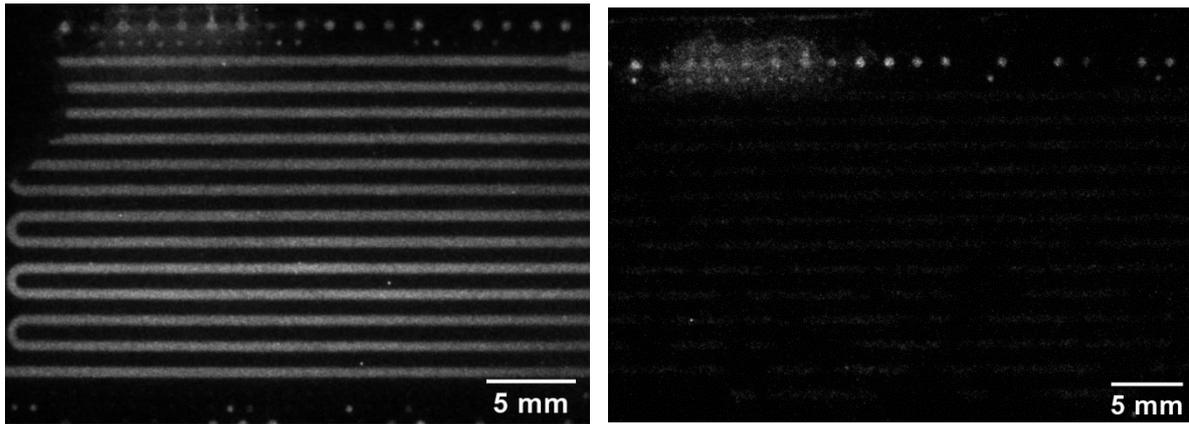


Figure 0-4 - Ecoulement Taylor flow - Hexène 20  $\mu\text{L}/\text{min}$ , Argon 80  $\mu\text{L}/\text{min}$ . (a) Sans haute tension. (b) Sous haute tension, signal sinusoïdal, 2 kV, 1 kHz. (c) Avec plasma, à 4,5 kV, 1 kHz. (d) Avec plasma, à 6,5 kV, 1 kHz.



(a)

(b)

Figure 0-5 – Photo à la caméra ICCD du plasma. (a) En présence d'argon seul, 2,1 kV, 1 kHz. (b) Avec écoulement hexène-Argon, 6,5 kV, 1 kHz.

Tableau 66 - Evolution des longueurs et volumes de gouttes et de bulles sans haute tension et à 2,5 kV.

	Longueur bulle ( $\mu\text{m}$ )	Longueur goutte ( $\mu\text{m}$ )	V gaz ( $\mu\text{L}$ )	V goutte ( $\mu\text{L}$ )
Sans HT type A	2738	576	0,068	0,014
Sans HT type B	1242	223	0,031	0,0056
2,5kV, type A	13815	2628	0,35	0,066
2,5kV, type B	5142	831	0,13	0,021

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de ces perturbations.

L'**électro-mouillage** semble avoir un rôle non négligeable puisque même en l'absence de décharge, le train de bulle subit une déformation (élongation). Par ailleurs, le **plasma** peut entraîner une pression supplémentaire sur les bulles, les déstabilisant puis provoquant le système chaotique présenté en Figure 0-4. Enfin, la **hausse de température** au sein du réacteur, lors de l'expérience, va nécessairement altérer la pression partielle d'hexène en phase gaz, et donc modifier potentiellement l'écoulement. En effet, la température n'était pas un paramètre contrôlé à cette étape de la thèse.

En conclusion, l'idée initiale de capsules de polymères de tailles contrôlés n'a pas pu être réalisée avec le système alors employé. Quelques solutions peuvent être proposées comme perspectives.

L'utilisation d'une source électrique pulsée pourrait limiter la durée et quantité des décharges perturbant l'écoulement. Il est à noter que rapidement après l'arrêt de l'alimentation haute tension, l'écoulement parvient à retrouver son régime de train de bulles sans qu'il soit nécessaire de réinitialiser l'écoulement. Un régime pulsé pourrait donc générer le plasma sans rompre les bulles.

D'autres modifications, plus anecdotiques, pourraient aider à stabiliser l'écoulement. La limitation de la zone d'électrodes, qui s'étendait jusqu'à la zone de formation des bulles, devrait être réduite. L'ajout d'un contrôle de température serait évidemment nécessaire pour éviter l'évaporation. L'utilisation d'un réacteur en verre, sans NOA, pourrait améliorer les résultats ici proposés. Par ailleurs, ce réacteur a été mis de côté faute d'un bon maintien de l'écoulement. Cependant, il serait pertinent de s'interroger sur les rendements et sélectivités proposés par celui-ci. Leurs valeurs pourraient en effet être, malgré les défauts d'écoulement, satisfaisantes.

## Annexe 6. Réacteurs batchs développées durant la thèse

La synthèse plasma en réacteur batch a été développée à plusieurs reprises dans la littérature, notamment lors de tentatives de polymérisation plasma.

Les réacteurs batch ont été les premiers réacteurs manipulés et conçus lors de cette thèse. En opposition aux réacteurs continus, les réacteurs batchs sont des cuves de tailles variables, contenant une quantité donnée de matière qui va être mise au contact du plasma de différentes façons. La durée d'exposition au plasma du liquide est égale alors à la durée entre l'allumage et l'extinction du plasma.

Nous détaillerons, en prenant comme exemples les prototypes développés durant cette thèse, les intérêts et défauts de telles technologie, ainsi que leurs usages potentiel au laboratoire.

### Réacteur batch de synthèse

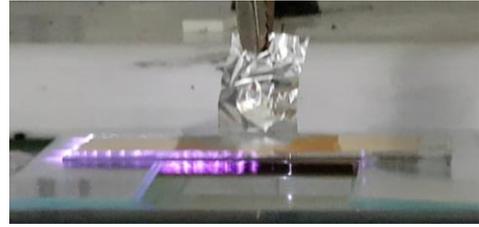
Les premiers réacteurs batchs conçus pour la synthèse chimique avaient plusieurs objectifs. Premièrement, ces réacteurs devaient être des outils de screening rapide, peu coûteux ce qui, en cas de casse, de bouchage ou de salissure, limiterait les pertes de temps et d'argent significative. Un second objectif était également de comparer la réactivité batch/continu, afin de pouvoir d'une part réfléchir aux problématiques apparaissant lors du scale-up et d'autre part de mettre en évidence les avantages des micro-technologies par rapport aux plasmas de plus grande échelle.

Avec l'aide de A. Lepoetre et J. Wengler, différents réacteurs ont été conçus pour répondre à ce double objectif. Des premiers essais dont les électrodes étaient constituées de clou (réacteur quasi pointe-plan, **Figure 0-6-a**) ou de punaise métallique (réacteur quasi plan-plan, **Figure 0-6-c, d**) aux dernières versions plus abouties (réacteur pointe-cylindre, **Figure 0-6-e, f, g, h, i**), en passant par les tentatives plus aventureuses et instables (réacteur plan-plan, **Figure 0-6-b**), de nombreux types de réacteurs ont pu être développés très rapidement, avec plus ou moins de succès.

Quel que soit le modèle, l'instabilité du plasma et la génération d'arc destructeur (**Figure 0-6-i**) conséquente fut rapidement problématique au-delà de certaines valeurs de puissance.



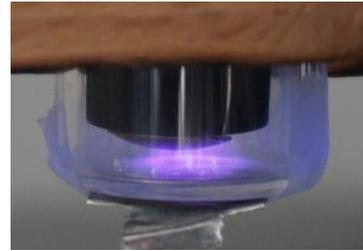
(a)



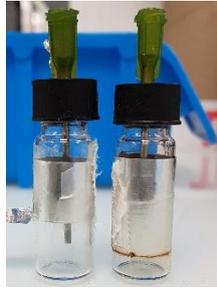
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)

Figure 0-6 – (a) Réacteur pointe-plan clou. (b) Réacteur plan-plan à lame de verre couverte d'or. (c) Réacteur plan-plan punaise-Aluminium. (d) Réacteur plan-plan punaise-Aluminium en présence de plasma. (e) Réacteurs Barre-Cylindre sans effet de pointe (à gauche) et avec effet de pointe (à droite). (f) Réacteur Barre-cylindre avec effet de pointe. (g) Réacteur Barre-Cylindre en or avec ouverture latérale pour observation et enregistrement OES. (h) Réacteur barre-cylindre or avec plasma stabilisé d'hélium et enregistrement OES. (i) Passage à l'arc étape par étape dans un réacteur Barre-cylindre dit « sans effet de pointe », plasma d'argon. On observe un échauffement successif et rapide de la pointe, précédant l'arc.

Plusieurs phénomènes sont à l'origine de ces instabilités :

- L'utilisation d'une puissance électrique beaucoup plus élevée en batch que dans les microsystèmes, du fait de la distance inter-électrodes plus grande,
- La modification de la physico-chimie des plasmas créés à cette échelle (plasmas de streamers, rarement diffus),
- L'utilisation de gaz naturellement plus enclin à passer à l'arc, ce qui est le cas de l'argon par exemple, avec comme exemple inverse celui de l'hélium.

Cependant, plusieurs réacteurs batch ont permis d'obtenir des plasmas stables dans le temps, bien que rarement homogènes/diffus. Ce dernier critère n'a d'ailleurs été obtenu que dans de rares le cas, principalement avec l'hélium, sur l'un des derniers modèles barre-cylindre testé. En effet, les plasmas d'hélium sont plus enclins à être diffus à la pression atmosphérique tandis que les plasmas d'argon forment facilement un ou plusieurs streamers.

Dans ces quelques réacteurs fonctionnels, quelques expériences gaz-liquide ont pu être menées (**Figure 0-7**). Cependant, le stripping, important à cette échelle du fait des débits de gaz alors imposés, s'est révélé à son tour problématique dans certains cas.

Le développement d'une forme stable de cet outil aurait nécessité un temps conséquent. Les technologies batch de screening ont donc rapidement été abandonnées au profit des microréacteurs plasmas. Cependant, quelques expériences notables ont pu y être efficacement menés : test de polymérisation du méthacrylate de méthyl, réaction allylamine-benzène, spectre OES de l'argon, résolution de questions entourant l'apparition de coproduits supposés être issus de la dégradation de la NOA...



(a)



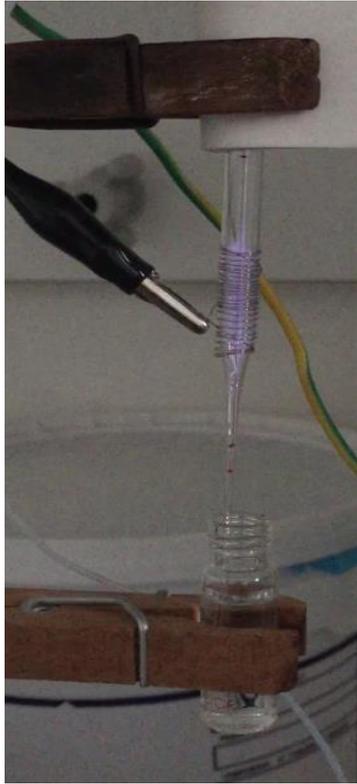
(b)

*Figure 0-7 – (a) Réacteur pointe-plan fonctionnant en présence d'un liquide, plasma d'argon. (b) Réacteur Barre-Cylindre fonctionnant en présence de liquide, plasma d'argon. On constate une modification de la couleur du plasma, résultant probablement de la modification de la nature du gaz ou par l'infiltration d'air.*

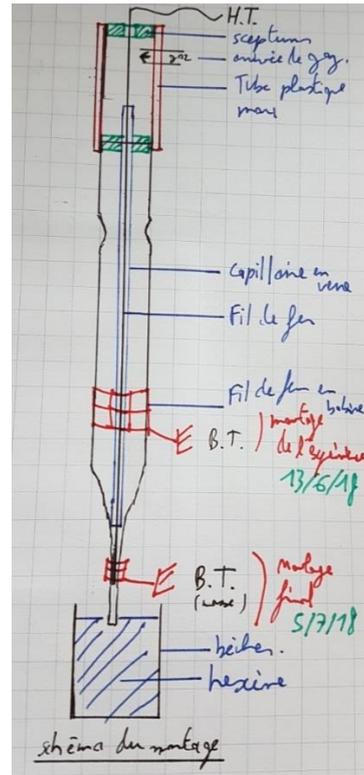
D'autres réacteurs batchs ont été développés dans le but de réaliser de premières preuves de concept de systèmes qui auraient pu ensuite être transposés en système microfluidique. En effet, les géométries et systèmes microfluidiques innovants pouvant être particulièrement long et complexe à mettre en œuvre (protocole de fabrication à établir, géométries et dimensions des canaux à déterminer...), il est parfois plus simple de tester un concept rapidement sur un modèle de paillasse. Deux systèmes ont ainsi été expérimentés.

Le premier fut un système de plasma bullé, développé avec l'aide de M. Zhang. L'objectif de ce réacteur était de simuler un plasma bullé dans un liquide, dans le but de reproduire l'effet qu'aurait un plasma injecté dans le micro-réacteur à bulles présenté en Annexe 5, après avoir été généré *ex situ* et non plus *in situ*, évitant ainsi la destruction des trains de bulles. Les résultats démontrèrent via GCMS une très faible réactivité, mais existante malgré tout.

Un second réacteur, plus massif, a été conçu dans le but de simuler une « distillation plasma ». Le principe de cette distillation était de simuler le fonctionnement d'un microréacteur chauffé de telle sorte que l'intégralité des produits liquides passent en phase gaz, pour y réagir directement avec le plasma. Le principe du montage était donc de faire bouillir un réactif, qui, s'évaporant, montait dans une colonne de Vigreux en traversant une zone de génération plasma, sous atmosphère d'argon. De par la complexité et la dangerosité du montage, et par la distance entre cette idée d'une réaction complète en phase plasma et le sujet de thèse initial de plasma gaz-liquide, il fut rapidement décidé d'abandonner cette idée.



(a)



(b)



(a)



(b)

Figure 0-8 - (a) Dispositif dit de distillation plasma. (b) Zoom sur la zone de génération de plasma, alors en fonctionnement.

## Annexe 7. A l'origine des électrons libres, les rayons cosmiques

Pour comprendre l'origine de ces électrons libres et la raison de leur présence autour de nous, il faut sortir un instant de l'orbite terrestre, et s'intéresser aux rayons cosmiques et aux étoiles.

Les rayons cosmiques sont des particules chargées constituées de noyaux d'atomes dénudés de leurs électrons orbitaux. On y trouve principalement des protons, mais aussi des noyaux d'Hélium (10%), ainsi que d'autres éléments minoritaires.<sup>207</sup> Produits par des novas ou supernovas (notamment type II), leur vitesse approche celle de la lumière et leur énergie est supérieure ou égale à  $10^9$  eV/nucléon<sup>208</sup> (Figure 0-9).

Avec une densité de  $10^{-10}$  particule/cm<sup>3</sup> dans l'espace, chaque particule y est séparée d'une distance de 20 m, ce qui pourrait faire penser à un phénomène assez mineur d'un point de vue terrestre. Cependant, à l'échelle astronomique, ces rayons cosmiques forment un gaz continu et extrêmement chaud, dont l'importance est non-négligeable.

Arrivés sur Terre, les rayons cosmiques de basse énergie sont absorbés par l'atmosphère, tandis que ceux d'énergie supérieure ou égale à  $10^9$  eV peuvent interagir avec la matière terrestre, dont les gaz, et produire de nouvelles espèces. L'interaction de ces espèces très énergétiques avec l'atmosphère est complexe, celle-ci étant également soumise aux radiations et aux particules énergétiques solaires. L'ensemble de ces rayons extra-planétaires engendrent des cascades d'ionisations, responsables, entre autres, des aurores boréales et de la naissance des électrons libres.

Pour comprendre en quoi les rayons cosmiques peuvent générer des électrons libres, il faut rappeler l'énergie de première ionisation d'un atome précédemment définie. Celle-ci caractérise l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher l'électron le moins lié à l'état gazeux pour former un ion positif. Pour l'argon, cette énergie est de 15,76 eV, soit une énergie bien plus faible que celle des rayons cosmiques. Par collision, les rayons cosmiques, mêmes d'énergie réduite suite à la traversée de l'atmosphère, peuvent donc facilement transmettre une énergie suffisante aux atomes de gaz pour être ionisés, et produire donc des électrons libres.



Figure 0-9 - Supernova de type II, dite « à effondrement de cœur ». Dans ces supernovas, issues d'étoiles massives (8 fois la masse du Soleil !) en fin de vie, l'expulsion violente de couches externes a lieu, après la contraction/l'effondrement de la partie la plus centrale de l'étoile. A sa mort, l'étoile, donne naissance à une étoile à neutron ou un trou noir.<sup>209</sup>

## Réparation des électrodes

Les étapes de la réparation sont les suivantes.

**Étape 1 :** Après une étape de chauffe du réacteur sur une plaque chauffante (80 et 100 °C pour la résine RS PRO, 200 °C pour résine Loctite), l'ensemble des éléments collés à la surface du réacteur (NOA, résine époxy, pâte d'argent et scotch) sont retirés à l'aide d'une lame de rasoir propre et neuf. Essuyer la surface à l'aide d'un chiffon imbibé d'acétone et/ou d'isopropanol permet d'évacuer certains résidus de colle, ou de faciliter leur décrochage au rasoir.

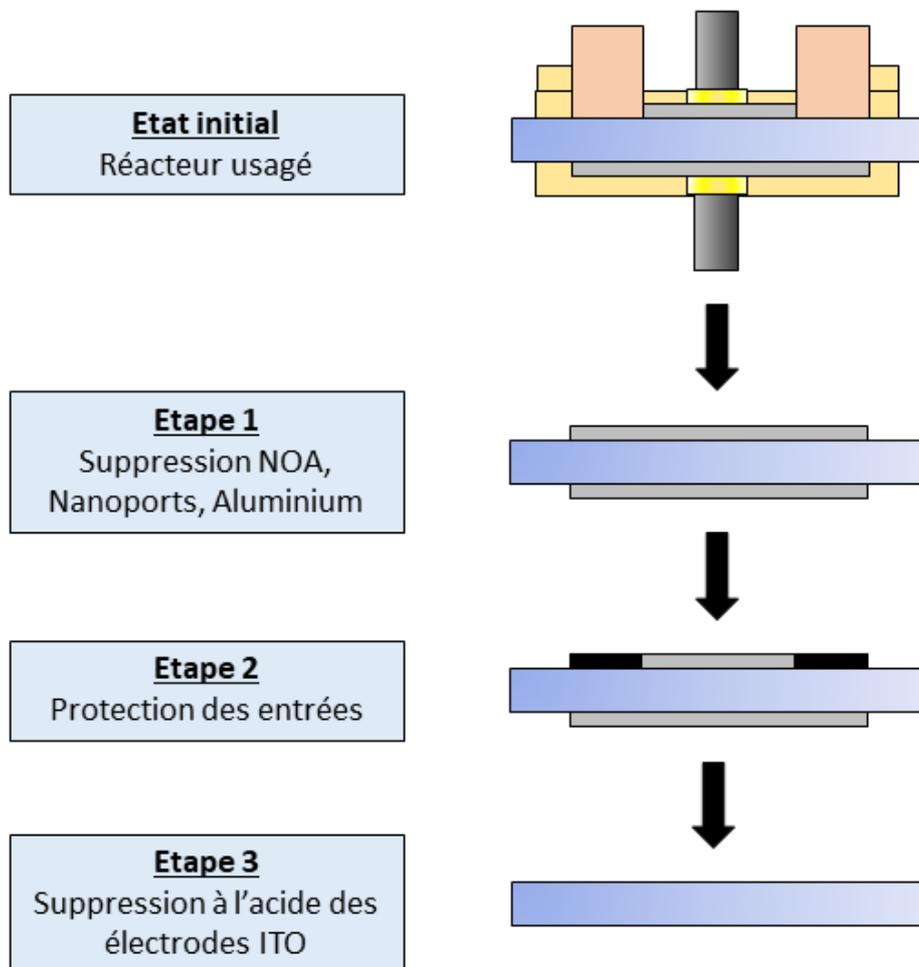


Figure 0-10 - Processus de recyclage des réacteurs endommagés.

**Etape 2 :** Une fois le réacteur et les électrodes propres et à nu, sans trace de colle aucune, on dépose à chaque entrée du réacteur un scotch résistant de façon satisfaisante à l'acide – la référence du scotch retenu est inconnue. Ces scotchs permettent de sceller les entrées pour éviter la pénétration de particules métalliques flottant dans l'acide au sein des microcanaux du Biflow, où elles pourraient se déposer, altérant ainsi le bon fonctionnement du réacteur *a posteriori*.

