

WATEM: Water in a TEM) – Condensation d'eau sur aérosols dans un Microscope Electronique Environnemental (ESEM/ETEM)

<https://anr.fr/Projet-ANR-20-CE42-0008>

(02/11/2020 – 01/11/2023)

Revue $\frac{3}{4}$ - fin de projet
AAPG 2020 – CES 42



Présentation du projet



➤ **Thématiques / Domaine de recherche**

- Instrumentation liée à la Microscopie Electronique
- Microscopie Electronique in situ sous gaz (vapeur d'eau) et liquide (condensation d'eau)
- Chimie atmosphérique : problématique de prise d'eau d'aérosols en lien avec la formation des nuages

➤ **Consortium WATEM (PRC sans précédent)**



Ircelyon (Université de Lyon – CNRS) ; **Thierry Epicier** (DR CNRS)



MatéIS (Université de Lyon – INSA – CNRS umr5510) ; **Karine Masenelli-Varlot** (professeur)



VISION (Nanyang Technical University), membre de **MajuLab** : **International Research Laboratory IRL 3654 CNRS**, Université Côte d'Azur, Sorbonne Université, National University of Singapore, NTU Singapore ; **Martial Duchamp** (Associate Professor)



Objectifs et résultats visés



➤ Objectifs scientifiques

- Développer une **nouvelle méthodologie** pour observer des **objets nanométriques** immergés en **milieu liquide** et/ou en contact avec de la **vapeur d'eau** en vue d'étudier leur **comportement hygroscopique** lors d'expériences **in situ** de **condensation / évaporation**.

➤ Moyens mis en œuvre

- **Microscopie Électronique Environnementale à Balayage (MEB)** et en **Transmission (MET) ESEM et ETEM**

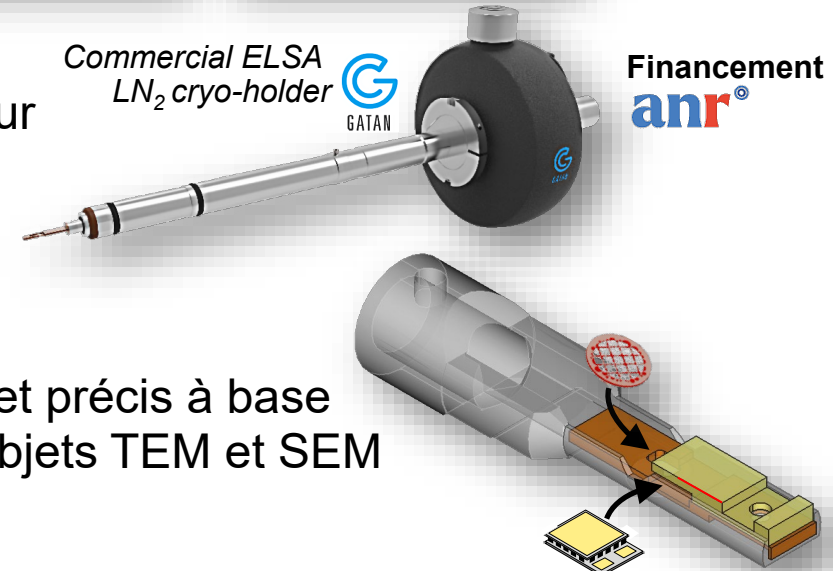


- **Porte-objet 'cryo'** (azote liquide) pour gérer les équilibres liquide/vapeur à faible pression (< 20 mbar) en ESEM et ETEM : **refroidissement nécessaire** autour de 0°C pour condenser de l'eau

Commercial ELSA
LN₂ cryo-holder



Financement
anr[®]

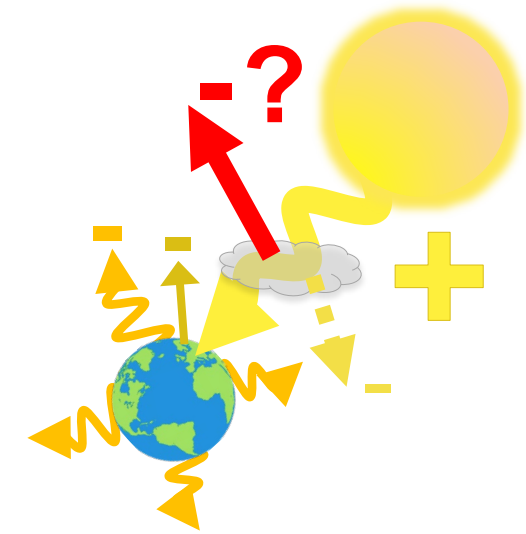


Objectifs et résultats visés



➤ Résultats visés

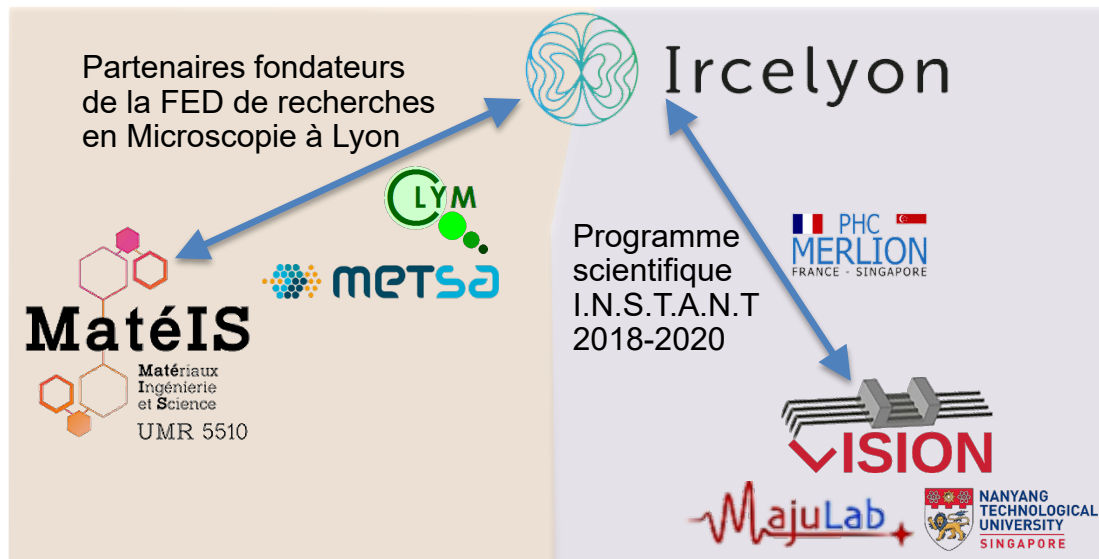
Étudier la **déliquescence** et l'**efflorescence d'aérosols** de laboratoire et atmosphériques pour permettre une meilleure compréhension des **mécanismes de formation des nuages** dans le contexte actuel du réchauffement climatique



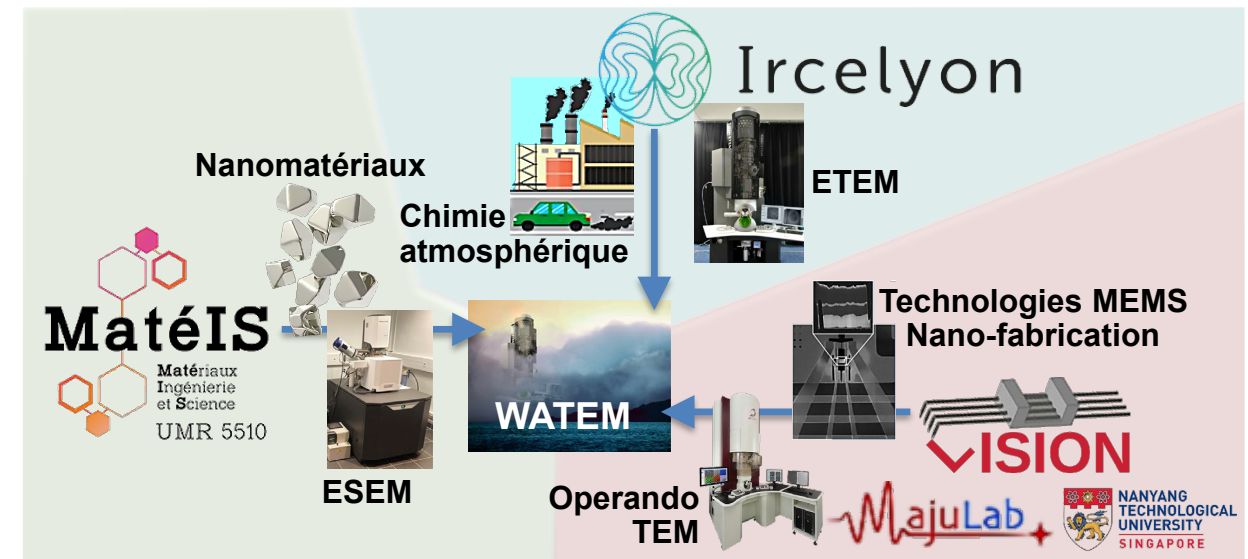
Source : nasa.gov
(adaptation libre)

➤ Rappel sur la genèse du projet

• Liens existants entre les laboratoires



• Compétences complémentaires entre partenaires



Résultats majeurs obtenus : **synthèse**



➤ **Avancées par rapport à l'état de l'art**

- **État de l'art** : études en **ESEM** (M. Langlet et al., *Chem. Engin. Sci.* **86** (2013) 78) et **ETEM** (M.E. Wise et al., *J. GeoPhys. Res.*, **112** (2007) D10224, M.E. Wise et al., *Aerosol Sci. & Technology* **42** (2008) 281, D. Veghte et al., *Microsc. & Microanal.* **24** S1 (2018) 396) montrant la **déliquescence et l'efflorescence in situ** (NaCl + quelques aérosols atmosphériques), essentiellement à partir d'images fixes acquises à (T°,P) variables.
- **Développements instrumentaux de dispositifs de refroidissement rapide à l'aide de micro-Peltier ESEM / ETEM**
- **ME environnementale "dynamique temps réel"** : événements 'transitoires' (subtils) lors de la prise d'eau (NaCl)
- **Approches in situ 3D en ETEM (préliminaire) et ESEM (en cours) : non illustré**
- **Introduction d'Apprentissage profond pour un meilleur traitement statistique en ETEM (en cours)**

