HAL
open science

Une nouvelle génération de nano-catalyseurs à base de carbure de fer pour le stockage chimique de l'énergie

Alexis Bordet

To cite this version:

Alexis Bordet. Une nouvelle génération de nano-catalyseurs à base de carbure de fer pour le stockage chimique de l'énergie. Chimie organique. INSA de Toulouse, 2016. Français. NNT : 2016ISAT0017 . tel-01470575

HAL Id: tel-01470575

https://theses.hal.science/tel-01470575v1

Submitted on 17 Feb 2017

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

Discipline ou spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

---

Présentée et soutenue par Alexis BORDET

Le 8 décembre 2016

Titre : Une nouvelle génération de nano-catalyseurs à base de carbure de fer pour le stockage chimique de l'énergie

---

JURY

F. GAZEAU, directrice de recherche, LMSC, Paris, rapporteur
A. C. ROGER, professeur des universités, ICPEES, Strasbourg, rapporteur
M. BELLER, professeur des universités, LIKAT, Rostock, examinateur
P. SERP, professeur des universités, LCC, Toulouse, examinateur
B. CHAUDRET, directeur de recherche, LPCNO, Toulouse, directeur de thèse
K. SOULANTICA, chargée de recherche, LPCNO, Toulouse, co-directeur de thèse
S. PALMADE, société LEAF, Bordeaux, invité

Ecole doctorale : Sciences De la Matière

Unité de recherche : Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR 5215)

Directeur(s) de Thèse : Bruno CHAUDRET, Katerina SOULANTICA

Introduction générale

En plein essor depuis quelques décennies, le domaine des nanotechnologies peut se targuer d'être l'un des rares à réunir des scientifiques issus de très nombreux domaines (chimistes, physiciens, biologistes, médecins, etc.), tournés vers la synthèse d'objets complexes à l'échelle mésoscopique et l'étude des particules de taille nanométrique, amas de quelques centaines à milliers d'atomes, de leurs propriétés particulières et de leurs applications si prometteuses.

Cette multidisciplinarité essentielle est une caractéristique forte du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, né en 2005 d'une véritable volonté d'unir des équipes de chimistes et de physiciens (expérimentateurs, théoriciens) afin de bénéficier d'un travail en synergie. Pour parfaire ce mélange des cultures scientifiques, le LPCNO accueille également depuis environ un an une équipe de biologistes issue de L'INSERM.

Le LPCNO travaille depuis sa création à l'élaboration, la caractérisation et l'utilisation de nano-objets pour des applications et domaines variés, tels que la microélectronique, la catalyse, ou encore la médecine.

Les travaux de thèse présentés ci-après ont été effectués au sein de l'équipe NCO (Nanostructure et Chimie Organométallique) du LPCNO, et se situent à l'interface entre chimie, physique, et plus marginalement, biologie. L'objectif principal consiste en la synthèse et la caractérisation de nanoparticules magnétiques à base de carbure fer possédant des propriétés hyperthermiques exaltées. La capacité des nanoparticules à convertir efficacement l'énergie magnétique reçue en énergie thermique (phénomène d'hyperthermie magnétique) étant grandement influencée par leur composition, taille, forme et cristallinité, une attention particulière sera portée à la voie de synthèse et à la caractérisation de ces nanoparticules.

L'hyperthermie magnétique des nanoparticules et plus généralement les nanoparticules magnétiques sont d'une importance croissante dans de nombreux domaines, et nous nous focaliserons plus particulièrement sur les domaines de la catalyse et de la biomédecine. Le chauffage de nanoparticules par induction magnétique alliant une vitesse de chauffe record et une excellente efficacité énergétique, cette technique constitue une alternative particulièrement attractive et prometteuse aux méthodes de chauffage classiques (four, chauffage micro-ondes) des procédés catalytiques. Dans ces travaux de thèse, nous avons voulu appliquer le concept de catalyse par induction magnétique à la réaction de méthanation

du dioxyde de carbone, aussi appelée réaction de Sabatier. Le choix de cette réaction fait suite à notre volonté de travailler sur les problématiques actuelles liées d'une part à la valorisation du dioxyde de carbone excédentaire, et d'autre part au stockage sur le long terme et à grande échelle des énergies renouvelables intermittentes.

Le développement intensif de l'exploitation des énergies renouvelables intermittentes est en effet à la source d'inévitables variations dans la production d'énergie, menant à un déphasage entre l'offre et la demande. Durant les périodes où l'offre est supérieure à la demande, une partie de l'électricité produite est inutilisée, et son coût devient de fait extrêmement faible. Il est aujourd'hui nécessaire de proposer des solutions afin de stocker efficacement cette énergie pour un usage ultérieur. L'idée générale de notre projet est d'exploiter cette énergie – autrement inutilisée et perdue – afin de réaliser la réaction de Sabatier, d'une part en fournissant le dihydrogène par électrolyse de l'eau, et d'autre part en alimentant l'inducteur dédié à l'activation du catalyseur. L'électricité injectée dans ce procédé est alors stockée sous forme chimique par la formation du produit de la réaction, le méthane. Constituant principal du gaz naturel, le méthane peut être stocké très facilement dans les réseaux existants. Les promesses d'un tel procédé en termes d'efficacité énergétique et d'adaptabilité à l'intermittence sont toutefois contrebalancées par la nécessité d'utiliser un catalyseur hautement spécifique, spécialement mis au point pour combiner des puissances de chauffe élevées (*Specific Absoption Rate SAR*) et une très bonne activité catalytique.

Des preuves de concept de catalyse par induction magnétique ont été obtenues par l'équipe d'Andreas Kirschning, et plus récemment par le LPCNO, respectivement pour des réactions de catalyse en phase liquide[1-4] et pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone en réacteur fermé (type bouteille Fischer-Porter).[5]

Un procédé catalytique dédié au stockage chimique des énergies intermittentes se doit néanmoins de mettre en jeu un réacteur à flux continu doté d'un catalyseur performant, stable et adapté à un fonctionnement intermittent. Le développement en catalyse hétérogène d'un procédé à flux continu efficace mettant en jeu une activation par induction magnétique demeure toutefois un défi, principalement à cause des *SAR*s insuffisants des nanoparticules actuellement disponibles. De plus, la faible réactivité de la molécule de dioxyde de carbone (comparée au monoxyde de carbone par exemple) fait du stockage de l'énergie basé sur l'hydrogénation du CO_2 une sérieuse problématique. Il nous appartiendra donc de concevoir

et de synthétiser des nano-objets aux propriétés chimiques et physiques optimisées afin de relever ces défis.

Historiquement, l'engouement pour les nanoparticules magnétiques et l'hyperthermie magnétique est né au sein du domaine biomédical, et plus précisément pour la lutte contre le cancer. Face à la résistance des cellules tumorales et à la difficulté de les traiter, les chercheurs et médecins ont en effet besoin d'ajouter de nouvelles « armes » à la palette de traitements déjà disponibles, tels que la chirurgie, la chimiothérapie, la radiothérapie, etc. Les nanoparticules magnétiques, avec en tête de liste les nanoparticules d'oxyde de fer, apparaissent alors comme des plateformes multifonctionnelles extrêmement prometteuses. Elles peuvent être utilisées par exemple en imagerie médicale, comme agent de contraste permettant de faciliter l'identification de tumeurs, elles peuvent également servir de vecteurs transportant des médicaments à des endroits spécifiques du corps (*drug delivery*), ou encore en hyperthermie magnétique, afin de détruire ou fragiliser des cellules cancéreuses. Malgré des avantages certains (synthèse et transfert dans l'eau maîtrisés, biocompatibilité), l'efficacité des nanoparticules d'oxyde de fer pour ces applications est toutefois limitée par des propriétés magnétiques souvent insuffisantes. Le développement de nanoparticules aux propriétés magnétiques exaltées étant une étape clé de nos travaux centrés sur la catalyse par induction magnétique, nous nous efforcerons d'évaluer en parallèle leur intérêt pour des applications biomédicales. Nous nous intéresserons en particulier aux paramètres essentiels à prendre en compte pour l'utilisation de nanoparticules en milieu biologique, tels que la stabilité et la biocompatibilité.

Cette thèse est constituée de six chapitres.

Le premier sera consacré à une étude bibliographique, à travers laquelle nous introduirons les notions essentielles et définirons plus précisément le contexte de ces travaux. Les bases du magnétisme des nanoparticules seront rappelées et un état de l'art sur l'hyperthermie magnétique sera présenté. Nous parlerons ensuite de la synthèse chimique de nanoparticules métalliques, en mettant l'accent sur la synthèse de nanoparticules de fer et de carbure de fer. Nous nous intéresserons à leurs applications en catalyse, en nous focalisant en particulier sur le mécanisme de la synthèse Fischer-Tropsch catalysée par le fer, puis sur la réaction de Sabatier associée au concept de catalyse par induction magnétique. Pour finir, nous présenterons différentes stratégies de fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques en vue de leur utilisation pour des applications biomédicales.

Le chapitre 2 traitera de la mise au point de synthèses permettant l'obtention de nanoparticules de carbure de fer de taille et composition contrôlées. En combinant analyses morphologiques (Microscopie Électronique en Transmission MET), structurales (Diffraction des Rayons X DRX) et magnétiques (*Vibrating Sample Magnometer* VSM), nous démontrerons la possibilité de modifier finement les propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de fer par introduction contrôlée d'atomes de carbone en leur sein. Nous présenterons également des méthodes permettant de fonctionnaliser la surface des nanoparticules de carbure de fer obtenues avec d'autres métaux tels que le nickel, le cuivre et le platine.

Dans le chapitre 3, nous tirerons avantage de la voie de synthèse développée pour produire des nanoparticules de carbure de fer marquées au carbone 13 et étudier le comportement des atomes de carbone en conditions réductrices et de synthèse Fischer-Tropsch. Nous chercherons en particulier à déterminer si le processus de carburation utilisé est réversible, et si les atomes de carbone du carbure de fer sont incorporés aux produits de la synthèse Fischer-Tropsch comme le prédit le mécanisme du carbure de surface.

Nous montrerons dans le chapitre 4 que la composition et la structure cristalline des nanoparticules de carbure de fer sont des éléments clés gouvernant leurs propriétés d'hyperthermie magnétique. Nous identifierons des nanoparticules possédant des puissances de chauffe bien supérieures à celles reportées dans la littérature, et associerons ces propriétés remarquables à la présence et à la proportion de la phase cristalline $Fe_{2.2}C$.

Le chapitre 5 portera sur l'utilisation de nanoparticules de carbure de fer possédant des *SAR*s très élevés en catalyse par induction magnétique. L'activité de différents systèmes catalytiques sera étudiée pour la réaction de Sabatier à la fois en réacteur de type batch et en réacteur à flux continu. Nous apporterons la preuve que l'induction magnétique peut être utilisée pour activer très efficacement un catalyseur en réacteur à flux continu, si tant est que les nanoparticules magnétiques possèdent des puissances de chauffe suffisantes.

Enfin, le chapitre 6 sera l'occasion de basculer du côté du domaine biomédical. Nous présenterons la stratégie adoptée pour transférer et stabiliser en milieux aqueux les nanoparticules de carbure de fer synthétisées. Nous démontrerons également l'influence clé de la nature des ligands sur la biocompatibilité et l'internalisation cellulaire des nanoparticules.

[1] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, A. Kirschning, *Angewandte Chemie*, **2008**, 47, 8950-8953.

[2] S. Ceylan, L. Coutable, J. Wegner, A. Kirschning, *Chemistry a European Journal*, **2011**, 17, 1884-1893.

[3] A. Kirschning, L. Kupracz, J. Hartwig, *Chemistry Letters*, **2012**, 41, 562-570.

[4] J. Hartwig, S. Ceylan, L. Kupracz, L. Coutable, A. Kirschning, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 9813-9817.

[5] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Letters*, **2015**, 15, 3241-3248.

Liste des abréviations et symboles

A : Aire cycle hystérésis
AP : Acide Palmitique
bcc : Cubique corps centré (body centered cubic)
CH_4 : Méthane
Co : Cobalt
CO : Monoxyde de carbone
CO_2 : Dioxyde de carbone
Cu : Cuivre
***CT*(X)** : Conductivité thermique du composé X
D : Débit
d_c : Diamètre critique
D_H : Diamètre hydrodynamique
D_V : Débit volumique
D_M : Débit massique
D_N : Débit molaire
DCM : Dichlorométhane
DRX : Diffraction des rayons X
DLS : Diffusion dynamique de la lumière (*Dynamic Light Scattering*)
E_{an} : Energie d'anisotropie magnétocristallinne
$E_{éch}$: Energie d'échange
E_{dip} : Energie d'interaction dipolaire
E_T : Energie totale
Et_3N : Triéthylamine
E_Z : Energie Zeeman
EDX : Analyse dispersive en énergie (Energy dispersive X-ray)
f : Fréquence
fcc : Cubique à faces centrées
Fe : Fer
Fe(0) : Fer métallique
Fe_2O_3 : Maghémite
Fe_3O_4 : Magnétite
FeC : Nanoparticules de carbure de fer de type Fe_xC_y
FP : Bouteille Fischer-Porter
FT : Fischer-Tropsch
GC : Chromatographie gazeuse
GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée à spectrométrie de masse
H : Champ magnétique
H_2 : Diydrogène
HAADF : Imagerie en champ sombre annulaire à angle élevé (High-angle annular dark-field imaging)
Hc : Champ coercitif
HDA : Hexadécylamine
ILP : Intrinsic Loss Power
K_{eff} : Constante d'anisotropie effective
k_B : Constante de Boltzman
LDIMS : Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry
M : Aimantation
MeOH : Méthanol
MET : Microscopie Electronique en Transmission
MRI : Imagerie par résonnance magnétique (Magnetic Resonnance Imaging)
MS : Spectrométrie de masse
M_R : Aimantation rémanente
M_S : Aimantation à saturation
Ni : Nickel
NPs : Nanoparticules
PB : Phosphate Buffer (5 mM)
PBS : Phosphate Buffer Saline (150 mM)
PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur
Pt : Platine
r_c : Rayon critique
RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire
Ru : Ruthénium
SAR : Débit d'absorption spécifique (Specific Absorption Rate)
$S(CH_4)$: Sélectivité méthane
STEM : Microscopie électronique en transmission à balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy)
T_B : Température de blocage
TCD : Détecteur à conductivité thermique (Thermal Conductivity Detector)
THF : Tetrahydrofurane
TOF : Turn Over Frequency
VSM : Magnétométrie à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnometer)

VVH : Vitesse Volumétrique Horaire
WGSR : Réaction de déplacement du gaz à l'eau (*Water Gas Shift Reaction*)
rWGSR : Réaction de déplacement du gaz à l'eau inverse (*reverse Water Gas Shift Reaction*)
X@Y : Structure Cœur(X)-Coquille(Y)
X(CO_2) : Conversion dioxyde de carbone
Y(CH_4) : Rendement méthane
Y(CO) : Rendement monoxyde de carbone
Zn : Zinc
γ : Largeur de paroi
φ : Angle entre moment magnétique et champ appliqué
θ : Angle
[σ%] : Dispersion en taille
τ : Temps de résidence
τ_0 : Temps de relaxation limite
μ_0 : Perméabilité du vide

TABLE DES MATIERES

I/ Bibiographie

1. Magnétisme des nanoparticules et hyperthermie 6

1.1 Magnétisme des nanoparticules 6

1.2 Hyperthermie magnétique de nanoparticules monodomaines 13

1.3 Conclusion 21

2. Synthèse de nanoparticules magnétiques par voie chimique 21

2.1 Synthèse de nanoparticules en solution 22

2.2 Synthèse de nanoparticules magnétiques à base de fer 34

2.3 Conclusion 44

3. Catalyse – Etude de la synthèse Fischer-Tropsch et de la réaction de Sabatier 44

3.1 La synthèse Fischer-Tropsch 45

3.2 La réaction de Sabatier 53

4. Fonctionnalisation des nanoparticules métalliques, hyperthermie médicale 63

4.1 Fonctionnalisation des nanoparticules métalliques, transfert dans l'eau 63

4.2 Hyperthermie médicale 68

5. Conclusion 69

II/ Synthèse et caractérisation de nanoparticules de carbure de fer

1. Stratégie 1 : Voie de synthèse en deux étapes 83

1.1 Etape 1 : Synthèse de nanoparticules de Fe(0) 84

1.2 Etape 2 : Carburation des nanoparticules de Fe(0) 87

1.3 Conclusion 105

2. Stratégie 2 : Voie de synthèse en 1 étape 105

2.1 Synthèse sous H_2/CO = 1 ; 1,2 Eq AP et 1 Eq HDA 105

2.2 Synthèse sous H_2/CO = 3 ; 1,2 Eq AP et 1 Eq HDA 107

2.3 Synthèse sous H_2/CO = 1 ; 1,3 Eq AP et 1 Eq HDA 109

2.4 Conclusion 110

3. Modification des nanoparticules de carbure de fer 111

3.1 Rappel sur la croissance d'une second métal à la surface de nanoparticules préformées 111
3.2 Synthèse de nanoparticules de FeC@Ni 113
3.3 Synthèse de nanoparticules de FeC@CuZn 116
3.4 Synthèse de nanoparticules de FeC@Pt 127
3.5 Conclusion 130
4. Conclusion 130

III/ Le carbure de fer dans la synthèse Fischer-Tropsch

1. Synthèse de nanoparticules de carbure de fer marquées au carbone 13 137
2. La RMN en phase gazeuse 138
3. Les carbures de fer en conditions réductrices 139
3.1 Réactions en Fischer-Porter 139
3.2 Hydrogénation du carbure de fer – DRX in-situ 143
3.3 Conclusion 145
4. Les carbures de fer en condition Fischer-Tropsch 145
4.1 Réaction sous CO/H_2 à 210°C 146
4.2 Réaction sous CO/H_2 à 250°C 148
4.3 Provenance du $^{13}CO_2$ 149
5. Conclusion 155

IV/ Les nanoparticules de carbure de fer en hyperthermie

1. Les mesures de *SAR* – Matériel et méthodes 161
1.1 Mesure calorimétrique 161
1.2 Mesure de cycle d'hystérésis 165
2. Détermination du *SAR* des nanoparticules par calorimétrie 168
2.1 Nanoparticules de Fe(0) et de carbure de fer 168
2.3 Nanoparticules de FeC@Ni 191
2.3 Nanoparticules de FeC@Cu 191
2.4 Conclusion 194
3. Détermination du *SAR* des nanoparticules par mesure de cycles d'hystérésis 194

4. Conclusion 197

V/ Catalyse par induction magnétique, réaction de Sabatier

1. La réaction de Sabatier 206
2. Catalyse par induction magnétique en Fischer-Porter 208
2.1 Matériel et méthodes 208
2.2 Preuve de concept avec les nanoparticules de carbure de fer 210
2.3 Stratégies d'amélioration du catalyseur 215
2.4 Comparaison des systèmes catalytiques 220
2.5 Conclusion 223
3. Catalyse en réacteur à flux continu 223
3.1 Le réacteur à flux continu 223
3.2 Système catalytique 1 : FeC-Siralox 229
3.3 Système catalytique 2 : FeC@Ni-Siralox 236
3.4 Système catalytique 3 : FeC-RuSiralox 247
3.5 Système catalytique 4 : FeC@Ni-RuSiralox 257
3.6 Discussion et comparaison des résultats 261
3.7 Considérations énergétiques 267
4. Conclusion 274

VI/ Fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer, vers des applications biomédicales

1. Transfert en milieu aqueux – stratégie d'échange de ligand 279
1.1 Design des ligands 280
1.2 Synthèse des ligands 281
2. Fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer 283
2.1 Procédure de fonctionnalisation par échange de ligand 283
2.2 Résultats 286
2.3 Influence de l'oxydation (eau + air) sur les propriétés des nanoparticules 302
3. Les nanoparticules de carbure de fer en milieu biologique 304

3.1 Toxicité cellulaire des nanoparticules de carbure de fer 304
3.2 Internalisation cellulaire des nanoparticules de carbure de fer 306
3.3 Conclusion 310
4. Vers des applications biomédicales 310
4.1 Système FeC-DOP-TEG-C_6 310
4.2 Système FeC-DOP-TEG-Zwitter 310
4.3 Système FeC-DOP-TEG-COOH 311
5. Conclusion 313

Conclusion générale

VII/ Partie Experimentale

1. Généralités 323
2. Techniques de caractérisation 326
3. Protocoles de synthèse 330

Chapitre I : Etude bibliographique

1. Magnétisme des nanoparticules et hyperthermie 6
1.1. Magnétisme des nanoparticules 6
1.1.1. Contributions énergétiques d'un système magnétique 6
1.1.2. Minimisation de l'énergie totale et domaines magnétiques 7
1.1.3. Notion de diamètre critique, cas des nanoparticules 8
1.1.4. Magnétisme des nanoparticules monodomaines 10
1.2. Hyperthermie magnétique de nanoparticules monodomaines 13
1.2.1. Définitions 13
1.2.2. Etat de l'art des nanoparticules pour l'hyperthermie 15
1.2.3. Les mesures de SAR expérimentales 19
1.3. Conclusion 21
2. Synthèse de nanoparticules magnétiques par voie chimique 21
2.1. Synthèse de nanoparticules en solution 22
2.1.1. Stabilisation 22
2.1.2. Mécanismes de nucléation / croissance 24
2.2. Synthèse de nanoparticules magnétiques à base de fer 34
2.2.1. Les nanoparticules de Fe(0) 34
2.2.2. Les nanoparticules de carbure de fer 39
2.2.3. Dépôt de métaux à la surface de nanoparticules à base de fer 43
2.3. Conclusion 44
3. Catalyse – Etude de la synthèse Fischer-Tropsch et de la réaction de Sabatier 44
3.1. La synthèse Fischer-Tropsch 45
3.1.1. Contexte 45
3.1.2. Le choix du catalyseur, le fer 46
3.1.3. Synthèse FT catalysée par le Fe : principaux mécanismes 47
3.1.4. Outils classiques d'étude mécanistique - place de la RMN 52
3.1.5 Conclusion 53
3.2. La réaction de Sabatier 53
3.2.1. Contexte 53
3.2.2. La réaction de Sabatier 56
3.2.3. Catalyse par induction magnétique, état de l'art 57
3.2.4. Conclusion 62
4. Fonctionnalisation des nanoparticules métalliques, hyperthermie médicale 63

4.1. Fonctionnalisation des nanoparticules métalliques, transfert dans l'eau 63
4.1.1. Encapsulation par des composés polymériques 64
4.1.2. Echange de ligand avec des ligands hydrophiles 65
4.1.3. Encapsulation dans une matrice inorganique 67
4.1.4. Conclusion sur les méthodes de fonctionnalisation 68
4.2. Hyperthermie médicale 68
5. Conclusion 69

La fin des années 1950 est généralement associée au point de départ du développement des nanotechnologies. Marquée par le discours visionnaire de Richard Feynman, cette époque fut en effet témoin des premières découvertes concernant les propriétés inédites de matériaux réduits à l'échelle nanométrique. A l'état de « nanoparticules », ces objets semblent ainsi posséder des propriétés nouvelles/exaltées par rapport à celles des matériaux macroscopiques de composition similaire. Portée par les promesses de ces travaux pionniers, la recherche dans le domaine des nanotechnologies se mua en véritable ruée vers l'or. Les procédés de synthèse de nanoparticules se multiplièrent rapidement, donnant naissance à d'innombrables nano-objets aux propriétés (magnétiques, optiques, catalytiques, etc.) remarquables.

Les applications potentielles de ces nanoparticules sont extrêmement nombreuses (stockage de données, aimants permanents, catalyse, *drug delivery*, capteurs, imagerie médicale, etc.) et s'étendent à tous les domaines scientifiques. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'utilisation de nanoparticules magnétiques pour des applications en hyperthermie magnétique (chauffage de nanoparticules par induction magnétique) et en catalyse.

Dans cette partie bibliographique, nous établirons tout d'abord un rappel sur les propriétés magnétiques des nanoparticules, ainsi que sur les différents paramètres influençant leur efficacité en hyperthermie magnétique. Après avoir dressé un état des lieux de la synthèse de nanoparticules métalliques en solution, nous nous intéresserons aux applications catalytiques de ces dernières. Nous nous focaliserons en particulier sur le mécanisme de la synthèse Fischer-Tropsch catalysée par le fer, puis sur la réaction de Sabatier associée au concept de catalyse par induction magnétique. Pour finir, nous mettrons de côté le domaine de la catalyse pour nous intéresser à la fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques en vue de leur utilisation pour des applications biomédicales.

1. Magnétisme des nanoparticules et hyperthermie

1.1 Magnétisme des nanoparticules

1.1.1 Contributions énergétiques d'un système magnétique

Dans le cas de matériaux magnétiques – typiquement constitués d'éléments de transition comme le fer (Fe), le cobalt (Co) ou le nickel (Ni) – les moments magnétiques peuvent s'organiser spontanément, même sans application d'un champ magnétique extérieur. Ces états d'organisation dits stables sont caractérisés par une énergie totale résultant d'une combinaison de différentes contributions énergétiques. L'énergie totale d'un tel système magnétique peut être exprimée de la manière suivante :

$$E_T = E_{éch} + E_{an} + E_{dip} \qquad (1)$$

Avec :

$E_{éch}$ = énergie d'échange. Elle concerne plus particulièrement les matériaux ferromagnétiques au sein desquels elle contribue à l'alignement des moments magnétiques voisins. Caractérisée par une constante d'échange notée A, l'énergie d'échange n'est effective qu'entre proches voisins.

E_{an} = énergie d'anisotropie magnétocristalline. Dans les matériaux ferromagnétiques cristallins, cette énergie contribue à faciliter l'alignement des moments magnétiques selon une direction cristallographique bien spécifique, aussi appelée axe de facile aimantation. Il est important de noter que l'amplitude de l'énergie d'anisotropie est dépendante de la composition du matériau considéré ainsi que de sa structure cristalline. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline est caractérisée par une constante d'anisotropie notée K.

E_{dip} = énergie d'interaction dipolaire. Opérant à grande distance, l'interaction dipolaire a pour effet de refermer les lignes de champ magnétique au sein d'un matériau afin d'éviter la formation de pôles magnétiques. L'amplitude de l'interaction dipolaire dépend du carré de l'aimantation spontanée du matériau considéré.

Une représentation schématique du mode d'action de ces trois énergies est proposée ci-dessous (Figure 1).

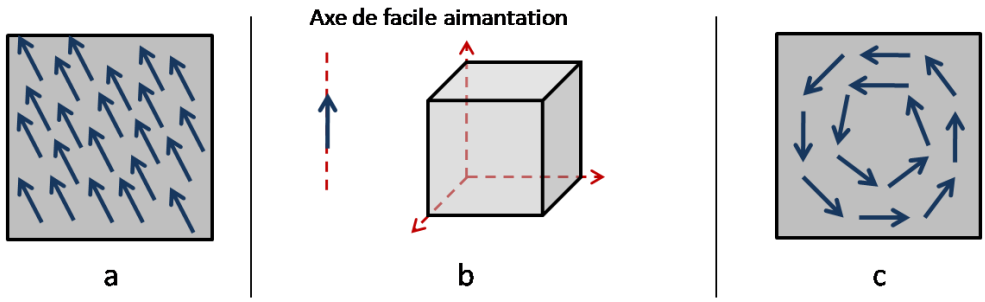


Figure 1 : Représentation schématique des différentes énergies mises en jeu. (a) échange, (b) magnétocristalline, (c) dipolaire.

1.1.2 Minimisation de l'énergie totale et domaines magnétiques

Soumis à ces différentes contributions énergétiques, le système aura tendance à adopter des configurations magnétiques lui permettant de minimiser son énergie totale.

Les énergies d'échange et d'interaction dipolaire ne peuvent être minimisées simultanément. Elles cherchent en effet respectivement à aligner les moments magnétiques selon une direction spécifique, et à refermer les lignes de flux magnétiques au sein du matériau. Ces objectifs sont clairement incompatibles. Afin d'identifier l'étendue des zones d'influence de ces deux énergies (à courte distance pour l'énergie d'échange, à longue distance pour l'énergie d'interaction dipolaire), on peut introduire la longueur d'échange $l_{éch}$:

$$l_{éch} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 {M_S}^2}} \qquad (2)$$

Avec A la constante d'échange, μ_0 la perméabilité magnétique du vide, et M_S l'aimantation à saturation de l'objet considéré.

Si la dimension l de l'objet étudié est inférieure à la longueur $l_{éch}$, l'énergie d'échange prend le pas sur l'interaction dipolaire, l'alignement entre proches voisins prédomine et les moments magnétiques sont alignés (exemple pour le fer : $l_{éch}$ = 3,3 nm). A l'inverse, si $l > l_{éch}$, l'interaction dipolaire est prédominante, les moments magnétiques ne sont pas alignés et les lignes de flux peuvent se refermer.

Les énergies de couplage dipolaire et d'anisotropie magnétocristalline peuvent quant à elles être minimisées simultanément, mais l'intégrité de la structure magnétique du matériau n'est généralement pas conservée. En effet, pour obtenir cette minimisation d'énergie, la structure magnétique va subir une scission en différents domaines magnétiques capables de s'aligner le

long des axes de facile aimantation. Ces différents domaines sont séparés par des parois dites parois de Bloch dont l'épaisseur est directement liée à la compétition entre énergie d'échange et énergie d'anisotropie magnétocristalline.

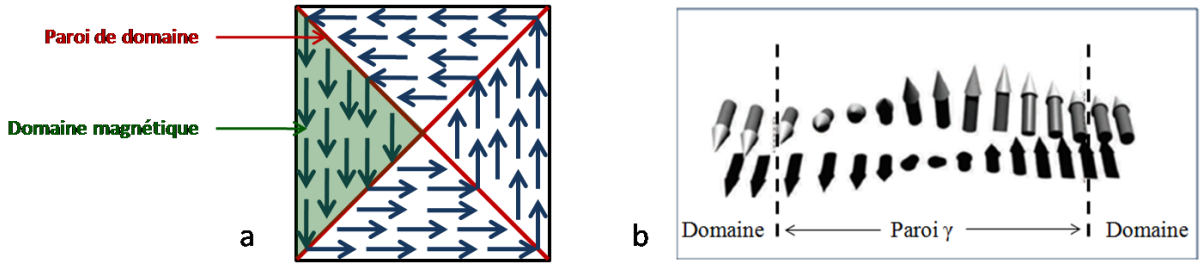


Figure 2 : (a) Représentation schématique d'une configuration en domaines magnétiques, (b) Représentation schématique d'une paroi (de Bloch) séparant deux domaines magnétiques (b : schéma tiré de [1]).

Ainsi, alors que l'énergie d'échange aura tendance à avantager une paroi épaisse de manière à minimiser l'angle entre les moments magnétiques voisins (et ainsi à améliorer leur alignement), l'énergie d'anisotropie magnétocristalline favorisera plutôt une paroi fine pour que les moments magnétiques d'un domaine donné soient parallèles aux axes de facile aimantation. La largeur de paroi notée γ est une grandeur caractéristique du matériau étudié et est définie comme suit :

$$\gamma = \sqrt{\frac{A}{K}} \qquad (3)$$

Où A correspond à la constante d'échange et K à la constante d'anisotropie magnétocristalline.

Une configuration présentant plusieurs domaines magnétiques est dite multidomaine et est caractéristique d'un matériau massif. Lorsqu'un matériau ne possède qu'un seul domaine, sa configuration magnétique est dite monodomaine.

1.1.3 Notion de diamètre critique, cas des nanoparticules

Dans le cas particulier de nanoparticules, la longueur d'échange et la largeur de paroi se trouvent être du même ordre de grandeur que la dimension de l'objet étudié. Ainsi, en fonction de la composition et de la taille d'une nanoparticule, cette dernière pourra présenter une configuration magnétique monodomaine ou multidomaine. C'est pourquoi pour chaque type de matériau, on introduit un diamètre dit « critique » d_c correspondant au diamètre de

nanoparticule pour lequel les énergies associées aux configurations magnétiques monodomaine et bidomaine sont égales (exemple pour le fer : d_c = 19 nm)

$$d_c = \frac{72\sqrt{AK}}{\mu_0 M_S^2} \qquad (4)$$

Ainsi, si le diamètre d'une nanoparticule est inférieur à d_c, sa configuration magnétique stable (celle possédant le moins d'énergie) sera monodomaine. Si son diamètre est supérieur à d_c, la structure magnétique de la nanoparticule se trouvera scindée en deux domaines magnétiques (ou plus) afin d'obtenir une configuration multidomaine de plus faible énergie. Une représentation est proposée Figure 3.

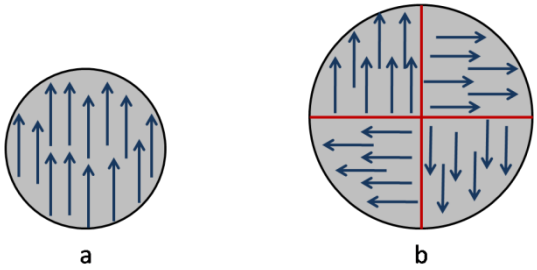


Figure 3 : Représentation schématique d'une nanoparticule sphérique adoptant une configuration (a) monodomaine pour $d < d_c$ et (b) multidomaine pour $d > d_c$.

On peut noter qu'entre les états monodomaine et mutlidomaine, il existe également un état intermédiaire dit « état vortex ».[1]

Les grandeurs caractéristiques du fer sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Grandeur	Fe
Énergie d'échange A (J.m^{-1})	2,1.10^{-11}
Énergie d'anisotropie magnétocristalline K (J.m^{-3})	4,8.10^{4}
Aimantation M_S (A.m^2.kg^{-1})	220
Longueur d'échange $l_{éch}$ (nm)	3,3
Largeur de parois γ (nm)	21
Taille critique d_c (nm)	19

Tableau 1 : Constantes et grandeurs caractéristiques du fer.

La configuration magnétique monodomaine étant la plus avantageuse pour l'hyperthermie, nous nous cantonnerons à partir de maintenant aux cas des nanoparticules monodomaines.

1.1.4 Magnétisme des nanoparticules monodomaines

En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques d'une particule monodomaine isolée s'alignent spontanément selon l'axe de facile aimantation de la particule. Dans ce cas, l'alignement des moments magnétiques résulte en un moment magnétique global associé à la particule et que l'on pourra appeler moment de la particule. Toujours en l'absence de champ magnétique externe, ce moment possède potentiellement deux états d'équilibre stables, énergétiquement équivalents et dépendants de son orientation vis-à-vis de l'axe de facile aimantation. Ces deux états sont généralement appelés « *up* » et « *down* » (Figure 4).

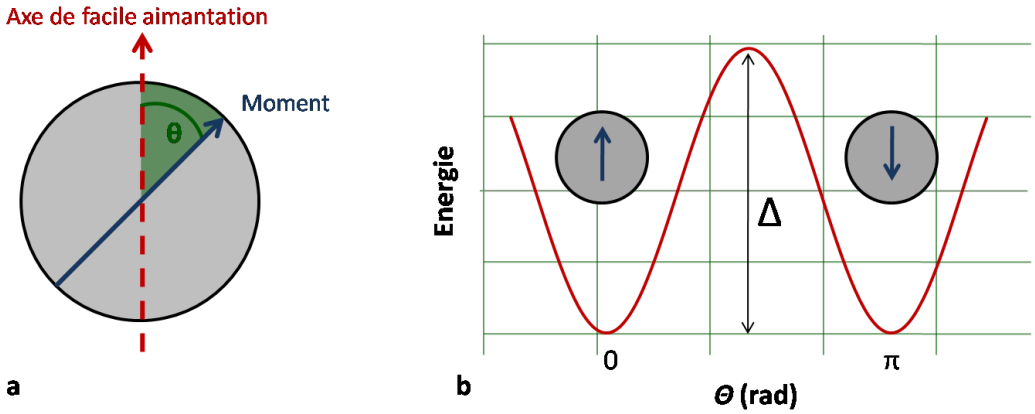


Figure 4 : (a) Représentation schématique d'une nanoparticule monodomaine dont le moment décrit un angle θ avec l'axe de facile aimantation, (b) diagramme d'énergie en fonction de l'angle *θ*.

Le passage d'un état d'équilibre à un autre se fait par rotation du moment de la particule, le défaut d'alignement vis-à-vis de l'axe de facile aimantation étant représenté par l'angle θ (angle entre l'axe de facile aimantation et le moment). Ainsi, pour passer de l'état *up* à l'état *down*, le moment magnétique doit franchir une barrière énergétique liée à l'énergie d'anisotropie et dépendant directement de l'angle θ selon la relation :

$$\Delta = E_{an} = KV \sin^2 \theta \qquad (5)$$

Où K et V correspondent respectivement à la constante d'anisotropie magnétocristalline et au volume de la particule. L'énergie de la particule atteint un maximum lorsque le moment est perpendiculaire à l'axe de facile aimantation ($\theta = \pi/2$) et nous avons dans ce cas $E_{an} = KV$. En l'absence de champ magnétique extérieur, l'aimantation de la particule oscille entre ces deux états stables sous l'effet de l'agitation thermique. Le temps moyen de rotation du moment magnétique entre 2 états stables fut caractérisé par Néel [2] via l'introduction de la constante de relaxation τ_n :

$$\tau_n = \tau_0 \exp \frac{\Delta}{k_B T} \qquad (6)$$

Avec τ_0 la constante de relaxation limite (~ 10^{-9} s), k_B la constante de Boltzmann (1,38064852 × 10^{-23} $m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$) et Δ l'énergie de barrière précédemment introduite. La détermination de τ_n permet de statuer sur la nature ferromagnétique ou superparamagnétique des particules étudiées. Ainsi, si le temps moyen de rotation du moment d'une particule est supérieur au temps de mesure ($\tau_n > \tau_m$) , la particule est dite ferromagnétique (aimantation moyenne non nulle). En revanche, si $\tau_n < \tau_m$, l'aimantation moyenne mesurée sera nulle et la particule sera dite superparamagnétique.

Cette transition entre ferromagnétisme et superparamagnétisme ne dépend pas seulement du temps, mais aussi de la température à laquelle la mesure est effectuée. Pour un temps de mesure fixé, on peut donc définir une température dite « de blocage » au-dessous (respectivement au-dessus) de laquelle la particule est ferromagnétique (respectivement superparamagnétique) :

$$T_B = \frac{\Delta}{\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) k_B} \qquad (7)$$

Considérons maintenant le cas de particules magnétiques fixes exposées à un champ magnétique externe (Figure 5).

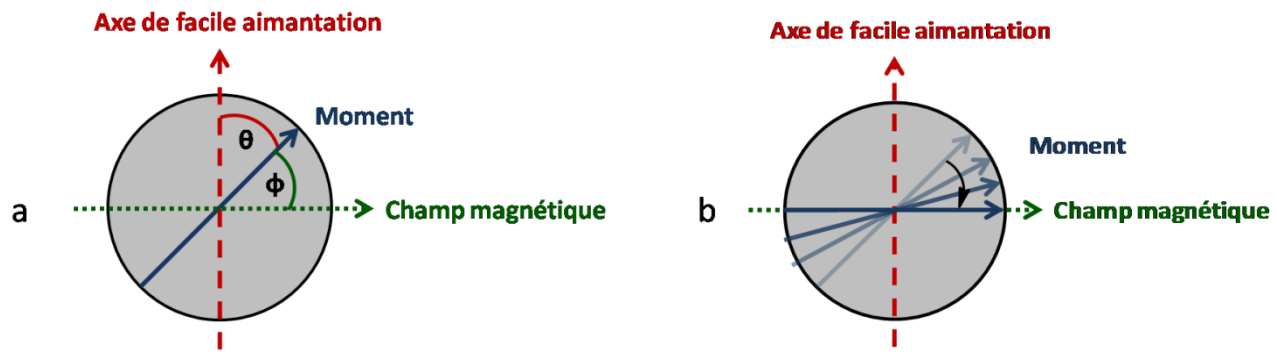


Figure 5 : (a) Représentation schématique d'une nanoparticule monodomaine soumise à un champ magnétique extérieur, (b) alignement du moment magnétique selon la direction du champ magnétique.

Au sein de particules monodomaines, les moments sont maintenant confrontés à deux configurations stables : ils peuvent s'aligner soit selon l'axe de facile aimantation, soit selon la direction du champ magnétique. Cette incertitude est résolue par l'effet Zeeman qui pousse

les moments à s'aligner selon le champ magnétique. L'énergie Zeeman s'exprime de la manière suivante :

$$E_Z = -\mu_0 MH \cos\varphi \qquad (8)$$

Où μ_0 correspond à la perméabilité magnétique du vide et φ à l'angle entre le moment magnétique et le champ appliqué H. Au sein de nanoparticules monodomaines, les moments magnétiques vont alors subir une rotation cohérente qui va progressivement les amener à s'aligner selon la direction du champ magnétique. La résultante de ces moments est une grandeur macroscopique appelée aimantation M et dont la mesure en fonction de l'intensité du champ magnétique H (mesure de cycle d'aimantation $M(H)$) permet la détermination de propriétés magnétiques clés des particules :

- La coercivité Hc (exprimée en Tesla), qui correspond au champ magnétique à appliquer afin d'annuler l'aimantation.

- L'aimantation à saturation M_S (exprimée en $A.m^2.kg^{-1}$), qui correspond à l'aimantation maximum mesurable pour des champs magnétiques tendant vers l'infini.

- L'aimantation rémanente M_r (exprimée en $A.m^2.kg^{-1}$), qui correspond à l'aimantation mesurée sous champ magnétique nul.

Les cycles d'aimantation obtenus lors de l'étude de particules superparamagnétiques et ferromagnétiques sont présentés ci-après (Figure 6).

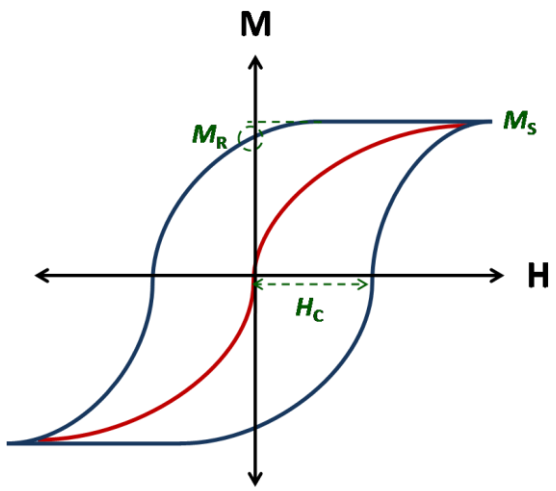


Figure 6 : En rouge (resp. en bleu) : cycle d'aimantation obtenu pour des nanoparticules superparamagnétiques (resp. ferromagnétiques).

Dans le cas de particules superparamagnétiques (en rouge), les moments magnétiques oscillent sous l'effet de l'agitation thermique et conduisent à l'annulation de la rémanence. Le cycle est fermé, la coercivité est nulle. Pour des particules ferromagnétiques, la mesure $M(H)$ conduit à l'obtention d'un cycle ouvert (appelé cycle d'hystérésis) caractéristique d'une aimantation rémanente et d'une coercivité non nulle.

1.2 Hyperthermie magnétique de nanoparticules monodomaines

1.2.1 Définitions

Considérons maintenant une assemblée de nanoparticules magnétiques monodomaines exposée à un champ magnétique alternatif de fréquence f et d'amplitude $\mu_0 H$. Les moments des nanoparticules vont chercher à s'aligner sur le champ magnétique, et dans le cas de nanoparticules monodomaines, deux mécanismes sont dominants : les moments magnétiques des nanoparticules décrivent une rotation cohérente, ou bien les nanoparticules subissent elles-mêmes une rotation physique (relaxation de Brown) (Figure 7). La prédominance de l'une ou l'autre de ces relaxations dépend principalement de la taille des nanoparticules considérées et du milieu mis en jeu.[3]

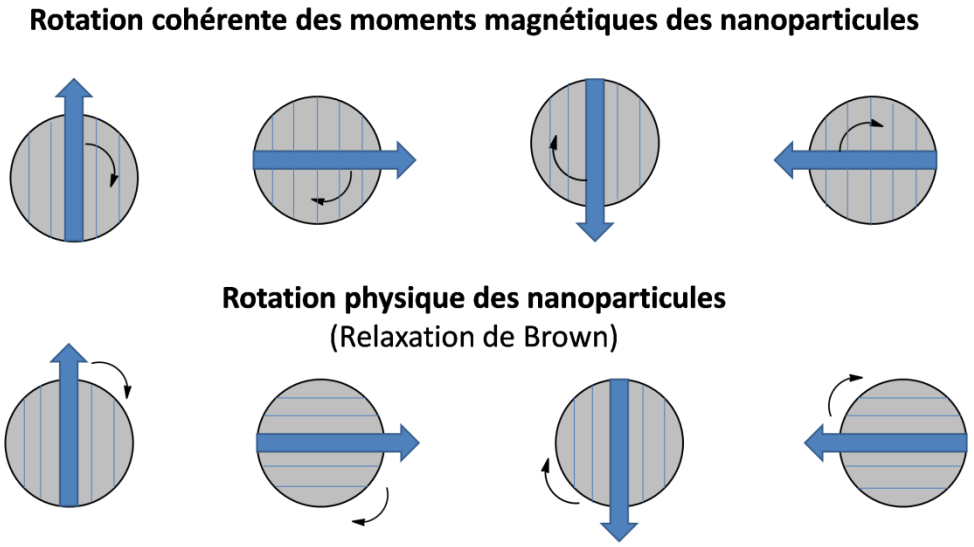


Figure 7 : Représentation schématique des modes de relaxations de nanoparticules monodomaines exposées à un champ magnétique alternatif.

Du fait de ces rotations (franchissements de la barrière énergétique Figure 4b), l'aimantation des nanoparticules va subir des modifications irréversibles et décrire un cycle d'hystérésis (Figure 8). Cette ouverture du cycle d'aimantation est le signe que le système subit des pertes énergétiques qui vont se manifester par un échauffement de l'échantillon. Ce phénomène est

appelé hyperthermie magnétique. La quantité de chaleur produite par l'échantillon étudié via induction magnétique est directement reliée à l'aire du cycle d'hystérésis.

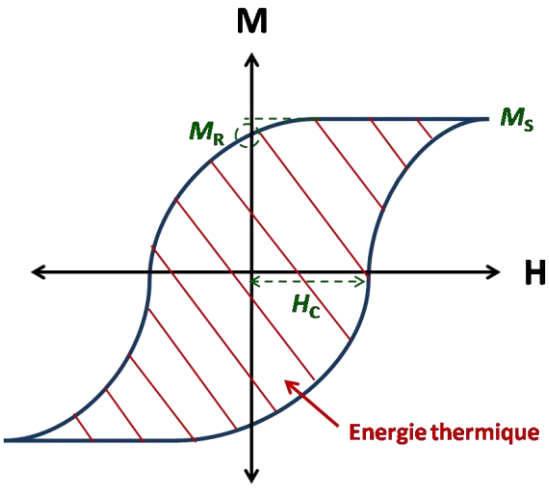


Figure 8 : Cycle d'hystérésis décrit par l'aimantation de nanoparticules soumises à un champ magnétique alternatif.

Ainsi, la puissance spécifique absorbée (*Specific Absorption Rate, SAR*) par des nanoparticules exposées à un champ magnétique alternatif de fréquence f et d'amplitude $\mu_0 H$ peut s'exprimer de la manière suivante :

$$SAR = A \times f \qquad (9)$$

Avec A l'aire du cycle d'hystérésis, et f la fréquence du champ magnétique. Le *SAR* (exprimé en $W.g^{-1}$) est la grandeur généralement utilisée pour caractériser la puissance de chauffe de nanoparticules activées par induction magnétique.

Notons que les pertes énergétiques engendrées par la description d'un cycle d'hystérésis sont plus importantes dans le cas de nanoparticules monodomaines (renversement d'aimantation par rotation cohérente des moments magnétiques ou des nanoparticules) que pour des nanoparticules multidomaines (renversement d'aimantation par déplacement des parois des domaines magnétiques).[4] Pour maximiser le *SAR* à une fréquence de travail fixe, il faut donc maximiser l'aire A du cycle d'hystérésis. Cette aire dépend cependant de nombreux paramètres. On peut notamment citer la température de mesure, l'amplitude du champ magnétique appliqué, mais aussi les caractéristiques intrinsèques des nanoparticules telles que leur anisotropie effective, volume, aimantation à saturation, coercivité, dispersion en taille, état d'agrégation, etc.[5-7] Ainsi, l'aire A ne peux être optimisée rigoureusement qu'à l'aide de modèles numériques relativement complexes (ex : modèle de réponse linéaire, modèle de

Stoner-Wohlfarth). L'étude théorique de l'hyperthermie magnétique n'étant pas le sujet central de cette thèse, nous ne détaillerons pas ces modèles ici. Ils ont par ailleurs fait l'objet d'études rigoureuses, et leurs caractéristiques et domaines de validité sont bien documentés.[1,8-9] Selon ces modèles, les paramètres clés sur lesquels jouer afin de maximiser le *SAR* des nanoparticules sont principalement l'aimantation à saturation M_S des nanoparticules, leur anisotropie magnétique, leur taille et leur monodispersité. Ils montrent également que les pertes ferromagnétiques sont largement supérieures aux pertes superparamagnétiques. Les nanoparticules visées seraient donc des nanoparticules ferromagnétiques de taille contrôlée (typiquement juste en dessous du diamètre critique) possédant un M_S élevé et une anisotropie magnétique compatible avec l'amplitude du champ magnétique appliqué.

1.2.2 Etat de l'art des nanoparticules pour l'hyperthermie

L'hyperthermie magnétique étant d'un intérêt grandissant dans le domaine biomédical - et plus récemment et de façon marginale dans le domaine de la catalyse – de nombreux groupes de recherche se sont focalisés sur la synthèse de nanoparticules magnétiques présentant des *SAR* maximisés et optimisés. La littérature étant très fournie sur le sujet, nous n'aurons pas la prétention d'essayer d'en faire une revue exhaustive. Nous présenterons donc les exemples qui nous paraissent les plus appropriés. Pour plus de détails, on peut se référer aux revues suivantes : [4,10].

1.2.2.1 Influence de la composition des nanoparticules

1.2.2.1.1 Les oxydes de fer

Les applications visées actuellement pour l'hyperthermie magnétique étant majoritairement médicales, les nanoparticules considérées doivent – en plus d'être magnétiques – être biocompatibles et stables à l'air et en milieu aqueux. Répondant à ces contraintes, les nanoparticules d'oxydes de fer (maghémite Fe_2O_3, magnétite Fe_3O_4, oxydes mixtes Fe_xO_y) ont été particulièrement étudiées ces dix dernières années, menant à un nombre impressionnant de voies de synthèse permettant l'obtention de nanoparticules de tailles et de formes extrêmement variées. Alors que les nanoparticules disponibles commercialement présentent généralement des puissances de chauffe faibles, les nanoparticules d'oxyde de fer complexes synthétisées en laboratoire peuvent atteindre des *SAR*s particulièrement élevés. En guise d'exemples, nous pouvons citer des nanoparticules de 13 nm synthétisées par des bactéries

(magnétosomes),[11] des nanocubes de 19 nm[12-13] ou encore des « nanofleurs » de 24 nm[14] (voir Tableau 2 pour plus de détails).

1.2.2.1.2 Les ferrites

Sensiblement moins étudiées que les nanoparticules d'oxyde de fer, les ferrites sont également adaptées à une utilisation en hyperthermie magnétique. Elles présentent en effet une aimantation supérieure aux oxydes de fer, et ont donc le potentiel d'avoir des puissances de chauffe plus importantes. L'équipe de Cheon a notamment reporté des valeurs de *SAR* records pour des nanoparticules de ferrite présentant des compositions particulièrement complexes[15-16] (exemple : $ZnCoFe_2O_4$@$ZnMnFe_2O_4$). La présence de cobalt (métal intrinsèquement toxique) représente toutefois une limitation pour des applications médicales.

1.2.2.1.3 Le Fe(0)

Du fait de leur très forte aimantation, les nanoparticules de Fe^0 présentent également un grand potentiel pour le chauffage par induction magnétique. Les travaux de notre équipe ont d'ailleurs démontré que des nanoparticules de fer non oxydées et de taille contrôlée présentent des *SAR* particulièrement élevés.[17-18] Toutefois, la difficulté de synthèse de ce type de nanoparticules et leur extrême propension à l'oxydation expliquent le nombre limité d'études les concernant.

1.2.2.1.4 Les carbures de fer

Plus récemment, les nanoparticules de carbure de fer se sont faites une place au sein des matériaux candidats à l'hyperthermie. Ces nanoparticules se sont d'ailleurs révélées extrêmement intéressantes puisqu'elles possèdent un M_S élevé (proche du celui du Fe^0) et sont résistantes à l'oxydation.[19]

1.2.2.1.5 Résumé

Un résumé des *SAR*s des différents types de nanoparticules évoqués est présenté dans le Tableau 2 ci-dessous. Il est relativement difficile de comparer directement les différents systèmes existants, puisqu'ils sont dans la grande majorité des cas étudiés dans des conditions de fréquence et d'amplitude différentes. Afin de faciliter cette comparaison, les valeurs de *SAR* seront également présentées normalisées pour un champ magnétique de fréquence 100 kHz.

Type de NPs	Taille nm	M_S Am^2kg^{-1}	Solvant	f kHz	$\mu_0 H$ mT	SAR $W.g^{-1}$	SAR 100kHz	Ref.
Fe_xO_y	11	75	H_2O	400	31	447	112	Krishnan 2009[20]
Fe_xO_y	28	80	Glycerol	700	27	1944	278	Gazeau 2012[14]
Fe_xO_y	19	80	H_2O	520	36,5	2452	472	Pellegrino 2012[12]
Fe_xO_y	35	88	H_2O	300	30	1400	467	Pellegrino 2014[13]
Fe_xO_y	14	64	H_2O	300	30	580	193	Pellegrino 2014[13]
Fe_xO_y	30	63	H_2O	410	12,5	960	234	Hergt 2005[11]
Fe_3O_4	12	-	H_2O	400	8	36	9	Rotello 2008[21]
$Fe_3O_4@SiO_2$	20	50	H_2O	265	33,5	111	42	Tyagi 2014[22]
γ Fe_2O_3	30	80	H_2O	110	19	30	27	Hajry 2014[23]
γ Fe_2O_3	5	-	H_2O	700	31	4	1	Gazeau 2007[24]
γ Fe_2O_3	7.5	-	H_2O	700	31	203	29,0	Gazeau 2007[24]
γ Fe_2O_3	16.5	53	H_2O	700	31	1650	236	Gazeau 2007[24]
γ Fe_2O_3	15	-	H_2O	410	15	600	146	Hergt 2004[25]
γ Fe_2O_3	25	55	Résine	300	15	250	83	Baker 2006[26]
$MnFe_2O_4$	15	120	Toluène	500	47	432	86	Cheon 2011[15]
$CoFe_2O_4$	9	95	Toluène	500	47	443	89	Cheon 2011[15]
$CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$	15	120	Toluène	500	47	2250	450	Cheon 2011[15]
$ZnCoFe_2O_4@ZnMnFe_2O_4$	15	-	Toluène	500	47	3800	760	Cheon 2011[15]
$Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4@CoFe_2O_4$	60	190	Toluène	500	47	9960	2000	Cheon 2012[16]
$CoFe_2O_4$	5.6	50	H_2O	260	13-70	faible	faible	Brazel 2008[27]
$Co_xFe_{1-x}Fe_2O_4$	16	50	H_2O	400	30	30	8	Dumitru 2014[28]
OA coated $CoFe_2O_4$	12	80	Hexane	375	23	2200	587	Rao 2014[29]
$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	15	70	H_2O	265	34	115	43	Pawar 2014[30]
$Co_xFe_{3-x}O_4$	8	90	Toluène	183	15	43	23	Sangregorio 2015[31]
$Co_xFe_{3-x}O4$	16	60	H_2O	105	40	900	857	Pellegrino 2016[32]
$Fe(0)@Fe_3O_4$	15	80	Méthanol	250	15	345	138	Weaver 2007[33]
Fe(0)	16	200	Mesitylène	300	66	1690	563	Mehdaoui 2010[17]
Fe(0)	11	178	Mesitylène	300	66	1320	44.	Mehdaoui 2010[17]
Fe_3O_4/Fe_3C	70	60	H_2O	250	33	375	150	Bahadur 2012[34]
Fe(0)@FeC	13.5	198	Mesitylène	54	47	350	648	Meffre 2012[19]
$Fe_{2.2}C+Fe_5C_2$	13	132	Mesitylène	54	47	130	241	Meffre 2012[19]

Tableau 2 : Valeurs de *SAR* reportées pour différents types de nanoparticules (oxydes de fer, ferrites, Fe(0), carbures de fer).

Il est intéressant de remarquer que les nanoparticules présentant les puissances de chauffe les plus importantes sont celles qui possèdent des aimantations à saturation élevées. De plus, elles sont presque toutes – hormis celles produites par les magnétosomes –[11] issues de synthèses par voie chimique.

1.2.2.2 Influence de la taille des nanoparticules

Comme nous avons pu le voir précédemment, le *SAR* des nanoparticules est évidemment intimement lié à leur composition. Cependant, ce n'est pas le seul levier permettant de contrôler leurs propriétés d'hyperthermie magnétique. Ainsi, pour une composition donnée, la taille des nanoparticules considérées aura une grande influence sur leur puissance de chauffe.

Ce phénomène a notamment été mis en évidence par Gazeau *et al.* pour des nanocubes d'oxyde de fer.[12] Les auteurs ont déterminé le *SAR* de nanoparticules de tailles variées pour différentes amplitudes de champ magnétique et différentes fréquences (Figure 9).

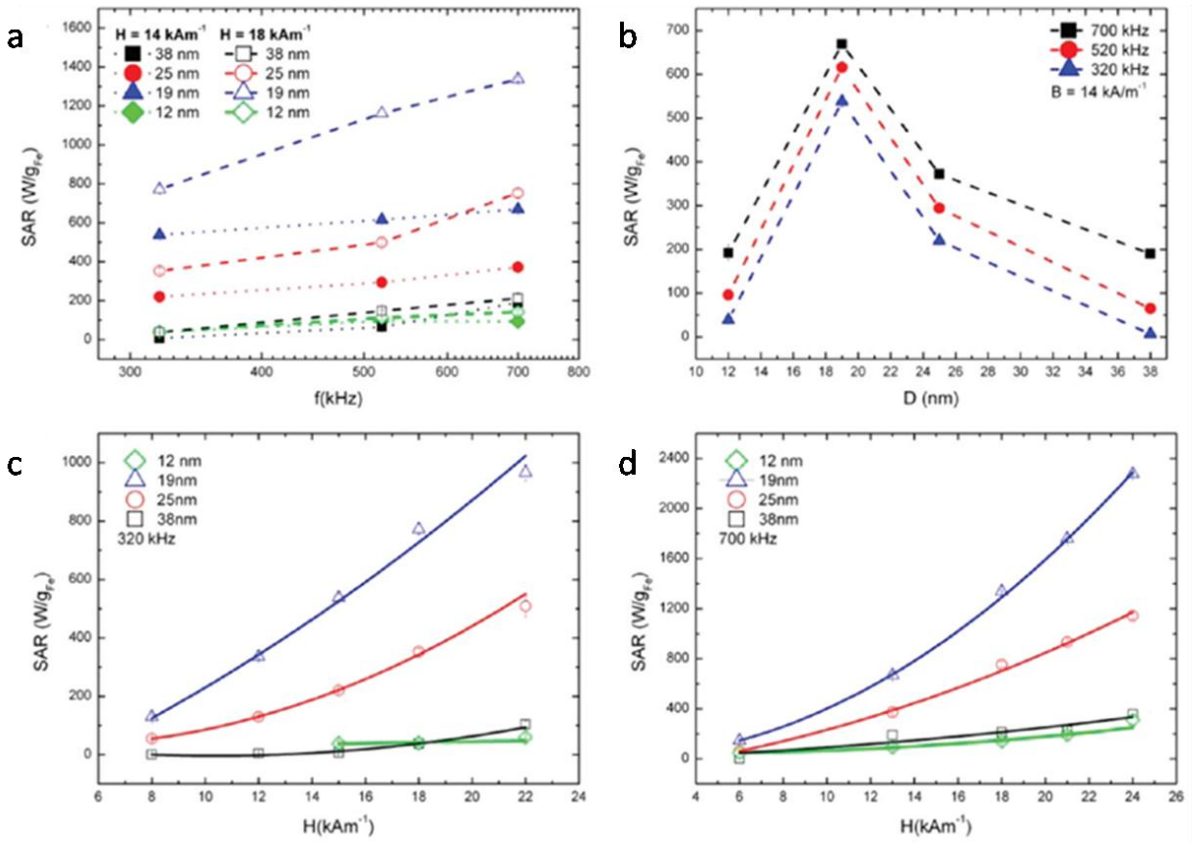


Figure 9: Mesures de *SAR* pour des nanoparticules d'oxyde de fer de différentes tailles. (a) en fonction de la fréquence pour 2 amplitudes fixées, (b) en fonction du diamètre pour 3 fréquences fixées, (c) en fonction de l'amplitude du champ appliqué à 320 kHz, (d) en fonction de l'amplitude du champ appliqué à 700 kHz.[12]

Leurs résultats mettent clairement en évidence un effet de la taille des nanoparticules sur leurs valeurs de *SAR*. On constate que passer de 12 à 19 nm est bénéfique pour la puissance de chauffe. En revanche, des tailles plus importantes (25, 38 nm) conduisent à une diminution brusque du *SAR* qui est probablement due au passage de nanoparticules monodomaines à nanoparticules multidomaines.

De nombreux groupes ont effectué des observations similaires.[17, 20, 32, 35]

1.2.2.3 Influence du milieu (viscosité, température)

Les caractéristiques intrinsèques des nanoparticules (composition, taille, anisotropie, etc.) ne sont pas les seules à influencer le *SAR* des nanoparticules. En étudiant la puissance de chauffe d'un même type de nanoparticules dans différents milieux plus ou moins visqueux et à différentes températures, Roubeau et son équipe ont ainsi montré que la nature du solvant utilisé et l'arrangement des nanoparticules dans ce dernier ont un impact non négligeable sur le *SAR* des nanoparticules.[36]

Cet effet du milieu est en particulier marqué lorsque les nanoparticules sont placées en milieux biologiques. Gazeau *et al.* ont ainsi montré que le *SAR* de nanoparticules de différentes formes et compositions (oxydes de fer et ferrites) se trouve nettement réduit lorsqu'elles se trouvent dans les cellules. Les auteurs ont attribué cette perte de puissance de chauffe a une inhibition de la relaxation Brownienne en conditions cellulaires.[37]

1.2.2.4 Conclusion

Ainsi peut-on constater que la littérature regroupe un grand nombre de nanoparticules synthétisées spécifiquement pour l'hyperthermie magnétique. La puissance de chauffe des nanoparticules dépend évidemment de leur composition, mais pas uniquement. Il a ainsi été démontré que la taille des nanoparticules avait une grande influence sur leur *SAR*. Le solvant utilisé pour les mesures de *SAR* est également important puisque les puissances de chauffe mesurées sont influencées par l'arrangement des nanoparticules en solution.

1.2.3 Les mesures de *SAR* expérimentales

D'un point de vue expérimental, le *SAR* de nanoparticules peut être déterminé de deux manières :

1.2.3.1 Par calorimétrie

Cette méthode communément utilisée repose sur la mesure de la vitesse d'échauffement d'un système calorimétrique exposé à un champ magnétique alternatif. Le système comprend un tube en verre hermétiquement fermé (atmosphère argon) contenant les nanoparticules dispersées dans un solvant. La partie de ce tube contenant les nanoparticules est plongée dans un calorimètre en téflon rempli d'eau lui-même placé au centre de la bobine d'induction. À l'allumage du champ magnétique, l'élévation de température ΔT de l'eau est mesurée pendant un temps Δt par des sondes optiques de température (insensibles aux champs magnétiques) (Figure 10).

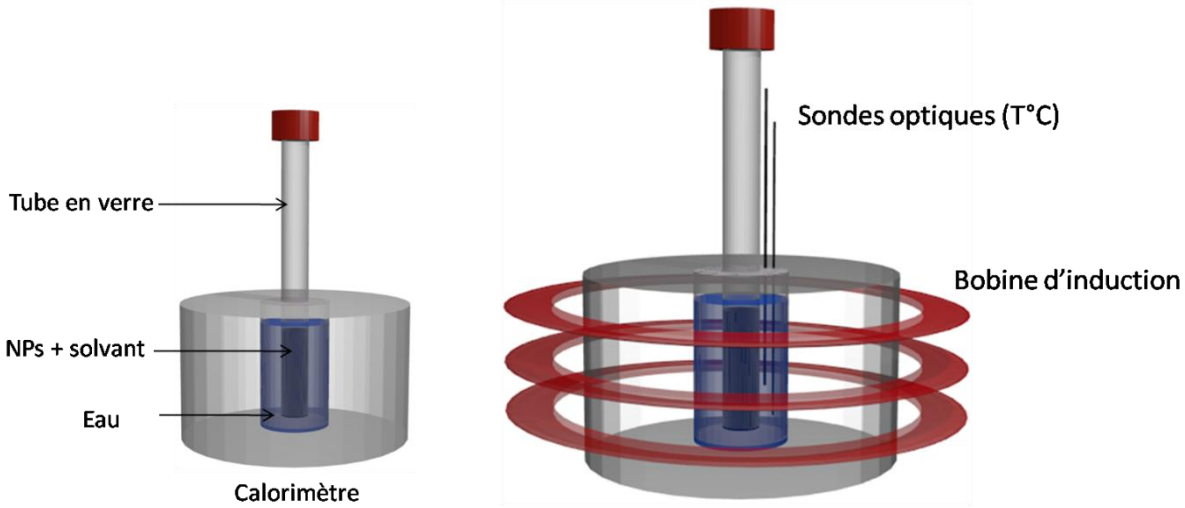


Figure 10 : Représentation schématique du montage de mesure de *SAR* par calorimétrie.

La vitesse d'échauffement $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ alors déterminée permet de calculer le *SAR* des nanoparticules selon la relation suivante :

$$SAR = \frac{\sum_i Cp_i m_i}{m_{magn}} \frac{\Delta T}{\Delta t} \qquad (10)$$

Où Cp_i et m_i correspondent respectivement à la capacité calorifique et à la masse du constituant i (i = nanoparticules, solvant, eau, verre) et m_{magn} à la masse du matériau magnétique.

1.2.3.2 Par mesures magnétiques de cycles d'hystérésis

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsqu'une assemblée de nanoparticules est exposée à un champ magnétique alternatif, la quantité de chaleur produite pendant un cycle du champ correspond à l'aire du cycle d'hystérésis des nanoparticules. Ainsi, une manière de déterminer le *SAR* d'un échantillon de nanoparticules revient à mesurer son cycle d'hystérésis sous champ magnétique et à en déterminer l'aire A via la formule suivante :

$$A = \int_{-Hmax}^{+Hmax} \mu_0 M(H) dH \qquad (11)$$

Où $M(H)$ correspond à l'aimantation des nanoparticules en fonction du champ appliqué, et μ_0 à la perméabilité magnétique du vide. Le *SAR* est ensuite obtenu très simplement en appliquant l'équation (9). L'un des avantages de cette méthode par rapport à la calorimétrie

est que le signal de cycle d'hystérésis obtenu peut fournir des informations complémentaires relatives à l'aimantation des nanoparticules, leur anisotropie ou encore leur état d'agrégation.

1.3 Conclusion

Cette partie nous a permis de décrire les principales grandeurs physiques gouvernant le magnétisme des particules et d'introduire la notion d'hyperthermie magnétique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux nanoparticules ferromagnétiques monodomaines qui sont en théorie les plus intéressantes pour la production de chaleur via induction magnétique. La puissance de chauffe des nanoparticules - le *SAR* - est le plus souvent déterminée par une mesure d'échauffement dans un calorimètre, mais peut aussi être obtenue via des mesures magnétiques de cycles d'hystérésis. La littérature concernant les nanoparticules magnétiques pour l'hyperthermie est très fournie, et les valeurs de *SAR* les plus élevées à ce jour (~ 10000 $W.g^{-1}$ à 500 kHz et 47 mT) ont été reportées pour des nanoparticules de ferrite de composition particulièrement complexe (cubes de $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$@$CoFe_2O_4$ de 60 nm).[16]

De manière générale, il semble que des nanoparticules ferromagnétiques de taille contrôlée synthétisées par voie chimique et possédant une forte aimantation soient les candidates idéales pour l'hyperthermie magnétique.

2. Synthèse de nanoparticules magnétiques par voie chimique

La partie précédente nous ayant permis d'introduire les propriétés magnétiques des particules nanométriques, nous allons maintenant nous pencher sur les différents moyens d'obtention de ces dernières. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la taille, à la dispersion en taille, et à l'aimantation à saturation des nanoparticules synthétisées.

Excepté de rares cas de synthèse par des microorganismes,[11] les nanoparticules sont communément synthétisées par voie physique ou par voie chimique. Alors que les synthèses par voie physique (en phase gaz ou solide) donnent généralement des nanoparticules sous forme de poudre ou bien déposées sur des surfaces, les synthèses chimiques (en phase liquide) permettent d'obtenir ces nanoparticules dispersées en solutions, appelées solutions colloïdales. Dans le cadre de cette thèse nous nous limiterons aux synthèses chimiques en phase liquide, à notre sens plus à même de nous fournir les nanoparticules adaptées aux applications visées.

Après avoir présenté le principe de la synthèse de nanoparticules en solution, en mettant l'accent sur les paramètres clés à maitriser, nous nous intéresserons à l'état de l'art concernant la synthèse de nanoparticules à base de fer : Fe(0) et Fe_xC_y. Nous évoquerons également la possibilité de déposer des métaux divers à la surface de nanoparticules à base de fer.

2.1 Synthèse de nanoparticules en solution

2.1.1 Stabilisation

L'un des défis associé à la synthèse de nanoparticules par voie chimique concerne la stabilisation des solutions colloïdales obtenues. En effet, dispersées dans un solvant, les nanoparticules sont constamment soumises à l'action de différentes forces qui ont tendances à les agréger ou bien à les disperser. Parmi ces forces, on peut citer la gravité (qui tend à faire précipiter les nanoparticules), l'agitation thermique (qui tend à s'opposer à la précipitation), et les interactions attractives/répulsives entre particules (exemple : interactions magnétiques, électrostatiques, Van der Waals). Pour des nanoparticules de petite taille (~ 10 nm pour des nanoparticules de fer), l'agitation thermique suffit à compenser l'effet de la gravité. Cependant, les interactions attractives telles que les interactions magnétiques et Van der Waals (prédominante) entre particules sont plus difficiles à maîtriser. Le système considéré est donc particulièrement complexe, et en l'absence « d'agents stabilisants », les nanoparticules finissent inévitablement par s'agréger et précipiter. Pour s'affranchir de ces forces, il est possible d'introduire dans la solution des molécules ayant pour rôle de stabiliser les nanoparticules et d'éviter leur agrégation. Suivant la nature des molécules introduites, la stabilisation sera obtenue de différentes façons. Nous nous intéresserons ici aux stabilisations électrostatique, stérique et électrostérique.

2.1.1.1 Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique est basée sur l'introduction de composés ioniques à la solution (souvent aqueuse) colloïdale. L'adsorption de ces ligands à la surface des nanoparticules entraine la formation de charges électriques qui génèrent une barrière électrostatique autour des nanoparticules. Dans ce cas, la surface des nanoparticules est constituée d'une couche d'ions immobilisés (appelée couche de Stern) et d'une couche tampon d'ions plus ou moins mobiles (dite couche de Gouy-Chapman ou double couche) (Figure 11).

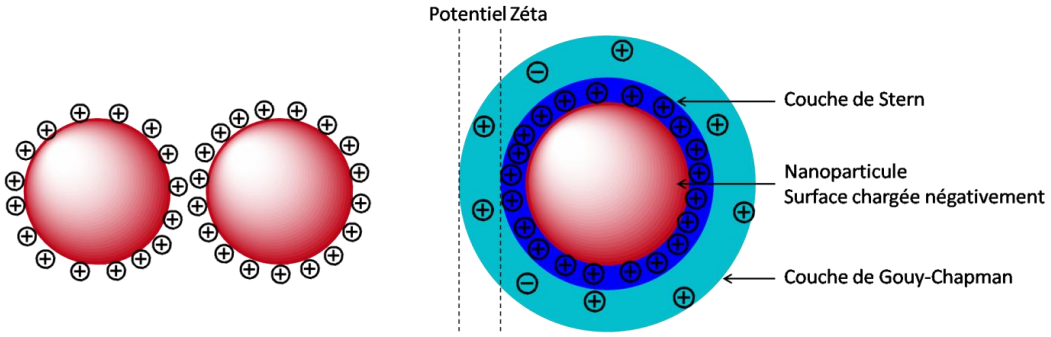


Figure 11 : Représentation schématique de la stabilisation électrostatique de nanoparticules.

De manière simplifiée, la stabilité d'un tel système peut être décrite par la théorie DLVO (Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek) et est déterminée par la somme de la répulsion électrostatique et de l'attraction de Van der Waals. La densité de charge en surface des nanoparticules est représentée par le potentiel Zéta qui correspond à la différence de potentiel entre la couche de Stern et le plan de cisaillement (interface milieu / couche de Gouy-Chapman). Ainsi, plus ce potentiel est élevé (en valeur absolue), plus la densité de charge en surface des nanoparticules est grande et meilleure est la répulsion entre nanoparticules. Il est important de noter que la stabilisation électrostatique est un processus réversible et grandement dépendant de la force ionique et du pH du milieu étudié.

2.1.1.2 Stabilisation stérique

Pour des milieux possédant une constante diélectrique plus faible que l'eau – typiquement les milieux organiques – la stabilisation électrostatique est moins efficace. Il est alors possible de stabiliser les nanoparticules en introduisant des molécules encombrantes (polymères, ligands, dendrimères, etc.) qui vont s'adsorber à la surface des nanoparticules. Introduits en quantité suffisante, ces ligands forment une barrière mécanique prévenant l'agrégation et la coalescence des nanoparticules (Figure 12). C'est ce qu'on appelle la stabilisation stérique.

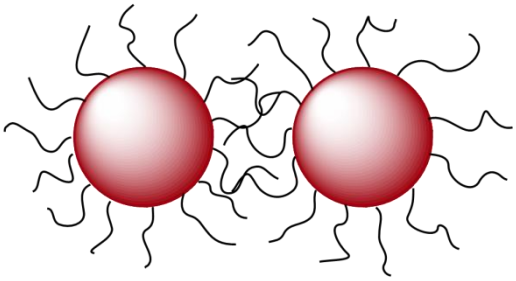


Figure 12 : Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules.

Ces ligands sont choisis non seulement pour leur affinité pour les nanoparticules, mais aussi pour le solvant utilisé. Ils permettent ainsi d'améliorer la stabilité et la dispersabilité des nanoparticules en solution.

2.1.1.3 Stabilisation électrostérique

Ce mode de stabilisation combine les avantages des deux cités précédemment. Dans le cas de solvants apolaires, les ligands choisis sont souvent amphiphiles. Ils sont constitués d'une part d'une extrémité polaire amenant les charges électrique à la surface des nanoparticules pour laquelle ils ont une grande affinité. D'autre part, ils contiennent une longue chaîne apolaire fournissant l'encombrement stérique et la solubilité dans le solvant considéré (Figure 13). Typiquement, les acides carboxyliques et amines à longues chaînes font partie des ligands les plus utilisés pour la stabilisation (allant de purement stérique à électrostérique) de nanoparticules métalliques en solvants apolaires.

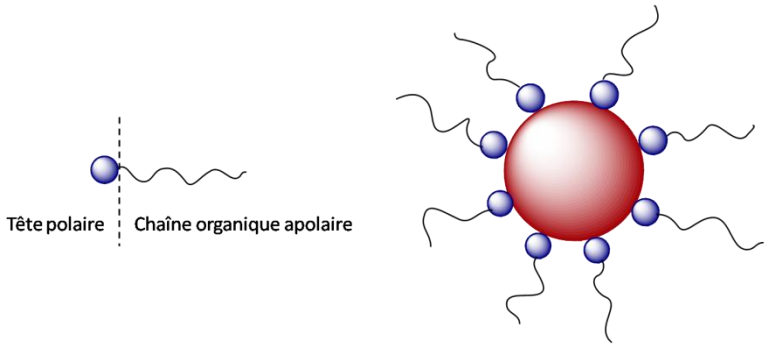


Figure 13 : Représentation schématique du mode de stabilisation électrostérique.

On comprend donc que le mode de stabilisation doit être sélectionné en fonction du système [nanoparticule-solvant] considéré. Alors que la stabilisation électrostatique est généralement très efficace en milieux aqueux, les stabilisations stérique et électrostérique sont souvent préférées pour des solvants organiques de faible polarité (toluène, mésitylène, alcanes, dichlorométhane,...).

2.1.2 Mécanismes de nucléation / croissance

Après avoir introduit les méthodes de stabilisation classiques de nanoparticules en solution, nous allons maintenant nous intéresser aux différents mécanismes de nucléation et de croissance conduisant à la formation de ces nano-objets. Nous mettrons en particulier l'accent sur les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse de nanoparticules par voie organométallique. Nous évoquerons enfin le cas particulier de la croissance de métaux à la surface de nanoparticules préformées.

2.1.2.1 Théorie classique de nucléation / croissance

Basée sur une approche thermodynamique globale, la théorie classique de nucléation / croissance repose sur le changement d'énergie libre d'un système donné après la formation de nuclei. En partant d'une phase homogène (phase liquide dans notre cas) dans laquelle les atomes des nanoparticules futures sont dispersés, nous passons à la formation de nanoparticules (phase solide). Alors que la force conduisant à la création de volume (formation de liaisons entre atomes pour former la phase solide) contribue à diminuer l'énergie libre du système – et est donc favorable à la formation de nuclei – la création d'une interface solide / liquide mène quant à elle à une augmentation de l'énergie libre du système et tend à déstabiliser les nuclei formés. La compétition entre ces deux forces est directement liée à la taille du nucleus considéré. Ainsi, on peut définir un rayon critique de nucleus r_c :

- Pour $r < r_c$, l'énergie d'interface est dominante et conduit à la dissolution du nucleus.

- Pour $r > r_c$, l'énergie de liaison prend le dessus. Le nucleus est stable et peut croître pour former les germes qui vont conduire aux nanoparticules par l'étape suivante de croissance.

Le calcul de l'énergie libre du système prend alors la forme suivante :

$$\Delta G = 4\pi^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \, |\Delta G_V| \qquad (12)$$

Avec r le rayon du nucleus, γ l'énergie de surface par unité d'aire et $|\Delta G_V|$ la différence d'énergie libre de Gibbs par unité de volume. Ainsi, le rayon critique d'un nucleus est défini par :

$$r_c = \frac{2\gamma}{|\Delta GV|} \qquad (13)$$

Une représentation simple est donnée ci-dessous (Figure 14)

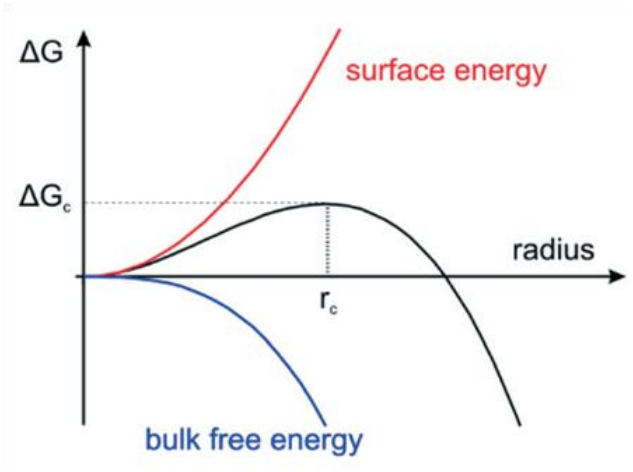


Figure 14 : Théorie classique de la nucléation : dépendance de l'énergie libre du nucleus en fonction de son rayon. Figure tirée de [38]

Une fois la taille critique atteinte, la croissance des germes peut se dérouler soit par addition progressive d'atomes aux germes existants (croissance atome par atome), soit par coalescence entre germes. Dans les deux cas, la croissance est limitée par la diffusion des atomes ou nuclei dans la solution (limitation cinétique).

Ce modèle de nucléation / croissance peut être utilisé pour une approche quantitative du rayon critique de germes, mais il est important de garder à l'esprit qu'il affiche de sérieuses limitations, en particulier dans le cas de nanoparticules.