**Etape 3 :** Une fois les entrées scellées, le réacteur est plongé dans un bain agité par ultrasons et contenant :

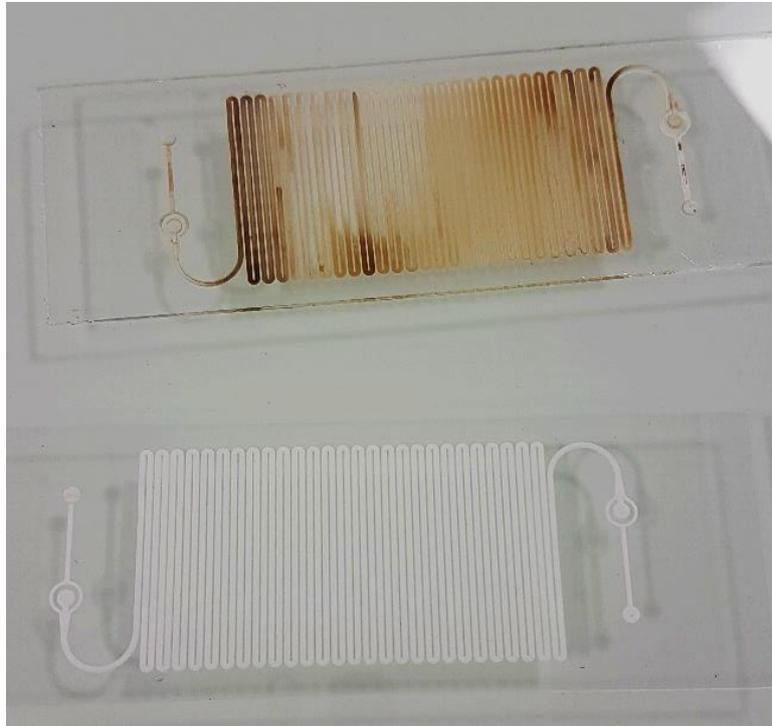
- Un mélange approximatif d'acide chlorhydrique (*HCl 37%, VWR Chemicals*) et d'acide nitrique (*HNO<sub>3</sub>, 52,5%, VWR Chemicals*), pour l'ITO. Généralement on verse approximativement le même volume des deux acides.
- Un premier bain d'HCl et d'HNO<sub>3</sub> (retire l'or et l'ITO), puis dans un bain de « chromium etchant » (retire le Chrome d'adhésion) pour les couples ITO/Or. (*Chromium Etchant, Sigma Aldrich*).

Après le bain d'acide, un rinçage soigné à l'eau est nécessaire avant de pouvoir manipuler à nouveau le réacteur. Après un rinçage à l'isopropanol ou à l'acétone, puis un séchage grossier au pistolet à air comprimé, il est possible de retirer les scotchs.

Il est ensuite nécessaire de sécher les canaux du réacteur, dans lesquels du liquide a pu s'infiltrer. Le séchage peut s'effectuer en une nuit dans une cloche à vide, afin de supprimer au maximum toute trace d'eau ou de résidu organique interne. La méthode optimale reste cependant de remonter temporairement des Nanoports, puis de procéder à un nettoyage rapide au dichlorométhane du réacteur, avant de le sécher directement en interne par un flux d'oxygène ou d'argon, à quelques mL/min. Cette étape permet d'assurer le bon séchage des canaux, mais également le bon nettoyage d'éventuels résidus organiques post-manip.

L'absence de ces étapes de nettoyage/séchage post-acide entraîne, lors de l'étape de recuit, la formation de dépôts à l'intérieur des microcanaux (Figure 0-11). Ces dépôts, non-nettoyables sous plasma d'oxygène ou par des solvants classiques (dichlorométhane, heptane, toluène, isopropanol, eau), n'ont pas pu être identifiés ni nettoyés. S'ils ne semblent pas avoir d'influence majeure sur le bon fonctionnement du réacteur (voir 4.2.4), leur absence reste souhaitable car ils peuvent altérer la nature chimique du plasma ou l'écoulement.

Une fois le réacteur dénudé, propre et sec, il est possible de reprendre les étapes présentées en 3.1.3 pour retrouver un réacteur fonctionnel.



*Figure 0-11 - Après une phase de réparation des électrodes, un réacteur initialement neuf (en bas) peut voir ses canaux s'encrasser lors de l'étape de recuit (en haut). Cela provient d'un mauvais nettoyage/séchage des canaux en amont du recuit.*

## Annexe 9. Modèle de refroidisseur en PDMS

L'un des principaux challenges qui est apparu dans le premier tiers de cette thèse a été de parvenir à contrôler, en présence de haute tension, la température de notre réacteur. Si la solution finalement retenue a été présentée au chapitre 3, nous proposons ici une voie alternative pour la conception d'un refroidisseur en PDMS entourant le réacteur. Cette solution a été abandonnée car plus complexe à mettre en œuvre, à employer et finalement moins performante que le contacteur liquide-liquide présenté en 3.2.2.

A partir des travaux de Shiroma *et al.*<sup>64</sup>, il a été proposé de construire une gaine de PDMS réversible (*i.e.* facile à retirer en cas de problème ou de réparation nécessaire du réacteur). Cette gaine, creusée d'un côté, permettait le passage d'un flux d'eau directement mis en contact avec l'électrode de masse du réacteur (Figure 0-12, Figure 0-13).

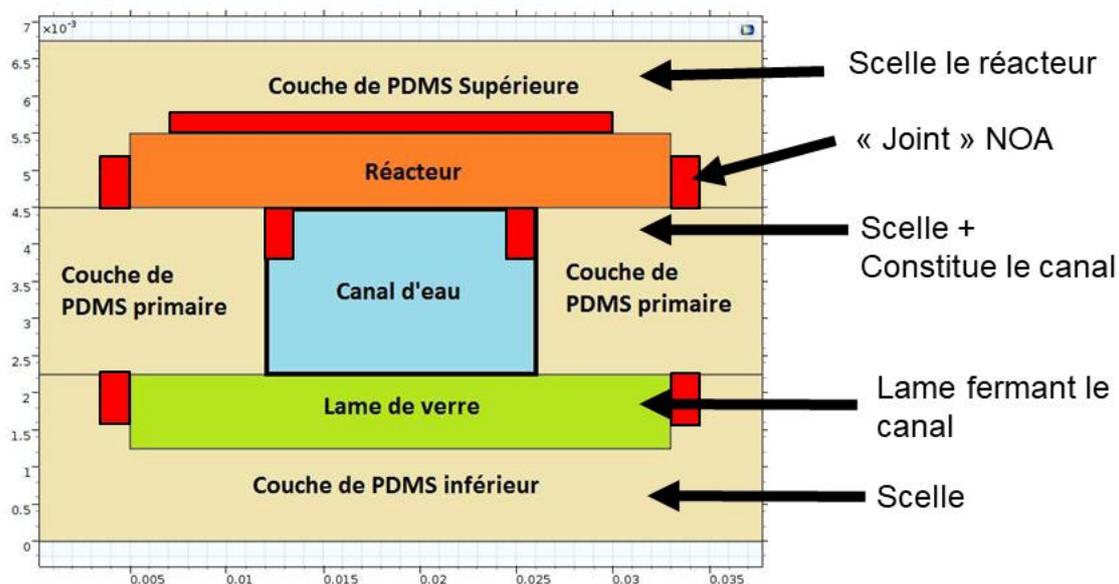


Figure 0-12 - Schéma de principe du refroidisseur PDMS.

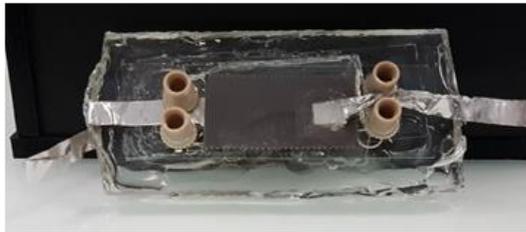
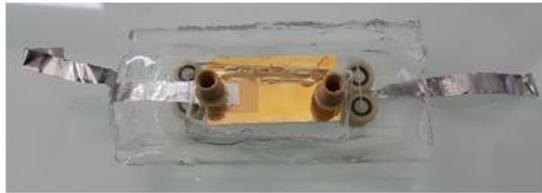
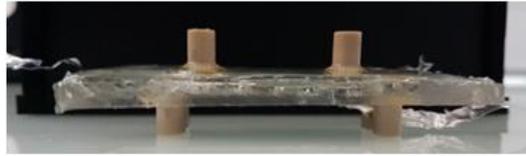


Figure 0-13 - Photographies du réacteur refroidi dans sa gaine de PDMS.

Le protocole de construction de cette gaine est précisé ci-dessous.

1. Fabriquer un flat de PDMS circulaire (20g)
2. Creuser le flat au cutter pour créer le futur canal
3. Poser le réacteur, muni de plots et d'électrodes + languettes Alu, sur le flat creusé
4. Sceller le bord du réacteur avec de la NOA, en insolant d'un côté puis de l'autre (éviter les infiltrations non réticulées côté masse)
5. Couler 20g de PDMS sur l'assemblage, sans dépasser la hauteur des plots. Passer sous vide, puis au four 60°C (plus d'une heure).
6. Retirer du four, vérifier la cuisson. Couper les parties excédentaires pour suivre la forme du réacteur, en faisant attention à ne pas appuyer trop fort pour ne pas briser le réacteur via transfert des contraintes.
7. Retourner l'assemblage pour avoir le flat primaire vers le haut. Coller par plasma O<sub>2</sub> une lame de verre, percée et munie de plots (entrée/sortie d'eau), au-dessus du canal pour le sceller.
8. Sceller la lame contre le pdms avec de la NOA.
9. Couler 20 g de PDMS sur l'assemblage, côté flat primaire et lame d'entrée/sortie d'eau. NE PAS PASSER SOUS VIDE, enfourner directement pendant plus d'une heure.
10. Sortir le réacteur, vérifier que l'assemblage est conforme aux attentes.

Par des simulations COMSOL, nous avons pu prouver qu'un débit faible de liquide, d'environ 5 mL/min pour une eau à  $T_{amb}$  en entrée, permettait avec ce système de refroidir efficacement un réacteur Biflow dans lequel 1 W d'énergie était dissipée par effet Joule (Figure 0-15).

Expérimentalement, l'efficacité de ce réacteur à gaine refroidissante a également pu être constatée (Figure 0-14). Pour un écoulement d'argon à 1,07 sccm, opposé à un écoulement d'hexène à 6,4  $\mu\text{L}/\text{min}$ , en présence d'un signal sinusoïdal  $f=1\text{kHz}$  et  $U=17,5\text{kV}$ , on observe une chute de 20 °C entre le réacteur non refroidi ( $T_r = 50$  °C) et le réacteur refroidi par un flux de 5 mL/min d'eau à 20°C ( $T_r = 25-30$  °C). On observe cependant l'impact direct, avec l'apparition de zones non homogènement refroidie (Figure 0-14-b), de l'écoulement imparfait et notamment de la présence de zone mortes dans le canal de refroidissement (Figure 0-15-c).

Par ailleurs, ce système présentait les défauts traditionnels des systèmes artisanaux. Il manquait de robustesse et de solidité, des décollements des couches PDMS apparaissant après un certain temps d'usage, tandis que le joint de NOA, sensé aider à sceller le canal liquide, était assez inefficace. Enfin, le débit de liquide ne pouvait réellement dépasser les 10 mL/min, valeur au-delà de laquelle la gaine fuyait systématiquement. Pour toutes ces raisons, le développement de ce système a été abandonné au profit du refroidisseur présenté précédemment.

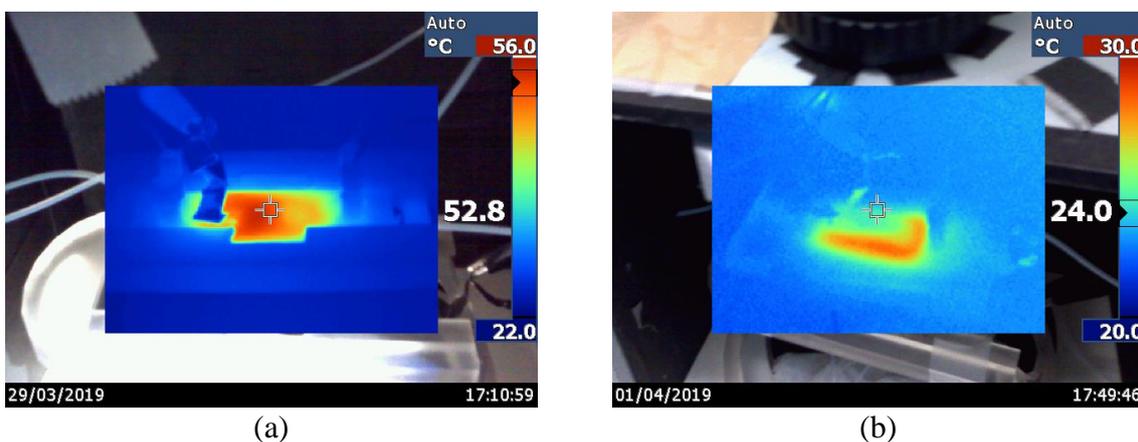
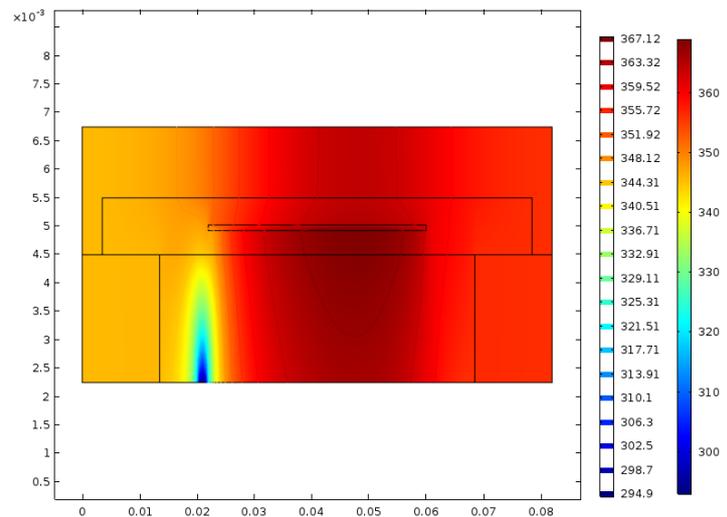
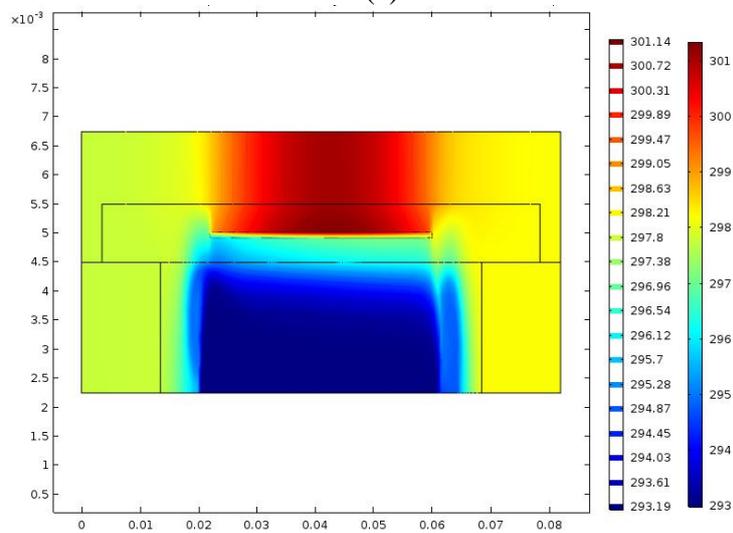


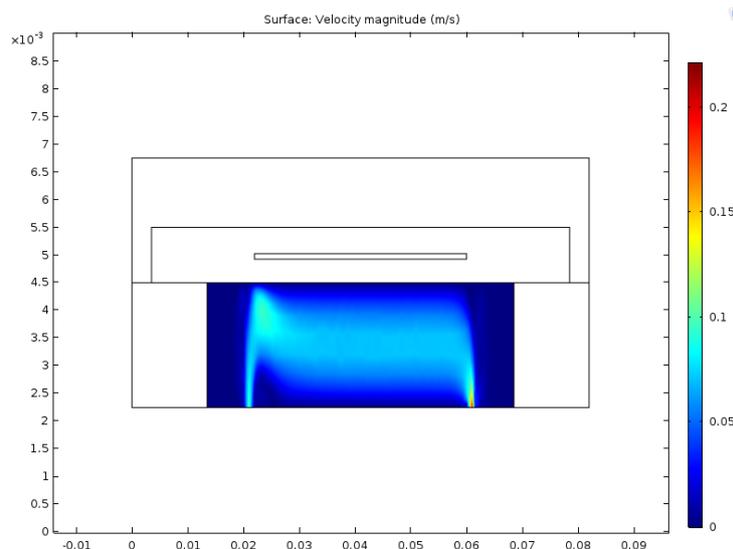
Figure 0-14 - Mise en évidence de l'impact expérimental du refroidisseur PDMS par comparaison, dans des conditions expérimentales identiques, d'un réacteur : (a) non refroidi ; (b) refroidi.



(a)



(b)



(c)

Figure 0-15 - Résultats de simulation COMSOL l'évolution de la température dans le réacteur, pour une puissance dissipée d'1 W : (a) sans écoulement d'eau dans le refroidisseur. (b) Avec refroidissement, 5 mL/min et  $T_{eau,i} = 20$  °C. L'allure de l'écoulement, laminaire, et présentée en (c), où l'on observe des zones mortes importantes.

## Annexe 10. Mesure de températures à la surface NOA par caméra thermique

Pour valider la possibilité d'utiliser une caméra thermique comme outil de détermination de la température de surface, et donc par extension du réacteur, celles-ci ont été validées par la comparaison avec les valeurs de température de surface mesurée par une sonde thermocouple. Cette comparaison a été effectuée pour le verre, l'ITO et la NOA.

Les résultats sont présentés en Figure 0-16. On constate que la caméra thermique et la sonde donnent des mesures concordantes pour le verre (Figure 0-16-a) et pour la NOA (Figure 0-16-c). Pour les mesures de températures effectuées à la caméra thermique sur l'ITO, une forte déviation est observée au-delà de 20 °C (Figure 0-16-c).

Par conséquent, la température pourra être correctement mesurée à l'aide de la caméra thermique, mais uniquement sur la NOA et le verre.

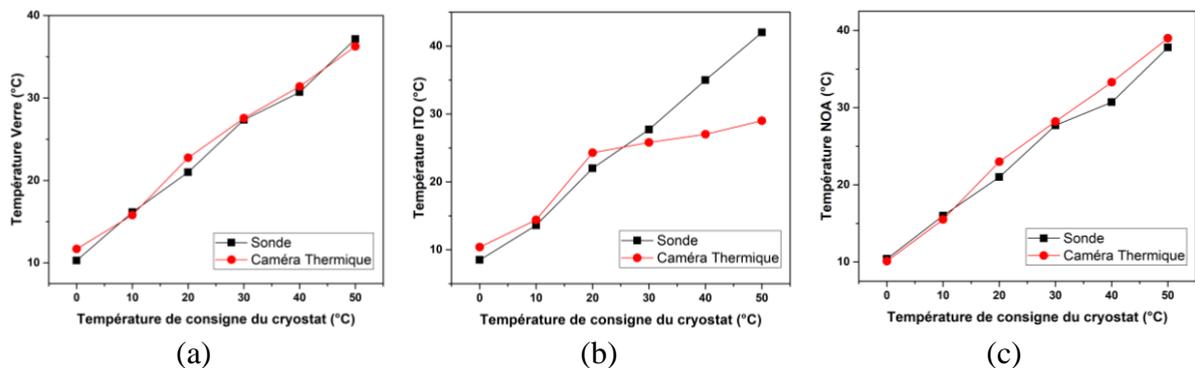


Figure 0-16 - Comparaison entre les températures mesurées par une sonde thermocouple ou une caméra thermique sur une surface : (a) de verre borosilicate, (b) d'ITO.

## Annexe 11. Tentatives de dépassement des limites en tension

Solution 1 : renforcer la couche protectrice de NOA en la dopant avec des particules isolantes

Renforcer le caractère isolant de la résine a été l'une des premières solutions envisagées. En effet, de nombreux travaux relatent de résines dopées à l'aide de micro/nanoparticules de silice<sup>210-214</sup>, d'alumine<sup>211,214-216</sup> ou encore d'autres composites d'époxydes<sup>212,215</sup>. Ces résines dopées présentent des qualités en termes d'isolation électrique, de transfert thermique ou de résistances aux contraintes mécaniques supérieures à celles des résines époxy classiques.<sup>217,218</sup>

Un dopage « maison » de la résine NOA a été imaginé à partir de ces résultats prometteurs, proposés dans la littérature. Celui-ci a été fait à l'aide de poudre de silice.

Le mélange, approximatif, entre la NOA liquide (chauffée à 60 °C) et les particules de silice est effectué sur une lame de verre propre, à l'aide d'une pipette pasteur en plastique. Cette même pipette sert ensuite à déposer la résine dopée obtenue, encore liquide, sur le réacteur, avant réticulation par insolation UV (voir méthode de fabrication du réacteur, 3.1.3).

Le réacteur ainsi protégé est présenté en **Figure 0-17**. On note que le manque de transparence du mélange obtenu nous a contraint à ne déposer cette nouvelle résine dopée que sur les bords des électrodes, zones de naissance favorisées des décharges coronas.