➤ **Montée en TRL : Niveau de TRL académique non ré-évalué ≈ 3 – 4**

➤ **Problèmes rencontrés en cours du projet**

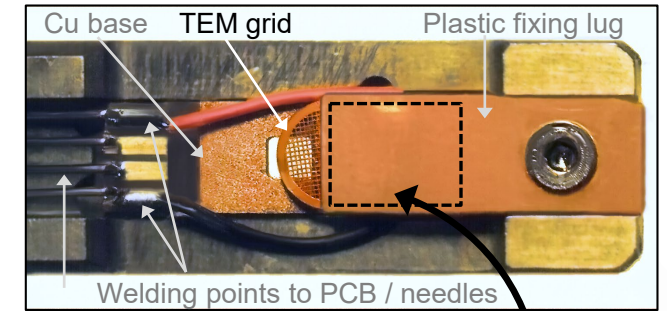
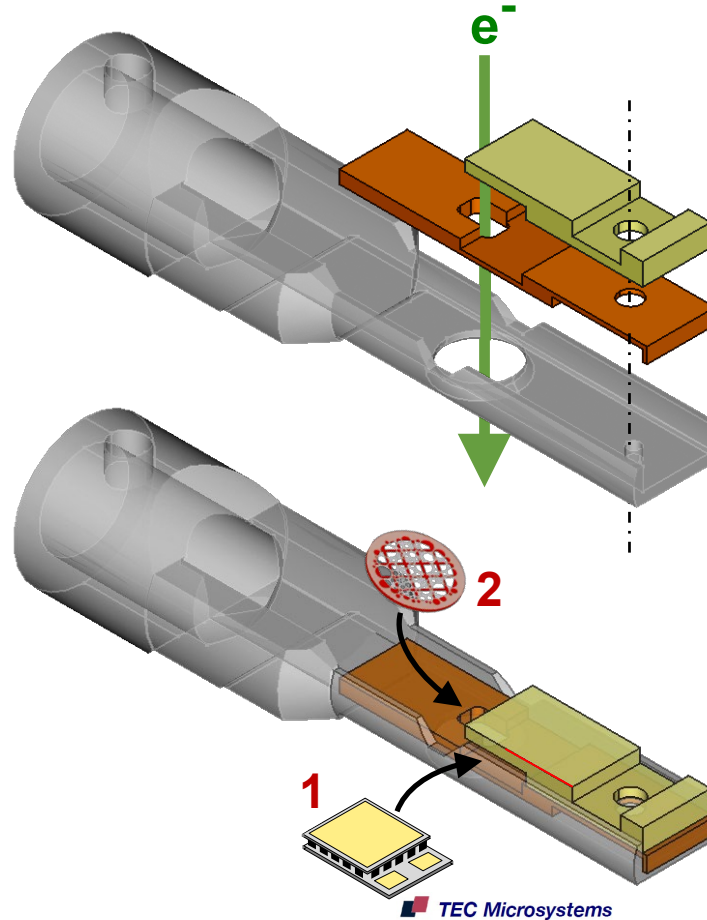
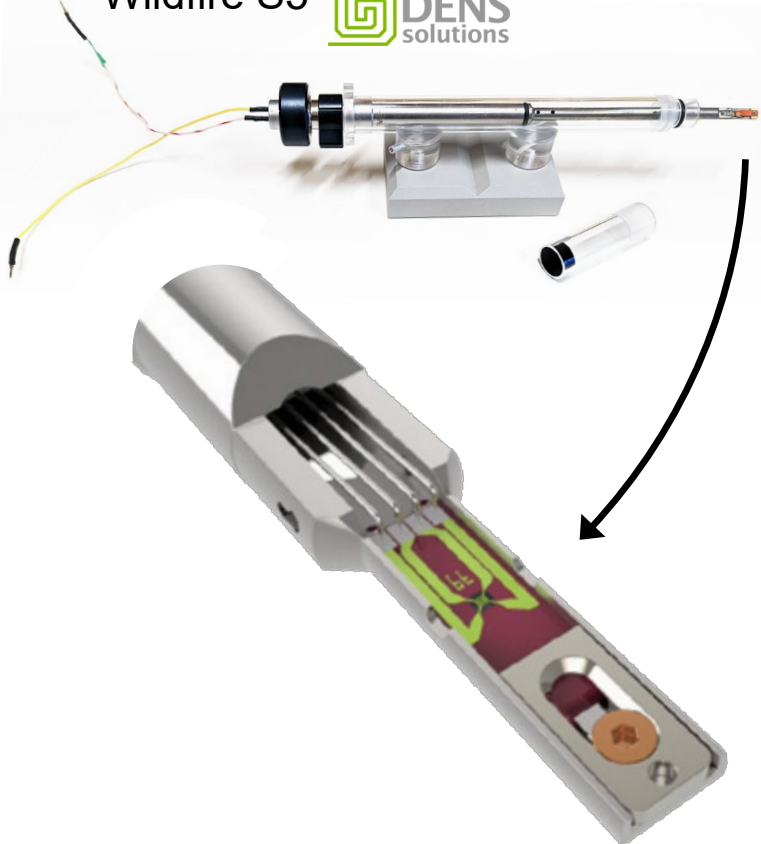
- **Échanges directs avec NTU Singapour très limités (confinement sanitaire 2021, contraction du COVID...)**
- **Difficultés techniques dans le développement du dispositif de refroidissement sur ESEM (en cours d'optimisation)**
- **Départ de 2 PIs : . Spécialiste 'chimie atmosphérique' à IRCELYON (prise de poste à l'étranger Avril 2021)**
 - ➔ **focalisation sur aérosols modèles de laboratoire**
 - . **Responsable du partenaire NTU Singapour (entreprise privée Juillet 2022). Livrables WP 1 OK.**
- **Bris de matériel : porte-objet support de la chip 'Peltier' (réparation 1 an !) et panne : caméra rapide (4 mois) sur ETEM : ➔ demande de prolongation en cours**

Résultats majeurs obtenus : P.O. Peltier ESEM



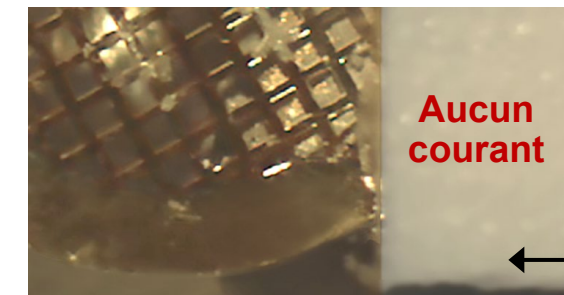
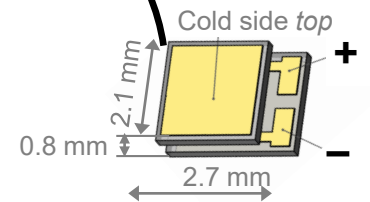
➤ Principe et conception

Porte-objet TEM chauffant commercial à base de MEMS
Wildfire S5

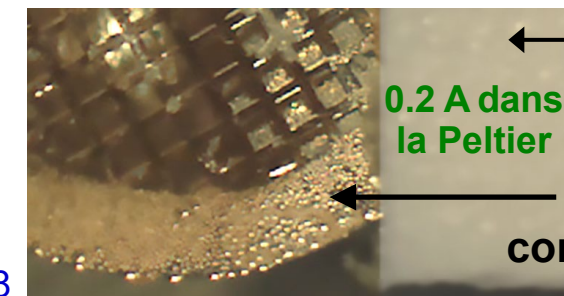


Needles for power supply (heating+thermocouple)

'Micro' Peltier device



Patte de fixation non conductrice sur la face froide du Peltier



Eau condensée

Résultats majeurs obtenus : P.O. Peltier ETEM (suite)

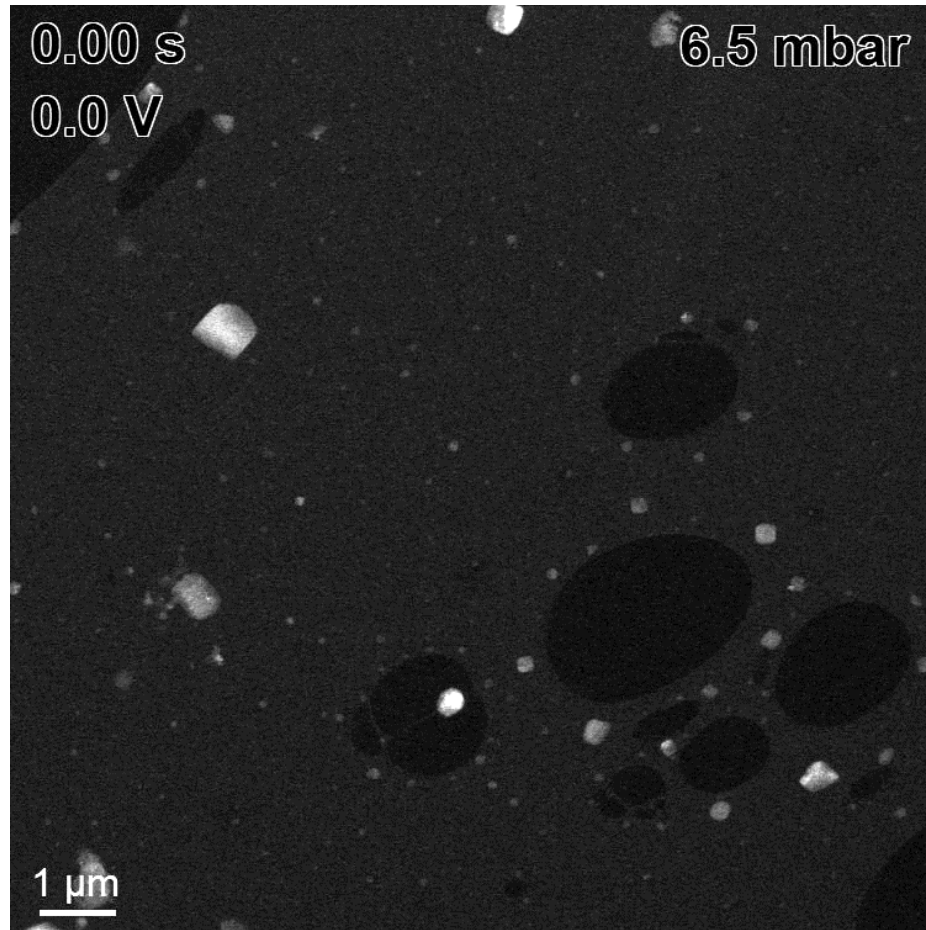


➤ Application : comportement hygroscopique de NaCl

- Efficacité du système (1) : rapidité du refroidissement



Imagerie STEM sous
vapeur d'eau, 300 kV

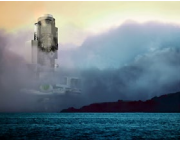


P = 6.5 mbar:

