

Spécialité : / CHIMIE

[Laboratoire : /NIMBE/LIONS](#)

Détection microfluidique des intermédiaires de nucléation cristalline lors de synthèses de nanoparticules inorganiques en phase aqueuse

Responsable de stage : CHEVALLARD Corinne

corinne.chevallard@cea.fr

Tel : +33 1 69 08 52 23

Stage pouvant se prolonger en thèse : Non

Durée du stage : 5 mois

Résumé:

La synthèse en solution aqueuse de nanoparticules de YVO_4 se caractérise par l'existence transitoire d'un réseau amorphe, formé dès les premières ms de la réaction, en amont de la nucléation cristalline. Afin de suivre en détails l'apparition de ce réseau, nous effectuerons des synthèses microfluidiques à l'aide d'un dispositif original permettant le mélange des solutions salines en quelques 100 μ s, ainsi que la réalisation de mesures de diffusion X sur puce.

Sujet :

La compréhension des mécanismes de nucléation cristalline dans des solutions salines sursaturées détermine notre capacité à concevoir des nanomatériaux et à comprendre certains processus géologiques ou encore la biominéralisation [1]. Cependant, la nucléation cristalline est imparfaitement décrite par les « théories classiques de nucléation » (CNT) [2]. Une raison, admise, de cet échec est que les CNT négligent l'existence d'états désordonnés transitoires, liquides ou solides amorphes. À ce jour, les données quantitatives sont en effet rares, en raison du défi que représente la mesure de structures petites et transitoires ($<nm$, $\ll 1s$).

Nous avons récemment mis au point des mélangeurs microfluidiques permettant d'accéder à des temps de réaction après mélange dix fois plus courts ($\sim 100 \mu s$) que ceux accessibles avec les mélangeurs commerciaux [3]. L'utilisation de ces mélangeurs ultrarapides va nous permettre de caractériser, par diffusion de rayons X sur source synchrotron, les toutes premières étapes de la nucléation cristalline de YVO_4 , avant même la formation du réseau amorphe déjà observé avec un mélangeur commercial [4]. Les premières expériences réalisées en février 2020 sur le synchrotron DIAMOND (Royaume-Uni) ont confirmé la faisabilité de ces mesures et ont apporté de premiers résultats scientifiques. Il faut désormais attester la reproductibilité des mesures et généraliser l'emploi du mélangeur microfluidique à d'autres conditions expérimentales (concentrations salines, valeur de pH, nature des sels) afin de préparer ou de consolider les prochaines expériences prévues au printemps 2021 sur le synchrotron SOLEIL.

Ce stage de Master 2 correspond à un travail expérimental qui consistera à fabriquer les puces microfluidiques dans un environnement de salle blanche, puis à caractériser leur temps typique de mélange en fonction des débits choisis et à mener des expériences de cristallisation sur puces, couplées avec un suivi par microscopie optique. Des expériences de laboratoire complémentaires seront effectuées pour caractériser les produits finaux, par l'utilisation de la spectroscopie de luminescence stationnaire, des mesures de diffusion X ou de la microscopie MET.

Microfluidic detection of crystal nucleation Intermediates during yttrium vanadate (YVO₄) nanoparticle synthesis in water

Abstract:

The synthesis of yttrium vanadate nanoparticles in water is characterized by the transient existence of an amorphous network that appears within the first few ms, prior to crystal nucleation. In order to track the appearance of this transient network, we will carry out microfluidic syntheses using a device which allows mixing salt solutions in a few 100 μ s, as well as on-chip x-ray scattering measurements.

Subject :

A proper understanding of crystal nucleation from supersaturated salt solutions crucially determines our ability to tailor nanomaterials, or to capture geological and biomineralization processes [1]. Despite this importance, crystal nucleation is poorly captured by the so-called "classical nucleation theory" (CNT), which can be off by ten orders of magnitude in the predicted nucleation rates [2]. An acknowledged reason for this failure is that the CNT overlook the existence of transient disordered states, that is, liquid or solid amorphous states. However, to date, quantitative data are scarce and limited as detecting small and transient structures ($< \text{nm}$, $\ll 1\text{s}$) is very challenging.

We have recently developed microfluidic mixers that provide reaction times after mixing ($\sim 100 \mu\text{s}$) which are ten times shorter than those available with commercial mixers [3]. The use of these ultra-fast mixers will allow us to characterize, by X-ray scattering on a synchrotron source, the very first steps of YVO₄ crystal nucleation, even before the formation of the amorphous network already observed with a commercial mixer [4]. The first experiments carried out in February 2020 at the DIAMOND synchrotron (United Kingdom) confirmed the feasibility of these measurements and provided first scientific results. It is now necessary to certify the reproducibility of the measurements and generalize the use of the microfluidic mixer to other experimental conditions (salt concentrations, pH value, nature of the salts) in order to prepare or consolidate the next experiments planned during spring 2021 at SOLEIL synchrotron.

This Master 2 internship corresponds to an experimental work, which will consist in producing the microfluidic chips in a clean room environment, then characterizing their typical mixing time according to the chosen flow rates, and carrying out crystallization experiments on chips, with optical microscopy monitoring. Additional laboratory experiments will be performed in order to characterize the final products, through the use of stationary luminescence spectroscopy, X-ray scattering measurements or TEM microscopy.