Figure 0-17 - Réacteur à isolation NOA renforcé par de la poudre de silice sur les bords.

Afin de valider ou non cette potentielle amélioration, le réacteur est soumis à une expérience test, en l'occurrence un plasma d'Hélium (0,5 mL/min) en présence d'hexène (3 $\mu$ L/min).

Cependant, des surtensions, visibles à l'œil nu, apparaissent sous les zones théoriquement surprotégées par l'époxy dopée, et ce à une tension anormalement basse de 8 kV, pour une fréquence de 1 kHz (les surtensions aux arêtes apparaissent généralement seulement au-delà de 15 kV). Cette défaillance est confirmée par des surchauffes locales observée à la caméra thermique.

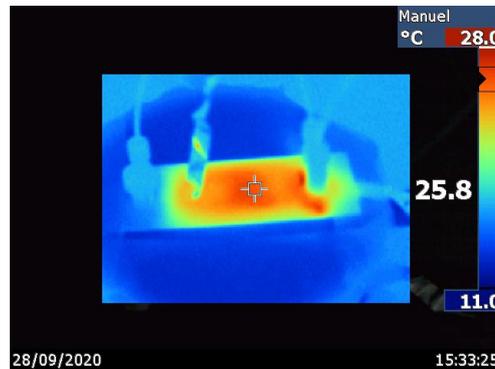


Figure 0-18 - Cartographie des températures de surface du réacteur à bord protégé par la NOA dopée. On observe de nettes zones de surchauffe auprès des plots droits.

Ces décharges couronnes à de faibles tensions s'expliquent potentiellement par la présence de bulles d'air au sein de la structure réticulée. En effet, suite au mélange manuel de la poudre et de la résine NOA, de l'air a pu s'infiltrer dans la substance visqueuse, avant d'être piégé lors de l'étape d'insolation UV.

Aucun autre essai de cette technique de protection n'a pu être mené. Mais une piste d'amélioration lors d'un potentiel essai ultérieur serait de passer sous cloche à vide la résine mélangée à la poudre et/ou d'utiliser une centrifugeuse, afin d'évacuer les bulles d'air piégées dans le mélange visqueux.

Solution 2 : Utiliser un silicone isolant pour renforcer l'isolation aux bords

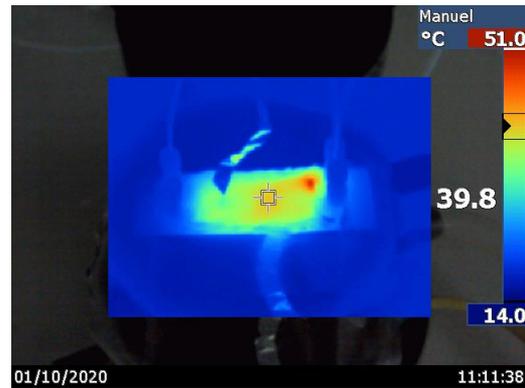
Une autre solution était de protéger les bords par un autre matériau : du silicone isolant. Ce matériau, utilisé avec succès sur d'autres appareils à haute tension du laboratoire, présente cependant le désavantage de ne pas être transparent. A nouveau, donc, son usage a dû être limité aux arêtes des électrodes, tandis que la NOA, transparente, était utilisée pour protéger la partie centrale du réacteur (Figure 0-19-a).

Lors des premières utilisations, le réacteur a semblé ne pas souffrir de surtensions, puisqu'aucune n'était visible à l'ICCD ou à l'œil nu. Rapidement, cependant, la caméra thermique a pu révéler la présence d'une forte zone de surchauffe, et donc de décharge couronne localisée sous la protection en silicone (Figure 0-19-b).

Par conséquent, cette solution n'a pas permis, dans le cas des réacteurs Biflow, de résoudre le problème des décharges couronnes. L'opacité du silicone a par ailleurs caché la menace, invisible à l'œil ou à la caméra ICCD, ce qui aurait pu être dangereux pour l'électrode ou le réacteur.



(a)



(b)

Figure 0-19 – (a) Réacteur à bords protégés par du silicone. (b) Cartographie des températures de surface du réacteur à bord protégé sur les bords par du silicone. On observe une forte zone de surchauffe dans le coin supérieur droit de l'électrode.

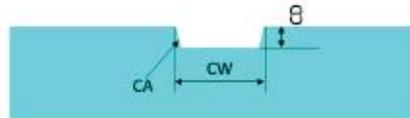


**Specification laser etched channels**

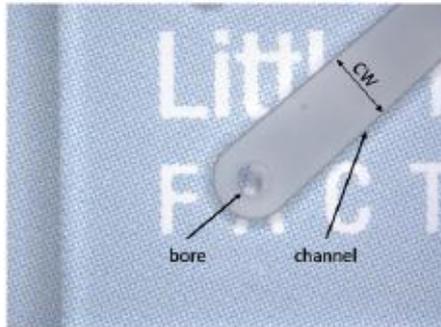
Channel	Laser etched		Tolerance
CD	Channel Depth	5-50µm	± 10% CD
CW	Channel Width	50 -1000µm	± 10% CW
RB	Channel Surface Roughness Bottom	Ra app. 1µm	± 0,2
CA	Channel Wall Angle standard	5-10°	± 5°
	minimum feature size (Pin)	15µm	

**Design rules:**

Channel Width CW(min) > 50 µm  
 Channel Depth CD (min) ≥ 5 µm



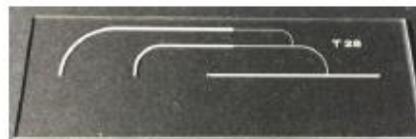
Sealed laser etched channel with bore, after production „dry“



Sealed laser etched channel with bore, in use „wet“



**Example**



© Little Things Factory GmbH  
 confidential - no distribution without prior written consent!

Little Things Factory GmbH  
 Über der Blitz 3 · 56479 Elsoff · Germany

T +49 2664 2399390  
 F +49 2664 2399399

info@ltf-gmbh.de  
 www.ltf-gmbh.de

Geschäftsführer: Alexander Schilling · Amtsgericht: Montabaur  
 HRB NR: 23190 · Ust-ID-Nr: DE 208997900

## Annexe 13. Protocole expérimental détaillé

L'étude des réactions en microréacteur plasma requièrent de nombreuses vérifications préalables, avant d'envisager d'éventuels plans d'expériences. La présente section vise à formaliser la méthodologie d'étude de nos réactions en microréacteur plasma verre.

En développant une telle méthodologie expérimentale, l'objectif est de valider le bon fonctionnement des appareils, et notamment des réacteurs construits, afin de produire des résultats justes, répétables, et de ne pas endommager les réacteurs, onéreux et fragiles.

Nous présenterons donc, dans un premier temps, une liste d'actions à mener pour vérifier le bon fonctionnement du réacteur, et pour déterminer les conditions optimales de travail pour une réaction donnée. Le détail des actions à mener, pour réaliser une réaction plasma avec cette technologie, est ensuite proposé. Enfin, nous proposerons dans un dernier paragraphe un court inventaire des limites techniques majeures du montage actuel.

### 4.4.5. Vérifications préliminaires

Avant d'étudier une nouvelle réaction chimique, il est important d'effectuer plusieurs vérifications. Cette partie vise à décrire toutes les étapes préalables à une quelconque étude, ponctuelle ou longue (plan expérimental). Les premières vérifications, après avoir nommé son réacteur, celles concernant son bon fonctionnement, à savoir : validation du déclenchement du plasma et de l'absence de décharges couronnes trop invasives, et vérification de l'absence de fuite et de la bonne qualité de l'écoulement.

#### 4.4.5.1. *Nommer son réacteur pour suivre son évolution*

Une fois l'assemblage des électrodes effectuée, la vie d'un réacteur neuf débute. Cependant, et comme expliqué précédemment, celui-ci va pouvoir subir des dégradations et évolutions diverses, parfois irrémédiables, parfois réparables. Ces altérations peuvent dans tous les cas modifier potentiellement son efficacité et son fonctionnement.

Afin d'établir une traçabilité de cette évolution de nos réacteurs, il a été choisi d'établir une nomenclature :

PAR\_X\_YZ\_nM

Avec	PAR	les initiales de l'utilisateur du réacteur
	X	Initiale d'un précédent utilisateur du réacteur (cas recyclé)
	Y	Type de réacteur (pas de lettre = NOA, V = verre)
	Y	Lettre indiquant le type d'électrodes (pas de lettre = ITO/IT rectangulaires, A=Au/Au rectangulaires, B=Au/ITO rectangulaires, C=Cu/Cu peignes)
	n	Numéro d'identification du réacteur
	M	Lettre indiquant le nombre de recyclage subis (A=1, B=2...)

Exemples :

- *Le réacteur PAR\_V\_14C est le 14<sup>ème</sup> réacteur Biflow 2.7 en verre déployé par l'utilisateur PAR. Il a été déjà réparé trois fois, et dispose d'électrodes rectangulaires ITO/ITO.*
- *Le réacteur PAR\_MG\_VC\_1A est le 1<sup>er</sup> réacteur déployé par l'utilisateur PAR, récupérée auprès de l'utilisatrice MG après diverses utilisations. Il s'agit d'un réacteur Biflow 2.7 en verre, doté d'électrodes peigne cuivre. Il n'a pas subi de réparation depuis sa récupération, et a donc directement été utilisé dans l'état.*

L'état des réacteurs ayant un impact possible sur la réactivité, il est nécessaire de relever, pour chaque réaction, ce paramètre. Il a donc été décidé d'utiliser la nomenclature suivante pour nommer les échantillons :

PAR\_X\_YZ\_nM\_a\_b

Avec	a	Numéro de la série expérimentale
	b	Numéro de l'échantillon/prélèvement

Chaque série expérimentale *a* correspond à une journée spécifique de travail, durant laquelle plusieurs échantillons *b* ont été synthétisés et récoltés.

Exemple :

- *L'échantillon PAR\_V\_17B\_3\_2 est le 2<sup>ème</sup> échantillon, récolté lors de la 3<sup>ème</sup> série d'expériences effectuées sur le 17<sup>ème</sup> réacteur Biflow 2.7 en verre déployé par l'utilisateur PAR. Ce réacteur, réparé déjà une fois, dispose d'électrodes rectangulaires ITO/ITO.*

Si cette nomenclature est amenée à évoluer dans le futur, il semble cependant important de conserver à l'esprit qu'il est utile de garder la trace des aléas rencontrés par un réacteur, pour pouvoir mieux interpréter certains phénomènes ou anomalies.

*4.4.5.2. Validation du déclenchement du plasma en gaz seul*

Pour valider le bon fonctionnement du réacteur sous-tension, on travaille une première fois en présence de gaz plasmagène seul. Une fois le gaz injecté avec le débit cible, et les entrée/sortie non-utilisées bouchées, on active la haute tension, et on monte lentement la valeur de tension jusqu'à repérer le déclenchement (Lissajous, ICCD). Là, on note la valeur de puissance ainsi que la valeur de tension.

Une fois ces valeurs notées, il peut être pertinent de monter jusqu'à la tension de travail ciblée, à nouveau, pas à pas. On note alors : l'homogénéité du plasma (ICCD), la puissance (Lissajous). Il peut être pertinent de relever également le potentiel échauffement induit par le plasma (le plasma d'oxygène est par exemple bien plus exothermique que celui d'argon). On peut également relever dès cette étape les potentielles surtensions, même s'il est préférable de le faire en présence d'écoulement (voir section **4.4.5.4**)

En cas de réaction particulièrement cruciale, il peut être pertinent de s'intéresser enfin au déroulement d'une décharge, étape par étape, grâce à la décomposition temporelle disponible avec la caméra ICCD, conformément aux explications données en section 3.3.2. Pour finir, il est également possible de réaliser une étude de spectroscopie d'émission pour obtenir plus d'information sur le plasma gaz seul, en vue de le comparer avec le plasma gaz-liquide.

#### 4.4.5.3. *Validation de l'écoulement et des ratios $Q_l/Q_g$*

Avant toute expérience, il est nécessaire de vérifier l'absence de fuite en présence de débit liquide. Les fuites s'observent par l'apparition de bulles ou de liquide sur la résine couvrant les plots (œil), mais également par l'absence/des irrégularités d'écoulement à l'intérieur du canal (œil, CCD) ou en sortie du réacteur, dans le tube PTFE menant au collecteur (œil).

Cette étape de vérification rapide effectuée, il est nécessaire, si cela n'a pas été fait avant, d'établir les conditions de bon écoulement dans le réacteur, pour tout nouveau couple gaz-liquide, et pour toute valeur de débit liquide étudiée. Cette vérification peut se faire conformément à ce qui a été exposé en section 3.3.3.

#### 4.4.5.4. *Déclenchement du plasma en présence de liquide et écoulement.*

Une fois la vérification du déclenchement en gaz seul effectuée, et l'écoulement idéal obtenu, il est possible de s'intéresser au déclenchement en présence de liquide. Les mêmes vérifications sont à faire que pour l'étude plasma en gaz seul : informations sur la tension et la puissance de déclenchement (Lissajous), puissance à la tension cible (Lissajous), caractère exothermique de la réaction (Caméra thermique), perturbation de l'écoulement liquide (CCD).

Une attention particulière est à apporter à la surveillance des potentielles surtensions au niveau de l'électrode, même si cette étape a été préalablement opérée en gaz seul. La détection des surtensions peut se faire de quatre façons différentes :

- L'ICCD est le moyen idéal, puisqu'extrêmement sensible aux zones de surintensité lumineuse.
- Dans le cas où l'ICCD n'est pas disponible, ou pour des raisons de facilité, il peut être pratique de détecter à l'oreille et/ou à l'œil nu la présence de surtensions, qui se caractérisent par des zones de décharges diffuses violettes et un sifflement aigu.
- La caméra thermique peut également trahir la présence des surtensions les plus vigoureuses, par la présence de zones de surchauffe locale (Figure 0-20). Ces surtensions sont souvent les précurseurs d'arc et/ou annonciatrices de lourdes dégradations du réacteur, et un arrêt de l'expérience suivi d'un recyclage des électrodes doit être entrepris.

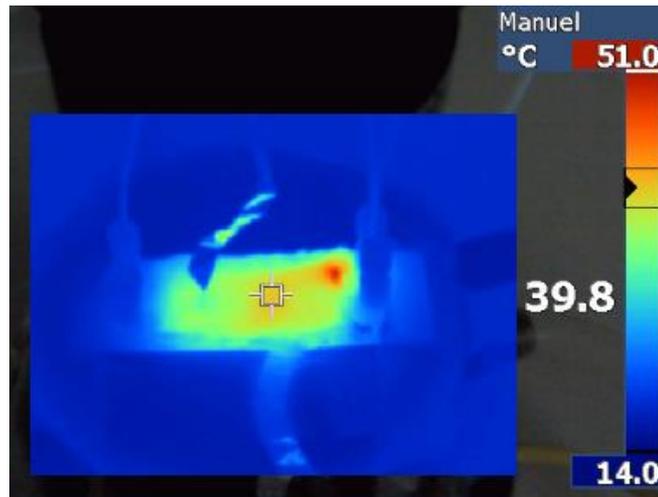


Figure 0-20 - Photographie prise à la caméra thermique permettant de mettre en évidence une surchauffe locale (coin haut droit) consécutive à la présence d'une surtension.

Lorsqu'une surtension est détectée, il n'est pas nécessairement indiqué d'envoyer le réacteur en recyclage. En effet, certaines surtensions disparaissent parfois naturellement au long de l'utilisation du réacteur, tandis que d'autres vont, au contraire, empirer avec le temps. Le suivi de l'évolution des surtensions au début de leur apparition est donc crucial.

**Il est toujours préférable de réparer des électrodes que de détruire un réacteur.**

Une fois les surtensions notées, il est utile d'observer attentivement les potentiels bouchons pouvant se former au sein du réacteur, ainsi que celle de la formation des trains de gouttes dans le tube PTFE de sortie du réacteur, dont l'irrégularité peut trahir la potentielle instabilité du réacteur.

Enfin, ces études peuvent s'accompagner d'une nouvelle étude ICCD du déroulement de la décharge, qui, couplée à une étude OES, peuvent apporter des informations importantes sur la nature du plasma formé, avec et sans liquide.

**Attention** : Cette étude n'étant pas contrôlée en température, du fait des contraintes techniques des caméras CCD et/ou ICCD, il est déconseillé de l'entreprendre pendant une durée excessive, pour éviter l'échauffement du réacteur et d'éventuels passages à l'arc. Par ailleurs, il est à noter que la température, une fois contrôlée, peut avoir un impact sur l'écoulement, entre autres, et que ces observations restent approximatives.

#### 4.4.6. Réaliser une expérience sur un microréacteur plasma Biflow 2.7

Compte tenu du caractère encore artisanal de nos réacteurs et de leurs limites techniques, il est nécessaire, pour toutes expériences ou séries d'expériences au sein d'un réacteur, de suivre un protocole strict, dans le but d'assurer le bon fonctionnement du système.

##### 4.4.6.1. Réalisation d'un blanc

Avant toute étude paramétrique approfondie, un blanc est nécessaire. Cette étape est facultative pour toute étude ponctuelle.

Celui-ci consiste en une expérience d'écoulement simple gaz-liquide, dans le réacteur Biflow, mais en l'absence de plasma. Cette expérience permet de déterminer l'éventuelle interaction du liquide avec des éléments présents dans le montage (seringue, tube PTFE, parois de verre nettoyées au plasma O<sub>2</sub>...), ainsi que l'impact du stripping sans plasma. Cette étude nécessite donc pesées, analyses GC MS/FID et éventuellement GPC dans le cas d'étude de polymères ou de risques de polymérisation radicalaire.

Une fois cette étude préliminaire effectuée, il est possible de procéder à une étude paramétrique.

##### 4.4.6.2. Bien préparer et mettre en place l'expérience

Cette section détaillera les étapes de mise en fonctionnement de l'expérience, et les règles à respecter pour conserver l'intégrité du matériel.

#### 1. Mise en place du contrôle de température

Dans un premier temps, on fixe le réacteur sur le refroidisseur à l'aide de scotch. Une fois le réacteur immobilisé, on visse les connectiques fluidiques. Le refroidisseur peut alors être mis en route, avec une température d'environ 10 °C initialement. Il est préférable de toujours refroidir initialement à cette valeur, qui permet d'éviter l'emballement thermique résultant de valeurs de consignes plus élevées, ou la condensation à des valeurs consignes plus basses.

Il est important de noter la température de la salle (généralement proche de 22 °C), et d'adapter refroidissement et/ou chauffe lorsque les conditions climatiques varient.

## **2. Stabilisation de l'écoulement**

Pour obtenir un écoulement stable, il est nécessaire de lancer dans l'ordre l'écoulement gazeux, puis l'écoulement liquide. Le liquide alors évacué est récupéré dans un collecteur déchet. On vérifie à l'œil/en CCD la qualité de l'écoulement, à la fois à l'intérieur du réacteur et par l'observation de la stabilité des trains de gouttes dans le tuyau de sortie PTFE.

## **3. Déclenchement du plasma et montée en tension**

Le déclenchement du plasma est une étape cruciale, qui nécessite un peu de patience !

En effet, il est nécessaire de monter lentement la valeur de la tension jusqu'à la valeur de tension souhaitée : on prend ainsi au minimum 2 min pour atteindre une tension de 17,5 kV. Lors de la montée, on note la tension/puissance de déclenchement. Ces valeurs peuvent déjà être des indices du bon fonctionnement du réacteur : par exemple, l'absence de déclenchement dans la gamme de tension attendue peut augurer un dysfonctionnement ou une erreur de montage.

Une fois la tension souhaitée atteinte, il est important de vérifier immédiatement la présence ou non de corona aux bords du réacteurs, et, le cas échéant, de suivre leur évolution dans les minutes qui suivent la montée en tension (voir section 4.4.5.4).

## **4. Etape de préchauffe et de mise en régime**

En parallèle du suivi dans le temps des éventuelles décharges parasites, il faut suivre attentivement, pendant les 30 premières minutes post-déclenchement, l'évolution de la puissance et de la température du réacteur. Les mesures de températures/puissance doivent être ainsi prises toutes les 1-2 minutes après avoir atteint la tension cible.

Ces trente premières minutes permettent également de rechercher, à tâtons, la température de consigne du bain thermostaté permettant d'obtenir la température de réacteur ciblée. Une fois la température cible atteinte, ces relevés peuvent être espacés de 5 minutes, puis 10 minutes.

Une fois le réacteur stabilisé à la température et tension choisies, il est nécessaire d'attendre au moins 5x le temps de séjour du liquide dans le réacteur avant de débiter le prélèvement, afin de permettre l'obtention du régime stationnaire. Cependant, et comme nous le verrons plus tard, la formation d'un dépôt solide au sein du réacteur peut allonger légèrement cette durée de mise en régime. Il est donc préférable d'**attendre au moins 45 minutes avant de débiter tout prélèvement.**

Au bout de cette attente, l'expérience peut débiter.