**RH_{déliquescence} = 75 %
à T° = 4.9°C**

**Vitesse de refroidissement
depuis l'ambiante $\approx 100^\circ\text{C/s}$
(15°C en moins de 0.2 s)**

Résultats majeurs obtenus : P.O. Peltier ETEM (suite)



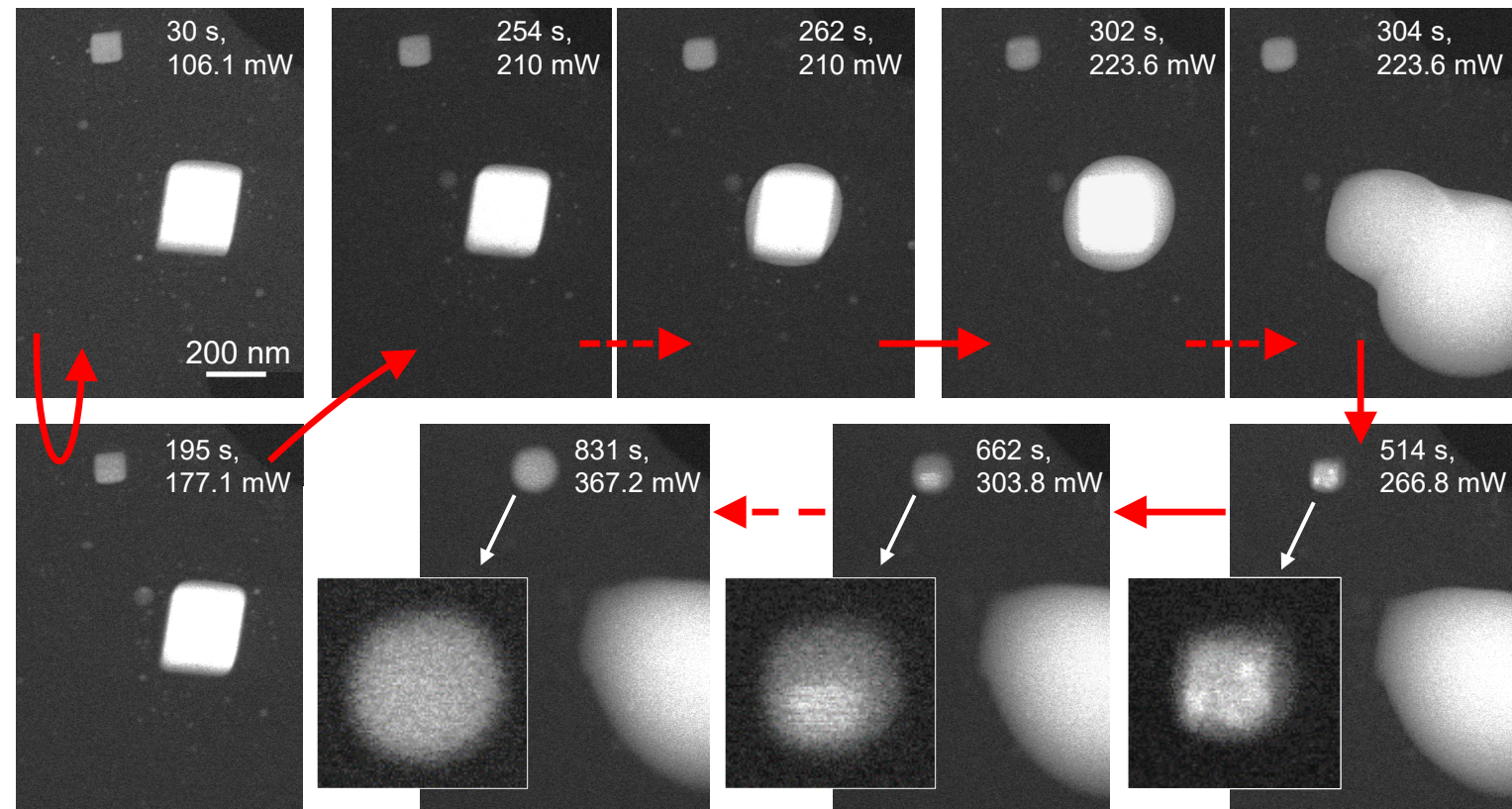
➤ Application : comportement hygroscopique de NaCl

● Efficacité du système (2) : sensibilité du refroidissement



Imagerie STEM sous
vapeur d'eau, 300 kV

P = 6.49 mbar



- Contrôle très précis de la vitesse de refroidissement (*puissance d'alimentation du Peltier*)

- Mise en évidence du retard à la déliquescence des plus petites particules (sensible dès $< \approx 30$ nm)

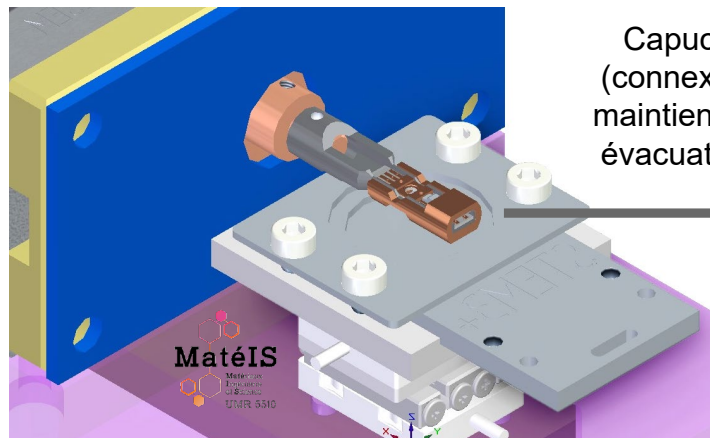
G. Biskos et al., *Aerosol Science and Technology*, 40:2 (2006) 97

Résultats majeurs obtenus : P.O. Peltier ESEM

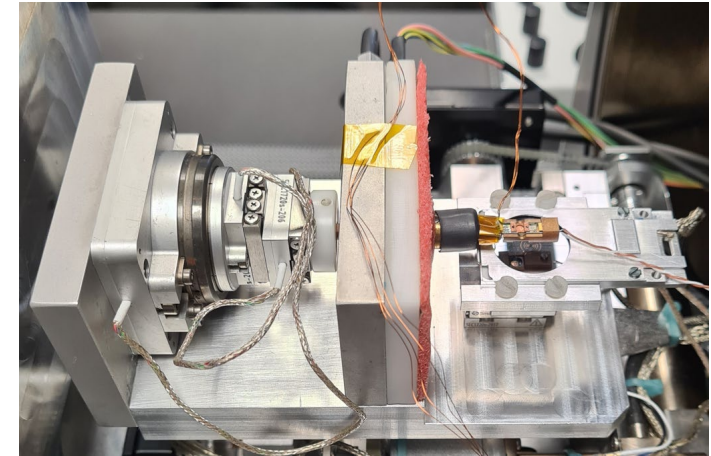
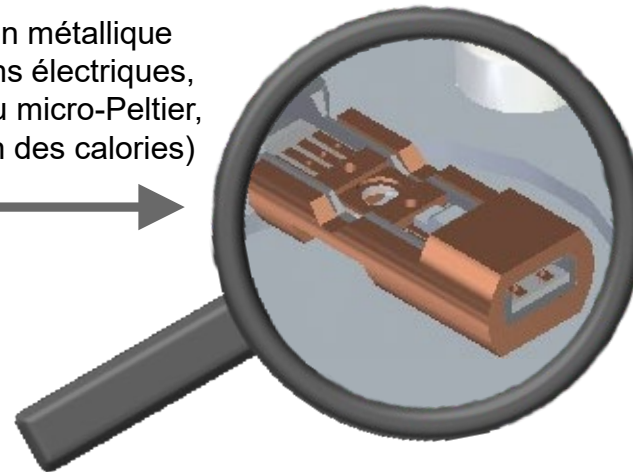


➤ Conception et réalisation d'un 'système Peltier' pour l'ESEM

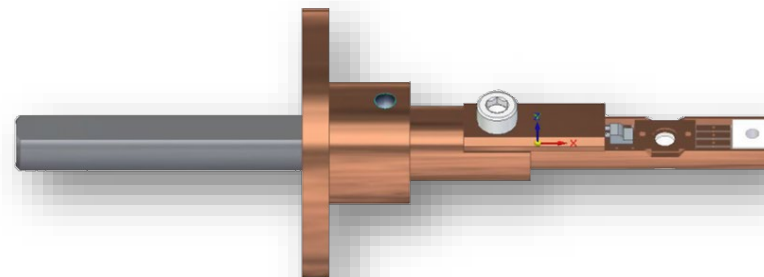
- Ajout d'un système miniaturisé de même conception que pour l'ETEM sur un support préexistant



Capuchon métallique
(connexions électriques,
maintien du micro-Peltier,
évacuation des calories)



- Géométrie compatible 'tomographie' (forte inclinaison, mode STEM).
- Principe du montage et chaîne de mesures validé *mais* stabilité en température limitée dans le temps. *Optimisation en cours.*