- L'approche thermodynamique considère un système à l'équilibre, alors que les systèmes étudiés sont hors équilibre.

- La théorie est basée sur des objets macroscopiques, alors que les germes considérés sont micro/nanoscopiques.

- La théorie néglige les fluctuations de concentration dans le système.

2.1.2.2 Modèle de LaMer

LaMer s'est notamment inspiré de la théorie classique afin de décrire la formation de nanoparticules de soufre à partir de thiosulfate de sodium.[39] Le modèle de croissance qu'il propose est divisé en trois étapes distinctes et dépendantes de la concentration en soufre de la solution au cours du temps (Figure 15).

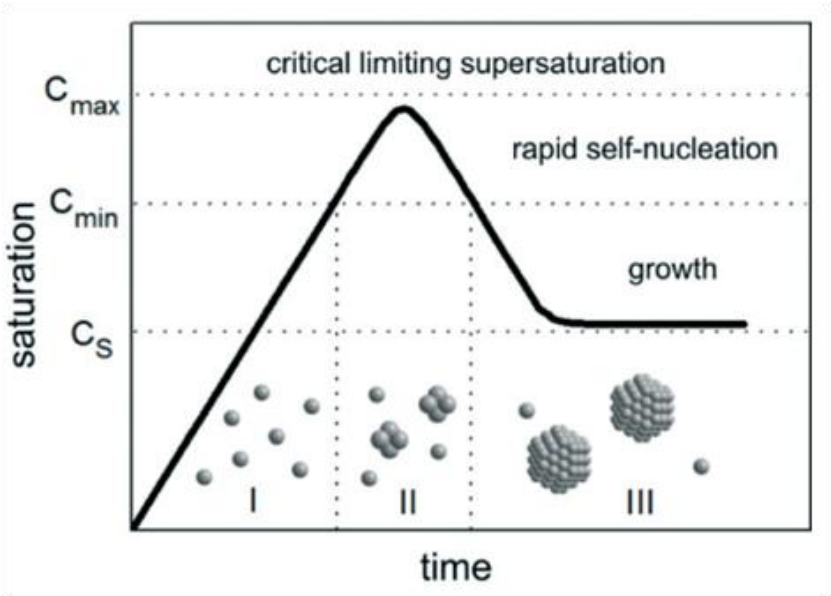


Figure 15 : Mécanisme de nucléation propose par LaMer pour des nanoparticules de soufre. Figure tirée de [38]

À la place de la notion de rayon critique, LaMer utilise la concentration de sursaturation en monomère (le souffre dans ce cas) afin de délimiter la formation de nuclei stables et instables. Lors de la première étape (I), la décomposition du précurseur entraine une augmentation rapide de la concentration en soufre du système. Une fois la concentration de sursaturation atteinte, la nucléation homogène peut débuter (étape II). Pendant l'étape de nucléation, la concentration en soufre tend à diminuer et à repasser sous le seul de sursaturation. L'étape de nucléation est alors terminée, et l'étape de croissance peut intervenir (étape III). Cette dernière se déroule de manière classique soit par addition progressive d'atomes de soufre aux germes existants (croissance atome par atome), soit par coalescence entre germes. Dans les deux cas, la croissance est limitée par la diffusion des atomes ou nuclei dans la solution (limitation cinétique).

2.1.2.3 Mûrissement d'Ostwald

Le phénomène de mûrissement d'Ostwald fut décrit pour la première fois en 1900.[40] La croissance des germes est dans ce cas gouvernée par la différence de solubilité des nanoparticules en fonction de leur taille. Ainsi, les petites nanoparticules présentant une grande solubilité et une énergie de surface très importante, elles ont tendances à se re-dissoudre en solution au profit des nanoparticules plus grosses, qui bénéficient alors des monomères rendus disponibles pour croître encore davantage (Figure 16).

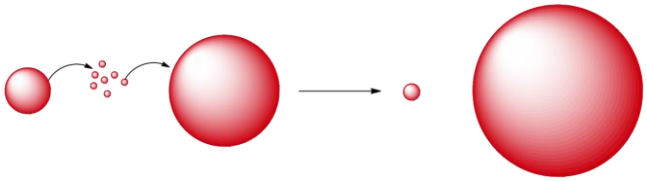


Figure 16 : Représentation schématique du mûrissement d'Ostwald.

Les détails concernant la théorie mathématique du mûrissement d'Ostwald sont disponibles dans les travaux de Lifshitz[41] et Wagner.[42]

2.1.2.4 Mécanisme de Finke-Watzky

Dans le mécanisme proposé par Finke-Watzky,[43] les étapes de nucléation et de croissance se déroulent simultanément. L'étape de nucléation homogène est lente et continue, tandis que la croissance des germes est rapide, autocatalytique et non contrôlée par la diffusion. C'est la différence de cinétique entre les deux étapes qui permet de séparer nucléation et croissance, et ainsi d'assurer le contrôle de la taille des nanoparticules. Enfin, une dernière étape de croissance par mûrissement d'Ostwald est proposée (Figure 17).

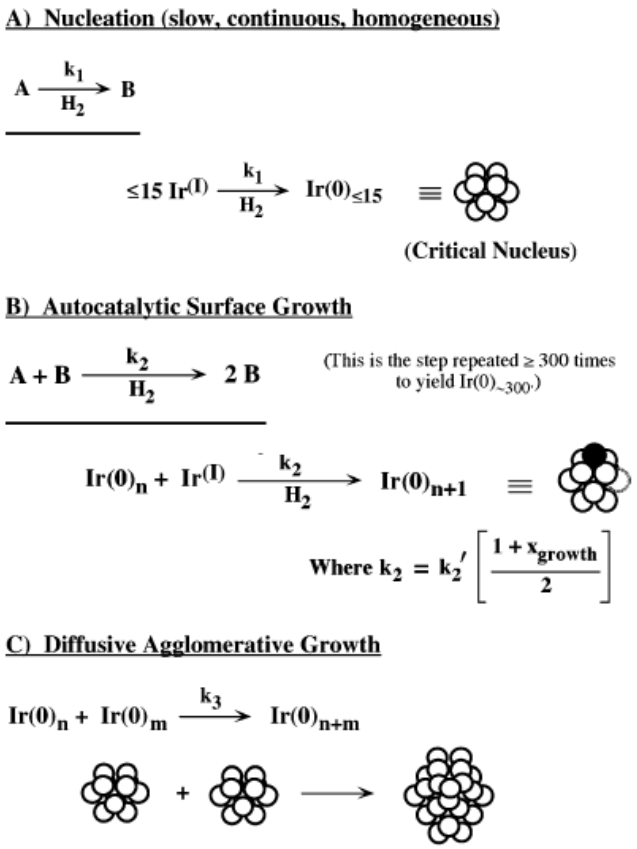


Figure 17 : Mécanisme proposé par Finke pour la formation de nanoclusters de métaux de transition.[44]

Ce procédé fut mis en évidence lors de la décomposition d'un précurseur d'iridium sous dihydrogène et en présence de cyclohexène. La formation de nanoparticules d'iridium entrainant une accélération de l'hydrogénation du cyclohexène, la variation de pression partielle d'hydrogène peut être mesurée et reliée à la cinétique de nucléation des nanoparticules. Ce mécanisme a pu être appliqué à d'autres systèmes tels que le platine, le ruthénium, le rhodium, l'or, etc.

D'après les différents mécanismes présentés précédemment, la croissance des germes se déroule principalement de deux façons :

- par croissance atome par atome (croissance homogène)

- par coalescence de deux germes

La distribution en taille des nanoparticules obtenues dépend grandement du type de croissance mis en jeu. Si les nanoparticules croissent de manière homogène avec ajouts successifs d'atomes, leur distribution en taille pourra être modélisée par une fonction de type Gaussien caractérisée par une taille moyenne et une largeur à mi-hauteur σ. Si la croissance des

nanoparticules se fait plutôt par coalescence entre les germes, leur distribution pourra être modélisée par une fonction de type log-Normal et caractérisée par une taille moyenne et une déviation standard *w*. Dans les deux cas, la rapidité/durée de l'étape de nucléation a une grande influence sur la dispersion en taille des nanoparticules puisque de l'homogénéité en taille des germes dépendra l'homogénéité en taille des nanoparticules finales. Plus précisément, une nucléation rapide parait avantageuse pour obtenir des nanoparticules monodisperses. En effet, une étape de nucléation lente peut conduire à des germes de tailles différentes et donc à plusieurs populations de nanoparticules. Une croissance atome par atome sans mûrissement d'Ostwald est préférable afin d'éviter une défocalisation de la distribution en taille.

2.1.2.5 Contrôle de la taille des nanoparticules

Nous avons vu précédemment que la maîtrise des étapes de nucléation et de croissance était un pré-requis pour obtenir des nanoparticules monodisperses. Nous allons maintenant nous intéresser, sans chercher à être exhaustifs, aux différents paramètres influençant la taille moyenne des nanoparticules obtenues.

2.1.2.5.1 Influence de la température

La température de réaction influence directement la vitesse et l'étendue de l'étape de nucléation. Ainsi, abaisser la température revient généralement à diminuer la vitesse et l'étendue de la nucléation par rapport à la croissance. Il y a donc davantage de monomères disponibles en solution pour participer à l'étape de croissance, et les nanoparticules obtenues sont plus volumineuses. À l'inverse, une augmentation de la température de réaction mènera à une nucléation rapide et à une faible quantité de monomères disponibles pour la phase de croissance. Les nanoparticules obtenues seront plus petites.

Ces phénomènes ont notamment été observés par Weller *et al.*[45] pour des nanoparticules de $CoPt_3$, ce qui les a conduits à proposer un mécanisme de croissance (Figure 18).

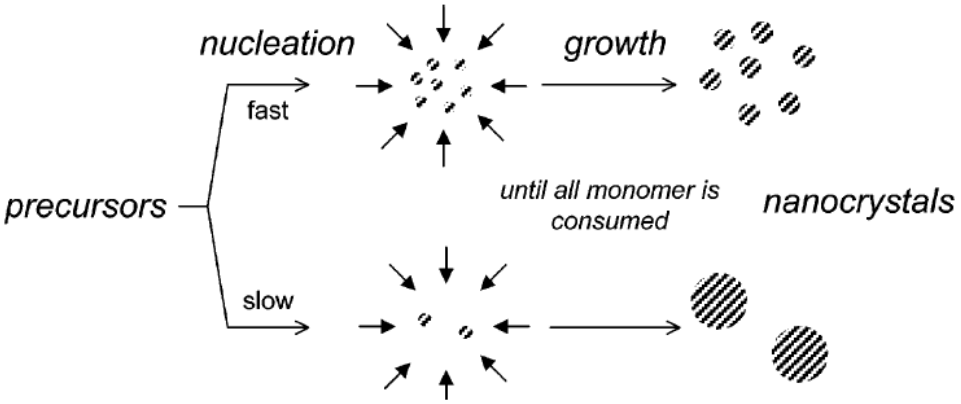


Figure 18 : Mécanisme de nucléation / croissance proposé par Weller *et al.*[45]

Plus récemment, Kamitsos *et al.* ont étudié l'influence de la température sur la synthèse de nanoparticules d'Au.[46] Ils ont pu mettre en évidence des différences dans les mécanismes de formation des nanoparticules à haute et basse température. Il ressort de leurs travaux qu'une température de synthèse élevée conduit à la formation rapide de petites nanoparticules uniformes en taille, tandis qu'à des températures plus basses, les nanoparticules obtenues sont polydisperses et de taille plus importante.

2.1.2.5.2 Influence des ligands

Moins intuitive que celle de la température, l'influence des ligands sur la taille des nanoparticules n'en est pas moins critique. Ainsi, si l'on prend l'exemple d'une synthèse de nanoparticules par voie organométallique, l'introduction d'une forte quantité de ligands qui forment des espèces moléculaires stables conduira à un ralentissement de la nucléation. Ces espèces stables constituent alors des « réservoirs » de monomères qui vont être consommés progressivement afin d'alimenter la croissance des nanoparticules. A l'inverse, la décomposition d'un précurseur organométallique instable en l'absence de ligands pouvant former des espèces stables sera très rapide et donnera de petites nanoparticules.

Les travaux effectués dans notre équipe par L-M Lacroix *et al.*[1,47] décrivent en détail le rôle joué par les ligands acides et amines dans le mécanisme de croissance de nanoparticules de fer et leur organisation en super-réseaux (exemple Figure 19).

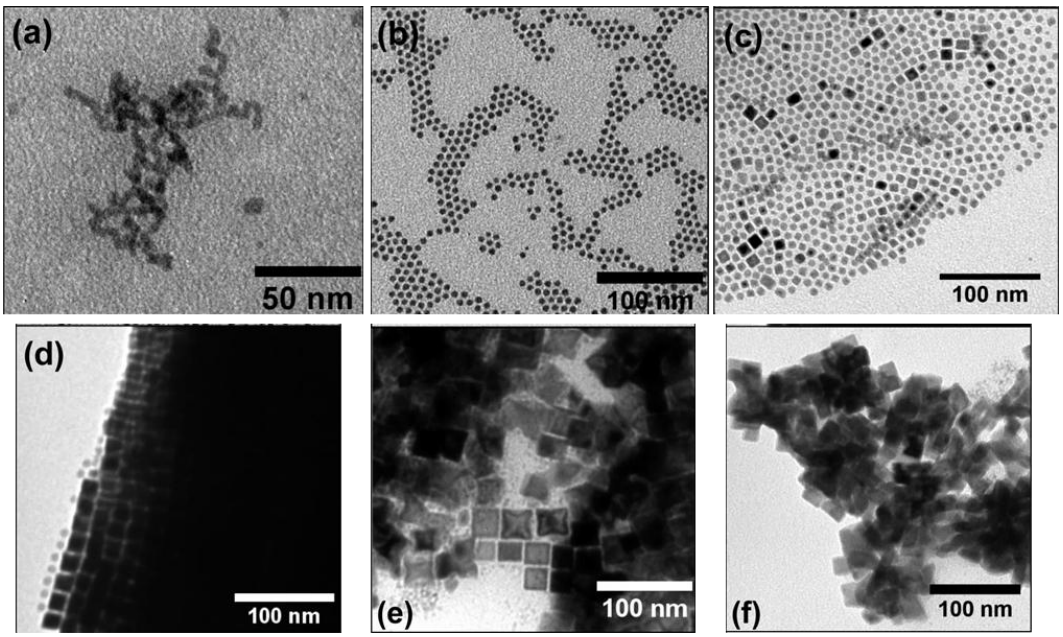


Figure 19. Images MET de NPs obtenues après décomposition à 150°C, 48 h, 2 équivalents d'hexadécylamine et différentes concentrations d'acide palmitique : (a) 0, (b) 1, (c) 1.2, (d) 1.4, (e) 1.6, (f) 1.8 eq.[47]

Les auteurs parviennent ainsi à contrôler relativement finement la taille des nanoparticules de fer obtenues en jouant sur les équivalents d'acide palmitique introduits.

2.1.2.5.3 Influence du temps de réaction

Jouer sur le temps de réaction permet principalement de contrôler la durée de l'étape de croissance et du mûrissement. L-M Lacroix *et al.* ont ainsi effectué la synthèse organométallique de nanoparticules de fer pour différents temps de réaction (de 0 à 48 h) et analysé les nano-objets obtenus par spectroscopie Mössbauer et MET.[1] Ces analyses leur ont permis de suivre la décomposition du précurseur organométallique, la formation des complexes intermédiaires et la croissance des nanoparticules de fer. Ils ont ainsi pu identifier les temps de réaction associés à la nucléation, à la croissance isotrope et au facettage des nanoparticules jusqu'à obtenir des nanocubes de fer de 21 nm une fois l'équilibre atteint.

2.1.2.5.4 Influence du solvant

L'influence de la nature du solvant utilisé sur la taille des nanoparticules obtenues a été reportée à plusieurs reprises dans la littérature.[48-49] En particulier, Zheng *et al.*[49] ont montré une relation entre la structure de différents solvants et la taille et la dispersion en taille des nanoparticules d'Au synthétisées. Plus précisément, les nanoparticules sont monodisperses quand un solvant linéaire ou planaire (n-hexane, benzène, toluène,...) est utilisé, tandis que les autres solvants (chloroforme, cyclohexane,...) conduisent à des nanoparticules polydisperses (Figure 20).

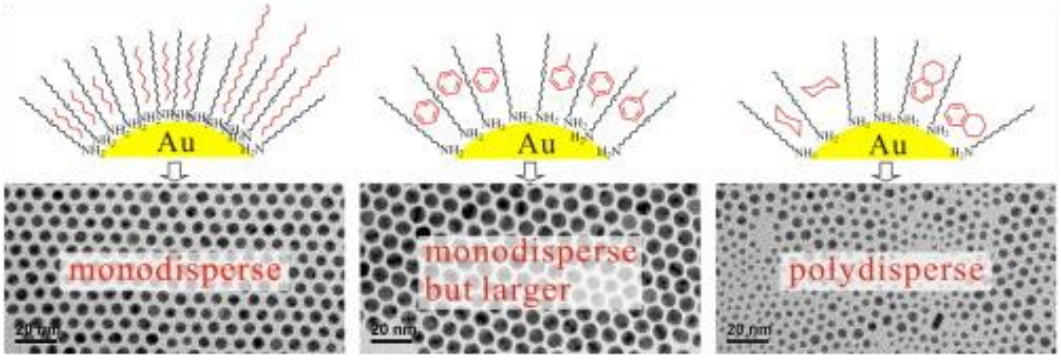


Figure 20 : Nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées dans différents solvants.[49]

Les auteurs expliquent ce phénomène par l'interaction entre les ligands de leurs nanoparticules (oléylamine) et le solvant utilisé.

2.1.2.5.5 Influence de la nature du précurseur

Le précurseur choisi pour la synthèse de nanoparticules a évidemment une influence sur la morphologie de ces dernières. En effet, la stabilité du précurseur, sa température de décomposition, sa symétrie, etc. sont autant de paramètres pouvant jouer sur la taille des nanoparticules obtenues. L'équipe de R. Tilley a d'ailleurs récemment montré qu'il était possible de contrôler la taille et la distribution en taille de nanoparticules de fer en utilisant des précurseurs organométalliques présentant des profils de décomposition différents (Figure 21).[50]

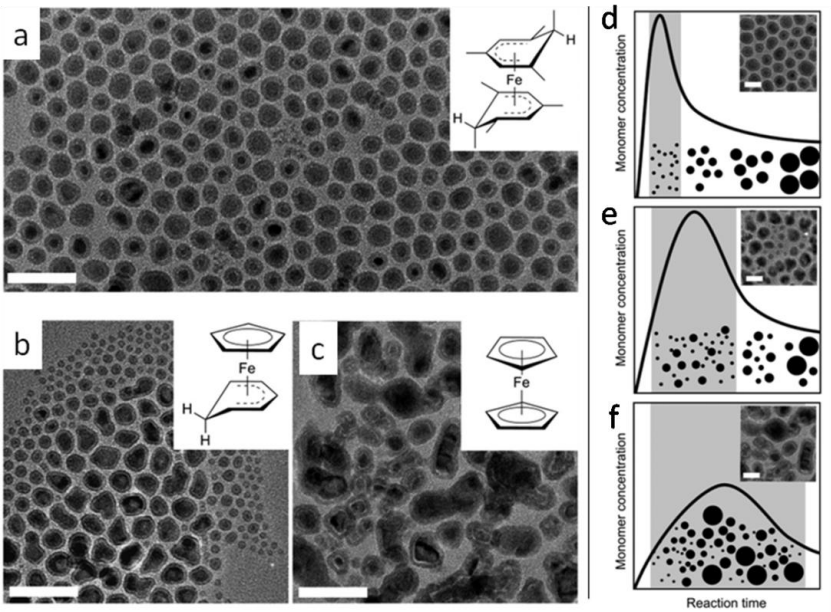


Figure 21 : Images MET de nanoparticules de Fe(0)@FexOy résultant de la décomposition de : (a) $[Fe(\eta_5\text{-}C_6H_3Me_4)_2]$, (b) $[Fe(\eta_5\text{-}C_5H_5)\text{-}(\eta_5\text{-}C_6H_7)]$ et (c) $[Fe(\eta_5\text{-}C_5H_5)_2]$. (e-f) Représentation schématique des modèles de Lamer correspondants aux décompositions observées.[50]

Les auteurs démontrent l'importance de choisir un précurseur présentant une symétrie et des énergies de dissociation métal-ligand optimales pour contrôler la décomposition et obtenir des nanoparticules monodisperses.

Les Figures 21d à 21f mettent également en évidence l'importance critique d'avoir une séparation temporelle entre nucléation et croissance pour obtenir des nanoparticules présentant une dispersion en taille étroite.

2.1.2.6 Cas particulier de la croissance hétérogène sur germes préformés

Nous nous sommes focalisés jusqu'ici sur la nucléation homogène et la croissance directe de ces nuclei en solution. Cependant, la croissance hétérogène à partir de germes préformés (*heterogeneous seeded growth*) est également une méthode intéressante pour obtenir des nanoparticules monodisperses de différentes tailles.[51] L'idée est de séparer complètement les étapes de nucléation et de croissance en faisant croître des germes monodisperses préalablement synthétisés. Dans ce cas, le précurseur métallique est ajouté à une solution contenant déjà des nanoparticules préformées. Ces nanoparticules jouent alors le rôle d'impuretés, de défauts à la surface desquels le précurseur se décomposera plus facilement qu'en solution (=> sites de nucléation préférentielle). Cette méthode peut être utilisée non seulement pour faire grossir des nanoparticules jusqu'à une taille spécifiquement ciblée mais aussi pour déposer un métal différent à la surface des nanoparticules préformées (Figure 22).[52-53]

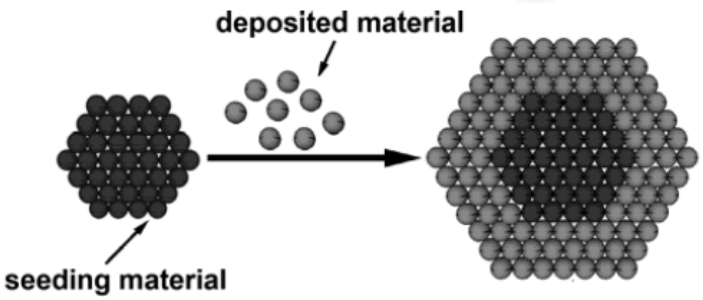


Figure 22 : Croissance hétérogène à partir d'un germe préformé. (Schéma issu de[54-55])

Dans le cas du dépôt d'un métal à la surface d'un autre, la nature de la croissance (couche, îlots, etc.) dépendra de la stratégie de dépôt et de compatibilité cristallographique (*lattice mismatch*) des matériaux considérés.

2.1.2.7 Conclusion

L'obtention de nanoparticules monodisperses repose sur la maîtrise des mécanismes de nucléation et de croissance des nanoparticules. Il est avantageux d'avoir une étape de nucléation relativement rapide et différenciée de l'étape de croissance. De plus, la croissance homogène atome par atome sans défocalisation (mûrissement d'Ostwald) est la plus à même de fournir des nanoparticules possédant une distribution de taille étroite. La taille moyenne des nanoparticules synthétisées dépend de nombreux paramètres réactionnels aux rôles souvent complexes et interconnectés : la température, les ligands, le solvant, la nature du précurseur,... Un modèle prédictif fiable étant très complexe à mettre en œuvre, on comprend pourquoi le développement de synthèses de nanoparticules de taille contrôlée se fait encore aujourd'hui de manière empirique. Enfin, il est possible de faire croître un métal différent à la surface de nanoparticules préformées afin d'en modifier les propriétés (catalytiques, optiques, magnétiques, etc.).

2.2 Synthèse de nanoparticules magnétiques à base de fer

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes voies de synthèses disponibles pour la production de nanoparticules à base de fer en solution. Les voies de synthèse donnant accès aux nanoparticules d'oxyde de fer (de compositions, tailles et formes variées) sont extrêmement nombreuses. Parmi les techniques les plus communément utilisées, on peut citer la co-précipitation, la thermodécomposition, la synthèse hydrothermale, la synthèse polyol, les méthodes par microémulsions et sonochimie, etc. Les nanoparticules d'oxyde de fer sont donc très accessibles, mais leurs propriétés magnétiques médiocres (M_S ~ 40-80 $A.m^2.kg^{-1}$) représentent une sérieuse limitation pour les applications visées dans cette thèse. Pour plus d'informations, on pourra se référer aux revues suivantes : [56-57]. Ainsi limiterons-nous notre étude aux nanoparticules de fer non oxydées Fe(0) et aux nanoparticules de carbure de fer Fe_xC_y.

2.2.1 Les nanoparticules de Fe(0)

Les propriétés magnétiques (et catalytiques) du fer rendent la synthèse des nanoparticules associées particulièrement attractive. Cependant, à l'échelle nanométrique, le fer est extrêmement réactif et devient particulièrement sensible à l'oxydation, formant des oxydes au magnétisme nettement réduit. C'est pourquoi la synthèse de nanoparticules de fer a longtemps été mise de côté au profit des oxydes de fer, et demeure encore aujourd'hui un défi pour les chimistes. Le fer cristallise généralement dans la phase cubique à corps centré (α-Fe bcc, Figure 23).

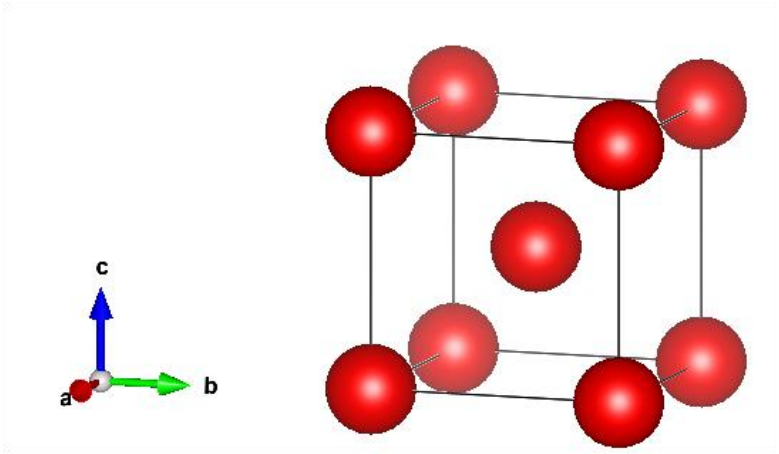


Figure 23 : Représentation de la structure bcc du Fe(0). (Réalisée avec le logiciel Vesta)

On peut noter que d'autres structures cristallines peuvent être obtenues (ex : γ-Fe fcc), mais ces dernières demandent des traitements thermiques particuliers et ne seront pas considérées dans cette étude.

Depuis la fin des années 1990, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés à la mise au point de voies de synthèse de nanoparticules de Fe(0), menant à plusieurs stratégies de synthèse parmi lesquelles nous allons présenter rapidement les plus connues.

2.2.1.1 Thermodécomposition

Cette méthode simple et répandue consiste en la décomposition à haute température (180-320°C) de précurseurs thermosensibles afin de former des nuclei dont la croissance mène à la formation de nanoparticules. Parmi les précurseurs les plus fréquemment utilisés, nous pouvons citer le fer pentacarbonyl, l'oléate de fer et le fer acétylacétonate. Plusieurs groupes ont reporté la synthèse de nanoparticules de Fe(0) monodisperses par cette méthode, mais ces dernières possèdent une aimantation à saturation réduite par rapport à celle du fer massif même après réduction sous diydrogène à haute température.[58-59]

2.2.1.2 Décomposition assistée par ultrasons

Il est possible de faciliter la décomposition de précurseurs thermosensibles en exposant le milieu réactionnel considéré aux ultrasons. Les ultrasons génèrent en solution des microcavités qui, en « explosant », entraînent la formation de points chauds pouvant atteindre des températures et pressions très élevées (5000 K, 1000 bars).[60] L'application de cette méthode à la synthèse de nanoparticules de fer non oxydées mène cependant à des nanoparticules polydisperses possédant une aimantation à saturation réduite.[61-62]

2.2.1.3 Procédé polyol

Ce procédé consiste à faire réagir un précurseur métallique en présence d'un polyalcool jouant à la fois le rôle de solvant, d'agent réducteur et de ligand. La nature du polyalcool utilisé permet de contrôler la taille et la forme des nanoparticules synthétisées. Dans le cas des oxydes métalliques, cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules monodisperses et cristallines. Il est néanmoins très difficile d'éviter l'oxydation de surface des nanoparticules durant le procédé, le rendant peu adapté à la synthèse de fer métallique.[63]

On constate que les différentes méthodes présentées précédemment ne sont pas capables de fournir des nanoparticules de Fe(0) à la fois monodisperses, de taille contrôlée et possédant une aimantation à saturation proche de celle du massif. Un récapitulatif est donné dans le Tableau 3. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à la synthèse de nanoparticules de Fe(0) par voie organométallique, connue pour produire des nanoparticules de très grande qualité en termes de taille, forme, et cristallinité et sans traces d'oxydes détectables.

2.2.1.4 Voie organométallique, réduction sous dihydrogène

Développée dans l'équipe au début des années 2000, cette voie de synthèse met en jeu la décomposition d'un précurseur organométallique sous l'action d'un agent réducteur gazeux (H_2, CO) et en présence d' agents stabilisants (ligands, polymères, etc.). Mise en œuvre dans des conditions douces de température et de pression, la synthèse organométallique donne accès à des nanoparticules monodisperses de taille contrôlée. Les travaux de Dumestre *et al.*[64] constituent en particulier un tournant dans la synthèse de nanoparticules de Fe(0). Les auteurs ont démontré que la décomposition sous dihydrogène d'un précurseur organométallique adapté (le $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$) conduit à la formation de nanocubes de Fe(0) hautement monodisperses pouvant s'auto-organiser en super-réseaux et présentant une aimantation à saturation comparable à celle du massif (Figure 24).

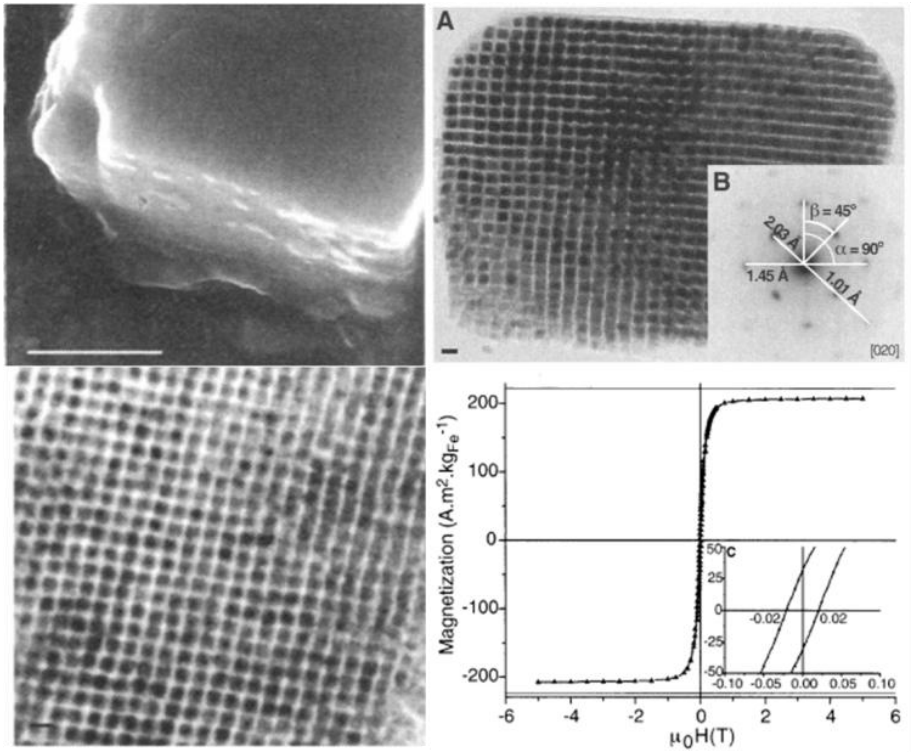


Figure 24 : Super-réseaux de nanocubes de fer obtenus par décomposition de $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ sous H_2.[64]

Pour cette synthèse, les nanoparticules sont stabilisées par un mélange d'acide palmitique et d'hexadécylamine. À la suite de ces travaux, Margeat[65] puis Lacroix[47] ont poursuivi l'étude de la synthèse de nanoparticules de Fe(0) à partir de ce même précurseur et étendu la gamme de nanoparticules accessibles en termes de taille et de forme. Lacroix *et al.* ont notamment mis en évidence l'importance de la quantité et de la nature des ligands introduits ainsi que leur rôle dans le contrôle de la morphologie des nanoparticules. Il est apparu que la présence de superstructures organiques contenant des complexes de Fe(II) dans les premiers temps de la réaction est un paramètre clé pour comprendre la croissance des nanoparticules et en particulier leur organisation en super-réseaux.[47]

Il est intéressant de noter qu'il est possible de produire des nanoparticules de Fe(0) par décomposition du $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ en l'absence de dihydrogène, comme reporté par Meffre *et al.*[66] Dans ce cas, une amine à longue chaîne (hexadécylamine et chlorure d'hexadecylamonium) joue à la fois le rôle d'agent stabilisant et d'agent réducteur.

Récemment, l'importance du choix du précurseur organométallique utilisé a été soulignée par Tilley et son équipe.[50] Ils sont ainsi parvenus à montrer que de légères différences dans la structure des précurseurs utilisés permet de modifier la morphologie des nanoparticules obtenues.

Un récapitulatif des synthèses de nanoparticules de Fe(0) disponibles actuellement est présenté ci-dessous (Tableau 3).

Méthode	**Précurseur**	**Ligands**	**Taille** (nm) **[σ%]**	M_S **Am^2kg^{-1}**	**Ref.**
Thermodéc.	$Fe(CO)_5$	β-dicétone	3-6 [-]	51-174	Huber 2004[59]
=	$Fe(CO)_5$	OY[a]	10.9 [-]	192	Shao 2005[67]
=	$Fe(CO)_5$	OA[b]	3-6 [8%]	51-174	Yang 2007[68]
=	$Fe(CO)_5$	PVP[c]	290 [89%]	176	Jumas 2014[69]
=	$Fe(oléate)_3$	-	20 [large]	197	Cha 2007[70]
=	$Fe(acac)_3$	OA+OY+Hexdiol	16 [10%]	186	Sun 2002[58]
=	$Fe(acac)_3$	OA+OY	32 [-]	120	Sun 2007[71]
Sonochimie	$Fe(CO)_5$	PPO[d]	1.9 [28%]	15	Chaudret 1996[61]
=	$Fe(CO)_5$	PVP / OA	8 [-]	101	Suslick 1996[62]
Polyols	$FeCl_2$	Ethylène Glycol	> 100 [large]	182	Jeyadevan 2007[63]
Organomét.	$Fe\{N[Si(CH_3)_3)]_2\}_2$	OA + HDA[e]	6-8 [5-10%]	212	Dumestre 2004[64]
=	$Fe\{N[Si(CH_3)_3)]_2\}_2$	OA/HDAHCl[f] + HDA	1.8-8.4 [11-22%]	212	Margeat 2005[65]
=	$Fe\{N[Si(CH_3)_3)]_2\}_2$	AP[g] + HDA	1-30 [5-20%]	210	Lacroix 2009[1,47]
=	$Fe\{N[Si(CH_3)_3)]_2\}_2$	HDA, HDA.HCl	3-10.4 [9-20%]	202	Meffre 2011[66]
=	$Fe\{N[Si(CH_3)_3)]_2\}_2$	HDA, HDA.HCl	9.6 [5%]	210	Meffre 2012[19]
=	$Fe\{N[Si(CH_3)_3)]_2\}_2$	-	5 [-]	-	Clemente 2012[72]
=	$Fe(\eta^5\text{-}C_6H_3Me_4)_2$	OA	15.8 [10%]	139	Tilley 2015[50]

Tableau 3 : Récapitulatif des principales voies de synthèse de nanoparticules de Fe(0). [a]OY = oléylamine, [b]OA = acide oléique, [c]PVP = polyvinylpyrrolidone, [d]PPO = pyrazolopyrimidinol. , [e]HDA = hexadecylamine, [f]HDA.HCl = chlorure d'hexadecylamonium, [g]AP = acide palmitique.

On remarque à travers ce tableau récapitulatif que la voie de synthèse organométallique semble la plus adaptée à l'obtention de nanoparticules de Fe(0) monodisperses, ajustables en taille, et possédant une aimantation à saturation équivalente à celle du bulk (212 $A.m^2.kg^{-1}$).

2.2.2 Les nanoparticules de carbure de fer

2.2.2.1 Les différents types de carbure de fer

Les carbures de fer – issus de l'incorporation d'atomes de carbone dans le fer – sont des matériaux connus depuis très longtemps et aujourd'hui largement utilisés dans le domaine de la construction. Leur popularité est notamment due à leurs propriétés mécaniques (dureté et légèreté) et chimiques (inertie) particulièrement intéressantes. Il existe de nombreux types de carbure de fer en fonction de la proportion d'atomes de carbone introduits dans la structure du fer. Les structures cristallines du fer et des carbures de fer les plus courantes sont représentées ci-dessous (Figure 24).

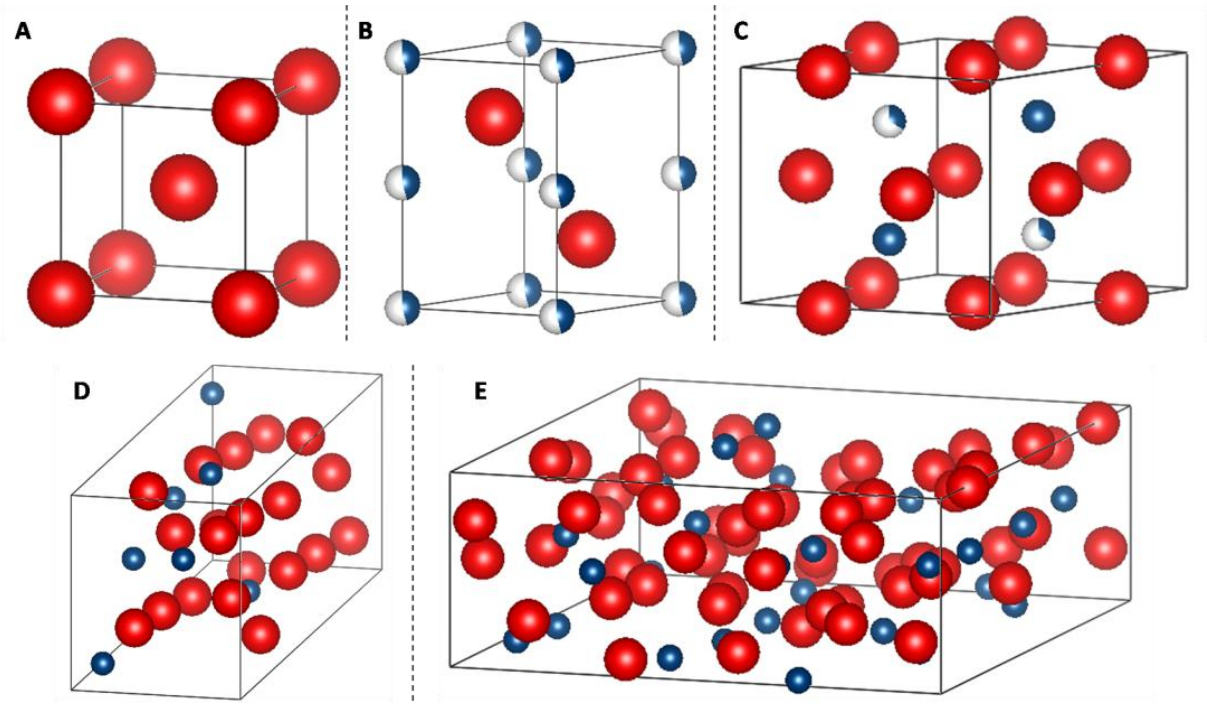


Figure 25 : A : maille cristalline Fe(0) bcc ; B : pseudo-hexagonale $Fe_{2.2}C$; C : hexagonale Fe_3C ; D : monoclinique Fe_5C_2 ; E : orthorombique Fe_7C_3. Structure représentées à l'aide du logiciel Vesta et à partir de données cristallographiques issues de[73].

Pour une caractérisation approfondie des différentes structures de carbure de fer, on pourra se réfèrer à la thèse de H. E. du Plessis.[73]

À l'échelle nanométrique, les carbures de fer restent relativement peu étudiés et sont observés comme produits secondaires lors de l'utilisation de catalyseurs de fer pour la synthèse Fischer-Tropsch ou la production de nanotubes de carbone. Ils n'en demeurent pas moins d'excellents candidats pour bon nombre d'applications. Moins sensibles à l'oxydation que le Fe(0), les carbures de fer conservent néanmoins de très bonnes propriétés magnétiques (bien supérieures aux oxydes) avec une aimantation à saturation d'environ 130 $A.m^2.kg^{-1}$ à 300

K.[74] Leur potentiel pour des applications telles que l'hyperthermie magnétique ou encore l'imagerie médicale est donc bien réel. La présence de carbone impacte également leur réactivité, et peut être intéressante pour des applications en catalyse. En guise d'exemple, on peut noter que la phase de carbure Fe_5C_2 est aujourd'hui connue pour être la phase catalytique la plus active pour la synthèse Fischer-Tropsch.

2.2.2.2 Synthèse chimique de nanoparticules de carbure de fer

Alors que de nombreux procédés de synthèse de nanoparticules de carbure de fer par voie physique ont été reportés (ablation laser, explosion, *DC arc-discharge*, pyrolyse, etc.), ces derniers ne permettent que très rarement l'obtention de nanoparticules monodisperses de taille contrôlée. C'est pourquoi nous privilégierons ici les synthèses par voie chimique, en nous limitant à celles qui nous paraissent les plus appropriées.

On peut tout d'abord citer Gedanken et son équipe,[75] qui ont pu synthétiser des nanoparticules cœur@coquille de Fe@Fe_3C par décomposition sous ultrasons du fer pentacarbonyl $Fe(CO)_5$ dans le diphénylméthane. Ils ont montré que la coquille de carbure de fer ainsi formée permet de protéger le cœur de Fe(0). Après recuit à 700°C, les nanoparticules possèdent une aimantation à saturation proche de celle du fer massif (~ 200 $A.m^2.kg^{-1}$), mais sont en revanche de taille importante (> 100 nm) et polydisperses.

Plus récemment, Antonietti *et al.*[76] sont parvenus à synthétiser des nanoparticules de Fe_3C par décomposition du précurseur Fe(II) acétate dans un biopolymère. Cette voie de synthèse produit dans un premier temps des nanoparticules de magnétite qui sont ensuite réduites en Fe_3C par la matrice riche en carbone. L'aimantation à saturation des nanoparticules obtenues est cependant faible (~ 100 $A.m^2.kg^{-1}$).

En 2012 furent publiées deux voies de synthèses donnant accès à des nanoparticules de carbure de fer de grande qualité. Dans la première, Ma *et al.*[74] décrivent la synthèse de nanoparticules de Fe_5C_2 par thermodécomposition du fer pentacarbonyl en présence d'un agent bromé (Br_2, *CT*AB,...) et d'un excès d'octadécylamine (Figure 26). Cette dernière joue à la fois le rôle de ligand, d'agent réducteur et de source de carbone.

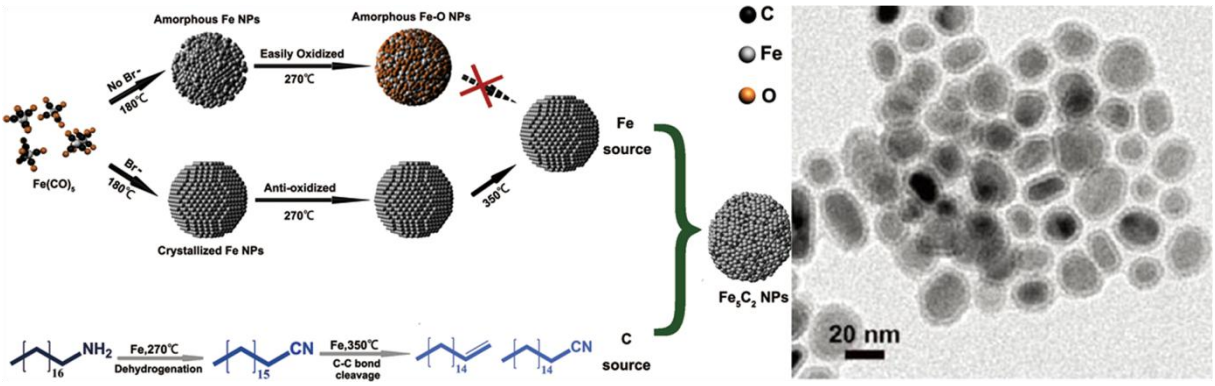


Figure 26 : Voie de synthèse de nanoparticules de carbure de fer Fe_5C_2.[74]

Les nanoparticules ainsi obtenues – bien que polydisperses - sont résistantes à l'oxydation et possèdent de bonnes propriétés magnétiques (~ 120 $A.m^2.kg^{-1}$ à 300 K). Leur activité catalytique pour la synthèse Fischer-Tropsch a été étudiée par les auteurs et s'est révélée supérieure à celle des catalyseurs à base de fer classiquement utilisés.

La seconde, publiée par Meffre *et al.,*[19] fait état de la synthèse de nanoparticules de carbure de fer de compositions mixtes ($Fe_{2.2}C$ + Fe_5C_2) en suivant un protocole en deux étapes (Figure 27). La première étape fait intervenir la synthèse organométallique de nanoparticules de Fe(0) par décomposition du $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ en présence d'hexadécylamine et de chlorure d'hexadecylamonium. Dans la seconde étape, la décomposition (sous H_2 ou Ar) de $Fe(CO)_5$ en présence des nanoparticules de Fe(0) conduit à la formation de nanoparticules de carbure de fer hautement monodisperses. Dans ce cas, le $Fe(CO)_5$ joue à la fois le rôle de précurseur métallique (les atomes de fer vont se déposer à la surface des nanoparticules préformées) et de source de carbone via la libération de CO.

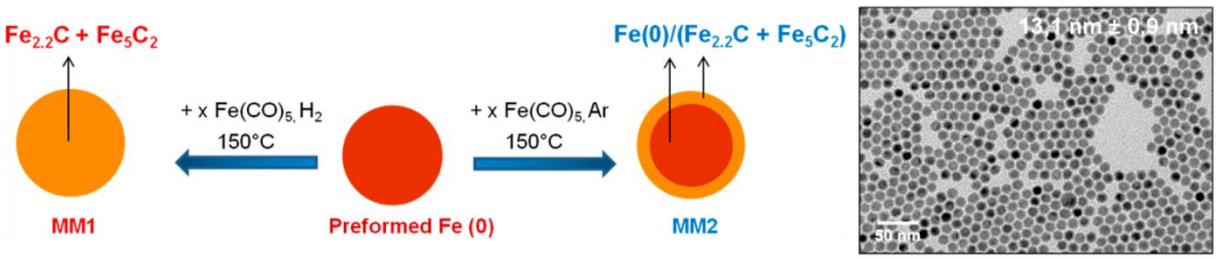


Figure 27 : Méthode de synthèse de nanoparticules de carbure de fer et de Fe@carbure de fer.[19]

En jouant sur la composition de l'atmosphère gazeuse lors de l'étape de carburation, les auteurs ont pu obtenir des nanoparticules de type carbure de fer pur (sous H_2) ou de type cœur@coquille Fe(0)@FeC (sous Ar). Ces nanoparticules ont une aimantation à saturation élevée (comprise entre 130 et 195 $A.m^2.kg^{-1}$ à 300 K suivant leur composition) et se sont

révélées particulièrement prometteuses pour l'hyperthermie magnétique, leur pouvoir de chauffe (*SAR*) étant supérieur à celui des oxydes de fer.

Très récemment, Gao et son équipe[77] ont publié une voie de synthèse versatile permettant d'obtenir des nanoparticules de carbure de fer Fe_2C, Fe_3C et Fe_5C_2 par incorporation de carbone dans des nanoparticules monodisperses de $Fe@Fe_3O_4$. La réaction de nanoparticules de $Fe@Fe_3O_4$ en présence d'octadécanamine et d'oléylamine à haute température (260-350 °C) conduit à l'obtention de la phase Fe_2C, tandis que l'ajout de composés halogénés (CTAC, NH_4Br) est nécessaire à l'obtention des phases Fe_3C et Fe_5C_2. D'après les auteurs, les composés halogénés affaiblissent les liaisons entre atomes de fer et de carbone et interfèrent avec l'introduction des atomes de carbone dans les nanoparticules de fer, donnant des phases de carbure de fer moins riches en carbone.

Un récapitulatif des voies de synthèses chimiques de nanoparticules de carbure de fer est présenté dans le Tableau 4 ci-dessous.

Méthode	**Type de carbure**	**Précurseur**	**Source de carbone**	**Taille** nm [σ%]	M_S Am^2kg^{-1}	**Ref.**
Sonochimie	$Fe@Fe_3C$	$Fe(CO)_5$	DPN[a]	>100 [large]	212	Gedanken 2001[75]
=	Fe_3C	$Fe(C_5H_5)_2$	DPN	6-12 [-]	-	Kobayashi 2015[78]
Biopolymère	Fe_3C	Fe(II) acétate	Mat. polymère	20 [10]	104	Antonietti 2010[76]
Thermodéc.	Fe_5C_2	$Fe(CO)_5$	ODA[b]	10-20 [-]	120	Ma 2012[74]
=	$Fe_{2.2}C@Fe_5C_2$	Fe(0) + $Fe(CO)_5$	$Fe(CO)_5$	13-13.5 [6]	160-200	Meffre 2012[19]
=	Fe_3C	$Fe(CO)_5$	Mat. carbone	10-43 [30]	23-90	Jumas 2014[69]
=	Fe_3C	$Fe@Fe_3O_4$	OAD[c]+NH_4Br	14 [6]	101	Gao 2016[77]
=	Fe_5C_2	$Fe@Fe_3O_4$	OAD+NH_4Cl	14 [7]	95	Gao 2016[77]
=	Fe_2C	$Fe@Fe_3O_4$	OAD	15 [6]	98	Gao 2016[77]
Sol-gel	Fe_3C/C	$FeCl_3$	Mat. sol-gel	67 [15]	27-63	Yang 2015[79]
Hydrothermale	Fe_5C_2	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	Glucose	10 [13]	-	Park 2015[80]

Tableau 4 : Voies de synthèse de nanoparticules de carbure de fer issues de la littérature. [a]DPN = Diphenylméthane, [b]ODA = Octadécylamine, [c]OAD = Octadécanamine.

On constate que les voies de synthèses chimiques de nanoparticules de carbure de fer reportées jusqu'à maintenant donnent principalement accès aux phases Fe_3C et Fe_5C_2. En termes de monodispersité et d'aimantation à saturation, la carburation de nanoparticules de Fe(0) préformées apparait particulièrement attractive.[19]

2.2.3 Dépôt de métaux à la surface de nanoparticules à base de fer

Pour certaines applications, le dépôt d'un second métal à la surface de nanoparticules déjà formées peut se révéler particulièrement intéressant. La synthèse de nano-objets de type cœur@coquille est en effet un moyen de combiner les propriétés de deux métaux au sein d'un même matériau. On peut ainsi imaginer pouvoir synthétiser des nanoparticules complexes constituées d'un cœur magnétique (utile pour la séparation magnétique, chauffage par hyperthermie, etc.) et d'une coquille catalytiquement active. Avec l'avènement des nanotechnologies, les chercheurs n'ont eu de cesse de concevoir et synthétiser des nano-objets toujours plus complexes. C'est pourquoi à l'heure actuelle les nanoparticules capables de répondre à différents stimuli (magnétiques, optiques, chimiques, etc.) sont devenues monnaie courante.

Les nanoparticules à base de fer ne dérogent pas à cette règle. Les exemples sont nombreux dans le cas des oxydes de fer, et nous ne pourrons pas tous les présenter.

On peut toutefois mentionner Sun et son équipe,[81] qui ont reporté la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer recouvertes d'or (Fe_3O_4@Au), obtenant ainsi des nano-objets magnétiques protégés par un métal noble et possédant des propriétés optiques (plasmoniques). Ils ont pour cela décomposé le précurseur $HAuCl_4$ en présence d'oléylamine (agent réducteur et ligand) et de nanoparticules d'oxyde de fer. En solution, les nanoparticules d'oxyde de fer constituent des sites de nucléation préférentiels pour le précurseur d'Au. La nucléation hétérogène (croissance de l'Au à la surface de l'oxyde de fer) est ainsi favorisée par rapport à la nucléation homogène (formation de petites nanoparticules d'Au).

Pour des applications en catalyse, on peut également présenter les travaux de Xu *et al.*[82] Ces derniers ont effectué la synthèse de nanoparticules de Fe(0) recouvertes de platine (Fe@Pt) par décomposition du précurseur K_2PtCl_4 à la surface de nanoparticules de fer préalablement préparées. Généralement difficile à réaliser, le dépôt du platine sur le fer est dans ce cas possible grâce au phénomène de déplacement galvanique. Le fer de surface est « sacrifié » et remplacé par les atomes de platine. Ces derniers sont utilisés comme catalyseurs pour l'oxydation (par électrolyse) de l'ammonia-borane, tandis que le cœur magnétique de fer permet aux auteurs de récupérer très facilement leur catalyseur en fin de réaction.

Le dernier exemple présenté concerne également le domaine de la catalyse, la réaction visée étant la synthèse Fischer-Tropsch. Il a été récemment reporté dans l'équipe la synthèse de

nanoparticules de Fe@Ru (respectivement Fe@FeCo) par décomposition sous H_2 150°C du précurseur $Ru_3(CO)_{12}$ (respectivement $Co_2(CO)_8$) en présence de nanoparticules de Fe(0).[83] Les auteurs ont ensuite démontré que, soumis à un champ magnétique alternatif, le cœur magnétique de fer est capable de générer une élévation de température (par hyperthermie magnétique) suffisante pour activer la synthèse Fischer-Tropsch à la surface des coquilles de ruthénium et du cobalt. Cet exemple est typique des avantages issus de la combinaison des propriétés de deux métaux différents.

2.3. Conclusion

Après cet état de l'art sur la synthèse de nanoparticules en solution, il parait très clair que le contrôle des étapes de nucléation et de croissance via la maîtrise des paramètres expérimentaux est une étape nécessaire à l'obtention de nanoparticules monodisperses de taille contrôlée. Pour la synthèse de nanoparticules de fer et de carbure de fer, l'approche organométallique semble tout indiquée. Bien que les composés mis en jeu soient extrêmement sensibles et nécessitent une manipulation sous atmosphère contrôlée, la voie organométallique nous parait la plus à même de nous fournir des nanoparticules modulables de grande qualité et adaptées au chauffage par induction magnétique. Enfin, la synthèse chimique permet également de modifier la surface des nanoparticules avec d'autres métaux afin d'obtenir des nano-objets combinant plusieurs propriétés. Avec en ligne de mire la catalyse par induction magnétique, il semble particulièrement intéressant de pouvoir déposer un catalyseur plus actif à la surface de nanoparticules « chauffantes ».

3. Catalyse – Etude de la synthèse Fischer-Tropsch et de la réaction de Sabatier

En quelques décennies, les procédés catalytiques sont devenus la clé de voûte de l'industrie chimique, nous permettant de produire efficacement et à moindre coût des composés extrêmement variés tels que des carburants, des matières plastiques, des cosmétiques ou encore des médicaments. L'intérêt de la catalyse n'est donc plus à prouver, et pour s'en convaincre, il suffit de savoir que plus de 80% des réactions chimiques industrielles sont réalisées grâce à des procédés catalytiques.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus précisément aux réactions d'hydrogénation catalytique du monoxyde et du dioxyde de carbone, connues respectivement sous le nom de synthèse Fischer-Tropsch et réaction de Sabatier. Notre travail sur la synthèse

Fischer-Tropsch sera focalisé sur les mécanismes de cette réaction dans le cas d'un catalyseur à base de fer. Nous étudierons ensuite la réaction de Sabatier et mettrons en lumière son attractivité concernant la valorisation du CO_2 et le stockage des énergies renouvelables intermittentes. Nous présenterons enfin le principe de catalyse par induction magnétique que nous espérons pouvoir appliquer à la réaction de Sabatier.

3.1 La synthèse Fischer-Tropsch

3.1.1 Contexte

La production d'hydrocarbures par hydrogénation catalytique de monoxyde de carbone fut découverte en 1902 par P. Sabatier et J. B. Senderens. En utilisant des catalyseurs à base de nickel et de cobalt, ils observèrent la formation de méthane par réaction entre le dihydrogène et le monoxyde de carbone à pression atmosphérique.[84] Cette réaction attira l'attention de la *Badische Anilin und Soda Fabrik* (BASF), qui déposa un brevet en 1913 pour la production d'hydrocarbures à longues chaînes et d'espèces oxygénées sur des catalyseurs d'oxydes de cobalt et d'osmium supportés à haute pression et haute température.[85] L'entreprise allemande finit cependant par mettre de côté ces travaux durant la Première Guerre Mondiale, au profit de projets prioritaires tels que la synthèse d'ammoniac et de méthanol. À partir des années 1920, F. Fischer et H. Tropsch s'intéressèrent à leur tour à ce procédé, et contribuèrent largement au développement de cette synthèse qui porte maintenant leur nom. Ils firent notamment une avancée majeure en 1923, lorsqu'ils parvinrent à synthétiser un mélange d'hydrocarbures et d'espèces oxygénées (mélange alors appelé *synthol*) à partir de CO et H_2 sur un catalyseur à base de fer (400-450°C, 150 atm).[86] Beaucoup considèrent cette découverte comme le point de départ d'une industrie tournée vers la production de carburant à partir de syngas.

La synthèse Fischer-Tropsch est une réaction de polymérisation[87] permettant de convertir le gaz de synthèse (CO et H_2) en hydrocarbures (oléfines, paraffines, espèces oxygénées) et en eau. Alors que les réserves de pétroles (par ailleurs très localisées géographiquement) s'amenuisent de façon alarmante, les réserves de charbon sont encore conséquentes, et la disponibilité de la biomasse est quant à elle virtuellement illimitée. Le gaz de synthèse pouvant être obtenu à partir du charbon et de la biomasse, la synthèse Fischer-Tropsch est un moyen efficace de convertir ces sources de carbone sous forme solide en carburants liquide pouvant être directement utilisés dans le domaine des transports et de la pétrochimie. La

synthèse Fischer-Tropsch revêt alors une dimension stratégique cruciale pour la production de carburant dans les années à venir.

La réaction globale peut-être décrite de la manière suivante (Figure 28) :

$$nCO + 2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \quad (1)$$

$$nCO + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \quad (2)$$

$$nCO + 2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O \quad (3)$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad (4)$$

Figure 28 : Réactions mises en jeu dans la synthèse Fischer-Tropsch.

Les trois premières équations (1-2-3) correspondent respectivement à la formation d'oléfines, de paraffines et d'espèces oxygénées. L'équation (4) représente la réaction de déplacement du gaz à l'eau (*Water Gas Shift Reaction WGSR* en anglais), une réaction secondaire qui se produit surtout en présence de catalyseurs à base de fer.

Considérée comme une alternative sérieuse à l'utilisation du pétrole pour la production d'hydrocarbures, cette réaction a suscité depuis sa découverte un intérêt sans cesse renouvelé de la part de la communauté scientifique. Ainsi, au fil des années, un travail considérable a-t-il été effectué afin de concevoir des catalyseurs adaptés et de comprendre les mécanismes complexes de cette réaction.

3.1.2 Le choix du catalyseur, le fer

Dans la grande majorité des cas, les catalyseurs étudiés sont à base de fer, cobalt ou ruthénium, chacun de ces métaux présentant des avantages et inconvénients propres (activité catalytique, sélectivité, coût, disponibilité, etc.).[88] Dans cette étude, nous nous limiterons cependant au cas de catalyseurs à base de fer. Malgré une activité catalytique sensiblement plus faible que le cobalt et le ruthénium, le fer présente en effet un certain nombre d'avantages particulièrement intéressants.

- Le prix du fer (50 $/t) est nettement inférieur à celui du cobalt (28.000 $/t). Le prix du ruthénium est quant à lui tellement élevé (34.000.000 $/t) qu'il suffit à l'écarter de toute application industrielle à grande échelle.[89-90]

- Grâce à la possibilité de *WGSR*, le fer permet d'utiliser des rapports H_2/CO relativement faibles (jusqu'à 0,5). Cette particularité est particulièrement intéressante quand le charbon ou

la biomasse sont utilisés comme source de syngas, le rapport se situant dans ces cas-là aux alentours de 1. En ce qui concerne le cobalt, le rapport doit être maintenu au minimum à 2, sans quoi il est nécessaire d'installer un second réacteur dédié à la *WGSR* en amont du réacteur Fischer-Tropsch.

- Le fer est moins sensible aux impuretés présentes dans le syngas que le cobalt.

Ces avantages font donc du fer un métal de choix comme catalyseur de la synthèse Fischer-Tropsch basée sur le charbon, et surtout sur la biomasse.

3.1.3 Synthèse FT catalysée par le Fe : principaux mécanismes

Dans le cas de la synthèse Fischer-Tropsch catalysée par le fer, il est généralement accepté que la phase catalytiquement active est le carbure de fer.[91-95] Cependant, le rôle exact du carbure de fer, sa participation dans le mécanisme de la synthèse fait encore aujourd'hui l'objet d'intenses discussions et investigations aussi bien expérimentales que théoriques. L'un des principaux points d'interrogation consiste à déterminer si la croissance de chaîne est initiée directement à partir des molécules de CO chimisorbées ou bien si ces molécules doivent préalablement subir une dissociation pour donner des atomes de carbone et d'oxygène. Ainsi, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés à la compréhension du fonctionnement de la synthèse Fischer-Tropsch catalysée par le fer. Alors que la séquence réactionnelle de la réaction Fischer-Tropsch est largement acceptée (équation (5)), plusieurs mécanismes conduisant à la formation des différents produits de cette synthèse ont été proposés.

Adsorption des réactifs => Initiation => Croissance de chaîne => Désorption des produits (5)

Parmi les mécanismes envisagés, trois sont plus particulièrement reconnus et discutés à l'heure actuelle : le mécanisme du carbure de surface, le mécanisme oxygéné et le mécanisme d'insertion de CO.

3.1.3.1 Mécanisme du « carbure de surface »

Initialement proposé par Fischer et Tropsch en 1923, le mécanisme du carbure de surface a été adapté à plusieurs reprises au fil des années afin de respecter les observations expérimentales. De manière générale, ce mécanisme suggère que l'hydrogénation du monoxyde carbone en hydrocarbures a lieu en 2 étapes. Tout d'abord, le monoxyde de carbone subit une chimisorption dissociative à la surface du catalyseur menant à la formation de carbure de fer. Cette première étape fait également l'objet d'interrogations, la dissociation

du CO pouvant être directe ou bien assistée par l'hydrogène.[96-102] Le carbure de fer est ensuite hydrogéné pour donner des hydrocarbures. Ce mécanisme prône donc une croissance de chaîne initiée par les atomes de carbone du carbure de fer plutôt que par des molécules de CO chimisorbées. Ils sont ensuite incorporés dans les produits de la réaction pendant le processus (Figure 29).

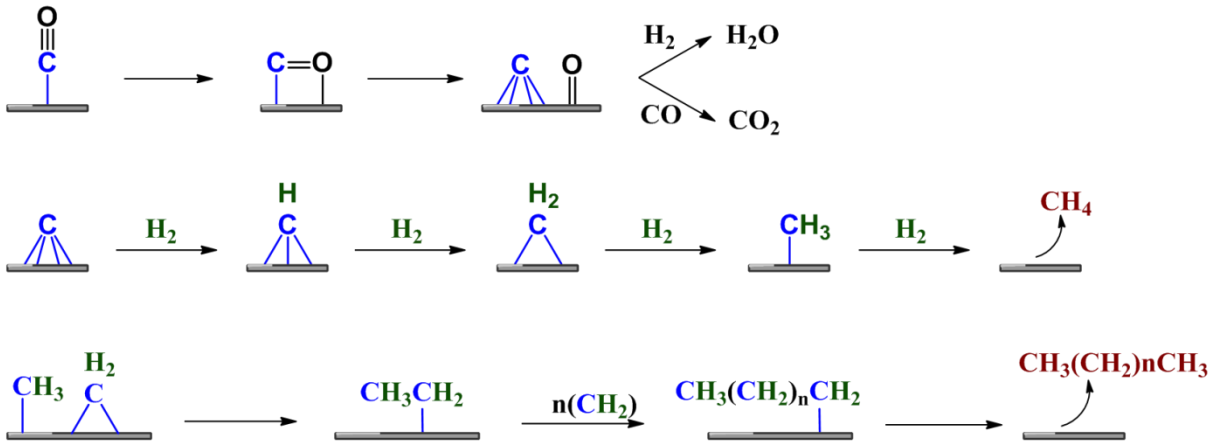


Figure 29 : Représentation du mécanisme de carbure de surface, inspiré de[94].

Mis de côté dans les années 1960 à cause de son incapacité à expliquer la formation d'alcools, le mécanisme du carbure de surface est revenu sur le devant de la scène à partir des années 1970 avec l'avènement des instrumentations d'analyse de surface. Ces expérimentations ont montré que durant la synthèse Fischer-Tropsch, la surface du catalyseur est à la fois riche en carbone et pauvre en oxygène.[103-105] Ces observations ont été interprétées comme une preuve que les molécules de CO, une fois adsorbées, se dissocient très rapidement à la surface du catalyseur (dissociation directe ou assistée par l'hydrogène) pour donner des atomes de carbone et d'oxygène. Le fait que l'élimination de l'oxygène atomique sous forme d'eau ou de CO_2 soit considérée bien plus rapide que l'hydrogénation des atomes de carbone en hydrocarbures supporte cette hypothèse. À la suite de ces observations, le mécanisme du carbure de surface fut largement étudié et reçu le support de nombreux groupes de recherche.[106-112] En particulier, R. Brady et R. Pettit ont étudié dans les années 1980 le mécanisme de croissance de chaîne de la synthèse Fischer-Tropsch en introduisant « artificiellement » des groupements CH_2 à la surface du catalyseur via l'ajout de diazométhane. La conclusion de leurs expérimentations est que le mécanisme du carbure de surface est le plus à même d'expliquer la distribution de produits observée.[113-114] Plus récemment, des études théoriques de modélisation par DFT de l'hydrogénation du monoxyde de carbone sur une surface de Fe_5C_2 ont conduit Niemantsverdriet et son équipe à supporter

l'hypothèse d'une implication directe du carbure de fer dans la production d'hydrocarbures.[97] En 2015, les travaux de Khodakov *et al.* concernant l'étude de nanoparticules de carbure de fer supportées sur des nanotubes de carbone suggèrent également une participation directe du carbure de fer, mais tendent à lui donner le rôle d'initiateur de croissance de chaîne.[115]

3.1.3.2 Mécanisme « oxygéné »

Proposé par H. H. Storch en 1951, le mécanisme oxygéné devint rapidement populaire du fait de sa capacité à expliquer la formation d'alcools en conditions Fischer-Tropsch, une des lacunes du mécanisme classique du carbure de surface. Dans ce mécanisme, le CO subit une chimisorption non dissociative à la surface du catalyseur. Il réagit ensuite avec l'hydrogène adsorbé pour former des espèces oxygénées. Une combinaison d'étapes de polymérisation de surface, condensation et élimination d'eau grâce aux groupements adjacents conduit à la formation d'hydrocarbures (Figure 30).[116]

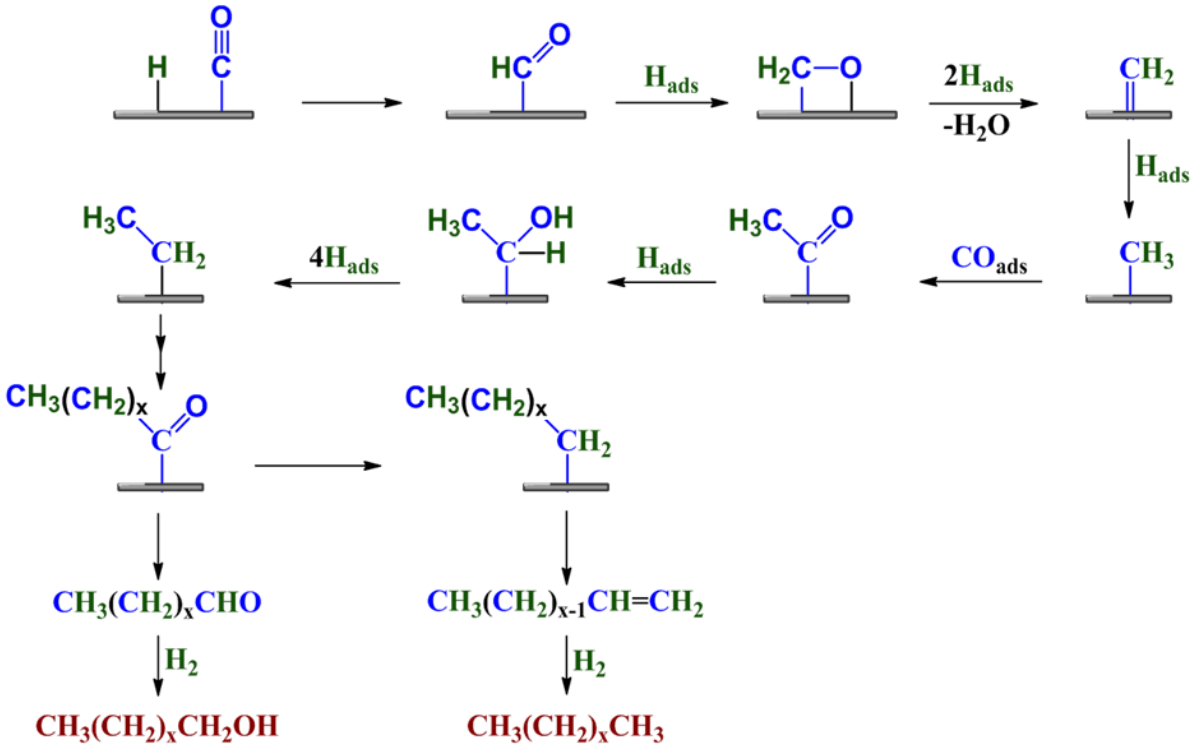


Figure 30 : Représentation du mécanisme oxygéné, inspiré de[94].

Ce mécanisme est notamment supporté par les travaux pionniers d'Emmett qui, dans les années 1950, a utilisé le marquage isotopique au carbone 14 pour mettre en évidence la marginalité (maximum 30%) de la production d'hydrocarbures via le mécanisme du carbure de surface.[117-119] De plus, son équipe a observé la formation respectivement d'alcanes et iso-

alcanes à partir d'alcools primaires et secondaires en condition Fischer-Tropsch, supportant ainsi la possibilité de croissance de chaîne à partir d'espèces oxygénées. A la suite de ces travaux, l'utilisation de traceurs isotopiques pour étudier le mécanisme de la synthèse Fischer-Tropsch s'est répandue. Les résultats de ces études ont conduit leurs auteurs à supporter le mécanisme oxygéné comme mécanisme principal. En particulier, l'équipe de B. H. Davis s'est inspirée des travaux d'Emmett pour montrer que l'introduction d'alcools marqués au carbone 14 durant la réaction de Fischer-Tropsch permettait d'étudier la radioactivité des produits formés et d'en tirer des conclusions sur la nature des espèces participant à la croissance de chaîne.[94,120-122] En 2009, son équipe a proposé une variante du mécanisme oxygéné dans laquelle les espèces responsables de l'initiation et de la croissance de chaîne sont différentes. Dans leur proposition, l'espèce responsable de l'initiation serait une espèce oxygénée formée à partir de CO ou CO_2 et similaire à l'intermédiaire impliqué dans la *Water Gas Shift*. L'espèce responsable de la croissance de chaîne serait quant à elle formée majoritairement à partir de CO. Il est clairement souligné que la liaison C-O contenue dans l'espèce « initiation » n'est pas rompue avant l'insertion de la molécule de CO permettant la croissance de chaîne.

3.1.3.3 Mécanisme par « insertion de CO »

Introduit pour la première fois par R. B. Anderson en 1958, ce mécanisme suggère l'insertion de monoxyde de carbone dans une liaison métal-alkyl ou métal-alkene qui est ensuite hydrogénée afin de donner des alcools, aldéhydes, alcènes ou alcanes (Figure 31).[123]

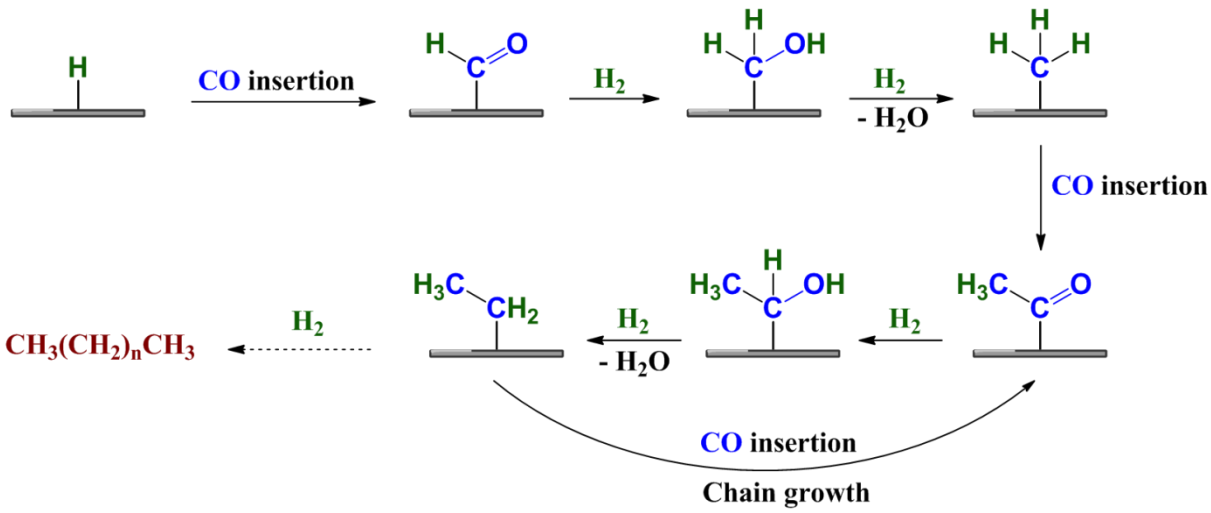


Figure 31 : Représentation du mécanisme par insertion de CO, inspiré de[94].

Lors de l'étape d'initiation, une molécule de CO est insérée dans une liaison métal-hydrogène pour former un groupement aldéhyde, lui-même hydrogéné pour donner une liaison métal-méthyl. S'en suit l'étape de croissance de chaîne mettant en jeu l'insertion d'une molécule de CO dans la lisaison métal-méthyl puis son hydrogénation. Ce mécanisme a été modernisé et modifié à plusieurs reprises, notamment par Pischler et Schulz[124], et Henrici-Olivé et Olivé.[125-127] Plusieurs variantes de ce mécanisme ont également été proposées, avec notamment l'insertion de CO dans une liaison O-H d'un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du catalyseur,[128] ainsi que l'hydrogénation de CO menant à des atomes d'oxygène directement liés à la surface.[129]

3.1.3.4 Réactions secondaires

Après avoir présenté les mécanismes les plus-en vue pour expliquer la formation des principaux produits de la synthèse Fischer-Tropsch, nous allons maintenant nous intéresser aux réactions dites secondaires pouvant se dérouler en condition FT. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur les différentes réactions pouvant conduire à la formation de CO_2 en condition FT.

Une réaction secondaire très connue de la synthèse FT est la réaction de déplacement du gaz à l'eau (ou *Water Gas Shift*). Dans le sens direct de cette réaction équilibrée (équation 1.1.4), le CO réagit avec l'eau formée via la synthèse FT pour produire du CO_2 et du dihydrogène. L'importance de cette réaction dépend grandement du catalyseur utilisé. Ainsi, les catalyseurs à base de fer sont-ils généralement beaucoup plus actifs pour la *WGSR* que les catalyseurs à base de cobalt. Bien que cette activité pour la *WGSR* puisse être considérée comme une limitation (une partie du CO est convertie en CO_2 qui est plus difficile à hydrogéner), elle peut également constituer un avantage de taille lorsque l'on veut travailler à de faibles rapports H_2/CO (typiquement quand le syngas provient du charbon ou de la biomasse), puisqu'il est possible de synthétiser du dihydrogène in-situ à partir de CO et d'H_2O.

Outre la WGS, d'autres réactions secondaires peuvent être responsables de la formation de CO_2 en conditions FT :

Dans le cas de mécanismes menant à la présence d'atomes d'oxygène en surface du catalyseur, ces atomes d'oxygène peuvent être éliminés soit sous forme d'H_2O par réaction avec un groupement hydroxyle adsorbé, soit sous forme de CO_2 par réaction avec une molécule de CO adsorbée.[130]

Pour finir, Emmett et Davis ont également observé la formation de CO_2 après la décarboxylation d'acides organiques produits à partir d'alcools issus de la synthèse FT.[118-119,131]

3.1.4 Outils classiques d'étude mécanistique - place de la RMN

Les efforts effectués par la communauté scientifique dans le but d'étudier et d'identifier les mécanismes de la synthèse Fischer-Tropsch ont contribué au développement d'outils analytiques performants et adaptés à la résolution d'études mécanistiques. Ces techniques, devenues standard dans le domaine de la catalyse hétérogène, permettent, entre autre, d'étudier l'état de surface du catalyseur pendant la réaction, de suivre *in situ* les changements structuraux subis par le catalyseur ou encore d'analyser précisément la nature des produits de la réaction. Parmi ces techniques, on peut notamment citer la réduction à température programmée (*Temperature Programmed Reduction, TPR*), particulièrement adaptée à l'identification des conditions de réduction d'un catalyseur hétérogène ainsi qu'à l'identification des produits formés lors de cette réduction. Une autre technique largement utilisée est la *Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis* (*SSITKA*). Originalement développée par Happel[132], Bennett[133] et Biloen[134], cette méthode fut grandement utilisée pour l'étude de la synthèse Fischer-Tropsch et permet d'obtenir des informations sur la nature, la réactivité et l'abondance des espèces présentes dans le milieu réactionnel.

En marge de ces méthodes largement utilisées dans le monde de la catalyse hétérogène, nous nous sommes intéressés au potentiel intérêt de la Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) pour l'investigation mécanistique de la synthèse Fischer-Tropsch catalysée par le fer. Alors que la RMN en solution ou du solide est incompatible avec ce système – à cause des propriétés magnétiques du fer – la RMN en phase gazeuse se révèle être une technique simple et adaptée aux études de réactivité, comme l'ont récemment montré Buntkowsky et Chaudret .[135-137] Ces derniers ont en particulier étudié la chimie de surface et la réactivité des nanoparticules de ruthénium pour les réactions d'hydrogénation du CO et du CO_2 et d'oxydation du CO. On peut donc imaginer la RMN en phase gazeuse comme une approche alternative simple permettant d'étudier le mécanisme de la synthèse Fischer-Tropsch, que ce soit pour confirmer des résultats déjà connus ou bien mettre en lumière des phénomènes jusque-là ignorés.

3.1.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons mis en évidence l'intérêt stratégique de la synthèse Fischer-Tropsch pour la production de carburant, et nous sommes intéressés plus particulièrement à la catalyse à base de fer. Bien qu'étudié depuis maintenant un siècle, le mécanisme de la synthèse Fischer-Tropsch catalysée par le fer n'est toujours pas entièrement résolu, et l'un des points d'interrogations majeurs concerne la participation du carbure de fer au mécanisme de formation des produits. Nous espérons donc pouvoir contribuer à cette investigation mécanistique en étudiant le comportement de catalyseurs modèles (nanoparticules de carbure de fer) en conditions Fischer-Tropsch, notamment grâce à la RMN en phase gazeuse.