#### 4.4.6.3. *Du début à l'arrêt du prélèvement*

Cette section décrit le déroulement de l'expérience à proprement parler.

### 1. **Préparation du collecteur et début de la collecte**

Après avoir pesé un collecteur en verre (vial 4 mL, *Agilent*, ref. 5183-4464 et 5183-4448) propre et sec, muni de son bouchon, et avoir correctement noté les identifiants de l'expérience sur celui-ci (Figure 0-21), il est alors possible, une fois le réacteur stabilisé, de débiter le prélèvement.

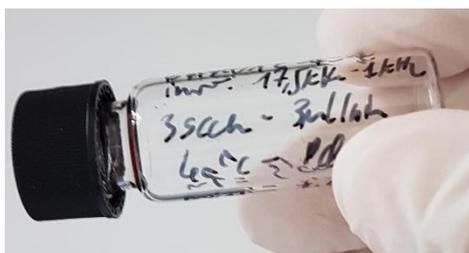


Figure 0-21 - Exemple de vial correctement annoté.

Le décompte du temps de prélèvement débute lors de l'apparition de la première bulle/goutte de liquide à la sortie du tube PTFE remplissant le collecteur. Ce temps doit impérativement être mesuré pour la phase de quantification.

## **2. Contrôle continu de l'expérience**

Tout au long de l'expérience, il reste nécessaire de contrôler le bon fonctionnement du système. A défaut d'un système automatisé de mesure, il est donc impératif de relever la température et la puissance manuellement à des périodes  $t$  régulières,  $t$  dépendant de la longueur de l'expérience et de la présence ou non de problèmes supposés dans cette expérience. Par exemple, dans une réaction à très faible débit (1,5 $\mu$ L/min par exemple), pour laquelle un temps de prélèvement de 10h est nécessaire, les prélèvements peuvent être espacés toutes les 30 minutes, tandis que pour une expérience d'une heure, la surveillance peut avoir lieu toutes les 10 minutes.

Certaines situations requièrent une attention redoublée. C'est notamment le cas lors du test d'une toute nouvelle combinaison gaz-liquide, dont les résultats sont généralement imprévisibles. Par ailleurs, une surveillance accrue est requise si la réaction est identifiée comme particulièrement sensible : polymérisation ou bouchage précédemment constatés, présence de produits dangereux (H<sub>2</sub>, CO...) ou si le réacteur a été identifié comme défaillant (fin de vie, surtensions) ...

## **3. Arrêt du prélèvement et de l'expérience**

Une fois la quantité d'échantillon jugée suffisante, ou en cas de problème nécessitant l'arrêt de l'expérience, l'expérience prend fin. Il est donc possible de retirer le collecteur et de le remplacer par le vial déchet (**attention à noter le temps de fin de prélèvement à ce moment-là !!**).

Ensuite, diminuer la tension doucement, afin d'arrêter le plasma (de 17,5 kV à 0 kV en 10-15 secondes). Une fois la haute tension interrompue, on arrête l'écoulement liquide. L'écoulement de gaz est remplacé par un écoulement d'oxygène à 2-3 mL/min, afin de sécher dans un premier temps le réacteur. Afin d'obtenir un séchage parfait, il est préférable de dévisser les entrées gaz et liquide, de monter le tube d'arrivée de gaz sur l'ancienne arrivée liquide, puis de boucher l'ancienne arrivée de gaz.

Pour déterminer si le réacteur est sec, l'utilisation de la caméra CCD est préconisée, même si l'observation directe à l'œil nue peut s'avérer suffisante.

Une fois le réacteur sec, l'étape suivante est celle de l'observation au microscope de l'état d'encrassement des canaux à la caméra CCD. Celui-ci varie selon les réactions étudiées, comme exposé en 3.3.5.1. Après prise de photo, il est possible de nettoyer le réacteur.

#### 4.4.6.4. *Nettoyage du réacteur*

Le protocole de nettoyage dépend des réactions étudiées. En effet, en fonction des produits chimiques en présence, il est nécessaire d'utiliser des solvants variés. Dans le cas de l'oligomérisation de l'hexène sous plasma d'argon, le dichlorométhane (DCM) donnait des résultats satisfaisants, tandis qu'avec les plasmas O<sub>2</sub>, le tétrahydrofurane (THF) était nécessaire pour obtenir un bon nettoyage.

Le développement du protocole a été basé sur l'observation de la disparition du dépôt en CCD et l'analyse du contenu du fluide de nettoyage post-process. Il sera donc utile, en cas d'étude de routine ou de plan expérimental, d'avoir validé en amont ce processus de nettoyage.

Pour l'ensemble des réactions étudiées, le nettoyage s'effectue de la façon suivante. On remplace le tuyau d'arrivée de gaz par un tube PTFE relié à une seringue de solvants permettant la solubilisation de tous les produits de réactions (DCM dans le chapitre 4, THF dans le chapitre 5 pour les produits oxydés). On injecte le solvant de nettoyage à 20 µL/min pendant 10 minutes – une trop longue durée d'exposition à ces solvants peut dégrader la colle des plots. Ensuite, on sèche à nouveau le réacteur au dioxygène, à 2-3 sccm. Une fois le réacteur sec, un plasma de dioxygène à 10 kV<sub>pp</sub>, 1 kHz, 2-3 sccm, est déclenché dans le réacteur pour renouveler l'état de surface du verre et nettoyer les dernières traces d'impuretés.

Cette dernière étape effectuée, le réacteur est de nouveau prêt à l'usage.

Un exemple de validation d'un bon nettoyage est proposé en Figure 0-22.

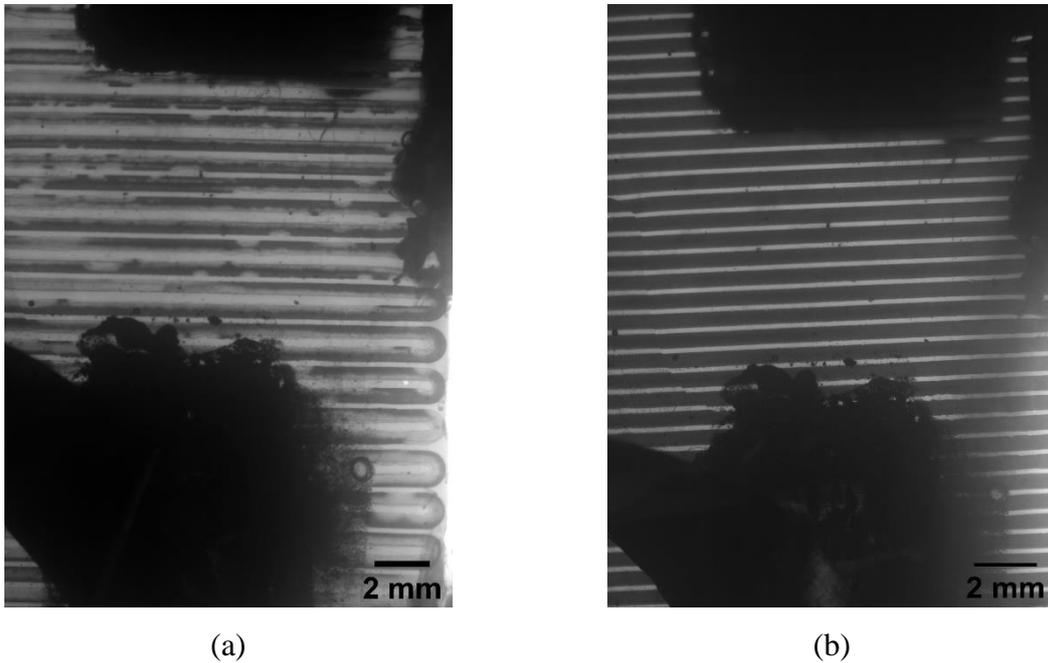


Figure 0-22 – Photographie au microscope de : (a) l'encrassement du réacteur après la réaction méthylcyclohexane-plasma  $O_2$  à 15kV, 1kHz,  $Q_l=3\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $Q_g=0,75\text{mL}/\text{min}$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{sortie}}=P_{\text{atm}}$ . (b) après nettoyage, 10 min à 2mL/min de THF, puis séchage en flux gaz seul.

## Conclusion

---

*Nous avons pu proposer dans cette section un protocole expérimental détaillé, ainsi qu'une nomenclature permettant de mieux suivre l'évolution dans le temps de nos réacteurs. Tous deux seront amenés à évoluer dans le futur (les recyclages, par exemple, devraient idéalement ne plus être nécessaires à l'avenir) et pourront être adaptés à chaque nouvelle étude ou situation spécifique.*

## Annexe 14. Limites de la quantification de l'oligomère par la pesée

Pour déterminer la masse  $m_o$  de l'oligomère, il a initialement été proposé de sécher, puis peser l'oligomère.

L'évaporation était effectuée en deux étapes. La première était un séchage de 10 à 15 minutes à l'évaporateur rotatif, à une pression de 50 mbar et une température de bain de 40 °C. La seconde étape de séchage était un séchage sous rampe à vide, d'une durée de 2 à 4 heures.

Cependant, les résultats obtenus se sont révélés entachés d'une erreur non négligeable, et la masse d'oligomère pesée par cette méthode s'est révélée plus faible que celle prévue par le calcul. Pour tenter de comprendre l'origine de cette erreur, nous avons étudié son évolution en fonction du temps de séjour au sein du réacteur plasma dans le cas de la réaction plasma d'argon - hexène (voir chapitre 4). On observe alors qu'avec l'augmentation du temps de séjour, l'écart entre la masse théorique calculée et la masse pesée augmente considérablement (**Figure 0-23**), la valeur pesée étant inférieure à celle calculée.

Il est donc probable que la méthode expérimentale proposée génère des pertes de masses des produits non identifiés en GC-FID, et constituants l'oligomère, de façon non négligeable.

Peuvent-être mis en cause les trop petites quantités manipulées, mais également le protocole opératoire lui-même. L'utilisation d'une rampe à vide, dont l'efficacité va évoluer en fonction du temps de fonctionnement, mais également de la température de la pièce, était probablement une erreur importante. On peut d'ailleurs rappeler que cette méthode ne permettait pas d'isoler correctement certains oligomères obtenus sous plasma  $O_2$ , comme dans le cas du dodécène, du fait de la présence de molécules oxydés (undécanal, acide undécanoïque) trop peu volatiles.

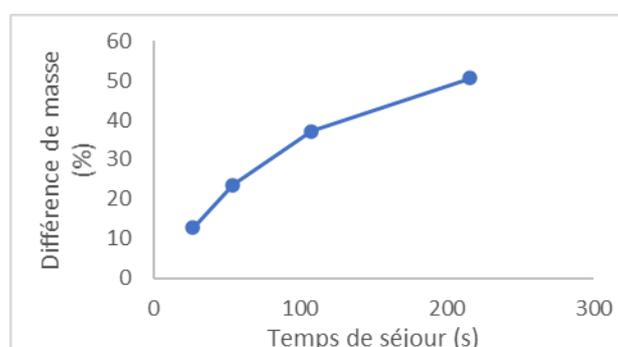


Figure 0-23 - Evolution de la différence entre la pesée du produit injecté dans le vial d'analyse et la masse obtenue par le calcul.

## Annexe 15. Préparation du vial d'analyse GC-FID

Dans les faits, l'analyse se déroule de la façon suivante. On prélève une masse  $m_A$  de produit final (dilué dans le THF ou non), contenant une fraction  $w_{k,f}$ , et donc une masse  $m_{k,A} = m_A \cdot w_{k,f}$  de produit k, que l'on injecte dans un vial taré et placé sur une balance de précision. On ajoute à ce prélèvement une masse  $m_S$  de solution d'étalon de concentration connue contenant une quantité connue  $n_E$  d'étalon interne. C'est ce mélange de solution étalon et de produit final qui sera injecté en FID.

L'analyse GC-FID nous permet donc de calculer la masse  $m_{k,A}$  d'analyte k contenue dans le vial d'analyse, pour ensuite remonter à la masse globale de k dans le produit collecté en fin de réaction par un simple produit en croix, à partir des relations présentées dans la section 3.4.4. :

$$m_{k,f} = m_f \frac{m_{k,A}}{m_A} \quad (0-4)$$

On peut ainsi déterminer, pour toute molécule légère (réactif ou produit) présente dans le produit final, sa quantité/masse, puis son rendement et sa sélectivité.

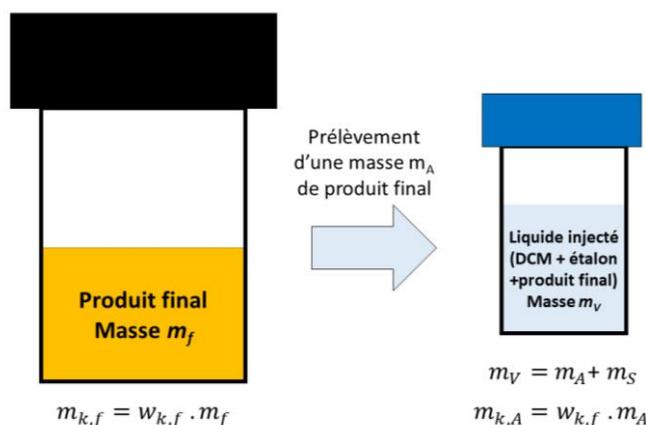


Figure 0-24 - Principe des prélèvements nécessaires à l'analyse GC-FID.

Si le produit final a dû être dilué dans une masse  $m_S$  de solvant, il est alors important de noter, pour les calculs, que la masse réelle de produit contenu dans la masse  $m_A$  est en réalité :

$$m_{A,dilué} = m_A \frac{m_f}{m_f + m_S} \quad (0-5)$$

## Annexe 16. Voies de synthèses traditionnelles d'oligo-oléfines

### A. Synthèses d'oligo-oléfines par catalyse acide

**L'oligomérisation cationique par catalyse acide** fut le premier procédé majeur d'oligomérisation des oléfines. Développé initialement dans les années 1930, à travers notamment les travaux d'Ipatieff *et al.*<sup>91,219</sup>, ce procédé s'est diversifié et amélioré au fil des années de recherches, aujourd'hui encore actives sur le sujet.<sup>220</sup>

Deux grandes catégories de procédés proposent une voie de synthèse par catalyse aux acides de Bronsted ou de Lewis :

- La catalyse acide hétérogène en lit fluidisés (via l'acide phosphorique)
- Les silico-alumines amorphes ou cristallisées (zéolithes) enrichies ou non en métaux

#### a. *Catalyse acide de Bronsted supportée (acide phosphorique)*

La **catalyse hétérogène par l'acide phosphorique** est le procédé industriel historique d'oligomérisation des oléfines, ainsi que le plus répandu. Principalement dédié à la transformation de C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, ce procédé est mené en phase hétérogène, l'acide étant supporté le plus souvent par de la *kieselguhr* (une variété de roche sédimentaire siliceuse) ou du quartz.<sup>92</sup> Ce procédé a fait l'objet de nombreuses études et développements, de par son importance industrielle.

Le principal procédé industriel de catalyse à l'acide phosphorique solide est le procédé *Cat Poly*<sup>TM</sup> développé par UOP : fonctionnant à 180-200 °C et sous une pression de 30-40 bars, il transforme 0,5 à 1 m<sup>3</sup>/h de mélange C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> par m<sup>3</sup> de catalyseur.<sup>94</sup>

Ce procédé a cependant plusieurs défauts. Premièrement, le catalyseur est très sensible aux impuretés de l'alimentation (bases, diènes) qui peuvent l'empoisonner et le désactiver.<sup>94</sup> Ensuite, son activité décroît avec le temps, et il est nécessaire de remplacer régulièrement le lit fluidisé, ce qui génère un coût d'achat et de retraitement des déchets produits, mais surtout un arrêt de la production ponctuel de plusieurs heures. Enfin, la présence d'eau, qui est nécessaire à l'activation de l'acide<sup>94</sup> se révèle également être une faiblesse pour le lit fluidisé, entraînant son tassement mécanique et une baisse de l'efficacité du procédé.<sup>220</sup>

On notera que la catalyse à l'acide phosphorique a été parfois entreprise par la voie liquide<sup>93,219</sup>, mais le caractère fortement corrosif de l'acide liquide a mené à son abandon progressif pour favoriser la catalyse solide supportée.<sup>92</sup>

#### *b. Catalyse acide sur oxydes inorganiques*

La **catalyse hétérogène sur oxydes inorganiques** a reçu une attention croissante depuis les années 70.<sup>92</sup> On distingue deux types d'oxydes inorganiques : les silicate d'alumines amorphes et les silicates d'alumines cristallines, appelés zéolithes. Les zéolithes sont notamment devenues particulièrement populaires pour la synthèse d'oligomères d'oléfines lourdes, de C<sub>6</sub> à C<sub>20</sub>.<sup>88,221</sup> Ces oxydes de silicium possèdent de nombreux paramètres leviers : densité des sites acides, porosité, structures, modification ou non par des ions métalliques...<sup>88,221</sup> Ces paramètres permettent une adaptation du procédé à l'oléfine et à l'oligomère souhaité ainsi qu'une optimisation de la synthèse d'oligomères

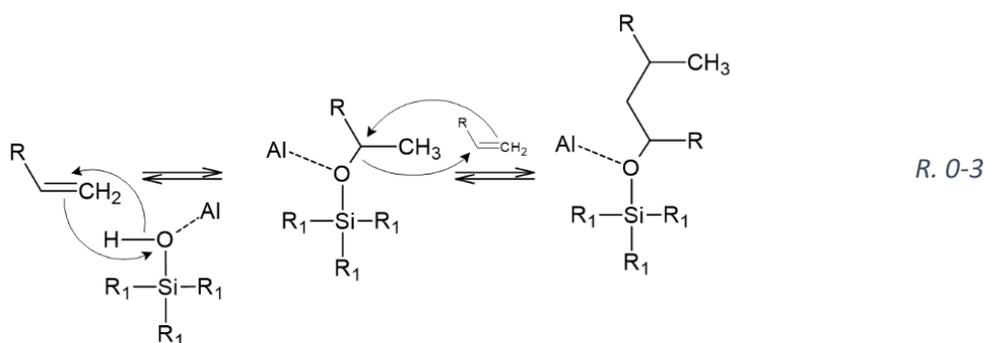
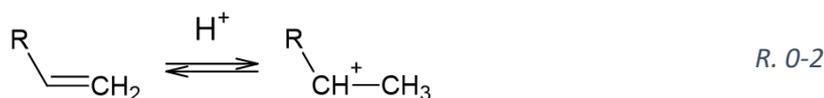
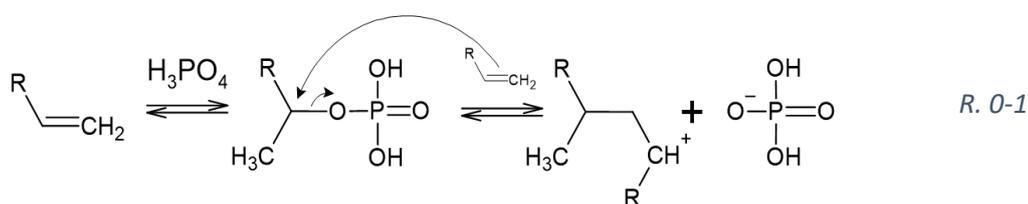
Les procédés industriels d'oligomérisation d'oléfines mettant en jeu des oxydes inorganiques ont deux représentants principaux : le procédé à silicates d'alumines Polynaphta (IFP) et le procédé zéolithique MOGD (ExxonMobil). Le procédé Polynaphta fonctionne à 150-200 °C, 30-50 bars pour traiter 0,3 m<sup>3</sup> d'effluent par heure et par m<sup>3</sup> de catalyseur. Le procédé MOGD fonctionne à 150-200 °C et 7 à 12 bars pour traiter 1 à 2 m<sup>3</sup> d'effluent par heure et par m<sup>3</sup> de catalyseur.

Les oligomères produits sur oxydes inorganiques à partir d'oléfines C<sub>6</sub> ou supérieures sont généralement faits de 2 à 5 unités de répétition. L'oligomère obtenu est un oligomère fortement branché (*i.e.* les chaînes présentent de nombreuses ramifications), avec de faibles sélectivités, du fait des nombreuses réactions qui ont lieu à haute température (cracking, isomérisation).<sup>88</sup>

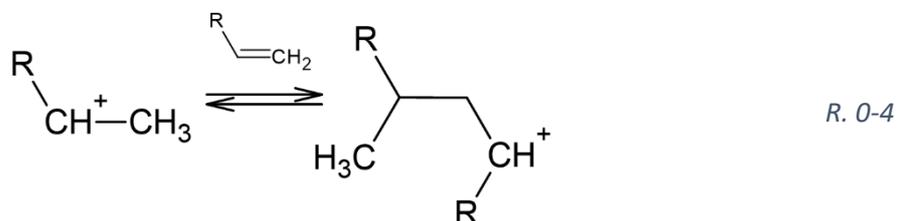
c. Mécanismes en catalyse acide

Dans les procédés de catalyse acide, le caractère électrophile de l'oléfine va être renforcé par une addition nucléophile de son doublet non-liant sur l'acide de Bronsted/Lewis en présence, dont découle la formation d'un carbocation (**R. 0-1**, **R. 0-2**, **R. 0-3**). Le site électrophile ainsi formé va pouvoir être à l'origine de la réaction d'oligomérisation en chaîne.