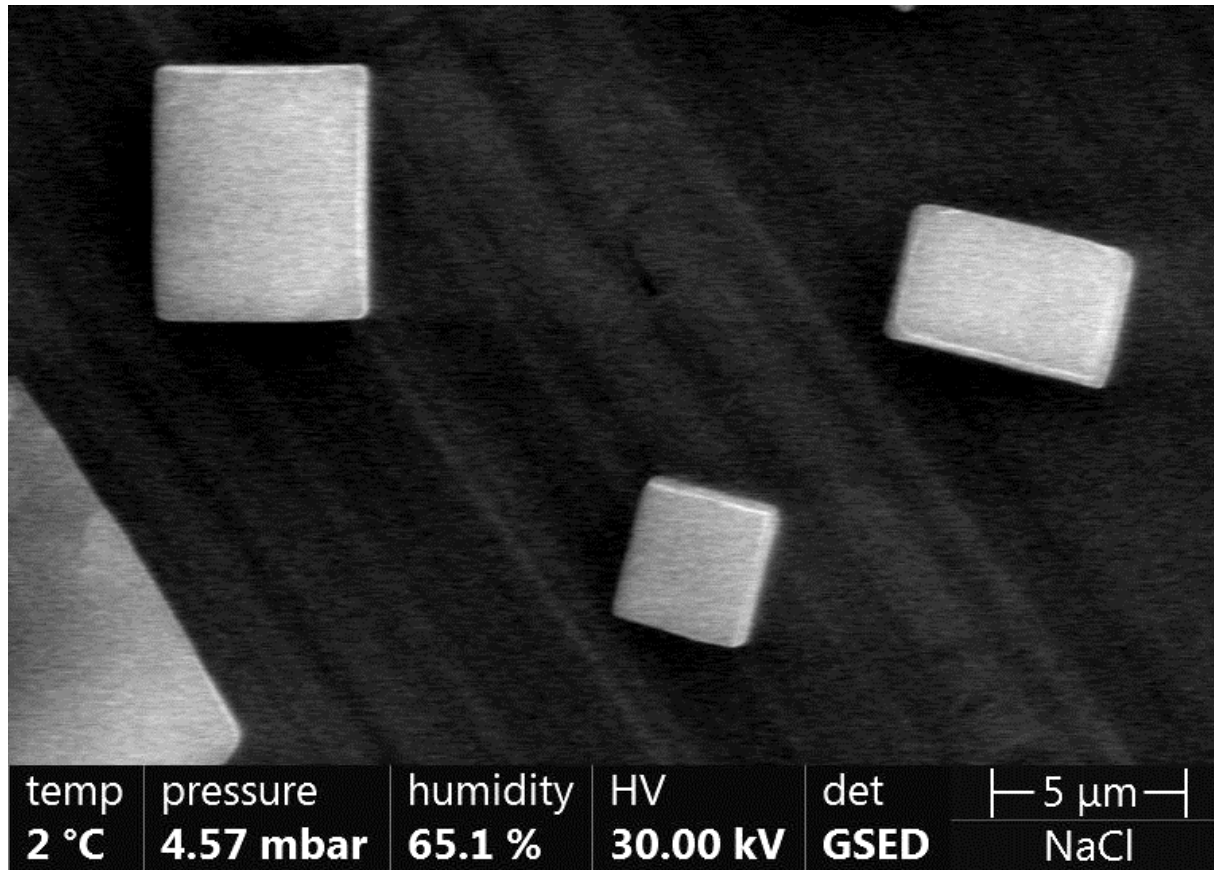


Résultats majeurs obtenus : P.O. Peltier ESEM (suite)

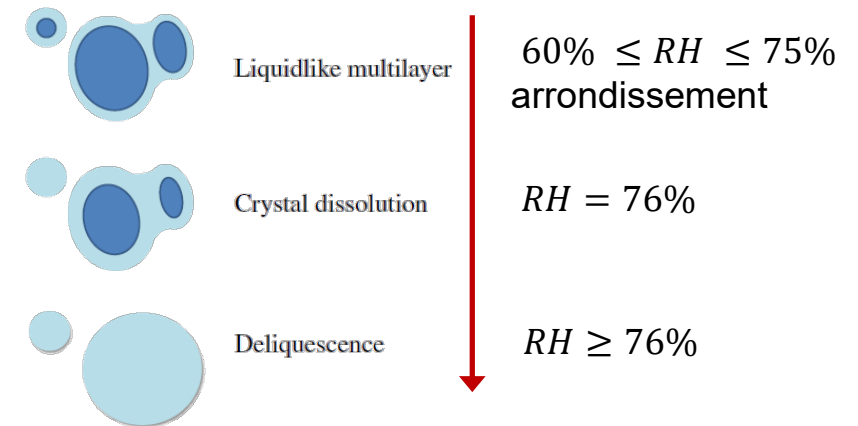


- Étude ESEM de la formation de gouttelettes sur NaCl (humidité relative contrôlée)

Cubes NaCl (imagerie en électrons secondaires)



- Choix de conditions de suivi pour lesquelles le faisceau n'a pas d'effet significatif
- Visualisation de différentes étapes lors de la déliquescence (décrites dans la littérature)



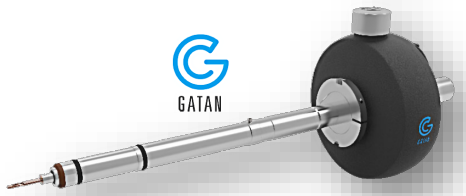
M. Langlet et al., *Chem. Engin. Sci.* **86** (2013) 78

- Influence de la taille et du type de facettes?
Quantification en cours.

Résultats majeurs obtenus : P.O. 'cryo' ETEM



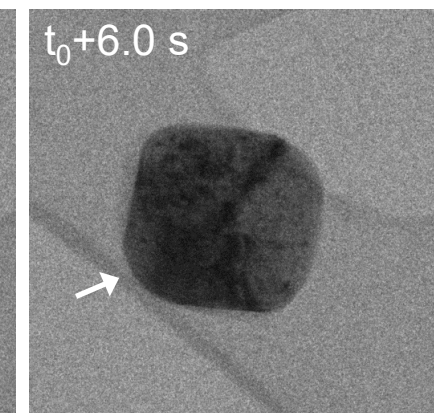
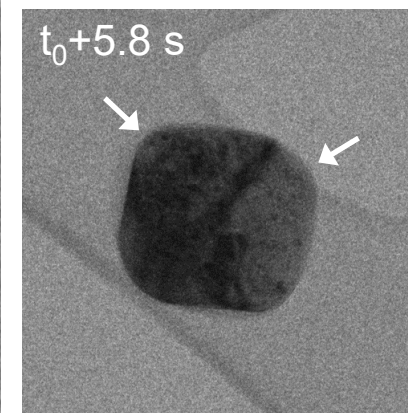
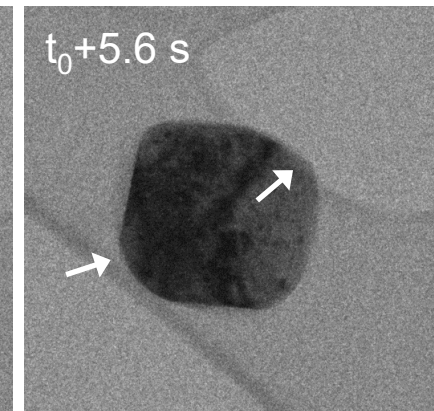
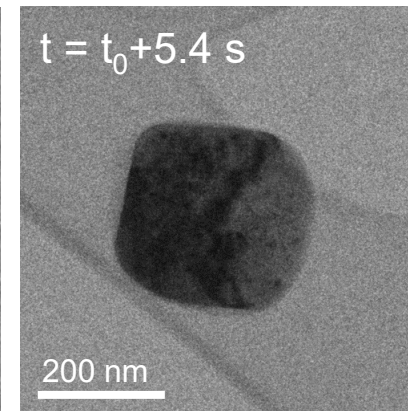
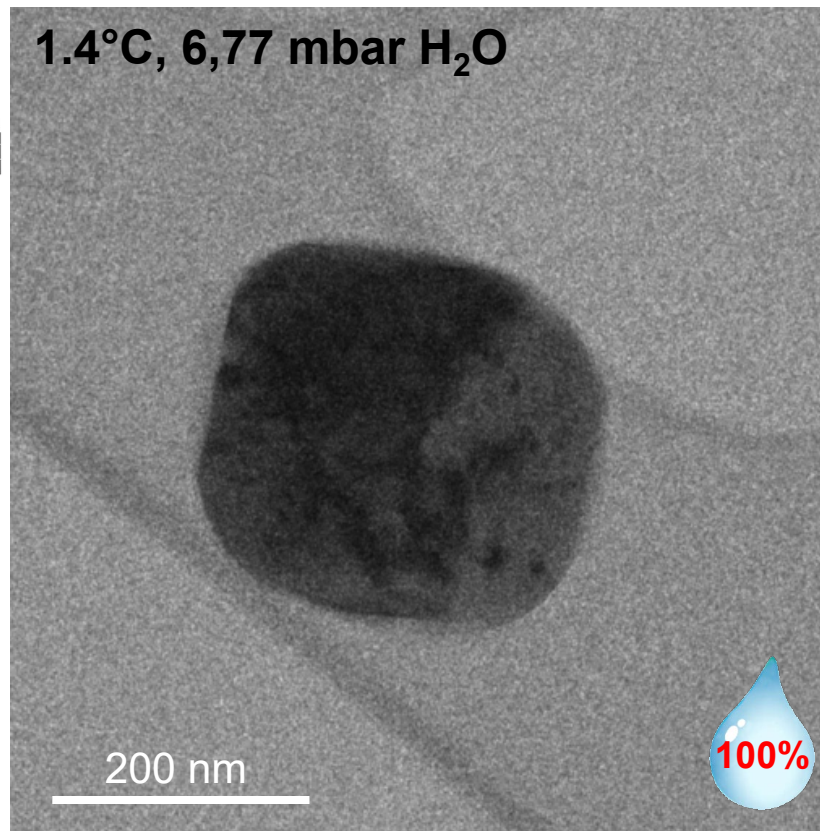
➤ Mise en évidence d'effets subtils avant déliquescence



Imagerie TEM sous
vapeur d'eau, 300 kV

- Note : observations similaires que P.O. 'Peltier' avec porte-objet cryo 'standard' mais gestion de la RH plus délicate (inertie du réservoir LN₂)

Oscillations des sommets d'un nanocube NaCl (vidéo rapide 12 fps, caméra Oneview )