3.2 La réaction de Sabatier

3.2.1 Contexte

Après plusieurs décennies de consommation insouciante et inconsidérée des ressources d'origine fossile, l'humanité doit aujourd'hui faire face à une crise sans précédent concernant le réchauffement climatique global et la production et le stockage de l'énergie. Ainsi, après avoir été longtemps source de polémique, le lien entre réchauffement planétaire et la constante augmentation des émissions anthropiques de gaz à effet de serre est désormais globalement reconnu et accepté. En première ligne, les émissions phénoménales de dioxyde de carbone (environ 30 Gt par an) contribuent à elles seules à environ 60% du réchauffement climatique.[138] Cette prise de conscience collective s'est en particulier matérialisée lors de la dernière conférence environnementale (COP21, Paris 2015) durant laquelle les dirigeants des pays du monde entier se sont mis d'accord sur la nécessité de diminuer de toute urgence les rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère afin d'enrayer – ou tout au moins limiter – les effets dramatiques du réchauffement climatique. Alors qu'en 2015 la combustion de matières fossiles représentait encore près de 82% de la production énergétique mondiale, la nécessité de réduire l'empreinte carbone de ce mix énergétique se fait de plus en plus pressante. Il parait donc évident que la production de CO_2 est intimement liée au mode de production de l'énergie, et que diminuer l'importance des énergies d'origine fossile dans le mix énergétique devrait conduire à une diminution des rejets de CO_2 dans l'atmosphère. Dans ce contexte, la production d'énergie via l'utilisation de sources d'énergies renouvelables (éolienne, photovoltaïque, etc.) est particulièrement prometteuse. La part d'énergies renouvelables dans le mix énergétique de nombreux pays a d'ailleurs considérablement augmenté ces dernières années, atteignant 4,1% en France en 2014 (Figure 32).

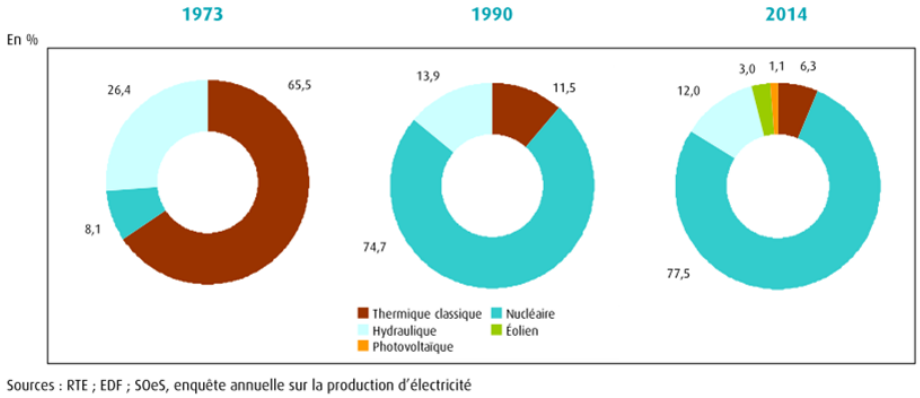


Figure 32 : Part d'énergie produite en fonction du mode de production.

Cependant, ces énergies renouvelables sont généralement de nature intermittente (la filière photovoltaïque est tributaire de l'ensoleillement, la filière éolienne du vent) et leur production n'est pas toujours en phase avec la demande. Se pose alors le problème du stockage de ces énergies pour une utilisation ultérieure. Il existe à l'heure actuelle de nombreux modes de stockage de l'énergie (voir Figure 30), cependant la conversion de l'électricité en gaz (stockage chimique) apparait comme la solution de stockage la plus adaptée à la quantité d'énergie à stockée (actuellement de l'ordre du TWh, estimée > 70 TWh en 2050[139]). De plus, avantage très important, il est possible de stocker l'énergie électrique sous forme chimique jusqu'à plusieurs mois (Figure 33).

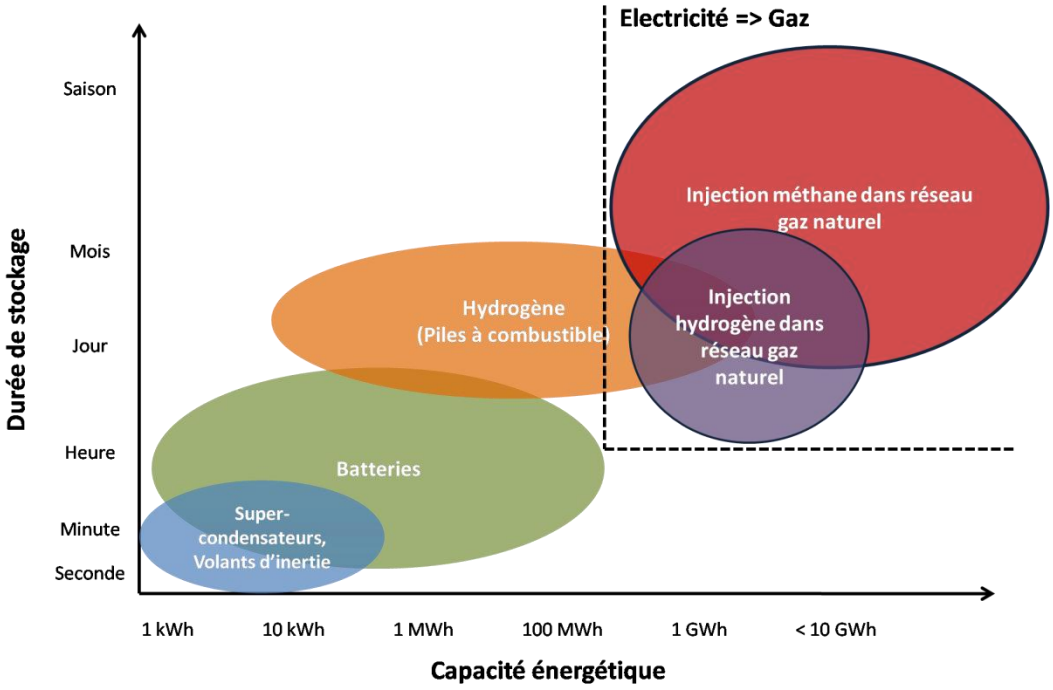


Figure 33 : Capacité énergétique et longévité de différents modes de stockage d'énergie.

La conversion chimique de l'électricité en gaz peut se faire de deux façons :

- L'électricité produite est usilisée pour réaliser l'électrolyse de l'eau et produire du dihydrogène. Cette technologie est relativement mature, mais le stockage du dihydrogène reste aujourd'hui encore un challenge économique et sécuritaire.

- Le point de départ est le même : l'électricité est utilisée tout d'abord pour produire du dihydrogène par l'électrolyse de l'eau. Le dihydrogène ainsi obtenu participe ensuite à une réaction avec le dioxyde de carbone afin de produire du méthane et de l'eau (réaction de Sabatier). Le méthane, principal constituant du gaz naturel, est alors injecté directement dans les réseaux existants où il peut être stocké très facilement en grandes quantités pendant plusieurs mois (Figure 34). Ce procédé contribue de plus à la valorisation du dioxyde de carbone excédentaire.

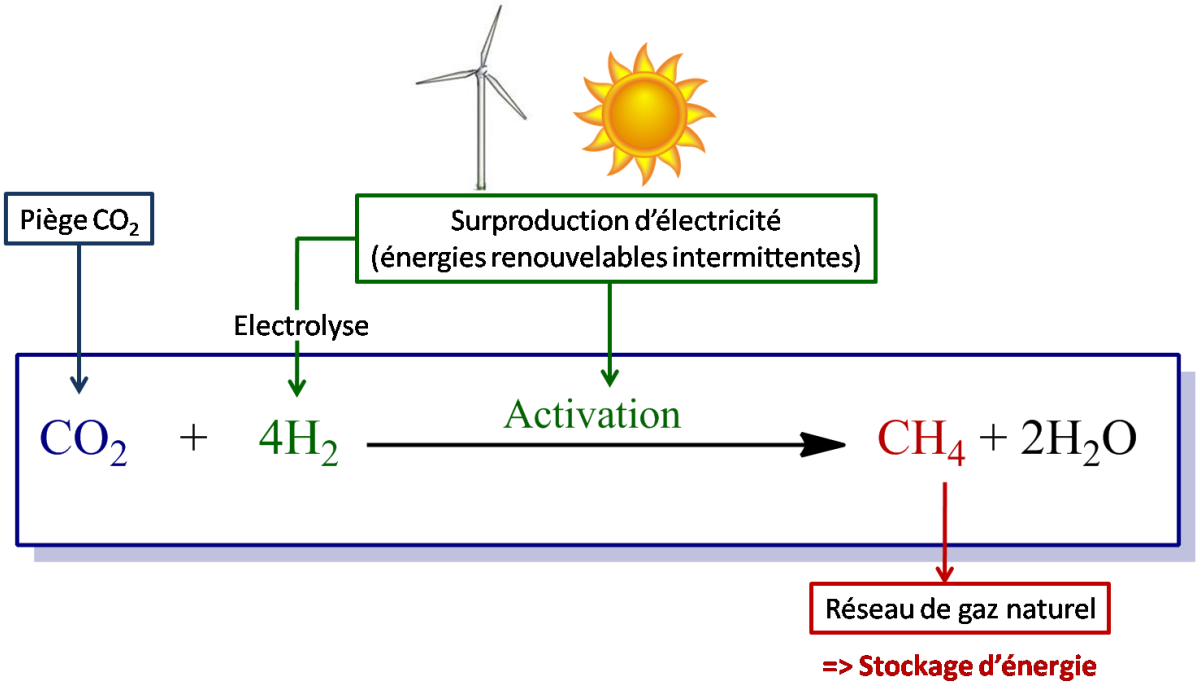


Figure 34 : Valorisation du CO_2 et stockage d'énergie via la réaction de Sabatier.

Dans le double contexte de réduction des rejets de CO_2 et de stockage des énergies intermittentes, la réaction de Sabatier semble particulièrement attractive.

Il est toutefois important de noter que la transformation chimique du CO_2 n'est pas centrée exclusivement sur la production de méthane. Un grand pan de recherche sur la valorisation du CO_2 a ainsi pour volonté de le convertir – toujours par hydrogénation – en molécules à plus

forte valeur ajoutée, avec comme objectif principal le méthanol. Plus de détails concernant la valorisation chimique du CO_2 sont disponibles dans les revues suivantes :[140-142].

3.2.2 La réaction de Sabatier

Découverte par le scientifique français Paul Sabatier au début des années 1900,[84] l'hydrogénation catalytique hétérogène du CO_2 en méthane (+ eau) est aujourd'hui considérée comme une solution sérieuse pour valoriser les grandes quantités de CO_2 rejetées dans l'atmosphère et stocker les excédents d'électricité provenant des énergies renouvelables intermittentes. L'équation globale de la réaction est la suivante :

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta_R H_{25°C} = -165\ kJ.mol^{-1}$$

Cependant, le CO_2 n'est pas toujours hydrogéné directement en méthane et, suivant les catalyseurs utilisés, la réaction peut se dérouler en deux étapes, avec la formation intermédiaire de monoxyde de carbone (Figure 35).

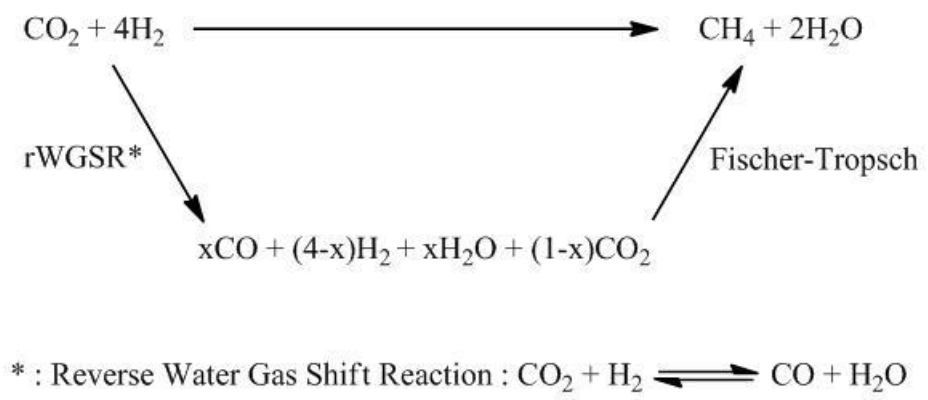


Figure 35 : Schéma réactionnel de la réaction de Sabatier.

La réaction du CO_2 avec l'hydrogène conduit tout d'abord à la formation de CO et d'eau via la *reverse Water Gas Shift Reaction*. Le CO ainsi obtenu réagit ensuite facilement avec le dihydrogène pour donner du méthane et éventuellement, en fonction du catalyseur utilisé, d'autres produits de la synthèse Fischer-Tropsch.[143]

La réaction de Sabatier est opérée sur des catalyseurs à base de nickel (historiquement), fer, cobalt et ruthénium à des températures comprises entre 250 et 500°C.[144] Bien qu'elle soit exothermique, cette réaction nécessite néanmoins un apport d'énergie conséquent afin d'activer le dioxyde de carbone, molécule très peu réactive. Dans la grande majorité des études concernant la réaction de Sabatier, le catalyseur fonctionne à des températures élevées

qui sont atteintes thermiquement de manière classique, dans un four. Les procédés de montée en température sont certes classiques et bien maîtrisés à l'échelle industrielle, mais n'en demeurent pas moins longs et fastidieux (plusieurs heures sont nécessaires avant que le réacteur ne soit opérationnel) et difficilement adaptables à de petites installations. Cette approche conventionnelle semble ainsi peu compatible avec l'utilisation d'énergies renouvelables intermittentes, ces dernières nécessitant une grande souplesse et réactivité.

Dans cette optique, l'utilisation d'un champ magnétique alternatif pour activer thermiquement des nanoparticules (catalyseur) adaptées apparait comme une alternative attractive. Via ce procédé, l'échauffement provient directement du catalyseur qui atteint sa température de fonctionnement en un temps extrêmement court, typiquement de l'ordre de la milliseconde. Cette solution laisse ainsi entrevoir une diminution de la consommation énergétique nécessaire à la réalisation de cette transformation chimique. De par sa simplicité de mise en œuvre et sa grande réactivité, le concept de catalyse par induction magnétique est grandement adapté à l'intermittence des énergies renouvelables et compatible avec de petites installations délocalisées. Il reste cependant un important verrou technologique à lever : l'identification d'un catalyseur adapté à l'induction magnétique et permettant d'atteindre les températures très élevées nécessaires à la mise en œuvre de la réaction de Sabatier. C'est pourquoi nous allons maintenant nous intéresser à l'état de l'art existant sur l'activation de réactions chimiques via l'échauffement du catalyseur par induction magnétique.

3.2.3 Catalyse par induction magnétique, état de l'art

3.2.3.1 Activation de réactions de catalyse en phase liquide

L'activation thermique de catalyseurs par induction magnétique a été reportée pour la première fois par Andreas Kirschning *et al.* Dans ces travaux pionniers, son équipe s'est appliquée à mettre en évidence l'efficacité du chauffage de catalyseurs par induction magnétique pour catalyser des réactions chimiques classiques.[145-148] Ils ont ainsi testé différents types de catalyseurs à des champs magnétiques de différentes amplitudes et fréquences. Ils ont pour cela utilisé un réacteur à flux continu relié à une HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography*) permettant de caractériser en temps réel les produits de la réaction et ainsi de déterminer l'efficacité du catalyseur (Figure 36).

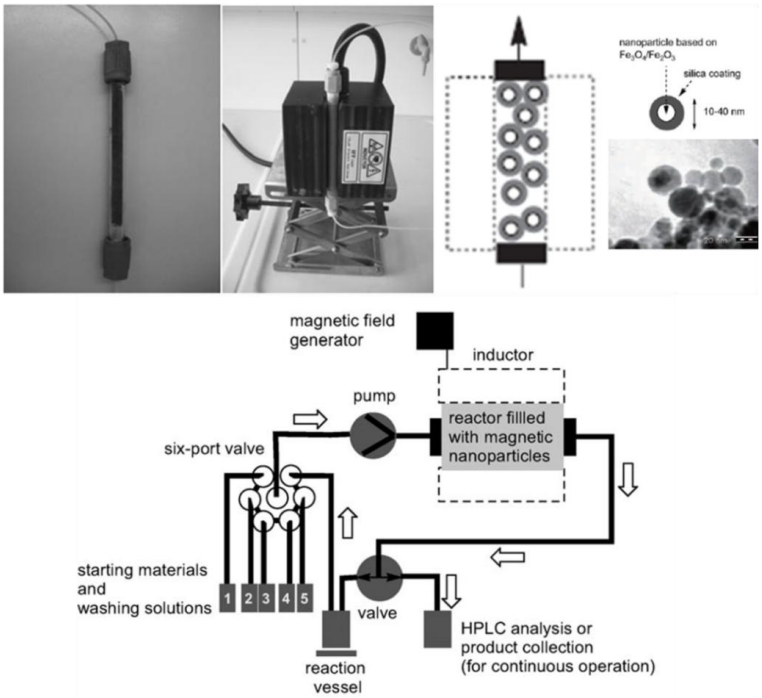


Figure 36 : Réacteur à flux continu pour la catalyse par induction magnétique en phase liquide.[145-147]

Les particules magnétiques utilisées – dont le nom commercial est MagSilica - sont constituées d'un cœur d'oxyde de fer magnétique (10-40 nm Fe_2O_3-Fe_3O_4) et d'une coquille de silice SiO_2. Cette couche de SiO_2 a pour rôle de protéger les nanoparticules d'oxyde de fer contre les attaques chimiques et la coalescence due à la température. L'efficacité de ces nanoparticules vis-à-vis de la conversion de l'énergie magnétique en énergie thermique a été comparée à d'autres matériaux tels que de la poudre de fer et des nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4. Les résultats ont montré une efficacité énergétique supérieure des nanoparticules MagSilica.[145] Malheureusement, les débits d'absorption spécifiques (*SAR*) associés à ces différents matériaux n'ont pas été inclus dans ces travaux.

Ces nanoparticules Fe_xO_y@Si peuvent être utilisées telles quelles comme catalyseur (exemple : réactions de trans-estérification, réarrangement de Claisen) mais il est également possible de les fonctionnaliser et de les associer à d'autre métaux afin de modifier leur activité catalytique. Les auteurs ont par exemple obtenu des résultats prometteurs en réacteur à flux continu en utilisant des nanoparticules Fe_xO_y@Si fonctionnalisées avec des nanoparticules de palladium pour la catalyse de réactions d'hydrogénation et de couplages de Susuki-Miyaura et de Heck.[145-146] Les températures accessibles dans le réacteur avec ce type de nanoparticules magnétiques sont typiquement comprises entre 60 et 150°C pour une fréquence de 25 kHz. L'amplitude est quant à elle variable et exprimée en « partie pour mille ». Il faut cependant

garder à l'esprit que la température en surface des nanoparticules est sensiblement plus élevée que la température effectivement mesurée à l'aide d'un pyromètre.[146] Pour plus de détails, les différentes réactions et catalyseurs étudiés par Kirschning et son équipe sont disponibles dans les références suivantes :[145-148].

De manière générale, ces travaux ont montré que l'induction magnétique est une méthode adaptée à l'activation d'un grand nombre de réactions chimiques en phase liquide. Le catalyseur doit évidemment avoir une base magnétique, mais peut être fonctionnalisé avec d'autres phases catalytiques afin de modifier et/ou d'améliorer ses propriétés. Les températures accessibles apparaissent dans ce cas relativement importantes mais demeurent tout de même nettement sous la barre des 250°C, température minimum nécessaire à l'activation de la réaction de Sabatier.

3.2.3.2 Activation de réactions de catalyse en phase gazeuse

Comme nous l'avons vu précédemment, les rares études concernant la catalyse par induction magnétique concernent presque exclusivement la catalyse en phase liquide. En catalyse hétérogène en phase gazeuse, on peut toutefois citer les travaux de Sun *et al.*, qui traitent du reformage catalytique du biogaz dans un réacteur à flux continu chauffé par induction magnétique.[149] Dans ce cas cependant, le réacteur est en acier et est lui-même chauffé à haute température par induction magnétique afin de fournir la chaleur nécessaire à un catalyseur à base de pérovskite.

Rebrov *et al.* ont également reportés la mise au point d'un réacteur à flux continu permettant de réaliser des réactions d'hydrogénation grâce au chauffage par induction magnétique.[150] Dans ces travaux, le réacteur considéré est constitué de plusieurs zones disctinctes dédiées soit au chauffage par induction magnétique (particules micromètriques de ferrite de nickel), soit à la catalyse (catalyseur de type Pd/TiO_2). Les zones de chauffage permettent au catalyseur de Pd d'atteindre des températures de l'ordre de 80°C et d'activer l'hydrogénation du citronellol en menthol.

Cette deux technologies ne sont donc pas basées sur l'utilisation de nanoparticules magnétiques catalytiquement actives.

Ce n'est que récemment que le LPCNO a reporté la première application de la catalyse par induction magnétique en phase gazeuse mettant en jeu des nano-catalyseurs magnétiques.[151] Dans ces travaux, les auteurs utilisent des nano-objets complexes à base de fer comme

catalyseurs de la réaction de Fischer-Tropsch. Ces nanoparticules sont issues de synthèses par voie chimique, et plus précisément organométalliques. Dans un premier temps, des nanoparticules de Fe(0) de taille contrôlée (11,0 nm) sont obtenues par décomposition d'un précurseur organométallique en présence d'héxadecylamine et chlorure d'héxadecylammonium. Ces nanoparticules constituent non seulement la base magnétique du catalyseur qui lui permet de chauffer sous champ magnétique, mais aussi une phase catalytiquement active puisque le fer est un catalyseur de la réaction de Fischer-Tropsch. Les auteurs démontrent ensuite la possibilité de décomposer les complexes $Ru_3(CO)_{12}$ et $Co_2(CO)_8$ à la surface des nanoparticules de fer pour obtenir respectivement des nanoparticules de Fe@Ru (12,4 nm) et de Fe@Co (12,2 nm) catalytiquement plus actives (Figure 37).

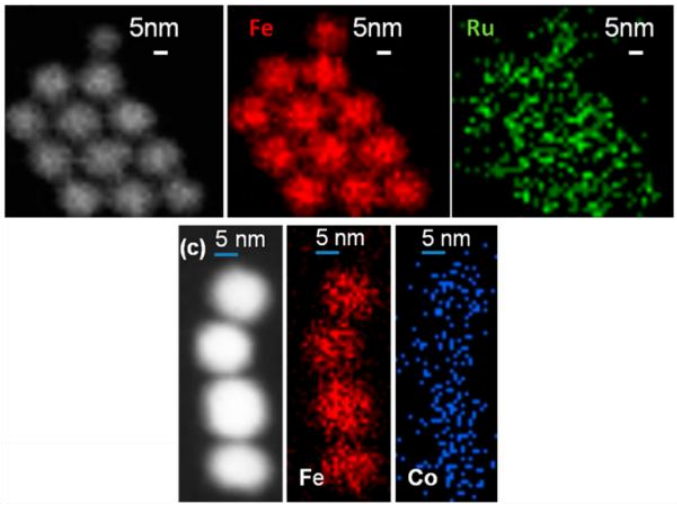


Figure 37 : Cartographies élémentaires STEM-EDX des catalyseurs Fe@Ru et Fe@FeCo.[151]

Les débits d'absorption spécifiques (*SAR*) de ces différentes nanoparticules ont également été reportés et sont présentés ci-dessous (Figure 38) :

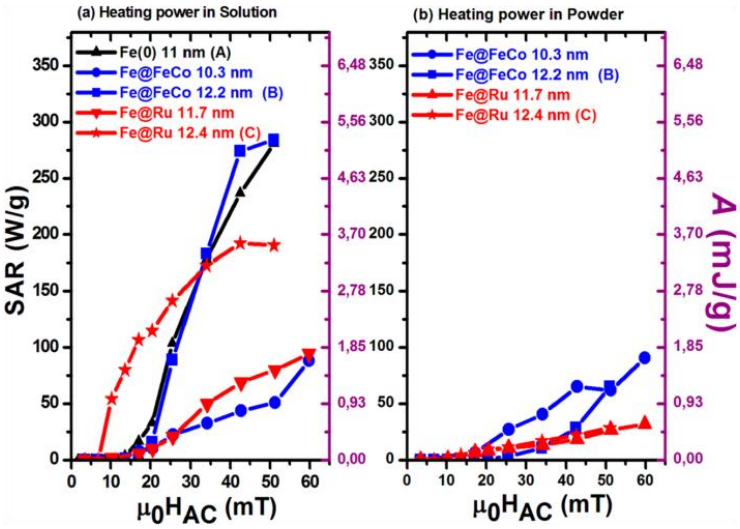


Figure 38 : Mesures de *SAR* pour les différents types de catalyseurs étudiés.[151]

On constate que parmi les matériaux étudiés, les nanoparticules de Fe(0) et de Fe@Co de 12,2 nm présentent les puissances de chauffe les plus importantes avec environ 280 $W.g^{-1}$ à 50 mT et 54 kHz en solution. Les performances des nanoparticules de Fe@Ru apparaissent légèrement inférieures, ce qui n'est pas surprenant puisque le ruthénium n'est pas magnétique, contrairement au fer et au cobalt. On peut également remarquer que la taille des nanoparticules a un effet important sur leur *SAR*, ce dernier augmentant avec la taille des nanoparticules. La différence entre les *SAR* mesurés en phase liquide et en phase solide est importante. En phase liquide, les nanoparticules peuvent s'arranger facilement sous l'effet du champ magnétique et former des aiguilles qui mènent à des puissances de chauffe exaltées, ce qui n'est pas le cas en phase solide. De plus, des problèmes de diffusion de la chaleur peuvent rendre les mesures de *SAR* en phase solide compliquées et peu reproductibles. Après avoir déterminé les propriétés d'hyperthermie de leurs catalyseurs, les auteurs ont étudié leur capacité à catalyser la réaction de Fischer-Tropsch. Ces tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur batch de type bouteille Fischer-Porter exposé à un champ magnétique alternatif (50 mT, 54 kHz) pendant 4 h (Figure 39).

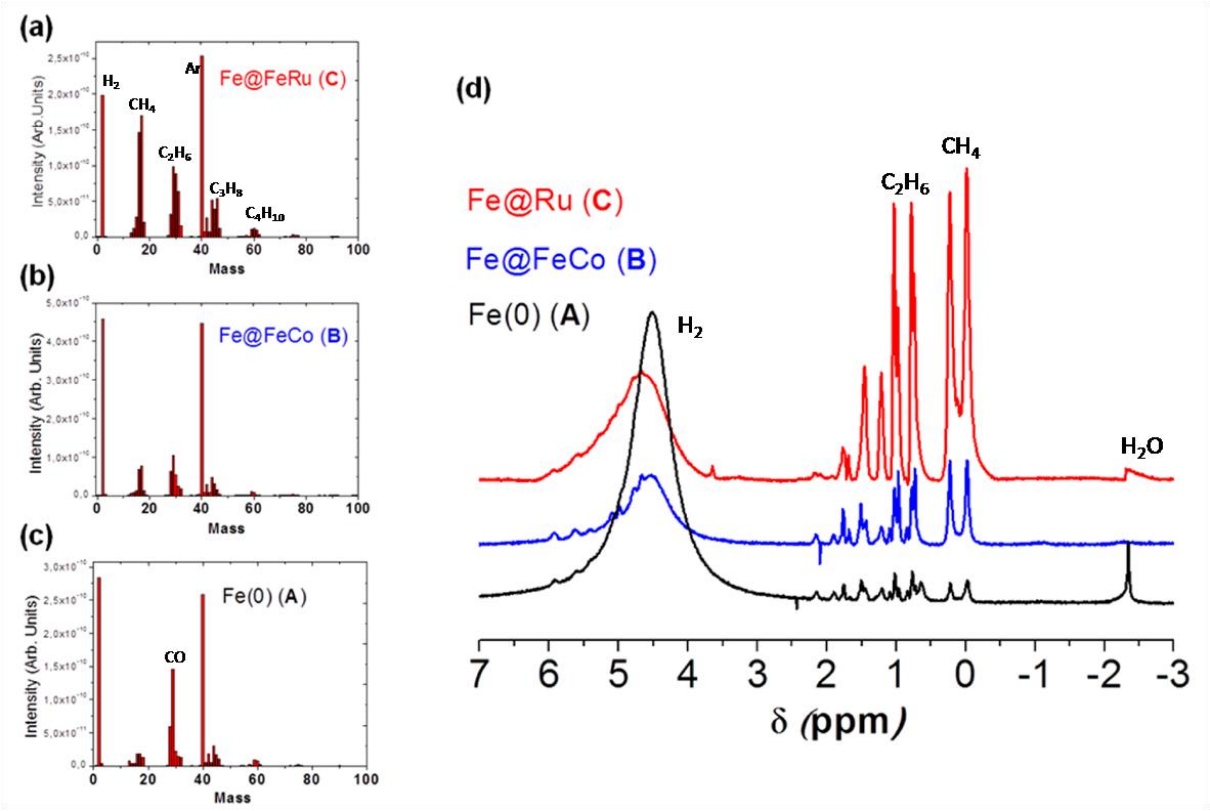


Figure 39 : Résultats de catalyse par induction magnétique pour la synthèse Fischer-Tropsch. (a) Spectre de masse pour Fe@Ru, (b) Spectre de masse pour Fe@FeCo, (c) Spectre de masse pour Fe(0), (d) RMN pour les trois catalyseurs.[151]

A l'issue des 4 h de réactions, les produits formés sont analysés par spectrométrie de masse et RMN en phase gazeuse. Les trois catalyseurs étudiés se révèlent actifs pour la réaction de Fischer-Tropsch à 50 mT et 54 kHz, menant à la formation de divers hydrocarbures. Sans surprise, les nanoparticules recouvertes de ruthénium sont les plus actives, devant les Fe@Co. Les nanoparticules de fer seules présentent quant à elles une faible activité catalytique. Ces résultats prouvent néanmoins que l'induction magnétique permet aux nanoparticules d'atteindre des températures de surface suffisantes - vraisemblablement supérieures à 200°C - pour catalyser la réaction de Fischer-Tropsch.

Ces nanoparticules se sont cependant révélées inactives pour la réaction de Sabatier, sans doute à cause d'une température de surface insuffisante (résultats non publiés).

3.2.4 Conclusion

En conclusion, l'intérêt de la catalyse par induction magnétique pour activer des réactions chimiques a été démontré à la fois en phase liquide et en phase gaz. Par rapport à l'application visée dans cette thèse (réaction de Sabatier), l'un des objectifs clés consistera à synthétiser des catalyseurs possédant des pouvoirs de chauffe supérieurs à ceux existant actuellement et

capables de convertir efficacement le dioxyde de carbone en méthane. Un autre défi particulièrement difficile à relever sera de passer d'une catalyse par induction magnétique en phase gaz en réacteur batch à une catalyse en réacteur à flux continu.

4 Fonctionnalisation des nanoparticules métalliques, hyperthermie médicale

Historiquement, l'engouement de la communauté scientifique pour les nanoparticules magnétiques à base de fer (et majoritairement les oxydes de fer) a été principalement suscité par leur potentiel pour les applications biomédicales. Leurs propriétés magnétiques les rendent attractives pour de nombreuses applications : agent de contraste IRM, *drug delivery*, hyperthermie magnétique, etc. Pour une revue détaillée des différentes applications médicales des nanoparticules à base de fer, on pourra se réferer à [152].

Afin de pouvoir être utilisées dans des milieux biologiques, les nanoparticules considérées doivent évidemment être dispersables et stables en milieu aqueux. Cependant, la grande majorité des synthèses chimiques de nanoparticules magnétiques sont réalisées dans des solvants organiques apolaires, et les nanoparticules obtenues sont stabilisées par des ligands hydrophobes. Si l'on prend l'exemple de nanoparticules obtenues par voie organométallique, les ligands présents à la surface des nanoparticules sont typiquement des acides et des amines à longues chaînes hydrophobes. On comprend donc qu'en l'état, la dispersion de ces nanoparticules en milieux aqueux est compromise, et qu'une modification de leur surface est nécessaire afin de les disperser dans l'eau.

4.1 Fonctionnalisation des nanoparticules métalliques, transfert dans l'eau

On peut distinguer trois grandes stratégies permettant de transférer des nanoparticules d'un milieu hydrophobe à un milieu hydrophile (Figure 40) : l'encapsulation par un polymère amphiphile, un remplacement des ligands hydrophobes par des ligands hydrophiles, et une encapsulation par une matrice inorganique comme la silice.

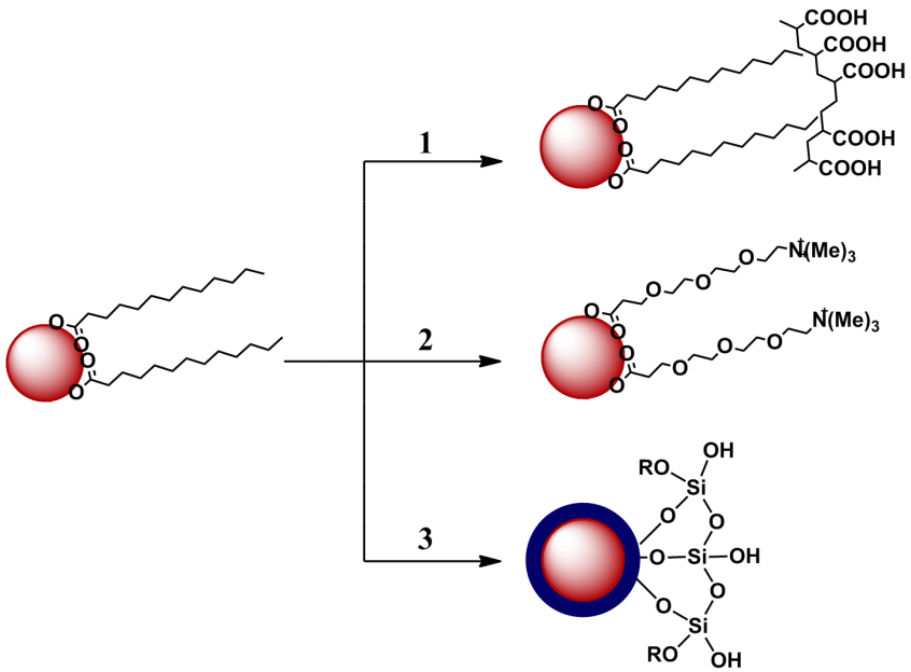


Figure 40 : Représentation schématique des différentes stratégies de fonctionnalisation de nanoparticules inspirée de[153].

4.1.1 Encapsulation par des composés polymériques

Cette méthode met en jeu l'addition d'un polymère amphiphile à des nanoparticules hydrophobes. Alors que les chaînes hydrophobes du polymère interagissent avec les ligands des nanoparticules, les chaînes hydrophiles sont tournées vers l'extérieur et assurent la dispersabilité du système nanoparticule + polymère en milieux aqueux. Cette stratégie a été largement étudiée, et de nombreux types de polymères sont aujourd'hui adaptés à la stabilisation de nanoparticules dans l'eau,[154-156] allant de composés relativement simples à base de polyéthylène glycol (PEG) à des systèmes multifonctionnels complexes. Pour ne développer qu'un exemple, l'un des travaux les plus marquants dans ce domaine est celui du groupe de W. Parak.[157-158] Les auteurs ont mis au point une méthode robuste d'encapsulation de nanoparticules inorganiques (quantum dots, NPs d'Au, oxydes de fer) par un polymère relativement complexe basé sur un squelette de poly (anhydride maléique) (Figure 41).

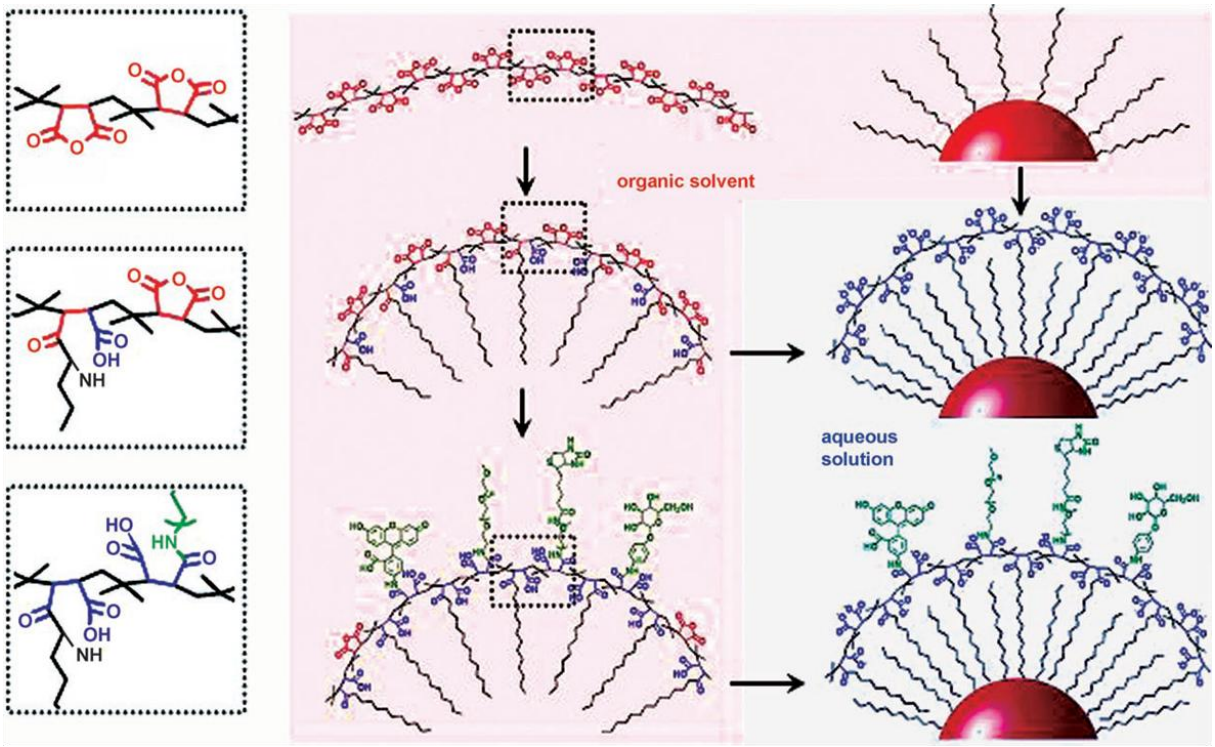


Figure 41 : Synthèse du polymère amphiphile et encapsulation d'une nanoparticule pour transfert en milieu aqueux.[158]

Ce polymère amphiphile est constitué de 3 parties : en plus des chaînes hydrophobes et hydrophiles classiques, il est possible d'accrocher des molécules organiques fonctionnelles sur les chaînes hydrophobes. Ainsi, cette méthode permet non seulement le transfert d'une grande variété de nanoparticules inorganiques en milieu aqueux, mais aussi d'introduire des fonctions supplémentaires à leur surface.

4.1.2 Échange de ligand

Plutôt que d'encapsuler les nanoparticules dans un polymère amphiphile, un autre moyen de les disperser dans l'eau est de remplacer les ligands hydrophobes qui les stabilisent par des ligands hydrosolubles. Ces ligands devront alors contenir une extrémité présentant une affinité pour les nanoparticules, et une partie hydrophile permettant la solubilité dans l'eau. Les exemples de fonctionnalisation de nanoparticules magnétiques par échange de ligand sont nombreux dans la littérature.

En 2006, Sun *et al.*[159] ont reporté le transfert dans l'eau de nanoparticules de $Fe@Fe_3O_4$ stabilisées par l'oléylamine en remplaçant cette dernière par des ligands dérivés de la dopamine (Figure 42). Les nanoparticules obtenues forment alors une dispersion colloïdale stable en milieu aqueux (eau, tampon phosphate).

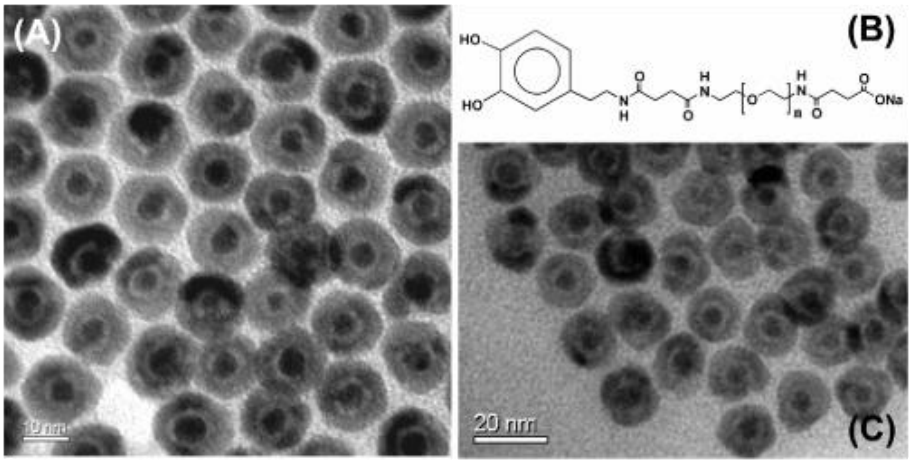


Figure 42 : Transfert dans l'eau de nanoparticules de Fe@Fe_3O_4 par échange de ligand. (A) nanoparticules en milieu organique, (B) ligand dérivé de la dopamine, (C) nanoparticules en milieu aqueux.[159]

Dans ce cas, le ligand est lié aux nanoparticules via sa fonction catéchol tandis que la solubilité dans l'eau est assurée par la longue chaîne hydrophile (de type polyéthylène glycol) terminée par une fonction carboxylate.

Plus récemment, Tan *et al.* ont présenté une méthode simple de fonctionnalisation de nanoparticules magnétiques hydrophobes.[160] Pour cela, le ligand hydrophobe des nanoparticules est échangé avec l'acide 3,4-dihydroxyhydrocinnamique (Figure 43).

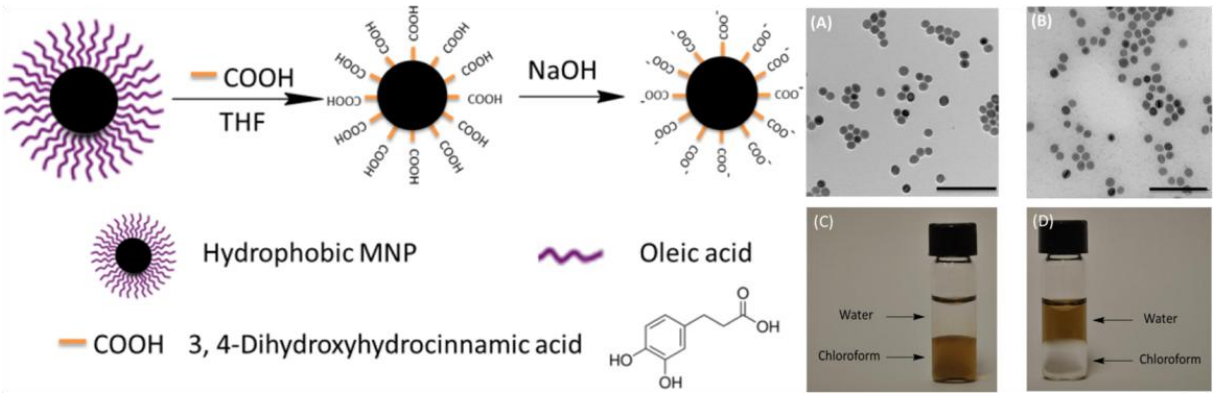


Figure 43 : Transfert de nanoparticules d'oxyde de fer dans l'eau par échange de ligand.[160]

En fonction du pH du milieu, le ligand est soit sous sa forme protonnée, soit sous sa forme déprotonnée. Il est donc possible de contrôler la dipsersabilité des nanoparticules obtenues dans l'eau en en modifiant le pH. Les nanoparticules utilisées dans ces travaux sont des oxydes de fer obtenues par thermodécomposition de l'oléate de fer en présence d'acide oléique.

En guise de dernier exemple, nous pouvons présenter les travaux de Gao *et al.*[161] concernant le transfert dans l'eau de nanoparticules de carbure de fer Fe_5C_2@C. Pour cela, ils ont effectué un échange de ligand afin de remplacer l'octadécylamine et l'oléylamine par le tartrate. Les nanoparticules ainsi obtenues forment une dispersion colloïdale stable dans l'eau pendant une longue période (> 3 mois) tout en conservant de bonne propriétés magnétiques (M_S ~ 120 $A.m^2.kg^{-1}$).

4.1.3 Encapsulation dans une matrice inorganique

La dernière stratégie présentée est l'encapsulation de nanoparticules dans une matrice inorganique, le plus souvent de silice. Il est en effet connu qu'une fois enrobées d'une couche de silice, les nanoparticules deviennent dispersables dans l'eau.[162-164] Un autre avantage de la silice est qu'il est relativement aisé d'en fonctionnaliser la surface avec des biomolécules. L'une des limitations de cette méthode provient de la difficulté de contrôler la croissance de la couche de silice à la surface des nanoparticules et d'éviter l'enrobage des nanoparticules de manière non individuelle.[165]

Différents exemples associés aux trois méthodes de fonctionnalisation évoquées sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Méthode	**Type de NPs**	**Agent de transfert**	**Taille** (nm)	**Ref.**
Encaps. polymère	Au	PMAO-PEGEt	4-6[11%]	Parak 2004-08[157-158]
=	Fe_3O_4	=	13 [10%]	=
=	CdSe/ZnS	=	2,4 [-]	=
=	Au	PEG	-	Davis 2010[166]
=	Au	PEG	-	Karp 2009[167]
=	Fe_3O_4	DPA-PEG-COOH	11[10%]	Sun 2007[168]
=	Fe_3C@C	PEG	100-200[-]	Nakamura 2010[169]
Echange de ligand	Fe_2O_3	Dérivé dopamine	8[20%]	Xu 2004 [170]
=	Fe@Fe_3O_4	Dérivé dopamine	6,5-7,5[10%]	Sun 2006[159]
=	$CoFe_2O_4$	Silanes	9,4[-]	Maes 2007[171]
=	Fe_3C@C	Dérivé nitrobenzène	30[30%]	Stark 2009[172]
=	Fe_3O_4	Dopamine + Tiron	5[-]	Blum 2012[173]
=	FePt, Fe_3O_4	Dérivés dopamine	4[10%]	Rotello 2005[174]

=	Co	Tocophérol	30[-]	Rotello 2014[175]
=	Fe_3O_4	Ac. dihydroxyhydrocinnamique	27,5[5%]	Tan 2014[160]
=	Fe_5C_2@C	Tartrate	20[25%]	Gao 2014[161]
Encaps. silice	ZnO	AEAPS + TMAH	-	Ying 2007[176]
=	CdSe@ZnS	APS	2,8-6[-]	Alivisatos 1998[162]

Tableau 5 : Différentes méthodes pour le transfert de nanoparticules métalliques en milieu aqueux.

4.1.4 Conclusion sur les méthodes de fonctionnalisation

En conclusion, plusieurs stratégies sont disponibles afin de disperser et stabiliser des nanoparticules dans l'eau. La plus simple à mettre en œuvre dans notre cas semble être la méthode par échange de ligand. Elle est en effet particulièrement adaptée à la fonctionnalisation de nanoparticules magnétiques à base de fer, et bon nombre des ligands amphiphiles utilisés dans la littérature sont disponibles commercialement. Cependant, le choix des ligands n'est pas seulement important pour la dispersion des nanoparticules dans l'eau puisque leur nature (cationique, anionique, zwitterionique, etc.) aura également un gros impact sur la toxicité des nanoparticules et leur capacité à entrer dans les cellules.

4.2 Hyperthermie médicale

L'une des applications biomédicales phares des nanoparticules magnétiques est l'hyperthermie médicale. Le principe est de tirer avantage de la capacité des nanoparticules magnétiques à chauffer sous champ magnétique alternatif afin de détruire des cellules cancéreuses.

L'objectif est donc de synthétiser des nanoparticules magnétiques biocompatibles (typiquement à base de fer), dispersables et stables en milieux aqueux et possédant un *SAR* élevé. Une fois internalisées dans des cellules cancéreuses, ces nanoparticules sont exposées à un champ magnétique alternatif. Si la chaleur générée est suffisante, les cellules entreront en apoptose et seront détruites. On peut noter que l'élévation de température n'est pas forcément la seule cause de mort cellulaire en hyperthermie. Plusieurs équipes ont en effet mis en évidence une production exacerbée d'espèces oxygénées réactives (ROS) lors de traitements par hyperthermie. Pour davantage de détails concernant l'hyperthermie médicale, on pourra se référer à la revue suivante.[177]

5. Conclusion

Cette partie bibliographique nous a permis de nous familiariser avec la synthèse de nanoparticules magnétiques par voie chimique et d'introduire les bases du nanomagnétisme et de l'hyperthermie magnétique.

Avec en ligne de mire la catalyse par induction magnétique et l'hyperthermie médicale, le principal défi de cette thèse concerne la synthèse de nanoparticules possédant de très bonnes propriétés magnétiques et catalytiques tout en étant stables à l'air et non toxiques. Afin de répondre à ces critères clés extrêmement contraignants, nous avons décidé de porter notre choix sur les nanoparticules de carbure de fer.

Nous espérons ainsi pouvoir synthétiser des nanoparticules « plateformes » à base de carbure de fer modifiables à loisir en fonction des propriétés requises par les applications visées. Nous souhaitons en particulier les utiliser (1) pour étudier le mécanisme de la synthèse Fischer-Tropsch, (2) pour catalyser la réaction de Sabatier (activation par induction magnétique), et (3) en milieux aqueux et biologiques avec comme objectif l'hyperthermie médicale.

Références

[1] L.-M. Lacroix, « Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : Synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée », INSA Toulouse, LPCNO, **2008**.

[2] L. Néel, *Compte Rendu*, **1949**, 228, 64.

[3] A. E. Deatsch, B. A. Evans, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2014**, 354, 163-172.

[4] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **2006**, 18, S2919.

[5] J. J. Lu, H. L. Hunag, I. Klik, *Journal of Applied Physics*, **1994**, 76, 1726-1732.

[6] Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, R. Perzynski, *Physica B*, **2004**, 343, 262-266.

[7] Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2006**, 300, e311-e314.

[8] V. Connord, « Echauffement de nanoparticules par un champ magnétique haute fréquence : Applications en cancérologie et catalyse de réaction de Fischer-Tropsch », INSA Toulouse, LPCNO, **2015**.

[9] R. Hergt, S. Dutz, M. Zeisberger, *Nanotechnology*, **2010**, 21, 015706.

[10] C. S. S. R. Kumar, F. Mohammad, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2011**, 63, 789-808.

[11] R. Hergt, R. Hiergeist, M. Zeisberger, D. Schüler, U. Heyen, I. Hilger, W. A. Kaiser, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2005**, 293, 80-86.

[12] P. Guardia R. Di Corato, L. Lartigue, C. Whilhelm, A. Espinosa, M. Garcia-Hernandez, F. Gazeau, L. Manna, T. Pellegrino, *ACS Nano*, **2012**, 6, 4, 3080-3091.

[13] P. Guardia, A. Riedinger, S. Nitti, G. Pugliese, S. Marras, A. Genovese, M. E. Materia, C. Lefevre, L. Manna, T. Pellegrino, *Journal of Materials Chemistry B*, **2014**, 2, 4426.

[14] P. Hugounenq, M. Levy, D. Alloyeau, L. Lartigue, E. Dubois, V. Cabuil, C. Ricolleau, S. Rous, C. Wilhelm, F. Gazeau, R. Bazzi, *Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116, 15702-15712.

[15] J-H. Lee, J-T. Jang, J-S. Choi, S. H. Moon, S-H. Noh, J-W. Kim, J-G. Kim, I-S. Kim, K. I. Park, J. Cheon, *Nature Nanotechnology Letters*, **2011**, 6, 418-422.

[16] S-H. Noh, W. Na, J-T. Jang, J-H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J-S. Shin, J. Cheon, *Nano Letters*, **2012**, 12, 3716-3721.

[17] B. Mehdaoui, A. Meffre, L-M. Lacroix J. Carrey, S. Lachaize, M. Gougeon, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2010**, 322, L49-L52.

[18] B. Mehdaoui, A. Meffre, L-M. Lacrois, J. Carrey, S. Lachaize, M. Gougeon, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of Applied Physics*, **2010**, 107, 09A324.

[19] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Kelsen, P. F. Fazzini, J. Carrey, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Letters*, **2012**, 12, 4722-4728.

[20] M. Gonzalez-Weimuller, M. Zeisberger, K. M. Krishnan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2009**, 321, 1947-1950.

[21] B. Samanta, H. Yan, N. O. Fischer, J. Shi, D. J. Jerry, V. M. Rotello, *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18, 1204-1208.

[22] J. Majeed, L. radhan, R. S? Ningthoujam, R. K. Vasta, D. Bahadur, A. K. Tyagi, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2014**, 122, 396-403.

[23] O. M. Lemine, K. Omri, M. Iglesias, V. Velasco, P. Crespo, P. de la Presa, L. El Mir, H. Bouzid, A. yousif, A. Al-Hajry, *Journal of Alloys and Compounds*, **2014**, 607, 125-131.

[24] J-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Menager, J-C. Bacri, F. Gazeau, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 2628-2635.

[25] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, U. Richter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2004**, 270, 345-357.

[26] I. Baker, Q. Zeng, W. Li, C. R. Sullivan, *Journal of Applied Physics*, **2006**, 99.

[27] D-H. Kim, D. E. Nikles, D. T. Johnson, C. S. Bzrazel, *Journal of Magetism and Magnetic Materials*, **2008**, 320, 2390-2396.

[28] D. Durneata, R. Hempelmann, O. Caltun, I. Dumitru, *Transactions on Magnetics*, **2014**, 50, 11.

[29] M. K. Surendra, R. Dutta, M. S. R. Rao, *Materials Research Express*, **2014**, 1, 1-18.

[30] D. S. Nikam, S. V. Jadhav, V. M. Khot, M. R. Phadatare, S. H. Pawar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2014**, 349, 208-213.

[31] E. Fantechi, C. Innocenti, M. Albino, E. Lottini, C. Sangregorio, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2015**, 380, 365-371.

[32] A. Sathya, P. Guardia, R. Brescia, N.Silvestri, G. Pugliese, S. Nitti, L. Manna, T. Pellegrino, *Chemistry of Materials*, **2016**, 28, 1769-1780.

[33] G. Zeng, I. Baker, J. A. Loudis, Y. Liao, P. J. Hoopes, J. B. Weaver, *Applied Physics Letters*, **2007**, 90, 233112.

[34] M. Sharma, S. Mantri, D. Bahadur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2012**, 324, 3975-3980.

[35] R. Müller, S. Dutz, A. Neeb, A. C. B. Cato, M. Zeisberger, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2013**, 328, 80-85.

[36] I. Andreu, E. Natividad, L. Solozabal, O. Roubeau, *Journal of Matgnetism and Magnetic Materials*, **2015**, 380, 341-346.

[37] R. Corato, A. Espinosa, L. Lartigue, M. Tharaud, S. Chat, T. Pellegrino, C. Menager, F. Gazeau, C. Wilhelm, *Biomaterials*, **2014**, 35, 6400-6411.

[38] J. Polte, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 6809-6830.

[39] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society*, **1950**, 72, 4847-4854.

[40] W. Z. Ostwald, *Physical Chemistry*, **1900**, 34, 495.

[41] I. M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1961**, 19, 35-50.

[42] C. Wagner, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1961**, 65, 581-591.

[43] M. A. Watzky, R. G. Finke, *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, 119, 10382-10400.

[44] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 139-150.

[45] E. V. Shevchenko, D. V Talapin, H. Schnablegger, A. Komowski, O. Festin, P. Svedlinh, M. Haase, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 9090-9101.

[46] G. Mountrichas, S. Pispas, E. I. Kamitsos, *Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118, 22754-22759.

[47] L-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 549-557.

[48] Z. Hu, G. Oskam, P. C. Searson, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 263, 454-460.

[49] B.-H. Wu, H.-Y. Yang, H.-Q. Huang, G.-X. Chen, N.-F. Zheng, *Chinese Chemical Letters*, **2013**, 24, 457-462.

[50] D. A. J. Herman, S. Cheong-Tilley, A. J. McGrath, B. F. P. McVey, M. Lein, R. D. Tilley, *Nanoscale*, **2015**, 7, 5951-5954.

[51] H. Yu, P. C. Gibbons, F. Kelton, W. E. Buhro, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 9198-9199.

[52] Z. Peng, H. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 7542-7543.

[53] W. Chiu, P. Khiew, M. Cloke, D. Isa, H. Lim, T. Tan, N. Huang, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M. A. A. Hamid, C. Chia, *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 8212-8218.

[54] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today*, **2009**, 4, 143-164.

[55] J. Zeng, X. Wang, J. G. Hou, chapitre « *Colloidal Hybrid Nanocrystals : Synthesis, Properties, and Perspectives* » du livre « *Nanocrystal* », **2011**.

[56] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials*, **2005**, 26, 3995-4021.

[57] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W-S. Kim, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2015**, 16, 023501.

[58] S. Sun, H. Zeng, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 8204.

[59] W. Rave, K. Fabian, A. Huber, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **1998**, 190, 332-348.

[60] J. H. Bang, K. S. Suslick, *Advanced Materials*, **2010**, 22, 1039-1059.

[61] D. deCaro, T. O. Ely, A. Mari, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert, *Chemistry of Materials*, **1996**, 8, 1987-1991.

[62] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118, 11960-11961.

[63] R. J. Joseyphus, D. Kodama, T. Matsumoto, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2007**, 310, 2393-2395.

[64] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science*, **2004**, 303, 821-823.

[65] O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M. Respaud, *Progress in Solid State Chemistry*, **2005**, 33, 71-79.

[66] A. Meffre, S. Lachaize, C. Gatel, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21, 13464-13469.

[67] H. Shao, H. Lee, Y. Huang, I. Ko, C. Kim, *IEEE Transaction on Magnetism*, **2005**, 41, 3388.

[68] H. Yang, F. Ito, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi, *Journal of Applied Physics*, **2007**, 101, 09J112/1-3.

[69] R. Snovski, J. Grinblat, M-T. Sougrati, J-C. Jumas, S. Margel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2014**, 349, 35-44.

[70] H.G. Cha, H. Kim, C. W. Kim, Y. S. Kang, *Sensors Actuators B*, **2007**, 126, 221-225.

[71] C. Wang, Y. Hou, J. Kim, S. Sun, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, 6333-6335.

[72] S. Oropeza, M. Corea, C. Gomez-Yanez, J. J. Cruz-Rivera, M. E. Navarro-Clemente, *Materials Research Bulletin*, **2012**, 47, 1478-1485.

[73] H. E. Du Plessis, « The crystal structures of the iron carbides », University of Johannesburg, **2008**.

[74] C. Yang, H. Zhao, Y. Hou, D. Ma, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 15814-15821.

[75] S. I. Nikitenko, Y. Koltypin, O. Palchik, I. Felner, X. N. Xu, A. Gedanken, *Angewandte Chemie*, **2001**, 113, 23, 4579-4581.

[76] Z. Schnepp, S. C. Wimbush, M. Antionietti, C. Giordano, *Chemistry of Materials*, **2010**, 22, 5340-5344.

[77] Z.Yang, T. Zhao, X. Huang, X. Chu, T. Tang, Y. Ju, Q. Wang, Y. Hou, S. Gao, *Chemical Science*, **2016**, *accepted manuscript*, DOI 10.1039/x0xx00000x.

[78] R. Miyatani, Y. Yamada, Y. Kobayashi, *Journal of Radionucleids and Nuclear Chemistry*, **2015**, 303, 1503-1506.

[79] X. Wang, P. Zhang, J. Gao, X. Chen, H. Yang, *Dyes and Pigments*, **2015**, 112, 305-310.

[80] S. H. Hong, D. H. Chun, J-I. Yang, H. Jung, H. T. Lee, S. Hong, S. Jang, J. T. Lim, C. S. Kim, J. C. Park, *Nanoscale*, **2015**, 7, 16616-16620.

[81] Z. Xu, Y. Hou, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 8698-8699.

[82] X-B. Zhang, J-M. Yan, S. Han, H. Shioyama, Q. Xu, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 2778-2779.

[83] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Letters*, **2015**, 15, 3241-3248.

[84] P. Sabatier, J. B. C. R. Sederens, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1902**, 134, 514.

[85] BASF: German Patent, **1913**, 293, p 787.

[86] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff Chemie*, **1923**, 193–197.

[87] A. Adesina, *Applied Catalysis A: General.* **1996**, 345–367.

[88] J. Reedijk, K. Poeppelmeier, *Comprehensive Inorganic Chemistry*; Elsevier: Oxford, **2013**; Vol. II, pp 525–557.

[89] J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, C. M. Lok, *Topics in Catalysis*, **2010**, 53, 326.

[90] D. C. Sorescu, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 9256-9274.

[91] R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch Synthesis*; *Academic Press Inc*.: Orlando, **1984**.

[92] M. E. Dry, *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 319–344.

[93] T. R. Motjope, H. T. Dlamini, G. R. Hearne, N. J. Coville, *Catalysis Today*, **2002**, 71, 335-341.

[94] B. H. Davis, *Catalysis Today*, **2009**, 141, 25-33.

[95] S. Li, W. Ding, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 85-91.

[96] H. P. Thanh, X. Duan, G. Qian, X. Zhou, D. Chen, *Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 10170–10176.

[97] M. O. Ozbek, J. W. H. Niemantsverdriet, *Journal of Catalysis*, **2014**, 158–166.

[98] M. Ojeda, R. Nabar, A. U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, **2010**, 272, 287-297.

[99] M. R. Elahifard, M. P. Jigato, J. W. H. Niemantsverdriet, *ChemPhysChem*, **2012**, 13, 89-91.

[100] M. R. Elahifard, M. P. Jigato, J. W. H. Niemantsverdriet, *Chemical Physics Letters*, **2012**, 534, 54-57.

[101] C. Huo, J. Ren, Y. Li, J. Wang, J. Jiao, *Journal of Catalysis*, **2007**, 249, 174-184.

[102] S. Shetty, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 12874-12875.

[103] R. W. Joyner, *Vacuum*, **1988**, 309–315.

[104] P. M. Maitlis, *Pure and Applied Chemistry*, **1989**, 61, 1747–1754.

[105] H. Matsumoto, C. O. Bennett, *Journal of Catalysis*, **1978**, 55, 331–344.

[106] R.C. Brady III, R. Pettit, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, 103, 1287-1289.

[107] M. Ritschel, W. Vielstich, *Chemie Ingenieur Technik*, **1980**, 52, 327-329.

[108] M. Ritschel, H. W. Buschmann, W. Vielstich, Livre : Grundlagenforschungzur Fischer–Tropsch-Synthese, BMFT-FB-T 82-020, January **1982.**

[109] A. T. Bell, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **1981**, 23, 203-232.

[110] S. C. Chuang, Y. Tian, J.G. Goodwin Jr., I. Wender, *Journal of Catalysis*, **1985**, 96, 396-407.

[111] C. J. Wang, J. G. Ekerdt, *Journal of Catalysis*, **1984**, 86, 239-244.

[112] F. A. P. Cavalcanti, D. Blackmond, I. Wender, R. Oukaci, *Journal of Catalysis*, **1990**, 123, 270-274.

[113] Robert C. Brady, R. Pettit, *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102, 6182-6184.

[114] Robert C. Brady, R. Pettit, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, 103, 1287-1289.

[115] V. V. Ordomsky, B. Legras, K. Cheng, S. Paul, A. Y. Khodakov, *Catalysis Science and Technology*, **2015**, 5, 1433-1437.

[116] R. B. Anderson, R. A. Friedel, H. H. Storch, *Journal of Chemical Physics*, **1951**, 19, 313-319.

[117] J. T. Kummer, P. H. Emmett, *Journal of the American Chemical Society*, **1953**, 75, 5177-5183.

[118] W. K. Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, *Journal of the American Chemical Society*, **1957**, 79, 2987-2996.

[119] W. K. Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, 82, 1027-1037.

[120] B. H. Davis In *Abstrast of Papers of the American Chemical Society*; American Chemical Society 1155 16th ST, NW, Washington DC 20036 USA, **2002**; Vol. 223, pp U575–U575.

[121] B. H. Davis, *Fuel Processing Technology*, **2001**, 157–166.

[122] G. Jacobs, B. H. Davis, *Catalysis Science and Technology*, **2014**, 4, 3927-3944.

[123] R. B. Anderson, S. Friedman, W. A. Steiner, I. Wender, *Chemistry and Industry*, **1958**, p Chem. Ind. (London, U.K.).

[124] H. Pichler, H. Schulz, *Chemical Engineering and Technology*, **1970**, 1162-1174.

[125] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angewandte Chemie International Edition*, **1976**, 15, 136-141.

[126] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Journal of Molecular Catalysis*, **1978**, 4, 379-383.

[127] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Journal of Molecular Catalysis*, **1982**, 16, 111-115.

[128] A. Deluzarche, R. Kieffer, A. Muth, *Tetrahedron Letters*, **1977**, 38, 3357-3360.

[129] R.S. Sapienza, M.J. Sansone, L.D. Spaulding, J.F. Lynch, in: M. Tsutsui (Ed.), *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, vol. 3, Plenum Press, **1979**, p.179.

[130] S. Krishnomoorsy, A. Li, E. Iglesia, *Catalysis Letters*, **2002**, 80, 77-86.

[131] L. Xu, S. Bao, L. M. Tau, B. Chawla, H. Dabbagh, B. H. Davis, *Proceedings of the 11th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, **1994**, p. 88.

[132] J. Happel, *Chemical Engineering Science*, **1978**, 33, 1567-1568.

[133] C. O. Bennett, *ACS symposium series, American Chemical Society*, Washington D.C., **1982**, 178.

[134] P. Biloen, J. N. Helle, F. G. A. van den Berg, W. M. H. Sachtler, *Journal of Catalysis*, **1983**, 81, 450-463.

[135] J. Matthes, T. Pery, S. Gründemann, G. Buntkowsky, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, H.-H. Limbach, *Journal of the American Chemical Sociecty*, **2004**, 126, 8366-8367.

[136] F. Novio, D. Monahan, Y. Coppel, G. Antorrena, P. Lecante, K. Philippot, B. Chaudret, *Chemistry a European Journal*, **2014**, 20, 1287– 1297.

[137] L. M. Martínez-Prieto, S. Carenco, C. H. Wu, E. Bonnefille, S. Axnanda, Z. Liu, P. F. Fazzini, K. Philippot, M. Salmeron, B. Chaudret, *ACS Catalysis*, **2014**, 4, 3160–3168.

[138] International Energy Agency (2012). World Energy Outlook **2012**.

[139] ADEME, *Enquête annuelle sur la production d'électricité*, **2015**.

[140] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40, 3703-3727.

[141] S. Saeidi, N. A. S. Amin, M. R. Rahimpour, *Journal of CO_2 Utilization*, **2014**, 5, 66-81.

[142] C.-H. Huang, C.-H. Tan, *Aerosol and Air Quality Research*, **2014**, 14, 480-499.

[143] R. W. Domer, D. R. Hardy, F. W. Williams, H. D. Willauer, *Applied Catalysis A*, **2010**, 373, 112-121.

[144] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, *RSC Advances*, **2012**, 2, 2358-2368.

[145] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, A. Kirschning, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 8950-8953.

[146] S. Ceylan, L. Coutable, J. Wegner, A. Kirschning, *Chemistry a European Journal*, **2011**, 17, 1884-1893.

[147] A. Kirschning, L. Kupracz, J. Hartwig, *Chemistry Letters*, **2012**, 41, 562-570.

[148] J. Hartwig, S. Ceylan, L. Kupracz, L. Coutable, A. Kirschning, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 9813-9817.

[149] M. N. Pérez-Camacho, J. Abu-Dahrieh, D. Rooney, K. Sun, *Catalysis Today*, **2015**, 242, 129-138.

[150] S. Chatterjee, V. Degirmenci, E. V. Rebrov, *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 281, 884-891.

[151] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Letters*, **2015**, 15, 3241-3248.

[152] L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur, *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 5818-5878.

[153] W. W. Yu, *Expert Opinion on Biological Therapy*, **2008**, 8, 1571-1581.

[154] M. X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez, *Nature Biotechnology*, **2003**, 21, 41-46.

[155] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, *Nature Biotechnology*, **2004**, 22, 969-976.

[156] S. Kim, S. Kim, J. Tracy, A. Jasanoff, M. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 4556-4557.

[157] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Radler, G. Natile, W. Parak, *Nano Letters*, **2004**, 4, 703-707.

[158] C-A. J. Lin, R. A. Sperling, J. K. Li, T-Y. Yang, P-Y. Li, M. Zanella, W. H. Chang, W. Parak, *Small*, **2008**, 4, 334-341.

[159] S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society Communication*, **2006**, 128, 10676-10677.

[160] Y. Liu, T. Chen, C. Wu, L. Qiu, R. Hu, J. Li, S. Cansiz, L. Zhang, C. Cui, G. Zhu, J. You, T. Zhang W. Tan, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 12552-12555.

[161] G. Huang, J. Hu, H. Zhang, Z. Zhou, X. Chi, J. Gao, *Nanoscale*, **2014**, 6, 726-730.

[162] M. Bruhez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science*, **1998**, 281, 2013-2016.

[163] W. Tan, K. Wang, X. He, X. J. Zhao, T. Drake, L. Wang, R. P. Bagwe, *Medicinal Research Reviews*, **2004**, 24, 621-638.

[164] A. L. Rogash, D. Nagesha, J. W. Ostrander, M. Giersig, N. A. Kotov, *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 2676-2685.

[165] D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105, 8861-8871.

[166] C. H. J. Choi, C. A. Alabi, P. Webster, M. E. Davis, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, **2010**, 107, 1235-1240.

[167] W. Zhao, J. M. Karp, *Nature Materials*, **2009**, 8, 453-454.

[168] J. Xie, C. Xu, N. Kohler, Y. Hou, S. Sun, *Advanced Materials*, **2007**, 19, 3163-3166.

[169] S. Kim, R. Sergiienko, E. Shibata, T. Nakamura, *Materials Chemistry and Physics*, **2010**, 122, 164-168.

[170] C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo, B. Xu, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 9938-9939.

[171] R. D. Palma, S. Peeters, M. J. V. Bael, H. V. D. Rul, K. Bonroy, W. Laureyn, J. Mullens, G. Borghs, G. Maes, *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 1821-1831.

[172] I. K. Herrmann, R. N. Grass, D. Mazunin, W. J. Stark, *Chemistry of Materials*, **2009**, 21, 3275-3281.

[173] K. V. Korpany, F. Habib, M. Murugesu, A. S. Blum, *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, 1-9.

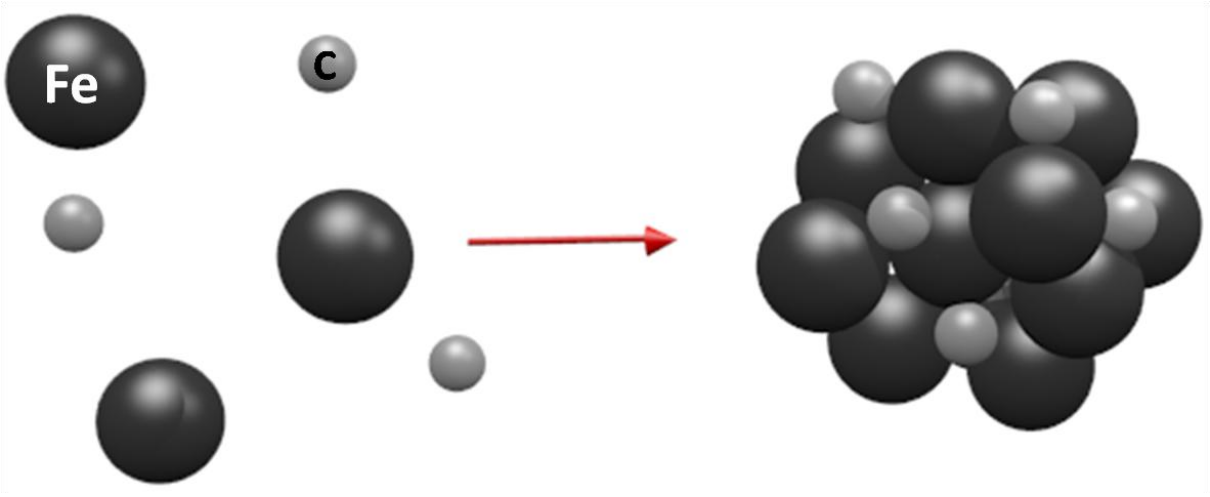
[174] R. Hong, N. O. Fischer, T. Emrick, V. M. Rotello, *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 4617-4621.

[175] C. Viglianisi, V. D. Pilla, S. Menichetti, V. M. Rotello, G. Candiani, C. Malloggi, R. Amorati, *Chemistry a European Journal*, **2014**, 20, 6857-6860.

[176] N. R. Jana, C. Earhart, J. Y. Ying, *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 5074-5082.

[177] A.B. Salunkhe, V.M. Khot, S.H. Pawar, *Current Topics in Medicinal Chemistry*, **2014**, 14, 572-594.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de carbure de fer



1. Stratégie 1 : voie de synthèse en deux étapes 83
1.1 Etape 1 : Synthèse de nanoparticules de Fe(0) 84
1.1.1 Gamme de tailles accessibles 84
1.1.2 Sélection de deux tailles de NPs de Fe(0) : 9,0 et 12,5 nm (systèmes A et B) .. 85
1.2 Etape 2 : Carburation des nanoparticules de Fe(0) des systèmes A et B 87
1.2.1 Système A (Fe(0) 9,0 nm) 87
1.2.2 Système B (Fe(0) 12,5 nm) 102
1.3 Conclusion 105
2. Stratégie 2 : Voie de synthèse en 1 étape 105
2.1 Synthèse sous H_2/CO = 1 ; 1,2 Eq AP et 1 Eq HDA 105
2.2 Synthèse sous H_2/CO = 3 ; 1,2 Eq AP et 1 Eq HDA 107
2.3 Synthèse sous H_2/CO = 1 ; 1,3 Eq AP et 1 Eq HDA 109
2.4 Conclusion 110
3. Modification des nanoparticules de carbure de fer 111
3.1 Rappel sur la croissance d'une second métal à la surface de nanoparticules préformées 111
3.2 Synthèse de NPs de FeC@Ni 113
3.3 Synthèse de NPs de FeC@CuZn 116
3.2.1 Synthèse de NPs de FeC@Cu 116
3.2.2 Dépôt de Zn sur les NPs de FeC@Cu 122
3.2.3 Synthèse de nanoparticules de FeC@Zn 124
3.2.3 Conclusion 127
3.4 Synthèse de NPs de FeC@Pt 127
3.5 Conclusion 130
4. Conclusion 130

Nous avons vu à travers l'état de l'art présenté dans le chapitre précédent que les nanoparticules de carbure de fer semblaient particulièrement adaptées à nos objectifs, puisqu'elles présentent des propriétés magnétiques prometteuses (aimantation à saturation élevée),[1-2] sont catalytiquement actives pour l'hydrogénation des oxydes de carbone[2-4] et sont relativement résistantes à l'oxydation.[1]

Nous allons nous consacrer dans ce chapitre au développement d'une voie de synthèse de nanoparticules de carbure de fer nous permettant de contrôler non seulement leur taille et dispersion en taille, mais aussi leur composition. Nous nous pencherons également sur la problématique du dépôt d'autres métaux à leur surface.

Pour cela, nous nous baserons sur la synthèse de nanoparticules par voie organométallique, savoir-faire historique de l'équipe NCO du LPCNO.

1. Stratégie 1 : voie de synthèse en deux étapes

La première stratégie abordée pour la synthèse de nanoparticules de carbure de fer comprend deux étapes. La première met en jeu la synthèse de nanoparticules de Fe(0) monodisperses de taille contrôlée, tandis que la seconde fait intervenir la réaction entre une source de carbone et les nanoparticules de Fe(0) pour former des carbures de fer.

Cette méthode est inspirée des travaux de Meffre *et al.*[1] dans lesquels les auteurs décrivent la synthèse de nanoparticules de Fe(0) par décomposition du précurseur $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ en présence d'hexadécylamine (HDA) et de chlorure d'hexadécylammonium (HDAHCl). Les nanoparticules de Fe(0) ainsi synthétisées sont ensuite carburées par réaction avec le fer pentacarbonyl $Fe(CO)_5$. Les auteurs ont montré que les nanoparticules de carbure de fer obtenues possèdent des puissances de chauffe supérieures aux oxydes de fer, et une meilleure résistance à l'oxydation que les nanoparticules de Fe(0). Elles ne sont en revanche pas capables de catalyser la réaction de Sabatier par induction magnétique, peut-être à cause de puissances de chauffe insuffisantes, et/ou d'une activité catalytique trop limitée.

Dans ces travaux, nous aurons recours à une synthèse de nanoparticules de Fe(0) comparable, si ce n'est que nous tenterons de nous affranchir de l'utilisation de HDAHCl. La présence de chlore en surface ou même dans les nanoparticules peut effectivement avoir une influence difficile à évaluer et potentiellement néfaste sur les propriétés catalytiques et magnétiques des nanoparticules. Pour l'étape de carburation, nous chercherons une alternative à l'utilisation du

fer pentacarbonyl $Fe(CO)_5$, composé particulièrement toxique, difficile à manipuler et ne permettant pas un contrôle précis de la composition des nanoparticules de carbure de fer synthétisées.

1.1 Etape 1 : synthèse de nanoparticules de Fe(0)

1.1.1 Gamme de tailles accessibles

La synthèse de nanoparticules de Fe(0) a été réalisée par décomposition sous dihydrogène à 150°C du précurseur $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ en présence d'un système de ligands constitué d'hexadécylamine (HDA) et d'acide palmitique (AP). Cette synthèse, inspirée des travaux de F. Dumestre[5] et L.-M. Lacroix[6] conduit à des nanoparticules de grande qualité en termes de monodispersité, cristallinité et aimantation à saturation. De plus, un contrôle fin de la morphologie des nanoparticules obtenues est accessible via la modification des quantités de ligands introduites. Ce contrôle est rendu possible par la formation d'espèces stables (précurseur + ligands) dans les premiers temps de la réaction, qui constituent alors un réservoir de monomères (atomes de fer) qui contrôle la croissance des nanoparticules. Cette méthode nous a permis de synthétiser des nanoparticules de Fe(0) de différentes tailles et formes, au sein d'une gamme allant de 1 à 30 nm (Figure 1).

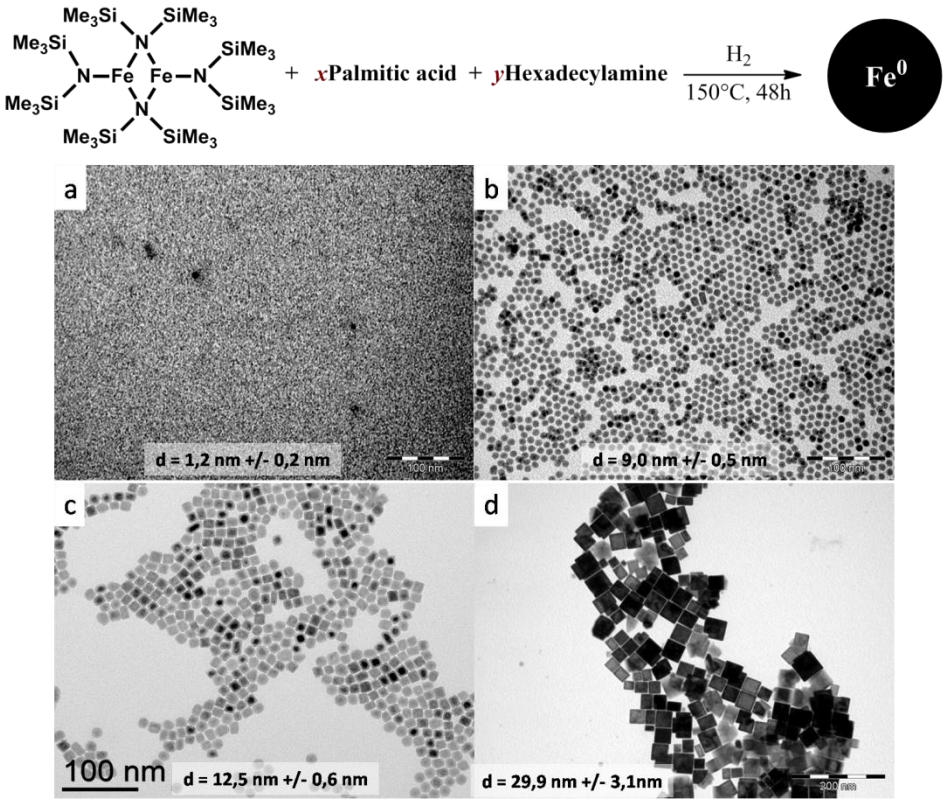


Figure 1 : Synthèse de nanoparticules de Fe(0) de différentes tailles. (a) en l'absence de ligands (échelle : 100 nm), (b) 1 Eq HDA + 1,2 Eq AP (échelle : 100 nm), (c) 1 Eq HDA + 1,3 Eq AP, (d) 1 Eq HDA + 1,6 Eq AP (échelle : 200 nm).