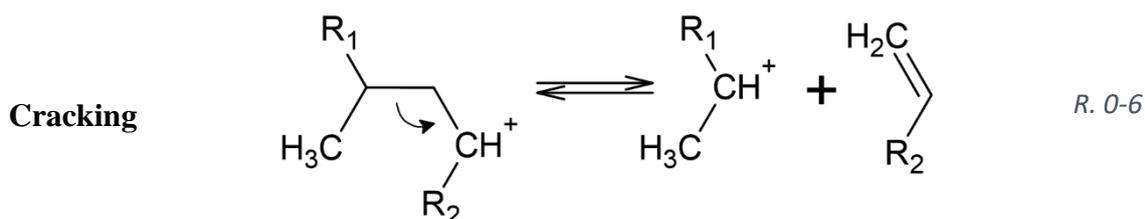
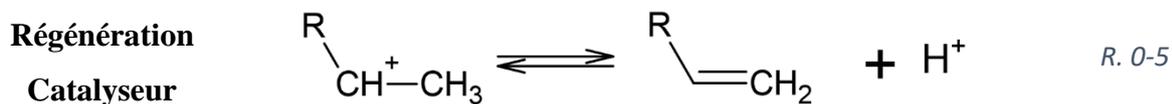
**Initialisation** : L'activation initiale de l'oléfine a fait l'objet de débats et de nombreuses recherches.<sup>222-224</sup> On peut distinguer différents mécanismes en fonction de l'acide utilisé.<sup>88</sup> Si l'on emploie l'acide phosphorique, alors la première étape est une estérification suivie d'une attaque nucléophile (R. 0-1). Si un autre acide de Bronsted est utilisé, alors une addition nucléophile du doublet non-liant sur un ion hydrogène sert d'initialisation à l'oligomérisation (R. 0-2). Enfin, dans le cas des zéolithes, c'est l'interaction entre une molécule et un oxyde de silicium, en présence d'un métal (aluminium, par exemple) qui active initialement la réaction de polymérisation (R. 0-3).



**Propagation** : Cette étape se fait systématiquement par l'addition nucléophile d'un doublet non-liant d'un monomère d'oléfine sur le carbocation.



**Terminaison** : La terminaison peut avoir plusieurs origines, et peut être accompagnée par la création d'un nouveau carbone activé (cracking) ou par la régénération du catalyseur.

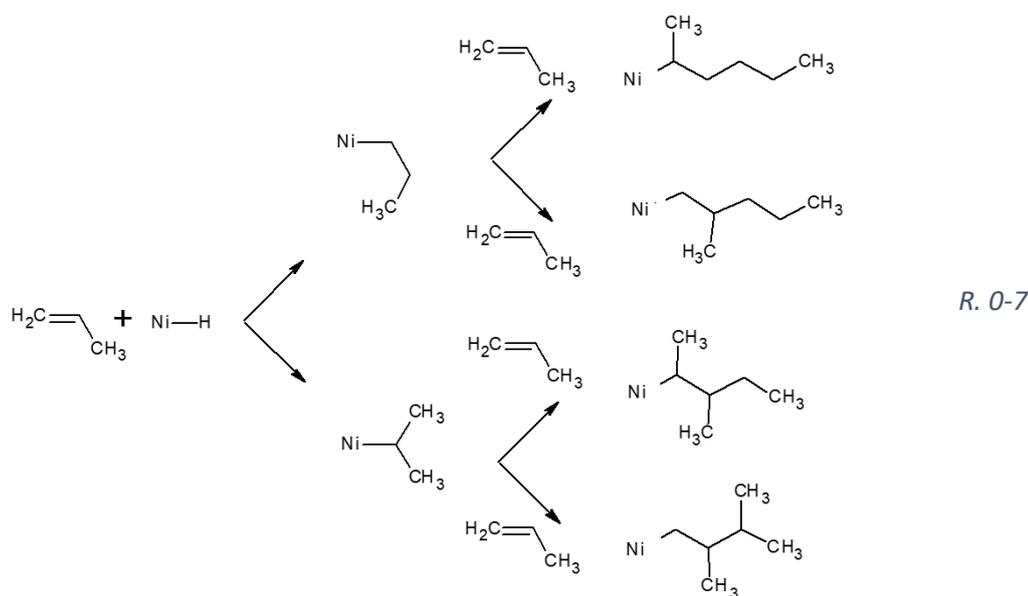


## B. Voies de synthèses par catalyse aux métaux de transition

La catalyse par métal de transition met principalement en jeu des sels de titane ou de nickel, et parfois de cobalt. C'est une méthode en phase homogène, principalement utilisée en raffinage pour produire des essences oléfiniques de haut indice octane, à partir de C<sub>3</sub> et de C<sub>2</sub>.<sup>94</sup> L'oligomérisation de molécules constituées de 6 carbones ou plus est aussi plus efficace en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène,<sup>95</sup> bien que la réactivité diminue avec la taille de la molécule.<sup>94</sup> Il est nécessaire par ailleurs de choisir pour chaque monomère un catalyseur dédié, qui ne sera pas efficace nécessairement pour l'oligomérisation d'autres oléfines.

Ces procédés ont plusieurs limites. D'une part, les sels métalliques sont susceptibles d'être empoisonnés par les diènes, et les composés polaires inhibent leur activité. D'autre part, ces sels doivent nécessairement être retirés de la solution par plusieurs lavages basiques, source à la fois de danger, de pollution et de coûts.<sup>94</sup>

Le procédé Dimersol est le principal exemple de cette technologie. Il met en jeu un sel organique de nickel, à 40-50 °C, sous une pression de 10 à 30 bars, et avec des temps de séjour variant entre 1 h et 5 h. Ce procédé a donc l'avantage de fonctionner à des températures beaucoup plus basses que les précédents, mais le catalyseur, qui doit être éliminé par des solutions basiques (ammoniaque, soude), implique des retraitements spécifiques, dangereux et par conséquent onéreux. Le mécanisme réactionnel est proposé en R. 0-7, dans le cas du nickel.<sup>94</sup>



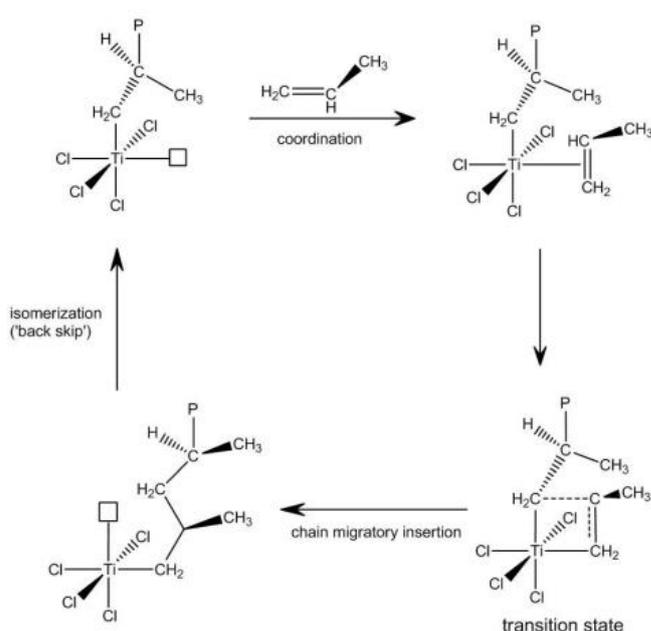
### C. Catalyse organométallique de coordination

La catalyse organométallique de coordination est un outil puissant de synthèse de polymères et d'oligomères. Dans le cas des oléfines, leur utilisation est principalement destinée à des polymères de très lourds poids moléculaires. Dans les polymérisations coordinatives, l'amorçage et la propagation de la polymérisation ont lieu sur le centre métallique d'un catalyseur organométallique.

Cette catalyse a l'avantage de pouvoir contrôler la tacticité du polymère (*i.e.* le degré et le type de régularité de répartition des groupements substituants par rapport à la chaîne aliphatique) via la nature physico-chimique du catalyseur.

Le polyhexène est principalement synthétisé par voie coordinative, aussi dite de Ziegler-Natta, comme les autres polyoléfines. Sa synthèse industrielle se fait principalement via le couple de catalyse hétérogène  $TiCl_3/MgCl_2$ <sup>225</sup> et en présence d'un activateur comme le triéthylaluminium (TEA).<sup>226</sup> Cette technique permet la production d'un polyhexène principalement isotactique de masse molaire moyenne en poids de 100 000 g/mol.<sup>225</sup> Cependant de nombreux catalyseurs en phase homogène ont également été étudiés : des métallocènes<sup>227-229</sup> ou des complexes de titane<sup>230-232</sup>, de zirconium<sup>228,230,232,233</sup> ou encore Hf<sup>232</sup> couplés généralement à un agent activateur/cocatalyseur, généralement le méthylaluminoxane (MAO).

Si cette voie de synthèse propose principalement des polymérisations d'hexène, quelques exemples de catalyse Ziegler-Natta appliquée à la synthèse d'oligo-oléfines existent dans la littérature.<sup>234,235</sup> Malgré des coûts de catalyseurs potentiellement élevés (métaux rares et onéreux, synthèse du catalyseur et des ligands complexe et chères), et un impact environnemental et économique potentiellement lourd (séparation), ces procédés ont, malgré tout, des qualités remarquables, puisqu'ils permettent un excellent contrôle de la tacticité du polymère et de la longueur attendue de chaîne à partir du choix du catalyseur, du ligand et des paramètres procédés.



R. 0-8 - Mécanisme de catalyse Ziegler-Natta de Cossee pour la polymérisation du propylène [32]

## D. Processus ionique plasma

Le processus ionique plasma diffère de celui proposé en catalyse de par ses processus d'initialisation et de terminaison. L'initialisation débute cette fois-ci non pas par le transfert d'un ion  $H^+$ , mais par la perte l'ionisation du monomère (voir les processus d'ionisation possibles, chapitre 1).

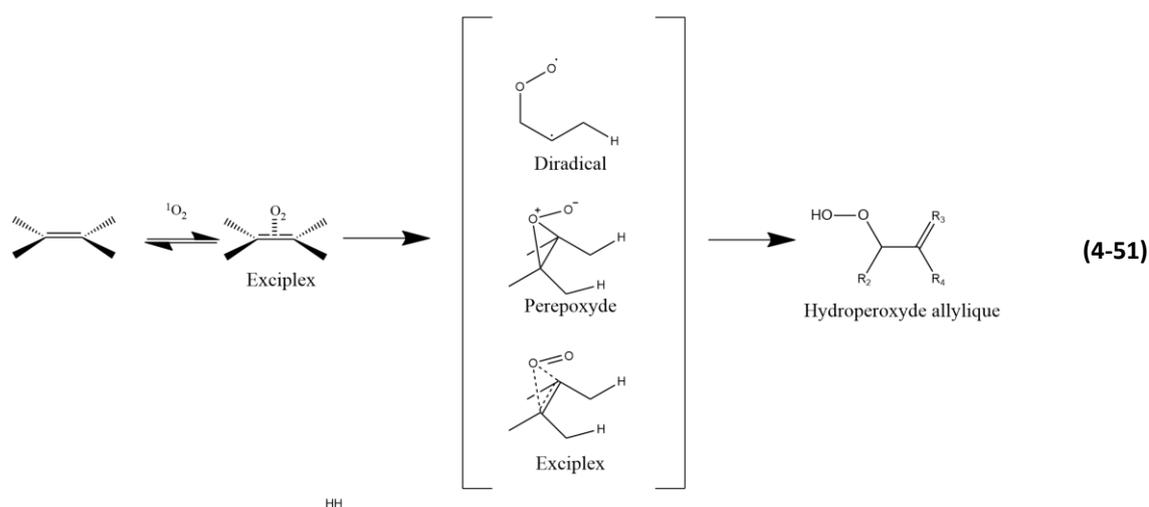
La phase de propagation se fait par additions successives, mettant en jeu l'électrophilie des cations. Cependant, d'autres phénomènes de collisions peuvent apporter un degré de complexité supplémentaire dans cette étape, en générant, le long des chaînes d'oligomères, des polycations. Ces polycations peuvent alors être à l'origine de ramifications et du caractère branché des chaînes oligomères. Leur synthèse est plus généralement probable pour des polymères polaires et ioniques.<sup>103</sup>

Enfin, la phase de terminaison, et donc de consommation de l'ion, peut s'opérer soit par désexcitation radiative, et réintégration de l'électron manquant, soit par cracking, et division de la molécule

## Annexe 17. Ene-mécanisme de réaction de $O_2(^1\Delta_g)$ avec les alcènes

Le ène-mécanisme a fait l'objet de nombreuses études visant à déterminer les potentiels intermédiaires nécessaires à l'obtention de l'hydroperoxyde allylique, justifiant notamment des stéréo- et régiosélectivités observées.<sup>170,236-238</sup> Ces études ont notamment permis de déterminer une réactivité croissante des oléfines avec la substitution (tétrasubstitué > trisubstitué > disubstitué > alcène cyclique) et ont pu mettre en évidence le rôle notable du solvant dans la réactivité de l'oxygène singulet.<sup>169,239</sup>

Le mécanisme est présenté en **(4-51)**. La présence d'un intermédiaire a été discuté par de nombreux travaux sans qu'une conclusion définitive soit possible. Singleton *et al.* a finalement conclu que si les intermédiaires radicalaires et le mécanisme concerté sont théoriquement favorisés, seul le perepoxyde donne une explication satisfaisante aux résultats expérimentaux obtenus.<sup>236</sup>



Clennan et Pace formulent les règles encadrant la réactivité du dioxygène singulet, dans le cas du ène-mécanisme<sup>170</sup> :

1.  $O_2(^1\Delta_g)$  présente un caractère électrophile, l'alcène un caractère nucléophile.
2. Le processus est suprafacial, l'approche du dioxygène singulet peut donc se faire préférentiellement en fonction de l'encombrement.
3. Seuls les H correctement alignés peuvent être éliminés
4. L'abstraction de l'hydrogène a lieu du côté le plus encombré (effet cis)
5. La règle de Markonikov (addition via carbocation le plus stable) n'est pas effective

## Annexe 18. Montage plasma O<sub>2</sub> soufflé, dit « Biflow Ozonneur »

### A. Montage et principe

Comme expliqué au chapitre 5, de nombreux agents chimiques peuvent intervenir dans la réactivité des plasmas O<sub>2</sub>. Il est donc pertinent, dans le cadre d'une tentative d'étude mécanistique, de simuler l'influence isolée des différents réactifs (ozone, radical oxygène, dioxygène singulet...) sur les molécules que nous étudions.

Pour simuler l'influence isolée de l'ozone, un montage dit de « Biflow Ozonneur » a été constitué à l'aide de deux réacteurs Biflow montés en série. Le principe est le suivant : le premier microréacteur, alimenté uniquement en gaz, est le lieu d'une décharge plasma O<sub>2</sub>, qui va générer l'intégralité des espèces réactives préalablement citées. Le produit de ce plasma est ensuite soufflé vers le deuxième réacteur, dans lequel s'écoule également le liquide, mais cette fois sans plasma.

L'hypothèse initiale est que, considérant la faible stabilité de l'oxygène atomique et des dioxygènes singulet, le plasma alors soufflé sera principalement composé d'ozone. D'où le surnom de « Biflow Ozonneur », qui dénommera ce type d'expérience dans la suite de ce document.

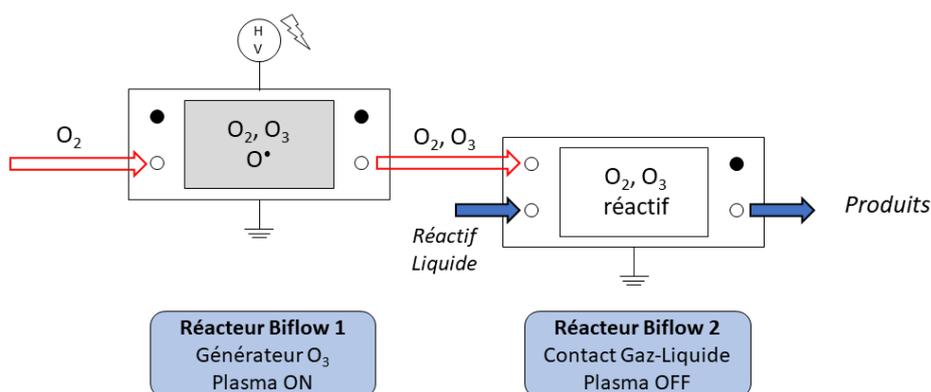


Figure 0-25 - Schéma de principe du montage O<sub>3</sub>.



Figure 0-26 - Montage utilisé pour simuler une arrivée d'ozone dans le réacteur biphasique.

## B. Résultats obtenus et problèmes rencontrés

Le premier problème à constater avec ce montage est qu'il n'a été testé qu'à deux reprises, et à chaque fois sur une molécule différente (cyclohexène, dodecène). Aucune répétabilité ni tendance globale n'a pu donc être constatées. Par ailleurs, les rendements et conversions sont extrêmement faibles à chaque reprise, incomparables avec ceux obtenus *in situ*.

Dans le cas du dodecène, seules quelques molécules spécifiques, déjà synthétisées en présence de plasma *in situ* sont à nouveau présentes dans le produit réactionnel (4-52). La quantification de ces espèces a permis de comparer les sélectivités dans le cas d'un plasma soufflé ou *in situ* (Figure 0-27).

On y constate la disparition de l'acide undécanoïque et de l'époxyde, tandis que l'undécanal est à nouveau la molécule largement majoritaire. Les rendements étant globalement très faibles, le décanal pourrait être associé à l'ozonolyse d'alcènes C<sub>11</sub> présents comme impuretés du dodecène, comme déjà proposé dans le cas des réactions UV. La présence de dodécanal, très peu observée précédemment, est une nouveauté de ce plasma d'oxygène soufflé, et pourrait s'expliquer par un rôle plus important des métastables O(<sup>3</sup>P).

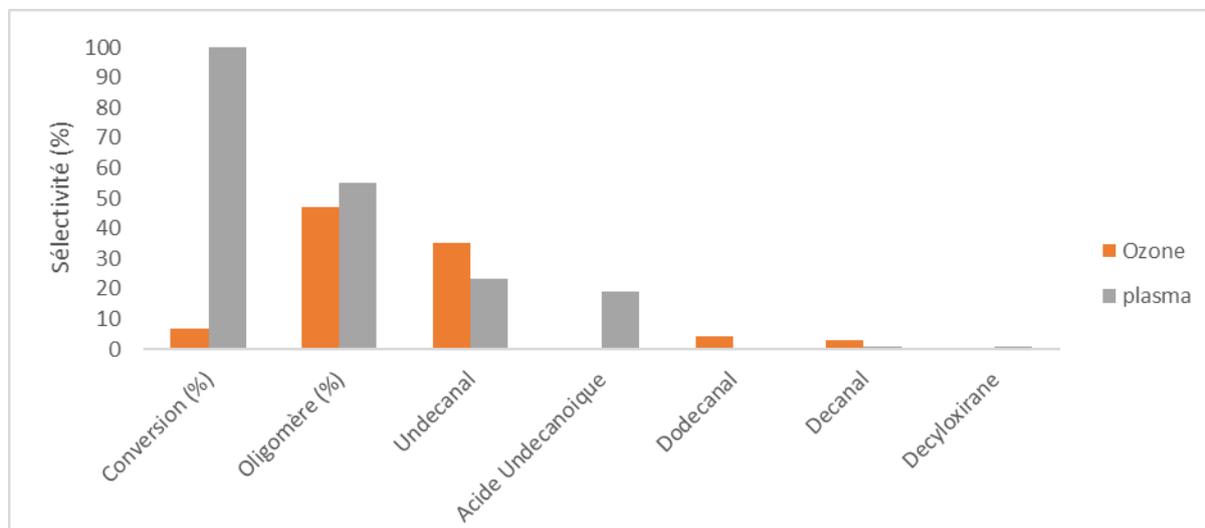
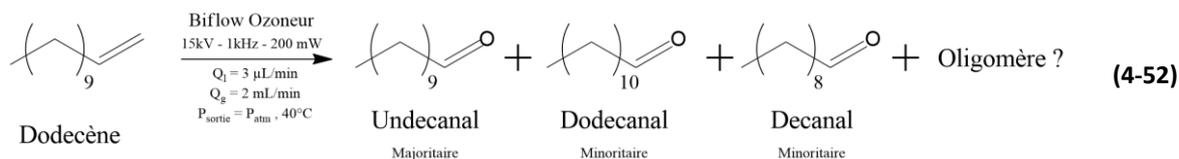
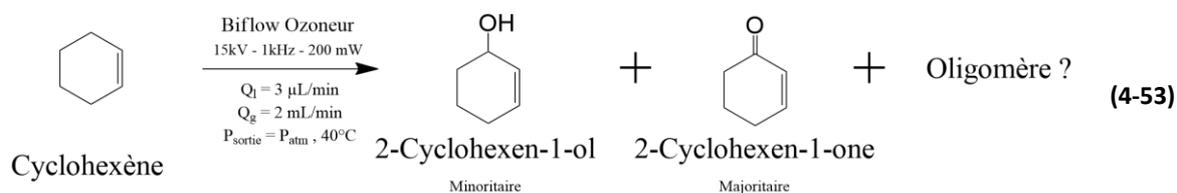


Figure 0-27 - Conversion en dodecène et sélectivités des différents produits majoritaires pour une réaction avec plasma soufflé dans le milieu réactionnel et dans le cas d'un plasma  $O_2$  in situ.