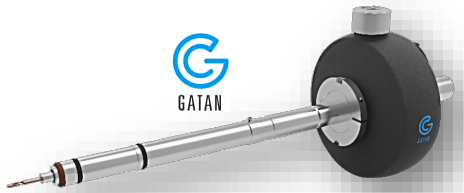


Temps total 75 s
12 fps, moyennage
2 trames, vitesse x2

Résultats majeurs obtenus : P.O. 'cryo' ETEM

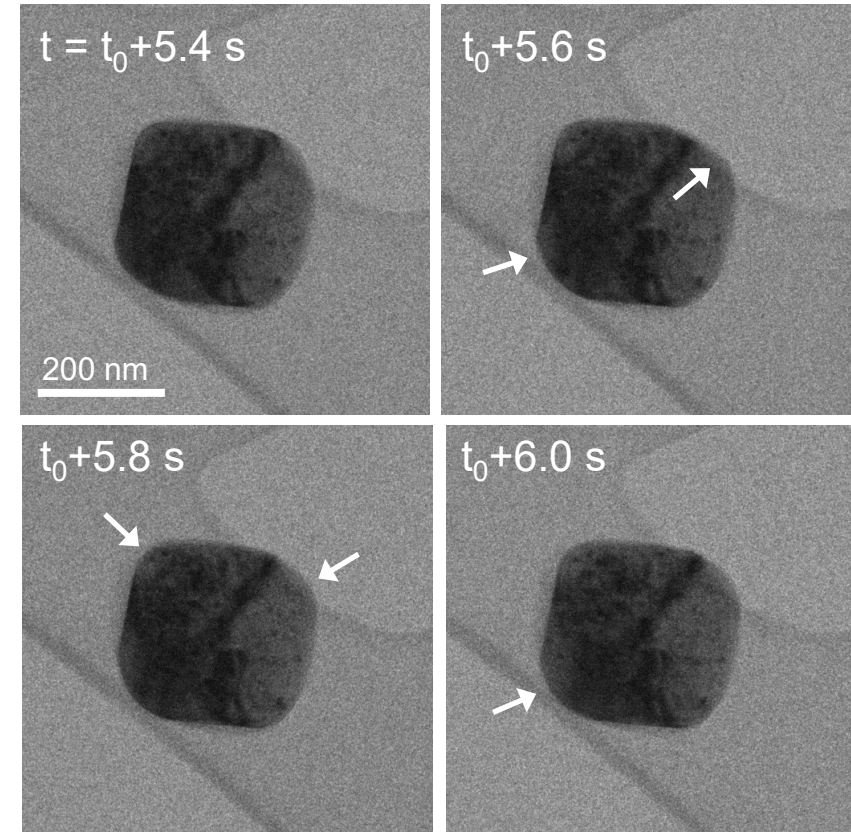


➤ Mise en évidence d'effets subtils avant déliquescence



Imagerie TEM sous
vapeur d'eau, 300 kV

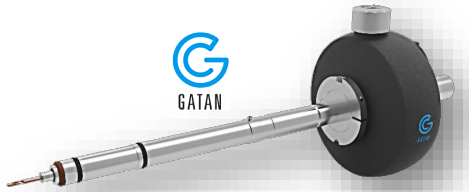
Simulation qualitative 2D d'effets de
dissolution / reprécipitation aux
sommets d'un cube (variation locale
de la saturation en sel dissous de la
solution liquide autour du cristal)



Résultats majeurs obtenus : P.O. 'cryo' ETEM

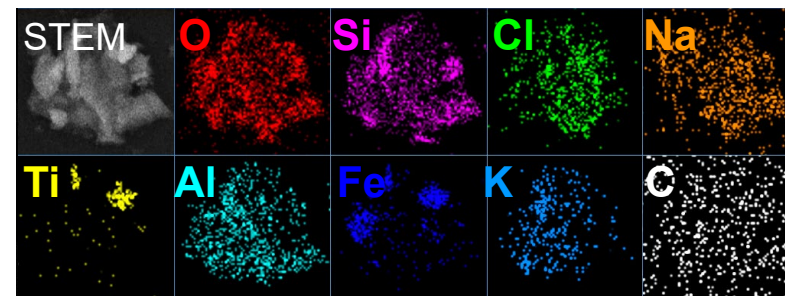
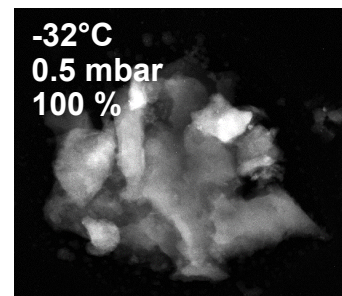
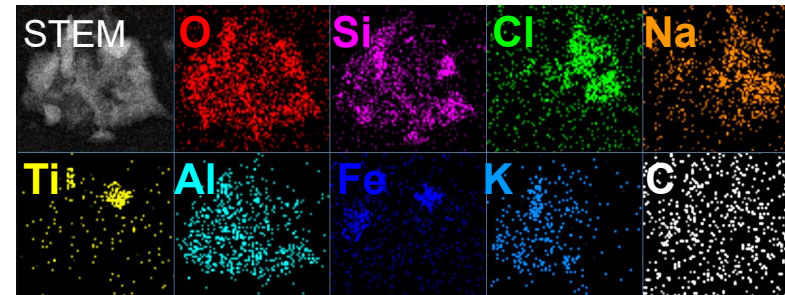
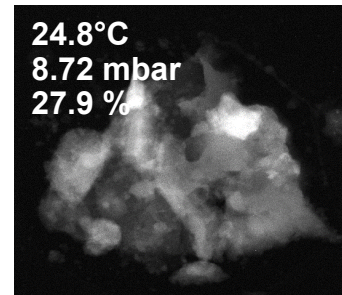
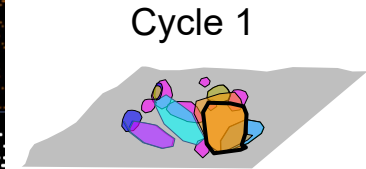
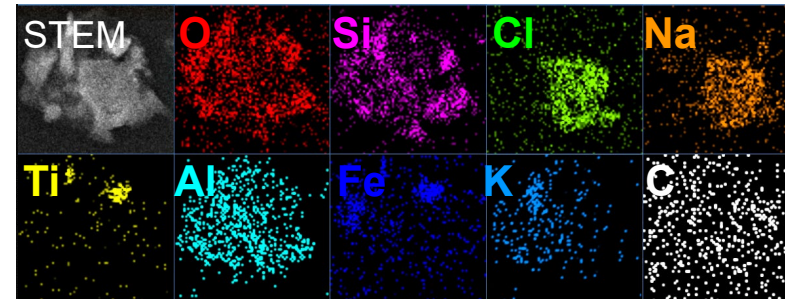
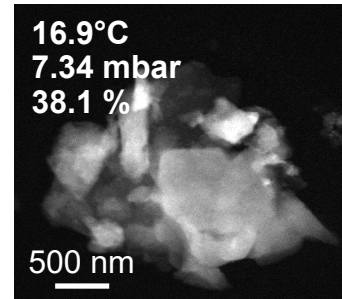
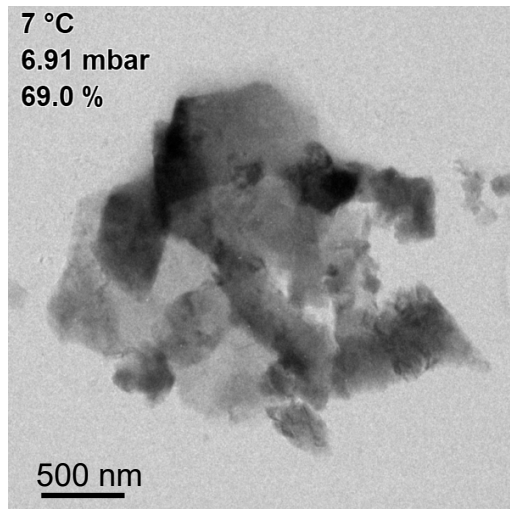


➤ Aérosols naturels – *Arizona dust* – mixés avec NaCl



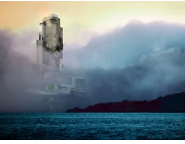
Imagerie TEM sous
vapeur d'eau, 300 kV

Cyclage en température :
refroidissement (déliquescence) /
réchauffage (efflorescence) + EDX



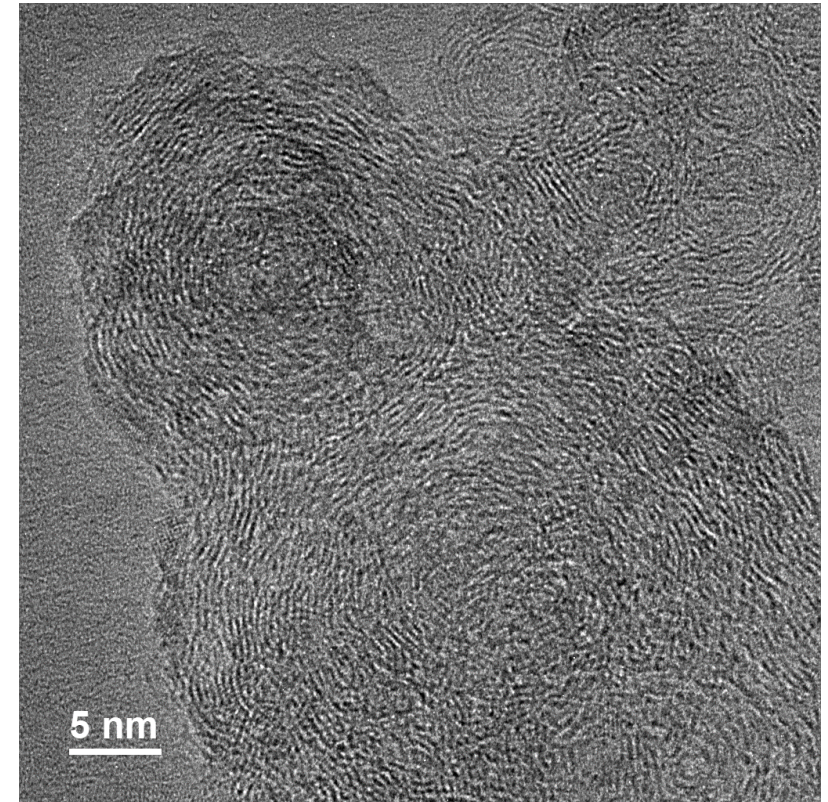
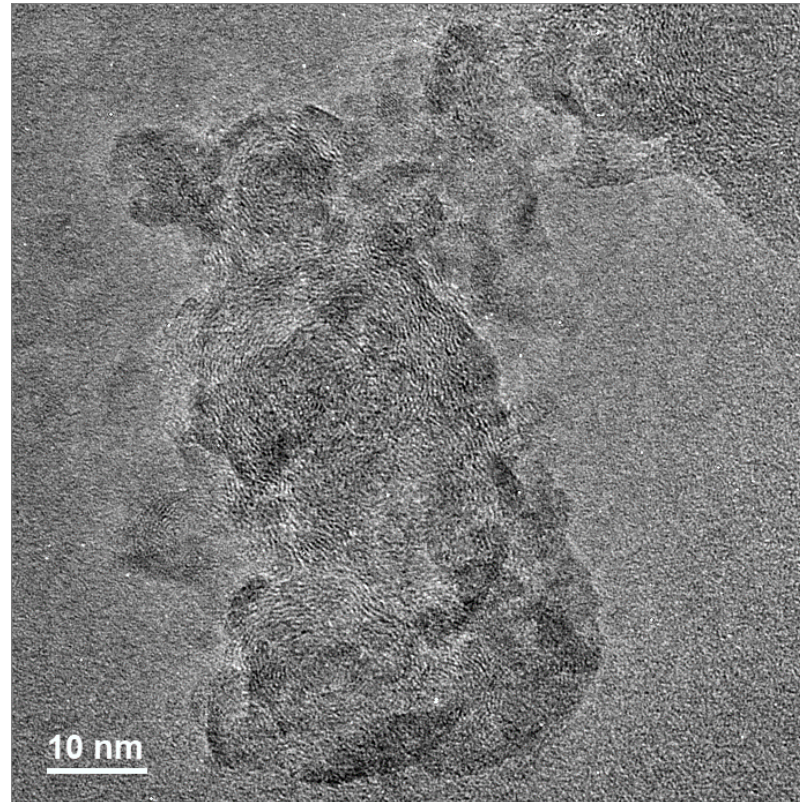
- Suivi in situ du comportement hygroscopique d'aérosols 'mixtes' complexes
- Localisation spatiale et identification chimique des phases solubles en cours d'hydratation et mesure *relative* des points de déliquescence (efflorescence)