En l'absence de ligand, de très petites nanoparticules sont obtenues (1,2 nm, Figure 1a). Dans ce cas, la stabilité des nanoparticules est assurée par l'amine secondaire $HN[Si(Me_3)_2]$ générée par la décomposition du $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ sous H_2. La formation de petites nanoparticules de fer (< 2 nm) par décomposition du $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ en l'absence de ligand a déjà été observée et caractérisée par Margeat[7] et Lacroix[8]. On pourra se référer à leurs travaux pour davantage de détails. Lorsque les ligands HDA et AP sont utilisés, la taille des nanoparticules obtenues est plus importante. En jouant sur les quantités de ligands introduites (et plus particulièrement d'acide), il est possible d'obtenir des sphères de 9,0 nm (Figure 1b, 1,2 équivalents d'acide palmitique), un mélange de sphères et cubes de 12,5 nm (Figure 1c, 1,3 équivalents d'acide palmitique) ou encore des cubes de 30 nm (Figure 1d, 1,6 équivalents d'acide palmitique). Cette relation entre concentration d'acide et taille des nanoparticules a déjà été observée et commentée notamment par Weller[9] et Lacroix[8]. L'augmentation de la taille des nanoparticules va de pair avec l'augmentation de la quantité de ligands acides. En effet, l'augmentation des équivalents d'AP dans le mélange $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$/AP/HDA conduit à une formation plus importante d'espèces stables riches en ligands carboxylate. Par conséquent, la quantité d'espèces réactives riches en amine ($HN[Si(Me_3)_2]$ et/ou HDA) assurant la nucléation en début de réaction est diminuée. Le nombre de germes étant réduit et le réservoir de monomères stables plus fourni, l'étape de croissance est exaltée et conduit à des nanoparticules plus grosses.

Le changement de forme (sphères => cubes) est également lié à l'augmentation de la concentration d'acide palmitique. Ce ligand est en effet connu pour stabiliser préférentiellement les faces (100), conduisant à la formation de nano-objets présentant une anisotropie de forme tels que les cubes.[6,10]

1.1.2 Sélection de deux tailles de NPs de Fe(0) : 9,0 et 12,5 nm (système A et B)

Dans le cadre d'applications tournées vers le chauffage par induction magnétique, nous recherchons des nanoparticules monodisperses de taille inférieure mais proche de la taille critique. Les nanoparticules de Fe(0) de 9,0 et 12,5 nm (système A et B respectivement) répondent à ces spécifications, et leur utilisation sera donc privilégiée dans la suite de cette étude. Ces nanoparticules, après lavages au toluène et au THF, ont été caractérisées par analyse MET, DRX et VSM (Figure 2).

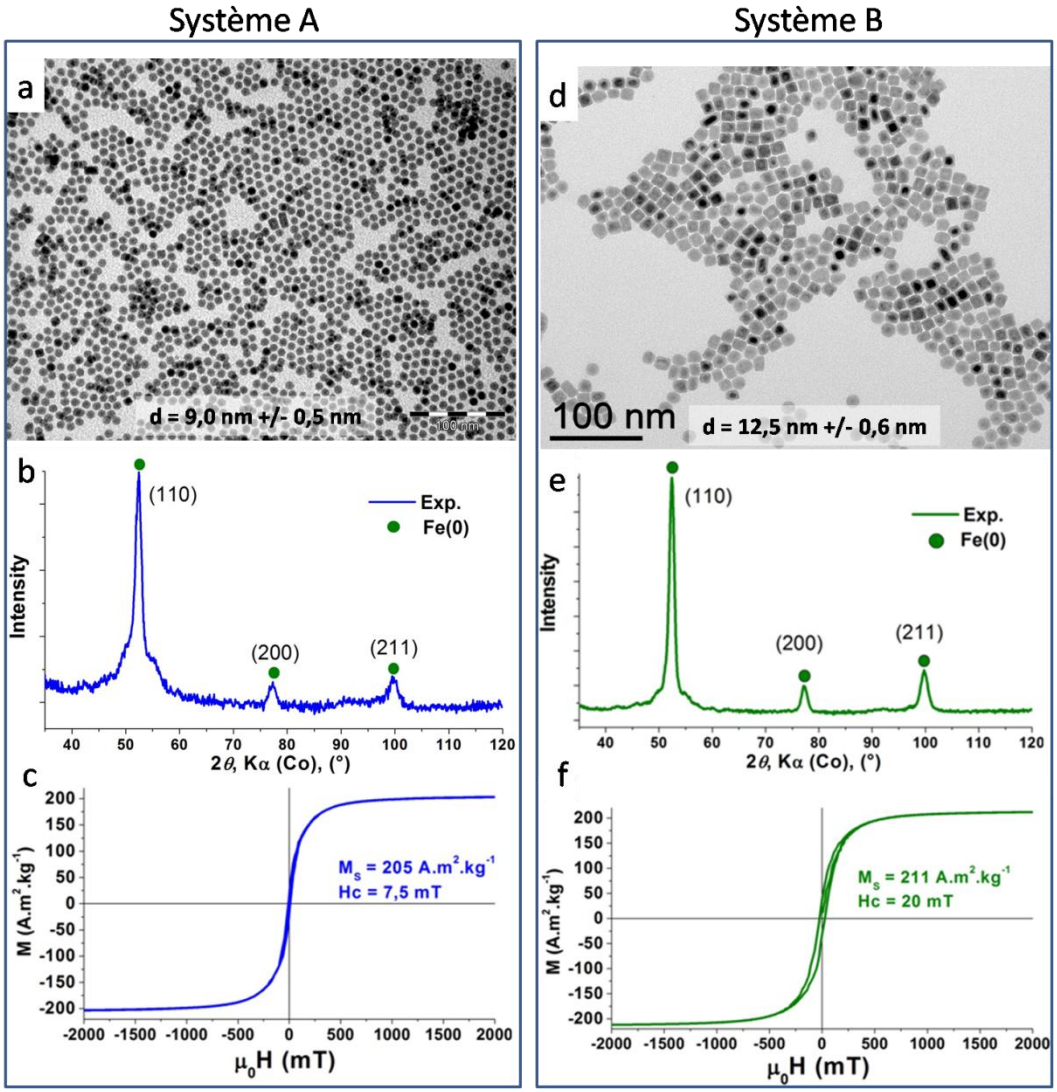


Figure 2 : Caractérisation des deux systèmes sélectionnés. (a, b, c) MET (échelle : 100 nm), DRX et VSM à 300 K des NPs de Fe(0) du système A, (d, e, f) MET, DRX et VSM à 300 K des NPs de Fe(0) du système B.

L'analyse structurale des nanoparticules par diffraction des rayons X indique que ces nanoparticules cristallisent dans la phase Fe(0) cubique corps centré (*body centered cubic* bcc) (Figures 2b et 2e). On peut distinguer des épaulements de chaque côté du pic principal à $2\theta = 52°$. Ces pics parasites proviennent de la cristallisation des ligands à la surface des nanoparticules lors du séchage. La coordination de l'acide palmitique à la surface des nanoparticules de Fe(0) est en effet très forte, et il est difficile de l'enlever même après de multiples lavages. Les tailles de cristallites ont été calculées grâce à l'équation de Scherrer pour les deux systèmes (7,8 nm pour le système A, 10,8 nm pour le système B, détail des calculs en **Annexe 2**). Ces dernières sont proches des tailles mesurées par MET, ce qui indique que les nanoparticules sont bien cristallisées et probablement monocristallines. Les écarts observés entre tailles de cristallites DRX et tailles MET peuvent être imputés aux

incertitudes liées à l'utilisation de l'équation de Scherrer. Les analyses VSM à 300 K (Figure 2c et f) montrent quant à elles que les nanoparticules A et B possèdent des aimantations à saturation (205 et 211 $A.m^2.kg^{-1}$ respectivement) très proches du celle du fer massif (212 $A.m^2.kg^{-1}$). L'ouverture de cycle des nanoparticules de 9,0 nm est très faible (7,5 mT), ces nanoparticules ont un comportement superparamagnétique. Le champ coercitif des nanoparticules de 12,5 nm est plus significatif (20 mT), et on peut considérer que la température de blocage de ces nanoparticules est proche de la température ambiante.

La synthèse de nanoparticules de Fe(0) par voie organométallique nous a donné accès à deux types de nanoparticules : système A : 9,0 nm et système B : 12,5 nm. La synthèse de ces nanoparticules monodisperses et de taille contrôlée s'est révélée reproductible et de haut rendement (chaque synthèse a été répétée plus de 50 fois pendant la durée de cette thèse) et a donc pu être utilisée pour la suite de notre étude.

1.2 Etape 2 : carburation des nanoparticules de Fe(0)

Avec pour objectifs de nous affranchir de l'utilisation du $Fe(CO)_5$ et de développer un procédé de carburation simple et contrôlable, nous avons porté notre choix sur l'utilisation de monoxyde de carbone gazeux comme source de carbone. Il est en effet connu qu'en conditions Fischer-Tropsch, les catalyseurs à base de fer subissent une carburation partielle qui les rend catalytiquement actifs.[11-16] Nous nous sommes donc inspirés de cette observation et avons étudié la possibilité de carburer nos nanoparticules de Fe(0) en présence d'un mélange CO/H_2.

1.2.1 Système A (Fe(0) 9,0 nm)

Le premier test de carburation sous CO/H_2 a été effectué sur les nanoparticules de Fe(0) du système A. Pour cela, 20 mg de nanoparticules de Fe(0) dispersées dans 5 mL de mésitylène ont été placées dans une bouteille Fischer-Porter (FP) munie d'un manomètre. La FP a alors été mise sous pression de CO et de H_2 (pression totale de 3 bars, rapport 1/1) et placée dans un bain d'huile à 150°C pour 24 h (Figure 3).

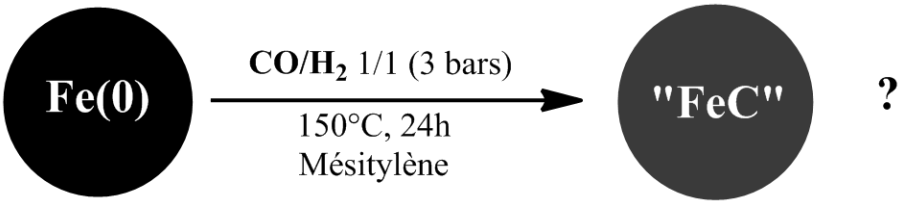


Figure 3 : Test de carburation de nanoparticules de Fe(0) sous CO/H_2.

Après réaction, les nanoparticules obtenues sont lavées au toluène, séchées et caractérisées par MET et DRX (Figure 4).

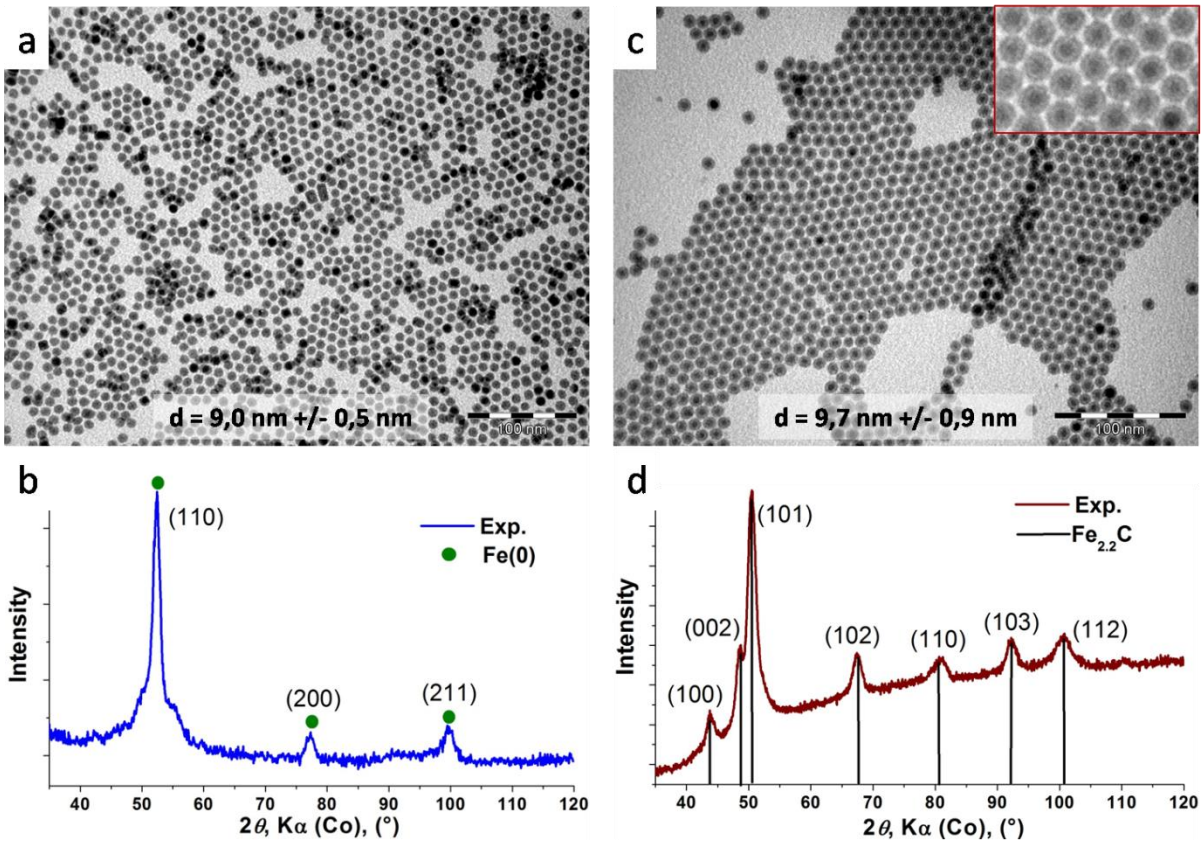


Figure 4 : Nanoparticules du système A avant et après carburation. (a, b) MET et DRX avant carburation, (c, d) MET et DRX après carburation. (échelles : 100 nm)

Après 24 h sous CO/H_2 à 150°C, le diffractogramme des rayons X met en évidence une modification majeure de la structure cristalline des nanoparticules (Figures 4b et 4d). Les 3 pics caractéristiques de la phase Fe(0) bcc ont complètement disparu au profit de 7 pics identifiés comme appartenant à la phase de carbure de fer pseudo-hexagonale $Fe_{2.2}C$. Les images MET indiquent quant à elles une légère augmentation de la taille des nanoparticules après carburation - passant de 9,0 à 9,7 nm - et l'apparition d'une structure cœur@coquille (Figure 4c + inset). Cette augmentation de taille est cohérente avec l'introduction de carbone dans la structure cristalline du fer. Il est important de noter que les nanoparticules obtenues conservent une très bonne monodispersité en taille. On peut également souligner qu'à 150°C, les nanoparticules de Fe(0) ne sont pas actives pour la synthèse Fischer-Tropsch (hydrogénation du CO en hydrocarbures), ce qui évite la consommation des gaz et la formation parasite de divers hydrocarbures pendant la réaction de carburation.

Cette expérience apporte donc la preuve qu'il est possible de carburer des nanoparticules de Fe(0) en conditions douces en utilisant un mélange gazeux constitué de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Les nanoparticules de carbure de fer ainsi obtenues sont hautement monodisperses et cristallisent dans la phase pseudo-hexagonale $Fe_{2.2}C$. La question est maintenant de savoir si l'avancée de la carburation peut être contrôlée en jouant sur les paramètres réactionnels (temps de réaction, température, etc.).

1.2.2.1 Influence du temps de réaction

Le premier paramètre étudié est le temps de réaction. Les nanoparticules de Fe(0) ont été exposées au mélange CO/H_2 pour des temps de réaction compris entre 4 h et 120 h. L'impact du processus de carburation sur les propriétés (morphologiques, structurales, magnétiques) des nanoparticules a été suivi par MET, DRX et VSM à 300 K (Figures 5 et 6).

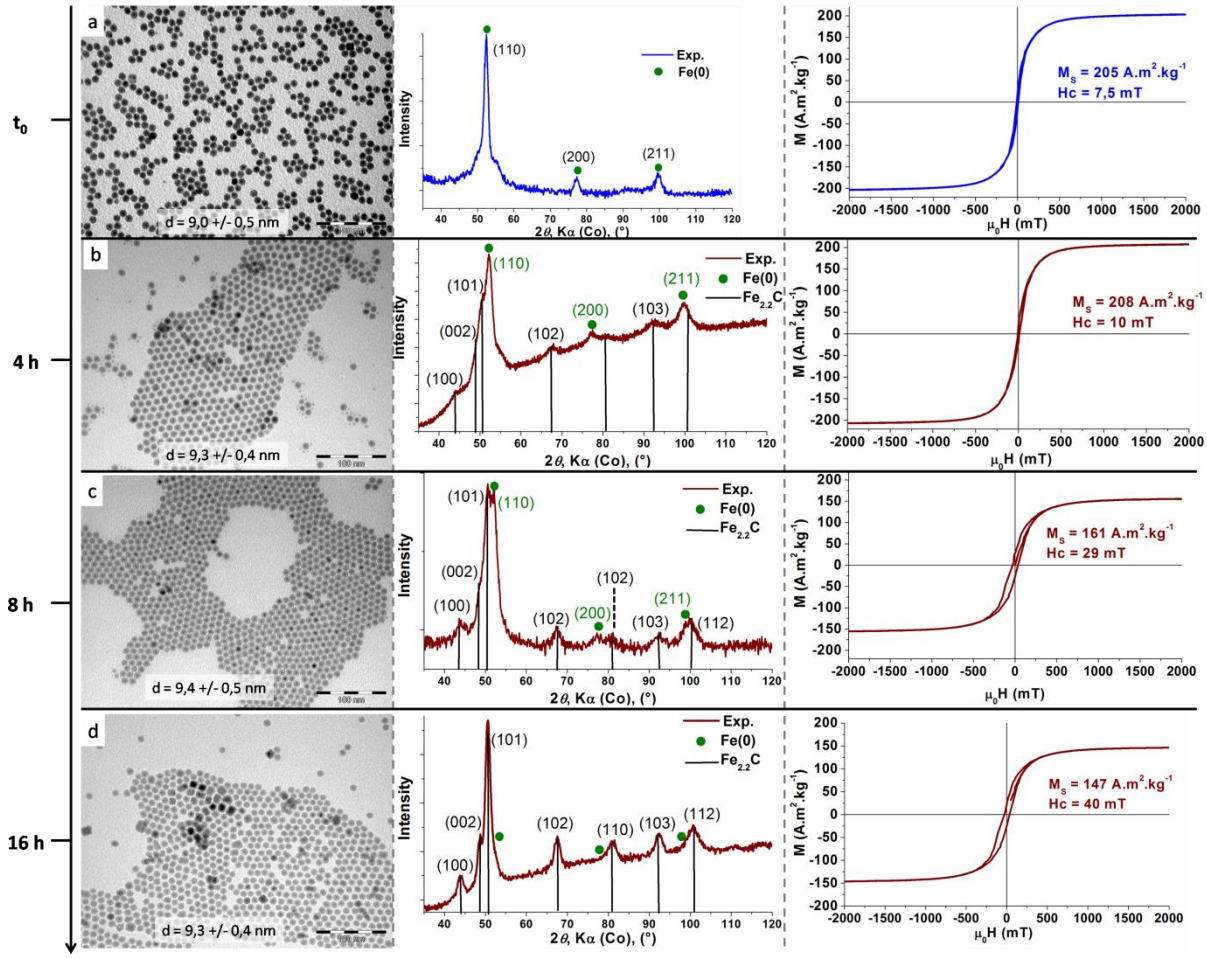


Figure 5 : Suivi de la carburation en fonction du temps par MET, DRX et VSM à 300 K. (a) Fe(0) de départ, (b) après 4 h de carburation, (c) après 8 h de carburation, (d) après 16 h de carburation. (échelles : 100 nm)

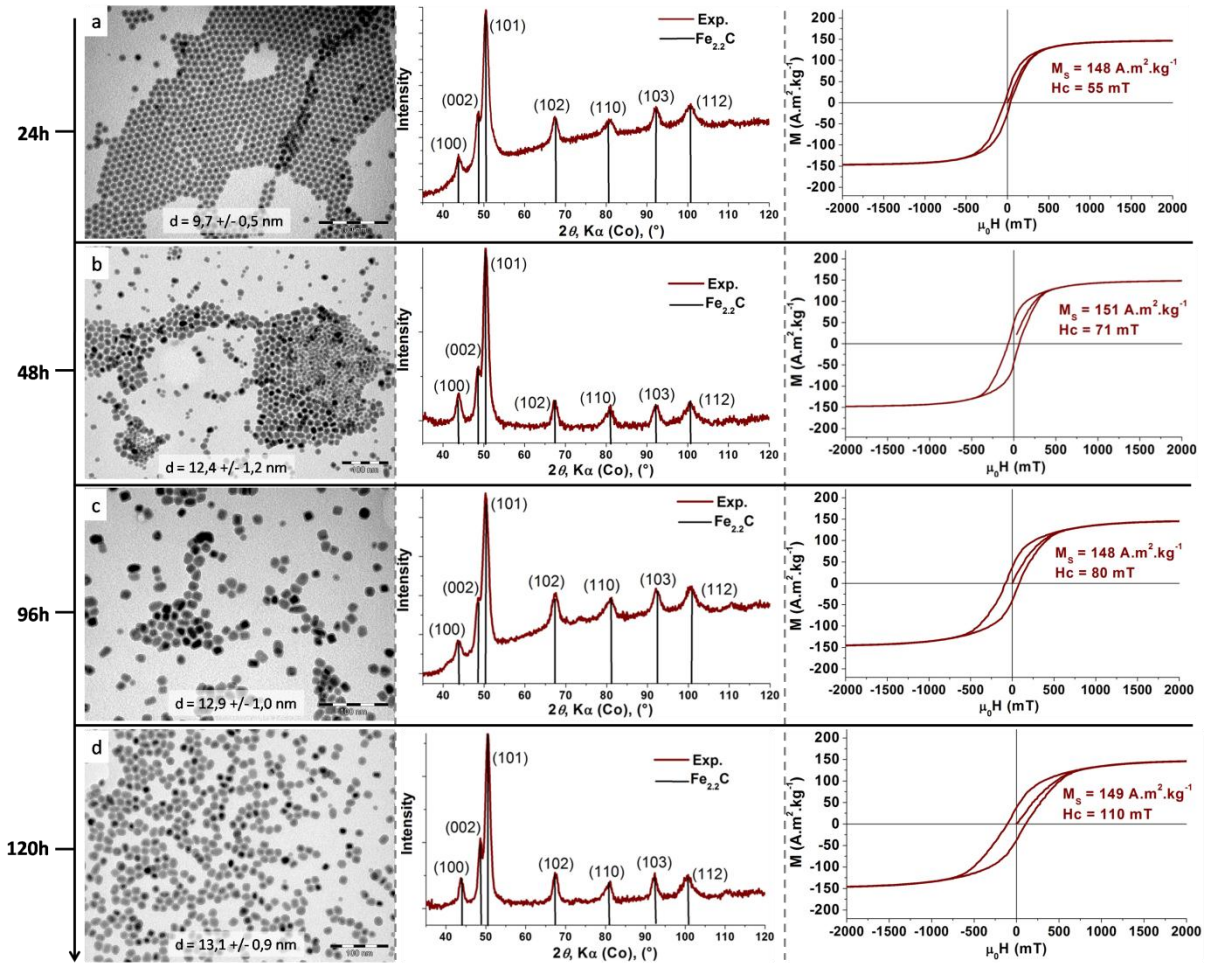


Figure 6 : Suivi de la carburation en fonction du temps par MET, DRX et VSM à 300 K suite. (a) après 24 h de carburation, (b) après 48 h de carburation, (c) après 96 h de carburation, (d) après 120 h de carburation. (échelles : 100 nm)

Les Figures 5 et 6 illustrent les modifications subies par les nanoparticules durant le processus de carburation en termes de morphologie, structure cristalline et propriétés magnétiques. Un tableau regroupant ces différentes informations est présenté ci-après (Figure 7).

Temps carburation	**Taille MET** (nm)	**Taille cristallites DRX** (nm)	**Phase(s) cristalline(s)**	M_S **300 K** ($A.m^2.kg^{-1}$)	H_c **300 K** (mT)
0	9,0 [6%]	7,8	Fe(0) bcc	205	8
4	9,3 [4%]	6,0 + 3,0	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	208	10
8	9,4 [5%]	3,0 + 3,8	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	161	29
16	9,3 [4%]	2,0 + 6,0	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	147	40
24	9,7 [9%]	6,3	$Fe_{2.2}C$	151	58
48	12,4 [10%]	7,1	$Fe_{2.2}C$	151	71
96	12,9 [8%]	7,4	$Fe_{2.2}C$	148	80
120	13,1 [7%]	7,5	$Fe_{2.2}C$	149	110

Figure 7 : Tableau récapitulatif de l'influence du temps de carburation sur les propriétés des nanoparticules obtenues.

L'augmentation de taille des nanoparticules durant la carburation est évidente à la vue des images MET. Cependant, il semblerait que deux mécanismes soient à l'œuvre. Le premier consiste en l'expansion de la maille cristalline des nanoparticules due à l'incorporation d'atomes de carbone et au passage d'une structure cubique à pseudo-hexagonale. Dans ce cas, les nanoparticules conservent globalement leur forme sphérique. Le second semble être un mécanisme de type mûrissement. En effet, après 48 h de carburation deux populations de nanoparticules sont visibles. On observe la formation de nanoparticules plus grosses résultant vraisemblablement de la coalescence entre deux ou plusieurs sphères. Il est intéressant de noter qu'après 120 h, cette étape de mûrissement est terminée et que les nanoparticules obtenues sont monodisperses.

L'avancée de la carburation peut être suivie dans une certaine mesure par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes mettent en évidence la conversion progressive de la phase Fe(0) bcc dans la phase pseudo-hexagonal $Fe_{2.2}C$ avec le temps. Cette conversion est particulièrement visible à temps courts (de 0 à 24 h de carburation). Au-delà (24 à 120 h), il devient difficile de différencier les échantillons en se basant sur la DRX seule. On peut cependant observer une augmentation progressive de la taille des cristallites de $Fe_{2.2}C$ avec le temps, en accord avec l'augmentation de taille mise en évidence en MET. Les tailles de cristallites calculées à partir de l'équation de Scherrer (voir partie expérimentale pour plus de détails) sont sensiblement inférieures aux tailles observées en MET pour les nanoparticules complètement carburées (exemple après 120 h de réaction : 13,1 nm en MET vs 7,5 nm en DRX). On peut en conclure que les nanoparticules de carbure de fer obtenues ne sont pas

monocristallines. Cette observation concorde avec la structure cœur@coquille observée en MET et MET haute résolution (HRMET). Après 120 h de carburation, les analyses MET conventionnelles indiquent que les nanoparticules sont constituées d'un cœur de 8,3 +/- 1,0 nm et d'une coquille de 2,4 +/- 0,3 nm alors que la DRX donne une taille de cristallites de $Fe_{2.2}C$ de 7,5 nm. La microscopie haute résolution met quant à elle en évidence un cœur (mono)cristallin de symétrie hexagonale $Fe_{2.2}C$ et une coquille polycristalline (Figure 8). On peut donc combiner ces observations et avancer que les nanoparticules sont constituées d'un cœur cristallin de $Fe_{2.2}C$ et d'une coquille polycristalline/amorphe de composition inconnue (Figure 8).

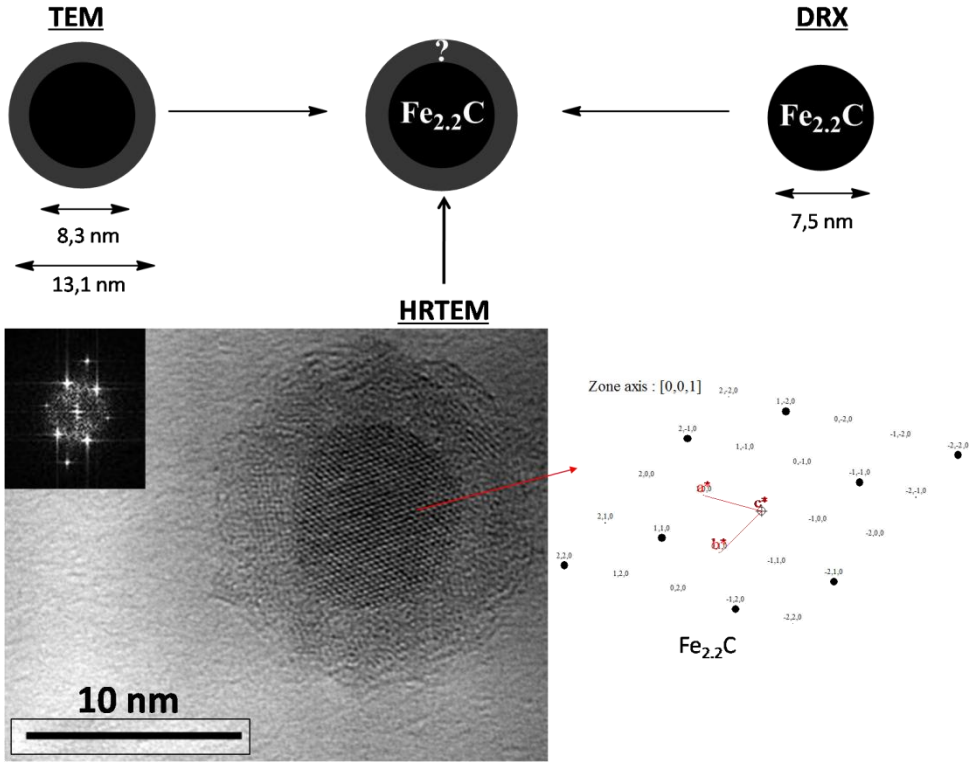


Figure 8 : Proposition de structure pour les nanoparticules obtenues après 120 h de carburation à partir des informations obtenues par analyses MET, HRMET et DRX.

L'étude de l'évolution des propriétés magnétiques (à 300 K) des nanoparticules en fonction de l'avancée de la carburation met en évidence des phénomènes intéressants. Pour un temps de carburation très faible (4 h), l'aimantation à saturation et le champ coercitif des nanoparticules obtenues sont très proches de ceux du Fe(0) de départ. En revanche, à partir de 16 h de carburation, on observe une chute abrupte du M_S des nanoparticules à environ 150 $A.m^2.kg^{-1}$ (valeur supérieure à celles reportées dans la littérature pour des nanoparticules de carbure de fer à 300 K[1,2]) et qui reste stable ensuite. Le champ coercitif est quant à lui en constante

évolution, augmentant progressivement avec l'avancée de la carburation. Après 120 h de réaction, les nanoparticules de carbure de fer de 13,1 nm ont un M_S de 150 $A.m^2.kg^{-1}$ et un champ coercitif de 110 mT. La phase de carbure de fer ainsi formée est magnétiquement plus dure que la phase de Fe(0) initiale. Il faut toutefois être conscient que cette augmentation de champ coercitif n'est pas uniquement due à la formation de carbure de fer, puisque l'augmentation de la taille des nanoparticules y contribue également.

Il apparait donc que l'utilisation du mélange CO/H_2 est très efficace pour carburer les nanoparticules de Fe(0). En jouant sur le temps de réaction, cette méthode nous permet de contrôler finement l'avancée de la carburation et ainsi d'obtenir des nanoparticules de différentes compositions (Figure 9).

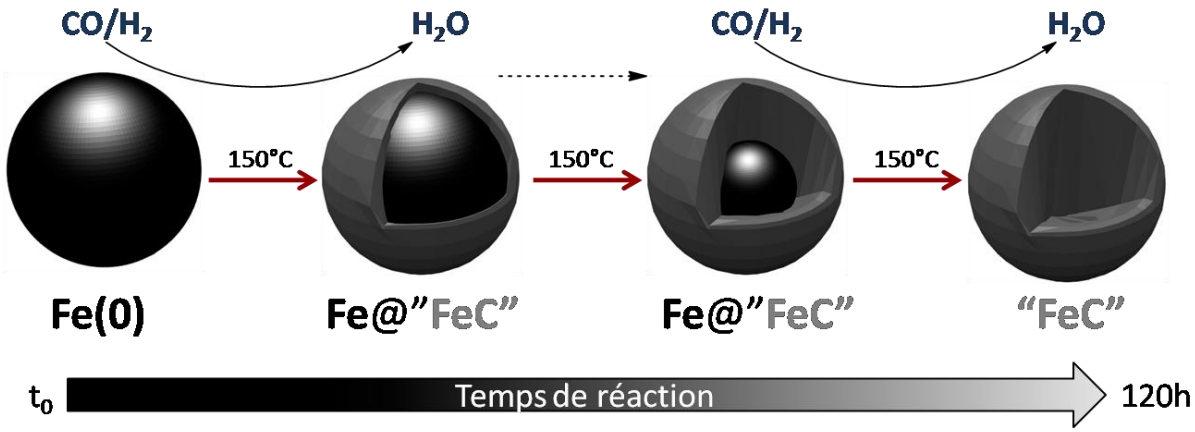


Figure 9 : Représentation schématique du processus de carburation.

La carburation a de plus un impact certain sur les propriétés magnétiques des nanoparticules, conduisant à une aimantation à saturation réduite et à l'augmentation progressive du champ coercitif. L'étude de ces nanoparticules de différentes compositions en hyperthermie sera particulièrement intéressante.

1.2.2.2 Influence de la température de réaction

L'objectif ici est d'identifier la plage de température adaptée à la carburation des nanoparticules de Fe(0), et de déterminer l'impact de la température sur la cinétique de carburation, la morphologie des nanoparticules et leur cristallinité.

Pour cela, les nanoparticules de Fe(0) ont été dispersées dans le mésitylène et exposées au mélange CO/H_2 pendant 24 h pour des températures comprises entre 120 et 170°C. La morphologie et la structure des nanoparticules ont été caractérisées par MET et DRX (Figure 10).

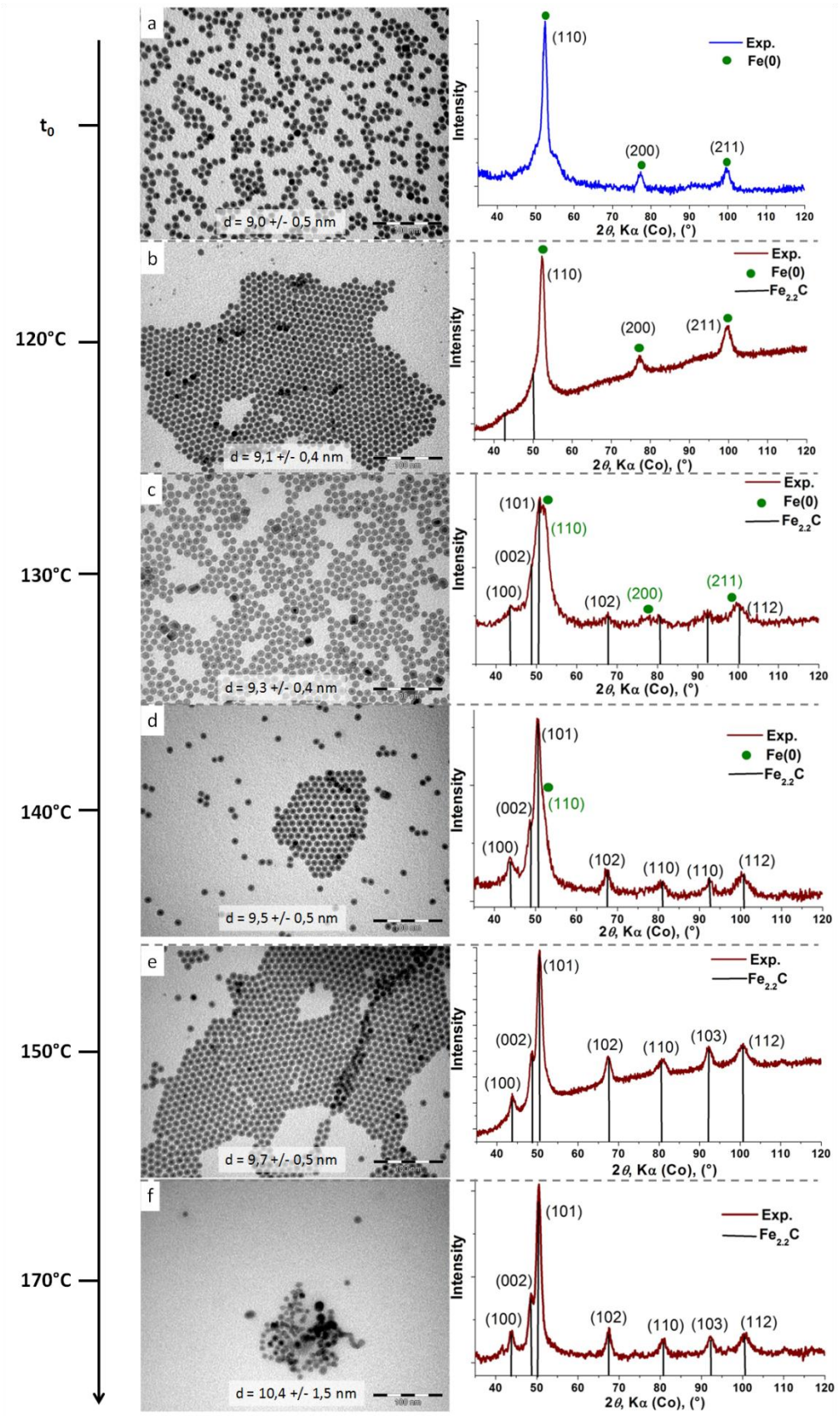


Figure 10 : Influence de la température de carburation sur la morphologie et structure cristalline des NPs obtenues. (a) NPs de départ, (b) carburation 24 h 120°C, (c) carburation 24 h 130°C, (d) carburation 24 h 140°C, (e) carburation 24 h 150°C, (f) carburation 24 h 170°C. (échelles : 100 nm)

Le suivi par DRX de l'évolution de la carburation met en évidence un effet important de la température sur la cinétique de réaction. Pour un temps de réaction fixé à 24 h, la carburation est quasiment inactive à 120°C. Elle devient significative à partir de 130°C (24 h) avec environ 50% de conversion de la phase Fe(0) en $Fe_{2.2}C$. Au-delà de 130°C, l'augmentation de la température entraine une accélération de la carburation des nanoparticules jusqu'à disparition complète de la phase cristalline Fe(0) après 24 h pour 150°C et 170°C. De 120 à 150°C, la forme et la monodispersité des nanoparticules sont conservées durant le processus de carburation. À 170°C en revanche, une légère coalescence entre particules peut être observée. Une température fixée à 150°C semble ainsi être un bon compromis entre vitesse de carburation et stabilité des nanoparticules obtenues.

1.2.2.3 Carburation en l'absence de solvant

Toujours dans l'optique d'identifier les conditions réactionnelles adaptées à la carburation des nanoparticules de Fe(0), nous nous sommes cette fois intéressés au processus de carburation en l'absence de solvant. Une réaction solide/gaz serait en effet avantageuse puisque les nanoparticules seraient obtenues directement sous forme de poudre en fin de réaction. De plus, notre consommation de solvant s'en trouverait réduite.

Ainsi les nanoparticules de Fe(0) ont-elles été placées dans une bouteille Fischer-Porter et exposées sous forme de poudre au mélange CO/H_2 à 150°C pour différents temps de réaction. Les résultats MET et DRX sont présentés ci-dessous (Figure 11).

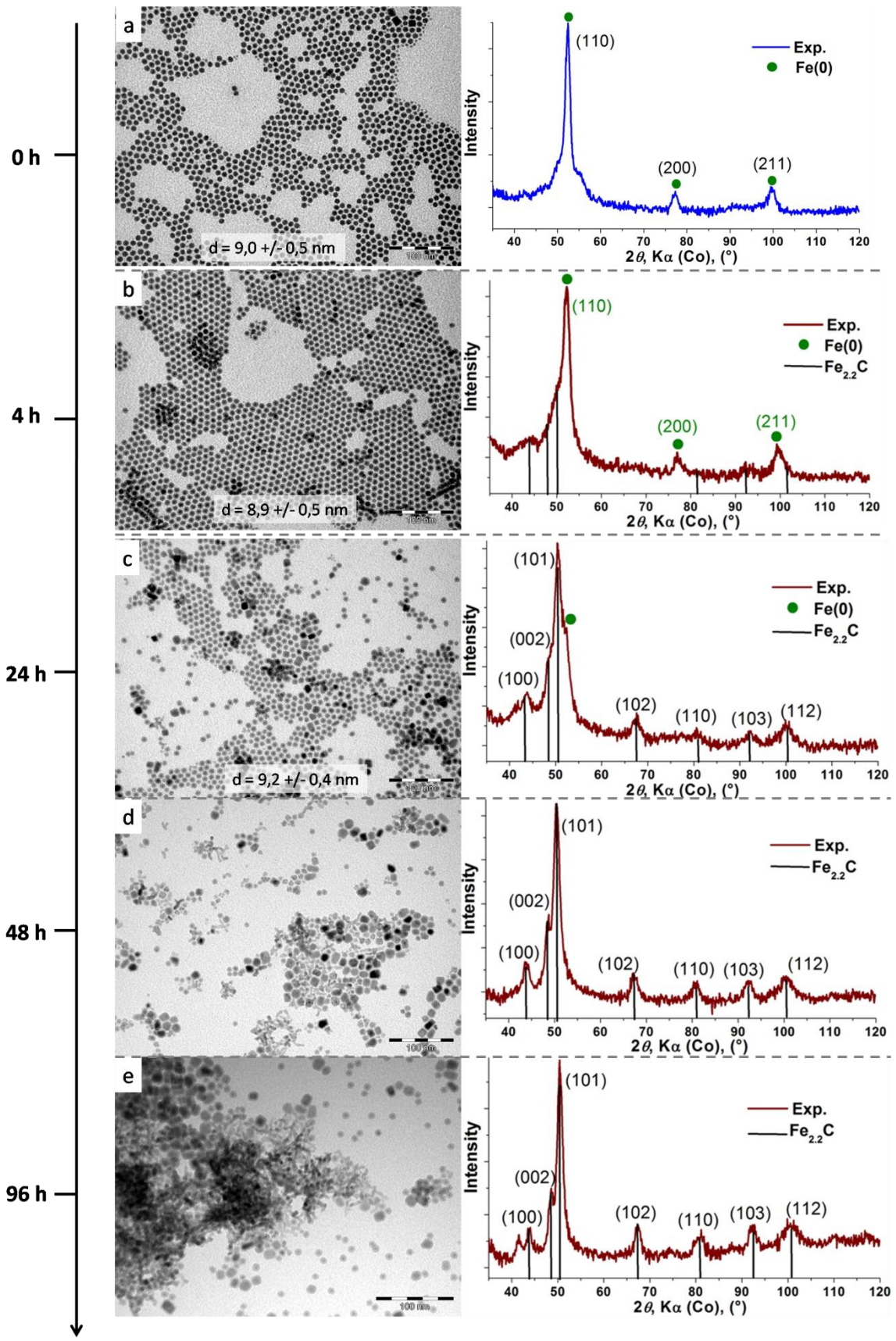


Figure 11 : Carburation sans solvant à 150°C, analyses MET et DRX. (a) NPs de départ, (b) carburation 4 h, (c) carburation 24 h, (d) carburation 48 h, (e) carburation 96 h. (échelles : 100 nm)

Si l'on compare le suivi DRX obtenu pour cette série d'expériences avec celui obtenu en présence de solvant, on constate que la cinétique de carburation est sensiblement plus lente en l'absence de solvant (exemple : la phase Fe(0) est encore bien visible après 24 h alors qu'elle ne l'est plus en lorsque les nanoparticules sont dispersées dans le mésitylène). Cette observation n'est pas très surprenante puisque sous forme de poudre, les nanoparticules s'attirent les unes les autres magnétiquement et forment des agrégats. La surface des nanoparticules est donc peu accessible aux gaz, ralentissant ainsi la carburation. En revanche, lorsque les nanoparticules sont bien dispersées dans le mésitylène, la surface de chaque nanoparticule est accessible et la carburation est rapide (illustration Figure 12).

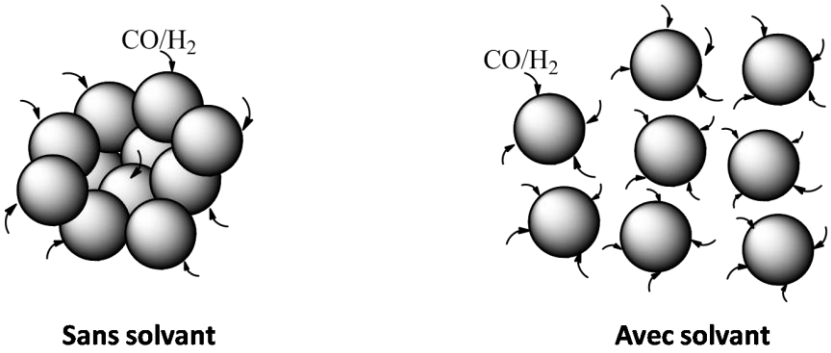


Figure 12 : Représentation schématique de l'accessibilité des nanoparticules avec et sans solvant.

La carburation complète (d'après la DRX) est atteinte après 48 h de réaction. Les images MET indiquent que les nanoparticules conservent leur taille et monodispersité jusqu'à 24 h de réaction. Cependant, la coalescence des nanoparticules devient marquée après 48 h et 96 h de réaction, avec la formation de sortes de filaments. Il parait donc clair que la carburation de nanoparticules en l'absence de solvant ne présente que peu d'intérêt puisqu'elle est plus lente qu'en solution et entraîne la coalescence des nanoparticules à temps longs.

1.2.2.4 Carburation sous CO_2/H_2

Le monoxyde de carbone étant un gaz très toxique et de ce fait délicat à utiliser, il nous a paru intéressant d'essayer de carburer les nanoparticules de carbure de fer avec du dioxyde de carbone. L'idée dans ce cas est de générer le monoxyde de carbone in-situ via la réaction de déplacement du gaz à l'eau inverse (*reverse water gas shift reaction rWGSR* : $CO_2 + H_2 <=> CO + H_2O$) catalysée par le fer. Le CO ainsi produit peut ensuite réagir avec l'hydrogène à la surface des nanoparticules de Fe(0), et former du carbure de fer. Le premier test a été réalisé à 150°C pendant 24 h (Figure 13).

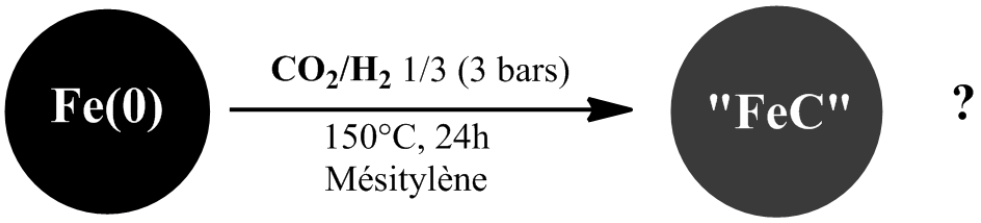


Figure 13 : Carburation de nanoparticules de Fe0) sous CO_2/H_2.

L'hydrogène est introduit en excès car une partie va être consommée par la *rWGSR* pour convertir le CO_2 en CO. A l'issue des 24 h de réaction, les nanoparticules ont été caractérisées par MET et DRX (Figure 14).

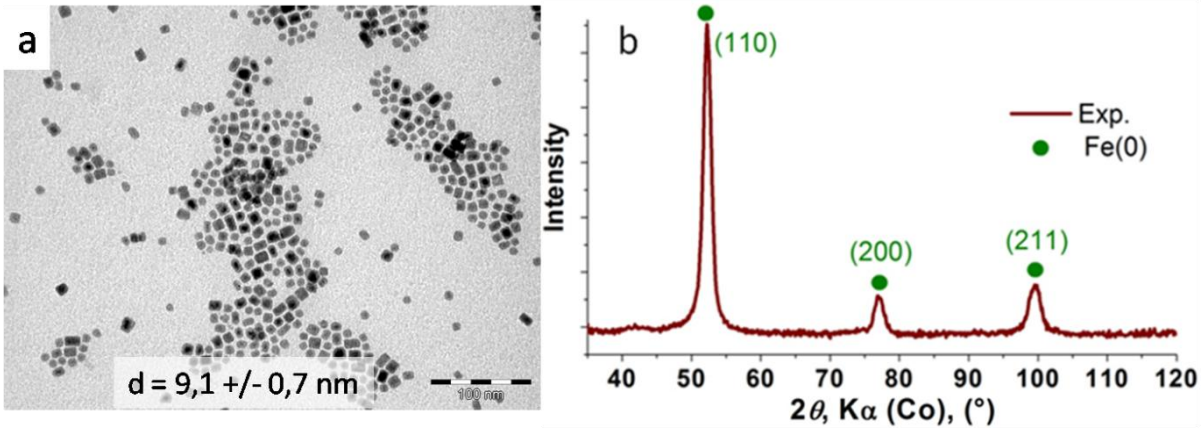


Figure 14: Analyse des nanoparticules après réaction sous CO_2/H_2 à 150°C. (a) MET (échelle : 100 nm), (b) DRX.

L'image MET et le diffractogramme RX montrent que les nanoparticules sont toujours sous la composées de Fe(0), elles n'ont pas été carburées. Ce résultat n'est pas surprenant à 150°C, la molécule de dioxyde de carbone est en effet plus stable que celle de CO, et des températures élevées sont nécessaires afin de l'activer.

Pour le second test, la température est fixée à 230°C. À cette température, le mésitylène ne peut pas être utilisé (point d'ébullition à 160°C), et les nanoparticules ont été placées dans la Fischer-Porter (FP) sous forme de poudre, sans solvant. Après 24 h, la réaction est stoppée. De la condensation est visible sur les parois de la FP, et la pression a légèrement baissé (3 => 2,9 bars). Les nanoparticules ont été analysées par MET et DRX, et la phase gazeuse par spectrométrie de masse (Figure 15).

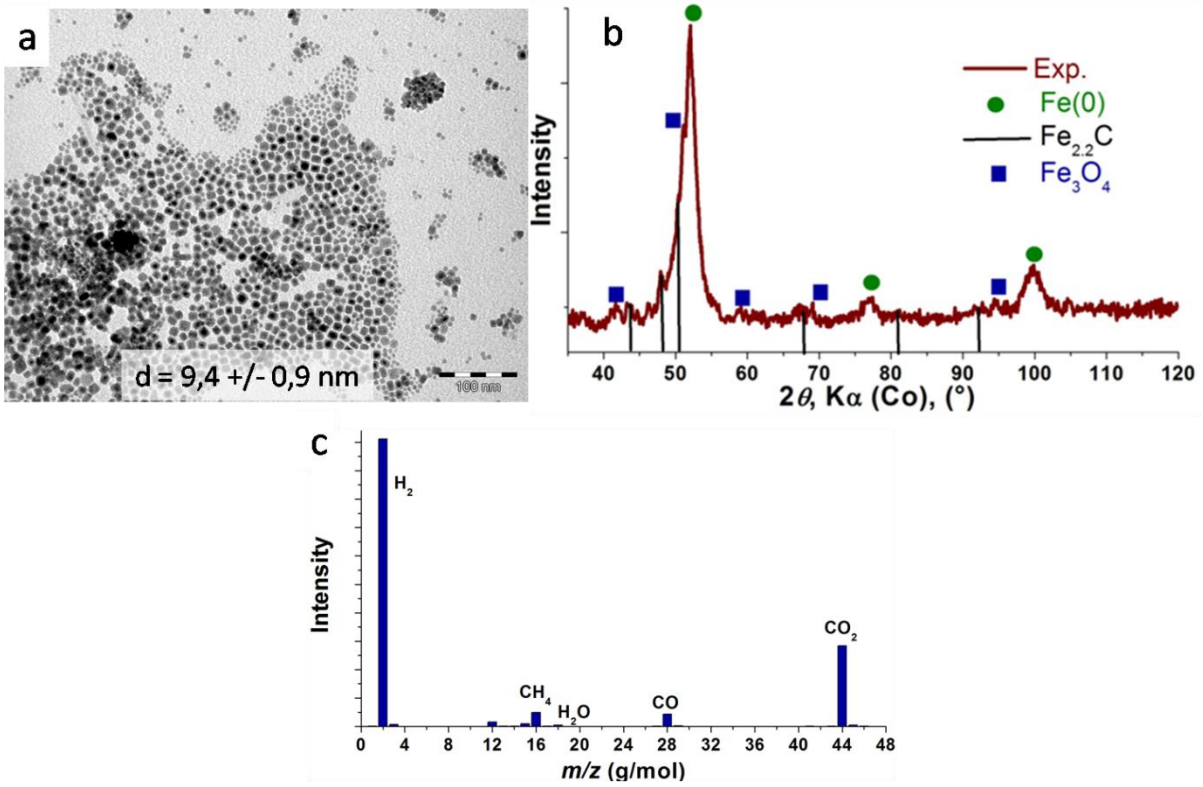


Figure 15 : Analyse des nanoparticules après réaction sous CO_2/H_2 à 230°C. (a) MET (échelle : 100 nm), (b) DRX, (c) spectrométrie de masse.

Après 24 h, la morphologie des nanoparticules est globalement conservée, même si une légère coalescence est visible sur les images MET. Le diffractogramme RX indique quant à lui que les nanoparticules ont subi une modification structurale. Les pics associés au Fe(0) bcc sont toujours visibles et prédominants, et on peut également observer des pics correspondants non seulement au carbure de fer $Fe_{2.2}C$, mais aussi à l'oxyde Fe_3O_4. L'analyse par spectrométrie de masse de la phase gazeuse en fin de réaction révèle la présence d'une faible quantité de CO, CH_4 et H_2O. On peut en conclure qu'à 230°C, les nanoparticules de Fe(0) sont effectivement capables de catalyser la *rWGSR* pour produire du CO et de l'eau. La conversion du CO_2 reste toutefois limitée, et la carburation des nanoparticules est très lente. De plus, l'eau formée pendant la réaction conduit à une oxydation partielle des nanoparticules, ce que nous voulons à tout prix éviter.

Afin de favoriser la conversion du CO_2 en CO et de limiter l'oxydation des nanoparticules, une possibilité est de piéger l'eau produite durant la réaction (*rWGSR* et carburation). En effet, supprimer la présence d'un des produits du milieu réactionnel aura pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de ce produit (Principe de Le Chatelier).

Ainsi, éliminer l'eau nous permettra-t-il de déplacer l'équilibre vers la formation de CO (Figure 16).

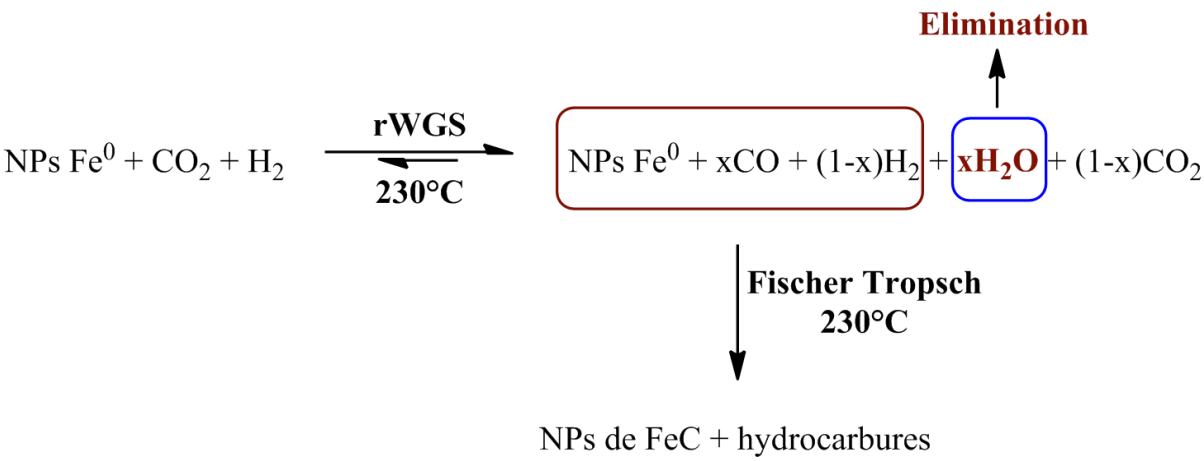


Figure 16 : Voie de synthèse menant à la carburation des nanoparticules de Fe(0) sous CO_2/H_2.

Cette technique est marginalement utilisée pour améliorer la conversion du CO_2 produit pendant la synthèse Fischer-Tropsch. Des membranes sélectives sont alors utilisées pour séparer l'eau des autres réactifs et produits.[17-19] Dans notre cas, nous avons porté notre choix sur les tamis moléculaires, peu chers et largement disponibles au laboratoire. Les tamis moléculaires doivent être capables de piéger l'eau sans la relarguer au cours de la réaction. La réaction étant réalisée à 230°C, il faut donc veiller à ce que les tamis restent à température modérée (<< 230°C). Pour cela, un pilulier contenant les tamis moléculaires est placé dans la partie haute de la bouteille Fischer-Porter, à température proche de la température ambiante. La réaction est effectuée pendant 24 h. En fin de réaction, aucune condensation n'est visible sur les parois de la FP. Une baisse significative de la pression est cependant observée (3 => 1,2 bars). Les nanoparticules ont été caractérisées par MET et DRX, et la phase gazeuse par spectrométrie de masse (Figure 17).

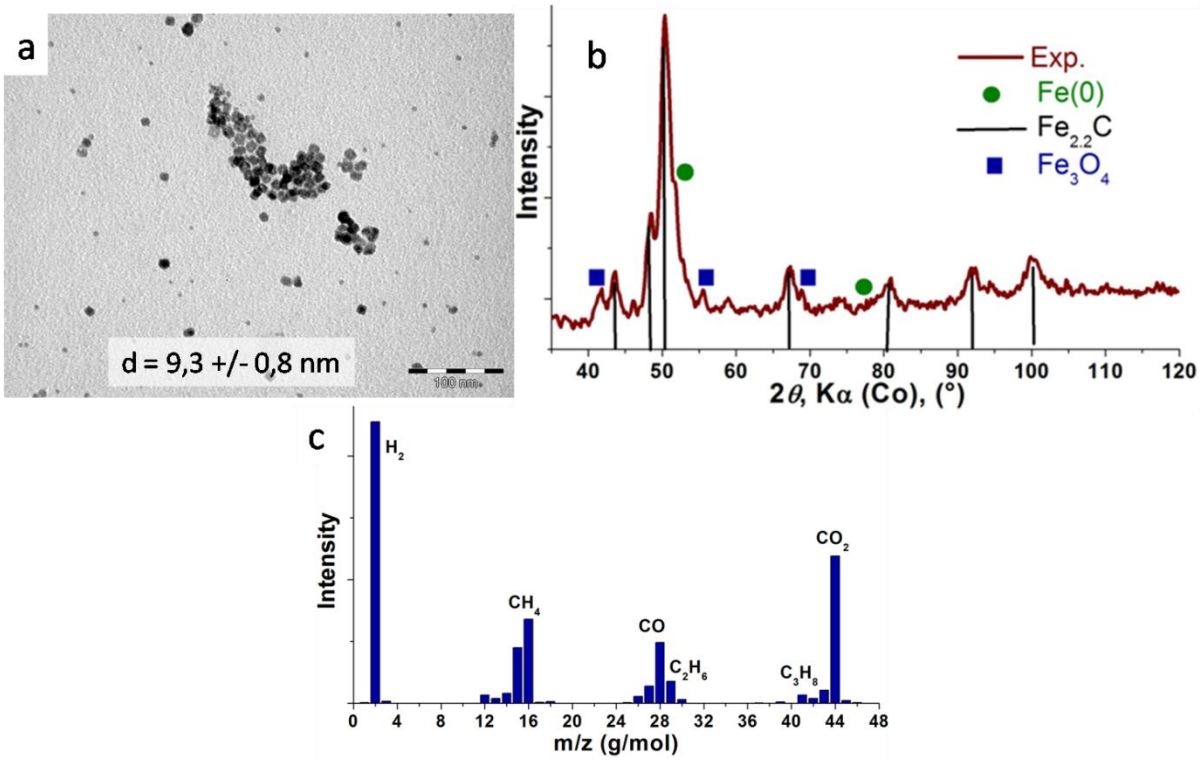


Figure 17 : Analyse des NPs après réaction sous CO_2/H_2 à 230°C en présence de tamis moléculaire. (a) MET (échelle : 100 nm), (b) DRX, (c) spectrométrie de masse.

L'image MET met en évidence une légère agrégation des nanoparticules, qui conservent néanmoins globalement leur taille et forme de départ. L'analyse DRX indique que les nanoparticules sont quasiment complètement carburées. Les pics caractéristiques de la phase Fe(0) bcc ne sont presque plus visibles, remplacés par ceux de la phase pseudo-hexagonale $Fe_{2.2}C$. On peut noter que l'oxydation des nanoparticules est très légère. Le spectre de masse montre la formation significative de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures à courtes chaînes (CH_4, C_2H_6, C_3H_8). Ces résultats démontrent donc l'utilité de l'introduction des tamis moléculaires. L'élimination de l'eau en cours de réaction permet une accélération spectaculaire de la carburation des nanoparticules et limite leur oxydation. L'activité catalytique des nanoparticules se trouve également exaltée, ces dernières étant capables de convertir efficacement le CO_2 en hydrocarbures à 230°C (contre ~ aucune activité en l'absence des tamis moléculaires).

La possibilité d'utiliser le CO_2 comme source de carbone pour carburer les nanoparticules de Fe(0) est donc démontrée. Ce procédé requiert néanmoins une température de travail élevée (230°C contre 150°C avec le CO) et l'élimination de l'eau au cours de la réaction. De plus, la synthèse est réalisée sans solvant, conduisant à une certain agrégation/coalescence des nanoparticules. A ce stade, l'utilisation de CO nous semble donc plus avantageuse puisqu'elle

est plus rapide et réalisable dans des conditions douces. Il est cependant important de garder à l'esprit que piéger l'eau pendant la réaction d'hydrogénation du CO_2 permet d'améliorer très nettement les performances catalytiques des nanoparticules.

1.2.2 Système B (Fe(0) 12,5 nm)

Après avoir étudié en détail la carburation du système A, nous allons maintenant nous intéresser au système B en nous focalisant uniquement sur l'influence du temps de réaction sur la carburation sous CO/H_2. Pour cela, 20 mg de nanoparticules de Fe(0) 12,5 nm dispersées dans 5 mL de mésitylène ont été placées dans une bouteille Fischer-Porter (FP) munie d'un manomètre. La FP a alors été mise sous pression de CO et de H_2 (pression totale de 3 bars, rapport 1/1) et placée dans un bain d'huile à 150°C pour différents temps de réaction.

Les résultats MET, DRX et VSM à 300 K sont présentés ci-dessous (Figure 18).

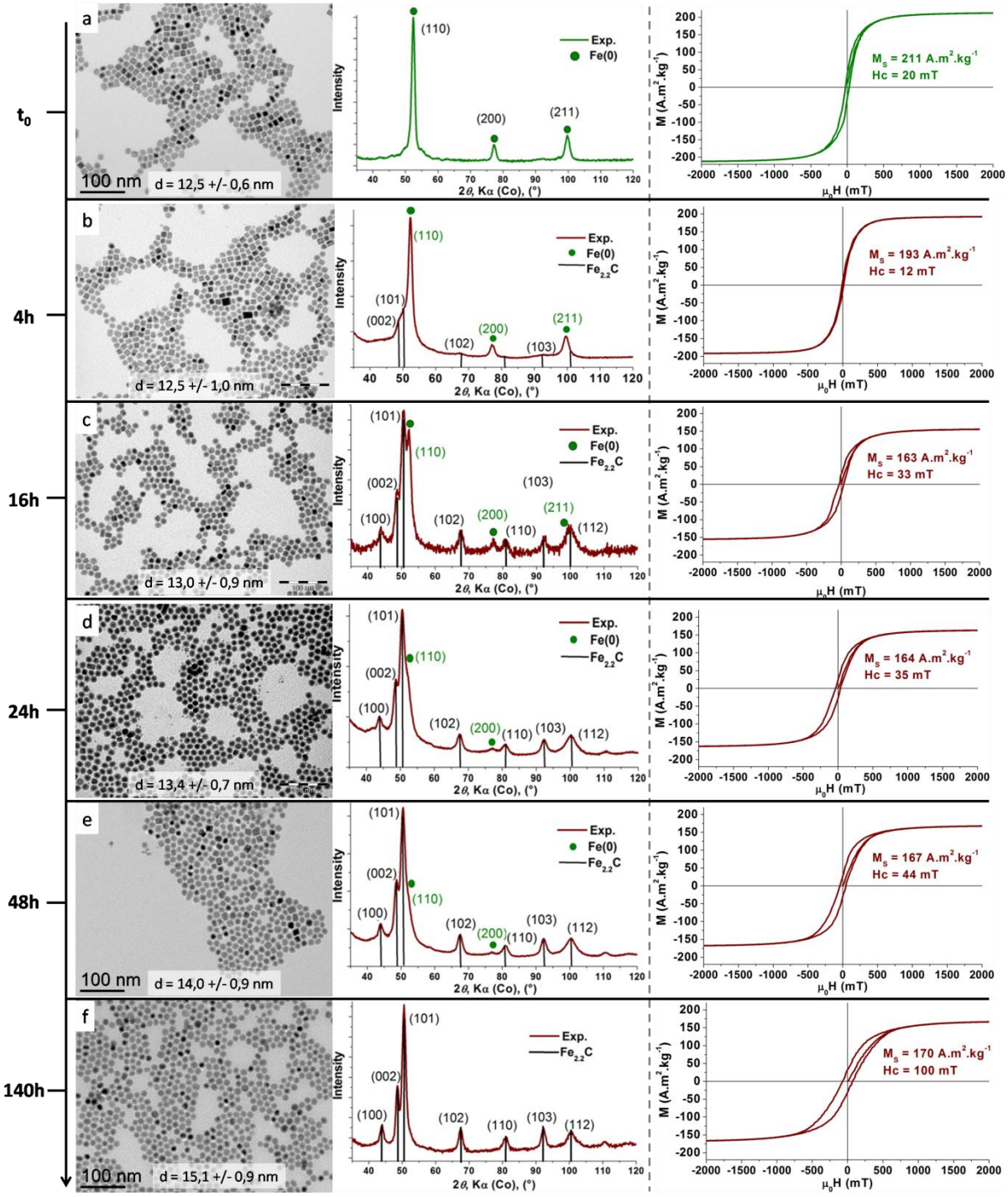


Figure 18 : Suivi de la carburation en fonction du temps par MET, DRX et VSM. (a) NPs de Fe(0) de départ, (b) après 4 h de carburation, (c) après 16 h de carburation, (d) après 24 h de carburation, (e) après 48 h de carburation, (f) après 140 h de carburation. (échelles : 100 nm)

La Figure 18 illustre les modifications subies par les nanoparticules durant le processus de carburation en termes de morphologie, structure cristalline et propriétés magnétiques. Un tableau regroupant ces différentes informations est présenté ci-après (Figure 19).

Temps carburation	**Taille MET** (nm)	**Taille cristallites DRX** (nm)	**Phase(s) cristalline(s)**	M_S **300 K** ($A.m^2.kg^{-1}$)	***Hc* 300 K** (mT)
0	12,5 [6%]	10,8	Fe(0) bcc	211	20
4	12,5 [8%]	8,6 + 1,9	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	203	11
16	13,0 [7%]	5,6 + 6,2	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	163	33
24	13,4 [5%]	3,4 + 7,3	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	164	35
48	14,0 [7%]	2,0 + 7,2	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	167	44
140	15,1 [6%]	8,9	$Fe_{2.2}C$	170	100

Figure 19 : Tableau récapitulatif de l'influence de la carburation sur les propriétés des nanoparticules. Informations issues d'analyses MET, DRX et VSM (300 K).

Comme dans le cas du système A, l'incorporation de carbone dans les nanoparticules de Fe(0) entraine une augmentation de leur taille (de 12,5 à 15,1 nm). Il est intéressant de noter que malgré l'hétérogénéité de forme des nanoparticules de Fe(0) de départ (mélange de sphères et cubes de même taille), les nanoparticules obtenues après carburation sont homogènes. Ainsi, le processus de carburation semble corriger progressivement ce défaut initial pour aboutir à des nanoparticules homogènes en forme (exemple : après 140 h de carburation).

Comme l'on pouvait s'y attendre, les analyses RX indiquent que la carburation est sensiblement plus lente que pour les nanoparticules de Fe(0) de 9,0 nm. On peut expliquer cette observation simplement par la taille plus importante des nanoparticules de départ. En accord avec les résultats du système A, les tailles de cristallites calculées à partir des diffractogrammes RX sont sensiblement plus faibles que les tailles mesurées en MET (notamment pour les NPs de carbure « pure » après 140 h). Les nanoparticules de carbure de fer ne sont donc pas monocristallines. Comme dans le cas du système A, les analyses MET et DRX peuvent être corrélées. Après 140 h de carburation, la MET montre des nanoparticules cœur@coquille avec un cœur de 9,3 +/- 0,6 nm et une coquille de 2,9 +/- 0,3 nm tandis que des tailles de cristallites de $Fe_{2.2}C$ de 8,9 nm sont calculées à partir du diffractogramme RX. On peut donc supposer que le cœur des nanoparticules est constitué de la phase (mono)cristalline $Fe_{2.2}C$ tandis que la coquille est peu cristalline et non visible en DRX.

L'évolution des propriétés magnétiques des nanoparticules suit la même tendance que dans le cas du système A. La carburation entraine une diminution de l'aimantation à saturation et une augmentation progressive du champ coercitif des nanoparticules. Cependant, la chute de M_S est moins importante dans le cas présent puisqu'après 140 h de réaction les nanoparticules ont

encore un M_S de 170 A.m^2.kg^{-1} à 300 K. Cette valeur est bien supérieure à celles reportées dans la littérature pour des nanoparticules de carbure de fer à 300 K (~ 130 A.m^2.kg^{-1}).[1,2]

1.3 Conclusion

En conclusion, l'utilisation d'un mélange CO/H_2 apparait comme une méthode simple et efficace pour la synthèse de nanoparticules de carbure de fer à partir de Fe(0). L'avancée de la carburation peut être suivie facilement par diffraction des rayons X, et peut être contrôlée finement en jouant sur le temps de réaction. La taille et les propriétés magnétiques des nanoparticules sont dépendantes de la quantité de carbone incorporée et constituent des paramètres clés pour le chauffage par induction magnétique. La mise au point d'une voie de synthèse permettant de les contrôler est donc particulièrement avantageuse.

Enfin, il semble stratégique de disperser les nanoparticules de Fe(0) dans un solvant et de réaliser la carburation à 150°C afin de conserver à la fois la monodispersité des nanoparticules et une cinétique de réaction rapide. Dans ces conditions, nous avons pu synthétiser deux séries de nanoparticules de carbure de fer (systèmes A et B) de compositions et tailles variables.

2. Stratégie 2 : voie de synthèse en une étape

La carburation par CO/H_2 s'étant révélée efficace sur les nanoparticules de Fe(0), il nous a paru intéressant de tenter de synthétiser des nanoparticules de carbure de fer en une seule étape. Pour cela, nous avons mis en œuvre une réaction similaire à celle conduisant aux nanoparticules de Fe(0) du système A, si ce n'est que dans ce cas, le CO est directement introduit avec H_2 au début de la réaction (Figure 20).

2.1 Synthèse sous H_2/CO = 1 ; 1,2 Eq AP et 1 Eq HDA

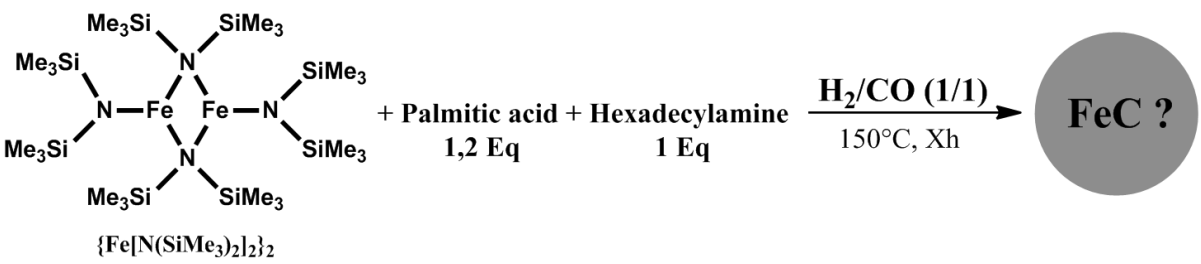


Figure 20 : Synthèse de nanoparticules de carbure de fer en une étape sous CO/H_2.

Nous espérons dans ce cas que la formation des nanoparticules de Fe(0) et leur carburation se fasse de manière simultanée en solution. Les nano-objets obtenus ont été caractérisés par MET, DRX et VSM à 300 K (Figure 21).

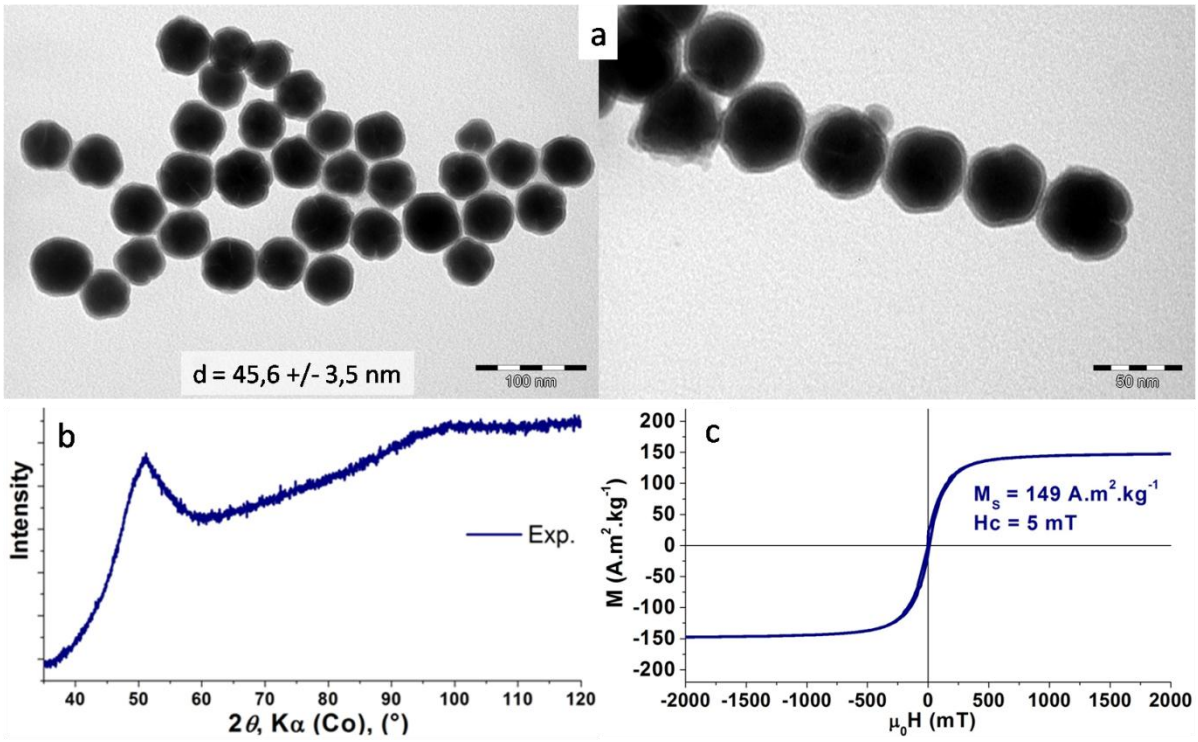


Figure 21 : Caractérisation des nanoparticules obtenues par « carburation 1 étape ». (a) MET, (b) DRX, (c) VSM.

Initialement programmée à 48 h, la réaction n'a finalement duré que 24 h. En effet, après une nuit, le milieu réactionnel n'est pas noir comme à l'accoutumé, mais orangé et translucide. Le barreau aimanté est quand à lui couvert d'aiguilles noires. L'analyse MET du matériau obtenu met en évidence la présence de grosses nanoparticules (45,6 nm) relativement monodisperses. Il est intéressant de noter que des fissures sont visibles sur certaines nanoparticules, comme si elles résultaient de l'assemblage et la coalescence de nanoparticules plus petites. Le diffractogramme RX ne permet malheureusement pas de statuer sur la composition de ces nanoparticules. Le signal obtenu est en effet très large, caractéristique d'un matériau amorphe / très peu cristallisé. L'aimantation à saturation à 300 K des nanoparticules est similaire à celle observée pour les carbures de fer du système A synthétisés en 2 étapes, cependant le champ coercitif est très faible (5 mT). Bien que l'identification de la nature des nanoparticules obtenues soit rendue complexe par leur faible cristallinité, il est évident que la présence de CO en début de réaction entraine des modifications majeures de la décomposition du précurseur et de la croissance des nanoparticules. Le rôle exact du CO est cependant difficile à déterminer. On peut supposer que les complexes de Fe formés en début de réaction sont

différents, et que l'incorporation d'atomes de carbone dans les nuclei entraine une modification du mécanisme de croissance des nanoparticules.

2.2 Synthèse sous $H_2/CO = 3$; 1,2 Eq AP et 1 Eq HDA

Afin d'étudier l'influence de la présence de CO dans la phase gaz pendant la décomposition du précurseur de fer, nous avons réalisé une expérience similaire, mais cette fois en fixant le rapport H_2/CO à 3/1 (Figure 22).

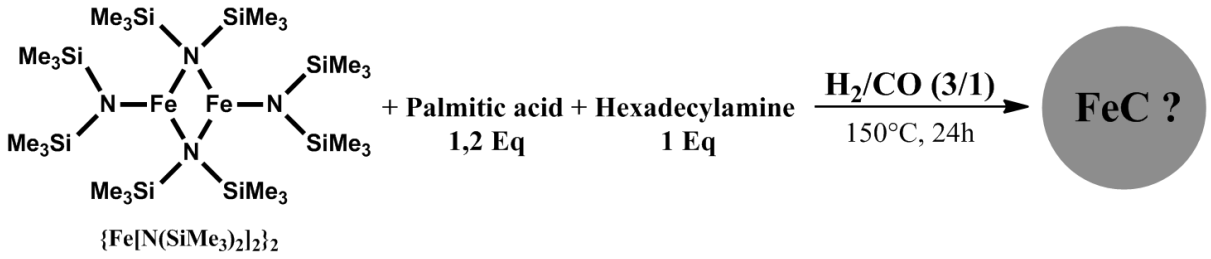


Figure 22 : Synthèse en une étape de nanoparticules de carbure de fer sous H_2/CO 3/1.

Les images MET des nanoparticules obtenues sont présentées ci-dessous (Figure 23).

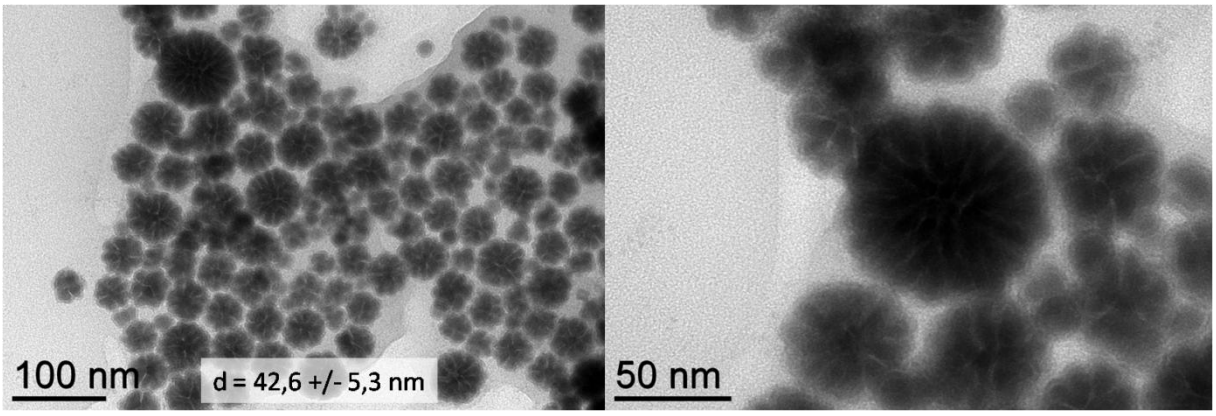


Figure 23 : Images MET des nanoparticules synthétisées.