Dans le cas du cyclohexène, on constate aucun produit d'ouverture du cycle, et donc aucune action visible de l'ozone  $O_3$ . Les produits constatés pourraient être attribués à l'abstraction d'hydrogène du H allylique par  $O(^3P)$  suivi des réactions classiques avec  $O_2$ .



Ce montage n'a pas pu être étudié suffisamment en profondeur pour pouvoir tirer de réelles conclusions. On note cependant que l'ozone ne semble pas y avoir une action isolée, les oxygènes atomiques  $O(^3P)$  exprimant également leur réactivité. Par ailleurs, les rendements constatés sont extrêmement faibles. Une géométrie différente, permettant plusieurs entrées de plasma soufflé, pourrait éventuellement permettre de corriger ce problème.



# Références

## Références

- (1) MOTT-SMITH, H. M. History of “Plasmas”. *Nature* **1971**, 233, 219.
- (2) Drake, R. P. *High-Energy-Density Physics : Fundamentals, Inertial Fusion, and Experimental Astrophysics*, Springer Science&Business Media.; 2006.
- (3) Lampe à plasma  
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Lampe\\_%C3%A0\\_plasma#/media/Fichier:Plasma\\_globe\\_60th.jpg](https://fr.wikipedia.org/wiki/Lampe_%C3%A0_plasma#/media/Fichier:Plasma_globe_60th.jpg) (accessed May 27, 2020).
- (4) L'écran plasma, une technologie en voie de disparition <https://www.gataka.fr/lecran-plasma-une-technologie-en-voie-de-disparition/> (accessed May 27, 2020).
- (5) Tout savoir sur l'histoire du poste à souder à l'arc <https://www.systemed.fr/materiel-d-atelier-protection/poste-a-soudure-a-arc,4897.html>.
- (6) Clarke, J. Rocinante (The Expanse fan art) <https://www.artstation.com/artwork/naDao> (accessed Feb 10, 2021).
- (7) trouvermonmaster.gouv.fr  
<https://www.trouvermonmaster.gouv.fr/recherche?q=plasma&sort=score> (accessed May 27, 2020).
- (8) Partenaires <http://plasmasfroids.cnrs.fr/spip.php?rubrique18> (accessed May 27, 2020).
- (9) Raimbault, J. L. Introduction à la Physique des Plasmas  
<https://www.lpp.polytechnique.fr/IMG/pdf/m2apim2012.pdf> (accessed Feb 7, 2021).
- (10) Fridman, A. *Plasma Chemistry*; Cambridge University Press: Cambridge, 2008.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511546075>.
- (11) Le Soleil <https://www.le-systeme-solaire.net/soleil.html> (accessed May 28, 2020).
- (12) Peracetic Acid <https://www.organic-chemistry.org/chemicals/oxidations/peracetic-acid.shtm>.
- (13) Rousseau, F.; Lesage, O.; Prima, F.; Morvan, D. Process And System For Plasma-Induced Selective Extraction And Recovery Of Species From A Matrix, May 2019.
- (14) Custom Plasma Technology Systems - Plasmionique  
[https://static.wixstatic.com/media/35155c\\_a572776b64a14ff6976b4e4f5a50b1f0~mv2\\_d\\_2272\\_1328\\_s\\_2.jpg/v1/fill/w\\_640,h\\_590,al\\_c,q\\_85,usm\\_0.66\\_1.00\\_0.01/35155c\\_a572776b64a14ff6976b4e4f5a50b1f0~mv2\\_d\\_2272\\_1328\\_s\\_2.webp](https://static.wixstatic.com/media/35155c_a572776b64a14ff6976b4e4f5a50b1f0~mv2_d_2272_1328_s_2.jpg/v1/fill/w_640,h_590,al_c,q_85,usm_0.66_1.00_0.01/35155c_a572776b64a14ff6976b4e4f5a50b1f0~mv2_d_2272_1328_s_2.webp).
- (15) Physique des plasmas [https://fr.wikipedia.org/wiki/Physique\\_des\\_plasmas](https://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_des_plasmas).
- (16) Browning, B. *Basic Plasma Physics*, Lulu.; 2008.
- (17) Chicheportiche, A. Données de base des ions atomiques et moléculaires de l'hélium et de l'argon pour l'optimisation des jets de plasmas froids utilisés dans le domaine biomédical., Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse, France, 2014.
- (18) Billard - Choc élastique  
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Choc\\_%C3%A9lastique#/media/Fichier:Billard.JPG](https://fr.wikipedia.org/wiki/Choc_%C3%A9lastique#/media/Fichier:Billard.JPG) (accessed May 28, 2020).
- (19) Ferrière, F. Crash-test Euro NCAP : les voitures les plus sûres de 2019... et les pires <https://www.caradisiac.com/crash-test-euro-ncap-les-voitures-les-plus-sures-de-2019-et-les-pires-180224.htm>.
- (20) Fridman, A. *Plasma Chemistry*; Cambridge University Press: Cambridge, 2008.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511546075>.
- (21) Wengler, J. Synthèse organique en micro-réacteur plasma, Sorbonne Université / Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2019.
- (22) Raizer, Y. P. Gas discharge Physic <http://www.springer.com/us/book/9783642647604> (accessed Nov 16, 2015).

- (23) Fridman, A.; Chirokov, A.; Gutsol, A. Non-Thermal Atmospheric Pressure Discharges. *J. Phys. Appl. Phys.* **2005**, *38* (2), R1–R24. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/R01>.
- (24) Paschen Curves [https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi\\_de\\_Paschen#/media/Fichier:Paschen\\_Curves.PNG](https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Paschen#/media/Fichier:Paschen_Curves.PNG) (accessed Feb 9, 2021).
- (25) Labergue, A. Etude de décharges électriques dans l'air pour le développement d'actionneurs plasmas – Application au contrôle de décollements d'écoulements. 245.
- (26) Lozano-Parada, J. H.; Zimmerman, W. B. The Role of Kinetics in the Design of Plasma Microreactors. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65* (17), 4925–4930. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.03.056>.
- (27) Schoenbach, K. H.; Becker, K. 20 Years of Microplasma Research: A Status Report. *Eur. Phys. J. D* **2016**, *70* (2), 29. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60618-1>.
- (28) Becker, K. H.; Schoenbach, K. H.; Eden, J. G. Microplasmas and Applications. *J. Phys. Appl. Phys.* **2006**, *39* (3), R55–R70. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/3/R01>.
- (29) Bruggeman, P.; Brandenburg, R. Atmospheric Pressure Discharge Filaments and Microplasmas: Physics, Chemistry and Diagnostics. *J. Phys. Appl. Phys.* **2013**, *46* (46), 464001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/46/464001>.
- (30) Ağral, A.; Nozaki, T.; Nakase, M.; Yuzawa, S.; Okazaki, K.; (Han) Gardeniers, J. G. E. Gas-to-Liquids Process Using Multi-Phase Flow, Non-Thermal Plasma Microreactor. *Chem. Eng. J.* **2011**, *167* (2–3), 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.050>.
- (31) Ağral, A.; Nozaki, T.; Nakase, M.; Yuzawa, S.; Okazaki, K.; (Han) Gardeniers, J. G. E. Gas-to-Liquids Process Using Multi-Phase Flow, Non-Thermal Plasma Microreactor. *Chem. Eng. J.* **2011**, *167* (2–3), 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.050>.
- (32) Pulsed signals spectrum analysis <https://www.electronics-notes.com/articles/test-methods/spectrum-analyzer/how-to-measure-pulsed-signals-with-spectrum-analyzer.php> (accessed Feb 8, 2021).
- (33) Massines, F.; Gherardi, N.; Naudé, N.; Ségur, P. Recent Advances in the Understanding of Homogeneous Dielectric Barrier Discharges. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2009**, *47* (2), 22805. <https://doi.org/10.1051/epjap/2009064>.
- (34) Massines, F.; Ségur, P.; Gherardi, N.; Khamphan, C.; Ricard, A. Physics and Chemistry in a Glow Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure: Diagnostics and Modelling. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *174–175*, 8–14. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00540-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00540-1).
- (35) Massines, F.; Sarra-Bournet, C.; Fanelli, F.; Naudé, N.; Gherardi, N. Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition. *Plasma Process. Polym.* **2012**, *9* (11–12), 1041–1073. <https://doi.org/10.1002/ppap.201200029>.
- (36) Massines, F.; Rabehi, A.; Decomps, P.; Gadri, R. B.; Ségur, P.; Mayoux, C. Experimental and Theoretical Study of a Glow Discharge at Atmospheric Pressure Controlled by Dielectric Barrier. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83* (6), 2950–2957. <https://doi.org/10.1063/1.367051>.
- (37) Massines, F.; Gouda, G. A Comparison of Polypropylene-Surface Treatment by Filamentary, Homogeneous and Glow Discharges in Helium at Atmospheric Pressure. *J. Phys. Appl. Phys.* **1998**, *31* (24), 3411–3420. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/24/003>.

- (38) Ağral, A.; Trionfetti, C.; Lefferts, L.; Seshan, K.; (Han) Gardeniers, J. G. E. Propane Conversion at Ambient Temperatures C-C and C-H Bond Activation Using Cold Plasma in a Microreactor. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31* (8), 1116–1123. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800175>.
- (39) Oshima, F.; Stauss, S.; Ishii, C.; Pai, D. Z.; Terashima, K. Plasma Microreactor in Supercritical Xenon and Its Application to Diamondoid Synthesis. *J. Phys. Appl. Phys.* **2012**, *45* (40), 402003. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/40/402003>.
- (40) Patinglag, L.; Sawtell, D.; Iles, A.; Melling, L. M.; Shaw, K. J. A Microfluidic Atmospheric-Pressure Plasma Reactor for Water Treatment. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2019**, *39* (3), 561–575. <https://doi.org/10.1007/s11090-019-09970-z>.
- (41) Mariotti, D.; Shimizu, Y.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. Gas Temperature and Electron Temperature Measurements by Emission Spectroscopy for an Atmospheric Microplasma. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101* (1), 013307. <https://doi.org/10.1063/1.2409318>.
- (42) Wandell, R. J.; Bresch, S.; Hsieh, K.; Alabugin, I. V.; Locke, B. R. Formation of Alcohols and Carbonyl Compounds from Hexane and Cyclohexane With Water in a Liquid Film Plasma Reactor. *IEEE Trans. PLASMA Sci.* **2014**, *42* (5), 11.
- (43) Bhatia, S. N.; Ingber, D. E. Microfluidic Organs-on-Chips. *Nat. Biotechnol.* **2014**, *32* (8), 760–772. <https://doi.org/10.1038/nbt.2989>.
- (44) Verhulsel, M.; Vignes, M.; Descroix, S.; Malaquin, L.; Vignjevic, D. M.; Viovy, J.-L. A Review of Microfabrication and Hydrogel Engineering for Micro-Organs on Chips. *Biomaterials* **2014**, *35* (6), 1816–1832. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.11.021>.
- (45) Nguyen, M.; De Ninno, A.; Mencattini, A.; Mermet-Meillon, F.; Fornabaio, G.; Evans, S. S.; Cossutta, M.; Khira, Y.; Han, W.; Sirven, P.; Pelon, F.; Di Giuseppe, D.; Bertani, F. R.; Gerardino, A.; Yamada, A.; Descroix, S.; Soumelis, V.; Mechta-Grigoriou, F.; Zalzman, G.; Camonis, J.; Martinelli, E.; Businaro, L.; Parrini, M. C. Dissecting Effects of Anti-Cancer Drugs and Cancer-Associated Fibroblasts by On-Chip Reconstitution of Immunocompetent Tumor Microenvironments. *Cell Rep.* **2018**, *25* (13), 3884–3893.e3. <https://doi.org/10.1016/j.celrep.2018.12.015>.
- (46) Deleglise, B.; Lassus, B.; Soubeyre, V.; Alleaume-Butaux, A.; Hjorth, J. J.; Vignes, M.; Schneider, B.; Brugg, B.; Viovy, J.-L.; Peyrin, J.-M. Synapto-Protective Drugs Evaluation in Reconstructed Neuronal Network. *PLoS ONE* **2013**, *8* (8), e71103. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0071103>.
- (47) Lautenschläger, F.; Piel, M. Microfabricated Devices for Cell Biology: All for One and One for All. *Curr. Opin. Cell Biol.* **2013**, *25* (1), 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.ceb.2012.10.017>.
- (48) LEPOETRE, A. Fonctionnalisation de Molécules Organiques Modèles En Micro-Réacteur Plasma, Université PSL, Paris, 2019.
- (49) Gaudeau, M. Apport de la technologie plasma pour le développement de procédés de carbonylation en microréacteur gaz/liquide, Université PSL, 2020.
- (50) Lepoetre, A.; Ognier, S.; Zhang, M.; Wengler, J.; Al Ayoubi, S.; Ollivier, C.; Fensterbank, L.; Duten, X.; Tatoulian, M. Amination of Cyclohexane by Dielectric Barrier Discharge Processing in a Continuous Flow Microreactor: Experimental and Simulation Studies. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2020**. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10140-9>.
- (51) Suhr, H. ORGANIC SYNTHESSES UNDER PLASMA CONDITIONS. *Int. Symp. Plasma Chem.* **1974**, 395–414.
- (52) Suhr, H. Application of Nonequilibrium Plasmas in Organic Chemistry. *Plasma Chem. Plasma Process.* **1983**, *3* (1), 1–61. <https://doi.org/10.1007/BF00566027>.

- (53) Suhr, H. Organic Syntheses in the Plasma of Glow Discharges and Their Preparative Application. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11* (9), 781–792. <https://doi.org/10.1002/anie.197207811>.
- (54) Yasuda, H. Glow Discharge Polymerization. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1981**, *16* (1), 199–293. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.230160104>.
- (55) Wang, B.; Mikhail, M.; Galvez, M. E.; Cavadias, S.; Tatoulian, M.; Da Costa, P.; Ognier, S. Coupling Experiment and Simulation Analysis to Investigate Physical Parameters of CO<sub>2</sub> Methanation in a Plasma-catalytic Hybrid Process. *Plasma Process. Polym.* **2020**, *17* (9), 1900261. <https://doi.org/10.1002/ppap.201900261>.
- (56) Chiang, W.-H.; Richmonds, C.; Sankaran, R. M. Continuous-Flow, Atmospheric-Pressure Microplasmas: A Versatile Source for Metal Nanoparticle Synthesis in the Gas or Liquid Phase. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2010**, *19* (3), 034011. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/3/034011>.
- (57) Wang, A.; Gao, J.; Yuan, L.; Yang, W. Synthesis and Characterization of Polymethylmethacrylate by Using Glow Discharge Electrolysis Plasma. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2009**, *29* (5), 387–398. <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9185-z>.
- (58) Huang, F.; Chen, L.; Wang, H.; Feng, T.; Yan, Z. Degradation of Methyl Orange by Atmospheric DBD Plasma: Analysis of the Degradation Effects and Degradation Path. *J. Electrostat.* **2012**, *70* (1), 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2011.10.001>.
- (59) Zhang, M. Développement d'un Microréacteur Plasma Pour La Synthèse Chimique, Université Paris 6 Pierre et Marie Curie, Paris, 2016.
- (60) Zhang, M.; Ognier, S.; Touati, N.; Binet, L.; Thomas, C.; Tabeling, P.; Tatoulian, M. The Development and Numerical Simulation of a Plasma Microreactor Dedicated to Chemical Synthesis. *Green Process. Synth.* **2017**, *6* (1). <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0086>.
- (61) Wengler, J.; Ognier, S.; Zhang, M.; Levernier, E.; Guyon, C.; Ollivier, C.; Fensterbank, L.; Tatoulian, M. Microfluidic Chips for Plasma Flow Chemistry: Application to Controlled Oxidative Processes. *React. Chem. Eng.* **2018**, *3* (6), 930–941. <https://doi.org/10.1039/C8RE00122G>.
- (62) Gaudeau, M.; Zhang, M.; Tatoulian, M.; Lescot, C.; Ognier, S. Fast Carbonylation Reaction from CO<sub>2</sub> Using Plasma Gas/Liquid Microreactors for Radiolabeling Applications. *React Chem Eng* **2020**.
- (63) Wengler, J.; Ognier, S.; Al Ayoubi, S.; Tatoulian, M. Biphasic Plasma Microreactor and Method of Using the Same. EP18305214.
- (64) Shiroma, L. S.; Piazzetta, M. H. O.; Duarte-Junior, G. F.; Coltro, W. K. T.; Carrilho, E.; Gobbi, A. L.; Lima, R. S. Self-Regenerating and Hybrid Irreversible/Reversible PDMS Microfluidic Devices. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 26032. <https://doi.org/10.1038/srep26032>.
- (65) Dong, B. ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DE PLASMAS DESTINÉS AU CONTRÔLE ACTIF D'ÉCOULEMENTS GAZEUX SUBSONIQUES. 189.
- (66) Falkenstein, Z.; Coogan, J. J. Microdischarge Behaviour in the Silent Discharge of Nitrogen - Oxygen and Water - Air Mixtures. *J. Phys. Appl. Phys.* **1997**, *30* (5), 817–825. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/5/015>.
- (67) Nersisyan, G.; Graham, W. G. Characterization of a Dielectric Barrier Discharge Operating in an Open Reactor with Flowing Helium. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2004**, *13* (4), 582–587. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/13/4/005>.
- (68) Pipa, A. V.; Hoder, T.; Koskulics, J.; Schmidt, M.; Brandenburg, R. Experimental Determination of Dielectric Barrier Discharge Capacitance. *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83* (7), 075111. <https://doi.org/10.1063/1.4737623>.

- (69) Industrial Ozone production techniques  
<https://www.primozone.com/technology/production-techniques/> (accessed Jan 20, 2021).
- (70) Material : PDMS <http://www.mit.edu/~6.777/matprops/pdms.htm> (accessed Feb 17, 2021).
- (71) Thermal Conductivity of some selected Materials and Gases  
[https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d\\_429.html](https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html) (accessed Feb 17, 2021).
- (72) Leica\_DMi8-Brochure\_en <https://www.leica-microsystems.com/fr/produits/microscopie-optique/informations-detaillees/leica-dmi8/downloads/> (accessed Feb 3, 2021).
- (73) L'électricité - INRS [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr).
- (74) 1-Hexene <https://en.wikipedia.org/wiki/1-Hexene> (accessed Feb 3, 2021).
- (75) Cyclohexene  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cyclohexene#section=Atmospheric-OH-Rate-Constant> (accessed Feb 2, 2021).
- (76) Wohlfarth, C.; Lechner, M. D.; Landolt, H.; Börnstein, R.; Martienssen, W. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: New Series. Group 4 Vol. 25: Physical Chemistry Viscosity of Pure Organic Liquids and Binary Liquid Mixtures. Supplement to IV/18*; Springer: Berlin, 2009.
- (77) Wang, X.; Sun, T.; Teja, A. S. Density, Viscosity, and Thermal Conductivity of Eight Carboxylic Acids from (290.3 to 473.4) K. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61* (8), 2651–2658. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00971>.
- (78) Liew, K. Y.; Seng, C. E. Viscosities of N-Alkylamines from 15 to 80~. 8.
- (79) Laurylchloride <https://www.wikidata.org/wiki/Q24736563> (accessed Feb 2, 2021).
- (80) Wehking, J. D.; Gabany, M.; Chew, L.; Kumar, R. Effects of Viscosity, Interfacial Tension, and Flow Geometry on Droplet Formation in a Microfluidic T-Junction. *Microfluid. Nanofluidics* **2014**, *16* (3), 441–453. <https://doi.org/10.1007/s10404-013-1239-0>.
- (81) Turnbull, A.; Falla, N.; White, D.; Winter, T. Limitations of Plasma Erosion as an Ultrafast Weathering Technique. *Polym. Test.* **1996**, *15* (5), 455–466. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(95\)00044-5](https://doi.org/10.1016/0142-9418(95)00044-5).
- (82) Park, J. H.; Lee, N.-E.; Lee, J.; Park, J. S.; Park, H. D. Deep Dry Etching of Borosilicate Glass Using SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/Ar Inductively Coupled Plasmas. *Microelectron. Eng.* **2005**, *82* (2), 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.07.006>.
- (83) Lee, B. -T.; Hayes, T. R.; Thomas, P. M.; Pawelek, R.; Sciortino, P. F. SiO<sub>2</sub> Mask Erosion and Sidewall Composition during CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Reactive Ion Etching of InGaAsP/InP. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63* (23), 3170–3172. <https://doi.org/10.1063/1.110213>.
- (84) Berisford, D. F.; Bengtson, R. D.; Raja, L. L. Power Balance and Wall Erosion Measurements in a Helicon Plasma. *Phys. Plasmas* **2010**, *17* (3), 033503. <https://doi.org/10.1063/1.3304184>.
- (85) Schofield, K. The Enigmatic Mechanism of the Flame Ionization Detector: Its Overlooked Implications for Fossil Fuel Combustion Modeling. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34* (3), 330–350. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.08.001>.
- (86) Taverniers, I.; Bockstaele, E. V. ANALYTICAL METHOD VALIDATION AND QUALITY ASSURANCE. 48.
- (87) Peters, F. T.; Drummer, O. H.; Musshoff, F. Validation of New Methods. *Forensic Sci. Int.* **2007**, *165* (2–3), 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.05.021>.

