

 **Titre :** Les microréacteurs hautes températures comme procédés de synthèse de matériaux magnétiques multifonctionnels

 **Title :** High temperature microreactors for the synthesis of multifunctional magnetic materials

**Ecole Doctorale :** [Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris centre \(ED388\)](#)

**Directeur(s) de thèse :** Dr. Ali Abou-Hassan (Laboratoire Physico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, PHENIX, Paris) et Prof. Siméon Cavadias (Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris)

**Co-directeur de thèse :** Dr. Sophie Neveu (PHENIX)

**Contact :**

Dr. Ali Abou-Hassan ; **mail :** [ali.abou\\_hassan@upmc.fr](mailto:ali.abou_hassan@upmc.fr) ; **Tél :** 01 44 27 55 18

Prof. Siméon Cavadias ; **mail :** [simeon.cavadias@chimie-paristech.fr](mailto:simeon.cavadias@chimie-paristech.fr); **Tél :** 01 44 27 68 16

**Profil candidat :**

Master en chimie / génie chimique ou matériaux, avec un goût pour l'expérimentation et la théorie avec des connaissances sur les nanoparticules et sur les solutions colloïdales. Le(a) candidat(e) présentera une bonne autonomie et des capacités d'adaptation à un environnement scientifique varié (interface chimie, microréacteurs). L'interaction sera forte entre les chercheurs des équipes du projet. Le(a) candidat(e) devra présenter de très bonnes capacités de communication et un intérêt fort pour la recherche à l'interface entre la chimie, la physico-chimie, l'ingénierie-chimique, et les microréacteurs.

**Sujet :**

Les microréacteurs représentent une nouvelle classe de réacteurs capables de fournir un meilleur contrôle des phénomènes de transport de fluides et de solutés, des réactions chimiques rapides, mais aussi une réduction du coût de ces réactions, par rapport aux réacteurs classiques. Les avantages de ces microréacteurs ont été clairement établis dans de nombreux domaines de la chimie depuis la chimie de spécialité jusqu'à la chimie fine.<sup>1</sup> Dans le domaine des sciences des matériaux, les microréacteurs sont utilisés principalement pour la séparation et l'extraction sélective des ions métalliques ou pour la synthèse de nanomatériaux. L'équipe Colloïdes Inorganiques au sein du laboratoire PHENIX a démontré l'efficacité des procédés microfluidiques et des microréacteurs dans la synthèse de nanomatériaux à base d'oxydes de fer simples ou multifonctionnels.<sup>2</sup> Plus particulièrement nous nous sommes intéressés aux nanomatériaux magnétiques ou hybrides (magnétiques et plasmoniques) qui ont attirés une attention considérable ces dernières années en raison de leurs propriétés et leurs applications potentielles en catalyse, en enregistrement magnétique, en nanomédecine, etc. De nombreux efforts de recherche et de grands progrès ont été faits pour la conception et la fabrication de ces nanomatériaux avec des tailles, morphologies, structures, compositions, et propriétés magnétiques ajustables. Une variété de procédés de synthèse a été développée mais la méthode la plus utilisée reste la décomposition thermique dans un solvant organique de haute température d'ébullition (par exemple le diphényléther) d'un précurseur métallique permettant de produire un événement de nucléation rapide suivie par la suite par une croissance uniforme.<sup>3</sup> Nous avons pu démontrer par exemple que la vitesse de chauffage pour atteindre la température d'ébullition du solvant ( $T=258^{\circ}\text{C}$ ) est un paramètre crucial dans le procédé puisqu'il permet de contrôler *in fine* la taille, la morphologie, etc, des nanomatériaux. Bien que ce procédé soit le plus cité dans la littérature, il reste mal maîtrisé et présente de nombreux inconvénients (rendement faible ( $\approx 30\%$ ), toxicité élevée, faible reproductibilité, etc). Ces inconvénients découlent essentiellement du contrôle insuffisant des conditions opératoires en réacteur macroscopique, caractérisé par des gradients locaux de concentration et de température non maîtrisés. D'autre part

comment les nanomatériaux se forment-ils? reste une question sans réponse.

Ici nous proposons d'utiliser les caractéristiques uniques des microréacteurs (grands rapports surface/volume, confinement, contrôle spatial et temporel des molécules, etc...) à flux laminaires ou segmentés pour générer un environnement idéal pour la réaction mais aussi des gradients de température contrôlables qui permettront d'une part d'isoler et comprendre les étapes de formation des ces matériaux (nucléation et de croissance) durant ce procédé mais aussi d'accélérer (durée moyenne de 4h est nécessaire) et améliorer le procédé de synthèse par rapport aux réacteurs macroscopiques. Des microréacteurs (diamètre interne de 200 -1000  $\mu\text{m}$ ) qui consistent en capillaires de Teflon (résistants à 300°C ) chauffés sur des plaques chauffantes ou plongés dans des bains seront utilisés d'une part pour leur coût faible et leur simplicité mais aussi pour permettre un « scaling-up » direct du procédé. Dans cette configuration, l'échauffement du milieu réactionnel est fonction du rapport surface/volume du microréacteur (égal au rapport  $4/d$  où  $d$  est le diamètre dans le cas d'un capillaire) et de l'hydrodynamique dans le canal. Dans le cas des écoulements segmentés, le transfert de chaleur pourra notamment être accéléré en favorisant les phénomènes de convection radiale au sein des gouttes. L'outil de simulation COMSOL sera utilisé pour modéliser les transferts couplés de quantité de mouvement, de chaleur et de matière au sein du canal afin de déterminer les conditions opératoires (géométrie, débits) à utiliser pour obtenir les gradients de température ciblés. Cette partie du travail se fera au sein de l'équipe 2PM de l'Institut de Recherche de Chimie de Paris. Cette équipe basée à l'Institut Pierre Gilles de Gennes pour la microfluidique est spécialisée en Génie des Procédés et a une expertise en modélisation de microréacteurs.<sup>4</sup> La partie expérimentale sera menée au laboratoire PHENIX au sein de l'équipe Colloïdes Inorganiques qui utilise les procédés microfluidiques pour la synthèse de nanomatériaux. Grâce à la forte interaction entre la modélisation et l'expérience et les connaissances des deux équipes en génie des procédés et la synthèse des matériaux, le succès de ce projet est assuré.

## Références :

<sup>1</sup>A. Abou-Hassan, O. Sandre, V. Cabuil, Microfluidics in inorganic chemistry, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 49 (2010) 6268-6286

<sup>2</sup> A. Abou-Hassan, S. Neveu, V. Dupuis, V. cabuil, Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles in Continuous-Flow Microreactors, *RSC Adv.* 2 (2012) 11263-11265 ;

<sup>3</sup> S. Sun, H. Zeng, Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (28), pp 8204–8205 ;

<sup>4</sup> G. Helle, S. Roberston, S. Cavadias, C. Mariet, G. Cote, Toward numerical prototyping of labs-on-chip: modeling for liquid-liquid microfluidic devices for radionuclide extraction, *Microfluidics and Nanofluidics* (2015) Volume: 19 Issue: 5 Pages: 1245-1257.