Bien que la distribution en taille soit relativement large dans ce cas, la morphologie des nanoparticules synthétisées est particulièrement intéressante. En effet, les nano-objets de ~ 43 nm observés sont manifestement constitués d'un assemblage de nanoparticules plus petites. L'arrangement de ces petites nanoparticules semble suivre une certaine logique (orientation concentrique), conduisant à la formation de nanoparticules de forme originale (~ florale). On peut supposer que les nano-objets ainsi obtenus résultent d'un auto-assemblage de petites nanoparticules au cours de la réaction. La polydispersité de l'échantillon présent est potentiellement due au fait que la réaction a été stoppée alors que le système n'avait pas atteint l'équilibre. On peut en effet distinguer sur les images MET quelques petites

nanoparticules isolées (d ~ 17-18 nm), des agrégats en cours de formation et des assemblages vraisemblablement terminés (Figure 24).

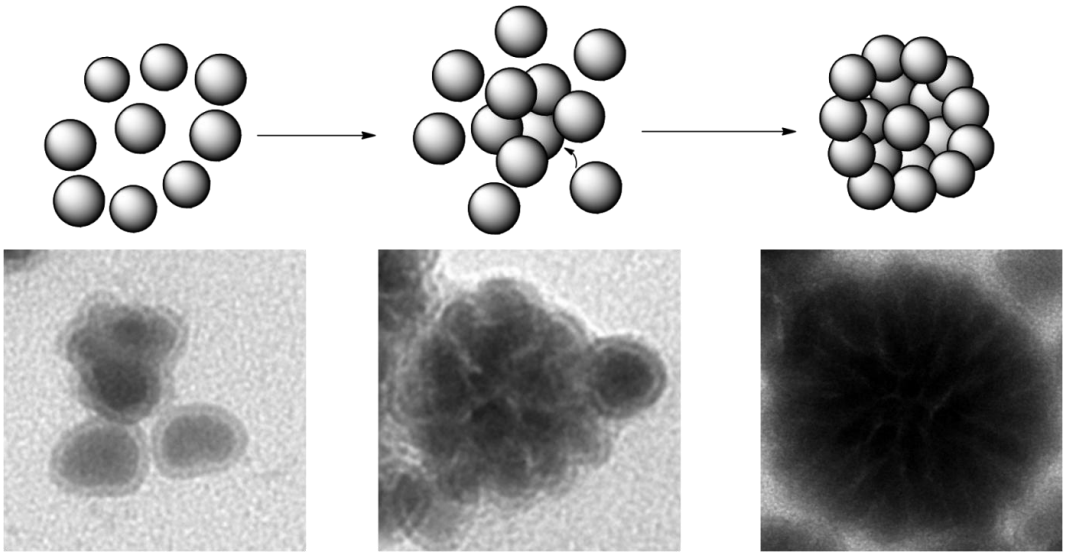


Figure 24 : Proposition de mécanisme pour la formation de nano-objets multi-cœurs.

Il est également possible que les « nano-fleurs » observées dans ces conditions ne soient qu'une étape intermédiaire avant la coalescence progressive des cœurs et l'obtention de nanoparticules similaires à celles observées en **2.1**. Un mécanisme de ce type (Figure 25) expliquerait en effet la présence de fissure sur les nanoparticules de la Figure 21.

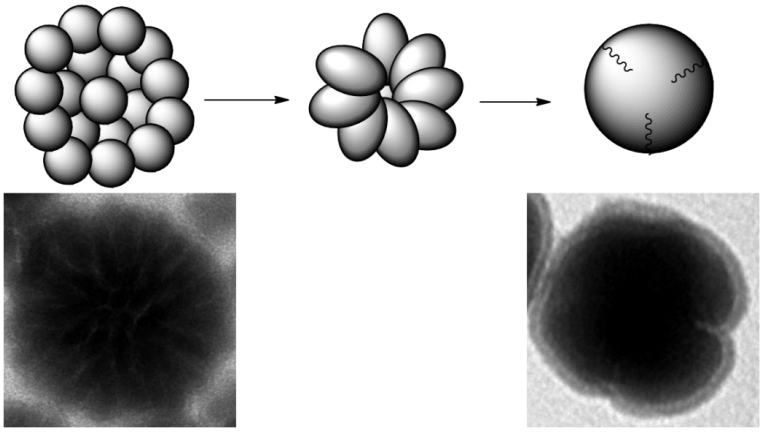


Figure 25 : Proposition de mécanisme pour la formation des sphères de 45 nm (Figure 14).

Si tel est le cas, cela signifie que la diminution de la concentration de CO dans la phase gazeuse entraine un ralentissement de la cinétique de formation des sphères de 45 nm.

La taille et dispersité des nanoparticules ne répondant pas aux critères que nous nous sommes fixés pour l'hyperthermie, nous n'avons pas été plus loin dans la caractérisation de ces objets.

Une étude plus approfondie du mécanisme de formation et des propriétés magnétiques des ces « nano-fleurs » semble toutefois très intéressante. Les nanoparticules magnétiques multi-cœurs présentent en effet un grand intérêt dans le domaine biomédical. Des nanoparticules multi-cœurs d'oxyde de fer ont notamment été étudiées come agent de contraste pour l'imagerie par résonnance magnétique et ont présenté des propriétés particulièrement prometteuses.[20-23] Des études récentes suggèrent également que de tels nano-objets peuvent être intéressants pour l'hyperthermie magnétique, les interactions inter-cœurs (oxyde de fer) conduisant à une augmentation de leur SAR.[24-25]

Nous avons vu qu'avec un rapport H_2/CO de 3/1, la réaction passe par la synthèse de nanoparticules de taille réduite (17-18 nm) qui s'organisent ensuite pour former des nano-objets plus volumineux. Ainsi, dans ces conditions, la quantité de ligands introduite ne suffit pas à stabiliser les nanoparticules « initiales » et à éviter leur coalescence.

2.3 Synthèse sous H_2/CO = 1 ; <u>1,3 Eq AP</u> et 1 Eq HDA

Pour la dernière expérience mise en œuvre, nous avons donc choisi d'introduire d'avantage de ligand acide (acide palmitique) afin d'essayer de stabiliser et d'isoler les nanoparticules initiales. La quantité d'AP passe de 1,2 à 1,3 équivalents (Figure 26).

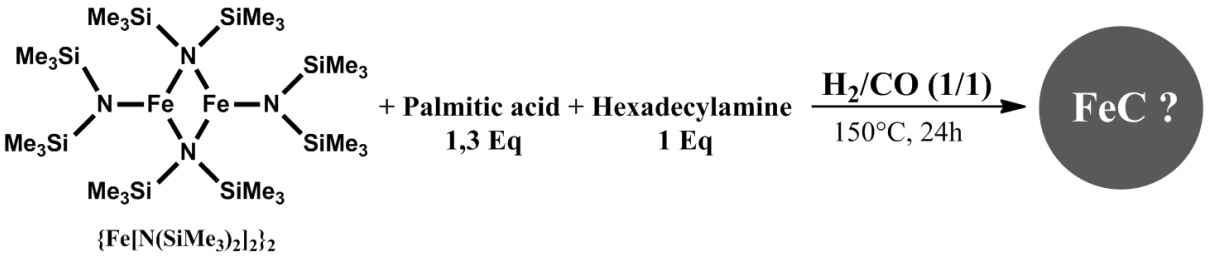


Figure 26 : Synthèse en une étape de nanoparticules de carbure de fer sous CO/H_2 en présence de 1,3 Eq AP.

Les images MET des nanoparticules obtenues sont présentées ci-dessous (Figure 27).

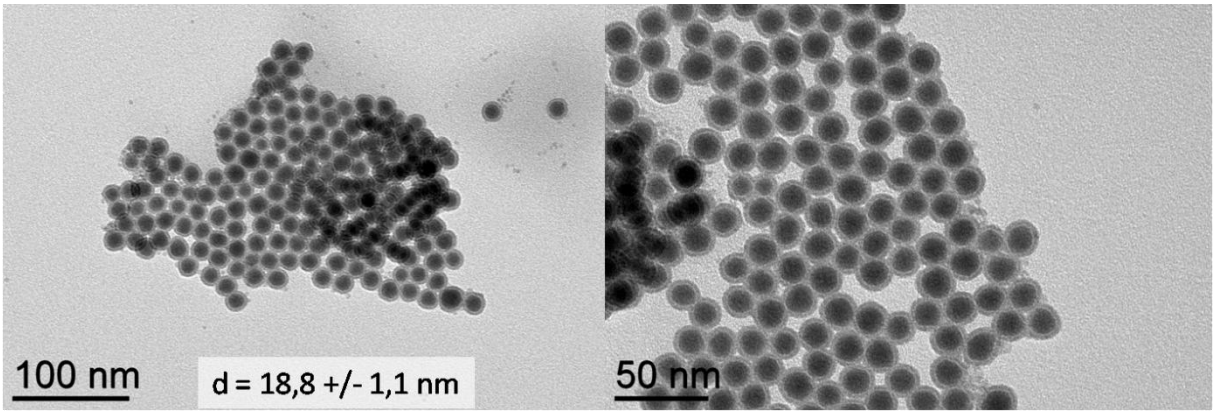


Figure 27 : Images MET des NPs synthétisées.

Les nanoparticules sont cette fois-ci sphériques, monodisperses et de diamètre ~ 19 nm. Elles présentent une structure de type cœur@coquille avec un cœur sombre et une coquille claire, et ressemblent fortement aux nanoparticules isolées observées précédemment (Figure 19. taille, forme, structure cœur@coquille). Une fois de plus, leur nature n'a cependant pas pu être déterminée à cause de leur très faible cristallinité. Malgré la forte concentration de ligands, les nanoparticules apparaissent très proches les unes des autres, leurs coquilles étant quasiment interconnectées. On imagine donc facilement que les nanoparticules puissent s'agréger et former des objets plus volumineux en présence d'une concentration moindre en ligands. Cette observation est en accord avec celle été effectuée par Thanh *et al.* lors de la synthèse de nanoparticules de FePt. En fonction de la quantité d'acide oléique introduite, les auteurs obtiennent soit des nanoparticules isolées (forte concentration d'acide oléique) ou bien des nanoparticules multi-cœurs (faible concentration d'acide oléique).[23]

2.4 Conclusion

En conclusion, la décomposition du $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ en présence de H_2 et CO et de ligands AP et HDA conduit à l'obtention de nanoparticules relativement monodisperses. En jouant sur le rapport H_2/CO ou sur les équivalents d'AP, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des sphères monodisperses de 45 nm, des nanoparticules multi-cœurs (« nano-fleurs ») de 43 nm, ou encore des sphères monodisperses de 19 nm. La caractérisation de ces nanoparticules est cependant complexe puisque les analyses DRX indiquent qu'elles sont amorphes. L'analyse VSM des nanoparticules de 45 nm indique toutefois que leur aimantation à saturation est comparable à celles des nanoparticules de carbure de fer du système A.

Le rôle exact du CO dans la réaction n'est pas clair, mais il est certain qu'il influence grandement les étapes de nucléation et de croissance des nanoparticules. Même si ces

nanoparticules ne constituent à priori pas des candidats idéals pour l'hyperthermie magnétique, une étude approfondie de leur mécanisme de formation serait particulièrement intéressante.

3. Modification des nanoparticules de carbure de fer

En vue d'applications en catalyse, la possibilité de déposer des phases catalytiques actives à la surface des nanoparticules de carbure de fer est d'une importance stratégique. Alors que la synthèse de nanostructures de type cœur@coquille mettant en jeu des métaux nobles est relativement bien maitrisée aujourd'hui, elle représente un challenge dans le cas de métaux non nobles tels que le fer. Dans le cas de nanoparticules de Fe(0), on peut citer les travaux de Meffre *et al.* portant sur la synthèse de nanoparticules de Fe(0)@FeCo et Fe(0)@Ru par décomposition respectivement du $Co_2(CO)_8$ et du $Ru_3(CO)_{12}$.[26] Toutefois, le dépôt de métaux à la surface de nanoparticules de carbure de fer reste à ce jour – à notre connaissance – absent de la littérature.

Nous allons donc étudier ici le dépôt de différents métaux (Ni, Cu, Zn, Pt) à la surface de nanoparticules de carbure de fer issues du système B par carburation sous CO/H_2 pendant 140 h. Ces nanoparticules ont été sélectionnées pour cette étude car elles sont uniquement constituées de carbure de fer et présentent des propriétés magnétiques prometteuses.

3.1 Rappel sur la croissance d'une second métal à la surface de nanoparticules préformées

Lorsque l'on considère le dépôt d'un métal A à la surface de nanoparticules constituées d'un métal B, plusieurs modes de croissance sont possibles (Figure 28).[27] La dominance de tel ou tel mécanisme est principalement gouvernée par la compatibilité cristallographique des deux métaux, et plus précisément par le « défaut de réseau » (*lattice mismatch*) existant entre les deux matériaux considérés. Ce défaut, noté F, peut être exprimé de la manière suivante :

$$F = \frac{a_{\mathrm{A}} - a_{\mathrm{B}}}{a_{\mathrm{B}}} \qquad (1)$$

où a_{A} et a_{B} sont les paramètres de maille des plans de croissances des métaux A et B. Ce défaut induit une énergie de contrainte $\gamma_{\mathrm{contrainte}}$ qui augmente rapidement avec la croissance des nuclei A à la surface de nanoparticules du métal B. Plus F est grand, et plus l'énergie de contrainte sera importante (et positive). En prenant en compte le terme énergétique γ_{I} généré

par la création d'une interface entre les métaux A et B, l'énergie excédentaire apportée au système par le dépôt du métal A sur le métal B peut s'écrire :

$$\Delta\gamma = \gamma_{\mathrm{A}} + \gamma_{\mathrm{I}} + \gamma_{\mathrm{contrainte}} - \gamma_{\mathrm{B}} \qquad (2)$$

Avec γ_{A} et γ_{B} les énergies de surfaces des métaux A et B.

Le mécanisme de croissance adopté dépend alors de la valeur de $\Delta\gamma$.

- Si $\Delta\gamma$ est négatif, le mode de croissance sera de type *Frank-van der Merwe* (*MW*, ou couche par couche)

- Si $\Delta\gamma$ est positif, la croissance de B sur A engendre une augmentation de l'énergie du système. Ce dernier peut alors diminuer son énergie en adoptant un mode de croissance par îlots 3D (mode *Volmer-Weber VW*).

- Dans le cas d'un dépôt couche par couche, la valeur de $\gamma_{\mathrm{contrainte}}$ augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Il est alors possible que $\Delta\gamma$, initialement négatif, devienne positif. Dans ce cas, on pourra observer la croissance d'îlots 3D à la surface de la couche 2D déjà présente. On appelle ce mode de dépôt *Stranski-Krastanow* (*SK*).

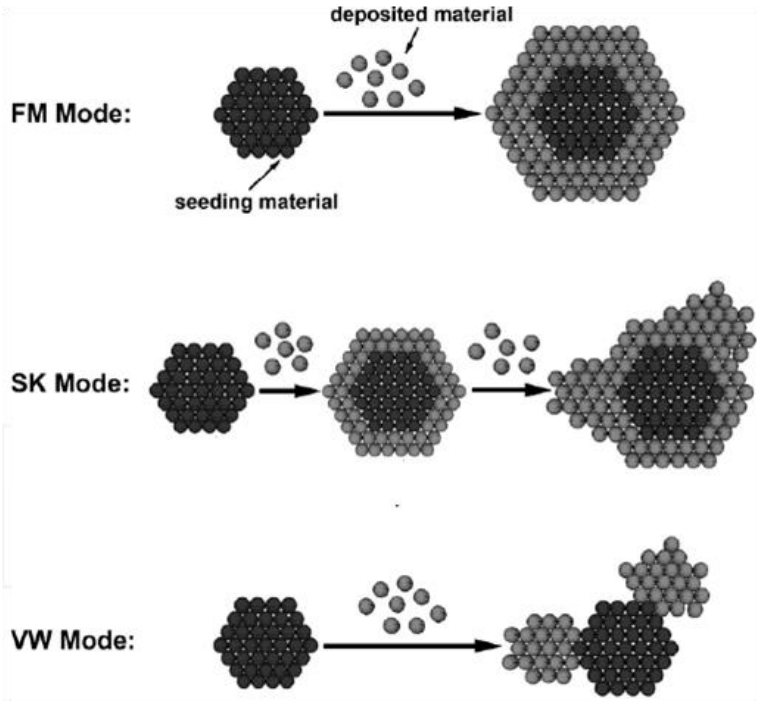


Figure 28 : Différents modes de croissance d'un métal à la surface d'un autre.[27]

Il sera intéressant de voir expérimentalement suivant quel mode les métaux se déposeront à la surface des nanoparticules de carbure de fer. Il faut toutefois garder à l'esprit que la présence de ligands à la surface des nanoparticules préformées peut modifier leurs énergies de surface et influencer de manière imprévisible le mode de croissance du second métal.

3.2 Synthèse de nanoparticules de FeC@Ni

Le dépôt de nickel – catalyseur classique de la réaction de Sabatier – à la surface des nanoparticules de carbure de fer a constitué notre objectif prioritaire.

Alors que la synthèse d'alliages fer-nickel est relativement bien documentée,[28-30] les exemples de dépôt de Ni à la surface de métaux de transition non nobles restent rares. On peut toutefois mentionner un brevet publié en 2014 (inventeur : L. Greenlee) qui décrit la synthèse de nanoparticules de « Fe_xO_y@Ni_xO_y ».[31] Pour cela, des nanoparticules d'oxyde de fer sont synthétisées par décomposition de $FeSO_4(H_2O)_7$ dans l'eau en présence de $NaBH_4$. L'addition du sel de nickel $NiCl_2(H_2O)_6$ aux nanoparticules d'oxyde de fer conduit ensuite à la formation d'une couche de Ni. Cependant, les conditions décrites ne sont pas compatibles avec l'utilisation de composés sensibles à l'oxydation.

Une autre méthode, reportée par Xu *et al.*, met en jeu la synthèse de nanoparticules de Cu@Ni en une seule étape.[32] Pour cela, les précurseurs de Cu et Ni ($CuCl_2$ et $NiCl_2$) sont réduits par NH_3BH_3 en présence de polyvinylpyrrolydone (PVP). Le précurseur de Cu est réduit en premier, formant des nuclei de Cu(0) à la surface desquels le $NiCl_2$ va être réduit à son tour en Ni(0).

Dans notre cas, nous cherchons une voie de synthèse nous permettant de déposer une couche de Ni(0) à la surface des nanoparticules de carbure de fer tout en conservant leur taille et monodispersité, et ce, sans les oxyder.

Le précurseur de nickel choisi est le $Ni(acac)_2$. Les conditions de synthèse mises en œuvre sont relativement simples et consistent en l'addition du $Ni(acac)_2$ aux nanoparticules de carbure de fer préalablement dispersées dans le mésitylène. La réaction est réalisée sous H_2 à 150°C pendant une nuit. L'influence de divers paramètres (équivalents de $Ni(acac)_2$, ajout de ligands, temps d'homogénéisation avant mise sous H_2, etc.) a été étudiée afin d'optimiser la synthèse, mais ces résultats ne seront pas présentés ici. Les conditions optimales pour le dépôt de Ni à la surface de carbure de fer sont les suivantes (Figure 29).

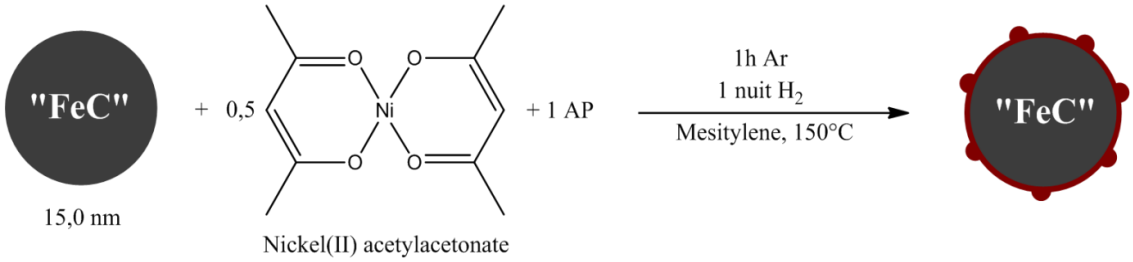


Figure 29 : Voie de synthèse de nanoparticules de FeC@Ni.

Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées dans un premier temps par MET, DRX et VSM à 300 K (Figure 30).

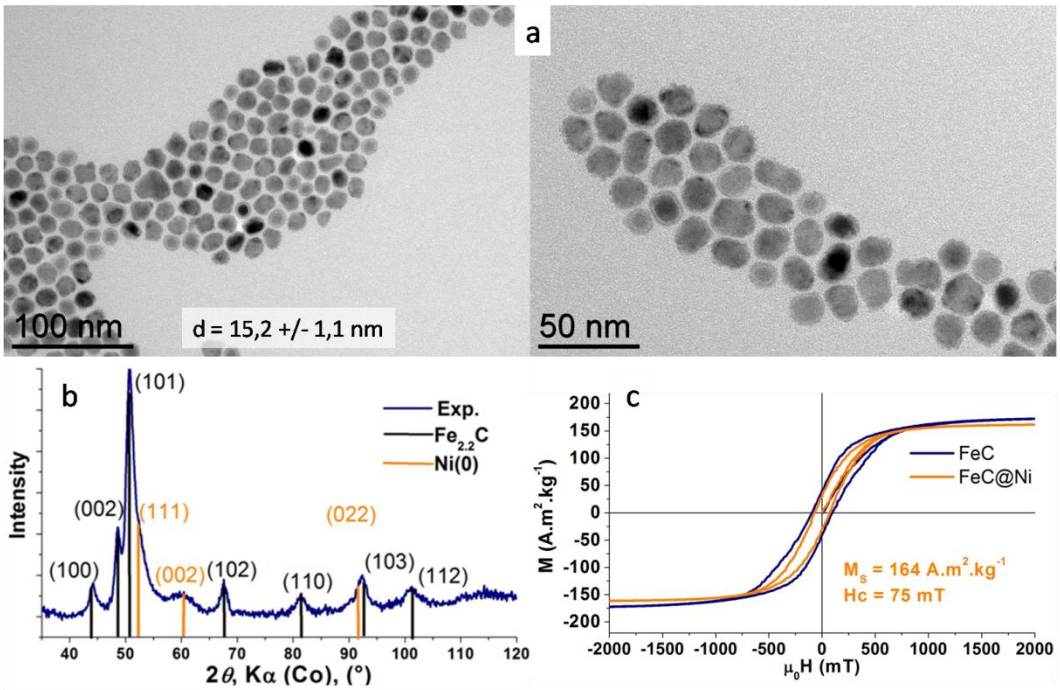


Figure 30 : Caractérisation des nanoparticules synthétisées. (a) Images MET, (b) DRX, (c) VSM 300 K

Les images MET mettent en évidence une légère modification de la morphologie des nanoparticules. La structure cœur@coquille des nanoparticules de FeC de départ n'est quasiment plus visible, et sur la plupart des nanoparticules sont présents de petits îlots de contraste plus foncé. On peut penser que ces îlots proviennent de la croissance de Ni à la surface des nanoparticules de FeC. Les nanoparticules conservent néanmoins une dispersion en taille étroite. L'analyse DRX montre quant à elle que l'échantillon obtenu contient effectivement du Ni(0) cristallisé dans la phase cubique face centrée (fcc). L'alliage fer-nickel n'est pas visible. Les propriétés magnétiques des nanoparticules synthétisées sont légèrement réduites par rapport à celles des FeC de départ. Le M_S (calculé par rapport à la masse de Fe + Ni) passe ainsi de 170 à 163 $A.m^2.kg^{-1}$, et le champ coercitif de 100 à 75 mT. Ces

observations sont cohérentes avec la présence de Ni à la surface des nanoparticules puisque le Ni possède un M_S inférieur au carbure de Fe (54 $A.m^2.kg^{-1}$) et est magnétiquement plus doux (=> diminution du champ coercitif). Tous ces éléments plaident en faveur d'une croissance de Ni à la surface des nanoparticules, mais aucun n'est apte à la démontrer. Pour cela, une caractérisation plus poussée des nanoparticules obtenues a été nécessaire, en particulier par STEM-EDX (Figure 31).

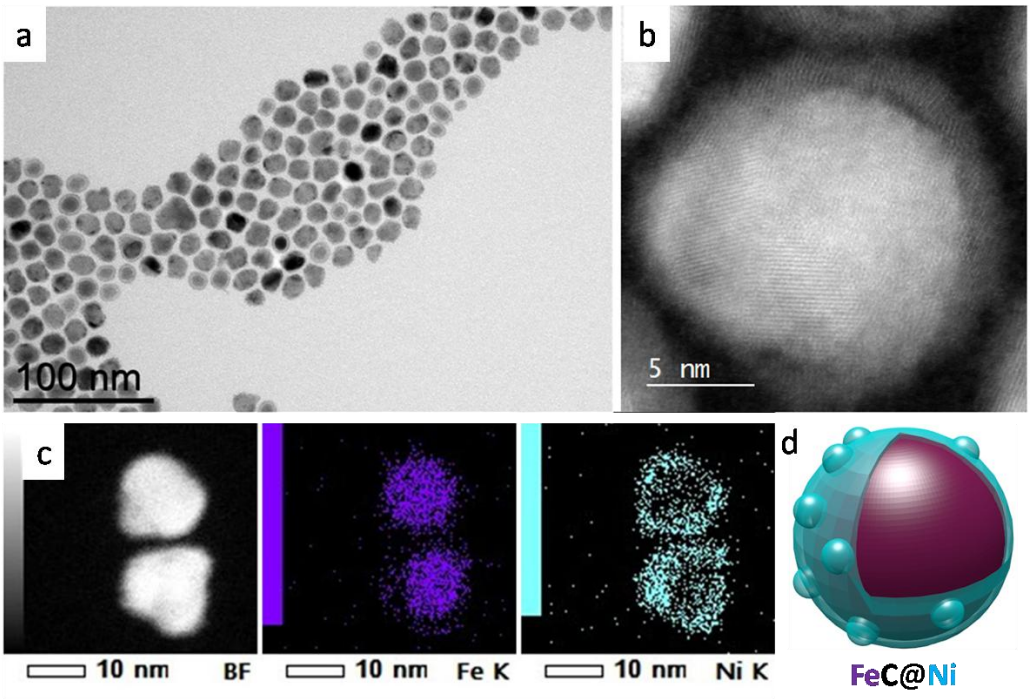


Figure 31 : Caractérisations complémentaires des NPs de FeC@Ni. (a) MET conventionnel, (b), STEM-HAADF, (c) cartographie élémentaire STEM-EDX (violet : Fe, bleu clair : Ni), (d) représentation schématique des NPs FeC@Ni.

Les analyses EDX et EELS mettent toutes deux clairement en évidence la présence de nickel localisée à la surface des nanoparticules de carbure de fer, que ce soit sous la forme d'une couche complète ou d'îlots de croissance. Ce mode de croissance est proche du mode *SK*, avec une couche fine surmontée d'îlots de croissance. L'objectif est donc atteint. L'analyse élémentaire de cet échantillon indique qu'il contient 50,6% de Fe et 28,7% de Ni (et donc 21% de ligands + carbone).

Il est important de noter que le $Ni(acac)_2$ est un précurseur très stable qui ne se décompose pas dans le mésitylène sous H_2 à 150°C, même pour des temps de réaction longs (72 h). Les nanoparticules de carbure de fer présentes en solution agissent alors comme des catalyseurs, permettant au $Ni(acac)_2$ de se décomposer dans des conditions inhabituelles. Cette technique à

l'avantage de favoriser la nucléation hétérogène du Ni à la surface des nanoparticules de FeC et d'éviter la formation de nanoparticules de Ni par nucléation homogène.

Les équivalents de $Ni(acac)_2$ peuvent être diminués sans problème. En revanche, au-delà de 0,5 équivalents, les nanoparticules commencent à s'agréger et à coalescer.

Ainsi avons-nous pu développer une voie de synthèse permettant de déposer du Ni(0) à la surface de nanoparticules de carbure de fer tout en conservant globalement leur forme et monodispersité. Les propriétés magnétiques (M_S, Hc) des nano-objets résultants sont légèrement réduites par rapport aux nanoparticules de FeC de départ mais restent tout à fait correctes.

3.3 Synthèse de nanoparticules de FeC@CuZn

En marge de l'objectif principal de cette thèse qu'est la réaction de Sabatier, nous nous sommes intéressés à la réaction d'hydrogénation du CO_2 en méthanol, également très prometteuse pour le stockage chimique de l'énergie.[33] Les catalyseurs classiquement utilisés pour cette réaction sont à base d'un mélange de cuivre et de zinc.[34-37] C'est pourquoi nous avons tenté de déposer ces deux métaux à la surface des nanoparticules de carbure de fer.

Les précurseurs utilisés pour cette étude sont le Cu(mesityl) et le Zn(dicyclohexyl), composés bien connus au laboratoire. Cependant, ces deux précurseurs nécessitent des conditions de décomposition très différentes. Alors que le précurseur de cuivre peut être décomposé très facilement sous H_2 à des températures basses autour de 80°C, le précurseur de zinc est quant à lui beaucoup plus stable, et sa décomposition est difficile à réaliser sous H_2, même à 150°C. Ainsi, une addition simultanée de Cu(mesityl) et Zn(dicyclohexyl) aux nanoparticules de carbure de fer pour former directement une couche de CuZn ne semble-t-elle pas être une stratégie adaptée dans le cas présent. Nous avons donc pris le parti de réaliser ce dépôt en deux étapes en synthétisant tout d'abord des nanoparticules de FeC@Cu (ou de FeC@Zn), puis de FeC@CuZn.

3.2.1 Synthèse de nanoparticules de FeC@Cu

Il existe plusieurs exemples dans la littérature de synthèses de nanoparticules bimétalliques à base de fer et de cuivre. Une fois de plus, les synthèses d'alliages Fe-Cu par co-réduction sont les plus courantes, et les nanoparticules obtenues sont majoritairement utilisées pour des applications en catalyse.[38-39] Les exemples traitant de la synthèse de nanoparticules cœur-coquille Fe@Cu sont plus rares. On peut toutefois citer les travaux de Xu *et al.*[40] Les auteurs

décrivent la synthèse de nanoparticules de Fe@Cu par réduction successive de $FeCl_2(H_2O)_4$ et $Cu(SO_4)$ en présence de $NaBH_4$ et de polyvinylpyrolidone (PVP). La quantité de cuivre à la surface des nanoparticules de Fe peut être contrôlée en jouant sur les équivalents de $Cu(SO_4)$ introduits. L'étude des propriétés magnétiques des nanoparticules obtenues indique que la présence de Cu entraine une chute conséquente du M_S (de ~ 45 $A.m^2.kg^{-1}$ à ~ 25 $A.m^2.kg^{-1}$). De plus, les nanoparticules synthétisées sont oxydées, peu cristallines, relativement polydisperses et présentent un état d'agrégation/coalescence avancé (voir Figure 32).

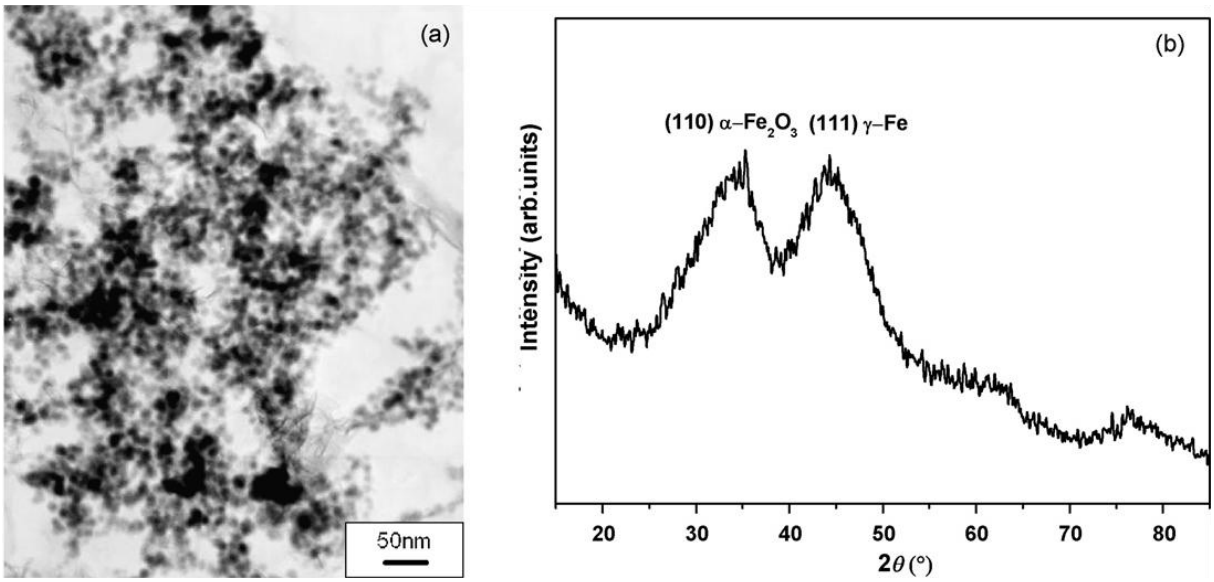


Figure 32 : Analyses MET et DRX de nanoparticules de Fe_xO_y@Cu_y synthétisées par réductions successives de $FeCl_2(H_2O)_4$ et $Cu(SO_4)$ en présence de $NaBH_4$.[40] (a) MET, (b) DRX.

Une telle voie de synthèse ne nous permettrait donc pas d'obtenir des nano-objets de qualité suffisante pour des applications en chauffage par induction magnétique.

Nous avons opté pour une stratégie de synthèse comparable à celle nous ayant fournit les nanoparticules de FeC@Ni. Le précurseur de cuivre a été ajouté à une dispersion de nanoparticules de carbure de fer dans le mésitylène en présence d'HDA (ligand facilitant la redispersion des nanoparticules). Afin d'optimiser les conditions réactionnelles, les effets de la température et de la quantité de Cu(mésityl) introduite ont été étudiés.

<u>Remarque</u> : pour la suite de ce chapitre, la terminologie FeC@X sera utilisée pour le dépôt d'un metal X à la surface des nanoparticules de FeC, et ce quelle que soit la nature du dépôt (couche, ilôts, etc.).

3.2.1.1 Influence de la température

Pour cette série d'expériences, les équivalents de Cu(mésityl) ont été fixés à 0,5 et la température de réaction a été testée entre 60 et 80°C (Figure 33).

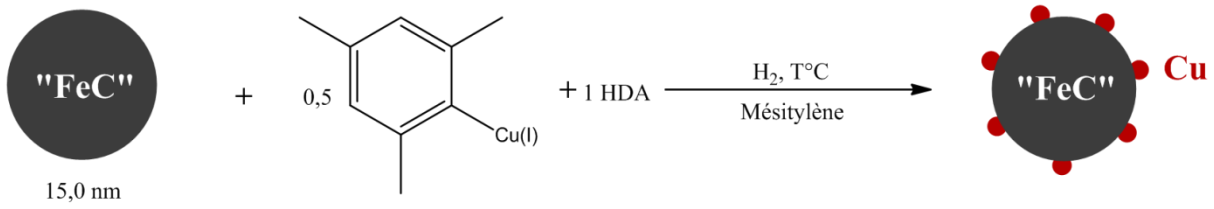


Figure 33 : Influence de la température sur la synthèse de nanoparticules de FeC@Cu.

Pour une identification rapide des conditions les plus prometteuses, le critère de sélection est l'analyse MET. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 34).

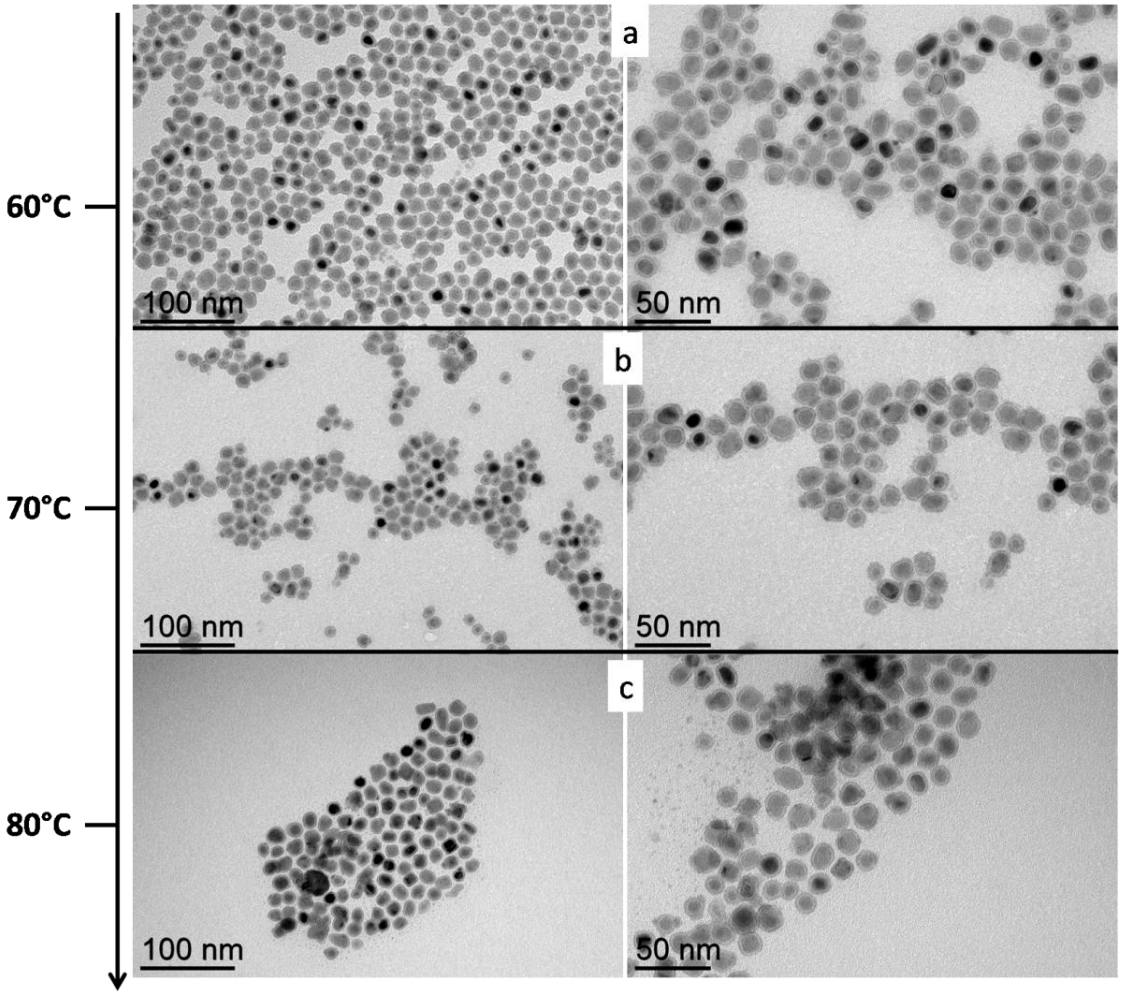


Figure 34 : Analyses MET de nanoparticules de FeC@Cu synthétisées à différentes températures. (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C.

On constate que pour les réactions réalisées à 60 et 70°C, les nanoparticules obtenues présentent des îlots de croissance à leur surface et aucune nucléation homogène n'est observée. Ces conditions semblent adaptées à la croissance hétérogène de Cu à la surface du carbure de fer. À 80°C en revanche, seule une partie des nanoparticules présente des îlots de croissance, et de nombreuses petites nanoparticules sont visibles, résultant très probablement de la nucléation homogène. Il semble donc avantageux de réaliser la réaction à température modérée afin de favoriser la nucléation hétérogène et d'éviter la nucléation homogène. Il est intéressant de noter que dans les conditions étudiées, les nanoparticules n'ont pas subi de coalescence.

3.2.1.2 Influence de la quantité de précurseur de cuivre

Pour la seconde série d'expériences, nous avons étudié l'influence des équivalents de Cu(mésityl) introduits sur la morphologie des nanoparticules. La température de réaction a pour cela été fixée à 70°C (Figure 35).

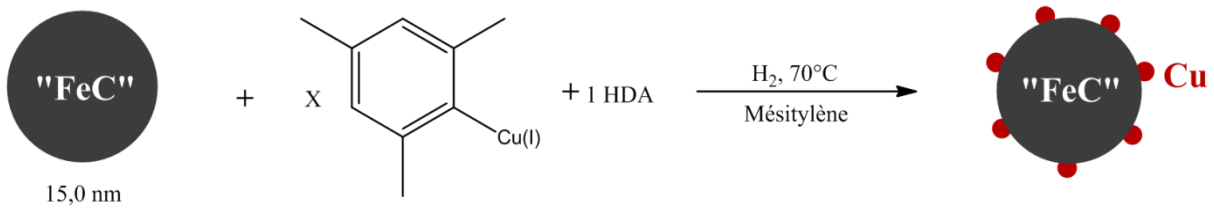


Figure 35 : Influence de la quantité de précurseur de Cu sur la synthèse de nanoparticules de FeC@Cu.

Les résultats MET sont présentés ci-dessous (Figure 36).

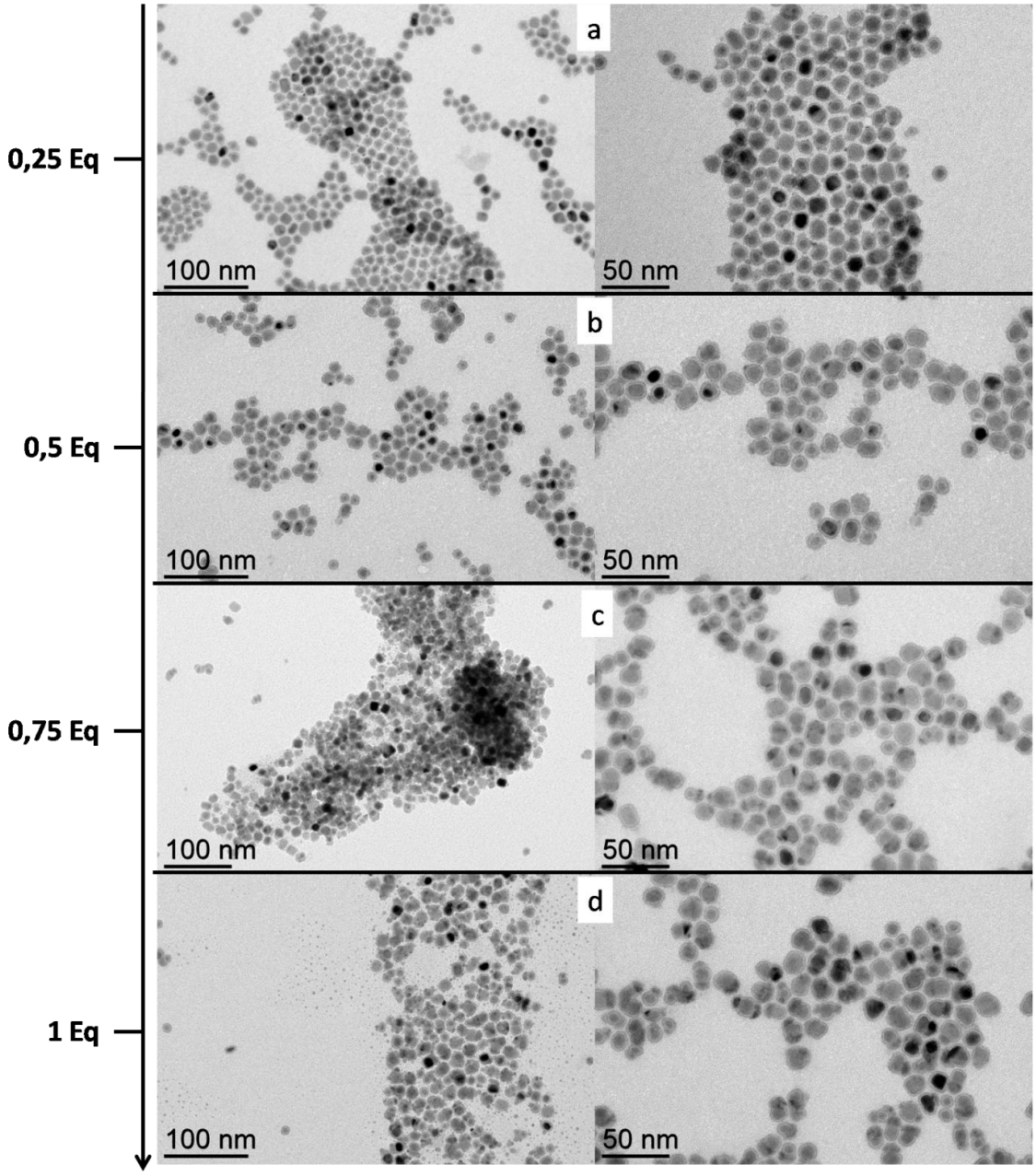


Figure 36 : Analyses MET de nanoparticules de FeC@Cu synthétisées avec différents équivalents de Cu(mésityl). (a) 0,25 Eq, (b) 0,5 Eq, (c) 0,75 Eq, (d) 1 Eq.

On constate que pour 0,25 et 0,5 équivalents de précurseur de cuivre, la nucléation homogène est évitée et les nanoparticules sont couvertes de petits îlots de croissance. Avec 0,75 et 1 équivalent en revanche, la présence de petites nanoparticules est clairement visible, mettant en évidence un processus de nucléation homogène. Les nanoparticules de carbure de fer présentent quant à elles de gros îlots de croissance à leur surface.

En somme, en se basant uniquement sur les images MET, les conditions idéales pour le dépôt de cuivre correspondent à une température de 60-70°C et une quantité de précurseur de cuivre inférieure ou égale à 0,5 équivalents.

Pour une caractérisation plus poussée, nous avons sélectionné les nanoparticules obtenues après réaction à 70°C en présence de 0,5 équivalents de Cu(mésityl). Ces nanoparticules ont été caractérisées par DRX et VSM à 300 K (Figure 37).

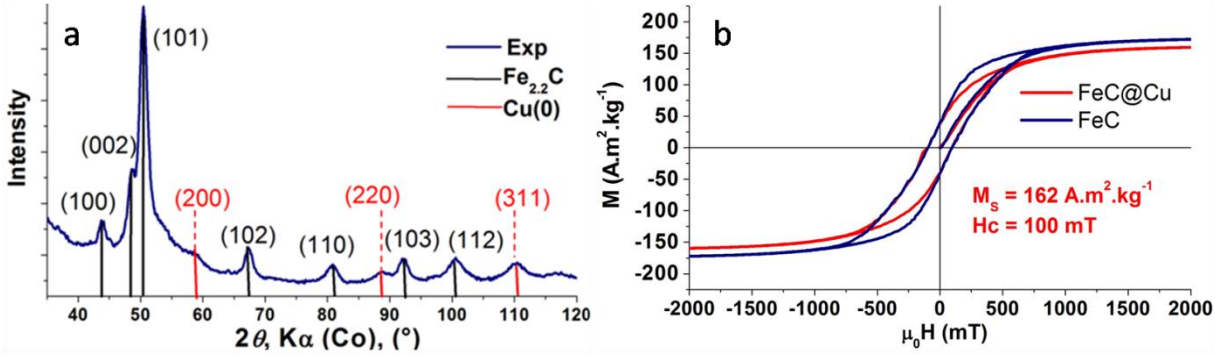


Figure 37 : Caractérisation de nanoparticules de FeC@Cu obtenues par réaction à 70°C en présence de 0,5 Eq de Cu(mésityl). (a) DRX, (b) VSM 300 K.

Le diffractogramme des rayons X met en évidence la présence de Cu(0) dans l'échantillon étudié. Les propriétés magnétiques des nanoparticules obtenues sont très similaires à celles des nanoparticules de carbure de fer de départ. Le champ coercitif est identique (100 mT), et on peut seulement noter une légère baisse d'aimantation à saturation (170 => 162 $A.m^2.kg^{-1}$, calculée seulement par rapport à la masse de Fe car Cu non magnétique).

Afin de confirmer la présence de cuivre et de le localiser, les nanoparticules ont été analysées par STEM-EDX (Figure 38).

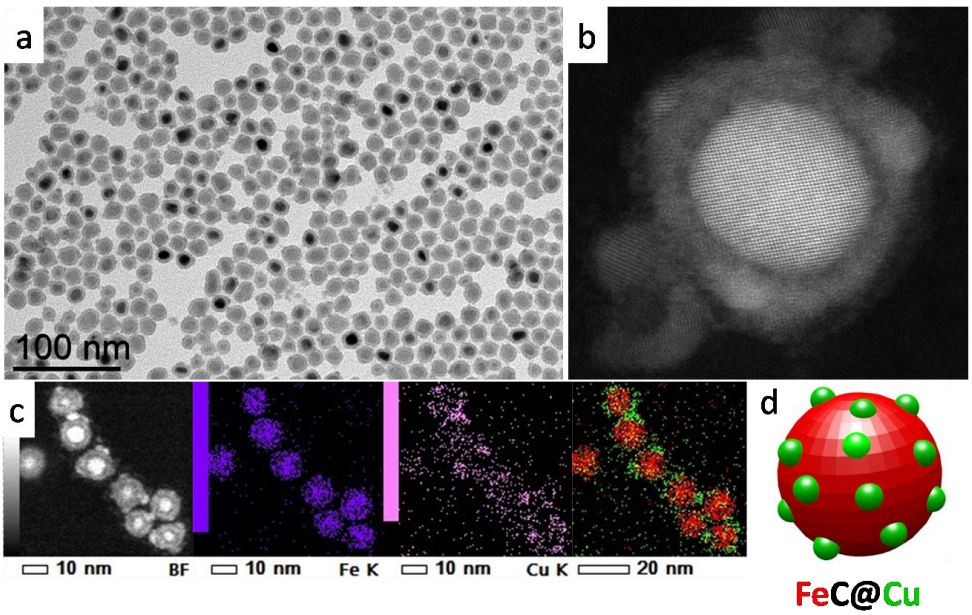


Figure 38 : Caractérisations complémentaires des nanoparticules de FeC@Cu. (a) MET, (b), STEM-HAADF, (c) cartographie élémentaire STEM-EDX, (d) représentation schématique des nanoparticules de FeC@Cu.

Ces analyses complémentaires montrent que le cuivre est bel et bien localisé à la surface des nanoparticules de carbure de fer. Néanmoins, il ne forme pas une couche homogène sur toute leur surface mais est plutôt présent sous la forme de petits îlots. La croissance du cuivre sur le carbure de fer se fait donc plutôt selon le mode *VW* . L'analyse élémentaire de cet échantillon indique qu'il contient 66% de Fe et 23% de Cu (et donc 11% de ligands + carbone).

Ainsi cette voie de synthèse nous a-t-elle permis d'obtenir des nanoparticules de FeC@Cu monodisperses en taille et conservant globalement les bonnes propriétés magnétiques des nanoparticules de départ.

3.2.2 Dépôt de Zn sur les nanoparticules de FeC@Cu

Les nanoparticules de FeC@Cu ayant été synthétisées avec succès, l'objectif est maintenant de réaliser le dépôt du zinc. Pour cela, le précurseur Zn(dicyclohexyl) a été utilisé. Une étude préliminaire de ses conditions de décomposition nous a permis de voir qu'il ne se décompose pas sous H_2 dans le mésitylène, même à 150°C. La solution reste dans ce cas parfaitement transparente pour des temps très longs (> 72 h). En revanche, lorsque que le précurseur est exposé à un mélange CO/H_2 (1/1) à 150°C, la solution vire au noir et un précipité noir se forme très rapidement. En présence de CO seul, le précurseur se décompose également mais beaucoup plus lentement. On peut donc penser que la présence de CO entraîne la formation d'espèces de Zn moins stables que le Zn(dicyclohexyl) qui sont capables de se décomposer par réduction (rapide sous H_2, plus lente sous CO seul) pour former des nanoparticules (Figure 39).

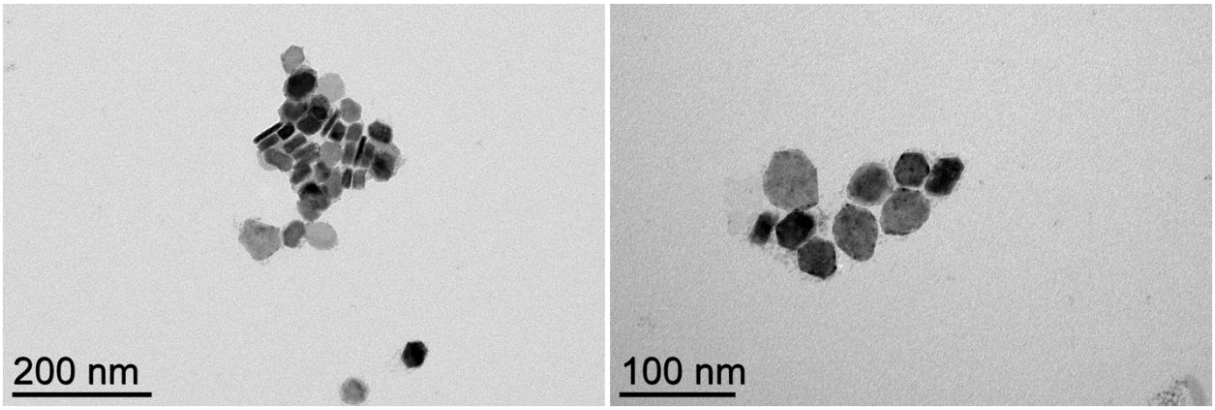


Figure 39 : Images MET des nanoparticules de Zn obtenues par décomposition du Zn(dicyclohexyl) sous H_2/CO à 150°C.

À la suite de ces observations, nous avons étudié la décomposition de Zn(dicyclohexyl) en présence de FeC@Cu sous CO/H_2 et sous CO seul. Les diverses expériences mise en œuvre

ne seront pas détaillées ici. Les conditions réactionnelles les plus prometteuses pour la formation de nanoparticules de FeC@CuZn sont les suivantes (Figure 40) :

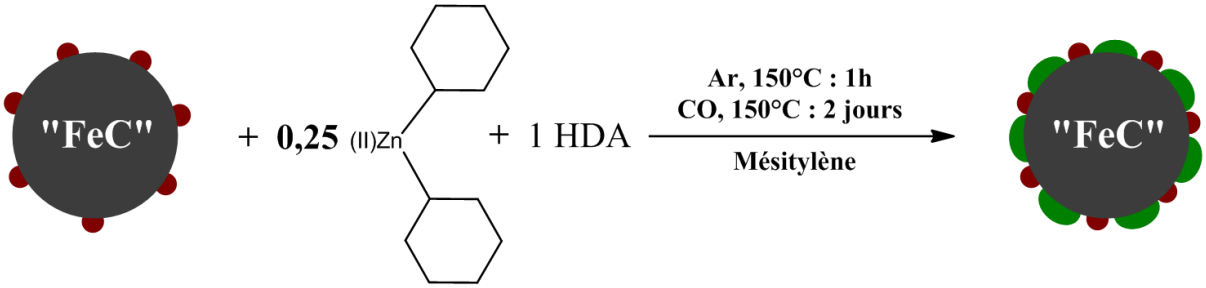


Figure 40 : Conditions sélectionnées pour la synthèse de nanoparticules de FeC@CuZn.

Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par MET, DRX et VSM (Figure 41).

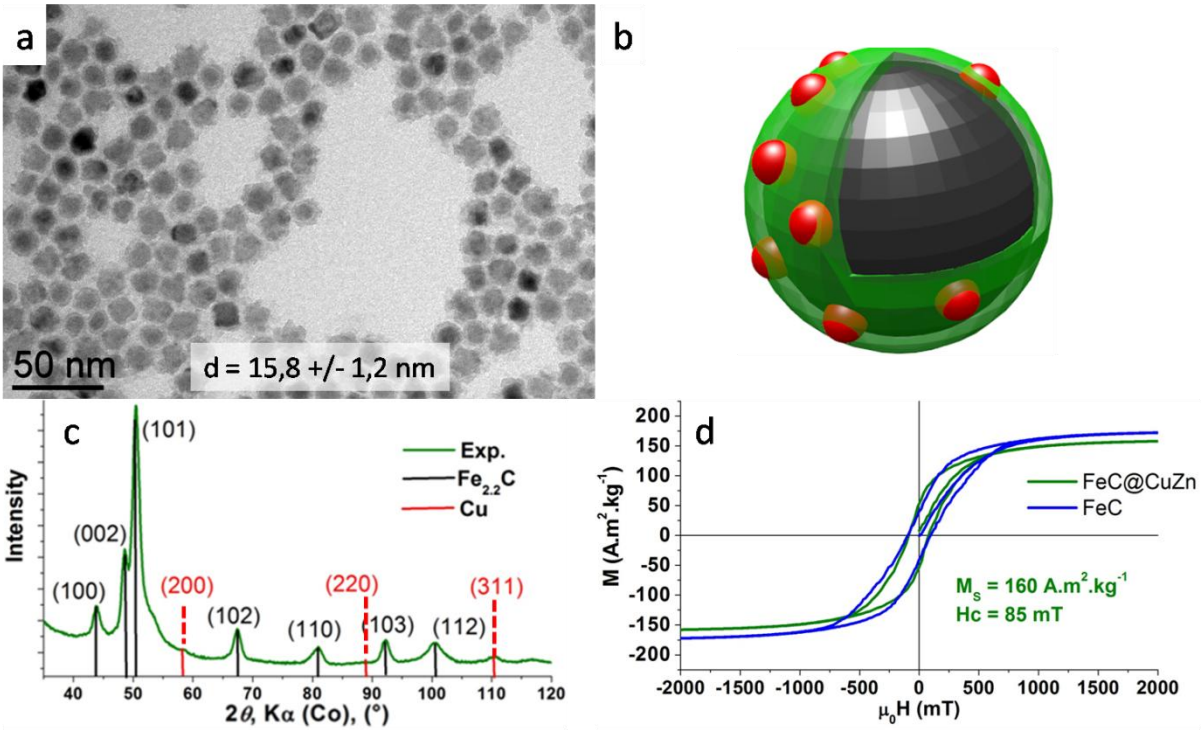


Figure 41 : Caractérisation des nanoparticules synthétisées. (a) Image MET, (b) représentation schématique des nanoparticules de FeC@CuZn (c) DRX, (d) VSM à 300 K.

Alors que les images MET mettent en évidence une modification de la morphologie des nanoparticules (surface « dentelée », augmentation de taille) laissant penser à la formation d'une coquille de Zn, la DRX ne permet pas de confirmer sa présence. Il est toutefois possible que le Zn formé ne soit pas cristallin, et donc invisible en DRX. L'analyse VSM montre que l'aimantation à saturation des nanoparticules est similaire à celles de FeC@Cu. Le champ coercitif est néanmoins légèrement réduit (85 mT au lieu de 100 mT). L'analyse élémentaire de cet échantillon indique qu'il contient 37% de Fe, 15% de Cu et 7,6% de Zn (et donc 40,4%

de ligands + carbone). Afin de connaitre la localisation précise du Zn dans les nanoparticules, des analyses complémentaires de type STEM-EDX seront nécessaires.

3.2.3 Synthèse de nanoparticules de FeC@Zn

Nous avons également essayé de déposer le zinc directement à la surface des nanoparticules de carbure de fer. Bien que les différents tests effectués ne nous aient pas permis d'atteindre cet objectif, nous avons pu mettre en évidence un phénomène intéressant lors de la réaction sous H_2 du précurseur Zn(dicyclohexyl) en présence des nanoparticules de carbure de fer (Figure 42).

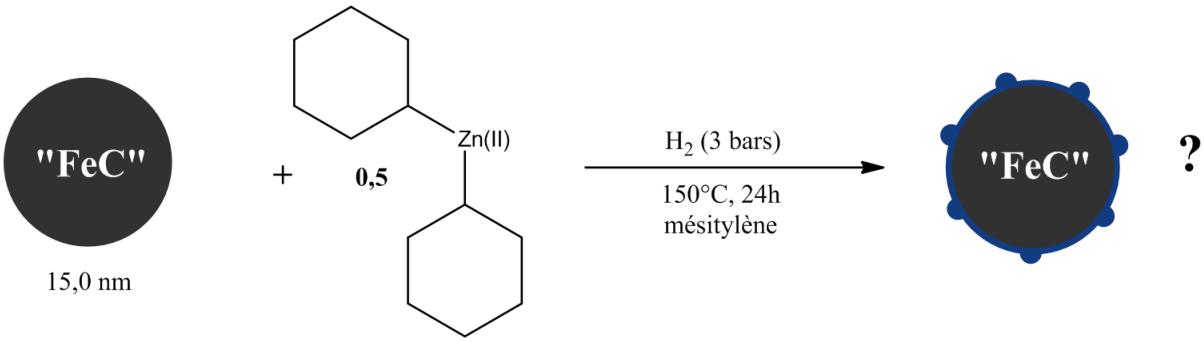


Figure 42 : Conditions réactionnelles pour l'essai de dépôt de zinc sur les nanoparticules de carbure de fer.

Après 24 h, la réaction est stoppée et les nanoparticules sont analysées par MET et DRX (Figure 43).

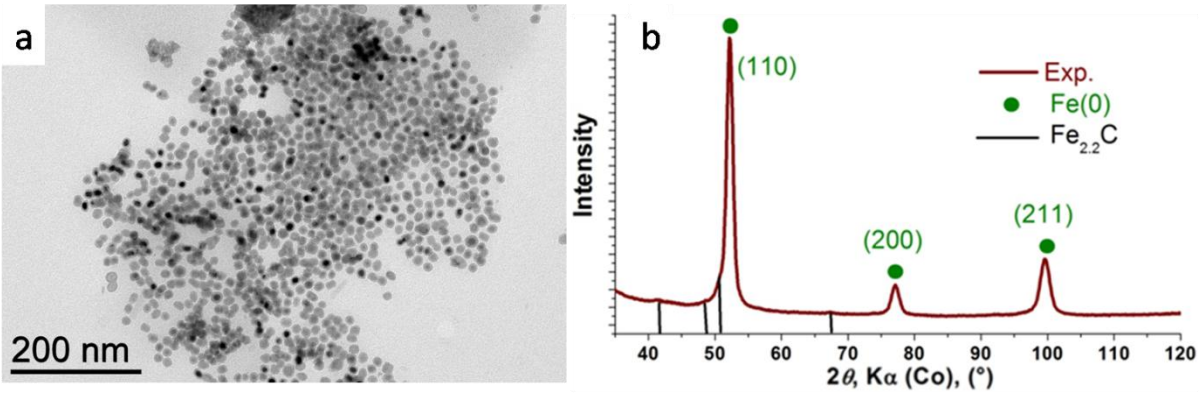


Figure 43 : Caractérisation des nanoparticules après réaction. (a,b) MET, (c) DRX.

Les images MET indiquent que la taille et la forme des nanoparticules sont conservées. Toutefois, on peut observer une modification de la structure cœur@coquille des nanoparticules de carbure de fer, avec le cœur qui devient moins visible. En revanche, rien ne laisse présager d'un dépôt de zinc à la surface des nanoparticules. Le diffractogramme RX montre les 3 pics caractéristiques de la phase Fe(0) bcc alors que les phases de carbure de fer

et de zinc sont invisibles. Ainsi les nanoparticules de carbure de fer ont-elles été réduites dans ces conditions. Ce résultat est surprenant, exposer les nanoparticules de carbure de fer sous H_2 à 150°C n'étant pas suffisant à les réduire en Fe(0). Le zinc joue donc un rôle important dans ce cas, puisqu'il favorise d'une manière ou d'une autre la réduction du carbure de fer en Fe(0). Alors que le cuivre – additif courant des catalyseurs Fischer-Tropsch – est connu pour favoriser la réduction des oxydes de fer en Fe(0),[41-42] le zinc est quant à lui plutôt utilisé pour augmenter la surface spécifique du catalyseur et accélérer l'hydrogénation du CO.[41-42] Nous n'avons pas pu trouver d'exemples dans la littérature présentant la réduction de carbures de fer assistée par le zinc. De plus, il est difficile de proposer un mécanisme dans ce cas puisque nous ne savons pas si cet effet est dû au complexe de zinc, à un complexe intermédiaire ou au zinc métallique.

Nous avons tout d'abord voulu déterminer la température minimale permettant de réduire les nanoparticules de carbure de fer en présence de zinc. Alors que rien ne se passe à 120°C, une température de 130°C est suffisante pour activer la réduction du carbure de fer en Fe(0) (Figure 44).

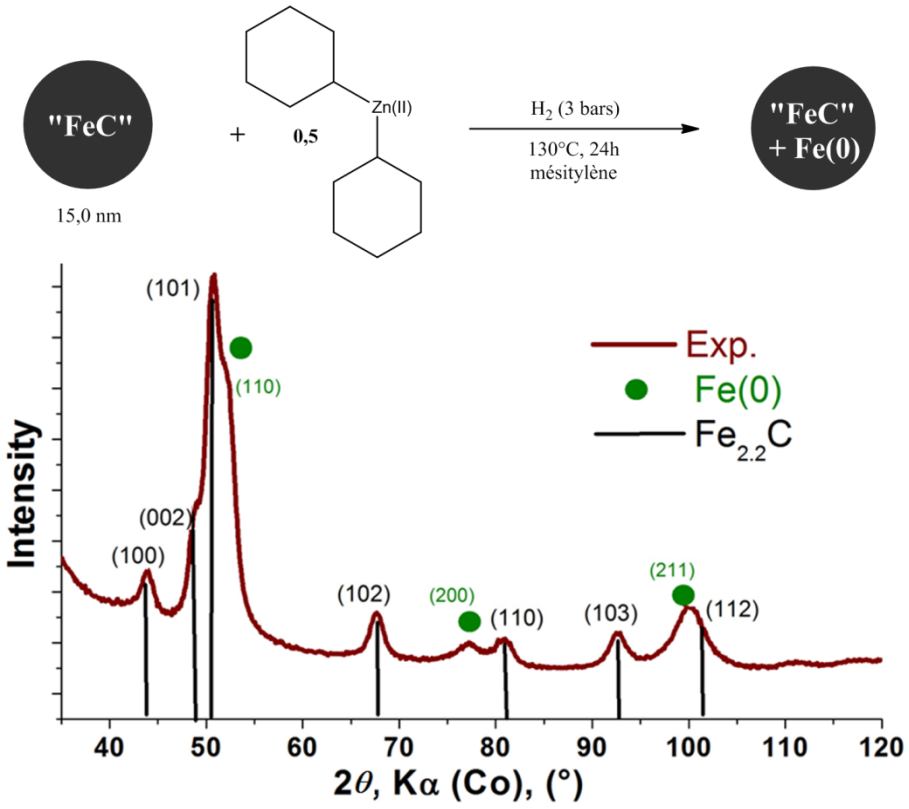


Figure 44 : Caractérisation des nanoparticules après réaction.

On observe dans ce cas un mélange de $Fe_{2.2}C$ et de Fe(0), signifiant que la réduction est plus lente qu'à 150°C. L'effet de l'ajout de Zn(dicy) est toutefois remarquable puisque sous H_2 seul, des températures de l'ordre de 200°C sont nécessaires pour convertir les nanoparticules de carbure de fer en Fe(0) (voir chapitre III).

Nous avons ensuite cherché à diminuer la quantité de précurseur de zinc introduite afin de confirmer le caractère catalytique de cette réduction. Pour cela, la réaction a été réalisée à 150°C en présence de seulement 0,25 équivalents de Zn(dicyclohexyl) (Figure 45).

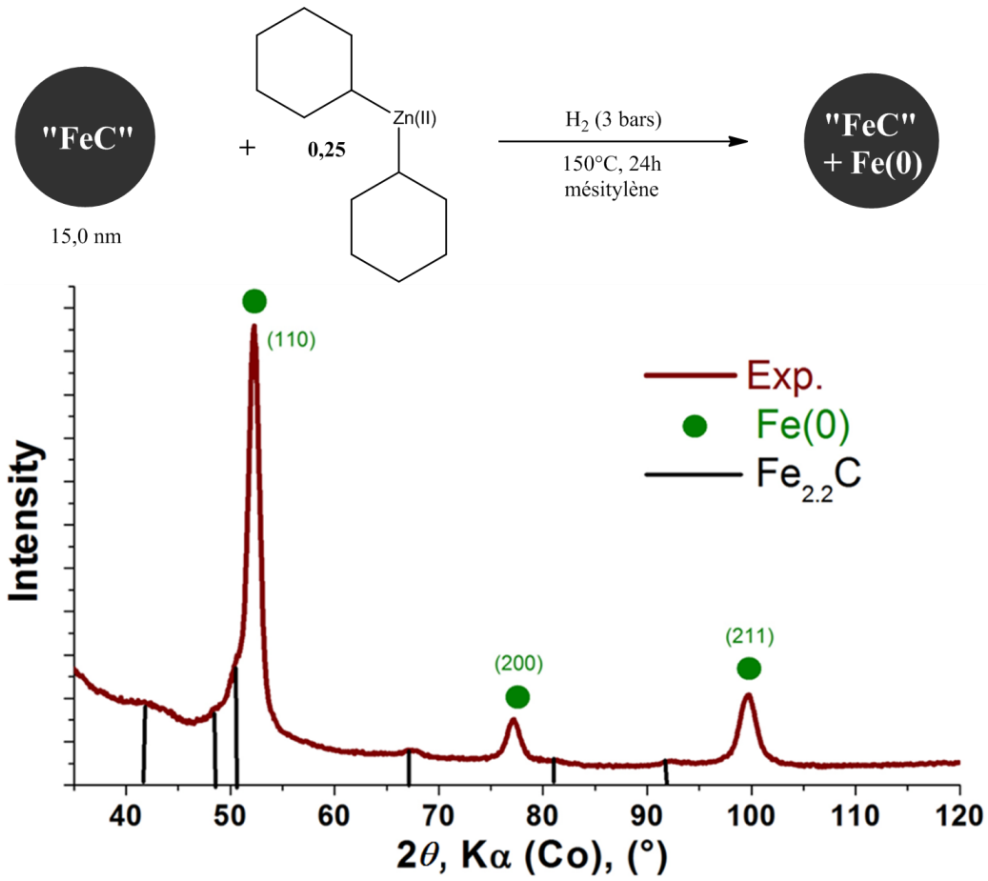


Figure 45 : Caractérisation des nanoparticules après réaction.

Après 24 h à 150°C, le diffractogramme obtenu est très similaire à celui observé quand 0,5 équivalents de Zn(dicyclohexyl) sont utilisés. Il semblerait donc que les nanoparticules de carbure de fer subissent une réduction catalytique. Des expériences complémentaires seront néanmoins nécessaires afin de confirmer cette observation et de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la réduction des phases de carbure de fer assistées par le zinc.

En conclusion, l'addition d'un complexe de zinc aux nanoparticules de carbure de fer ne nous a pas permis de synthétiser des nanoparticules de FeC@Zn. Par contre, nous avons mis en évidence un nouveau phénomène de réduction des nanoparticules de carbure de fer en Fe(0).

3.2.3 Conclusion

La décomposition du précurseur Cu(mésityl) en présence de nanoparticules de carbure de fer nous a permis d'obtenir des nanoparticules de FeC@Cu. Les analyses MET et STEM-EDX indiquent que le cuivre est présent à la surface des nanoparticules de FeC sous la forme d'îlots de croissance. Il est intéressant de noter que les propriétés magnétiques des nanoparticules de FeC sont très peu impactées par la présence de Cu, seule une légère baisse du M_S est observée. Le dépôt de Zn sur les nanoparticules de FeC@Cu s'est révélé plus complexe, la décomposition du précurseur utilisé étant particulièrement difficile à maitriser. Dans des conditions optimisées, il nous semble avoir réussi à faire croitre du Zn à la surface des nanoparticules de FeC@Cu, cependant les nanoparticules devront être analysées par STEM-EDX afin de le confirmer.

Il est intéressant de noter que la réaction du précurseur Zn(dicyclohexyl) sur les nanoparticules de carbure de fer sous H_2 à 130-150°C conduit à la réduction du carbure en Fe(0). Des expériences complémentaires seront toutefois nécessaires pour comprendre le rôle exact joué par le zinc.

3.4 Synthèse de nanoparticules de FeC@Pt

Toujours dans le cadre d'applications en catalyse, et afin d'étendre l'éventail de nanoparticules accessibles, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanoparticules de FeC@Pt. Le platine possède d'excellentes propriétés catalytiques pour un grand nombre de réactions clés, mais sa faible abondance et son prix exorbitant constituent de sérieuses limitations. Il est donc avantageux de pouvoir le déposer en fine couche sur un support de moindre coût. Les nanoparticules de FeC peuvent constituer un tel support, d'autant plus que leurs propriétés magnétiques permettent la récupération magnétique du catalyseur.

À la différence du nickel, du cuivre et du zinc, le platine est un métal noble, et la croissance d'un métal noble à la surface d'un métal non noble est réputée particulièrement difficile. Alors que les voies de synthèse menant à des nanoparticules constituées de l'alliage FePt sont très nombreuses, la littérature concernant la synthèse de nanoparticules de structure cœur@coquille Fe@Pt est plutôt restreinte. La méthode la plus utilisée pour accéder à ce genre de nanoparticules est la méthode dite de *underpotential deposition*.[43-44] Dans ce cas,

les nanoparticules « cœurs » sont tout d'abord recouvertes de quelques couches de Cu ou de Pb par électrochimie, puis ces couches sont remplacées par le métal noble choisi par déplacement galvanique. Récemment, l'équipe de Kwon a développé une technique alternative pour la synthèse de nanoparticules Fe@Pt en une étape mettant en jeu la décomposition des précurseurs de Fe et Pt ($Fe(acac)_3$ et $Pt(acac)_2$) en milieu polyols et assistée par ultrasons.[45] Cette méthode leur permet de contrôler l'épaisseur de la couche de platine et de la réduire jusqu'à une monocouche.

Dans notre cas, les cœurs de carbure de fer sont déjà formés, et nous avons fait le choix de déposer le platine à leur surface par décomposition du précurseur $H_2PtCl_6(H_2O)_6$ sous dihydrogène. La décomposition du précurseur $H_2PtCl_6(H_2O)_6$ seul a été étudiée à température ambiante, sous H_2 dans le THF. Il est nécessaire d'utiliser un solvant relativement polaire dans ce cas afin de pouvoir solubiliser le précurseur. Dès la mise sous H_2, la solution de précurseur change de couleur, passant de l'orangé au marron, et fonçant très rapidement avec le temps. Après quelques minutes, des agrégats noirs sont visibles, et le surnageant est limpide. Le matériau obtenu est analysé par MET et DRX. (Figure 46).

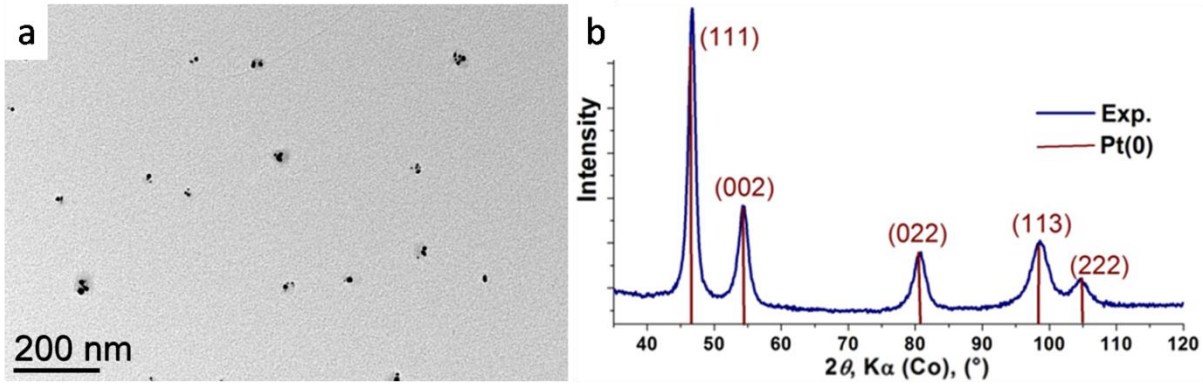


Figure 46 : Caractérisation du matériau synthétisé. (a) MET, (b) DRX.

Les analyses mettent en évidence la formation de nanoparticules cristallisées dans la phase Pt(0) cubique face centrée (fcc). La décomposition du précurseur peut donc se dérouler facilement dans des conditions très douces afin de former des nanoparticules de Pt(0) cristallines.

Nous avons étudié la décomposition de ce précurseur en présence des nanoparticules de carbure de fer. De nombreux paramètres réactionnels ont été testés afin d'identifier des conditions adaptées. Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus dans les conditions suivantes (Figure 47) :

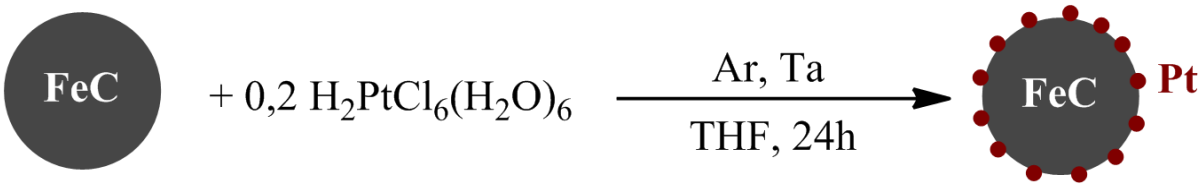


Figure 47 : Conditions sélectionnées pour la synthèse de nanoparticules de FeC@Pt.

Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par analyse MET et DRX (Figure 48).

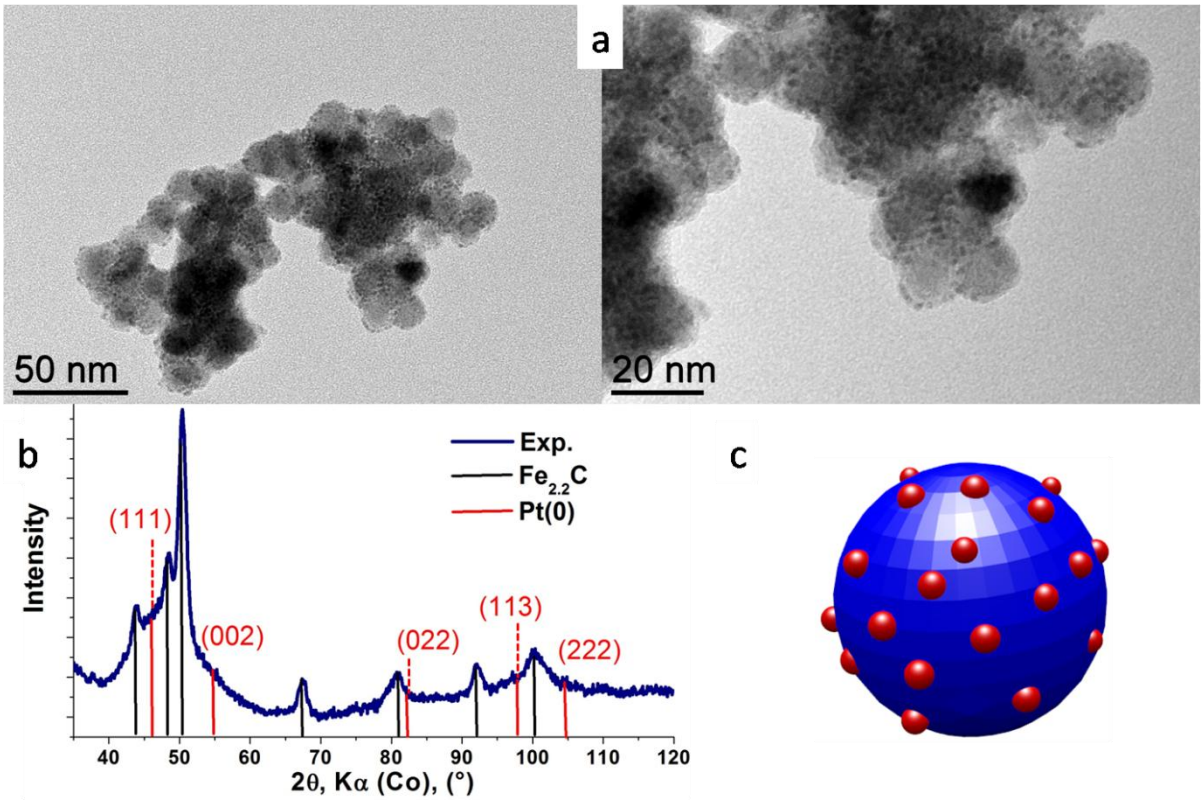


Figure 48 : Caractérisation des nanoparticules de FeC@Pt synthétisées. (a) MET, (b) DRX, (c) représentation schématique des nanoparticules de FeC@Pt

Les images MET mettent en évidence la présence de petites nanoparticules à la surface des nanoparticules de carbure de fer (mode de croissance par îlots *VW*), avec une répartition plutôt hétérogène (certaines nanoparticules ont beaucoup d'îlots, d'autres très peu). Il est toutefois important de souligner que dans ces conditions, la nucléation homogène du Pt a été évitée. L'analyse DRX confirme quant à elle la présence de Pt(0) dans l'échantillon, avec en particulier un épaulement à 2θ = 46° associé au pic (111) du Pt(0). Il semblerait donc que cette méthode nous permette d'obtenir des nanoparticules de FeC@Pt même si la présence de platine devra être confirmée par STEM-EDX pour plus de certitude. On peut remarquer une

certaine agrégation des nanoparticules obtenues, probablement due à l'action de l'HCl sur la surface des nanoparticules et leurs ligands.