Perspectives et suite des travaux



➤ *En cours dans le cadre de WATEM :*

Rôle de suies aériennes de combustion dans la formation des *CO*ndensation *TR*ails *Al*oft



Collecte de résidus de combustion derrière réacteur d'avion (contrat IRCELYON **CONFIDENTIAL**)

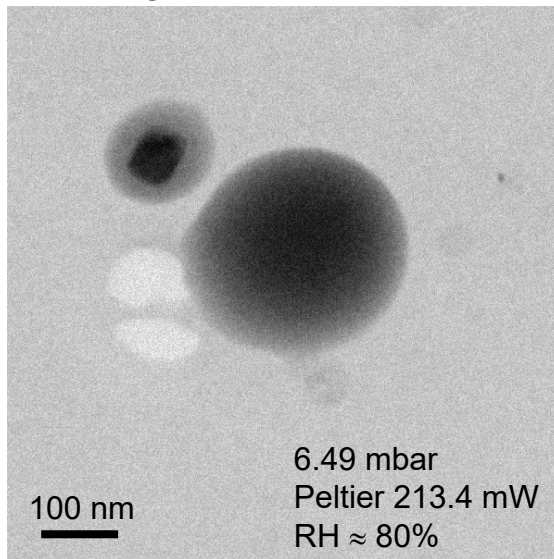
Perspectives et suite des travaux



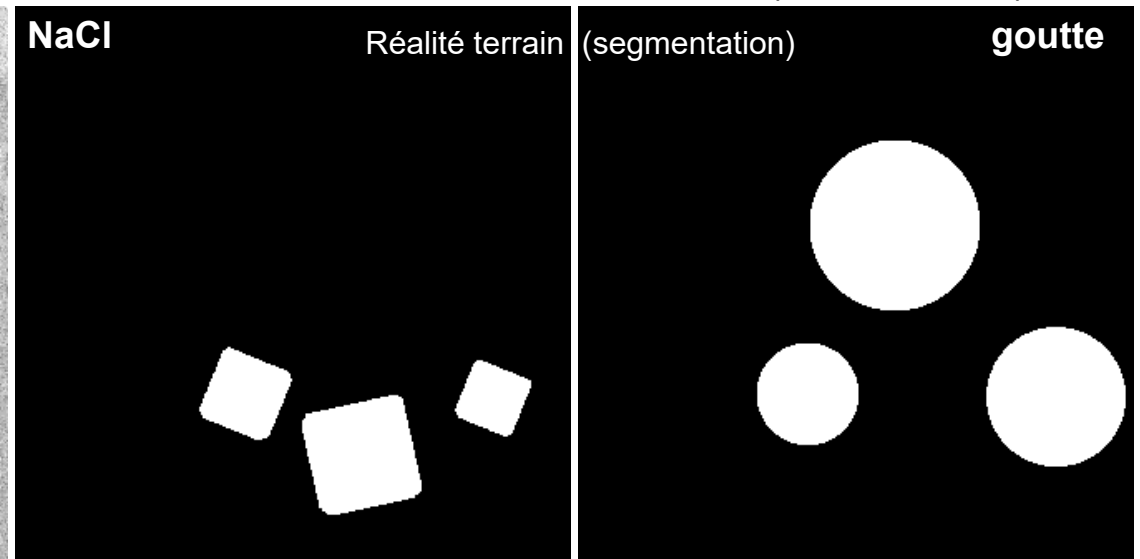
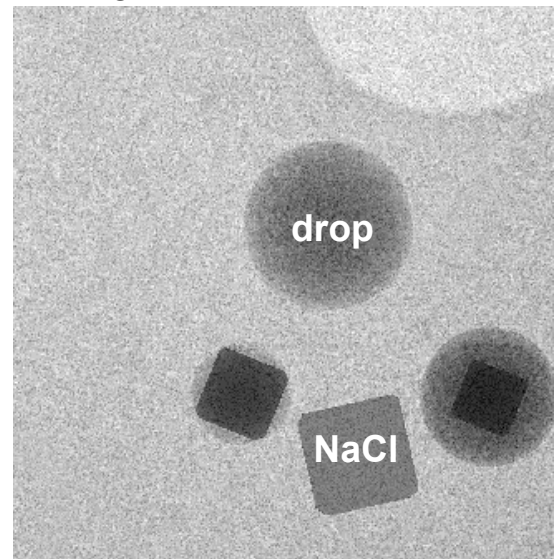
➤ *Suite au projet WATEM (nouvelle piste) :*

Développement d'approches *Deep Learning* appliquée à la microscopie électronique

Micrographie expérimentale



Logiciel de simulations annotées pour entrainement réseau de neurones (U-Net, YOLO)

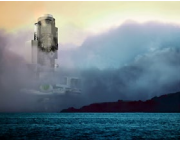


Collaboration **CREATIS** K. Faraz et al., *Sci. Rep.* (2022) 12:2484

➤ **Amélioration du prototype de 'chip Peltier' pour MET à froid**

- Logiciel de pilotage ? Mesure de température locale (thermocouple) ?
- Design d'une canne complète pour évacuation de calories ? Simulation par Éléments Finis (en cours)

Perspectives et suite des travaux



➤ **Autres perspectives**

● **Devenir du consortium**

MATEIS et IRCELYON : collaborations fréquentes partenaires au sein d'une même FED - CLYM -).
Leader équipe NTU out...

● **Nouvelles collaborations**

- Collaboration renouvelée avec CREATIS (Centre de Recherche en Acquisition et Traitement de l'Image pour la Santé), Univ. Lyon, CNRS/INSERM.
- Interne IRCELYON : rapprochement de l'équipe du coordinateur avec l'équipe CARE (applications en chimie atmosphérique)

Impacts sur la société



- **Avancées sur le contexte ‘formation des nuages’**

Durée des développements et méthodologies instrumentales + difficultés rencontrées : pas de résultats applicables autres que la mise au point d’outils expérimentaux dédiés en Microscopie Electronique.

- **Champs d’application possibles de la M.E. ‘humide’**

Textiles

Untreated 106-micron fabric Plasma Treated 106 micron-fabric

de Goede et al., *Phys. of Fluids* **33** (2021) 033308
Liu et al., *Coloration Technology* **132** (2016) 407

Agriculture

Damak et al., *Nat. Comm.* **7** (2016) 12560
Ranta et al., *Sustainability* **13** (2021) 7780

Impression

He et al., *Scientific Reports* **7** (2017) 11841
Grüßer et al., *Langmuir* **25** (2019) 12356

Adhésion / lubrifiants

Sun & Weisensee, *Soft Matter* **15** (2019) 4808
Benkreif et al., *European Journal of Wood and Wood Products* **79** (2021) 9021

Formation des nuages

Ruehl et al., *Science* **351** (2021) 655
Shawon et al., *JGR Atmospheres* **26** (2021) 126, e2020JD033799

Virus/Bacteries

Resme et al., *ISME Journal* **12** (2018) 1154
Kim et al., *ACS Nano* **15** (2021) 14049

(bio)Réacteurs chimiques

Shim et al., *ACS Nano* **7** (2013) 5955
Madadlou et al., *Current Opinion in Food Science* **33** (2020) 1656

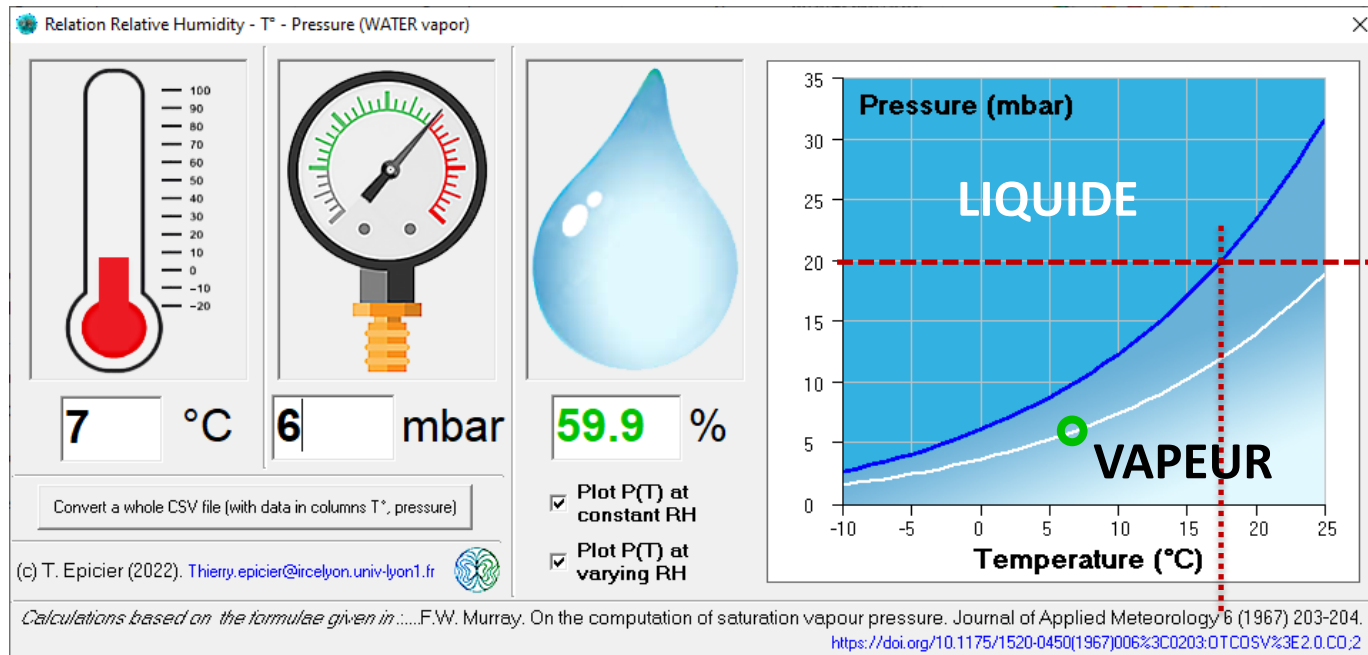
Résultats majeurs obtenus : Porte-Objet Peltier ETEM