- (88) Skupinska, J. Oligomerization of Alpha-Olefins to Higher Oligomers. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613–648.
- (89) Vogt, D. *Oligomerization of Ethylene to Higher Linear Alpha-Olefins*. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2002.
- (90) Parshall, G. W.; Ittel, S. D. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes. In *Homogeneous catalysis*; 1992.
- (91) Ipatieff, V. N.; Corson, B. B.; Egloff, G. Polymerization, a New Source of Gasoline. *Ind. Eng. Chem.* **1935**, *27* (9), 1077–1081. <https://doi.org/10.1021/ie50309a027>.
- (92) McClean, D. M. A Kinetic Study of the Oligomerization of Propene, Butene and Various Hexenes over Solid Phosphoric Acid, University of Cape Town, South Africa, 1987.
- (93) Brown, S. H.; Godsmark, J. S.; Mathys, G. M. K. Olefin Oligomerization Process. US 8716542 B2, May 6, 2014.
- (94) Leprince, P. *Petroleum Refining. Vol. 3. Conversion Processes*; TECHNIP: Paris, France, 2001; Vol. 3.
- (95) de Klerk, A. Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (11), 3887–3893. <https://doi.org/10.1021/ie0487843>.
- (96) Bouaidat, S.; Berendsen, C.; Thomsen, P.; Petersen, S. G.; Wolff, A.; Jonsmann, J. Micro Patterning of Cell and Protein Non-Adhesive Plasma Polymerized Coatings for Biochip Applications. *Lab. Chip* **2004**, *4* (6), 632. <https://doi.org/10.1039/b406285j>.
- (97) Bouaidat, S.; Winther-Jensen, B.; Christensen, S. F.; Jonsmann, J. Plasma-Polymerized Coatings for Bio-MEMS Applications. *Sens. Actuators Phys.* **2004**, *110* (1–3), 390–394. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2003.10.032>.
- (98) Heyse, P.; Dams, R.; Paulussen, S.; Houthoofd, K.; Janssen, K.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure as a Tool to Deposit Versatile Organic Coatings at Moderate Power Input. *Plasma Process. Polym.* **2007**, *4* (2), 145–157. <https://doi.org/10.1002/ppap.200600087>.
- (99) Paulussen, S.; Rego, R.; Goossens, O.; Vangeneugden, D.; Rose, K. Physical and Chemical Properties of Hybrid Barrier Coatings Obtained in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge. *J. Phys. Appl. Phys.* **2005**, *38* (4), 568–575. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/4/008>.
- (100) Yamamoto, M.; Sakata, J.; Hirai, M. Plasma Polymerized Membranes and Gas Permeability. I. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29* (10), 2981–2987. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070291004>.
- (101) Lee, S.; Won, J.; Choi, J.; Jang, S.; Jee, Y.; Lee, H.; Byun, D. Preparation and Analysis of Amorphous Carbon Films Deposited from (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)/Ar/He Chemistry for Application as the Dry Etch Hard Mask in the Semiconductor Manufacturing Process. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (20), 6737–6740. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.405>.
- (102) Lee, S.; Won, J.; Choi, J.; Park, J.; Jee, Y.; Lee, H.; Byun, D. Comparative Study on the Properties of Amorphous Carbon Layers Deposited from 1-Hexene and Propylene for Dry Etch Hard Mask Application in Semiconductor Device Manufacturing. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (20), 6683–6687. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.077>.
- (103) Friedrich, J. Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View. *Plasma Process. Polym.* **2011**, *8* (9), 783–802. <https://doi.org/10.1002/ppap.201100038>.
- (104) Yasuda, H.; Hsu, T. Plasma Polymerization Investigated by the Comparison of Hydrocarbons and Perfluorocarbons. *Surf. Sci.* **1978**, *76* (1), 232–241. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90077-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90077-8).

- (105) Baird, J. K.; Miller, G. P.; Li, N. The  $G$  Value in Plasma and Radiation Chemistry. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68* (7), 3661–3668. <https://doi.org/10.1063/1.346330>.
- (106) Sehon, A. H.; Szwarc, M. The  $\text{CH}_2 : \text{CH}.\text{CH}_2$  — $\text{CH}_3$  Bond Dissociation Energy and the Heat of Formation of the Allyl Radical. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1950**, *202* (1069), 263–276. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0099>.
- (107) Kobayashi, H.; Bell, A. T.; Shen, M. Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons. *Macromolecules* **1974**, *7* (3), 277–283. <https://doi.org/10.1021/ma60039a005>.
- (108) Watanabe, K.; Nakayama, T.; Mottl, J. IONIZATION POTENTIALS OF SOME MOLECULES. 14.
- (109) Sarani, A.; Nikiforov, A. Yu.; Leys, C. Atmospheric Pressure Plasma Jet in Ar and Ar/H<sub>2</sub>O Mixtures: Optical Emission Spectroscopy and Temperature Measurements. *Phys. Plasmas* **2010**, *17* (6), 063504. <https://doi.org/10.1063/1.3439685>.
- (110) Sushkov, V.; Herrendorf, A.-P.; Hippler, R. Metastable Argon Atom Density in Complex Argon/Acetylene Plasmas Determined by Means of Optical Absorption and Emission Spectroscopy. *J. Phys. Appl. Phys.* **2016**, *49* (42), 425201. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/42/425201>.
- (111) Wang, K.; Villano, S. M.; Dean, A. M. Ab Initio Study of the Influence of Resonance Stabilization on Intramolecular Ring Closure Reactions of Hydrocarbon Radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (12), 8437–8452. <https://doi.org/10.1039/C5CP06994G>.
- (112) Seres, L. Thermal Reaction of Azoisopropane in the Presence of  $(\epsilon)\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ : Reactions of the Radical  $2=6\text{H}_7$ . *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS* **1995**, *91*, 10.
- (113) Tsang, W. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry Part V. Propene. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20* (2), 221–273. <https://doi.org/10.1063/1.555880>.
- (114) Curran, H. J. Rate Constant Estimation for C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> Alkyl and Alkoxy Radical Decomposition. *Int. J. Chem. Kinet.* **2006**, *38* (4), 250–275. <https://doi.org/10.1002/kin.20153>.
- (115) Dean, A. M. Predictions of Pressure and Temperature Effects upon Radical Addition and Recombination Reactions. 9.
- (116) Zhao, L.; Yang, T.; Kaiser, R. I.; Troy, T. P.; Ahmed, M.; Belisario-Lara, D.; Ribeiro, J. M.; Mebel, A. M. Combined Experimental and Computational Study on the Unimolecular Decomposition of JP-8 Jet Fuel Surrogates. I.  $n$ -Decane ( $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ ). *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (6), 1261–1280. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b11472>.
- (117) *International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM, 3ème Edition.)*; JCGM, 2012.
- (118) Barnhart, H. X.; Haber, M. J.; Lin, L. I. An Overview on Assessing Agreement with Continuous Measurements. *J. Biopharm. Stat.* **2007**, *17* (4), 529–569. <https://doi.org/10.1080/10543400701376480>.
- (119) Wu, S.; Soucek, M. D. Oligomerization Mechanism of Cyclohexene Oxide. *Polymer* **1998**, *39* (15), 3583–3586. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10158-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10158-6).
- (120) Lee, J.; Bozzelli, J. W. Thermochemical and Kinetic Analysis of the Allyl Radical with O<sub>2</sub> Reaction System. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30* (1), 1015–1022. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.092>.
- (121) Rissanen, M. P.; Amedro, D.; Eskola, A. J.; Kurten, T.; Timonen, R. S. Kinetic ( $T = 201\text{--}298\text{ K}$ ) and Equilibrium ( $T = 320\text{--}420\text{ K}$ ) Measurements of the  $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$  Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (16), 3969–3978. <https://doi.org/10.1021/jp209977h>.

- (122) Zádor, J.; Klippenstein, S. J.; Miller, J. A. Pressure-Dependent OH Yields in Alkene + HO<sub>2</sub> Reactions: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (36), 10218–10225. <https://doi.org/10.1021/jp2059276>.
- (123) Yu, H.-Y.; Liu, L.-Q.; Tang, Z.-Q.; Yan, M.-G.; Gu, J.-S.; Wei, X.-W. Surface Modification of Polypropylene Microporous Membrane to Improve Its Antifouling Characteristics in an SMBR: Air Plasma Treatment. *J. Membr. Sci.* **2008**, *311* (1–2), 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.016>.
- (124) Riccardi, C.; Barni, R.; Selli, E.; Mazzone, G.; Massafra, M. R.; Marcandalli, B.; Poletti, G. Surface Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers Induced by Radio Frequency Air Plasma Treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *211* (1–4), 386–397. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00265-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00265-4).
- (125) Hwang, Y. J.; Qiu, Y.; Zhang, C.; Jarrard, B.; Stedeford, R.; Tsai, J.; Park, Y. C.; McCord, M. Effects of Atmospheric Pressure Helium/Air Plasma Treatment on Adhesion and Mechanical Properties of Aramid Fibers. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2003**, *17* (6), 847–860. <https://doi.org/10.1163/156856103321645194>.
- (126) Ying, D.; Jinzhou, X. Electrical and Optical Characterization of DBD and Its Application to Plasma Treatment of PET Fibers. 5.
- (127) Xiong, L.; Chen, P.; Zhou, Q. Adhesion Promotion between PDMS and Glass by Oxygen Plasma Pre-Treatment. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2014**, *28* (11), 1046–1054. <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.883774>.
- (128) Bhattacharya, S.; Datta, A.; Berg, J. M.; Gangopadhyay, S. Studies on Surface Wettability of Poly(Dimethyl) Siloxane (PDMS) and Glass under Oxygen-Plasma Treatment and Correlation with Bond Strength. *J. Microelectromechanical Syst.* **2005**, *14* (3), 590–597. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2005.844746>.
- (129) Lerouge, S.; Wertheimer, M. R.; Yahia, L. Plasma Sterilization: A Review of Parameters, Mechanisms, and Limitations. *Plasmas Polym.* **2001**, 14.
- (130) Shen, J.; Cheng, C.; Fang, S.; Xie, H.; Lan, Y.; Ni, G.; Meng, Y.; Luo, J.; Wang, X. Sterilization of *Bacillus Subtilis* Spores Using an Atmospheric Plasma Jet with Argon and Oxygen Mixture Gas. *Appl. Phys. Express* **2012**, *5* (3), 036201. <https://doi.org/10.1143/APEX.5.036201>.
- (131) Uhm, H. S.; Choi, E. H.; Cho, G. S.; Hong, Y. C. Sterilization of Microbes by Using Various Plasma Jets. *J. Korean Phys. Soc.* **2012**, *60* (6), 897–902. <https://doi.org/10.3938/jkps.60.897>.
- (132) Aronsson, B.-O. et al. Glow Discharge Plasma Treatment for Surface Cleaning and Modification of Metallic Biomaterials. 25.
- (133) Lesage, O.; Falk, L.; Tatoulian, M.; Mantovani, D.; Ognier, S. Treatment of 4-Chlorobenzoic Acid by Plasma-Based Advanced Oxidation Processes. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2013**, *72*, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.008>.
- (134) Ognier, S.; Iya-sou, D.; Fourmond, C.; Cavadias, S. Analysis of Mechanisms at the Plasma–Liquid Interface in a Gas–Liquid Discharge Reactor Used for Treatment of Polluted Water. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2009**, *29* (4), 261–273. <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9179-x>.
- (135) Zhang, H.; Liu, Y.; Cheng, X.; Zhang, A.; Li, X.; Liu, J.; Cai, S.; Yang, C.; Ognier, S.; Li, P. Degradation of Phenol in Water Using a Novel Gas-Liquid Two-Phase Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor. *Water. Air. Soil Pollut.* **2018**, *229* (10), 314. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3968-x>.
- (136) Aerts, R.; Tu, X.; Van Gaens, W.; Whitehead, J. C.; Bogaerts, A. Gas Purification by Nonthermal Plasma: A Case Study of Ethylene. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (12), 6478–6485. <https://doi.org/10.1021/es400405c>.

- (137) Hartz, C. L.; Bevan, J. W.; Jackson, M. W.; Wofford, B. A. Innovative Surface Wave Plasma Reactor Technique for PFC Abatement. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (5), 682–687. <https://doi.org/10.1021/es9706514>.
- (138) Pawlat, J.; Dlatczyk, J.; Stryczewska, H. D. Low-Temperature Plasma for Exhaust Gas Purification from Paint Shop - a Case Study. *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY Electr. Rev.* **2011**.
- (139) Li, R.; Liu, Y.; Cheng, W.; Zhang, W.; Xue, G.; Ognier, S. Study on Remediation of Phenanthrene Contaminated Soil by Pulsed Dielectric Barrier Discharge Plasma: The Role of Active Species. *Chem. Eng. J.* **2016**, *296*, 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.054>.
- (140) Ja Kim, S.; Min Joh, H.; Chung, T. H. Production of Intracellular Reactive Oxygen Species and Change of Cell Viability Induced by Atmospheric Pressure Plasma in Normal and Cancer Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (15), 153705. <https://doi.org/10.1063/1.4824986>.
- (141) Jiang, C.; Sözer, E. B.; Song, S.; Lai, N.; Vernier, P. T.; Guo, S. Modulation of ROS in Nanosecond-Pulsed Plasma-Activated Media for Dosage-Dependent Cancer Cell Inactivation *in Vitro*. *Phys. Plasmas* **2020**, *27* (11), 113513. <https://doi.org/10.1063/5.0020435>.
- (142) Jodzis, S. Application of Technical Kinetics for Macroscopic Analysis of Ozone Synthesis Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (10), 6053–6060. <https://doi.org/10.1021/ie102603z>.
- (143) Malik, M. A.; Schoenbach, K. H.; Heller, R. Coupled Surface Dielectric Barrier Discharge Reactor-Ozone Synthesis and Nitric Oxide Conversion from Air. *Chem. Eng. J.* **2014**, *256*, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.003>.
- (144) Takaki, K.; Hatanaka, Y.; Arima, K.; Mukaigawa, S.; Fujiwara, T. Influence of Electrode Configuration on Ozone Synthesis and Microdischarge Property in Dielectric Barrier Discharge Reactor. *Vacuum* **2008**, *83* (1), 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.03.047>.
- (145) Yuan, D.; Ding, C.; He, Y.; Wang, Z.; Kumar, S.; Zhu, Y.; Cen, K. Characteristics of Dielectric Barrier Discharge Ozone Synthesis for Different Pulse Modes. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2017**, *37* (4), 1165–1173. <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9793-y>.
- (146) Terraz, L.; Silva, T.; Tejero-del-Caz, A.; Lemos Alves, L.; Guerra, V. Sensitivity Analysis in Plasma Chemistry: Application to Oxygen Cold Plasmas and the LoKI Simulation Tool. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (22), 4354–4366. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c01932>.
- (147) Turner, M. M. Uncertainty and Sensitivity Analysis in Complex Plasma Chemistry Models. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2016**, *25* (1), 015003. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/1/015003>.
- (148) Oyama, S. T. Chemical and Catalytic Properties of Ozone. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, No. 42(3), 279–322.
- (149) Bailey, P. S. The Reactions Of Ozone With Organic Compounds. 86.
- (150) Vereecken, L.; Harder, H.; Novelli, A. The Reactions of Criegee Intermediates with Alkenes, Ozone, and Carbonyl Oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (9), 4039. <https://doi.org/10.1039/c3cp54514h>.
- (151) Harding, L. B.; Iii, W. A. G. Mechanisms of Gas-Phase and Liquid-Phase Ozonolysis. 9.
- (152) McCurry, D. L.; Quay, A. N.; Mitch, W. A. Ozone Promotes Chloropicrin Formation by Oxidizing Amines to Nitro Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (3), 1209–1217. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04282>.

- (153) Fossey, J.; Lefort, D. Etude du caractere nucleophile des radicaux lors de la reaction de transfert sur la liaison O-O des peracides. *Tetrahedron* **1980**, *36* (8), 1023–1036. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(80\)80056-1](https://doi.org/10.1016/0040-4020(80)80056-1).
- (154) White, H. M.; Bailey, P. S. Ozonation of Aromatic Aldehydes <sup>1</sup>. *J. Org. Chem.* **1965**, *30* (9), 3037–3041. <https://doi.org/10.1021/jo01020a035>.
- (155) Teramoto, M.; Ito, T.; Teranishi, H. KINETICS OF OZONATION OF ALDEHYDES IN RELATION TO THEIR OZONE-INITIATED AUTOXIDATION. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1977**, *10* (3), 218–223. <https://doi.org/10.1252/jcej.10.218>.
- (156) Luntz, A. C.; Andresen, P. The Chemical Dynamics of the Reactions of O( <sup>3</sup> P ) with Saturated Hydrocarbons. II. Theoretical Model. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (11), 5851–5856. <https://doi.org/10.1063/1.439109>.
- (157) Pratali Maffei, L.; Cavallotti, C.; Caracciolo, A.; Balucani, N.; Casavecchia, P. Rate Rules for the Reactions of Oxygen Atoms with Terminal Alkenes. *Fuel* **2020**, *263*, 116536. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116536>.
- (158) Yang, X. Multiple Channel Dynamics in the O( <sup>1</sup> D) Reaction with Alkanes. *Phys Chem Chem Phys* **2006**, *8* (2), 205–215. <https://doi.org/10.1039/B511052C>.
- (159) Cvetanović, R. J. Addition of Atoms to Olefins. In *Advances in Photochemistry*; 1963; Vol. 1, pp 115–149.
- (160) Paraskevopoulos, G.; Cvetanović, R. J. Reaction of the Excited Oxygen Atoms O(1D2) with Neopentane. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52* (11), 5821–5829. <https://doi.org/10.1063/1.1672864>.
- (161) Cvetanović, R. J. Evaluated Chemical Kinetic Data for the Reactions of Atomic Oxygen O( <sup>3</sup> P) with Unsaturated Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, *16* (2), 261–326. <https://doi.org/10.1063/1.555783>.
- (162) Michaud, P.; Paraskevopoulos, G.; Cvetanovic, R. J. Relative Rates of the Reactions of O(1D2) Atoms with Alkanes and Cycloalkanes. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78* (15), 1457–1461. <https://doi.org/10.1021/j100608a003>.
- (163) Herron, J. T.; Huie, R. E. Rate Constants for the Reactions of Atomic Oxygen (O3P) With Organic Compounds in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1973**, *2* (3), 467–518.
- (164) Wada, S.; Obi, K. Photochemical Reaction Dynamics of O( <sup>1</sup> D) with Saturated Hydrocarbons, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, under Bulk Conditions and in van Der Waals Complexes. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (20), 3481–3491. <https://doi.org/10.1021/jp973344t>.
- (165) Christie, M. I.; Collins, B. M. Reaction of Oxygen Atoms (3P) with Acetaldehyde. *Nature* **1968**, *218*, 1245–1246.
- (166) DeRosa, M. Photosensitized Singlet Oxygen and Its Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 351–371. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00034-6).
- (167) Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Rate Constants for the Decay and Reactions of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution. An Expanded and Revised Compilation. 359.
- (168) orci. Molekülorbital-Sauerstoff.png <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Molek%C3%BClorbital-Sauerstoff.png> (accessed Jan 21, 2021).
- (169) Kearns, D. R. Physical and Chemical Properties of Singlet Molecular Oxygen. *Chem. Rev.* **1971**, *71* (4), 395–427. <https://doi.org/10.1021/cr60272a004>.
- (170) Clennan, E. L.; Pace, A. Advances in Singlet Oxygen Chemistry. *Tetrahedron* **2005**, *61* (28), 6665–6691. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.04.017>.