Cette étude préliminaire sur le dépôt de Pt sur des nanoparticules de FeC a montré qu'une méthode par déplacement galvanique pouvait être adaptée à nos objectifs. Il reste cependant un travail d'optimisation à réaliser afin d'éviter l'agrégation des nanoparticules et homogénéiser la présence de Pt sur les nanoparticules de FeC. De plus, la localisation du Pt devra être étudiée par STEM-EDX.

3.5 Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie la fonctionnalisation de nanoparticules de carbure de fer par dépôt de différents métaux à leur surface. Pour les métaux non nobles (Ni, Cu, Zn) une réduction des précurseurs associés est suffisante. Pour le platine cependant, une méthode par déplacement galvanique a été nécessaire.

4. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre qu'il était possible de carburer des nanoparticules de Fe(0) obtenues par voie organométallique en les faisant réagir avec un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Cette méthode de carburation – inspirée de la synthèse Fischer-Tropsch – permet de contrôler finement l'incorporation du carbone dans le fer et ainsi de modifier les propriétés magnétiques des nanoparticules obtenues. Deux séries de nanoparticules de carbure de fer monodisperses (dans une gamme de 9 à 15 nm) de compositions variées ont ainsi pu être synthétisées (système A et B) en vue d'applications en chauffage par induction magnétique.

La carburation de nanoparticules de Fe(0) sous CO_2/H_2 est également possible mais requiert des températures plus élevées et l'élimination de l'eau formée en cours de réaction.

La réduction du précurseur $Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ sous CO/H_2 conduit à la formation de nanoparticules sphériques monodisperses (18 et 45 nm) et également à des nano-objets multi-cœurs de type « nanofleurs » (43 nm) résultant de l'assemblage de nanoparticules plus petites. Cependant ces nanoparticules n'étant pas cristallines, nous ne pouvons pas affirmer avec certitude qu'elles sont constituées de carbure de fer. Une analyse Mössbauer serait nécessaire pour statuer sur la question.

Enfin, la possibilité de faire croître différents métaux à la surface des nanoparticules de carbure de fer a été démontrée, et s'avère d'une importance stratégique pour des applications en catalyse.

La voie de synthèse de nanoparticules de carbure de fer en deux étapes s'est révélée la plus à même de nous fournir des nanoparticules de taille, composition et propriétés magnétiques contrôlées et la suite de notre travail sera naturellement basée sur ces particules. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude du comportement des nanoparticules de carbure de fer en conditions réactives, et plus précisément en conditions d'hydrogénation et de synthèse Fischer-Tropsch.

Références

[1] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Kelsen, P. F. Fazzini, J. Carrey, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Letters*, **2012**, 12, 4722-4728.

[2] C. Yang, H. Zhao, Y. Hou, D. Ma, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 15814-15821.

[3] S. Y. Hong, D. H. Chun, J-I. Yang, H. Jung, H-T. Lee, S. Hong, S. Jang, J. T. Lim, C. S. Kim, J. C. Park, *Nanoscale*, **2015**, 7, 16616-16620.

[4] K. Xu, B. Sun, J. Lin, W. Wen, Y. Pei, S. Yan, M. Qiao, X. Zhang, B. Zong, *Nature Communication*, **2014**, 5, 1-8.

[5] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science*, **2004**, 303, 821-823.

[6] L-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 549-557.

[7] O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M. Respaud, *Progress in Solid State Chemistry*, **2005**, 33, 71-79.

[8] L.-M. Lacroix, « Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : Synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée », INSA Toulouse, LPCNO, **2008**.

[9] E. V. Shevchenko, D. V Talapin, H. Schnablegger, A. Komowski, O. Festin, P. Svedlinh, M. Haase, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 9090-9101.

[10] M. V. Kovalenko, M. I. Bodnarchuk, R. T. Lechner, G. Hesser, F. Schäffler, W. Heiss, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 6352-6353.

[11] R. B. Anderson, *Academic Press*, Orlando 302p, **1984**.

[12] M. E. Dry, *Applied Catalysis A*, **1996**, 138, 319-344.

[13] T. R. Motjope, H. T. Dlamini, G. R. Hearne, N. J. Coville, *Catalysis Today*, **2002**, 71, 335-341.

[14] B. H. Davis, *Catalysis Today*, **2009**, 141, 25–33.

[15] S. Li, W. Ding, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 85 –91.

[16] V. Iablokov, Y. Xiang, A.Meffre, P.-F. Fazzini, B. Chaudret, N. Kruse, *ACS Catalysis*, **2016**, 6, 2496-2500.

[17] M. P. Rohde, D. Unruh, G. Schaub, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2005**, 44, 9653-9658.

[18] M. P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J.C. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 115, 123-136.

[19] M. Bayat, M.R. Rahimpour, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **2012**, 9, 73-85.

[20] S. Dutz, J. H. Clement, D. Eberbeck, T. Gelbrich, R. Hergt, R. Müller, J. Wotschadlo, M. Zeisberger, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2009**, 321, 1501-1504.

[21] T.-J. Yoon, H. Lee, H. Shao, S. A. Hildebrand, R. Weissleder, *Advanced Materials*, **2011**, 23, 4793-4797.

[22] L. Lartigue, P. Hugounenq, D. Alloyeau, S. P. Clarke, M. Levy, J.-C. Bacri, R. Bazzi, D. F. Brougham, C. Wilhelm, F. Gazeau, *ACS Nano*, **2012**, 6, 10935-10949.

[23] L. A. W. Green, T. T. Thuy, D. M. Mott, S. Maenosonoc, N. T. K. Thanh, *RSC Advances*, **2014**, 4, 1039-1044.

[24] C. Blanco-Andujar, D. Ortega, P. Southern, Q. A. Pankhurst, N. T. K. Thanh, *Nanoscale*, **2015**, 7, 1768-1775.

[25] P. Hugounenq, M. Levy, D.Alloyeau, L. Lartigue, E. Dubois, V. Cabuil, C. Ricolleau, S. Roux, C. Wilhelm, F. Gazeau, R. Bazzi, *Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116, 15702-15712.

[26] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Letters*, **2015**, 15, 3241-3248.

[27] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today*, **2009**, 4, 143-164.

[28] O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, *Small*, **2007**, 3, 451-458.

[29] H. Wang, J. Li, X. Kou, L. Zhang, *Journal of Crystal Growth*, **2008**, 310, 3072-3076.

[30] Q. Liao, R. Tannenbaum, Z. L. Wang, *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 14262-14265.

[31] Greenlee, Lauren. Iron-nickel core-shell nanoparticles. N° US 2014/0162868 A1. 12/06/2014.

[32] H.-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu, *Chemical Communications*, **2011**, 47, 10999-11001.

[33] G. A. Olah, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44, 2636-2639.

[34] M. V. Twigg, *Catalyst Handbook* (Wolfe, 1989).

[35] M. Kurtz, N. Bauer, C. Büscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. A. Fischer, M. Muhler, *Catalysis Letters*, **2004**, 92, 49-52.

[36] R. Becker, H. Parala, F. Hipler, O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, W. Grünert, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, A. Birkner, C. Wöll, S. Schäfer, R. A. Fischer, *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, 43, 2839-2842.

[37] C. Yang, Z. Ma, N. Zhao, W. Wei, T. Hu, Y. Sun, *Catalysis Today*, **2006**, 115, 222-227.

[38] G. Nam, J. Park, M. Choi, P. Oh, S. Park, M. G. Kim, N. Park, J. Cho, J.-S. Lee, *ACS Nano*, **2015**, 9, 6493-6501.

[39] J. Wang, C. Liu, L. Tong, J. Li, R. Luo, J. Qi, Y. Li, L. Wang, *RSC Advances*, **2015**, 5, 69593-69605.

[40] X. Zhang, B. Wang, X. Xu, *Applied Surface Science*, **2010**, 256, 4109-4113.

[41] S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, *Catalysis Letters*, **2001**, 77, 197-205.

[42] G. Jacobs, W. Ma, B. H. Davis, *Catalysts Review*, **2014**, 4, 49-76.

[43] J. Zhanget, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R. R. Adzic, *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108, 10955–10964.

[44] R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio, F. Uribe, *Topics in Catalysis*, **2007**, 46, 249–262.

[45] J.-H. Jang, E. Lee, J. Park, G. Kim, S. Hong, Y.-U. Kwon, *Nature Scientific Reports*, **2013**, 3, 2872.

Chapitre III : Le carbure de fer dans la synthèse Fischer-Tropsch

1. Synthèse de nanoparticules de fer marquées au carbone 13 137
2. La RMN en phase gazeuse 138
3. Les carbures de fer en conditions réductrices 139
3.1 Réactions en réacteur Fischer-Porter 139
3.1.1 Hydrogénation du carbure de fer à 210°C 139
3.1.2 Hydrogénation du carbure de fer à 250°C 141
3.2 Hydrogénation du carbure de fer – DRX in-situ 143
3.3 Conclusion 145
4. Les nanoparticules de carbures de fer en conditions Fischer-Tropsch 145
4.1 Réaction sous CO/H_2 à 210°C 146
4.2 Réaction sous CO/H_2 à 250°C 148
4.3 Provenance du $^{13}CO_2$ 149
4.3.1 La réaction de déplacement du gaz à l'eau 149
4.3.2 « Echange » ^{13}C <=> ^{12}CO 150
4.3.3 Réaction entre carbure de fer et H_2O 151
5. Conclusion 155

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux aspects mécanistiques de la synthèse Fischer-Tropsch (FT) catalysée par le fer. L'activité catalytique des nanoparticules à base de fer pour la synthèse Fischer-Tropsch a été étudiée par de nombreux groupes de recherche, et le potentiel des nanoparticules de Fe(0) a récemment été démontré, notamment par De Jong[1] et Kruse[2]. Il est admis que les catalyseurs à base de fer subissent une carburation partielle dans les premier temps de la réaction pour former des espèces catalytiquement actives.[3-7] Des études expérimentales et théoriques récentes ont mis en évidence une activité catalytique supérieure des phases de carbure Fe_5C_2 et $Fe_{2.2}C$.[8-10] Toutefois, le rôle joué par les atomes de carbone du carbure de fer durant la réaction fait toujours débat.

Nous chercherons ici à déterminer le rôle du carbure de fer dans le mécanisme de formation des produits FT grâce notamment à la RMN en phase gazeuse. Ce travail reposera sur l'utilisation d'un catalyseur modèle constitué de nanoparticules de carbure de fer synthétisées par voie chimique. L'un des objectifs principaux de cette étude est de montrer si les atomes de carbone des carbures de fer sont incorporés aux produits de la synthèse Fischer-Tropsch, et si c'est le cas, de voir si le mécanisme suivi est effectivement celui du carbure de surface ou bien si un autre mécanisme peut en être responsable. Cette étude sera également l'occasion de s'intéresser aux processus d'incorporation et de désorption des atomes de carbone dans les nanoparticules de fer.

Après avoir décrit la synthèse de nanoparticules de carbure de fer marquées au carbone 13 et exposé l'intérêt de la RMN en phase gazeuse, nous étudierons le comportement de notre catalyseur modèle en conditions d'hydrogénation et de synthèse Fischer-Tropsch. Nous discuterons les résultats obtenus en les comparant aux mécanismes existants, et tenterons d'apporter un éclairage nouveau sur le mécanisme de la synthèse Fischer-Tropsch.

1. Synthèse de nanoparticules de carbure de fer marquées au carbone 13

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une stratégie efficace pour carburer des nanoparticules de Fe(0) préformées consiste à les exposer à un mélange monoxyde de carbone / dihydrogène à 150°C. Nous avons exploité cette méthode de carburation afin de synthétiser des nanoparticules de carbure de fer marquées au carbone 13 (^{13}C) (Figure 1). Le protocole suivi est similaire à celui fournissant les nanoparticules de carbure de fer du système A (9,0 nm), si ce n'est que dans ce cas, le ^{13}CO est utilisé à la place du ^{12}CO.

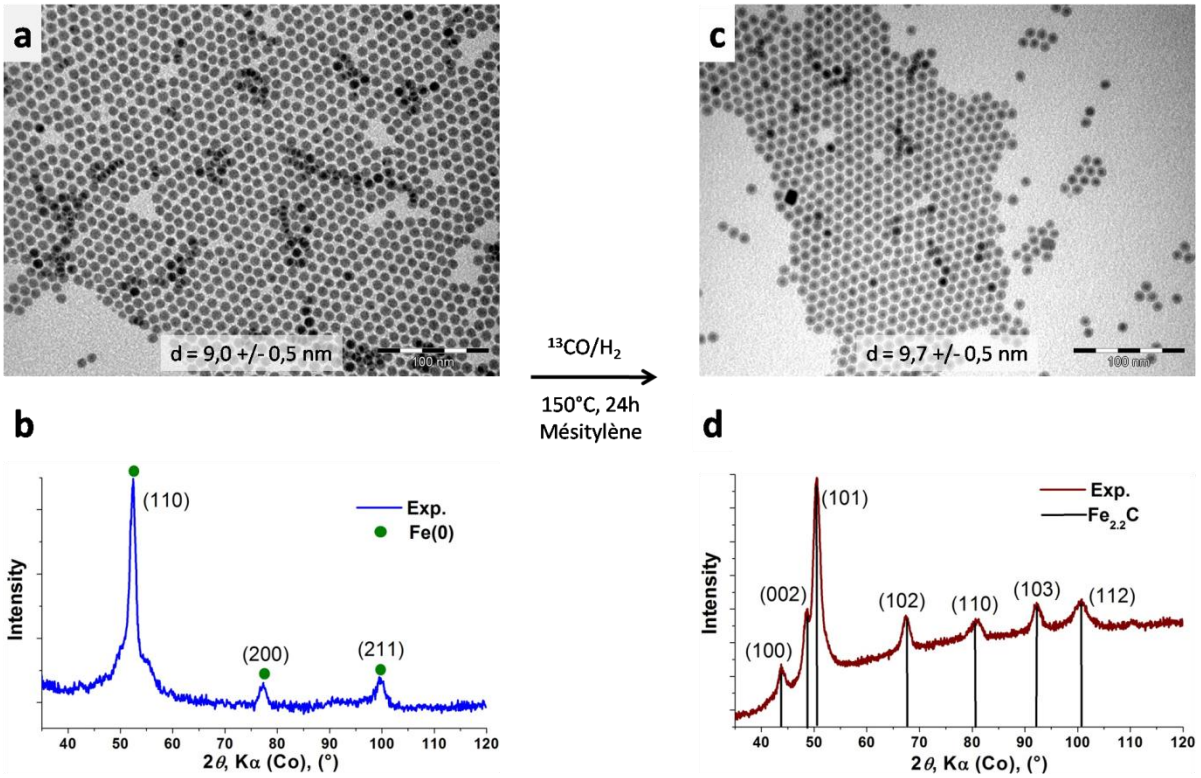


Figure 1 : Synthèse de nanoparticules de "$Fe^{13}C$". (a) MET des nanoparticules de Fe(0), (b) DRX des nanoparticules de Fe(0), (c) MET des nanoparticules de $Fe^{13}C$, (d) DRX des nanoparticules de $Fe^{13}C$. (barres d'échelle : 100 nm)

Les nanoparticules de Fe(0) A (9,0 nm) ont été utilisées comme nanoparticules de départ, et le temps de réaction a été fixé à 24 h. La carburation des nanoparticules a été confirmée par diffraction des rayons X avec la présence des 7 pics correspondants à la phase crystalline pseudo-hexagonale $Fe_{2.2}C$.

2. La RMN en phase gazeuse

La synthèse de nanoparticules de carbure de fer marquées au ^{13}C étant particulièrement aisée, la RMN apparait comme une technique de choix pour suivre le comportement des atomes de ^{13}C contenus dans les nanoparticules lorsque ces dernières sont exposées à diverses conditions réactionnelles. Cette méthode a notamment été utilisée par Buntkowsky et Chaudret pour l'étude de la réactivité et de la chimie de surface de nanoparticules de ruthénium.[11-13] De plus, le marquage isotopique nous permettra de différencier les produits de la réaction des éventuels composés issus de la décomposition des ligands des nanoparticules.

D'un point de vue expérimental, la préparation des échantillons RMN est effectuée en transférant l'atmosphère du réacteur (bouteille Fischer-Porter) dans un tube RMN capable de résister à de hautes pressions.

La RMN en phase gazeuse ne sera pas la seule technique utilisée pour cette étude mécanistique. Nous aurons également recours à la spectrométrie de masse comme technique complémentaire afin de caractériser les produits présents dans la phase gazeuse en fin de réaction. Le suivi de la morphologie et de la structure cristallographique des nanoparticules sera effectué par analyses MET et DRX.

3. Les nanoparticules de carbures de fer en conditions réductrices

Le suivi du comportement des nanoparticules de carbure de fer sous dihydrogène constitue la première étape de notre travail. Les objectifs de cette première série d'expériences sont d'étudier la réversibilité de l'incorporation de carbone dans les nanoparticules de fer, et de déterminer si des liaisons carbone-carbone (croissance de chaîne) peuvent être formées durant l'hydrogénation du carbure de fer.

3.1 Réactions en réacteur Fischer-Porter

3.1.1 Hydrogénation du carbure de fer à 210°C

Le premier test d'hydrogénation du carbure de fer est effectué à 210°C. Pour cela, 10 mg de nanoparticules de carbure de fer marquées au ^{13}C (notées « $Fe^{13}C$ ») synthétisées selon la procédure présentée précédemment sont placées sous forme de poudre dans une bouteille Fischer-Porter et exposées à 3 bars de dihydrogène à 210°C pendant 24 h (Figure 2).

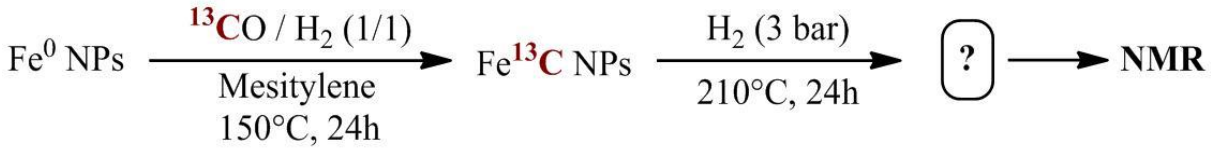


Figure 2 : Conditions de synthèse et d'hydrogénation des nanoparticules de "$Fe^{13}C$".

En fin de réaction, l'atmosphère de la bouteille Fischer-Porter est analysée par RMN en phase gazeuse (^{1}H et $^{13}C\{^{1}H\}$) (Figure 3).

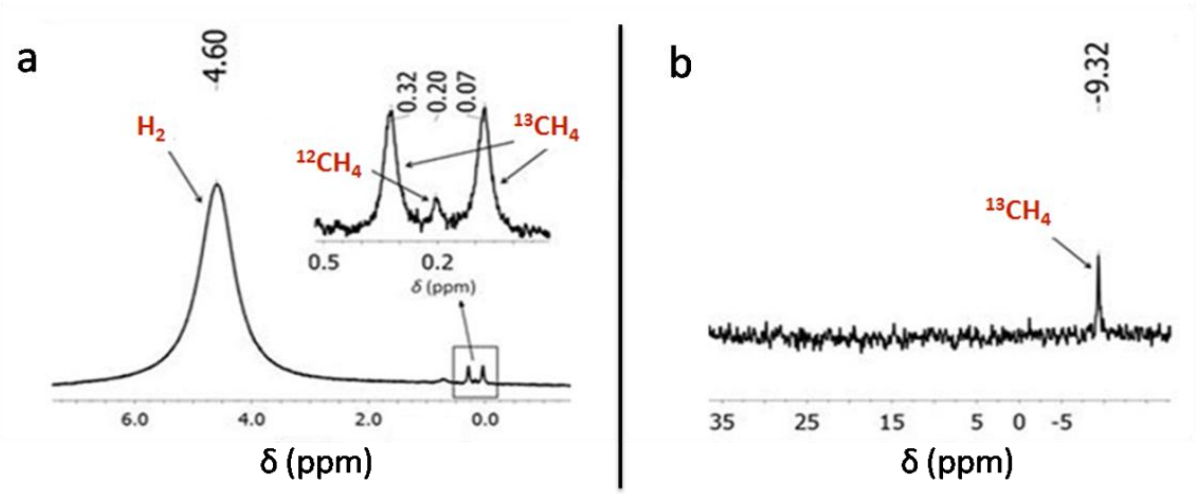


Figure 3 : Analyse RMN en phase gazeuse après hydrogénation à 210°C. (a) spectre RMN ^{1}H, (b) spectre RMN $^{13}C\{^{1}H\}$.

Le spectre RMN du proton ^{1}H met en évidence la présence d'H_2 (δ = 4,60 ppm), de $^{13}CH_4$ (doublet à δ = 0,07-0,32 ppm) et d'une faible quantité de $^{12}CH_4$ (δ = 0,20 ppm) dans l'atmosphère de la bouteille Fischer-Porter en fin de réaction. La formation de $^{13}CH_4$ durant la réaction indique que les atomes de ^{13}C contenus dans les nanoparticules de carbure de fer prennent effectivement part à la réaction et sont hydrogénés en méthane. La faible quantité de $^{12}CH_4$ observée peut être attribuée à la proportion de CO non marqué contenu dans la bouteille de ^{13}CO utilisée pour la synthèse des nanoparticules de $Fe^{13}C$. La présence de $^{13}CH_4$ est confirmée par le spectre RMN du $^{13}C\{^{1}H\}$ en phase gazeuse (Figure 3b).

L'évolution du catalyseur est quant à elle suivie par analyses MET et DRX (Figure 4).

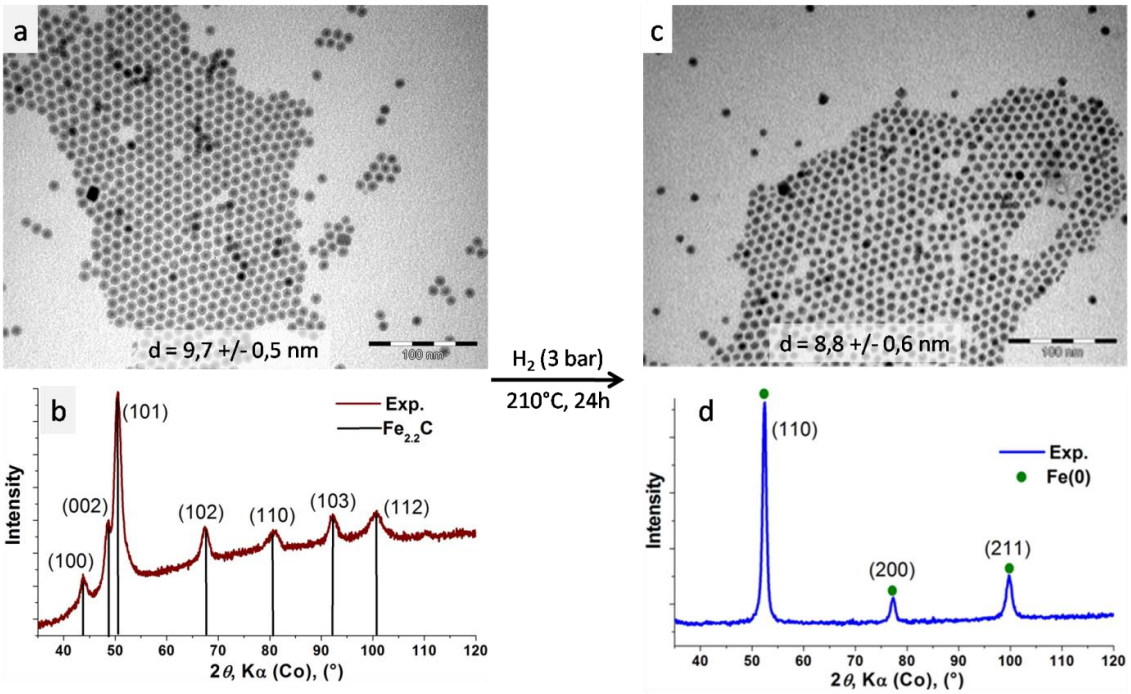


Figure 4 : Propriétés structurales du catalyseur avant et après désorption à 210°C. (a) MET avant, (b) DRX avant, (c) MET après, (d) DRX après. (barres d'échelle : 100 nm)

Alors que les images MET montrent que la morphologie (taille, forme) des nanoparticules est conservée pendant la réaction d'hydrogénation, les diffractogrammes des rayons X mettent en évidence un changement structural majeur. Ainsi, après réaction sous H_2 à 210°C pendant 24 h, les nanoparticules obtenues sont-elles sous la forme cristalline Fe(0) bcc, sans aucune trace de la phase de carbure de fer. La désorption des atomes de carbone est donc complète, et un retour aux nanoparticules de Fe(0) initiales est observé (taille et structure cristalline similaires). Les propriétés magnétiques des nanoparticules obtenues après hydrogénation (M_S ~ 195 $A.m^2.kg^{-1}$ et Hc ~ 10 mT) sont également très similaires à celles des nanoparticules de Fe(0) de départ. L'incorporation du carbone dans les nanoparticules de Fe(0) est donc un procédé facilement réversible qui ne modifie pas fondamentalement la morphologie des nanoparticules. Il est intéressant de noter que dans ces conditions, le seul produit de désorption observé est le méthane. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'autres hydrocarbures, ce qui signifie que la croissance de chaîne n'est pas favorisée lorsque le carbure de fer est exposé au dihydrogène seul. Ce résultat est en accord avec les observations antérieures réalisées notamment par Niemantverdriet,[14] Raupp[15] et Biloen.[16]

3.1.2 Hydrogénation du carbure de fer à 250°C

Ayant observé l'exclusive formation de méthane lors de l'hydrogénation du carbure de fer à 210°C, nous nous sommes demandés si l'initiation de la croissance de chaîne nécessitait des

températures plus élevées. C'est pourquoi nous avons mis en œuvre une expérience similaire, cette fois à 250°C (Figure 5).

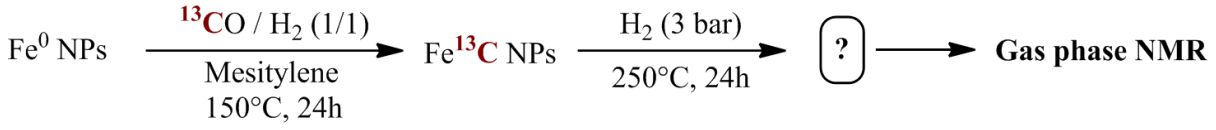


Figure 5 : Hydrogénation des nanoparticules $Fe^{13}C$ à 250°C.

En fin de réaction, l'atmosphère de la bouteille Fischer-Porter est analysée par RMN en phase gazeuse (Figure 6).

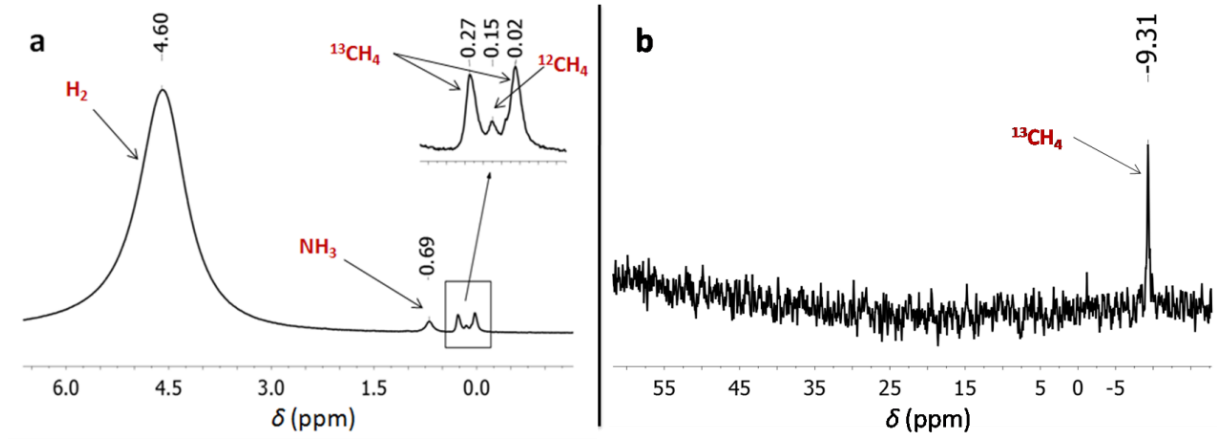


Figure 6 : Analyse RMN en phase gazeuse après désorption à 250°C. (a) spectre ^{1}H, (b) spectre $^{13}C\{^{1}H\}$.

Cette fois encore, les spectres RMN ^{1}H et $^{13}C\{^{1}H\}$ mettent en évidence la formation d'un seul hydrocarbure, le $^{13}CH_4$. Le singulet large observé en RMN ^{1}H à δ = 0,69 ppm est attribué au NH_3, produit de décomposition du ligand hexadécylamine.

Les nanoparticules récupérées après réaction sont analysées par MET et DRX (Figure 7).

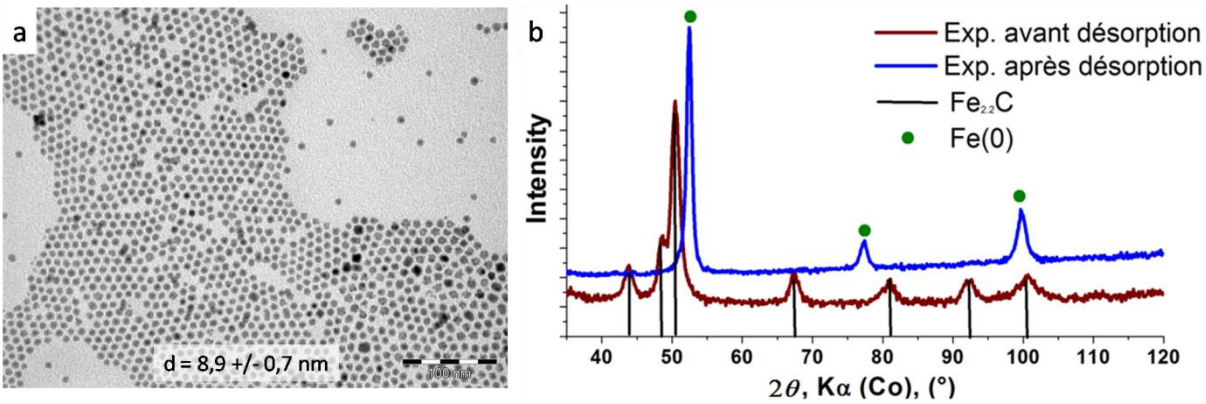


Figure 7 : Propriétés structurales du catalyseur après désorption à 250°C. (a) MET après, (b) comparaison DRX avant et après.

Comme dans le cas de la réaction à 210°C, la désorption des atomes de carbone est complète en 24 h à 250°C. Les analyses MET et de diffraction des rayons X montrent que les nanoparticules obtenues après réaction sont similaires aux nanoparticules de Fe(0) de départ. Enfin, l'exclusive formation de $^{13}CH_4$ à 250°C montre qu'en présence de dihydrogène la croissance de chaîne est défavorisée.

3.2 Hydrogénation du carbure de fer – DRX in-situ

Après avoir démontré la réversibilité de l'incorporation de carbone dans les nanoparticules de Fe(0), nous avons porté notre attention sur la température minimale d'activation de cette désorption. Pour cela, nous avons suivi l'hydrogénation des nanoparticules de carbure de fer à différentes températures par diffraction des rayons X in-situ. Le diffractogramme de référence (obtenu à 30°C) des nanoparticules de carbure de fer est présenté ci-dessous (Figure 8).

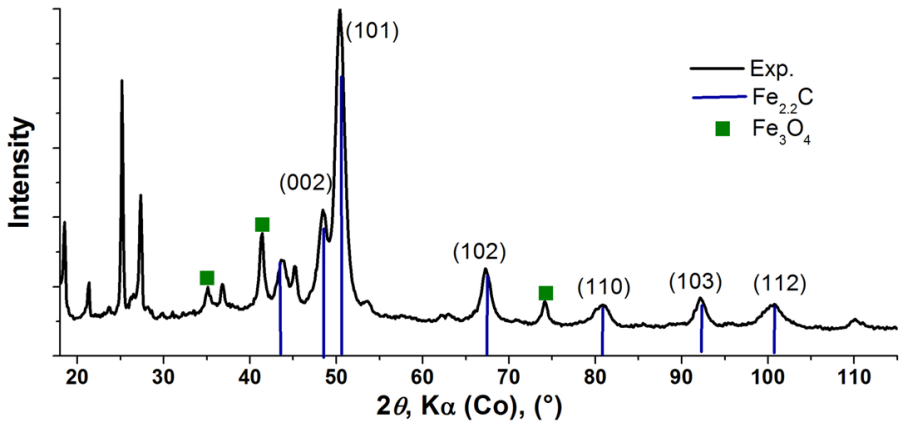


Figure 8 : Diffractogramme RX de référence (à 30°C) des nanoparticules de carbure de fer.

Mis à part les pics de diffraction attendus pour le carbure de fer $Fe_{2.2}C$ (en bleu), on constate également la présence de pics correspondants à l'oxyde de fer Fe_3O_4 (en vert). Cette phase d'oxyde provient de l'oxydation partielle de l'échantillon lors de son introduction dans la chambre haute température de la DRX. Les pics fins visibles à bas angles [2θ = 20-40°] sont quant à eux caractéristiques des ligands cristallisés à la surface des nanoparticules.

Les résultats obtenus pour différentes températures d'hydrogénation sont présentés sur le diffractogramme ci-dessous (Figure 9). Après une première acquisition à 30°C, la température est augmentée progressivement dans la chambre de DRX jusqu'à atteindre 270°C. Pour chaque température, deux acquisitions sont effectuées : une première lorsque la température cible est atteinte, puis une seconde après un temps d'attente de 30 minutes. Les diffractogrammes présentés sont ceux obtenus après ce temps d'attente de 30 minutes.

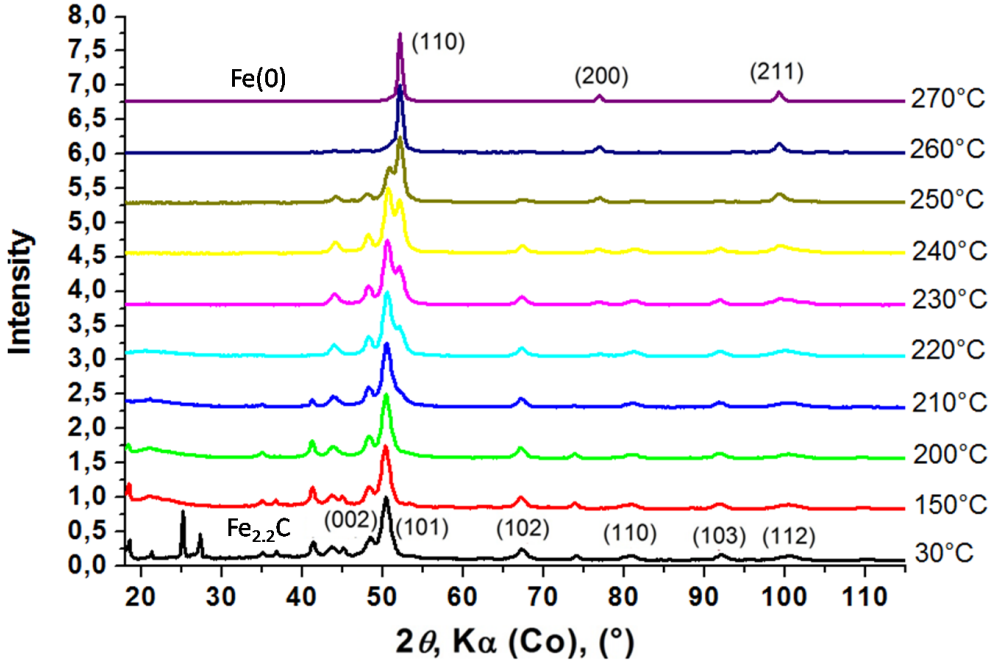


Figure 9 : Suivi par DRX in-situ de l'hydrogénation des nanoparticules de FeC à différentes températures.

Comme attendu, les pics fins présents à bas angles sur la mesure à 30°C disparaissent dès la première mesure à 150°C. Cela confirme que ces pics étaient dus aux ligands, qui, une fois chauffés à 150°C, commencent à fondre et à perdre leur cristallinité. Le suivi DRX en température permet de voir nettement la conversion de la phase de carbure de fer en Fe(0), notamment au niveau des pics principaux du carbure de fer et du Fe(0) (respectivement 50,5 et 52°). En zoomant sur cette zone spécifique, nous pouvons extraire plusieurs informations (Figure 10).

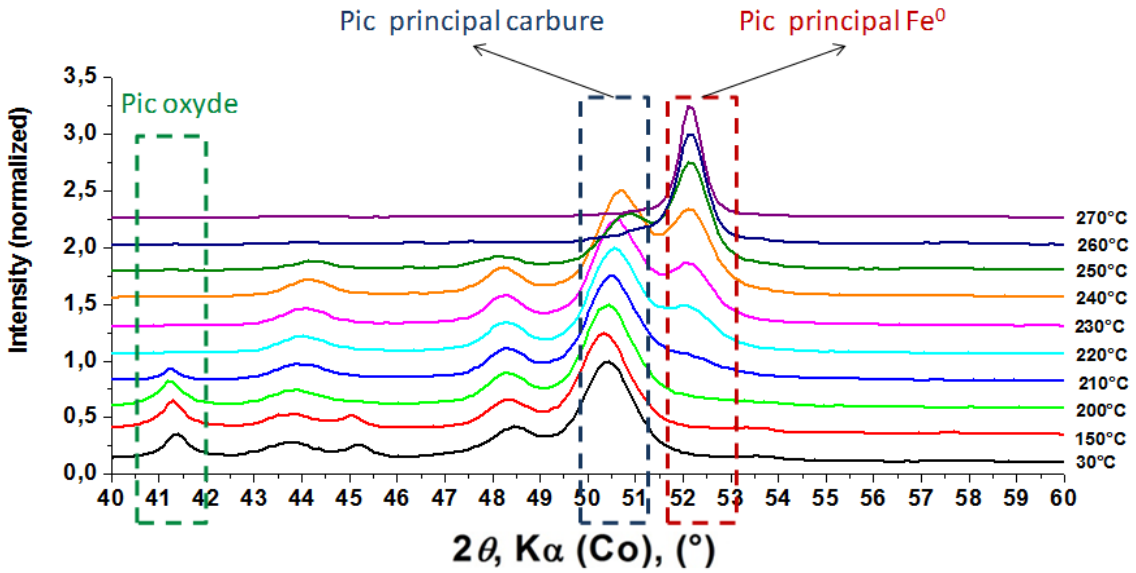


Figure 44 : DRX in-situ en température. Zoom sur la zone des pics principaux du carbure de fer et du Fe(0)

Tout d'abord, on peut remarquer la réduction de la phase d'oxyde, mise en évidence par la disparition de son pic principal à 41,3°. Cette réduction semble débuter dès 200°C, avec la diminution de l'intensité du pic principal jusqu'à sa disparition complète à 220°C. Ces températures sont relativement basses pour la réduction d'oxydes de fer, mais cette dernière est certainement favorisée par la présence de carbone (ligands) à la surface des nanoparticules.

En ce qui concerne la réduction du carbure de fer, le pic caractéristique de la présence de la phase cristalline de Fe(0) bcc devient visible à partir de 210°C. À partir de cette température, l'intensité du pic principal du $Fe_{2.2}C$ commence à diminuer, jusqu'à sa disparition totale pour l'acquisition à 270°C où seule la phase Fe(0) bcc est visible. Détail intéressant, l'évolution du pic principal du carbure de fer (50,5°) n'est pas seulement visible par son intensité, mais aussi par son déplacement progressif vers les grands angles. Caractéristique de contraintes de compression, ce décalage aux grands angles est le témoin des modifications de la structure cristallographique des nanoparticules, avec le remplacement progressif de la phase $Fe_{2.2}C$ pseudo-hexagonale par la phase Fe(0) bcc.

3.3 Conclusion

L'étude de nanoparticules de carbure de fer en conditions réductrices nous a permis de mettre en évidence le caractère réversible de l'incorporation de carbone dans les nanoparticules de Fe(0). Alors que la température minimale pour la formation de nanoparticules de carbure de fer sous CO/H_2 se situe à ~ 130°C, la désorption des atomes de carbone sous H_2 débute quant à elle aux alentours de 210°C. L'analyse des produits de la réaction par RMN en phase gazeuse a mis en évidence la formation exclusive de méthane et l'absence de croissance de chaîne lors de l'hydrogénation du carbure de fer. Cette observation est en accord avec la littérature. Enfin, l'utilisation de la DRX in-situ pour suivre l'hydrogénation des nanoparticules de carbure de fer s'est révélée précieuse pour déterminer la température minimale de désorption du carbone, et pour mettre en évidence les modifications structurales subies par les nanoparticules durant le procédé.

4. Les carbures de fer en conditions Fischer-Tropsch

Après avoir observé la formation de méthane par désorption des atomes de carbone sous H_2 à 210°C et 250°C, notre intérêt se porte maintenant sur le devenir des atomes de carbone en présence d'un mélange de CO et H_2.

4.1 Réaction sous CO/H_2 à 210°C

Le premier test est réalisé à 210°C. Le protocole suivi est similaire à celui utilisé pour les réactions d'hydrogénation, si ce n'est que dans ce cas, la phase gazeuse est constituée d'un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène en proportion 1/1 (pression totale : 3 bars) (Figure 11). Le rapport H_2/CO fixé est identique à celui utilisé pour carburer les nanoparticules de Fe(0).

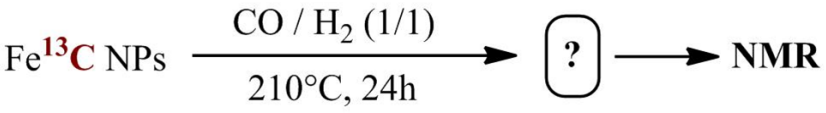


Figure 11 : Synthèse Fischer-Tropsch à 210°C.

Après 24 h de réaction à 210°C, la réaction est stoppée et la phase gaz est analysée par RMN en phase gazeuse (Figure 12). On peut noter que la pression à l'intérieur de la bouteille Fischer-Porter a nettement chuté au cours de la réaction, et que de la condensation et des traces huileuses sont visibles sur les parois.

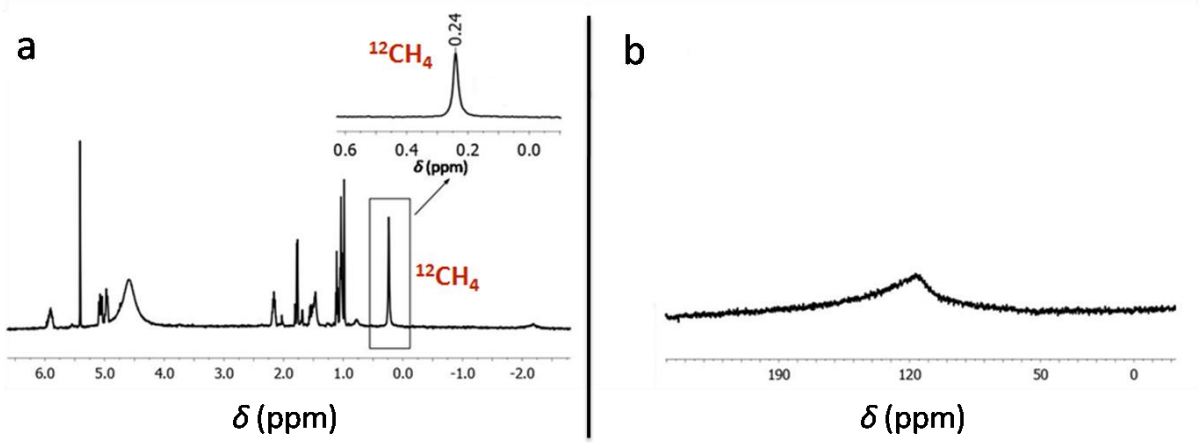


Figure 12 : Analyse RMN en phase gazeuse après synthèse Fischer-Tropsch à 210°C. (a) spectre RMN ^1H, (b) spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$.

Cette fois-ci, la RMN du proton met en évidence la formation de nombreux hydrocarbures (alcanes, alcènes). L'activité catalytique du catalyseur pour la synthèse Fischer-Tropsch est donc démontrée, et la croissance des chaînes carbonées est observée. Cependant, aucun des produits formés ne contient de ^{13}C, comme le confirme le spectre RMN du $^{13}C\{^1H\}$. Ainsi les nanoparticules sont-elles capables de catalyser l'hydrogénation du monoxyde de carbone dans ces conditions, mais les atomes de carbone qu'elles contiennent ne sont pas incorporés aux produits de la réaction. On peut donc en déduire que dans ces conditions, l'hydrogénation du CO est préférée à celle des atomes de carbone du carbure de fer. Ainsi le mécanisme du

carbure de surface (voir chapitre I.3) n'opère-t-il pas dans ces conditions. Après réaction, les nanoparticules sont caractérisées par MET et DRX (Figure 13).

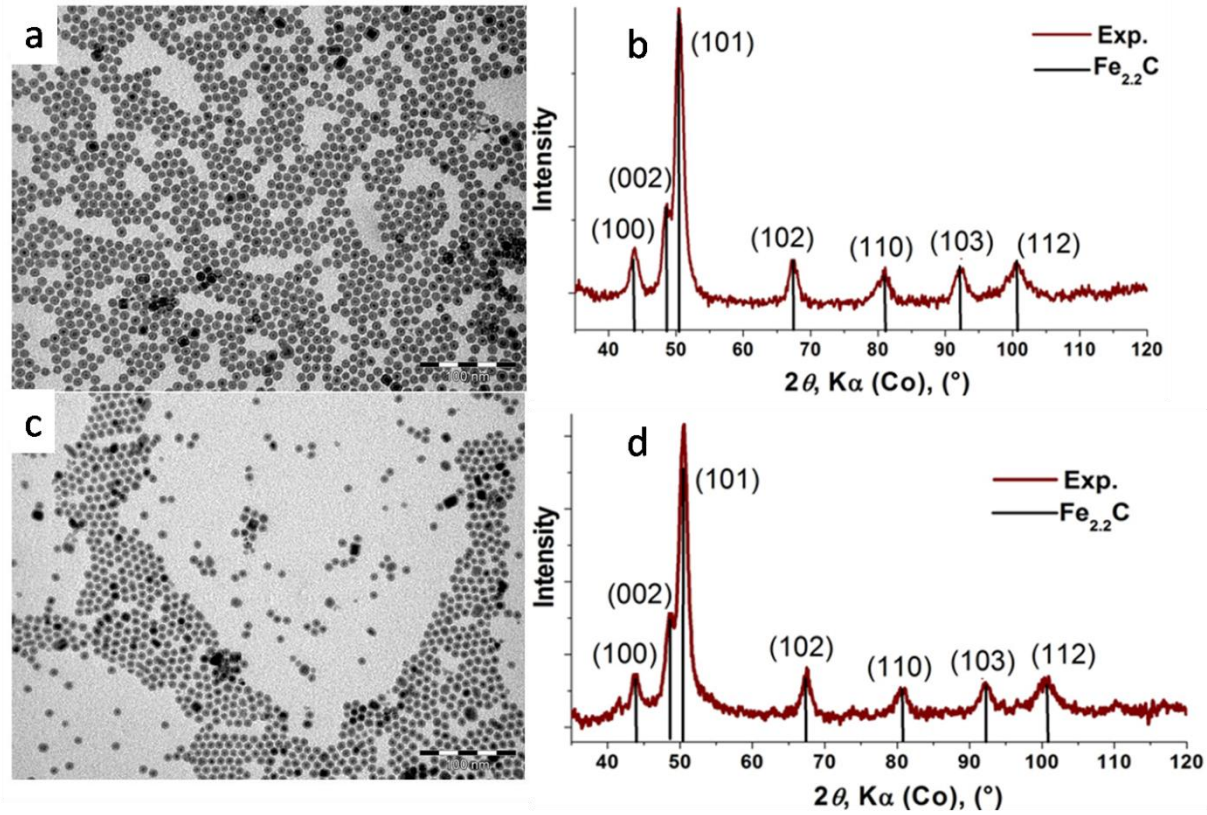


Figure 13 : Propriétés morphologiques et structurales du catalyseur avant et après synthèse Fischer-Tropsch à 210°C. (a) MET avant, (b) DRX avant, (c) MET après, (d) DRX après. (barres d'échelle = 100 nm)

La microscopie montre que les nanoparticules ont dans l'ensemble conservé leur forme et leur taille. On distingue malgré tout une coalescence partielle des nanoparticules, ce qui n'est pas surprenant étant donné que le catalyseur est utilisé à haute température sans support. La DRX indique quant à elle que les nanoparticules sont restées sous la forme de carbure de fer, résultat en accord avec l'absence de ^{13}C dans les produits de la réaction.

On peut toutefois se demander si 210°C est une température trop basse pour que le mécanisme du carbure de fer n'opère. En effet, les équipes ayant reporté l'incorporation des atomes de carbone du carbure de fer dans les produits Fisher-Tropsch ont effectué leurs tests à 250°C et au-delà.[17-20]

4.2 Réaction sous CO/H_2 à 250°C

Afin de trancher sur cette question, la réaction a également été réalisée à 250°C (Figure 14).

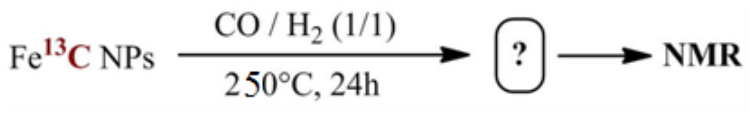


Figure 14 : Synthèse Fischer-Tropsch à 250°C.

De même que précédemment, les nanoparticules ont été exposées à 3 bars du mélange CO/H_2 pendant 24 h. La diminution de pression dans la bouteille Fischer-Porter est plus rapide à cette température, et la formation de composés huileux sur les parois est également observée. Les résultats des analyses de RMN en phase gazeuse sont présentés ci-dessous (Figure 15).

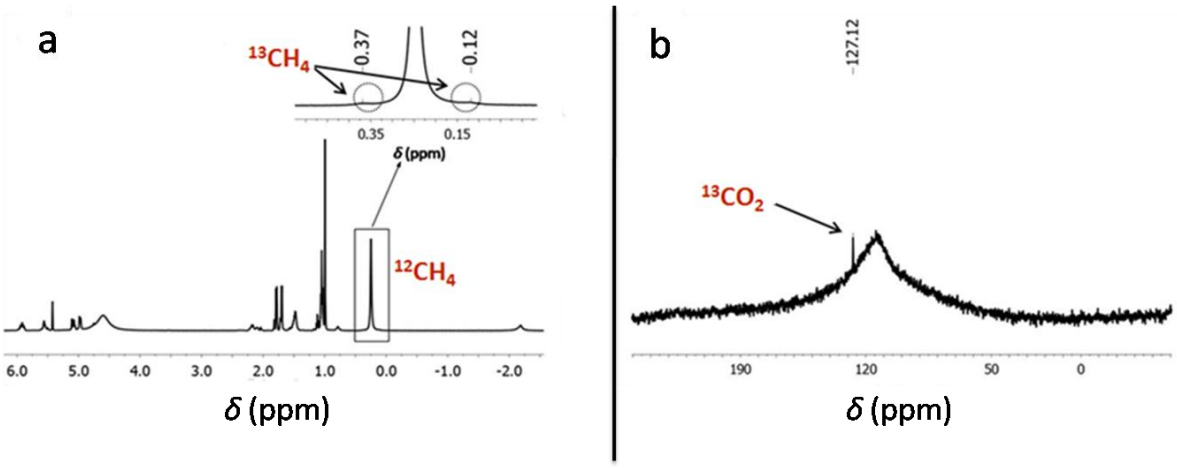


Figure 15 : Analyse RMN après synthèse Fischer-Tropsch à 250°C. (a) spectre RMN ^1H, (b) spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$.

La RMN du proton met cette fois encore en évidence la formation de divers hydrocarbures non marqués au ^{13}C. Cependant, des traces de $^{13}CH_4$ sont visibles sur le spectre ^1H, tandis que le spectre $^{13}C\{^1H\}$ montre clairement la présence de $^{13}CO_2$ dans la phase gazeuse en fin de réaction. On peut donc penser que dans ces conditions, à plus haute température, le mécanisme du carbure de surface commence à opérer et conduit à l'incorporation d'atomes de carbone provenant du carbure de fer dans les produits de la réaction. Il nous parait cependant important de réfléchir à ce résultat, d'autant plus que la présence de $^{13}CO_2$ est relativement surprenante.

L'évolution des nanoparticules est suivie par MET et DRX (Figure 16).

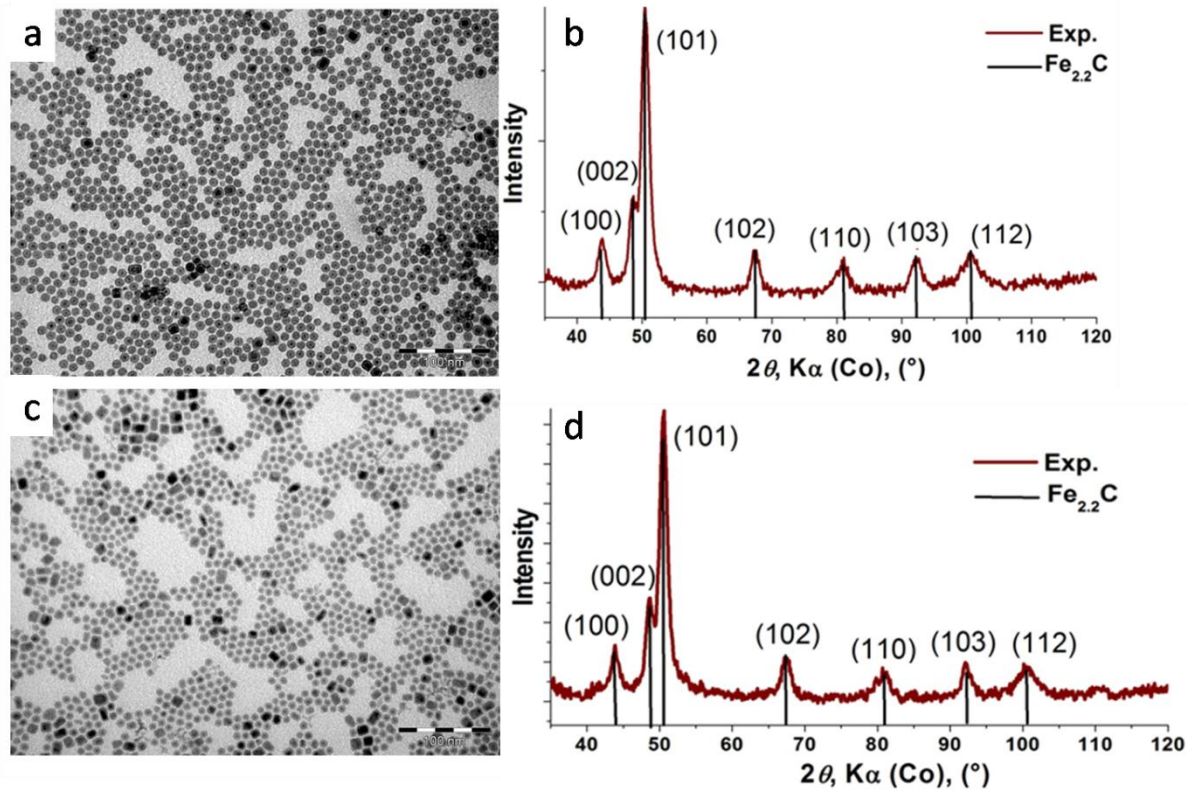


Figure 16 : Propriétés morphologiques et structurales du catalyseur avant et après synthèse Fischer-Tropsch à 250°C. (a) MET avant, (b) DRX avant, (c) MET après, (d) DRX après. (barres d'échelle = 100 nm)

Comme dans le cas de la synthèse Fischer-Tropsch à 210°C, la morphologie et la structure cristalline des nanoparticules sont relativement bien conservées.

4.3 Provenance du $^{13}CO_2$

La provenance du $^{13}CO_2$ observé en RMN $^{13}C\{^1H\}$ (Figure 15) n'étant pas évidente pour nous, il nous a paru nécessaire de nous pencher sur la question afin de proposer une explication.

4.3.1 La réaction de déplacement du gaz à l'eau

Un moyen simple de former du dioxyde de carbone en conditions Fischer-Tropsch est évidemment la réaction de déplacement du gaz à l'eau (*Water Gas Shift Reaction WGSR*). Particulièrement active sur les catalyseurs à base de fer, cette réaction équilibrée entre le monoxyde de carbone et l'eau forme du dioxyde de carbone et du dihydrogène (Figure 17).

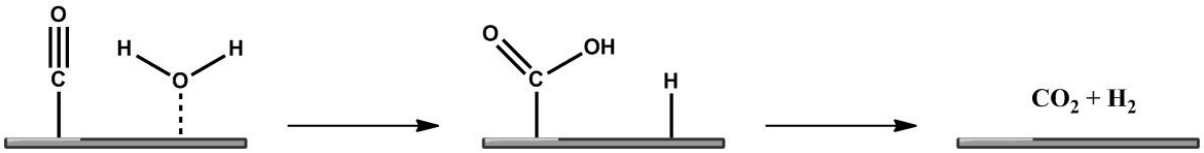


Figure 17 : *WGSR* sur un catalyseur à base de fer.

Cependant, le CO disponible en phase gaz n'étant pas marqué au ^{13}C, le CO_2 produit via la WGS est nécessairement non marqué. Cette réaction ne peut donc pas expliquer la présence de $^{13}CO_2$ en fin de réaction.

4.3.2 « Échange » ^{13}C <=> ^{12}CO

Notre première hypothèse afin d'expliquer la formation de $^{13}CO_2$ fut d'imaginer une réaction ou un échange entre le carbone marqué du carbure de fer et le CO non marqué de la phase gazeuse. On peut ainsi penser à une dissociation du ^{12}CO à la surface du $Fe^{13}C$, conduisant à des atomes de ^{12}C et d'O liés à la surface. Un (ou deux) de ces atomes d'oxygène peut alors réagir avec le ^{13}C du carbure et former du ^{13}CO (ou $^{13}CO_2$). Cet échange entrainerait la formation de $^{13}CO_{(g)}$ qui pourrait ensuite réagir avec de l'eau suivant la WGS afin de donner du $^{13}CO_2$ (Figure 18).

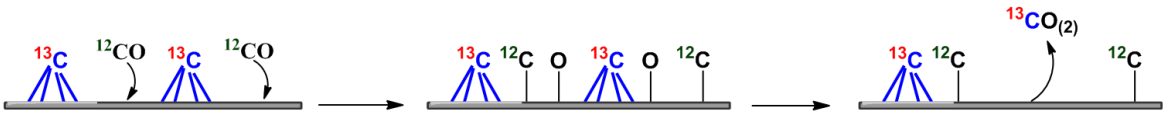


Figure 18 : Hypothèse 1 pour la formation de $^{13}CO_2$ en conditios Fischer-Tropsch.

Afin de valider ou non cette hypothèse, des nanoparticules de carbure de fer marquées au ^{13}C ont été mises à réagir avec du $^{12}CO_{(g)}$ à 250°C pendant 48 h (Figure 19).

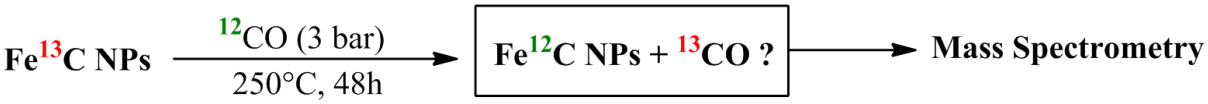


Figure 19 : Étude expérimentale de l'hypothèse proposée : réaction entre $Fe^{13}C$ et ^{12}CO.

A la fin de la réaction, la phase gazeuse est analysée par spectrométrie de masse et RMN (Figure 20).

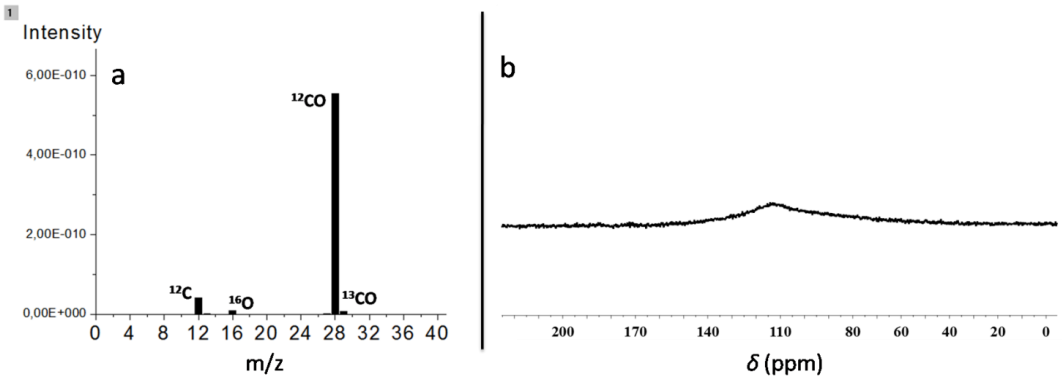


Figure 20 : Analyses MS et RMN en phase gazeuse après réaction des nanoparticules de $Fe^{13}C$ avec ^{12}CO à 250°C. (a) Spectre de masse, (b) Spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$.

Le spectre de masse met en évidence la présence majoritaire de ^{12}CO et d'une infime quantité de ^{13}CO. Cependant, les ~1% de ^{13}CO observés correspondent à la part de ^{13}CO contenue dans la bouteille de ^{12}CO utilisée pour l'expérience et ne proviennent donc pas du ^{13}C du carbure de fer. La RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ confirme l'absence de composés marqués au ^{13}C. L'hypothèse d'un échange $^{13}C + {}^{12}CO \Rightarrow {}^{12}C + {}^{13}CO$ est donc invalidée. Ce résultat est en accord avec les observations effectuées par Bennett *et al.* dans le cas d'un catalyseur Fe/Al_2O_3.[21, 22]

4.3.3 Réaction entre carbure de fer et H_2O

Une autre hypothèse capable d'expliquer la formation de $^{13}CO_2$ en conditions Fischer-Tropsch consiste en une réaction entre les atomes de carbone du carbure de fer et l'eau formée via la synthèse Fischer-Tropsch. Une représentation schématique de cette hypothèse est proposée ci-dessous (Figure 21).

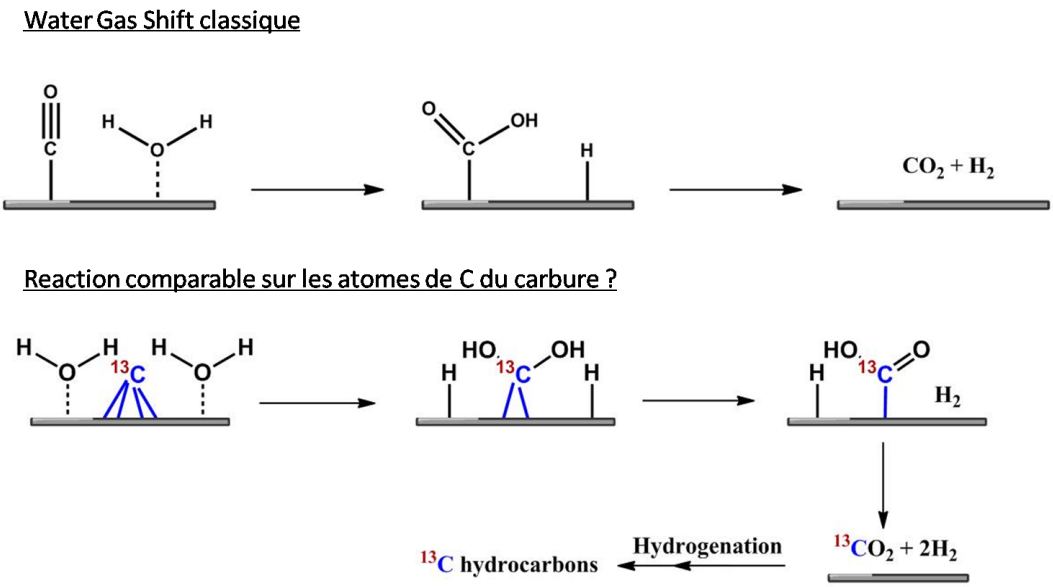


Figure 21 : Hypothèse 2 pour la formation de $^{13}CO_2$: réaction entre carbure de fer et H_2O.

Il est en effet connu qu'à haute température (> 550°C[23]), le carbone peut réagir avec l'eau afin de produire du dioxyde (ou monoxyde) de carbone et du dihydrogène.

Afin d'étudier cette hypothèse, une réaction entre les nanoparticules de $Fe^{13}C$ et de l'eau a été réalisée sous Ar à 250°C pendant 24 h (Figure 22).

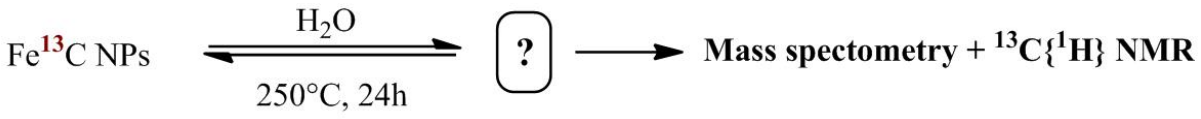


Figure 22 : Étude expérimentale de l'hypothèse proposée : réaction des nanoparticules de $Fe^{13}C$ avec l'eau sous Ar à 250°C.

En fin de réaction, la phase gazeuse de la bouteille Fischer-Porter est analysée par spectrométrie de masse et RMN en phase gazeuse (Figure 23).

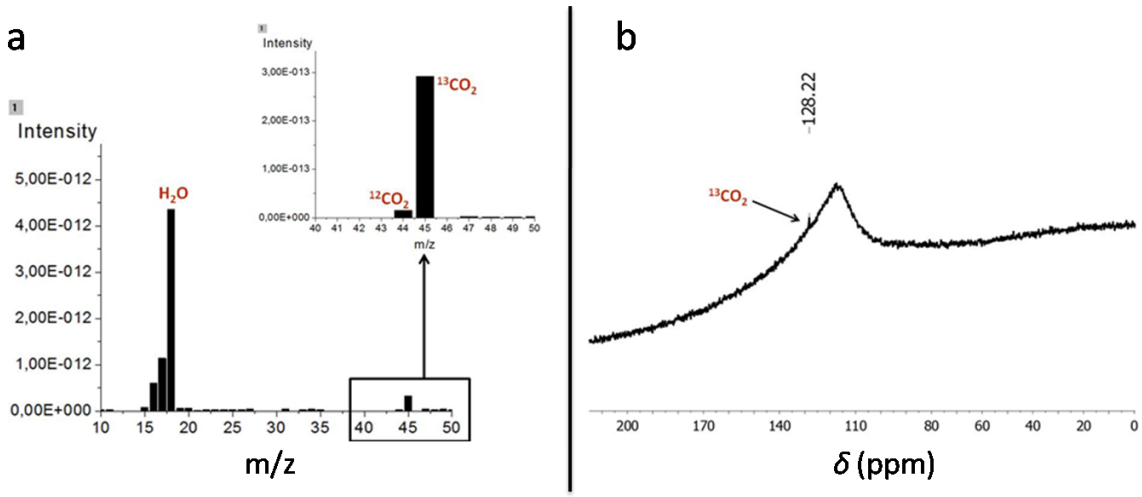


Figure 23 : Analyse de la phase gazeuse après réaction entre nanoparticules de $Fe^{13}C$ et H_2O. (a) Spectre de masse, (b) Spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$.

Ces techniques d'analyse mettent toutes deux en évidence la présence d'un excès de $^{13}CO_2$ dans l'atmosphère du réacteur. Cela signifie qu'à 250°C, les atomes de carbone des nanoparticules de carbure de fer peuvent effectivement réagir avec l'eau formée par la synthèse Fischer-Tropsch pour donner du $^{13}CO_2$.

L'hydrogénation du $^{13}CO_2$ ainsi formé peut alors conduire à la formation d'hydrocarbures marqués au ^{13}C, et expliquer l'observation de traces de $^{13}CH_4$ dans notre cas. La molécule de CO_2 étant moins réactive que celle de CO, son hydrogénation est lente à 250°C, ce qui explique la faible quantité de $^{13}CH_4$ observée ici (Figure 15a). Autre élément intéressant, les nanoparticules restent sous la forme de carbure de fer même en conditions Fischer-Tropsch à 250°C, comme l'indique la Figure 16. Il semblerait donc qu'une partie du $^{12}CO(g)$ soit incorporée aux nanoparticules afin de remplacer le ^{13}C réagissant avec l'eau pour former le $^{13}CO_2$. Cette hypothèse a été étudiée à travers l'expérience en deux étapes suivante .

Tout d'abord, des nanoparticules de $Fe^{12}C$ ont été exposées à un mélange de $^{13}CO/H_2$ (1/1 ; 3 bars) à 250°C. Ces nanoparticules furent ensuite récupérées, lavées, et mises à réagir sous H_2 à 250°C. L'objectif est ici de mettre en évidence le remplacement d'une partie des atomes de carbone du $Fe^{12}C$ par ceux du $^{13}CO_{(g)}$ lors de la synthèse Fischer-Tropsch à 250°C. Pour cela, après cette première réaction, le carbone contenu dans les nanoparticules est mis à « désorber » sous dihydrogène afin d'identifier sa nature (^{12}C ou ^{13}C) (Figure 24).

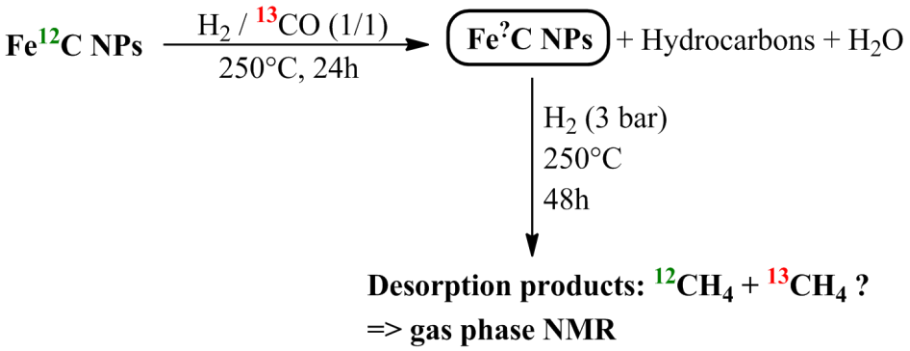


Figure 24 : Synthèse Fischer-Tropsch à 250°C puis désorption sous H_2 à 250°C.

Une fois la deuxième étape terminée, la phase gazeuse est analysée en RMN afin d'identifier les produits de désorption (Figure 25).

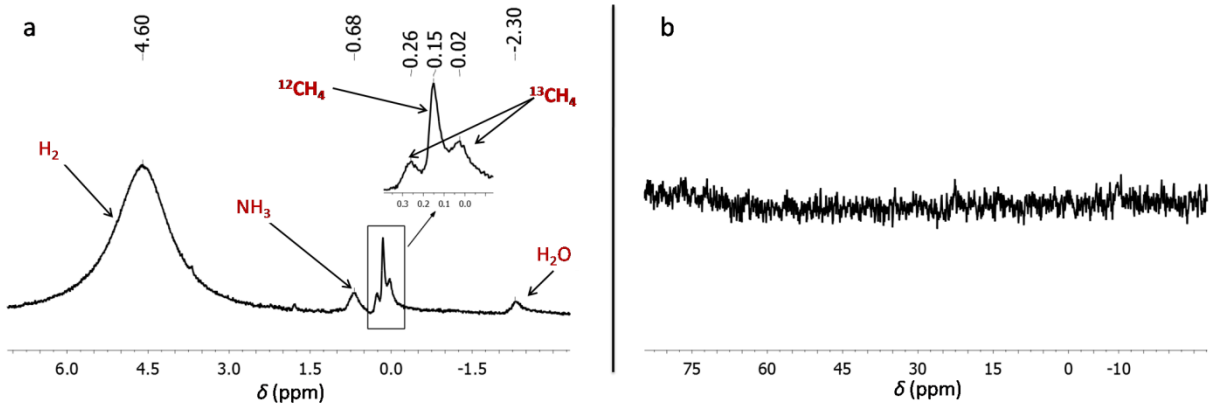


Figure 25 : Analyse de la phase gazeuse par RMN. (a) Spectre RMN ^1H, (b) spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$.

Le spectre RMN du proton met en évidence la présence d'un mélange de $^{12}CH_4$ et de $^{13}CH_4$. Ce résultat démontre que les atomes de carbone du carbure de fer consommés lors de la synthèse Fischer-Tropsch à 250°C sont bel et bien remplacés par réaction du $CO_{(g)}$ à la surface des nanoparticules. Le spectre RMN du $^{13}C\{^1H\}$ est quant à lui malheureusement trop bruité pour être exploité.

Après avoir montré qu'une réaction entre le carbure de fer et l'eau est possible en conditions FT à 250°C et que les atomes de carbone ainsi consommés sont remplacés au fur et à mesure par dissociation du CO(g) à la surface du catalyseur, il nous reste à prouver que les conditions réactionnelles mises en jeu sont suffisantes pour activer l'hydrogénation du $^{13}CO_2$ et expliquer la formation de $^{13}CH_4$.

Pour cela, l'hydrogénation du dioxyde de carbone (H_2/CO_2 = 4/1, 3 bars) a été mise en œuvre en utilisant les nanoparticules de carbure de fer comme catalyseur (Figure 26).

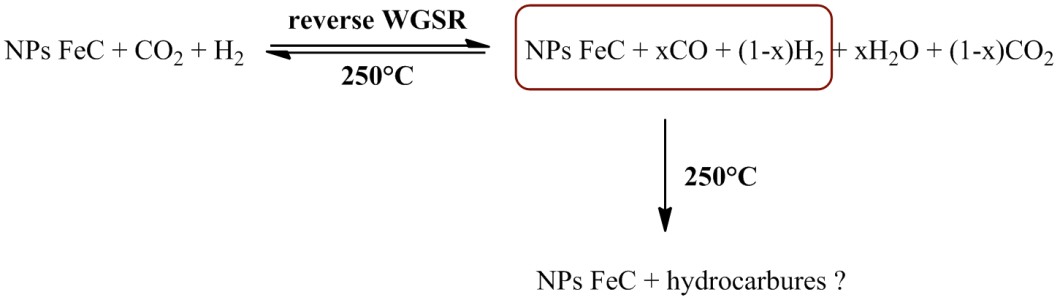


Figure 26 : Hydrogénation du dioxyde de carbone catalysée par les nanoparticules de carbure de fer à 250°C.

Pendant la réaction, une diminution progressive de pression - indiquant une consommation de gaz - est observée dans la Fischer-Porter. En fin de réaction, les produits sont analysés par spectrométrie de masse (Figure 27).

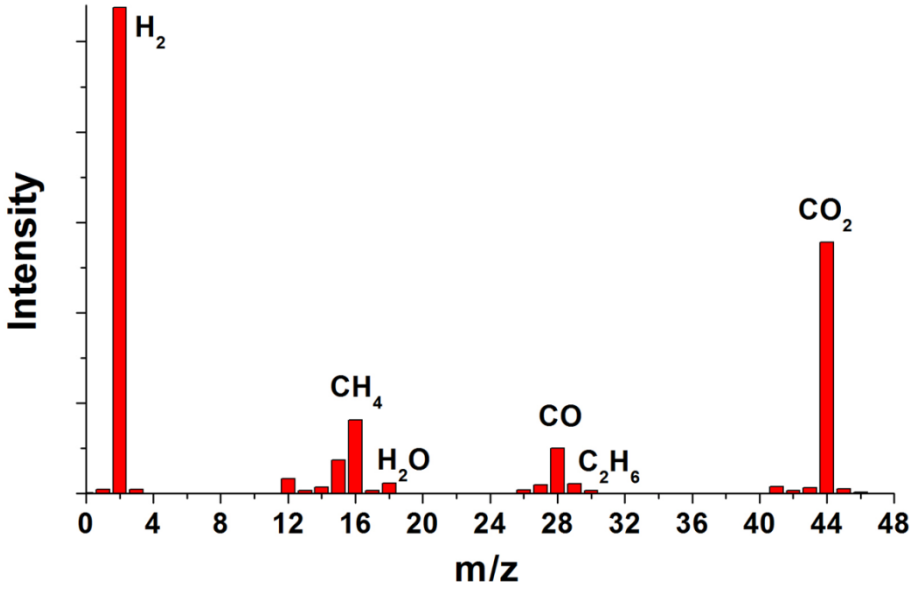


Figure 27 : Spectromètre de masse obtenu après hydrogénation du CO_2 à 250°C.

Le spectre de masse met en évidence la formation de méthane, d'éthane et de monoxyde de carbone, indiquant que les nanoparticules de carbure de fer sont actives pour l'hydrogénation du CO_2 à 250°C.

Il apparait donc qu'une réaction entre les atomes de carbone des nanoparticules de $Fe^{13}C$ et l'eau produite via la synthèse Fischer-Tropsch est susceptible d'expliquer la formation de $^{13}CO_2$ et $^{13}CH_4$ à 250°C dans l'expérience initiale d'hydrogénation de CO en présence de $Fe^{13}C$. Plus généralement, cette hypothèse permet d'apporter une nouvelle explication à l'incorporation d'atomes de carbone du carbure de fer dans les produits de la synthèse Fischer-Tropsch lorsque celle-ci est effectuée à haute température comme l'ont notamment observé Emmett[17-19] et Khodakov.[20]

5. Conclusion

A travers ce chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement de nanoparticules de carbure de fer en conditions réductrices et de synthèse Fischer-Tropsch (Figure 28).

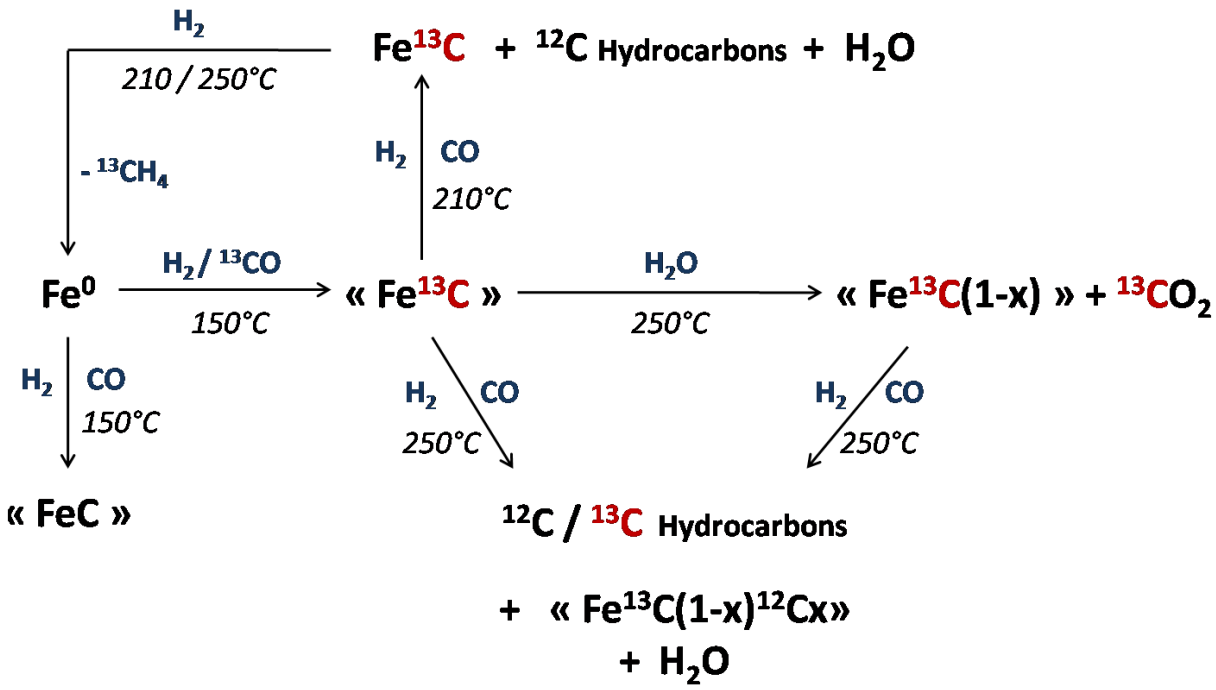


Figure 28 : Résumé des différentes réactions étudiées en utilisant des nanoparticules de carbure de fer.