➤ Préliminaire : quelques rappels théoriques

- La pression de vapeur saturante P_{SV} définit l'équilibre entre la vapeur (gaz) et le liquide (eau) et varie en fonction de la température de l'environnement :

$$P_{SV}^+ = 6.1078 * \exp [17.27 * T / (T + 237.3)] \quad T > 0^\circ\text{C} \text{ (liquide)} \quad P_{SV}^- = 6.1078 \exp [21.875 * T / (T + 265.5)] \quad T < 0^\circ\text{C} \text{ (ice)}$$



- L'humidité relative **RH** (en %) est le rapport entre la pression environnante P_E et la P_{SV} :

$$RH = 100 P_E / P_{SV}$$

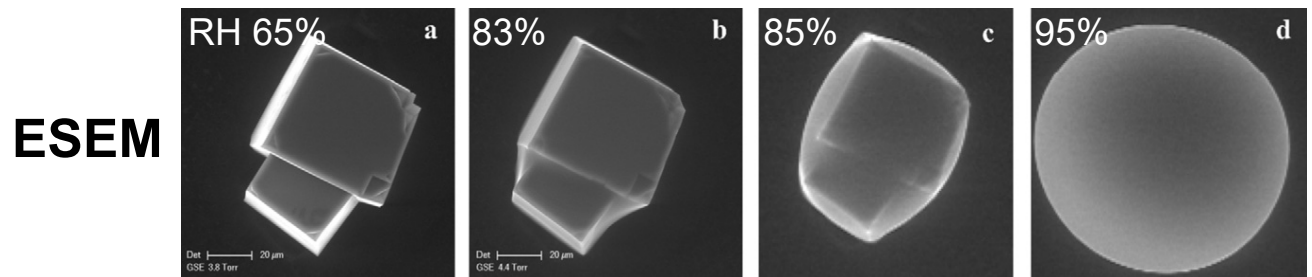
Résultats majeurs obtenus : Porte-Objet Peltier ETEM



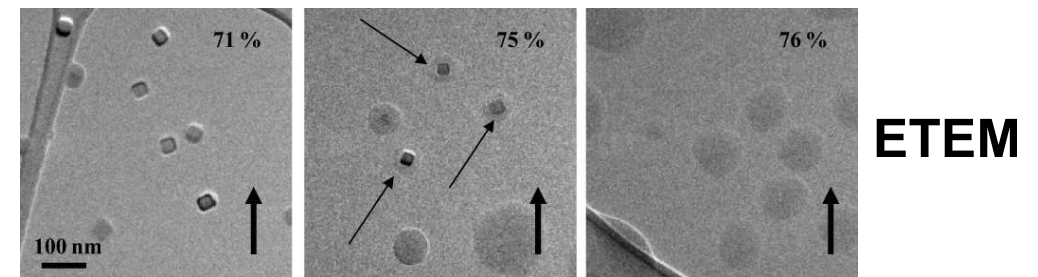
- La **déliquescence** est la mise en solution d'un solide (soluble) sous l'effet d'une humidité relative croissante ; l'**efflorescence** est la recristallisation du solide à partir d'une solution sous l'effet d'une humidité relative décroissante.
- Selon le matériau, la RH de déliquescence DRH varie, de même que la RH d'efflorescence ERH, généralement significativement inférieure à la DRH
- Cas du **chlorure de sodium** NaCl (aérosol modèle classique dans le contexte des études de formation des nuages) :
DRH = 73 to 77%, ERH = 41 to 51% (à 25°C) C. Peng et al., *Fundamental Research*, 2 (2022) 578

➤ État de l'art

Plusieurs études en ESEM et ETEM montrent la déliquescence et l'efflorescence in situ (NaCl + quelques aérosols atmosphériques), essentiellement à partir d'images fixes acquises à (T°,P) variables.



M. Langlet et al., *Chem. Engin. Sci.* **86** (2013) 78



M.E. Wise et al., *J. GeoPhys. Res.*, **112** (2007) D10224

M.E. Wise et al., *Aerosol Sci. & Technology* **42** (2008) 281

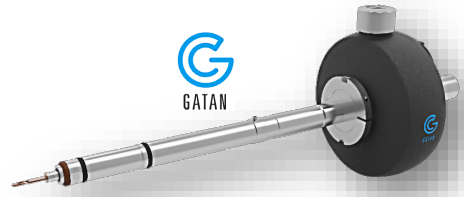
D. Veghte et al., *Microsc. & Microanal.* **24** S1 (2018) 396

Résultats majeurs obtenus : P.O. Peltier ETEM (suite)

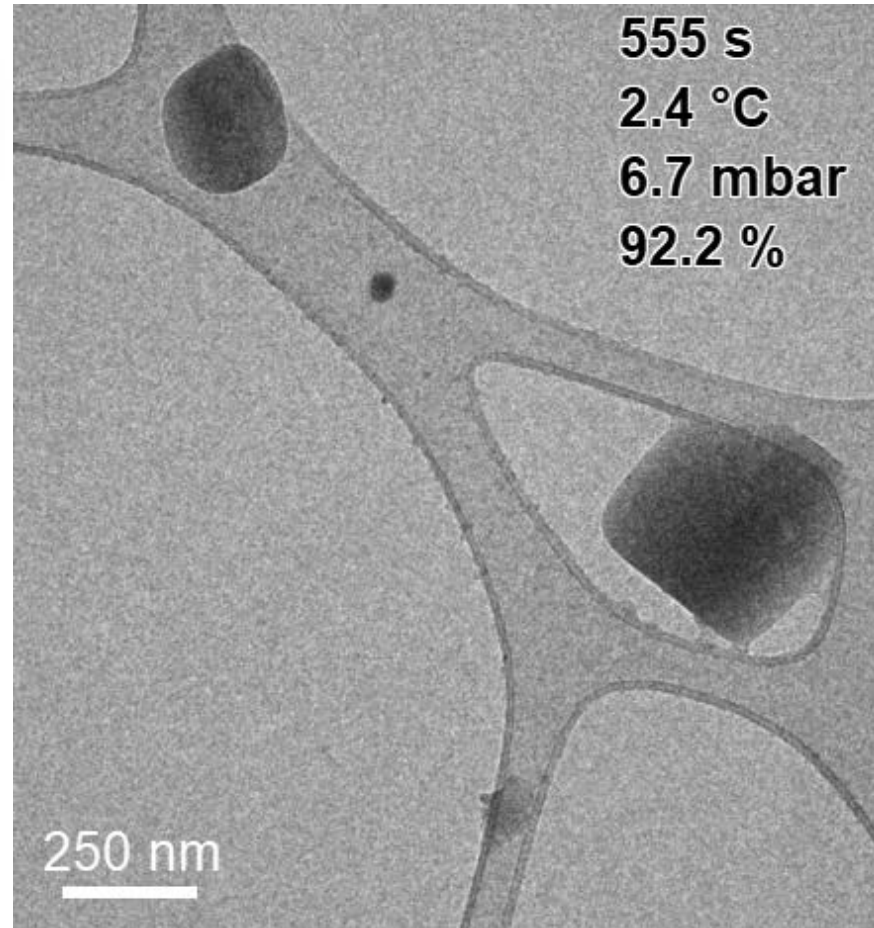


➤ Application : comportement hygroscopique de NaCl

- Note : observations similaires avec porte-objet cryo 'standard'



Imagerie TEM
sous vapeur d'eau,
300 kV



Vitesse de refroidissement
permettant un contrôle *certain*
de la déliquescence ou de
l'efflorescence $\ll 1^\circ\text{C/s}$
(inertie due au réservoir d'azote
liquide)