- (171) Baciocchi, E.; Del Giacco, T.; Lapi, A. Oxygenation of Benzyldimethylamine by Singlet Oxygen. Products and Mechanism. *Org. Lett.* **2004**, *6* (25), 4791–4794. <https://doi.org/10.1021/ol047876l>.
- (172) Bernstein, R.; Foote, C. S. Singlet Oxygen Involvement in the Photochemical Reaction of C<sub>60</sub> and Amines. Synthesis of an Alkyne-Containing Fullerene. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (36), 7244–7247. <https://doi.org/10.1021/jp991534t>.
- (173) Cheng, H.; Gan, L.; Shi, Y.; Wei, X. A Novel [2 + 3] Cycloaddition Reaction: Singlet Oxygen Mediated Formation of 1,3-Dipole from Iminodiacetic Acid Dimethyl Ester and Its Addition to Maleimides. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (19), 6369–6374. <https://doi.org/10.1021/jo015749m>.
- (174) Atkinson, R.; Carter, W. P. L. Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chem. Rev.* **1984**, *84* (5), 437–470. <https://doi.org/10.1021/cr00063a002>.
- (175) Huie, R. E.; Herron, J. T.; Davis, D. D. Absolute Rate Constants for the Reaction O+O<sub>2</sub>+M==>O<sub>3</sub>+M over the Temperature Range 200–346°K. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76* (19), 2653–2658.
- (176) Matsumi, Y.; Kawasaki, M. Photolysis of Atmospheric Ozone in the Ultraviolet Region. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (12), 4767–4782. <https://doi.org/10.1021/cr0205255>.
- (177) Goldstein, S.; Aschengrau, D.; Diamant, Y.; Rabani, J. Photolysis of Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Quantum Yield and Applications for Polychromatic UV Actinometry in Photoreactors. 5.
- (178) Bach, R. D.; Schelgel, H. B. Bond Dissociation Energy of Peroxides Revisited. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (23), 4742–4751.
- (179) Antoine coefficients for vapor pressure [http://dining.iauo.ac.ir/images/Uploaded\\_files/ANTOINE\\_COEFFICIENTS\\_FOR\\_VAPOR\\_PRESSURE\[1\]\[4619259\].PDF](http://dining.iauo.ac.ir/images/Uploaded_files/ANTOINE_COEFFICIENTS_FOR_VAPOR_PRESSURE[1][4619259].PDF) (accessed Jul 6, 2020).
- (180) Meyer, E. F.; Hotz, R. D. High-Precision Vapor-Pressure Data for Eight Organic Compounds. *J. Chem. Eng. Data* **1973**, *18* (4), 359–362. <https://doi.org/10.1021/je60059a008>.
- (181) Singleton, D. L.; Paraskevopoulos, G.; Irwin, R. S. Laser Photolysis of Carboxylic Acids in the Gas Phase. Direct Determination of the OH Quantum Yield at 222 Nmt. 5.
- (182) Fisher, T. J.; Dussault, P. H. Alkene Ozonolysis. *Tetrahedron* **2017**, *73* (30), 4233–4258. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.03.039>.
- (183) Rissanen, M. P.; Kurtén, T.; Sipilä, M.; Thornton, J. A.; Kangasluoma, J.; Sarnela, N.; Junninen, H.; Jørgensen, S.; Schallhart, S.; Kajos, M. K.; Taipale, R.; Springer, M.; Mentel, T. F.; Ruuskanen, T.; Petäjä, T.; Worsnop, D. R.; Kjaergaard, H. G.; Ehn, M. The Formation of Highly Oxidized Multifunctional Products in the Ozonolysis of Cyclohexene. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15596–15606. <https://doi.org/10.1021/ja507146s>.
- (184) Witkowski, B.; Gierczak, T. Early Stage Composition of SOA Produced by  $\alpha$ -Pinene/Ozone Reaction:  $\alpha$ -Acyloxyhydroperoxy Aldehydes and Acidic Dimers. *Atmos. Environ.* **2014**, *95*, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.018>.
- (185) Vankayala, R.; Sagadevan, A.; Vijayaraghavan, P.; Kuo, C.-L.; Hwang, K. C. Metal Nanoparticles Sensitize the Formation of Singlet Oxygen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (45), 10640–10644. <https://doi.org/10.1002/anie.201105236>.
- (186) Xue, X.; Xu, Y. Selective Photooxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen Sensitized by Palladium Phthalocyaninesulfonate. *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, *276* (1–2), 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.033>.

- (187) Sehlotho, N.; Nyokong, T. Zinc Phthalocyanine Photocatalyzed Oxidation of Cyclohexene. *J. Mol. Catal. Chem.* **2004**, *219* (2), 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.05.010>.
- (188) Havel, J. J.; Chan, K. H. Atomic Oxygen. IV. Rearrangements in the Reactions of Oxygen (3P) Atoms with Cyclic and Bicyclic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (20), 5800–5804. <https://doi.org/10.1021/ja00853a024>.
- (189) Besley, L. M.; Bottomley, G. A. Vapour Pressure of Toluene from 273.15 to 298.15 K. 4.
- (190) Ambrose, D.; Broderick, B. E.; Townsend, R. The Vapour Pressures above the Normal Boiling Point and the Critical Pressures of Some Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1967**, 633. <https://doi.org/10.1039/j19670000633>.
- (191) Nishimura, S. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*.
- (192) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. 14.
- (193) Uematsu, N.; Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (20), 4916–4917. <https://doi.org/10.1021/ja960364k>.
- (194) Brieger, G.; Nestrick, T. J. Catalytic Transfer Hydrogenation. 14.
- (195) Mehedi, H.-A.; Ferrah, D.; Dubois, J.; Petit-Etienne, C.; Okuno, H.; Bouchiat, V.; Renault, O.; Cunge, G. High Density H<sub>2</sub> and He Plasmas: Can They Be Used to Treat Graphene? *J. Appl. Phys.* **2018**, *124* (12), 125304. <https://doi.org/10.1063/1.5043605>.
- (196) Felten, A.; McManus, D.; Rice, C.; Nittler, L.; Pireaux, J.-J.; Casiraghi, C. Insight into Hydrogenation of Graphene: Effect of Hydrogen Plasma Chemistry. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (18), 183104. <https://doi.org/10.1063/1.4901226>.
- (197) Cleveland, E. R.; Ruppalt, L. B.; Bennett, B. R.; Prokes, S. M. Effect of an in Situ Hydrogen Plasma Pre-Treatment on the Reduction of GaSb Native Oxides Prior to Atomic Layer Deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *277*, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.018>.
- (198) Shokri, B.; Yaghmaee, M. S.; Sarani, A. On the Plasma Chemistry of CH<sub>4</sub> □ H<sub>2</sub> □ Ar System Relevant to Diamond Deposition Process by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Plasma Process. Polym.* **2009**, *6* (S1), S450–S457. <https://doi.org/10.1002/ppap.200931005>.
- (199) Zheng, J.; Sun, B.; Yang, R.; Song, X.; Li, X.; Pu, Y. Metal Al Produced by H<sub>2</sub> Plasma Reduction of AlCl<sub>3</sub>: A Thermodynamic and Kinetic Study on the Plasma Chemistry. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (40), 12748–12752. <https://doi.org/10.1021/jp8035204>.
- (200) Wang, A.; Qin, M.; Guan, J.; Wang, L.; Guo, H.; Li, X.; Wang, Y.; Prins, R.; Hu, Y. The Synthesis of Metal Phosphides: Reduction of Oxide Precursors in a Hydrogen Plasma. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (32), 6052–6054. <https://doi.org/10.1002/anie.200801559>.
- (201) Mendez, I.; Gordillo-Vazquez, F. J.; Herrero, V. J.; Tanarro, I. Atom and Ion Chemistry in Low Pressure Hydrogen DC Plasmas. 7.
- (202) Scott, C. D.; Farhat, S.; Gicquel, A.; Hassouni, K.; Lefebvre, M. Determining Electron Temperature and Density in a Hydrogen Microwave Plasma. *J. Thermophys. Heat Transf.* **1996**, *10* (3), 426–435. <https://doi.org/10.2514/3.807>.
- (203) Otorbaev, D. K.; Sanden, M. C. M. van de; Schram, D. C. Heterogeneous and Homogeneous Hydrogen Kinetics in Plasma Chemistry. *Plasma Sources Sci. Technol.* **1995**, *4* (2), 293–301. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/4/2/013>.

- (204) Hassouni, K.; Grotjohn, T. A.; Gicquel, A. Self-Consistent Microwave Field and Plasma Discharge Simulations for a Moderate Pressure Hydrogen Discharge Reactor. *J Appl Phys* **2014**, *86* (1), 19.
- (205) Pateyron, B.; Fauchais, P. Thermodynamic and Transport Properties of Ar-H<sub>2</sub> and Ar-He Plasma Gases Used for Spraying at Atmospheric Pressure. I: Properties of the Mixtures. 28.
- (206) Chen, K.; Eddy, T. L. Thermodynamic Properties of Molecular Hydrogen Plasma in Thermal and Chemical Nonequilibrium. *J. Thermophys. Heat Transf.* **1993**, *7* (2), 277–284. <https://doi.org/10.2514/3.417>.
- (207) Bazilevskaya, G. A.; Usoskin, I. G.; Flückiger, E. O.; Harrison, R. G.; Desorgher, L.; Büttikofer, R.; Krainev, M. B.; Makhmutov, V. S.; Stozhkov, Y. I.; Svirzhevskaya, A. K.; Svirzhevsky, N. S.; Kovaltsov, G. A. Ionisation Processes in Planetary Atmospheres Cosmic Ray Induced Ion Production in the Atmosphere. 25.
- (208) Parker, E. N. Galactic Effects of the Cosmic-Ray Gas. *Space Sci. Rev.* **1969**, *9* (5). <https://doi.org/10.1007/BF00174032>.
- (209) Supernova [https://swift.gsfc.nasa.gov/results/releases/images/SN2005cs/sn05cs-color\\_big.jpg](https://swift.gsfc.nasa.gov/results/releases/images/SN2005cs/sn05cs-color_big.jpg).
- (210) Amin, M.; Ali, M.; Khattak, A. Fabrication, Mechanical, Thermal, and Electrical Characterization of Epoxy/Silica Composites for High-Voltage Insulation. *Sci. Eng. Compos. Mater.* **2018**, *25* (4), 753–759. <https://doi.org/10.1515/secm-2015-0445>.
- (211) Chen, W.-S.; Hsieh, M.-Y.; Lin, J.-S.; Hsu, C.-H. Study of Dielectric and Insulation Properties of Nano-Additives Doped Epoxy Resin. *Microsyst. Technol.* **2018**, *24* (10), 4105–4110. <https://doi.org/10.1007/s00542-017-3655-7>.
- (212) Couderc, H.; Preda, I.; Frechette, M.; Savoie, S.; Reading, M.; Vaughan, A. S.; Castellon, J. Dielectric Properties of Boron Nitride and Silica Epoxy Composites. In *2012 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*; IEEE: Montreal, QC, Canada, 2012; pp 511–516. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2012.6378832>.
- (213) Khattak, A.; Amin, M.; Iqbal, M. Long Term Accelerated Aging Investigation of an Epoxy/Silica Nanocomposite for High Voltage Insulation. *J. Polym. Eng.* **2018**, *38* (3), 263–269. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2016-0233>.
- (214) Ramu, T.; Nagamani, H. Alumina and Silica Based Epoxy Nano-Composites for Electrical Insulation. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2014**, *21* (1), 236–243. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2013.003555>.
- (215) Li, Y.-Q.; Kang, Y.; Xiao, H.-M.; Mei, S.-G.; Zhang, G.-L.; Fu, S.-Y. Preparation and Characterization of Transparent Al Doped ZnO/Epoxy Composite as Thermal-Insulating Coating. *Compos. Part B Eng.* **2011**, *42* (8), 2176–2180. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.05.015>.
- (216) Mohanty, A.; Srivastava, V. K. Dielectric Breakdown Performance of Alumina/Epoxy Resin Nanocomposites under High Voltage Application. *Mater. Des.* **2013**, *47*, 711–716. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.052>.
- (217) Raetzke, S.; Ohki, Y.; Imai, T.; Tanaka, T.; Kindersberger, J. Tree Initiation Characteristics of Epoxy Resin and Epoxy/Clay Nanocomposite. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2009**, *16* (5), 1473–1480. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2009.5293962>.
- (218) Singha, S.; Thomas, M. Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2008**, *15* (1), 12–23. <https://doi.org/10.1109/T-DEI.2008.4446732>.
- (219) Ipatieff, V. N.; Corson, B. B. Catalytic Polymerization of Gaseous Olefins by Liquid Phosphoric Acid - II. Butylenes. *Ind. Eng. Chem.* **1935**, *27* (9), 1069–1071.

- (220) Zhang, J.; Yan, Y.; Chu, Q.; Feng, J. Solid Phosphoric Acid Catalyst for Propene Oligomerization: Effect of Silicon Phosphate Composition. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *135*, 2–5. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.007>.
- (221) Knifton, J. F.; Sanderson, J. R.; Dai, P. E. Olefin Oligomerization via Zeolite Catalysis. *Catal. Lett.* **1994**, *28* (2–4), 223–230. <https://doi.org/10.1007/BF00806051>.
- (222) Farkas, A.; Faricas, L. Olefins in the Presence Of. *Ind. Eng. Chem.* **1942**, *34* (6), 6.
- (223) Whitmore, F. C. Mechanism of the Polymerization of Olefins by Acid Catalysts. *Ind. Eng. Chem.* **1934**, *26* (1), 94–95. <https://doi.org/10.1021/ie50289a023>.
- (224) Monroe, L. A.; Gilliland, E. R. Polymerization of Propylene by Dilute Phosphoric Acid. *Ind. Eng. Chem.* **1938**, *30* (1), 58–63. <https://doi.org/10.1021/ie50337a012>.
- (225) *Polymer Data Handbook*; Oxford University Press, Inc, 1999.
- (226) Yury V. Kissin. *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts*; Elsevier.
- (227) Bochmann, M. Cationic Group 4 Metallocene Complexes and Their Role in Polymerisation Catalysis: The Chemistry of Well Defined Ziegler Catalysts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, No. 3, 255. <https://doi.org/10.1039/dt9960000255>.
- (228) Hanifpour, A.; Bahri-Laleh, N.; Nekoomanesh-Haghighi, M.; Karimi, M. Study on Unsaturated Structure and Tacticity of Poly1-Hexene and New Copolymer of 1-Hexene/5-Hexene-1-Ol Prepared by Metallocene Catalyst. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *819*, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.06.028>.
- (229) Kawahara, N.; Saito, J.; Matsuo, S.; Kaneko, H.; Matsugi, T.; Toda, Y.; Kashiwa, N. Study on Unsaturated Structures of Polyhexene, Poly(4-Methylpentene) and Poly(3-Methylpentene) Prepared with Metallocene Catalysts. *Polymer* **2007**, *48* (2), 425–428. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.001>.
- (230) van der Linden, A.; Schaverien, C. J.; Meijboom, N.; Ganter, C.; Orpen, A. G. Polymerization of .Alpha.-Olefins and Butadiene and Catalytic Cyclotrimerization of 1-Alkynes by a New Class of Group IV Catalysts. Control of Molecular Weight and Polymer Microstructure via Ligand Tuning in Sterically Hindered Chelating Phenoxide Titanium and Zirconium Species. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (11), 3008–3021. <https://doi.org/10.1021/ja00116a006>.
- (231) Hanifpour, A.; Bahri-Laleh, N.; Nekoomanesh-Haghighi, M.; Karimi, M. Synthesis and Characterization of Poly1-Hexene/Silica Nanocomposites. *Polym. Test.* **2017**, *61*, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.05.002>.
- (232) Pletcher, P. D.; Switzer, J. M.; Steelman, D. K.; Medvedev, G. A.; Delgass, W. N.; Caruthers, J. M.; Abu-Omar, M. M. Quantitative Comparative Kinetics of 1-Hexene Polymerization across Group IV Bis-Phenolate Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6* (8), 5138–5145. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00974>.
- (233) Yanjarappa, M. J.; Sivaram, S. Synthesis of Poly(1-Hexene)s End-Functionalized with Phenols. *Polym. Int.* **2005**, *54* (9), 1310–1313. <https://doi.org/10.1002/pi.1848>.
- (234) Nifant'ev, I.; Ivchenko, P. Fair Look at Coordination Oligomerization of Higher  $\alpha$ -Olefins. *Polymers* **2020**, *12* (5), 1082. <https://doi.org/10.3390/polym12051082>.
- (235) Lian, B.; Beckerle, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Regioselective 1-Hexene Oligomerization Using Cationic Bis(Phenolato) Group 4 Metal Catalysts: Switch from 1,2- to 2,1-Insertion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (44), 8507–8510. <https://doi.org/10.1002/anie.200703218>.
- (236) Singleton, D. A.; Hang, C.; Szymanski, M. J.; Meyer, M. P.; Leach, A. G.; Kuwata, K. T.; Chen, J. S.; Greer, A.; Foote, C. S.; Houk, K. N. Mechanism of Ene Reactions of Singlet Oxygen. A Two-Step No-Intermediate Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (5), 1319–1328. <https://doi.org/10.1021/ja027225p>.

- (237) Orfanopoulos, M.; Stratakis, M.; Elemen, Y. REGIOSELECTIVE REACTION OF SINGLET OXYGEN WITH CZS-ALKENES. 4.
- (238) Stratakis, M.; Orfanopoulos, M. Regioselectivity in the Ene Reaction of Singlet Oxygen with Alkenes. *Tetrahedron* **2000**, *56* (12), 1595–1615. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(99\)00950-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)00950-3).
- (239) Foote, C. S. Photosensitized Oxygenations and the Role of Singlet Oxygen. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1* (4), 104–110. <https://doi.org/10.1021/ar50004a002>.



## RÉSUMÉ

---

Pour produire plus proprement et moins cher, les industries chimiques peuvent optimiser des procédés ou développer des voies de synthèse et/ou des procédés innovants. Proposant la voie disruptive de la synthèse plasma à la performance de la microfluidique, les microréacteurs à activation plasma de l'équipe 2PM-IRCP promettent une synthèse verte, sans catalyseur, dans des conditions de température et de pression douces, voir sans solvant.

Après les précédents travaux d'amination et d'oxydation plasma de l'équipe, cette thèse propose l'exploration de nouvelles réactivités au sein du même réacteur (Biflow) avec une méthodologie et une robustesse du procédé renforcées. Deux axes ont été privilégiés : l'oligomérisation des alcènes linéaires (1-hexène et 1-dodécène) sous des plasmas divers (Ar, He, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), et la fonctionnalisation de molécules par les plasmas O<sub>2</sub> (puis H<sub>2</sub>, en ouverture).

La synthèse d'oligomères a été confirmée avec des chaînes courtes (10 unités de répétition). L'importance de la volatilité du monomère et de la localisation (phase gaz/liquide) des molécules a été souligné. Puissance, temps de séjour, pression et nature du gaz plasmagène ont également été reportés comme étant autant de leviers de contrôle de la réactivité.

Les études de fonctionnalisations par plasma O<sub>2</sub> ont permis l'oxydation d'alcanes linéaires, d'alcanes cycliques, de composés aromatiques, d'amines ou de dérivés halogénés. A nouveau, la volatilité des molécules s'est avérée déterminante, celle-ci conditionnant parfois la nature des produits obtenus. La température, le ratio de débit gaz-liquide, la puissance ou le couplage UV-Plasma in situ ont été proposés comme des outils de contrôle de la réactivité.

La mise en évidence de plusieurs voies de synthèses aux rendements et sélectivités satisfaisantes, de la versatilité du réacteur et de ses deux sites réactionnels différents (gaz/liquide), ou de la possibilité du contrôle des réactivités par les paramètres expérimentaux sont autant de conclusions satisfaisantes à ces travaux, et d'ouvertures à de futures applications industrielles.

## MOTS CLÉS

---

Microréacteur, plasma, Chimie en flux, synthèse organique, oligomérisation, oxydation.

## ABSTRACT

---

For a cleaner and cheaper industry, chemical specialists can either optimize processes, or develop innovating synthetic route and/or processes. Thanks to the disruptive alliance between plasma synthesis and microfluidic, plasma-activated microreactor of team 2PM-IRCP are promising tools for a greener, catalyst- and solventless chemistry, realized at ambient pressure and temperature.

After the recent investigations of plasma-activated amination and oxidation in the lab, we are herein exploring new reactivities within the same reactor – Biflow – with a reinforced methodology and process robustness. Two kinds of reactivities were tested: oligomerization of linear alkenes - 1-hexene and 1-dodecene – under various gas – Ar, He, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> – and the functionalization of several molecules under O<sub>2</sub> plasma (followed by H<sub>2</sub> plasma as opening).

The synthesis of short oligomer chains – 10 units – was successful for both monomers. The volatility of the monomer and the localization of molecules in the gas/liquid phase were underlined as very influent on the chemistry. Plasma power, residence time, pressure and nature of the plasmageneous gas were reported as major levers for the control of reactivity.

The dioxygen plasma generated a competition between functionalization, fragmentation and oligomerization for linear or cyclic alkanes, aromatics, amines or halogenated components. Volatility was once again a major parameter in the observed plasma chemistry. Temperature, ratio between liquid and gas flowrates, plasma power or the use of coupled UV-plasma processes were designated as powerful parameters or tool for a better control of reactivity

The evidence of new synthetic pathways, sometimes with very satisfying yields, conversion and selectivities, coupled with the versatility of the reactor and the opportunity of control through several parameters, offer altogether very promising industrial outlooks to this project.

## KEYWORDS

---

Microreactor, plasma, flow chemistry, organic synthesis, oligomerization, oxidation.