Pour cela, les nanoparticules étudiées ont été marquées au ^{13}C. Nous avons tout d'abord démontré la réversibilité de l'incorporation de carbone dans des nanoparticules de fer. Exposées au dihydrogène à 210-250°C, les nanoparticules de carbure de fer subissent une hydrogénation complète de leurs atomes de carbone et retournent à l'état de nanoparticules de

Fe(0) de départ, leur taille et forme étant conservées. Lors de cette « dé-carburation », le seul produit formé est le méthane et aucune croissance de chaîne n'est observée. Ce résultat est en accord avec la littérature.[14-16] La réaction de nanoparticules de carbure de fer en conditions Fischer-Tropsch (CO/H_2) à 210°C conduit quant à elle à la formation d'un mélange d'hydrocarbures non marqués. Les nanoparticules sont donc catalytiquement actives, mais le carbone du carbure de fer n'est pas incorporé aux produits dans ces conditions. Une réaction similaire à 250°C conduit non seulement à un mélange d'hydrocarbures non marqués, mais également à du $^{13}CO_2$ et des traces de $^{13}CH_4$. Plutôt qu'une hydrogénation directe du carbure de fer ^{13}C (mécanisme du carbure de surface), nos observations suggèrent une réaction intermédiaire entre le carbure de fer et l'eau produite par la synthèse FT. Le $^{13}CO_2$ ainsi formé peut ensuite être hydrogéné pour produire des hydrocarbures ^{13}C.

Ainsi, pour les conditions étudiées, nos résultats excluent la participation directe des atomes de carbone du carbure de fer dans le procédé Fischer-Tropsch via le mécanisme du carbure de surface. Ils peuvent toutefois expliquer les observations antérieures d'enrichissement en ^{13}C des hydrocarbures par une série complexe de réactions mettant notamment en jeu l'eau produite durant la synthèse FT.

Enfin, nous avons montré à travers cette étude que la RMN en phase gazeuse pouvait constituer un outil simple et puissant pour l'étude de mécanismes complexes tels que ceux mis en jeu dans la synthèse Fischer-Tropsch.

Références

[1] H. M. T. Galvis, J. H. Bitter, C. B. Khare, M. Ruitenbeek, A. I. Dugulan, K. P. de Jong, *Science*, **2012**, 335, 835-838.

[2] V. Iablokov, Y. Xiang, A. Meffre, P.-F. Fazzini, B. Chaudret, N Kruse, *ACS Catalysis*, **2016**, 6, 2496-2500.

[3] R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch Synthesis*; *Academic Press Inc*.: Orlando, **1984**.

[4] M. E. Dry, *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 319–344.

[5] T. R. Motjope, H. T. Dlamini, G. R. Hearne, N. J. Coville, *Catalysis Today*, **2002**, 71, 335-341.

[6] B. H. Davis, *Catalysis Today*, **2009**, 141, 25.

[7] S. Li, W. Ding, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 85.

[8] C. Yang, H. Zhao, Y. Hou, D. Ma, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 15814.

[9] K. Xu, B. Sun, J. Lin, W. Wen, Y. Pei, S. Yan, M. Qiao, X. Zhang, B. Zong, *Nature Communications*, **2014**, 5, 5783.

[10] C.-F. Huo, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 14713-14721.

[11] J. Matthes, T. Pery, S. Gründemann, G. Buntkowsky, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, H.-H. Limbach, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 8366.

[12] F. Novio, D. Monahan, Y. Coppel, G. Antorrena, P. Lecante, K. Philippot, B. Chaudret, *Chemistry a European Journal*, **2014**, 20, 1287– 1297.

[13] L. M. Martínez-Prieto, S. Carenco, C. H. Wu, E. Bonnefille, S. Axnanda, Z. Liu, P. F. Fazzini, K. Philippot, M. Salmeron, B. Chaudret, *ACS Catalysis*, **2014**, 4, 3160–3168.

[14] J. M. Gracia, F. F. Prinsloo, J. W. Niemantsverdriet, *Catalysis Letters*, **2009**, 133, 257.

[15] G. B. Raupp, W. N. Delgass, *Journal of Catalysis*, **1979**, 58, 361– 369.

[16] P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachtler, *Journal of Catalysis*, **1979**, 58, 95– 107.

[17] J. T. Kummer, L. C. Browning, P. H. Emmett, *Journal of Chemical Physics*, **1948**, 16, 739.

[18] J. T. Kummer, T. W. DeWitt, P. H. Emmett, *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, 70, 3632 – 3643.

[19] H. H. Podgurski, J. T. Kummer, T. W. DeWitt, P. H. Emmett, *Journal of the American Chemical Society*, **1950**, 72, 5382.

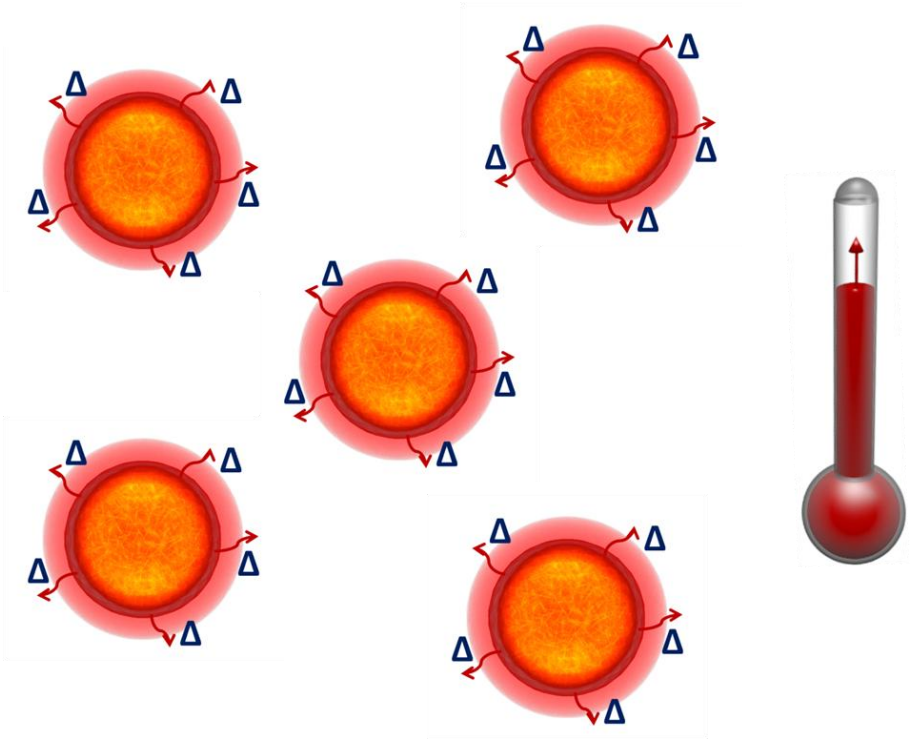
[20] V. V. Ordomsky, B. Legras, K. Cheng, S. Pul, A. Y. Khodakov, *Catalysis Science and Technology*, **2015**, 5, 1433 –1437.

[21] D. M. Stockwell, D. Bianchi, C. O. Bennett, *Journal of Catalysis*, **1988**, 113, 13.

[22] H. Matsumoto, C. O. Bennett, Journal of Catalysis, **1978**, 53, 331.

[23] G. Hermann, K. J. Httinger, *Carbon*, **1986**, 24, 429–435.

Chapitre IV : Les nanoparticules de carbure de fer en hyperthermie



1. Les mesures de *SAR* – Matériel et méthodes 161
1.1 Mesure calorimétrique 161
1.1.1 Appareillage 162
1.1.2 Préparation de l'échantillon et mesure 163
1.1.3 Calcul de *SAR* 163
1.2 Mesure de cycle d'hystérésis 165
1.2.1 Appareillage 165
1.2.2 Préparation de l'échantillon et mesure 167
1.2.3 Calcul de *SAR* 167
2. Détermination du *SAR* des nanoparticules par calorimétrie 168
2.1 Nanoparticules de Fe(0) et de carbure de fer 168
2.1.1 Nanoparticules issues du système A 168
2.1.2 Nanoparticules issues du système B 171
2.1.3 Comparaison des systèmes A et B 172
2.1.4 Discussion des résultats 176
2.1.5 Comparaison à la littérature 187
2.2 Nanoparticules de FeC@Ni 189
2.3 Nanoparticules de FeC@Cu 191
2.4 Conclusion 194
3. Détermination du *SAR* des nanoparticules par mesure de cycles d'hystérésis 194
4. Conclusion 197

Nous avons décrit dans le chapitre 2 la synthèse de nanoparticules de carbure de fer de tailles et de compositions variées. L'objectif de ce chapitre est d'étudier leur capacité à chauffer lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique alternatif afin d'identifier les meilleures candidates pour des applications en catalyse par induction magnétique. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux nanoparticules de carbure de fer synthétisées en deux étapes puisqu'elles présentent les tailles et propriétés magnétiques les plus prometteuses, et sont modifiables à loisir (systèmes A et B). Une attention spéciale sera portée à l'influence de l'avancée de la carburation sur les puissances de chauffe (Specific Absorption Rate *SAR*) des nanoparticules étudiées. Nous chercherons à identifier des nanoparticules de carbure de fer possédant des *SAR* particulièrement élevés pour des amplitudes de champ magnétique modérées. L'impact du dépôt de différents métaux sur le *SAR* des nanoparticules de carbure de fer sera également étudié.

Après avoir décrit le matériel et les méthodes utilisées pour les mesures de *SAR*, nous présenterons les résultats obtenus pour les nanoparticules de carbure de fer issues des systèmes A et B et les comparerons à la littérature. Pour finir, nous nous intéresserons aux propriétés d'hyperthermie magnétique des nanoparticules de carbure de fer optimisées recouvertes par différents métaux.

1. Les mesures de *SAR* – Matériel et méthodes

Le pouvoir hyperthermique de nanoparticules exposées à un champ magnétique alternatif haute fréquence (30-700 kHz) est habituellement représenté par le débit d'absorption spécifique (Specific Absorption Rate, noté *SAR*). Le *SAR* est exprimé en $W.g^{-1}$ et peut être vu comme la quantité de chaleur produite en une seconde par un gramme de matériau magnétique.

Expérimentalement, le *SAR* peut être déterminé de deux façons : par calorimétrie et par mesure de cycles d'hystérésis.

1.1 Mesure calorimétrique

La mesure de *SAR* par calorimétrie est la méthode la plus communément utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle repose sur la mesure de l'élévation de température d'un échantillon exposé à un champ magnétique alternatif. Pour plus d'informations, on pourra se référer au chapitre bibliographique.

1.1.1 Appareillage

Dans notre cas, les mesures de *SAR* par calorimétrie ont été réalisées en utilisant un inducteur muni d'une bobine de fréquence fixe 100 kHz et d'amplitude efficace $\mu_0 H_{rms}$ de champ magnétique ajustable entre 0 et 47,4 mT (entre 0 et 66 mT si on considère l'amplitude de crête, dite maximale, $\mu_0 H_{max} = \sqrt{2} \times \mu_0 H_{rms}$). Nous avons fait le choix d'utiliser l'amplitude efficace car elle est à notre sens plus représentative de l'énergie consommée par l'inducteur. Nous nous intéressons ici à la valeur de *SAR* des nanoparticules en fonction de l'amplitude de champ magnétique appliquée. Les *SAR*s déterminés dans ces travaux le sont donc pour une fréquence de 100 kHz. Si l'on néglige la dépendance non linéaire en fréquence du *SAR*, qui est – sauf dans des cas particuliers – relativement faible,[1] le *SAR* est relié à la fréquence par la relation suivante :

$$SAR = A \times f \qquad (1)$$

Avec A, l'aire du cycle d'hystérésis, et f la fréquence. Il est donc possible de comparer des *SARs* mesurés à différentes fréquences à conditions de les normaliser au préalable.

Le calorimètre utilisé est « fait maison » et consiste en une pièce de téflon percée d'un trou de 3 cm de hauteur et 1 cm de diamètre pouvant accueillir l'échantillon à analyser. Il est placé au centre de la bobine d'induction (Figure 1).

Les élévations de températures ont été déterminées à l'aide de deux sondes optiques reliées à un module de température. Ce module est lui-même connecté à un ordinateur, et les variations de températures sont enregistrées via un programme Labview.

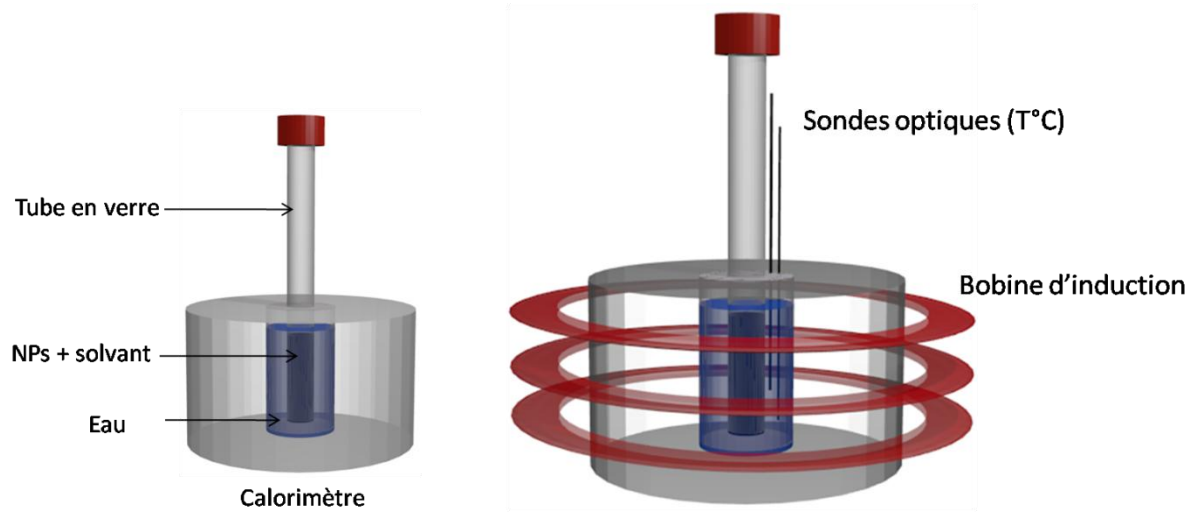


Figure 1 : Représentation schématique du montage de mesure de *SAR* par calorimétrie.

1.1.2 Préparation de l'échantillon et mesure

Dans une expérience standard, les nanoparticules (15 mg) dont le *SAR* est à mesurer sont placées dans un tube de type rotaflow et dispersées dans le mésitylène (0,5 mL). Le mélange est exposé aux ultrasons pendant deux minutes afin d'assurer la bonne dispersion des nanoparticules dans le solvant.

Le tube est ensuite placé dans le calorimètre en téflon, celui-ci ayant été préalablement rempli d'eau (2 mL). Les deux sondes optiques de température sont insérées dans le calorimètre et baignent dans l'eau dont elles vont mesurer les changements de température. L'une des sondes optiques est placée au niveau du fond du tube tandis que l'autre est au niveau de son centre.

L'évolution de la température dans le calorimètre est visualisée via un programme Labview. La valeur de température fournie par chaque sonde est indiquée, tout comme la valeur moyenne. Pour une mesure de *SAR* standard, la stabilité de la température moyenne en l'absence de champ (typiquement variation < 0,1°C) est vérifiée pendant 60 s, puis le champ magnétique d'amplitude choisie est appliqué pendant un temps Δt compris entre 10 et 40 s. De manière générale, Δt est choisi de manière à ce que l'élévation de température dans le calorimètre n'excède pas les 20°C. À l'issue de ce temps Δt, le champ magnétique est arrêté, et le tube est agité légèrement afin d'homogénéiser la température de l'eau du calorimètre. La valeur de l'élévation de température ΔT après agitation est alors utilisée pour déterminer le *SAR* de l'échantillon à cette amplitude et fréquence de travail.

1.1.3 Calcul de *SAR*

La vitesse d'échauffement $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ déterminée expérimentalement permet de calculer le *SAR* des nanoparticules selon la relation suivante :

$$SAR = \frac{\sum_{\mathrm{i}} C\mathrm{p}_{\mathrm{i}} m_{\mathrm{i}}}{m_{\mathrm{magn}}} \frac{\Delta T}{\Delta t} \qquad (2)$$

où $C\mathrm{p}_{\mathrm{i}}$ et m_{i} correspondent respectivement à la capacité calorifique et à la masse du constituant i (i = nanoparticules, solvant, eau, verre) et m_{magn} à la masse de matériau magnétique.

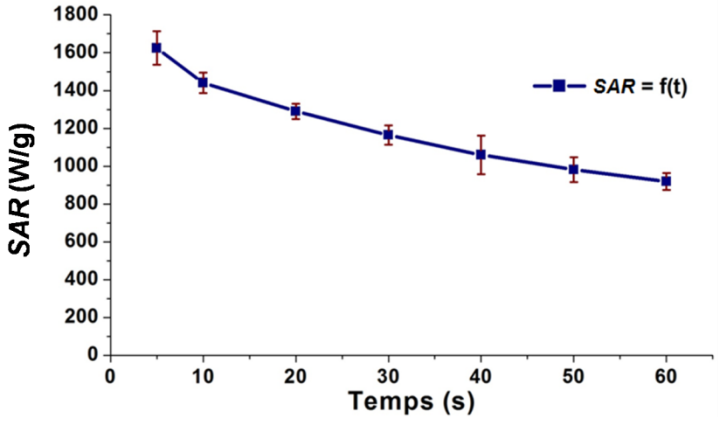
$C\mathrm{p}$ = 449 J.kg^{-1}.K^{-1} pour les nanoparticules de fer.

*C*p = 1750 J.kg^{-1}.K^{-1} pour le mésitylène.

*C*p = 4186 J.kg^{-1}.K^{-1} pour l'eau.

*C*p = 720 J.kg^{-1}.K^{-1} pour le verre.

Le calorimètre utilisé n'étant pas parfait, la mesure n'est pas adiabatique, et les pertes calorifiques durant la mesure sont inévitables. Afin de corriger ce problème, les pertes du calorimètre ont été étalonnées. Pour cela, un échantillon possédant un *SAR* modéré a été exposé à un champ magnétique de fréquence 100 kHz et d'amplitude 47 mT pour différents temps d'application. Pour chaque temps, le *SAR* des nanoparticules a été mesuré. Le *SAR* obtenu pour un temps d'application de 5 s est considéré comme le *SAR* « réel » des nanoparticules (pas de perte du calorimètre). Pour les temps d'application plus longs, l'écart entre les *SARs* obtenus et le *SAR* « réel » permet de déterminer les facteurs correctifs à appliquer. La courbe d'étalonnage est présentée ci-dessous (Figure 2).



Temps de mesure (s)	*SAR* moyen (W/g)	Facteur correctif
5	1624	1,0
10	1440	1,11
20	1290	1,21
30	1165	1,28
40	1060	1,35
50	981	1,40
60	919	1,43

Figure 2 : Étalonnage du calorimètre, détermination des facteurs correctifs associés aux temps de mesure (conditions : 100 kHz, 47 mT).

Pour chaque temps, les mesures ont été répétées 5 fois et la valeur moyenne de ces mesures (*SAR* moyen) a été utilisée pour l'étalonnage. Ainsi, pour un même échantillon de nanoparticules, on constate que les *SAR* obtenus sont très différents suivant le temps d'application du champ. Les mesures à temps court sont évidemment plus proches du *SAR* réel, mais l'incertitude sur ce temps est alors plus grande car l'allumage et l'extinction du champ magnétique se fait manuellement. Nous avons donc pris le parti d'utiliser des temps de mesure compris entre 10 et 40 s, en corrigeant à chaque fois la valeur de *SAR* obtenue afin de prendre en compte les pertes dues au calorimètre.

1.2 Mesure de cycle d'hystérésis

La seconde méthode de détermination de *SAR* met en jeu la mesure de cycles d'hystérésis. Moins courante et développée plus récemment que la calorimétrie, cette méthode permet néanmoins d'accéder à des informations supplémentaires concernant les interactions entre particules, leur état d'agrégation ou encore leur constante d'anisotropie.[2-4]

La mesure d'élévation de température se fait dans ce cas de manière indirecte par acquisition de cycles d'hystérésis à haute fréquence. Cette méthode a été notamment développée et utilisée par J. Carrey *et al.* au sein de l'équipe Nanomag du LPCNO. Les auteurs ont mis en évidence à travers plusieurs publications la robustesse de cette technique et ont montré que les *SAR* ainsi déterminés sont comparables à ceux obtenus par calorimétrie.[4-8] Ces deux techniques peuvent donc être vues comme complémentaires.

1.2.1 Appareillage

Le montage « maison » utilisé a été développé par V. Connord *et al.* et permet de mesurer les cycles d'hystérésis haute fréquence d'échantillons magnétiques.[7,8] Le système met en jeu une bobine constituée de fils de Litz générant un champ magnétique de fréquence comprise entre 6 et 56 kHz et d'amplitude comprise entre 0 et 80 mT. L'utilisation de fils de Litz réduit la puissance nécessaire pour produire le champ magnétique et permet un refroidissement de la bobine par air (aspirateur).

Une représentation schématique et une photo du montage sont disponibles ci-dessous (Figure 3).

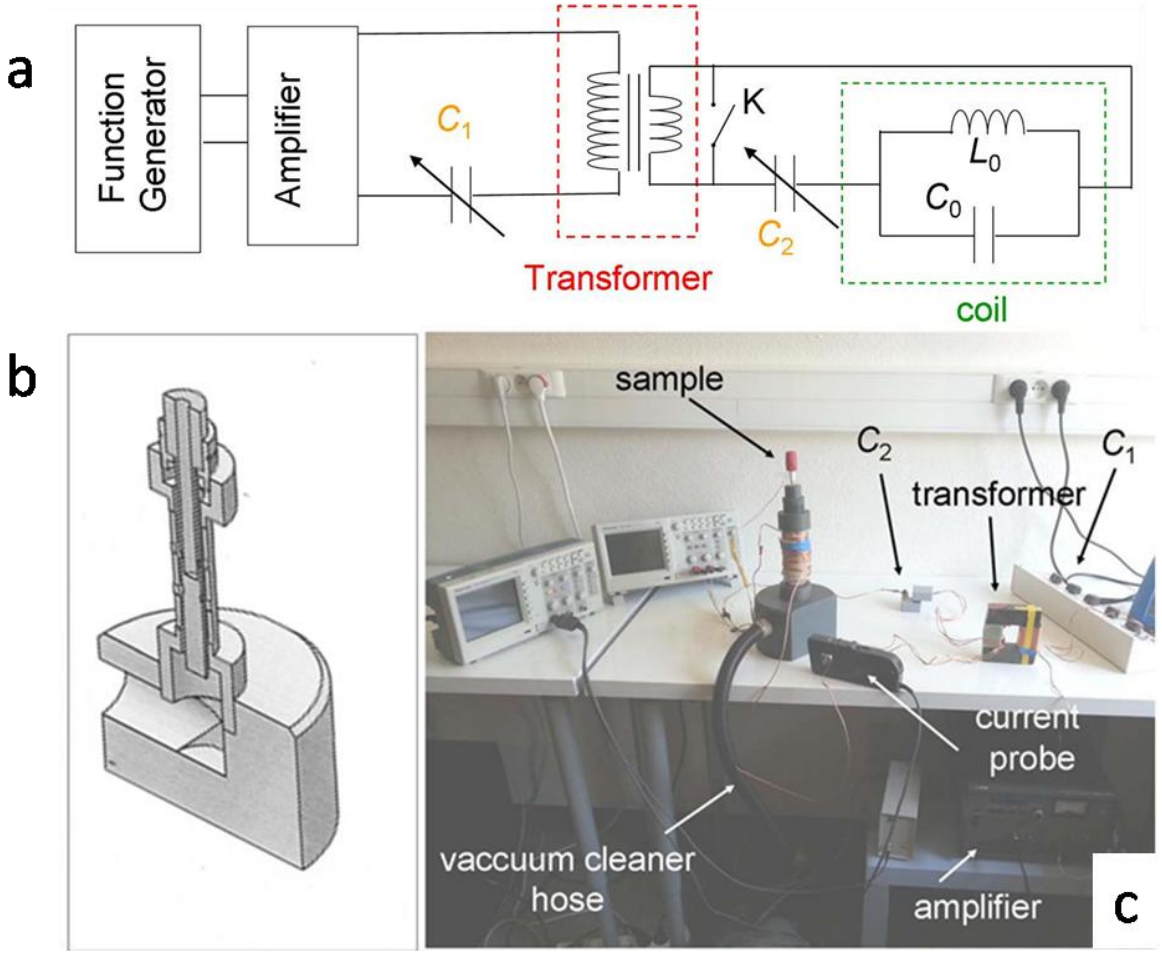


Figure 3 : Montage utilisé pour la mesure de cycles d'hystérésis haute fréquence.[7] (a) schéma électronique (b) représentation schématique de l'inducteur et du porte échantillon, (c) photo du montage.

Le champ magnétique est produit par un générateur basse fréquence couplé à un amplificateur de tension. Afin d'augmenter l'amplitude de courant accessible, un transformateur de courant « maison » est utilisé. Des capacitances sont intégrées au circuit afin d'amener le circuit en résonnance. Finalement, le champ magnétique alternatif est généré par la bobine en fils de Litz, son amplitude étant calibrée à l'aide d'une bobine pick-up placée dans la bobine principale. On notera sa tension e_1(t). La mesure des cycles d'hystérésis de l'échantillon est effectuée par deux bobines pick-up enroulées en sens inverse et placées en séries dans la bobine principale. On notera leur tension e_2(t). Les signaux e_1(t) et e_2(t) sont mesurés par un oscilloscope connecté à un ordinateur. Pour plus de détails concernant le montage et ses différents composants, on pourra se référer à la thèse de V. Connord[7] et à la publication associée.[8]

1.2.2 Préparation de l'échantillon et mesure

La préparation de l'échantillon est très similaire à celle mise en oeuvre pour les mesures par calorimétrie. Dans une expérience standard, les nanoparticules (15 mg) dont le *SAR* est à mesurer sont placées dans un tube de type rotaflow et dispersées dans le mésitylène (0,5 mL). Le mélange est exposé aux ultrasons pendant deux minutes afin d'assurer la bonne dispersion des nanoparticules dans le solvant.

Le tube est ensuite placé au centre de la bobine. Sa hauteur est ajustée de manière à ce que le signal e_2(t) - dont sera déduite l'aimantation - soit maximal. L'échantillon est ensuite exposé à des champs magnétiques de différentes amplitudes. Après chaque mesure, l'échantillon est passé aux ultrasons afin de disperser les éventuels agrégats et aiguilles formés sous champ magnétique. Notons que pour chaque amplitude étudiée, la mesure d'un échantillon « blanc » est effectuée en utilisant un tube ne contenant que le solvant d'étude. Le signal du blanc sera soustrait au signal de l'échantillon magnétique lors du traitement des données. Les cycles d'hystérésis résultant de ces mesures sont obtenus pas intégration numérique des signaux e_1(t) et e_2(t) en utilisant les relations suivantes :

$$\mu_0 H(t) = \frac{\int e_1(t)dt}{nS_{coil}} \qquad (3)$$

$$\sigma(t) = \frac{\int e_2(t)dt}{\mu_0 n\rho S_{sample}} \qquad (4)$$

$$M(t) = \frac{\int e_2(t)dt}{\mu_0 n\varphi S_{sample}} \qquad (5)$$

avec σ l'aimantation par unité de masse de matériau magnétique, M son aimantation par unité de volume, S_{sample} la surface d'une section de l'échantillon magnétique, φ la concentration volumique de l'échantillon, et ρ la densité du matériau considéré.

Le cycle d'hystérésis est obtenu en traçant σ ou M en fonction de $\mu_0 H$.

1.2.3 Calcul de *SAR*

L'intégration numérique des signaux électriques et le tracé des cycles étant effectués *via* Labview, il ne reste qu'à calculer l'aire des cycles d'hystérésis obtenus pour chaque amplitude de champ étudiée. On utilisera pour cela le logiciel Origin. L'aire du cycle

d'hystérésis est exprimée en mJ/g de matériau magnétique. Elle peut être convertie en valeurs de *SAR* très simplement par la formule suivante :

$$SAR = A \times f \qquad (6)$$

où *A* est l'aire du cycle, et *f* la fréquence du champ magnétique appliqué.

2. Détermination du *SAR* des nanoparticules par calorimétrie

De par sa simplicité de mise en œuvre, la calorimétrie a constitué notre technique de choix pour la mesure de *SAR*. Cette méthode a donc été utilisée de manière routinière, pour la détermination systématique du *SAR* des différents types de nanoparticules de carbure de fer synthétisées.

Pour rappel, ces mesures ont été effectuées en utilisant une bobine de fréquence 100 kHz et d'amplitude efficace variable [0-47,4 mT].

2.1 Nanoparticules de Fe(0) et de carbure de fer

Les nanoparticules de Fe(0) et de carbure de fer constituent les fondations de notre travail, et la détermination de leur puissance de chauffe a été une étape clé de cette thèse. Nous nous intéresserons ici au cas des nanoparticules issues des systèmes A (Fe(0) 9,0 nm) et B (Fe(0) 12,5 nm). Nous commencerons par une présentation simple des mesures associées aux différentes nanoparticules étudiées, puis nous chercherons à apporter une explication aux phénomènes observés. Pour finir, nous comparerons les puissances de chauffe de nos nanoparticules à celles disponibles dans la littérature. Par manque de temps, les nanoparticules obtenues par synthèse en une seule étape (voir chapitre 2), bien que potentiellement intéressantes pour l'hyperthermie, n'ont pas fait l'objet d'une étude rigoureuse et ne seront donc pas présentées ici.

2.1.1 Nanoparticules issues du système A

La première série de nanoparticules étudiée est issue du système A. Les *SAR*s des nanoparticules de carbure de fer de différentes compositions obtenues à partir des nanoparticules de Fe(0) de 9,0 nm sont présentés ci-dessous (Figure 4).

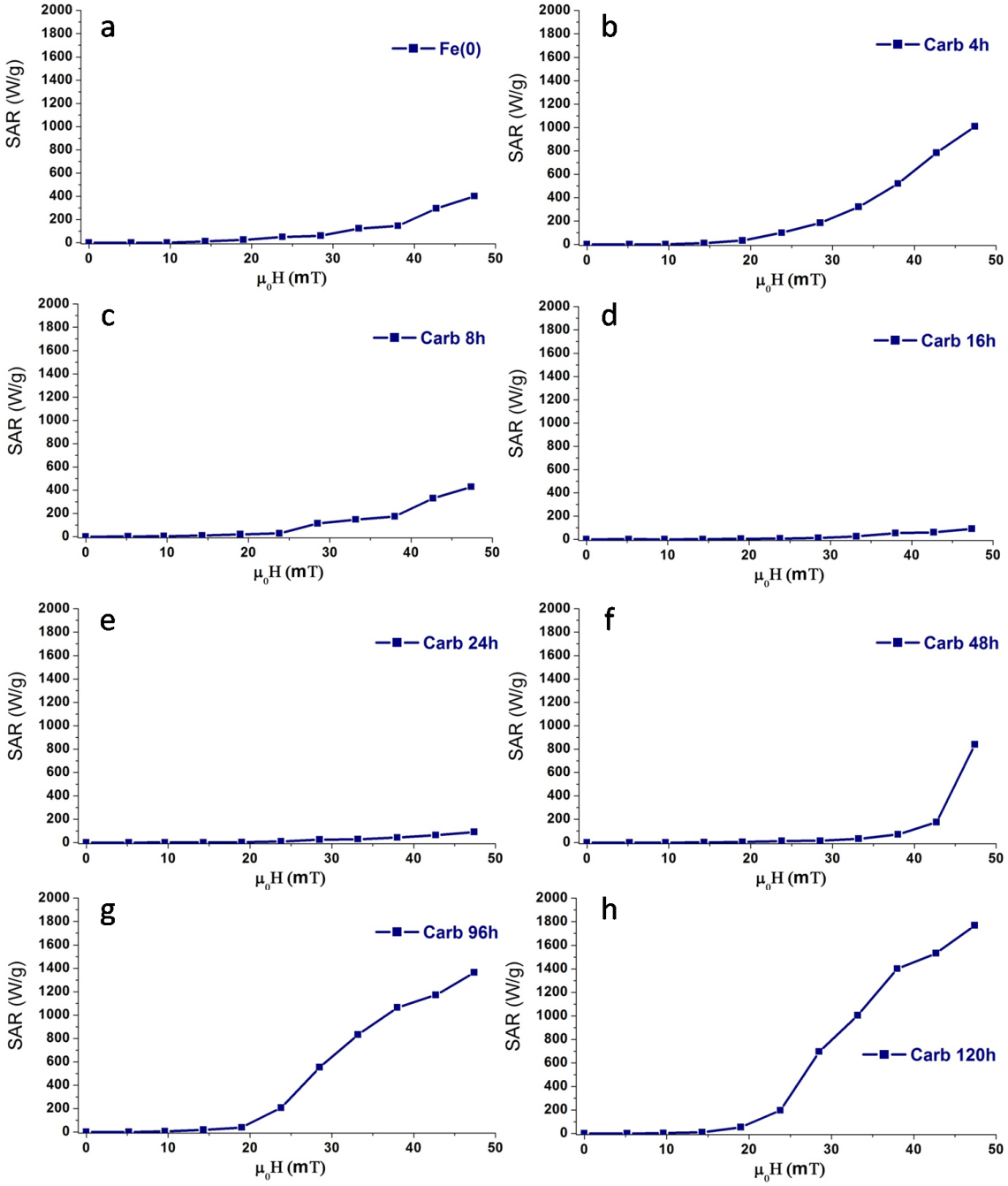


Figure 4 : Mesures de *SAR* = f($\mu_0 H_{rms}$) pour les nanoparticules issues du système A. (a) Fe(0) de départ, (b) nanoparticules après 4 h de carburation, (c) 8 h, (d) 16 h, (e) 24 h, (f) 48 h, (g) 96 h, (h) 120 h.

Un tableau récapitulatif est disponible (Figure 5) avec les valeurs de *SAR* obtenues pour des amplitudes de 28 mT et 47 mT (noté SAR_{max}).

Temps de carburation (h)	***SAR* (W.g^{-1})** (28 mT, 100 kHz)	***SAR*$_{max}$ (W.g^{-1})** (47 mT, 100 kHz)
0	60	407
4	184	1008
8	114	428
16	11	90
24	26	89
48	15	839
96	552	1364
120	695	1768

Figure 5 : Valeurs de *SAR* (à 28 et 47 mT rms) en fonction du temps de carburation des nanoparticules du système A.

Les résultats indiquent qu'une carburation courte (carb 4 h) est bénéfique pour la puissance de chauffe des nanoparticules. D'une part, le SAR_{max} (à 47 mT) est bien supérieur à celui des Fe(0) de départ (~ 1000 W.g^{-1} contre ~ 400 W.g^{-1}), et d'autre part la puissance de chauffe des nanoparticules à basse amplitude de champ est meilleure (184 W.g^{-1} à 28 mT contre 60 W.g^{-1} pour le Fe(0)). La tendance n'est pas confirmée après 8 h de carburation. Le *SAR* des nanoparticules est en effet plus faible que celui des nanoparticules carburées 4 h et proche de celui des nanoparticules de Fe(0) de départ. Après 16 h et 24 h, les puissances de chauffe des nanoparticules deviennent très faibles, bien en dessous de celles des nanoparticules de Fe(0) (SAR_{max} ~ 90 W.g^{-1}). On peut donc penser qu'au-delà de 4 h, l'avancée de la carburation entraine une détérioration du *SAR* des nanoparticules et qu'il est donc avantageux de ne les carburer que très légèrement. Cependant, pour des temps de carburation encore plus longs, on constate que les nanoparticules sont dotées d'une puissance de chauffe conséquente à fortes amplitudes de champ (Carb 48 h : SAR_{max} ~ 840 W.g^{-1}). Après 96 h et 120 h de carburation le phénomène s'amplifie de façon spectaculaire, et les *SARs* mesurés sont particulièrement élevés. Pour une carburation de 120 h, on obtient SAR_{max} ~ 1800 W.g^{-1}. Le *SAR* des nanoparticules à basse amplitude de champ est également très bon avec ~ 700 W.g^{-1} à 28 mT. Il est important de noter que des temps de carburation supérieurs à 120 h ne permettent pas d'améliorer significativement la puissance de chauffe des nanoparticules.

Les nanoparticules de carbure de fer obtenues après des temps de réaction longs (96 h, 120 h) possèdent donc les *SAR* les plus élevés de cette série, et peuvent être activées à des amplitudes de champ magnétique modérées. Ce résultat était tout à fait inattendu et fera l'objet d'une discussion approfondie dans la suite du chapitre.

2.1.2 Nanoparticules issues du système B

Suivant une démarche similaire à celle exposée en 2.1.1, les *SARs* des nanoparticules de carbure de fer de différentes compositions obtenues à partir des nanoparticules de Fe(0) de 12,5 nm sont présentés ci-dessous (Figure 6).

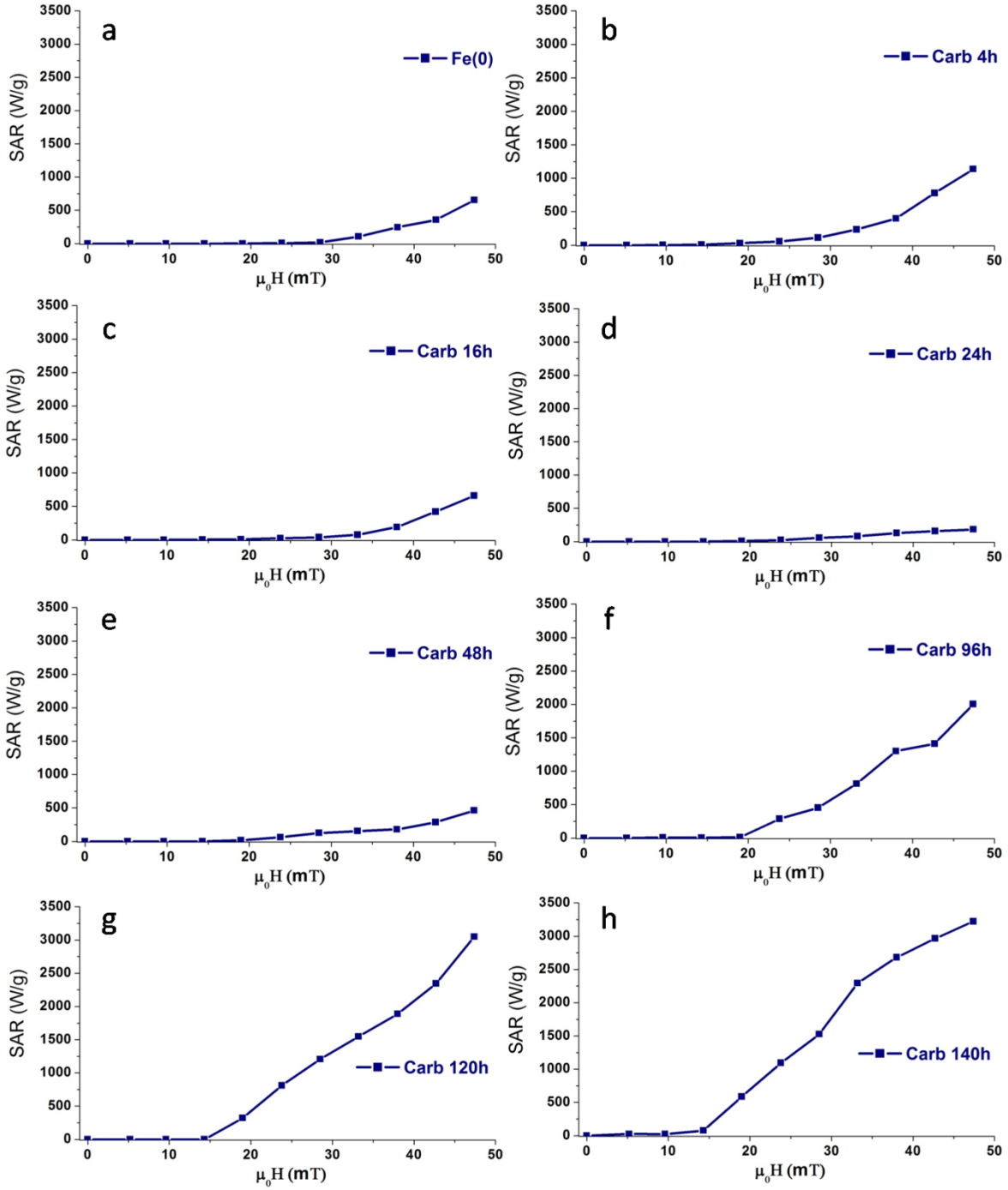


Figure 6 : : Mesures de *SAR* = f($\mu_0 H_{rms}$) pour les nanoparticules issues du système B. (a) Fe(0) de départ, (b) nanoparticules après 4 h de carburation, (c) 16 h, (d) 24 h, (e) 48 h, (f) 96 h, (g) 120 h, (h) 140 h.

Un tableau récapitulatif est disponible (Figure 7) avec les valeurs de *SAR* obtenues pour des amplitudes de 28 mT et 47 mT (SAR_{max}).

Temps de carburation (h)	***SAR* (W.g^{-1})** (28 mT, 100 kHz)	**SAR_{max} (W.g^{-1})** (47 mT, 100 kHz)
0	16	654
4	113	1136
16	39	659
24	58	183
48	126	463
96	453	2121
120	1205	3050
140	1439	3220

Figure 7 : Valeurs de *SAR* (à 28 et 47 mT rms) en fonction du temps de carburation des nanoparticules du système B.

L'évolution des valeurs de *SAR* en fonction du temps de carburation met en évidence une tendance comparable à celle observée pour les nanoparticules du système A. Alors qu'une carburation courte (4 h) permet d'augmenter la puissance de chauffe des nanoparticules, des temps de réaction intermédiaires (16, 24, 48 h) produisent des nanoparticules possédant des *SAR* très faibles, inférieurs à ceux des nanoparticules de Fe(0) de départ. Comme dans le cas précédent, des carburations longues conduisent à une exaltation spectaculaire des propriétés hyperthermiques des nanoparticules. Pour des carburations supérieures à 120 h, les valeurs de *SAR* mesurées sont de l'ordre de 3000 W.g^{-1} à 47 mT, et dépassent les 1000 W.g^{-1}pour une amplitude modérée de 28 mT.

2.1.3 Comparaison des systèmes A et B

Que l'on parte de nanoparticules de Fe(0) de 9,0 ou de 12,5 nm nous avons vu que l'avancée de la carburation a un impact comparable sur la puissance de chauffe des nanoparticules. Pour avoir une vue d'ensemble de l'effet du temps de carburation sur la puissance de chauffe des nanoparticules, nous pouvons tracer le SAR_{max} en fonction du temps de carburation pour les deux systèmes (Figure 8).

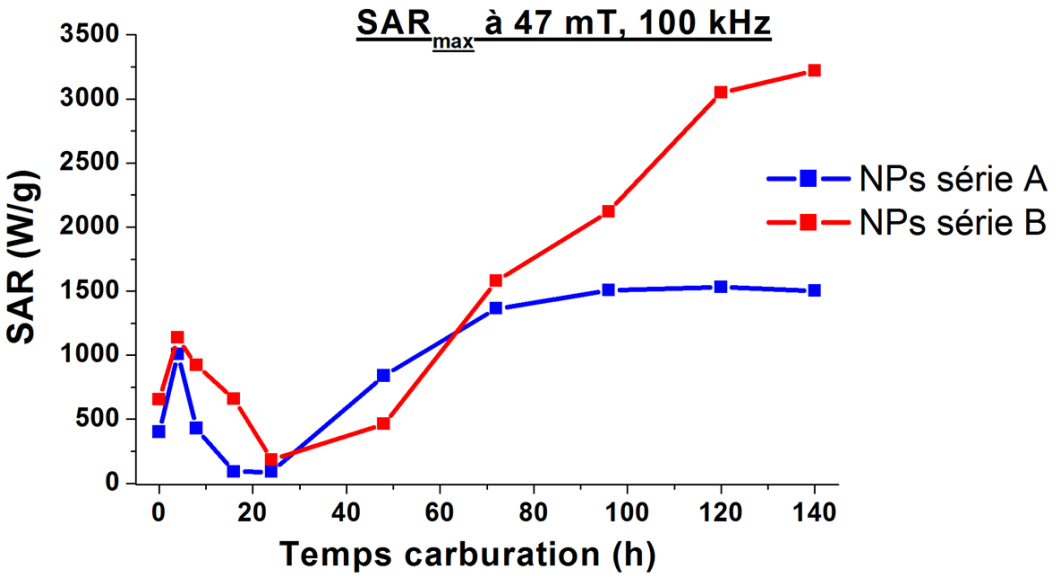


Figure 8 : Evolution des valeurs de SAR_{max} en fonction du temps de carburation des nanoparticules des système A et B.

Bien que les tendances soient similaires, on constate que les *SAR*s mesurés pour les nanoparticules du système B sont de manière générale plus élevés, en particulier pour les temps de carburation longs. Cette observation peut s'expliquer par la taille des nanoparticules étudiées. Il est en effet connu que la puissance de chauffe de nanoparticules de composition donnée dépend grandement de leur taille. Ainsi, pour un champ magnétique donné, le *SAR* en fonction de la taille présente une dépendance en cloche.[9-12] Dans notre cas, le diamètre optimal pour le *SAR* mesuré à fort champ magnétique est donc supérieur à 9 nm.

Intéressons-nous tout d'abord aux nanoparticules de Fe(0) de départ des systèmes A et B (Figure 9).

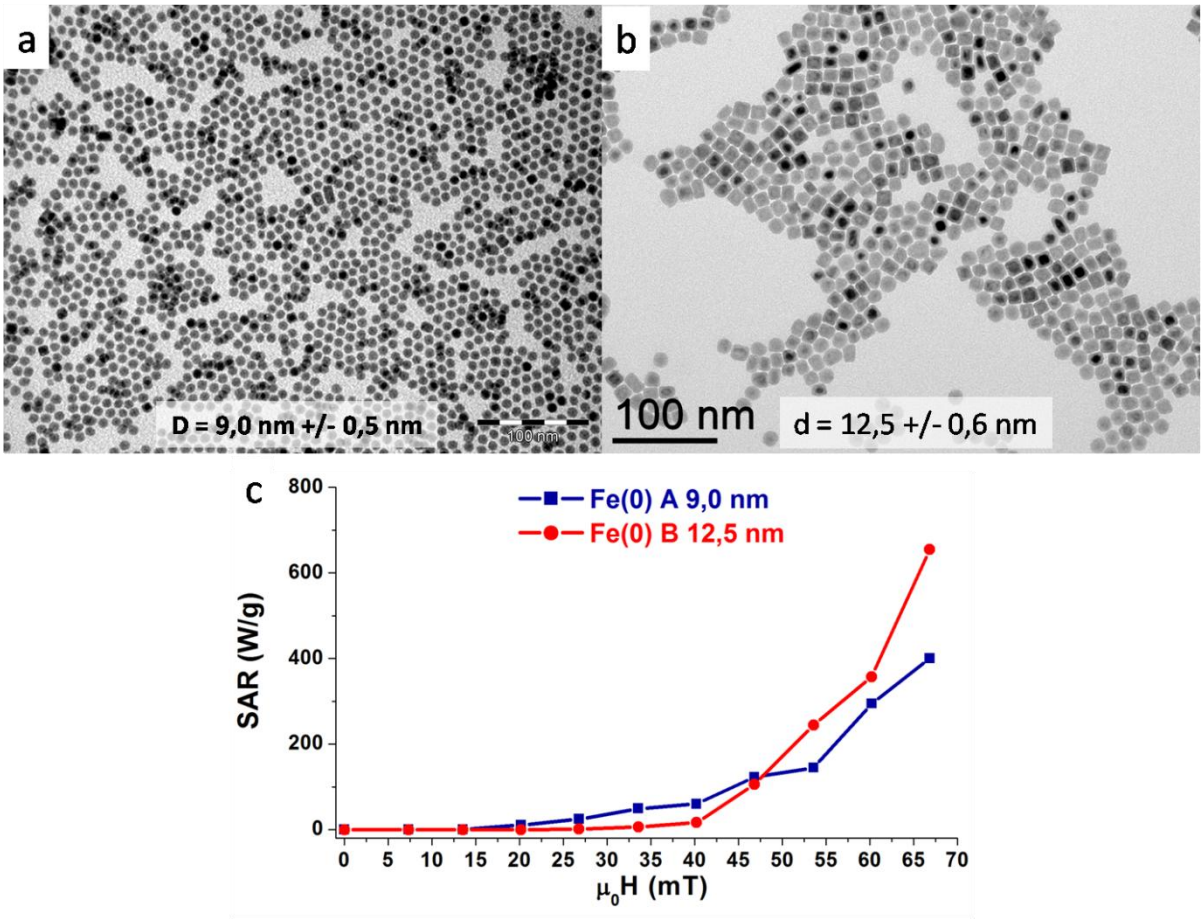


Figure 9 : Comparaison des puissances de chauffe des nanoparticules de Fe(0) des systèmes A et B. (a) image MET Fe(0) système A (échelle = 100 nm), (b) image MET Fe(0) système B, (c) *SAR* = f($\mu_0 H_{rms}$) pour les nanoparticules des deux systèmes.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que ces nanoparticules étaient toutes deux cristallisées dans la phase Fe(0) bcc, et que leur aimantation à saturation était similaire et proche du fer massif. Nous pouvons donc supposer que les différences de puissances de chauffe observées entre ces deux échantillons sont seulement dues à la différence de taille des nanoparticules. En parfait accord avec l'étude menée par B. Mehdaoui *et al.*[12] sur des nanoparticules de Fe(0) synthétisées au LPCNO, les valeurs de *SAR* à faibles amplitudes de champ magnétique sont plus élevées pour les particules de 9 nm, et à fortes amplitudes de champ magnétique pour les particules de 12,5 nm. Cette modification des propriétés hyperthermiques est due à une augmentation de l'énergie de barrière (requise pour le retournement des moments magnétiques) générée par l'augmentation de taille des nanoparticules de 9 à 12,5 nm (E = K.V avec V le volume des nanoparticules).[9-13]

Comparons maintenant les nanoparticules de carbure de fer des systèmes A et B, obtenues respectivement après 120 h et 140 h de carburation (Figure 10).

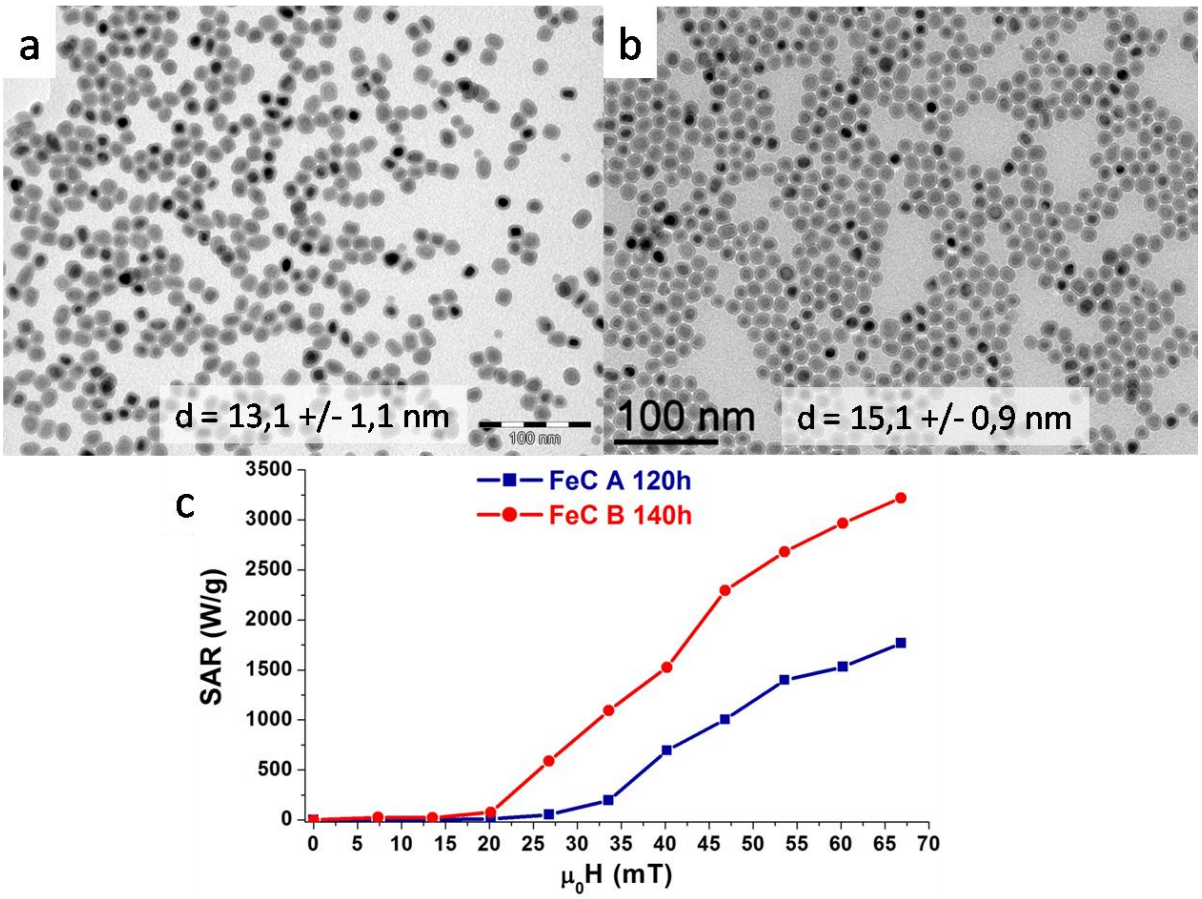


Figure 10 : Comparaison des puissances de chauffe des nanoparticules de carbure de fer de 13 et 15 nm (carburations longues). (a) image MET carb 120 h système A (échelle = 100 nm), (b) image MET carb 140 h système B, (c) *SAR* = f($\mu_0 H_{rms}$) pour les nanoparticules des deux systèmes.

À la vue des diffractogrammes RX présentés au chapitre 2, on est en droit de penser que ces deux types de nanoparticules présentent des compositions similaires. Toutefois, leur aimantation à saturation est légèrement différente, avec ~ 150 A.m^2.kg^{-1} pour les nanoparticules de 13,1 nm, et ~ 170 A.m^2.kg^{-1} pour celles de 15,1 nm. Cette différence de M_S n'est toutefois pas suffisante pour expliquer la différence de *SAR*. En effet, pour les particules ferromagnétiques, le *SAR* varie linéairement avec le M_S, et pour des particules superparamagnétiques avec M_S^2.[4] La différence de *SAR* due au M_S ne devrait donc pas excéder 30%, alors qu'elle est ici d'environ un facteur 2. Comme dans le cas des nanoparticules de Fe(0), la différence de taille entre les deux échantillons est donc le facteur principal expliquant les différences de propriétés. Cette différence est spectaculaire pour

SAR_{max} : ~ 3200 W.g^{-1} pour les nanoparticules de 15,1 nm, et ~ 1800 W.g^{-1} pour celles de 13,1 nm.

Il est donc clair que les nanoparticules de carbure de fer issues du système B – et en particulier celles obtenues par carburation longue – sont les plus prometteuses pour des applications en chauffage par induction magnétique.

2.1.4 Discussion des résultats

Nous nous sommes jusqu'à maintenant focalisés sur les valeurs de *SAR* des nanoparticules synthétisées, en essayant d'identifier les nanoparticules possédant les puissances de chauffe les plus élevées. Cependant, une étude plus approfondie de l'influence de la carburation sur les propriétés hyperthermique parait nécessaire. Nous tenterons en particulier d'apporter une explication à l'évolution du *SAR* des nanoparticules en fonction du temps de carburation. Les tendances *SAR* = f(temps de carburation) étant comparables pour les systèmes A et B, nous avons choisi de réaliser cette étude sur les nanoparticules issues du système B.

Le tracé du SAR_{max} en fonction du temps de carburation est rappelé ci-dessous (Figure 11).

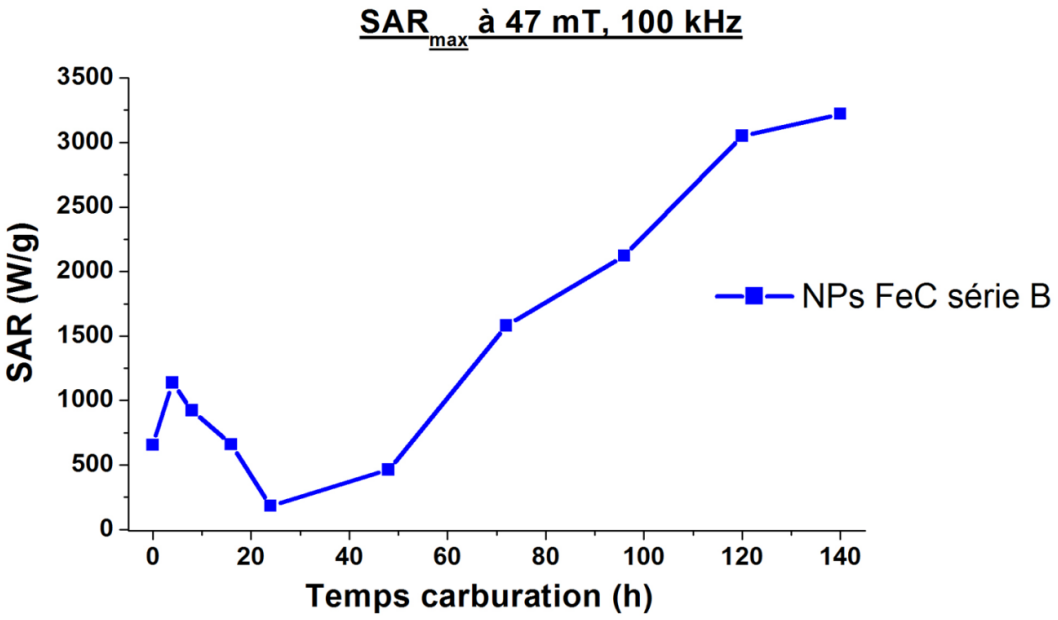


Figure 11 : Évolution des valeurs de SAR_{max} en fonction du temps de carburation des nanoparticules issues du système B.

Un tableau récapitulatif des propriétés morphologiques, structurales et magnétiques des nanoparticules associées est disponible Figure 12.

Temps carburation (h)	**Taille MET** (nm)	**Taille DRX** (nm)	**Phase(s) cristalline(s) DRX**	M_S **300 K** ($A.m^2.kg^{-1}$)	H_c **300 K** (mT)
0	12,5	10,8	Fe(0) bcc	211	20
4	12,5	7,6 + 4,9	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	203	11
16	13,0	5,6 + 6,2	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	163	33
24	13,4	3,4 + 7,3	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	164	35
48	14,0	2,0 + 7,2	Fe(0) + $Fe_{2.2}C$	167	44
96	14,7	8,3	$Fe_{2.2}C$	168	80
140	15,1	8,9	$Fe_{2.2}C$	170	100

Figure 12 : Tableau récapitulatif des propriétés morphologiques, structurales et magnétiques des nanoparticules de carbure de fer issues du système B.

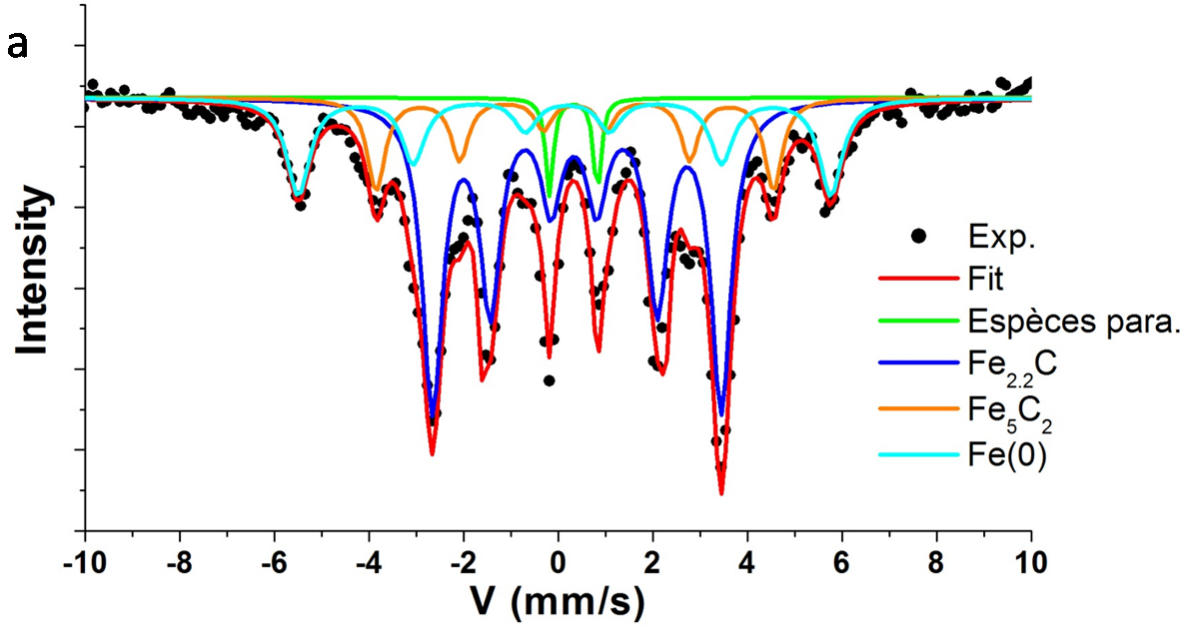
L'influence de l'introduction de carbone dans les nanoparticules sur leur puissance de chauffe ne fait aucun doute. Cependant, l'interrogation porte sur les raisons qui font que des nanoparticules à priori proches en terme de taille (MET) et de composition (DRX) présentent des *SARs* très différents, allant de faibles à très élevés. Nous avons plus précisément porté notre attention sur les nanoparticules de carbure de fer obtenues après 48 h, 96 h et 140 h de carburation. Alors que leurs tailles sont comparables (14-15 nm) et que les analyses de diffraction des rayons X peinent à les différencier (~ 100% $Fe_{2.2}C$ pour les trois types), ces nanoparticules possèdent des SAR_{max} de respectivement 463, 2121 et 3220 $W.g^{-1}$.

Une tendance semble néanmoins se dégager des analyses VSM à 300 K. En effet, alors que l'aimantation à saturation est similaire dans les trois cas, le champ coercitif augmente quant à lui progressivement. Nous allons voir dans la suite de ce chapitre que cette augmentation peut être expliquée et effectivement reliée à l'augmentation de la puissance de chauffe.

2.1.4.1 Spectroscopie Mössbauer à 4 K

Afin d'essayer de mettre en évidence une différence nette entre ces trois types de nanoparticules, une étude Mössbauer a été réalisée. Alors que la DRX est limitée à l'étude de phases cristallines, la spectroscopie Mössbauer permet d'étudier l'environnement des atomes de fer quelle que soit la cristallinité des nanoparticules. Nous espérons ainsi pouvoir déterminer précisément la composition des nanoparticules étudiées, et en particulier identifier les éventuelles phases invisibles en DRX. Un rappel sur le principe de la spectroscopie Mössbauer est disponible en Annexe 2. Les spectres Mössbauer obtenus pour les trois échantillons (carb 48 h, 96 h et 140 h) sont présentés et discutés ci-dessous (Figures 13-15).

Les spectres ont été ajustés en prenant comme référence les travaux de Duplessis[14] et Wen[15].

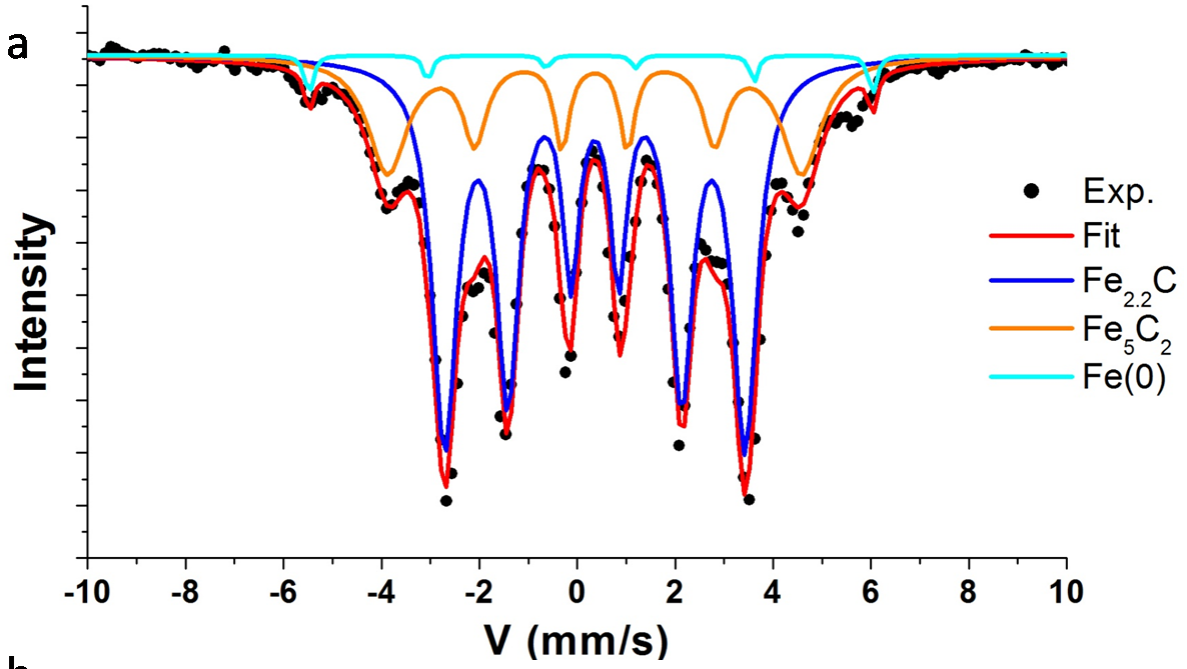


b

Phases	δ (mm/s)	Q (mm/s)	$\mu_0 H_{Hyp}$ (T)	w (mm/s)	% relatif	
Espèces paramagnétiques	0,31	1,02	-	0,097	4,6%	4,6%
$Fe_{2,2}C$	0,35	0,03	19,1	0,097	21,2%	54,5%
	0,35	0,03	18,0	0,097	18,2%	
	0,35	0,03	20,3	0,097	15,1%	
Fe_5C_2	0,37	0	26,1	0,097	7,6%	22,8%
	0,37	0	25,0	0,097	6,1%	
	0,37	0	27,5	0,097	6,1%	
	0,37	0	24,0	0,097	3,0%	
Fe(0)	0,11	0	35,0	0,097	6,1%	18,2%
	0,11	0	35,0	0,097	6,1%	
	0,16	-0,1	35,5	0,097	3,0%	
	0,11	0	36,0	0,097	3,0%	

Figure 13 : Analyse Mössbauer des nanoparticules après 48 h de carburation. (a) spectre Mössbauer, (b) paramètres d'ajustement et composition des nanoparticules.

Le spectre Mössbauer après 48 h de carburation montre que les nanoparticules sont constituées de plusieurs phases. On retrouve bien la phase $Fe_{2.2}C$ observée en DRX, mais elle ne représente que ~ 54,5% de la composition des nanoparticules. Elle cohabite avec une autre phase de carbure de fer la Fe_5C_2 (carbure de Hägg, ~ 22,8%) qui n'est pas visible en DRX du fait, à priori, de sa faible cristallinité au sein des nanoparticules.[6] Enfin, la carburation des nanoparticules n'est pas complète après 48 h, puisqu'on peut voir que les nanoparticules contiennent encore ~ 18,2% de Fe(0). Il est intéressant de noter que les nanoparticules ne contiennent aucune phase d'oxyde, signifiant que le processus de carburation n'oxyde pas les nanoparticules.

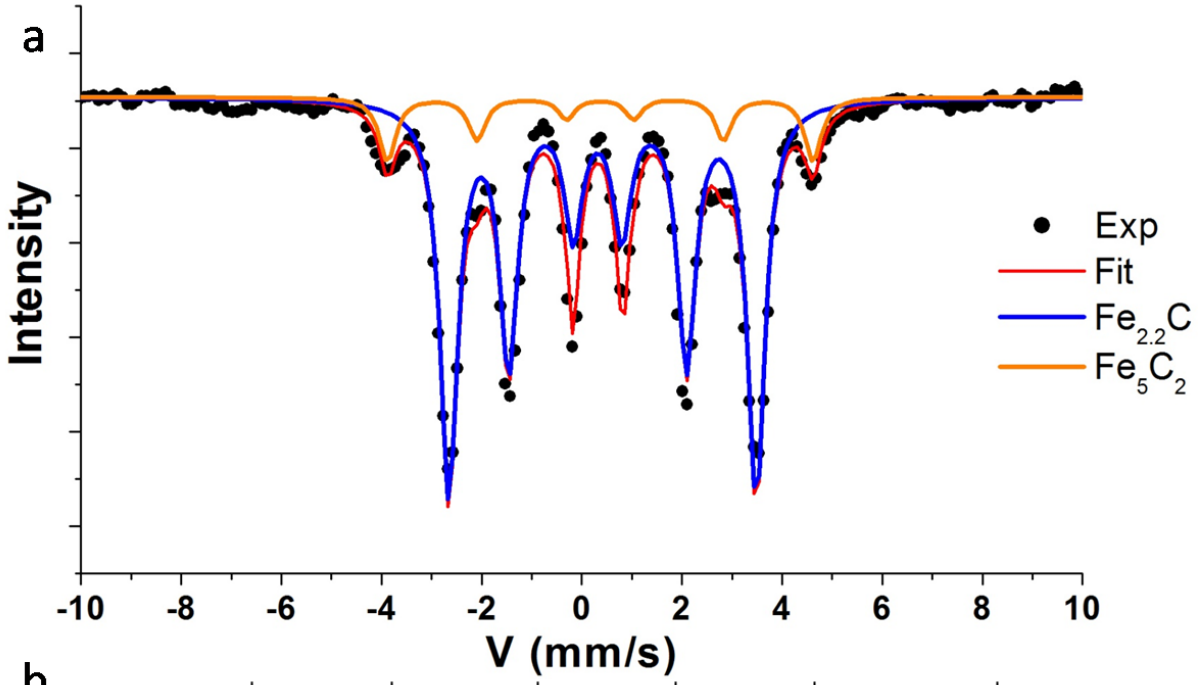


b

Phases	δ (mm/s)	Q (mm/s)	$\mu_0 H_{Hyp}$ (T)	w (mm/s)	% relatif	
$Fe_{2.2}C$	0.35	0.03	18.2	0.097	28.1%	71.2%
	0.35	0.03	19.1	0.097	22.5%	
	0.35	0.03	20.0	0.097	20.6%	
Fe_5C_2	0.37	0	26.1	0.097	9.4%	24.4%
	0.37	0	27.3	0.097	6.6%	
	0.37	0	24.9	0.097	8.4%	
Fe(0)	0.11	0	34	0.097	4.3%	4.3%

Figure 14 : Analyse Mössbauer des nanoparticules après 96 h de carburation. (a) spectre Mössbauer, (b) paramètres d'ajustement et composition des nanoparticules.

Après 96 h de carburation, les espèces paramagnétiques ne sont plus visibles, et on constate que la phase de Fe(0) a quasiment disparu au profit des phases de carbure de fer. Les deux phases $Fe_{2.2}C$ et Fe_5C_2 sont présentes, mais on remarque un large excès de la phase $Fe_{2.2}C$ par rapport à la Fe_5C_2. En comparaison des nanoparticules après 48 h, la proportion de Fe_5C_2 a très légèrement augmenté, alors que la proportion de $Fe_{2.2}C$ est passée de 54,5% à 71,2%. On peut penser que durant le processus de carburation, la conversion de phase se fait tout d'abord de Fe(0) vers Fe_5C_2, puis de Fe_5C_2 vers la phase $Fe_{2.2}C$, plus riche en carbone.



b

Phases	δ (mm/s)	Q (mm/s)	$\mu_0 H_{Hyp}$ (T)	w (mm/s)	% relatif	
$Fe_{2.2}C$	0.35	0.03	18.0	0.097	25.7%	82.3%
	0.35	0.03	19.1	0.097	29.2%	
	0.35	0.03	20.3	0.097	27.4%	
Fe_5C_2	0.37	0	26.1	0.097	6.0%	17.7%
	0.37	0	27.5	0.097	6.9%	
	0.37	0	25	0.097	4.8%	

Figure 15 : Analyse Mössbauer des nanoparticules après 140 h de carburation. (a) spectre Mössbauer, (b) paramètres d'ajustement et composition des nanoparticules.

Après 140 h de carburation, la phase de Fe(0) a complètement disparu, ce qui signifie que les nanoparticules sont complètement carburées. La proportion de la phase $Fe_{2.2}C$ a continué à

augmenter, atteignant 82,3%. La proportion de Fe_5C_2 a quant à elle légèrement diminué, plaidant ainsi pour une conversion Fe_5C_2 => $Fe_{2.2}C$. Cette conversion n'est cependant pas complète, et une composition de $Fe_{2.2}C$ pure n'a pas pu être observée.

Associons maintenant les résultats obtenus par analyse DRX et MET à ceux du Mössbauer. Nous avons vu au chapitre 2 que la structure cœur@coquille observée en MET après 140 h de carburation correspondait vraisemblablement à un cœur cristallin de $Fe_{2.2}C$ et à une coquille polycristalline/amorphe de composition inconnue. On peut en conclure que la phase Fe_5C_2 – mise en évidence par spectroscopie Mössbauer mais invisible par diffraction des rayons X – est localisée dans la coquille polycristalline.

L'analyse par spectroscopie Mössbauer des nanoparticules de carbure de fer après 48 h, 96 h et 140 h de carburation a permis de mettre en évidence des différences majeures dans leur composition. Un résumé, associé aux valeurs de SAR_{max} de chaque échantillon, est présenté ci-dessous (Figure 16).

Temps de carburation (h)	**Fe(0)**	**$Fe_{2.2}C$**	**Fe_5C_2**	**Espèces para.**	**SAR_{max} ($W.g^{-1}$)** 47 mT, 100 kHz
48	18,2%	54,5%	15,8%	4,2%	463
96	4,3%	71,2%	24,4%	-	2121
140	-	82,3%	17,7%	-	3220

Figure 16 : Tableau récapitulatif associant la composition des nanoparticules à leur SAR_{max}.

Une tendance claire se dégage, le SAR_{max} des nanoparticules augmentant lorsque la proportion de la phase pseudo-hexagonale $Fe_{2.2}C$ augmente. Cette phase de carbure de fer semble particulièrement adaptée au chauffage par induction magnétique et est d'une importance clé pour expliquer les puissances de chauffe remarquables des nanoparticules étudiées. Il parait avantageux de pouvoir synthétiser des nanoparticules de carbure de fer constituées majoritairement de $Fe_{2.2}C$, le rapport entre $Fe_{2.2}C$ et Fe_5C_2 étant particulièrement important. On voit en effet que passer d'un rapport ~70/30 (Carb 96 h) à 82/18 (Carb 140 h) permet d'augmenter le SAR_{max} de 2121 $W.g^{-1}$ à 3220 $W.g^{-1}$. Pour preuve supplémentaire, on peut souligner le fait que le *SAR* de nanoparticules de carbure de fer synthétisées précédemment dans notre groupe (de composition 43% $Fe_{2.2}C$, 43% Fe_5C_2, 14% espèces paramagnétiques) est très inférieur à celui des nanoparticules présentées ici.[6]

2.1.4.2 Détermination de la constante d'anisotropie effective des nanoparticules

L'importance clé de la phase $Fe_{2.2}C$ pour les propriétés hyperthermiques des nanoparticules de carbure de fer est donc avérée. Il nous parait cependant important de comprendre pourquoi cette phase en particulier mène à des puissances de chauffe élevées. Nous avons alors réalisé des mesures magnétiques complémentaires afin de déterminer la constante d'anisotropie effective K_{eff} des nanoparticules étudiées précédemment par spectroscopie Mössbauer.

Afin de déterminer les constantes d'anisotropie effectives K_{eff} des nanoparticules de carbure de fer, nous nous sommes placés dans le cadre du modèle de Stoner-Wohlfarth.[16,17] Dans le cas de nanoparticules monodomaines isolées, sans interaction et orientées aléatoirement, l'équation suivante peut être utilisée :

$$\mu_0 H_c = 0{,}96 \frac{\mu_0 K_{eff}}{M_S} \left(1 - \left[\frac{k_B T}{K_{\text{eff}} V} \times \ln \left(\frac{k_B T}{4\mu_0 H M_S V f \tau_0} \right) \right]^{0{,}8} \right) \qquad (7)$$

Avec Hc et M_S respectivement le champ coercitif et l'aimantation à saturation des nanoparticules déterminés à partir des cycles d'aimantations obtenus par mesures magnétiques VSM. V est le volume des nanoparticules, f la fréquence de mesure, τ_0 le temps de relaxation, T la température de mesure, et k_B la constante de Boltzman.

Les fondements théoriques et le domaine de validité de cette équation ont fait l'objet d'études rigoureuses, et ne seront pas présentés ici. Pour plus d'information, on pourra se référer aux publications suivantes :[4,5,18].

Afin de supprimer les interactions dipolaires entre nanoparticules, ces dernières sont isolées par dilution dans le tétracosane (dilution 100 fois). Afin d'éviter les artefacts liés à l'agitation thermique de l'échantillon, les mesures VSM sont effectuées à basse température (5 K). Dans le cas de températures très faibles, l'équation (7) peut alors être simplifiée et s'écrire :

$$H_c = 0{,}96 \frac{K_{eff}}{M_S} \qquad (8)$$

Cette approximation permet ainsi d'estimer la valeur de K_{eff} très simplement par mesure de cycles d'aimantation à 5 K. On pourra vérifier l'absence d'interaction dans l'échantillon mesuré en calculant le rapport M_R/M_S (aimantation rémanente/aimantation à saturation). Le modèle de Stoner-Wohlfarth prédit en effet que dans le cas de nanoparticules isolées sans interaction, $M_R/M_S = 0{,}5$.

Les cycles d'aimantation obtenus pour les nanoparticules de Fe(0) de départ et les nanoparticules de carbure de fer obtenues après 48 h, 96 h et 140 h de carburation sont présentés ci-dessous (Figure 17).