Résultats majeurs obtenus : P.O. 'cryo' ETEM

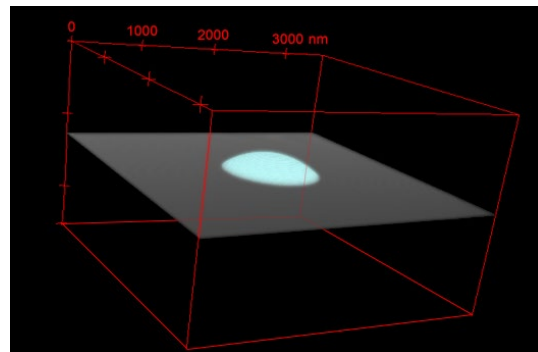
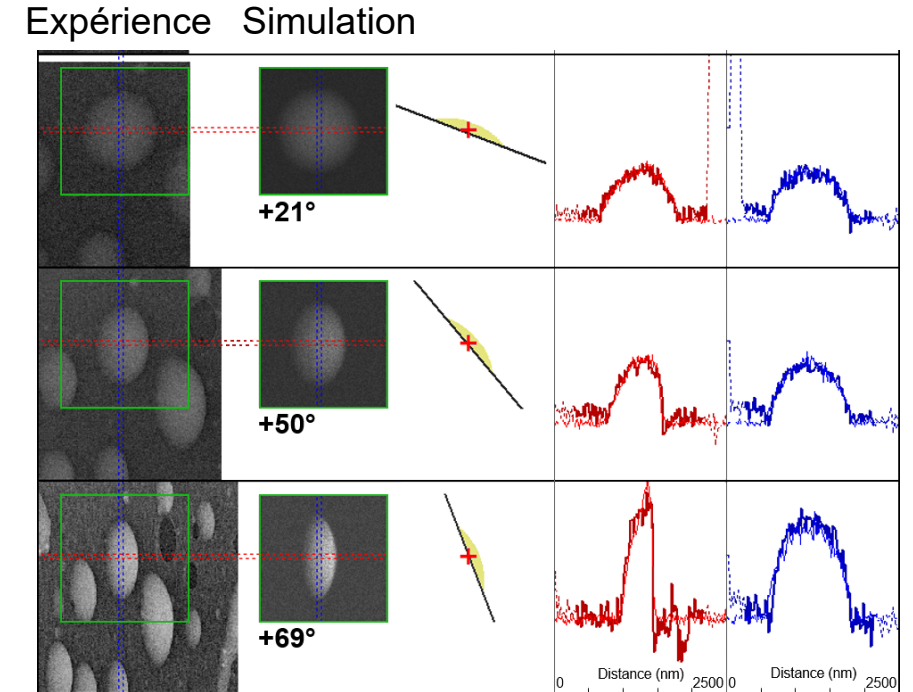
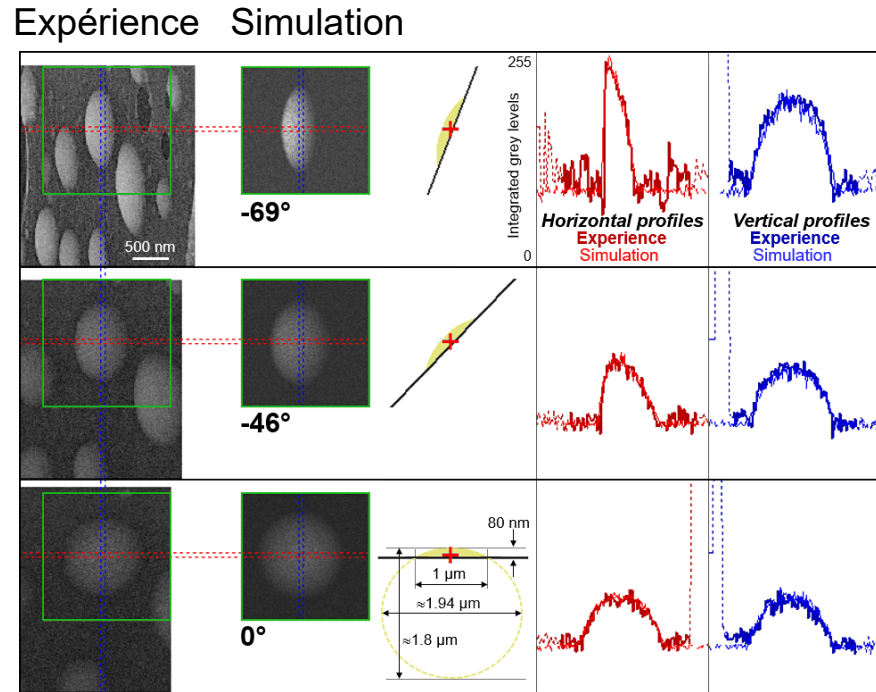


➤ Approche 3D

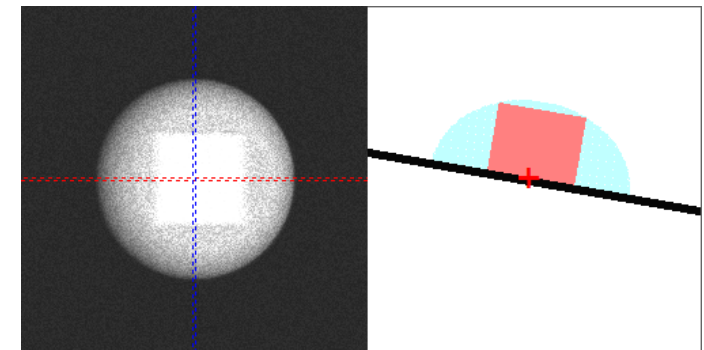


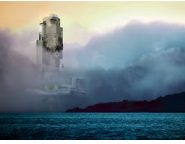
Imagerie TEM
sous vapeur d'eau,
300 kV

Tomographie électronique classique par 'tilt series' très délicate dans les conditions d'hydratation, mais reconstruction possible à partir de simulations de quelques projections d'un modèle initial



● Ambition en cours :

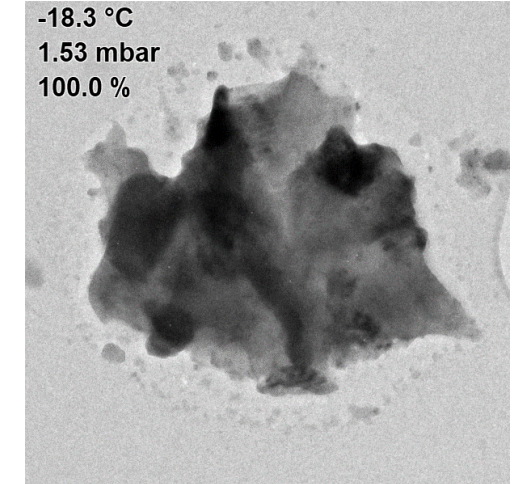
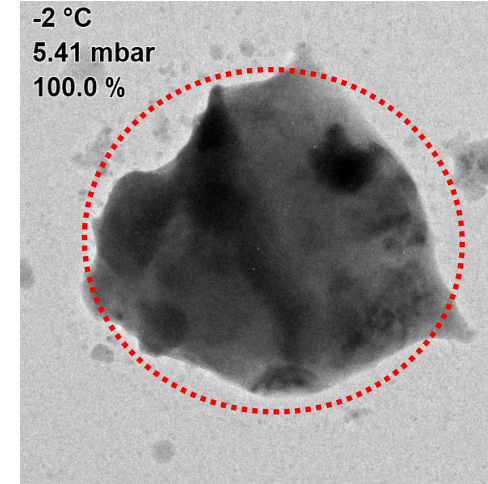
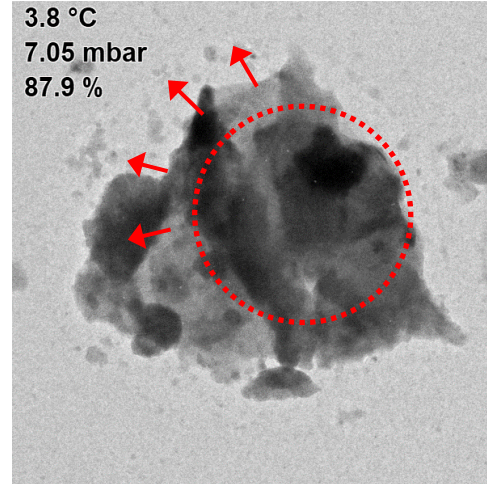
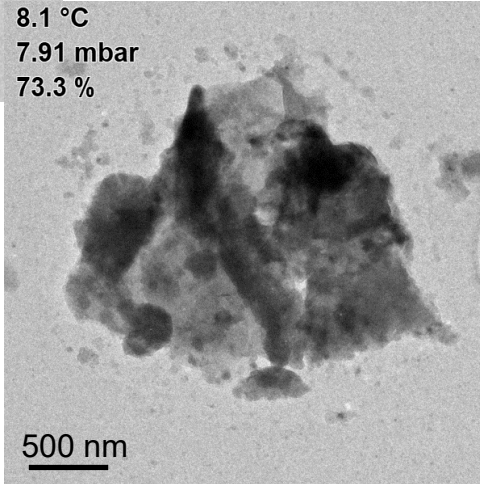
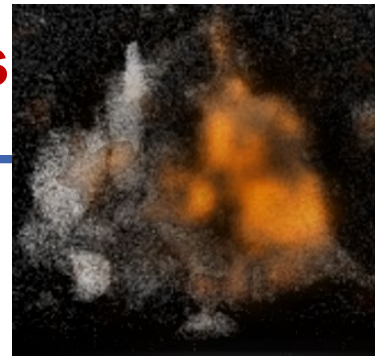
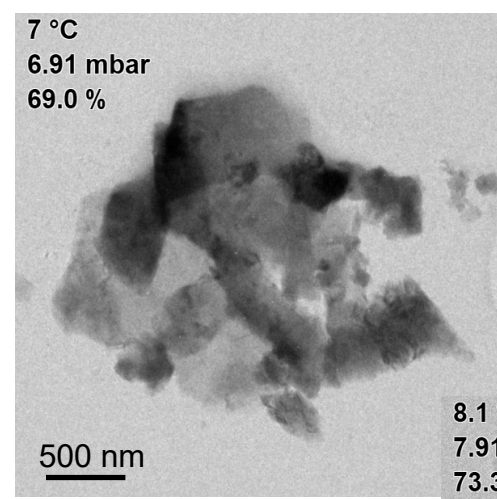




Aérosols

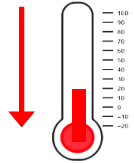
Arizona dust – mixés avec NaCl

Carte EDX Na-K $_{\alpha}$ (Cl-K $_{\alpha}$)



Cycle 3 :

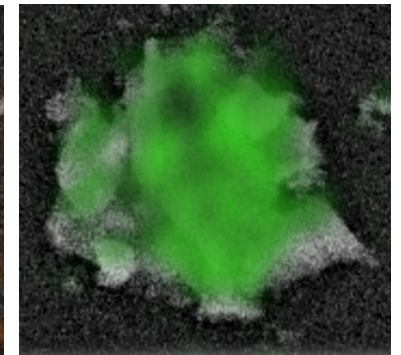
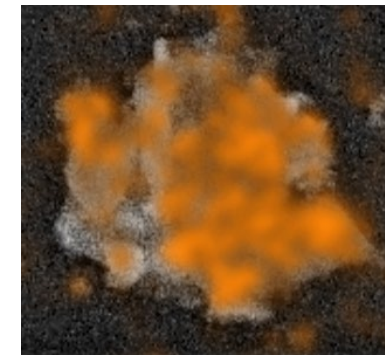
Condensation d'eau



temps

- Suivi in situ du comportement hygroscopique d'aérosols 'mixtes' complexes
- Localisation spatiale et identification chimique des phases solubles en cours d'hydratation et mesure *relative* des points de déliquescence (efflorescence)

-32°C, 0.5 mbar, 100 %



Carte EDX Na-K $_{\alpha}$

Carte EDX Cl-K $_{\alpha}$