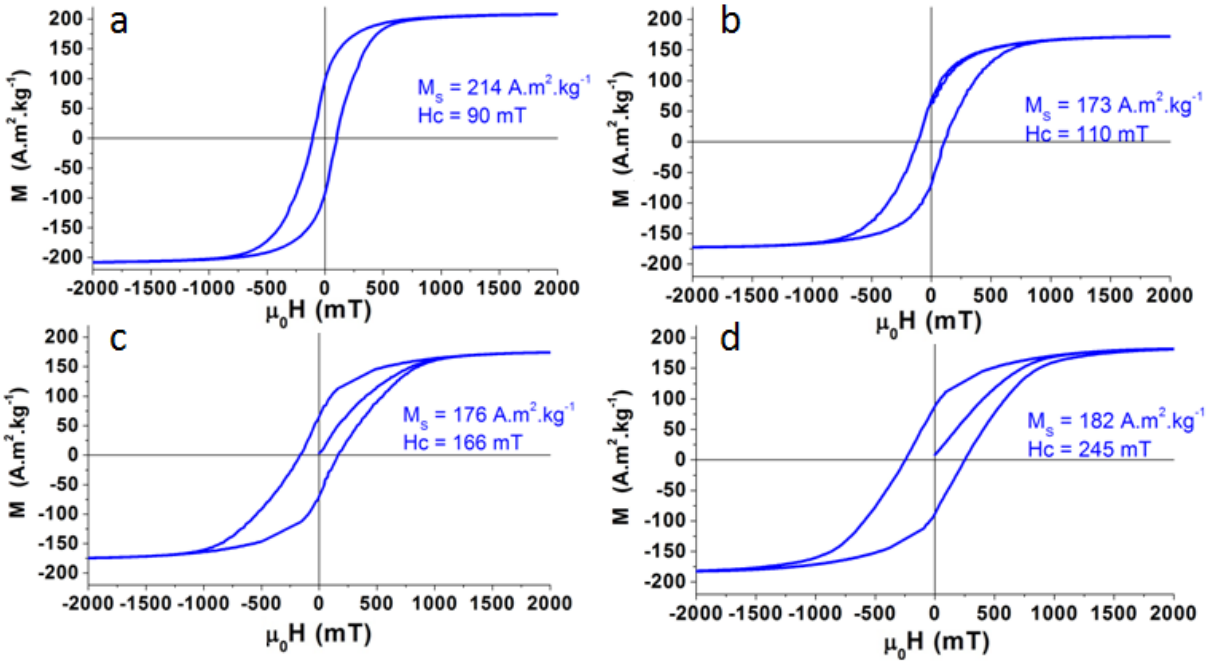


Figure 17 : Mesures de cycles d'aimantation basse température (5 K) de nanoparticules sans interaction. (a) nanoparticules de Fe(0) de départ, (b) nanoparticules après carburation 48 h, (c) carburation 96 h, (d) carburation 140 h.

Un tableau récapitulatif regroupant les propriétés magnétiques des échantillons étudiés est disponible ci-dessous (Figure 18).

Temps de carburation (h)	M_S (A.m^2.kg^{-1})	M_R (A.m^2.kg^{-1})	M_R/M_S	Hc (mT)	K_{eff} (10^5 J.m^{-3})
Fe(0)	214	103	0,48	89	1,57
48	173	82	0,48	110	1,56
96	176	81	0,46	166	2,40
140	182	89	0,49	245	3,66

Figure 18 : Propriétés magnétiques et constantes d'anisotropie des nanoparticules étudiées (T = 5 K).

On constate que dans les cas étudiés, le rapport M_R/M_S est très proche de 0,5, ce qui signifie que les interactions entre nanoparticules sont quasiment inexistantes. Il est donc possible d'estimer les valeurs des constantes d'anisotropie effective des nanoparticules grâce à l'équation (8). On constate tout d'abord que la constante d'anisotropie effective des nanoparticules de Fe(0) (1,57.10^5 J.m^{-3}) est bien supérieure à celle du Fe(0) bcc massif (4,80.10^4 J.m^{-3}). Une observation comparable avait été effectuée dans l'équipe dans le cas de

nanoparticules de Fe(0) de 5,5 nm (K_{eff} = 1,3.10^5 J.m^{-3}). Les auteurs avaient attribué cette augmentation à un effet de réduction de taille.[19]

Après 48 h de carburation, la valeur de K_{eff} est similaire à celle des nanoparticules de Fe(0) de départ (1,56 contre 1,57 J.m^{-3}). On peut expliquer la constance de K_{eff} par la diminution de M_S concomitante à l'augmentation du champ coercitif des nanoparticules après carburation. Une carburation de 48 h se traduit néanmoins par des valeurs de *SAR* réduites. Après 96 h et 140 h de carburation, l'amélioration spectaculaire de la puissance de chauffe des nanoparticules est associée à une augmentation significative de leur anisotropie effective qui atteint 3,66.10^5 J.m^{-3} après 140 h.

Un tableau récapitulatif combinant les résultats Mössbauer, de cycles d'aimantation à basse température et d'hyperthermie magnétique est présenté ci-dessous. (Figure 19).

Temps de carburation (h)	M_S **5 K** (A.m^2.kg^{-1})	H_c **5 K** (mT)	**% $Fe_{2.2}C$**	K_{eff} (10^5 J.m^{-3})	SAR_{max} 47 mT (W.g^{-1})
Fe(0)	214	89	0%	1,57	654
48	172	110	54,5%	1,56	463
96	175	166	71,2%	2,40	2121
140	182	245	82,3%	3,66	3220

Figure 19 : Résumé des propriétés des nanoparticules après différents temps de carburation.

Pour une représentation plus visuelle, le tracé de K_{eff} et SAR_{max} en fonction du temps de carburation des nanoparticules est présenté ci-dessous (Figure 20).

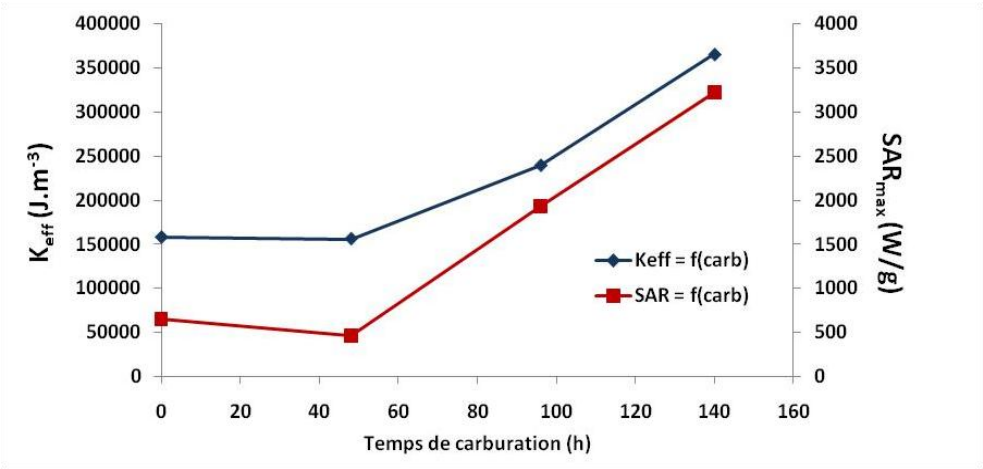


Figure 20 : Représentation de K_{eff} et SAR_{max} en fonction du temps de carburation.

Ce graphique met en évidence une relation claire entre l'évolution de K_{eff} et celle de SAR_{max}. De 0 à 48 h de carburation, une très légère diminution de K_{eff} entraine une légère diminution de SAR_{max}. De 48 h à 140 h de carburation, on observe une augmentation progressive et conséquente de K_{eff} associée à une augmentation spectaculaire du SAR_{max} des nanoparticules.

Il est connu dans la littérature que le *SAR* des nanoparticules est intimement lié à leur anisotropie effective. Cette relation est cependant complexe, et a été discutée en détail notamment par Carrey *et al.*[5] Les auteurs ont montré que pour un matériau donné d'anisotropie connue, il existe une taille de nanoparticules optimale menant à des valeurs de *SAR* maximisées (Figure 21).

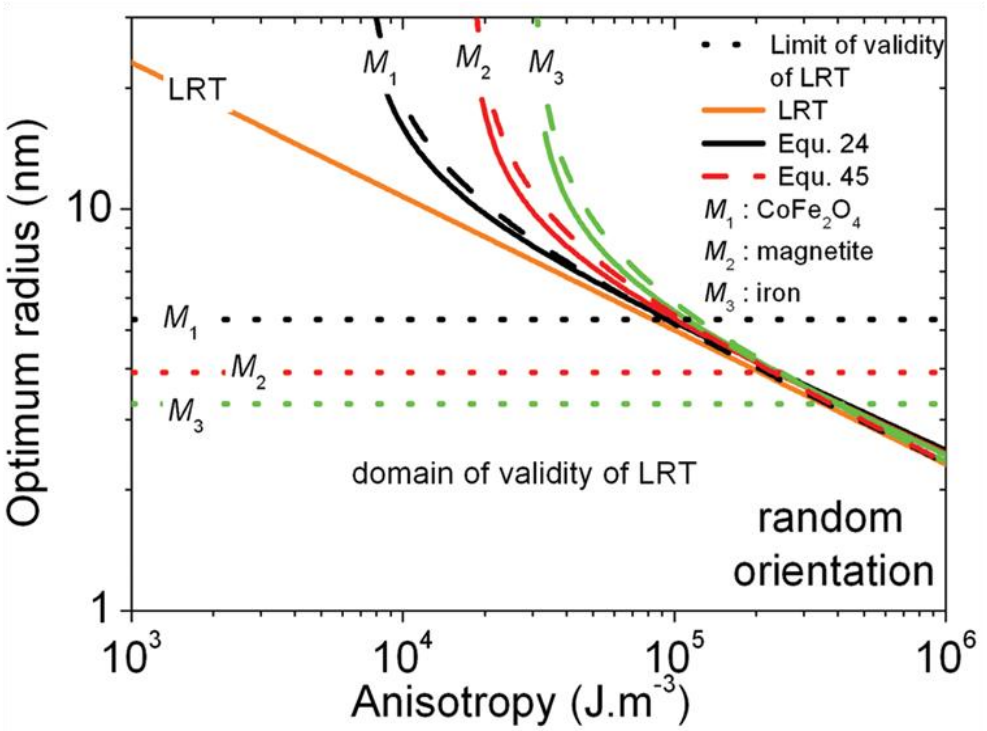


Figure 21 : Calcul du diamètre optimal de nanoparticules métalliques en fonction de leur anisotropie.[6] M_1 = $CoFe_2O_4$, M_2 = magnétite et M_3 = fer métallique.

Les matériaux M_1, M_2 et M_3 correspondent respectivement à la ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$, à la magnétite et au fer métallique. Les droites horizontales pointillées associées à chacun des matériaux marquent la limité de validité de modèle de réponse linéaire. Le diamètre optimal des nanoparticules est déterminé par l'intersection de l'anisotropie du matériau considéré avec la droite/courbe associée au modèle choisi (sont proposés le modèle de réponse linéaire et deux équations issues du modèle de Stoner-Wohlfarth). On constate que pour des nanoparticules de Fe(0) possédant l'anisotropie du fer bcc massif ($4{,}8.10^4$ J.m-^{3}), le diamètre

idéal théorique en vue d'applications en hyperthermie magnétique (100 kHz, 20 mT) est compris entre 5 et 7 nm suivant le modèle utilisé. Il parait toutefois difficile de réaliser une estimation théorique similaire dans le cas de nanoparticules de carbure de fer, étant donné que leur aimantation à saturation et champ coercitif (=> et donc anisotropie) changent en fonction de leur composition. De plus, pour une taille de nanoparticules lambda, il est difficile de prévoir si une augmentation de l'anisotropie va mener à une augmentation ou à une diminution du *SAR* des nanoparticules. Ainsi, Haik *et al.* concluent qu'en fonction de différents paramètres, l'augmentation de l'anisotropie de nanoparticules de taille donnée peut aussi bien conduire à une augmentation qu'à une diminution de leur puissance de chauffe.[20]

Expérimentalement, l'influence de l'anisotropie sur le *SAR* des nanoparticules a été étudiée par de nombreux groupes.[5,21,23] Srikanth a montré que dans le cas de nanoparticules de FeO/Fe_3O_4 de ~ 20 nm, une augmentation de l'anisotropie entrainait une augmentation du *SAR* des nanoparticules, bien que l'aimantation à saturation diminue dans le même temps.[21] Dans le cas de nanoparticules de Fe(0) et de carbure de fer monodisperses de compositions variées, Carrey *et al.* suggèrent quant à eux qu'il est préférable de garder des constantes d'anisotropie effectives faibles pour obtenir de bonnes propriétés hyperthermiques (Figure 22).[5]

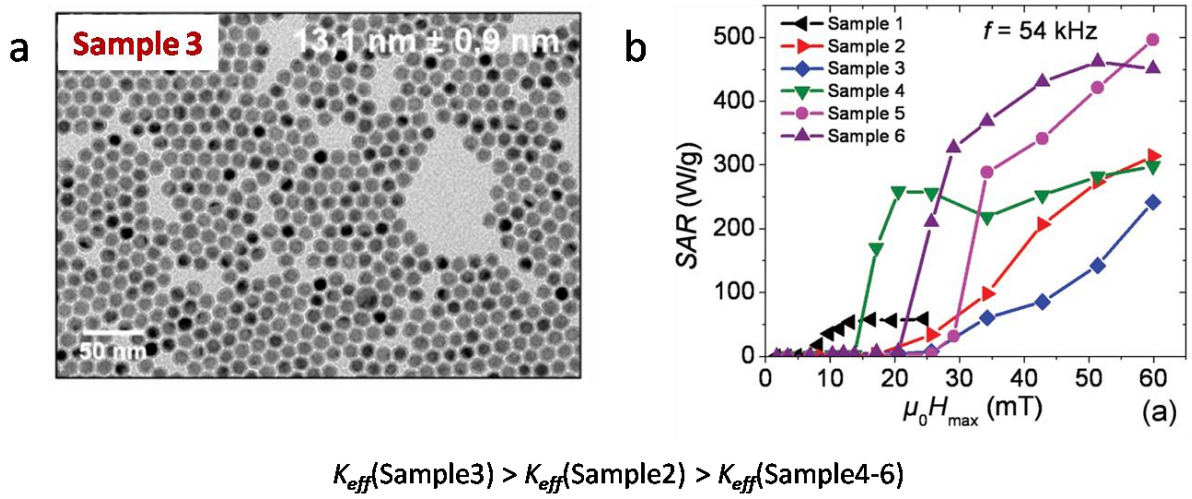


Figure 22 : Propriétés de nanoparticules de carbure de fer issues de la littérature.[5] (a) MET, exemple du sample 3 (nanoparticules complètement carburées), (b) Mesures de *SAR*. Sample 1 = nanoparticules de FeCo, Sample 2 = nanoparticules de Fe(0), Samples 3-6 = nanoparticules de carbure de fer de différentes compositions.

Ils montrent qu'une carburation partielle (Samples 4, 5, 6) de nanoparticules de Fe(0) (Sample 2) conduit à une diminution de l'anisotropie (de $1{,}0.10^5$ J.m^{-3} à $[0{,}5\text{-}0{,}7].10^5$ J.m^{-3}) et à une amélioration du *SAR*, tandis que pour des nanoparticules complètement carburées (Sample 3

de composition 43% $Fe_{2.2}C$, 43% Fe_5C_2, 14% espèces paramagnétiques), l'anisotropie est supérieure à celle des nanoparticules de Fe(0) (> 1,17 .10^5 J.m^{-3}), et les puissances de chauffe sont dégradées.[4,6] La tendance qu'ils observent est donc complètement différente de celle présentée dans nos résutats. Il est cependant difficile de comparer les tendances observées par Carrey *et al.* et celles de ces travaux de thèse, car les méthodes de détermination de K_{eff} sont fondamentalement différentes. Alors que Carrey *et al.* ont déterminé K_{eff} en exploitant des mesures de cycles d'hystérésis haute fréquence à 300 K de nanoparticules en interaction, nous avons estimé les valeurs de K_{eff} par une méthode théoriquement plus rigoureuse, consistant en la mesure VSM à 5 K de nanoparticules isolées sans interaction.

Il ne nous est pour le moment pas possible d'expliquer de façon simple pourquoi, dans notre cas, une augmentation conséquente de l'anisotropie entraine une amélioration spectaculaire du *SAR* des nanoparticules. Une étude par simulation numérique est néanmoins en cours afin d'essayer d'apporter des éléments de réponse.

2.1.5 Comparaison à la littérature

Afin de mettre en perspective les résultats d'hyperthermie magnétique présentés précédemment, nous avons cherché à les comparer à ceux disponibles dans la littérature. Nous nous sommes focalisés sur les nanoparticules ne contenant qu'un seul métal, le fer (excluant donc les ferrites de diverses compositions). Nous avons sélectionné des nanoparticules de Fe(0), d'oxyde de fer et de carbure de fer de tailles comparables aux nôtres et présentant à ce jour parmi les meilleures puissances de chauffe reportées. Le graphe comparatif du *SAR* de ces nanoparticules en rapport à celui de notre meilleur échantillon (carburation 140 h système B) est présenté ci-dessous (Figure 23). Pour la comparaison, les *SAR*s des échantillons considérés ont été normalisés pour une fréquence de 100 kHz et exprimés en fonction de l'amplitude efficace du champ magnétique.

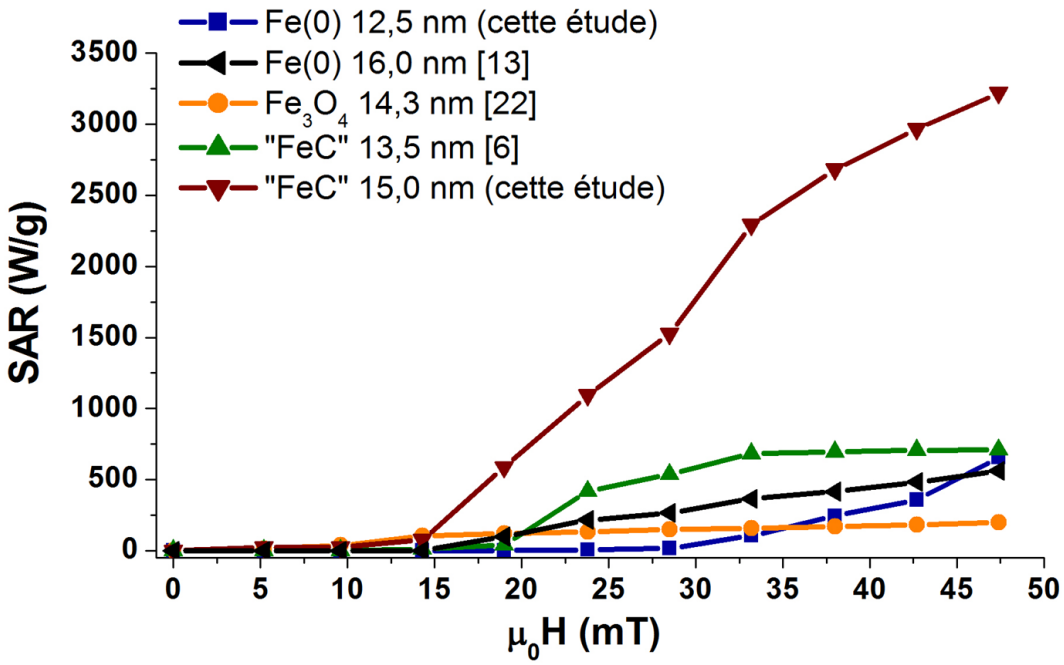


Figure 23 : Comparaison du *SAR* des nanoparticules de carbure de fer « optimales » de cette étude et des nanoparticules à base de fer parmi les plus performantes disponibles dans la littérature (fréquence 100 kHz, $\mu_0 H_{rms}$).

Le graphique montre clairement que les nanoparticules de carbure de fer synthétisées dans le cadre de cette étude présentent des puissances de chauffe largement supérieures à celles reportées dans la littérature pour des nanoparticules à base de fer. Le SAR_{max} est plus de 4 fois supérieur à celui des nanoparticules de carbure de fer connues jusque là, et environ 16 fois supérieur à celui des nanoparticules d'oxyde de fer. De plus, nos nanoparticules de carbure de fer présentent des *SAR* élevés également pour des amplitudes de champ modérées (> 1000 $W.g^{-1}$ à 25 mT), laissant présager une utilisation à moindre coût énergétique.

Afin d'évaluer l'efficacité de nanoparticules en hyperthermie magnétique, il est également possible de déterminer leur *Intrinsic Loss Power* (*ILP*). L'*ILP* est généralement préféré au *SAR* pour comparer entre eux des échantillons étudiés dans des conditions (fréquence, champ magnétique) différentes, puisqu'il prend en compte la fréquence et l'amplitude du champ magnétique utilisées.

Il est défini comme suit :

$$ILP = \frac{SAR}{f \times H^2} \qquad (9)$$

Avec f la fréquence de mesure (en Hz), H le champ magnétique appliqué (en $A.m^{-1}$) et le *SAR* des nanoparticules en $W.kg^{-1}$. On exprimera l'*ILP* en $nH.m^2.kg_{Fe}^{-1}$.

Le graphe obtenu en traçant les valeurs d'*ILP* de différents échantillons (les mêmes que pour la Figure 23) en fonction de l'amplitude du champ magnétique est présenté ci-dessous (Figure 24)

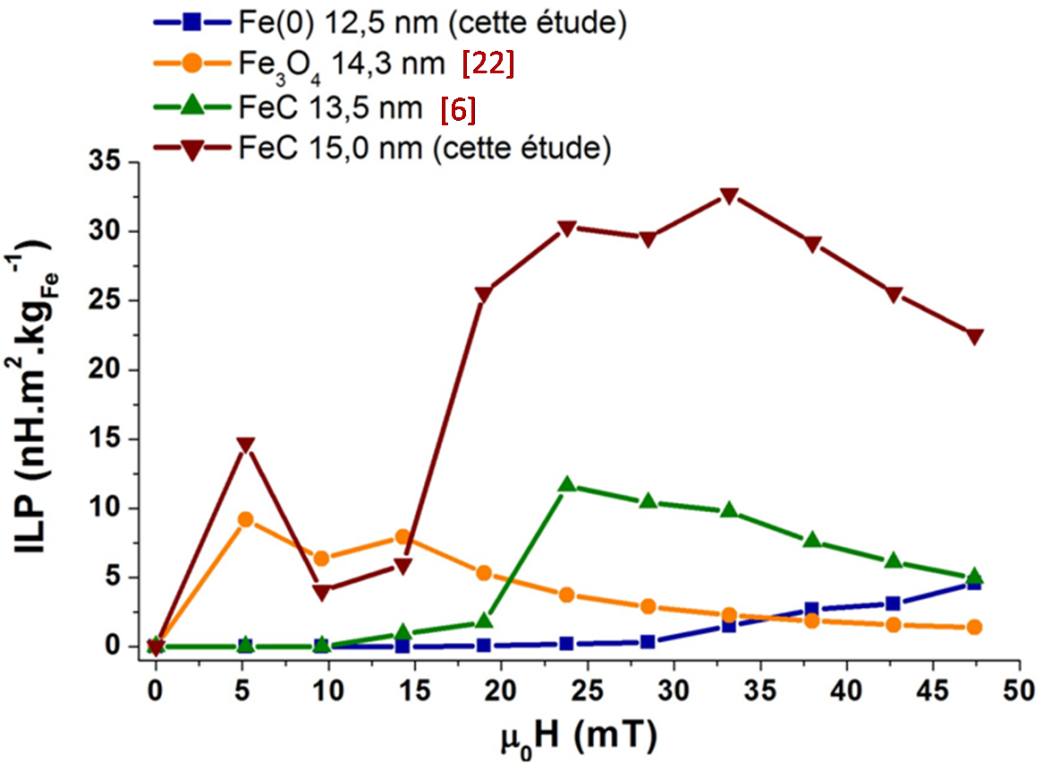


Figure 24 : Comparaison de l'*ILP* des nanoparticules de carbure de fer « optimales » de cette étude et des nanoparticules à base de fer disponibles dans la littérature (fréquence 100 kHz, $\mu_0 H_{rms}$).

On constate que globalement, l'*ILP* des nanoparticules de carbure de fer synthétisées dans le cadre de cette étude est bien supérieur à celui des nanoparticules de Fe(0), d'oxyde de fer et de carbure de fer décrites dans la littérature. En accord avec les mesures de *SAR*, on remarque néanmoins qu'à basse amplitude de champ magnétique (10-15 mT), les nanoparticules d'oxyde de fer ont un *ILP* légèrement supérieur aux carbures de fer.

2.2 Nanoparticules de FeC@Ni

Après avoir étudié les propriétés hyperthermiques des nanoparticules de carbure de fer « simples », nous nous sommes intéressés à celles des nanoparticules cœur-coquille de FeC@Ni dont la synthèse a été présentée au chapitre 2.

Pour rappel, les nanoparticules de FeC@Ni ont tout d'abord été caractérisées par analyse VSM à 300 K afin de comparer leurs propriétés magnétiques à celles des nanoparticules de carbure de fer de départ (Figure 25). Leur morphologie des nanoparticules est également rappelée.

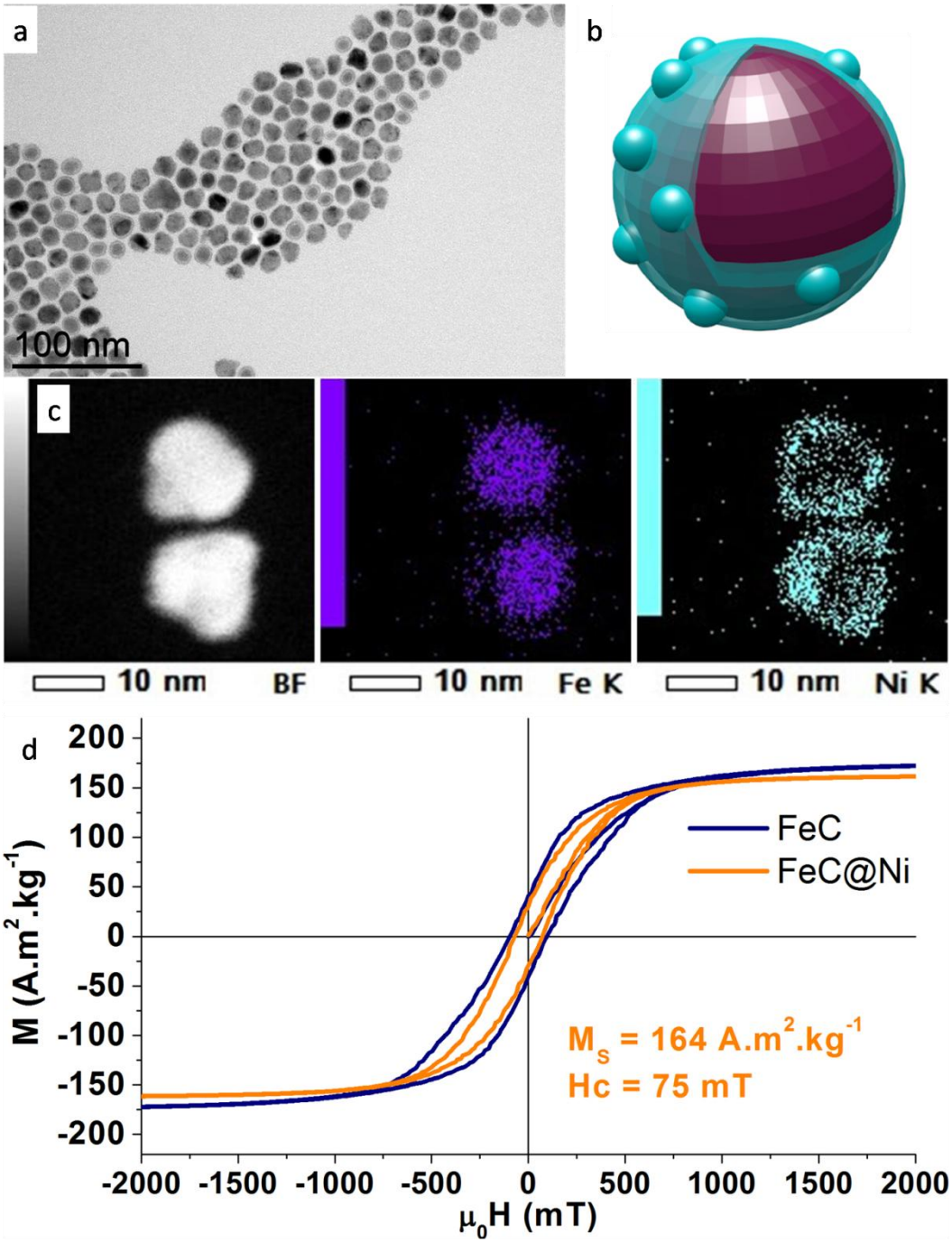


Figure 25 : Caractéristique des nanoparticules de FeC@Ni. (a) MET, (b) représentation schématique des nanoparticules FeC@Ni, (c) cartographie élémentaire STEM-EDX, (d) Cycles d'aimantations à 300 K (VSM) de nanoparticules de FeC et de FeC@Ni.

Les résultats mettent en évidence une légère diminution de l'aimantation à saturation (170 => 163 $A.m^2.kg^{-1}$, calculée par rapport à la masse de Fe + Ni), associée à une diminution significative du champ coercitif (100 => 75 mT).

La répercussion de ces modifications sur la puissance de chauffe des nanoparticules est présentée ci-dessous (Figure 26).

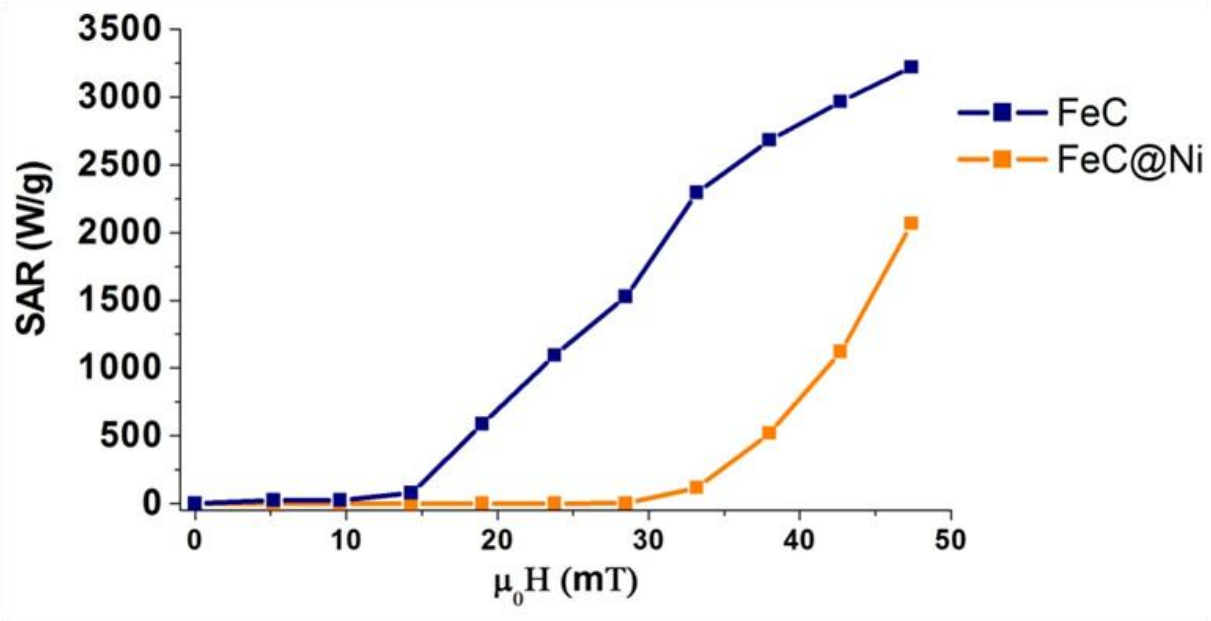


Figure 26 : Comparaison du *SAR* des nanoparticules de FeC et de FeC@Ni.

On remarque tout d'abord que l'amplitude de champ magnétique nécessaire pour activer les nanoparticules de FeC@Ni est supérieure à celle activant les nanoparticules de FeC (~ 30 mT contre ~ 15 mT). Ensuite, le SAR_{max} est réduit, passant de 3200 $W.g^{-1}$pour les FeC à 2200 $W.g^{-1}$ pour les FeC@Ni (calculé par rapport à la masse de Fe + Ni). Ces résultats montrent que la diminution du champ coercitif des nanoparticules a un grand impact sur leurs propriétés d'hyperthermie.

La présence de nickel à la surface des nanoparticules de carbure de fer induit donc des modifications majeures de leur puissance de chauffe. Cependant, les *SARs* mesurés pour les nanoparticules de FeC@Ni sont toujours très élevés (SAR_{max} > 2000 $W.g^{-1}$) et devraient être largement suffisants pour les applications visées.

2.3 Nanoparticules de FeC@Cu

Une étude comparable a été effectuée concernant les nanoparticules de FeC@Cu dont la synthèse a été décrite dans le chapitre 2.

Pour rappel, les nanoparticules de FeC@Cu ont tout d'abord été caractérisées par analyse VSM à 300 K afin de comparer leurs propriétés magnétiques à celles des nanoparticules de

carbure de fer de départ (Figure 27). Leur morphologie des nanoparticules est également rappelée.

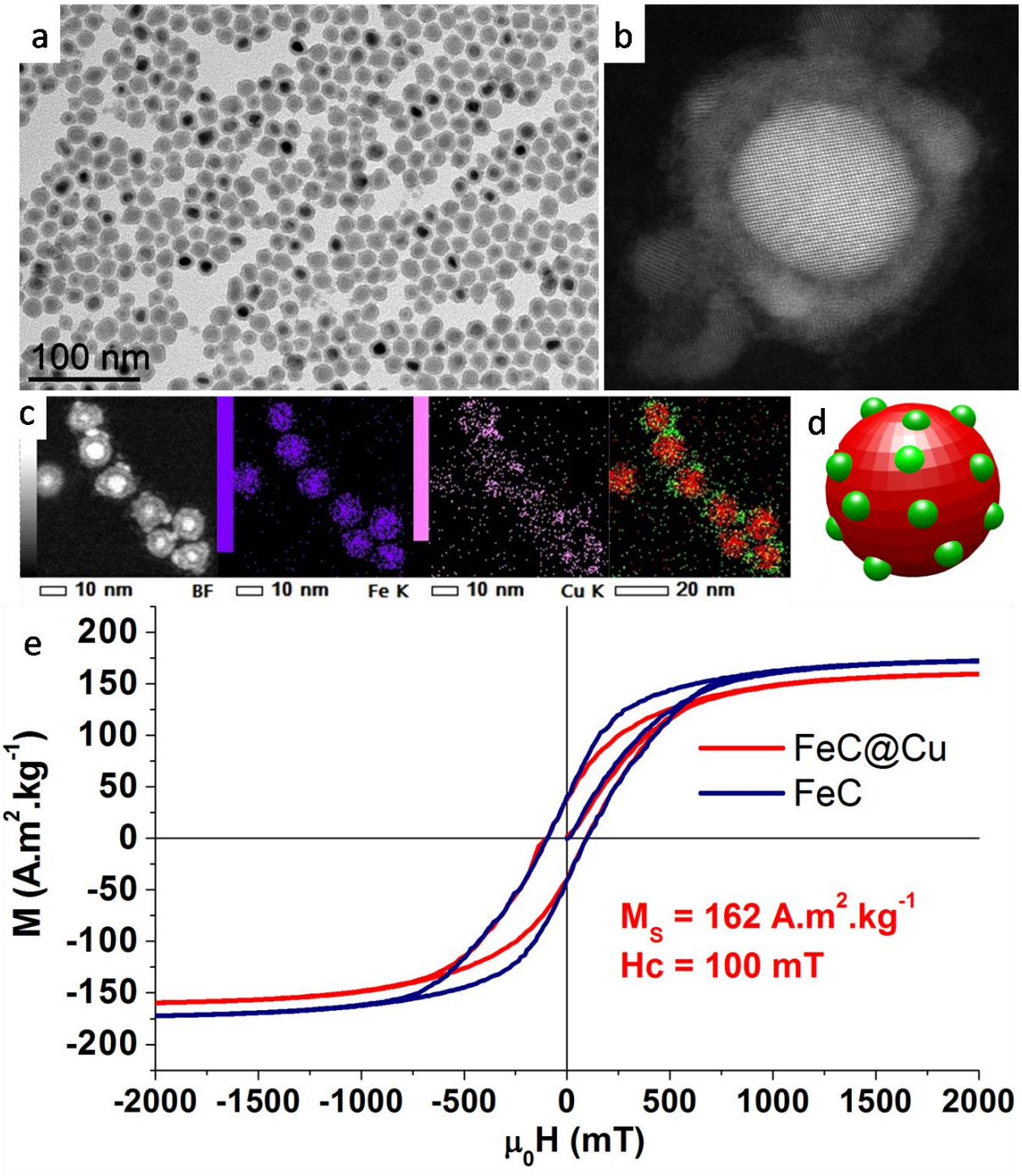


Figure 27 : Caractéristique des nanoparticules de FeC@Cu. (a) MET, (b) HRMET, (c) STEM-EDX, (d) représentation schématique des nanoparticules de FeC@Cu (e) Cycles d'aimantations à 300 K (VSM) de nanoparticules de FeC et de FeC@Cu.

Comme dans le cas des nanoparticules de FeC@Ni, le dépôt de cuivre à la surface des nanoparticules de carbure de fer entraine une légère diminution de leur aimantation à saturation (calculée seulement par rapport à la masse de Fe, le Cu n'étant pas magnétique). Le champ coercitif est cependant inchangé, avec $\mu_0 Hc$ = 100 mT.

La répercussion de ces modifications sur la puissance de chauffe des nanoparticules est présentée ci-dessous (Figure 28).

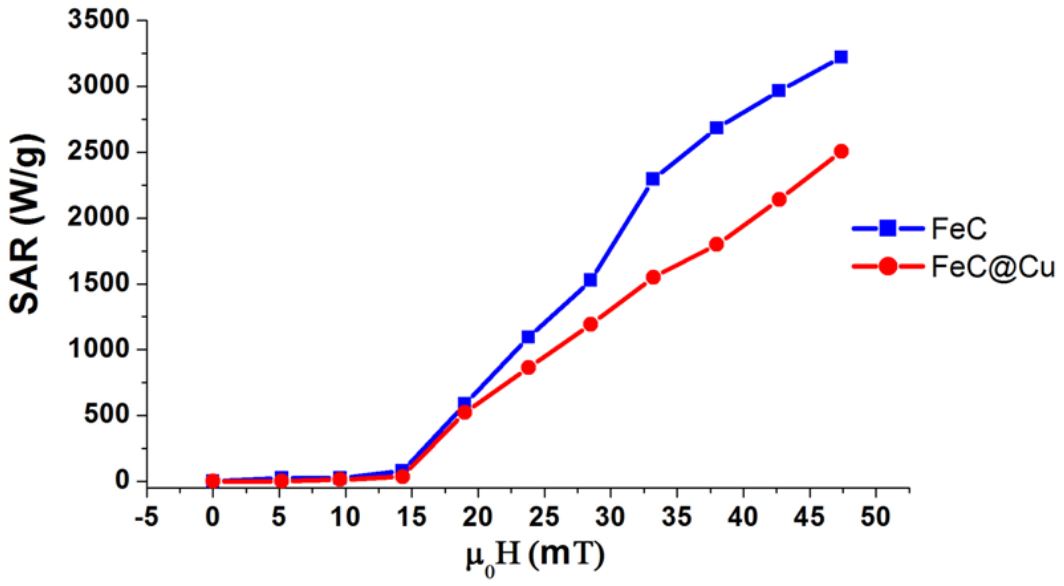


Figure 28 : Comparaison du *SAR* des nanoparticules de FeC et de FeC@Cu.

On constate que l'amplitude de champ magnétique nécessaire à l'activation des nanoparticules de FeC@Cu est similaire à celle requise pour les nanoparticules de carbure de fer de départ. L'allure des deux courbes de *SAR* est comparable, si ce n'est que les valeurs de *SAR* obtenues pour les nanoparticules de FeC@Cu sont légèrement inférieures à celles des nanoparticules de carbure de fer (*SAR* FeC@Cu calculé seulement par rapport à la masse de Fe, le Cu n'étant pas magnétique). On peut relier cette diminution de la puissance de chauffe à la diminution de l'aimantation à saturation des nanoparticules. Les nanoparticules de FeC@Ni et FeC@Cu possèdent des tailles et M_S similaires, et pourtant leurs courbes de *SAR* présentent des allures très différentes. Ces différences sont selon toute vraisemblance liées au champ coercitif des nanoparticules considérées, et donc à leur anisotropie. Il semblerait ainsi que la présence d'une couche de nickel à la surface des nanoparticules de carbure de fer conduise à une modification conséquente de l'anisotropie des nanoparticules, entrainant des puissances de chauffe plus faibles. Lorsque le cuivre est présent, le champ coercitif est conservé et seule l'aimantation à saturation est légèrement diminuée. La modification d'anisotropie est donc

faible, et les *SAR*s observés sont proches de ceux des nanoparticules de carbure de fer de départ. Ces hypothèses devront être confirmées par détermination de K_{eff} par analyse VSM à basse température.

2.4 Conclusion

Les mesures de *SAR* par calorimétrie nous ont permis d'identifier des nanoparticules possédant des puissances de chauffe particulièrement élevées. Plus précisément, les nanoparticules de carbure de fer issues du système B et carburées 140 h atteignent des *SAR*s records de 3200 $W.g^{-1}$ à 47 mT, et approchant les 1500 $W.g^{-1}$ à amplitude modérée de 28 mT (100 kHz). Les études par spectroscopie Mössbauer et mesures magnétiques de cycles d'aimantation à basse température ont montré que ces puissances de chauffe remarquables étaient liées à la présence largement majoritaire de la phase de carbure de fer $Fe_{2.2}C$. La présence de cette phase est corrélée à une nette augmentation de l'anisotropie des nanoparticules, que l'on peut donc identifier comme étant à l'origine de la forte valeur de *SAR*. Ainsi, les particules composées de plus de 70% de la phase $Fe_{2.2}C$ ont-elles une anisotropie effective bien supérieure ($3{,}7.10^5$ $J.m^{-3}$) à celle des nanoparticules de Fe(0) de départ ($1{,}6.10^5$ $J.m^{-3}$), ce qui explique leurs propriétés d'hyperthermie exaltées.

Nous avons également vu que le dépôt de nickel et de cuivre à la surface des nanoparticules modifiait (fondamentalement pour le nickel, légèrement pour le cuivre) la puissance de chauffe des nanoparticules. Les *SAR*s mesurés restent toutefois très élevés (SAR_{max} > 2000 $W.g^{-1}$) et ces nanoparticules pourront être utilisées en catalyse par induction magnétique.

3. Détermination du *SAR* des nanoparticules par mesure de cycles d'hystérésis

La détermination de valeurs de *SAR* par mesure de cycles d'hystérésis est relativement longue et requiert un traitement de données fastidieux, c'est pourquoi toutes les nanoparticules n'ont pas été caractérisées par cette technique. Nous nous sommes focalisés sur les nanoparticules de carbure de fer présentant les puissances de chauffe les plus importantes (système B carburées 140 h). L'objectif de ces mesures est de vérifier la cohérence des résultats obtenus par calorimétrie et par mesure de cycles d'hystérésis, et donc de confirmer les résultats présentés dans la partie précédente.

Les cycles d'hystérésis haute-fréquence obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 29).

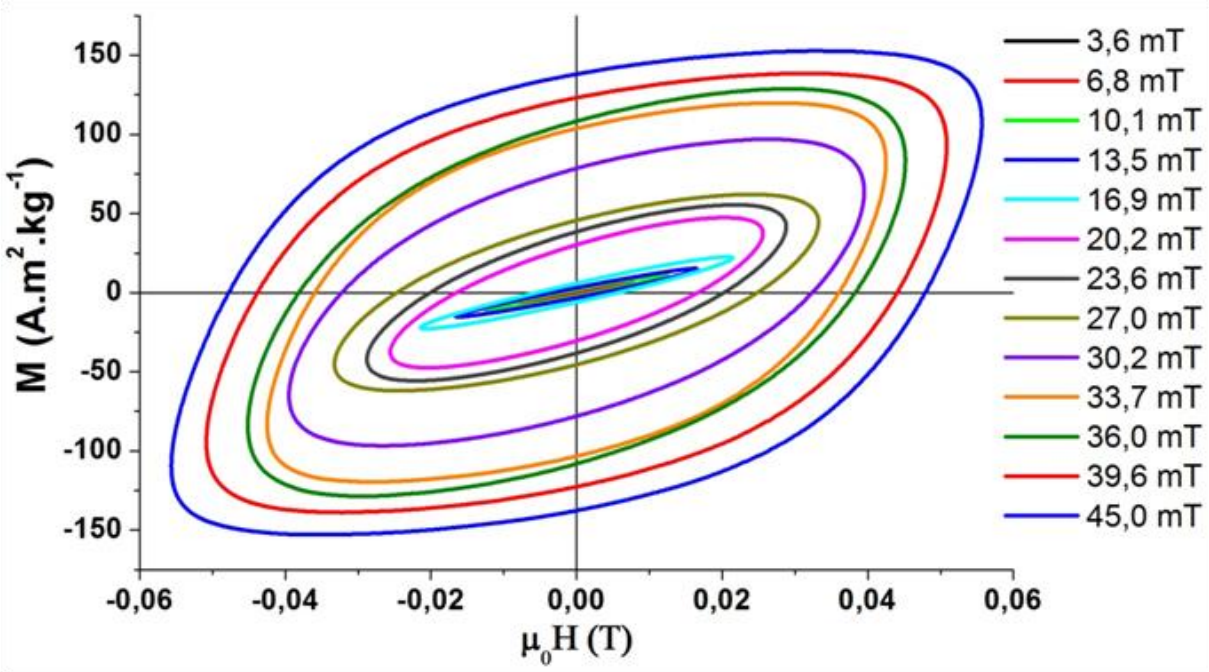


Figure 29 : Cycles d'hystérésis haute fréquence (50 kHz) obtenus pour les nanoparticules de carbure de fer de 15 nm du système B (carburation 140 h). Les amplitudes indiquées correspondent aux amplitudes efficaces (rms) du champ magnétique.

Ce graphe représente les cycles d'hystérésis obtenus à 50 kHz pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué. On constate que les cycles d'hystérésis ne présentent pas de saturation nette, et conservent une forme arrondie même pour de fortes valeurs de champ.

L'absence de saturation claire des cycles semble indiquer que les champs appliqués ne sont pas suffisants pour saturer les nanoparticules. Ceci n'est pas particulièrement étonnant, étant donné le comportement ferromagnétique marqué (champ coercitif important) des nanoparticules étudiées à température ambiante.

L'intégration de l'aire A des cycles permet de remonter à la quantité de chaleur dégagée lorsque l'aimantation des nanoparticules décrit un cycle d'hystérésis. Cette quantité de chaleur est exprimée en $mJ.g^{-1}$, et est reliée linéairement au *SAR* des nanoparticules par la fréquence du champ appliqué (équation (1)). Le tracé de l'aire des cycles et du *SAR* des nanoparticules en fonction de l'amplitude efficace de champ magnétique appliquée est présenté ci-dessous (Figure 30).

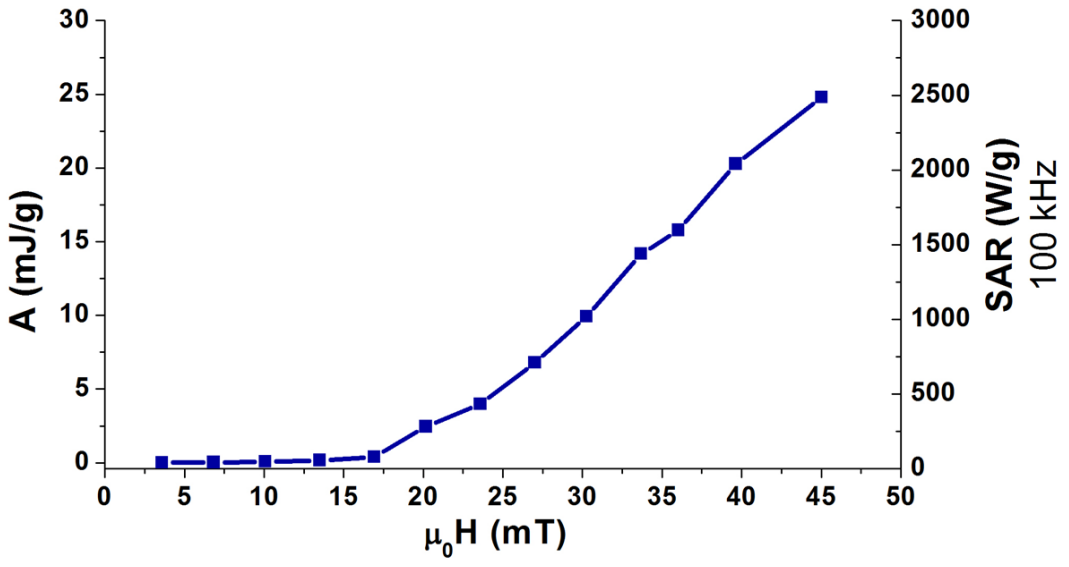


Figure 30 : Puissance de chauffe des nanoparticules de carbure de fer (système B, 15 nm carburées 140 h) déterminées par mesures de cycle d'hystérésis haute fréquence (50 kHz).

Les mesures de cycles montrent que les nanoparticules étudiées présentent des valeurs de *SAR* élevées, avec des aires de cycles approchant les 25 $mJ.g^{-1}$. Ces valeurs ont été comparées à celles déterminées par calorimétrie sur le même échantillon de nanoparticules (Figure 31).

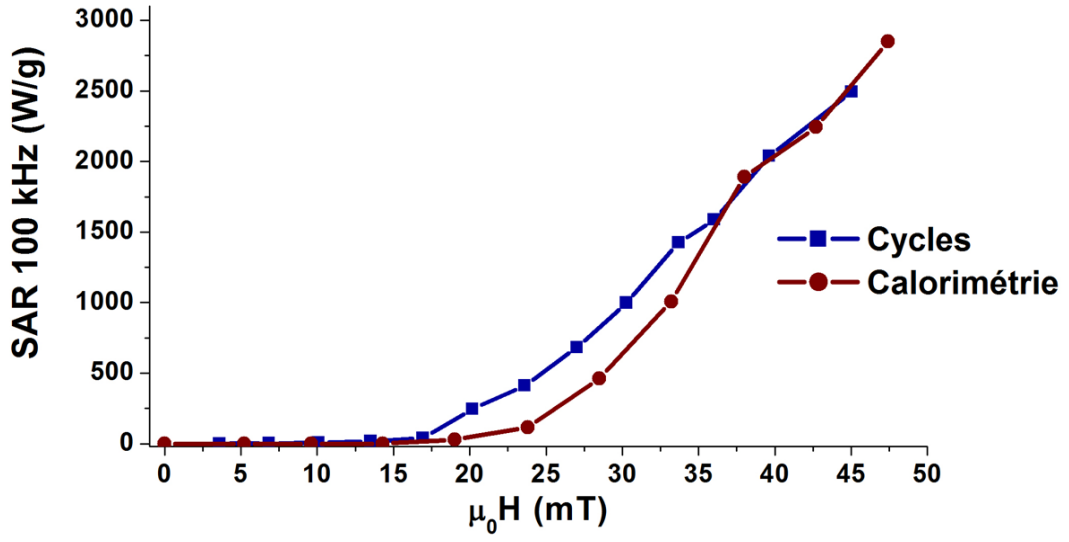


Figure 31 : Comparaison des valeurs de *SAR* déterminées par calorimétrie et par mesure de cycles d'hystérésis haute fréquence.

Les valeurs de *SAR* obtenues par mesure de cycles sont globalement en accord avec celles déterminées par calorimétrie pour cet échantillon et confirment les puissances de chauffe remarquables des nanoparticules de carbure de fer.

On peut faire le parallèle entre les allures des cycles d'hystérésis observées ici (Figure 29) et celles décrites précédemment dans l'équipe (Figure 32).[5]

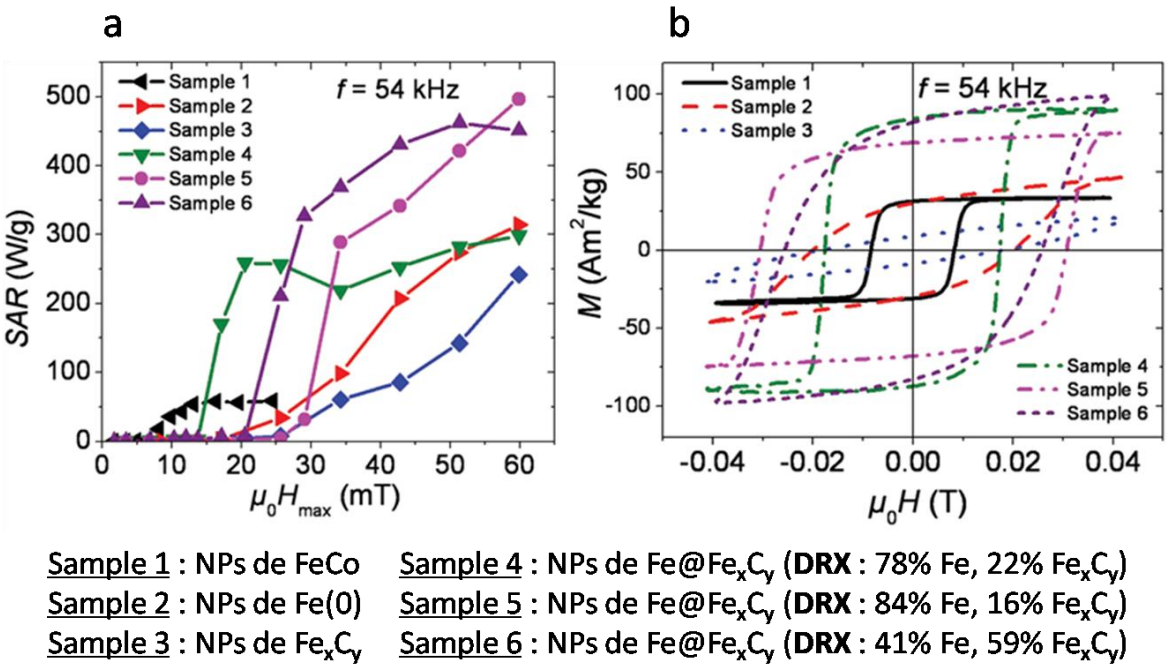


Figure 32 : Propriétés hyperthermique des nanoparticules de Fe(0), Fe(0)@Fe_xC_y et Fe_xC_y issues de la littérature.[5] (a) Valeurs de *SAR*, (b) cycles d'hystérésis haute fréquence.

On remarque que l'échantillon décrit dans la littérature le plus semblable au nôtre en termes de composition et de forme de cycles est l'échantillon 3, correspondant à des nanoparticules complètement carburées (d'après la DRX). En revanche, les cycles sont dans notre cas beaucoup plus ouverts (champs coercitifs plus importants) et les valeurs d'aimantation à saturation (en condition d'hyperthermie) sont plus élevées (> 150 $A.m^2.kg^{-1}$ contre ~20 $A.m^2.kg^{-1}$). L'aire de nos cycles d'hystérésis est donc plus grande, ce qui explique les très fortes valeurs de *SAR* mesurées. Nous attribuons cette ouverture de cycle exaltée à la présence largement majoritaire de la phase $Fe_{2.2}C$ au sein de nos nanoparticules de carbures de fer.

4. Conclusion

À travers ce chapitre, nous avons identifié des nanoparticules de carbure de fer possédant des débits d'absorption spécifiques *SAR* particulièrement élevés. Les mesures par calorimétrie – en accord avec les mesures de cycles d'aimantation – donnent des valeurs de *SAR* dépassant les 3000 $W.g^{-1}$ (47 mT, 100 kHz) pour des nanoparticules complètement carburées. Le *SAR* est également très bon pour de faibles amplitudes de champ magnétique (20-25 mT), laissant présager la possibilité d'atteindre de hautes températures à moindre coût énergétique. Des

études structurales et magnétiques approfondies nous ont permis de mettre en évidence l'importance critique de la phase de carbure de fer $Fe_{2.2}C$.

Pour la suite de ces travaux, nous utiliserons les nanoparticules présentant les meilleures puissances de chauffe, c'est-à-dire les nanoparticules de carbure de fer de 15,0 nm obtenues après 140 h de carburation.

Enfin, nous avons vu qu'une fois couvertes de nickel ou de cuivre, ces nanoparticules conservent des puissances de chauffe élevées, ce qui en fait des candidates très prometteuses pour des applications en catalyse par induction magnétique.

Références

[1] L.-M. Lacroix, R. Bel-Malaki, J. Carrey, S. Lachaize, G. F. Goya, B. Chaudret, M. Respaud, *Journal of Applied Physics*, **2009**, 105, 023911/1-4.

[2] J. J. Lu, H. L. Huang, I. Klik, *Journal of Applied Physics*, **1994**, 76, 1726-1732.

[3] N. A. Usov, *Journal of Applied Physics*, **2010**, 107, 123909/1-12.

[4] J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud, *Journal of Applied Physics*, **2011**, 109, 083921/1-17.

[5] B. Mehdaoui, R. P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudret, M. Respaud, *Physical Review B*, **2013**, 87, 174419/1-10.

[6] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Kelsen, P. F. Fazzini, J. Carrey, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Letters*, **2012**, 12, 4722-4728.

[7] V. Connord, B. Mehdaoui, R. P. Tan, J. Carrey, M. Respaud, *Review of Scientific Instruments*, **2014**, 85, 093904/1-8.

[8] V. Connord, « Echauffement de nanoparticules par un champ magnétique haute fréquence : Applications en cancérologie et catalyse de réaction de Fischer-Tropsch », INSA Toulouse, LPCNO, **2015**.

[9] P. Guardia, A. Riedinger, S. Nitti, G. Pugliese, S. Marras, A. Genovese, M. E. Materia, C. Lefevre, L. Manna, T. Pellegrino, *Journal of Materials Chemistry B*, **2014**, 2, 4426-4434.

[10] M. Gonzalez-Weimuller, M. Zeisberger, K. M. Krishnan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2009**, 321, 1947-1950.

[11] R. Müller, S. Dutz, A. Nee, A. C. B. Cato , M. Zeisberger, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2013**, 328, 80-85.

[12] B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L. M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, and M. Respaud, *Advanced Functional Materials*, **2011**, 21, 4573-4581.

[13] B. Mehdaoui, A. Meffre, L-M. Lacroix, J. Carrey, S. Lachaize, M. Gougeon, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2010**, 322, L49-L52.

[14] H. E. Du Plessis, « The crystal structures of the iron carbides », University of Johannesburg, **2008**.

[15] X.-W. Liu, S. Zhao, Y. Meng, Q. Peng, A. K. Dearden, C.-F. Huo, Y. Yang, Y.-W. Li, X.-D. Wen, *Nature Scientific Report*, **2016**, 6, 26184/1-10.

[16] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Physical, Mathematical and Engineering Sciences*, **1948**, 240, 599–642.

[17] C. Tannous and J. Alonso, *European Journal of Physics*, **2008**, 29, 13-24.

[18] L.-M. Lacroix, « Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : Synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée », INSA Toulouse, LPCNO, **2008**.

[19] B. Mehdaoui, A. Meffre, L.-M. Lacroix, J. Carrey, S. Lachaize, M. Respaud, *Journal of Applied Physics*, **2010**, 107, 09A324/1-3.

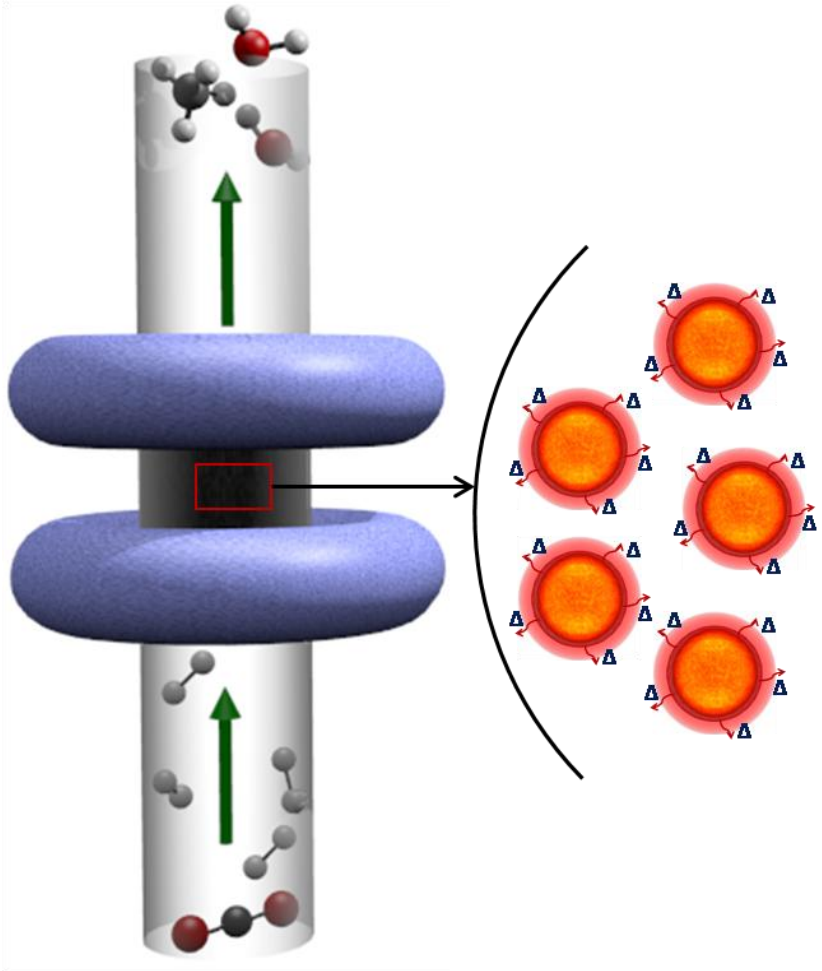
[20] I. M. Obaidat, B. Issa, Y Haik, *Nanomaterials*, **2015**, 5, 63-89.

[21] H. Khurshid, J. Alonso, Z. Nemati, M. H. Phan, P. Mukherjee, M. L. Fdez-Gubieda, J. M. Barandiarán, H. Srikanth, *Journal of Applied Physics*, **2015**, 117, 17A337/1-4.

[22] P. Guardia, A. Riedinger, S. Nitti, G. Pugliese, S. Marras, A. Genovese, M. E. Materia, C. Lefevre, L. Manna, T. Pellegrino, *Journal of Materials Chemistry B*, **2014**, 2, 4426-4434.

[23] Z. Nemati, J. Alonso, L. M. Martinez, H. Khurshid, E. Garaio, J. A. Garcia, M. H. Phan, H. Srikanth, *Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120, 8370-8379.

Chapitre V : Catalyse par induction magnétique, réaction de Sabatier



1. La réaction de Sabatier 206
2. Catalyse par induction magnétique en Fischer-Porter 208
2.1 Matériel et méthodes 208
2.2 Preuve de concept avec les nanoparticules de carbure de fer 210
2.3 Stratégies d'amélioration du catalyseur 215
2.3.1 Nanoparticules de FeC@Ni 215
2.3.2 Mise au point d'un système catalytique FeC-RuSiralox 217
2.4 Comparaison des systèmes catalytiques 220
2.5 Conclusion 223
3. Catalyse en réacteur à flux continu 223
3.1 Le réacteur à flux continu 223
3.1.1 Installation 223
3.1.2 Conditions réactionnelles mises en jeu 225
3.1.3 Interprétation des résultats 226
3.2 Système catalytique 1 : FeC-Siralox 229
3.2.1 Influence de l'amplitude de champ magnétique 232
3.2.2 Stabilité du catalyseur 234
3.2.3 Conclusion 236
3.3 Système catalytique 2 : FeC@Ni-Siralox 236
3.3.1 Influence de l'amplitude de champ magnétique 239
3.3.2 Influence du débit 241
3.3.3 Influence du ratio H_2/CO_2 243
3.3.4 Stabilité du catalyseur 245
3.3.4 Conclusion 246
3.4 Système catalytique 3 : FeC-RuSiralox 247
3.4.1 Influence de l'amplitude de champ magnétique 250
3.4.2 Influence du débit 253
3.4.3 Stabilité du catalyseur 254
3.4.4 Conclusion 257
3.5 Système catalytique 4 : FeC@Ni-RuSiralox 257
3.5.1 Influence de l'amplitude de champ magnétique 258
3.6 Discussion et comparaison des résultats 261
3.6.1 Comparaison des systèmes 1, 2 et 3 261

3.6.2 Comparaison à la littérature 264
3.6.3 Conclusion 267
3.7 Considérations énergétiques 267
3.7.1 Efficacité de conversion énergie magnétique => énergie thermique 268
3.7.2 Efficacité énergétique de la conversion $H_2 + CO_2 \Rightarrow CH_4 + H_2O$ 271
3.7.3 Efficacité énergétique globale du système 272
3.7.4 Conclusion 273
4. Conclusion 274

Nous avons montré dans les chapitres précédents que l'introduction contrôlée d'atomes de carbone dans les nanoparticules de Fe(0) par réaction avec un mélange CO/H_2 conduit à des nanoparticules de carbure de fer possédant des *SAR*s très élevés.

Notre attention se porte à présent sur l'utilisation de ces nano-objets en catalyse par induction magnétique, et plus spécifiquement pour la réaction de Sabatier. Pour rappel, la réaction de Sabatier est d'un intérêt stratégique dans le double contexte de valorisation du CO_2 et de stockage des énergies intermittentes.[1-3]

Une preuve de concept de catalyse par induction magnétique en milieu hétérogène a récemment été obtenue dans l'équipe. Les auteurs ont montré que des nanoparticules de Fe(0) recouvertes de ruthénium ou de cobalt, chauffées par induction magnétique, pouvaient catalyser la synthèse Fischer-Tropsch dans un tube fermé de type bouteille Fischer-Porter.[4]

Toutefois, la mise en œuvre de la réaction de Sabatier par induction magnétique reste un défi, la molécule de dioxyde de carbone étant bien moins réactive que celle de monoxyde de carbone. En vue du stockage chimique des énergies intermittentes, le procédé considéré se doit de plus de mettre en jeu un réacteur à flux continu. Bien qu'extrêmement prometteuse, la combinaison de l'induction magnétique à la méthanation continue et efficace du CO_2 constitue aujourd'hui encore un important défi.

Nous espérons pouvoir relever ces défis grâce aux puissances de chauffe exaltées de nos nanoparticules et à la possibilité de combiner leurs propriétés magnétiques aux propriétés catalytiques d'autres métaux.

Après un bref rappel sur la réaction de Sabatier, nous présenterons les résultats de catalyse par induction magnétique obtenus pour différents systèmes catalytiques. Nous commencerons par une preuve de concept en bouteille Fischer-Porter, avant de passer au cas d'un réacteur à flux continu.

1. La réaction de Sabatier

Nous avons vu au chapitre 1 que dans les conditions mises en œuvre pour la réaction de Sabatier, plusieurs transformations chimiques peuvent se produire, avec en particulier la méthanation du CO_2 (1), la reaction inverse de la reaction de déplacement du gaz à l'eau (2) et la formation d'alcanes par la synthèse Fischer-Tropsch (3).

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad (2)$$

$$nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O \quad (3)$$

La nature des produits obtenus et leur mécanisme de formation sont intimement liés à la nature du catalyseur utilisé. On peut noter que pour les systèmes catalytiques les plus actifs, le méthane est produit de manière extrêmement majoritaire par la méthanation directe du CO_2.[5]

La thermodynamique gouvernant la réaction de Sabatier a été largement étudiée et est bien documentée dans la littérature. Des études théoriques par simulations permettent notamment de prédire – à l'équilibre thermodynamique - la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur continu en fonction des conditions réactionnelles mises en jeu. Il ressort de ces travaux que la température, la pression et le rapport H_2/CO_2 sont des paramètres clés de la réaction de Sabatier (Figure 1).[6]

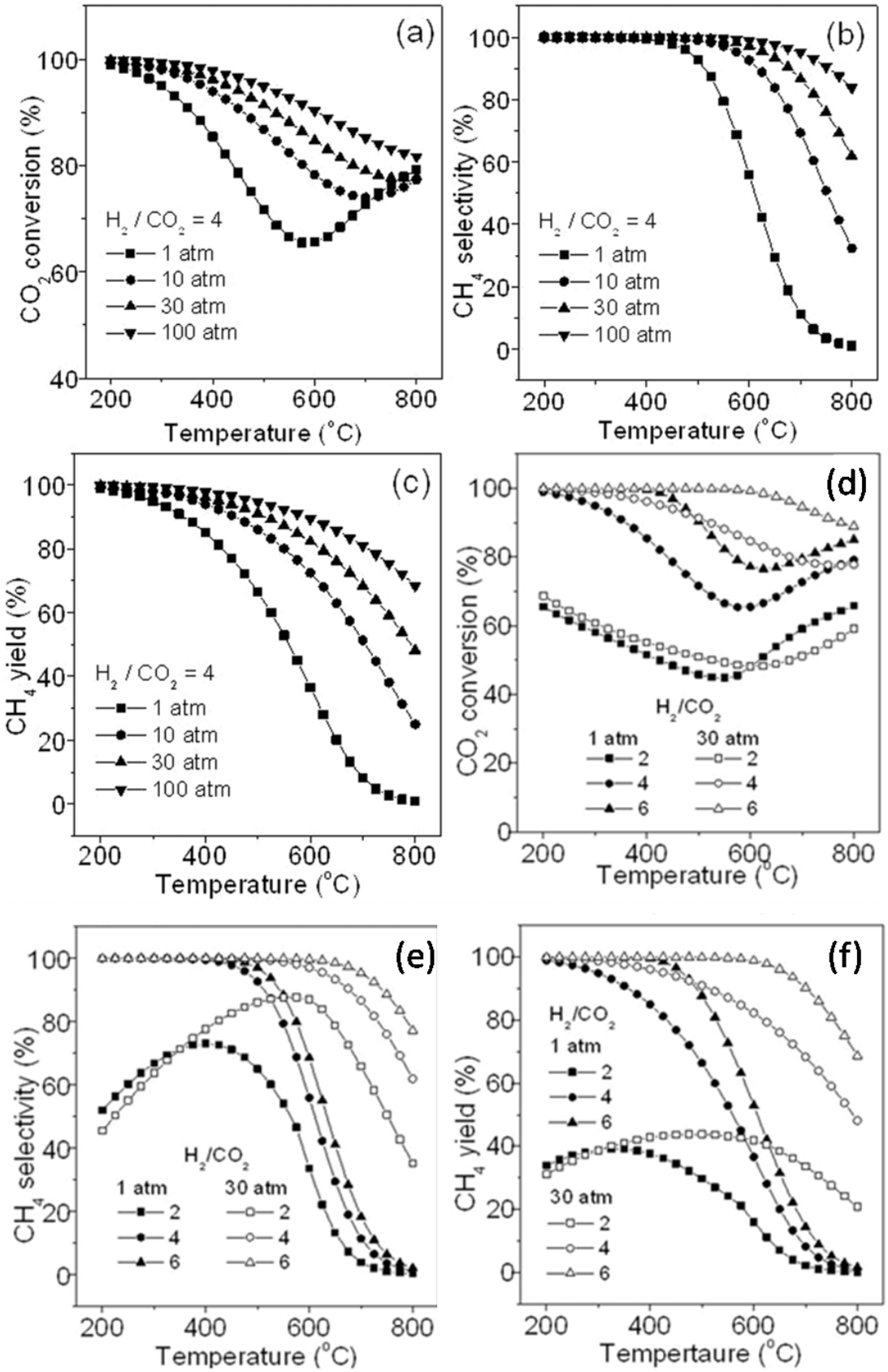


Figure 1 : Graphes résultant du calcul théorique de la composition de la phase gaz à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de Sabatier. (a) Influence de la température (pour différentes pressions) sur la conversion en CO_2, (b)

sur la sélectivité en CH_4, (c) sur le rendement en CH_4, (d) influence du rapport H_2/CO_2 et de la température sur la conversion en CO_2, (e) sur la sélectivité en CH_4, (f) sur le rendement en CH_4.[6]

On constate que la conversion du dioxyde de carbone, la sélectivité et le rendement en méthane diminuent quand la température augmente (la réaction de Sabatier est exothermique, et est donc favorisée à basse température) (Figure 1a-c). Il parait donc judicieux de conserver des températures opérationnelles modérées afin de ne pas être limité par l'équilibre thermodynamique. En parallèle, une augmentation de la pression dans le réacteur conduit à un élargissement de la gamme de température permettant d'avoir des résultats catalytiques optimaux. Toutefois, l'une des caractéristiques de la réaction de Sabatier est de pouvoir être opérée à pression atmosphérique, et il serait dommage de s'en priver. Un autre paramètre ayant une influence marquée sur les résultats catalytiques est le rapport H_2/CO_2. Quand le dihydrogène est introduit en quantité sous-stœchiométrique ($H_2/CO_2 < 4$), la conversion du CO_2, la sélectivité et le rendement en méthane se trouvent nettement réduits. Quand le rapport H_2/CO_2 est supérieur à 4 (6 dans l'exemple), les résultats catalytiques sont améliorés. Toutefois, la production de dihydrogène par électrolyse étant relativement coûteuse, l'introduction de dihydrogène en excès pour la méthanation du CO_2 n'apparait pas comme une solution viable économiquement.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous fixons pour objectif de réaliser la réaction de Sabatier à températures modérées (200-400°C), à pression atmosphérique (dans le cas d'un réacteur à flux continu) et avec un rapport $H_2/CO_2 = 4$.

Bien évidemment, le catalyseur étant dans notre cas chauffé par induction magnétique, nous ne serons pas en mesure de connaître précisément sa température de surface et aurons seulement accès à la température de l'ensemble nanoparticules + support + réacteur. La détermination de la température exacte à la surface de nanoparticules chauffées par hyperthermie constitue en effet encore aujourd'hui un défi pour les scientifiques. Un projet de recherche portant sur cette problématique est actuellement en cours au LPCNO.

2. Catalyse par induction magnétique en Fischer-Porter

2.1 Matériel et méthodes

Pour les débuts de notre étude sur la catalyse par induction magnétique, nous avons travaillé dans des réacteurs de type bouteille Fischer-Porter. Il nous a en effet paru sensé de tester tout d'abord l'activité de nos catalyseurs en réacteur fermé (temps de contact réactifs/catalyseur

très long) avant de nous lancer sur un réacteur à flux continu (temps de contact réactifs/catalyseur très court).

2.1.1 Appareillage

L'inducteur utilisé pour les tests catalytiques est doté d'une bobine de fréquence fixe 300 kHz et d'amplitude efficace (*root mean square*, *rms*) de champ magnétique variable entre 0 et 64 mT. Les spécifications de la bobine utilisée sont présentées ci-dessous (Figure 2).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	**Intensité** (A)	**Tension** (V)	**Puissance** (kW)
20	462	124	0,8
25	567	152	1,2
28	638	170	1,5
30	690	185	1,8
35	798	214	2,6
40	903	242	3,2
45	1011	271	4,6
50	1130	303	5,5
64	1444	387	9,2

Figure 2 : Caractéristiques techniques de l'inducteur utilisé.

Lorsque l'amplitude du champ magnétique $\mu_0 H_{rms}$ augmente, on constate que la puissance électrique nécessaire augmente rapidement et de manière non linéaire (+ 0,4 kW entre 20 et 25 mT ; + 0,9 kW entre 45 et 50 mT). Il sera donc nécessaire de corréler l'activité des catalyseurs à l'amplitude du champ appliquée afin de trouver un bon compromis entre performances catalytiques et efficacité énergétique (=> identifier l'amplitude minimale permettant une conversion efficace du dioxyde de carbone en méthane).

Les réacteurs utilisés sont des bouteilles Fischer-Porter de 5 mL surmontées d'un manomètre.

2.1.2 Préparation du catalyseur et tests catalytiques

Dans une expérience standard, les nanoparticules (10 mg ; 7,5 mg de métal) sont supportées sur Siralox® (70 mg) avant d'être utilisées en catalyse (=> chargement 10 wt%). Pour cela, les nanoparticules sont dispersées dans le THF, puis le Siralox est introduit. Le mélange est dispersé aux ultrasons pendant 2 minutes, puis le surnageant (limpide) est éliminé par décantation. Le catalyseur ainsi obtenu est séché sous vide. Le Siralox est un support de

catalyse courant et communément utilisé pour supporter les catalyseurs de la synthèse Fischer-Tropsch. Il est disponible commercialement auprès de l'entreprise Sasol.

Pour un test catalytique standard, la bouteille Fischer-Porter (5 mL) est chargée en catalyseur en boîte à gants. Elle est ensuite mise sous pression de CO_2 et H_2 (rapport 1/4 ; 3 bars ; ~ 0,2 mmol CO_2 et ~ 0,8 mmol H_2) et exposée au champ magnétique alternatif pendant 8 h. A l'issue des 8 h, l'atmosphère de la bouteille Fischer-Porter est analysée par spectrométrie de masse. Une photo du montage comprenant la bouteille Fischer-Porter et la bobine d'induction est présentée ci-dessous (Figure 3).

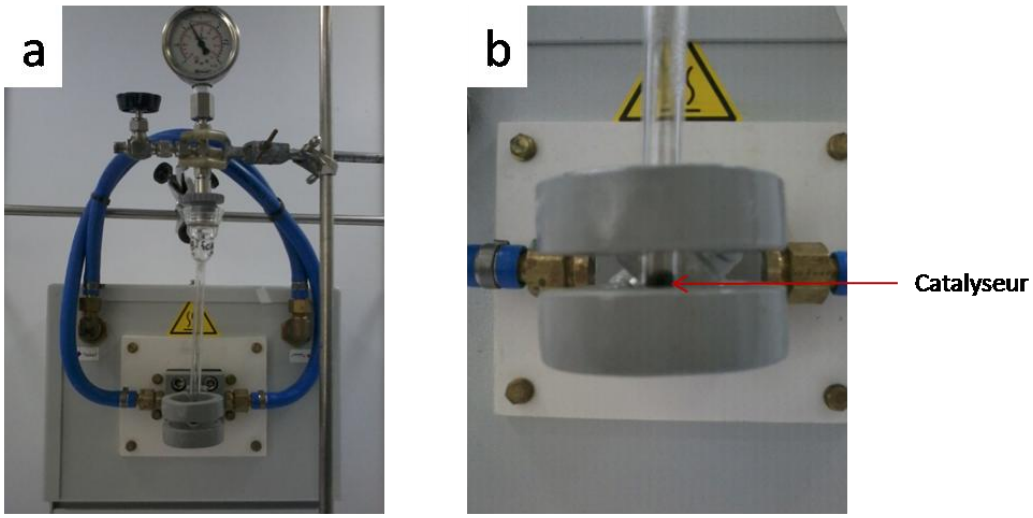


Figure 3 : Photo du montage de catalyse par induction magnétique en réacteur « batch ». (a) vue d'ensemble de l'inducteur + bouteille Fischer-Porter munie d'un manomètre, (b) zoom sur la partie bobine d'induction + catalyseur.

2.2 Preuve de concept avec les nanoparticules de carbure de fer

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'activité catalytique des nanoparticules de carbure de fer. Les tests catalytiques ont été effectués avec les nanoparticules de carbure de fer présentant les meilleures puissances de chauffe (*SAR*), c'est-à-dire les nanoparticules de 15,0 nm obtenues après 140 h de carburation. Les conditions réactionnelles mises en jeu sont décrites ci-dessous (Figure 4).

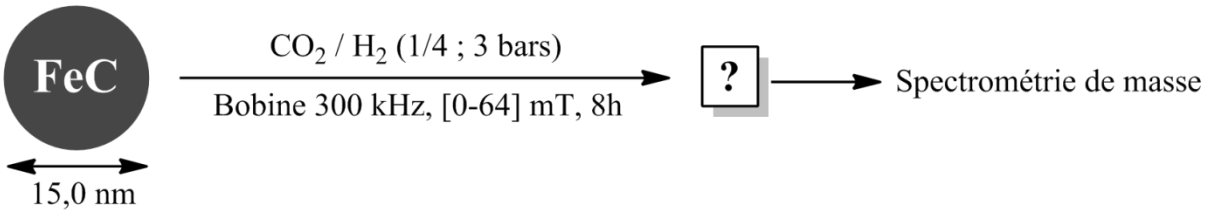


Figure 4 : Conditions mises en œuvre pour les tests catalytiques en bouteille Fischer-Porter.

Les tests catalytiques ont été réalisés sur une gamme d'amplitudes de champ magnétique allant de 0 à 64 mT. Pour un champ magnétique alternatif de fréquence fixée, la température de surface des nanoparticules est intimement liée à leur *SAR* et à l'amplitude du champ appliqué. Il nous appartient donc d'identifier les amplitudes conduisant à des températures de surface des nanoparticules adaptées à l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane. Nous chercherons en particulier à déterminer l'amplitude minimale permettant l'activation efficace de la réaction de Sabatier. Il est en effet avantageux de garder une amplitude de champ faible afin de limiter la consommation énergétique.

Les résultats des tests catalytiques obtenus par analyses par spectrométrie de masse sont présentés ci-dessous (Figure 5).

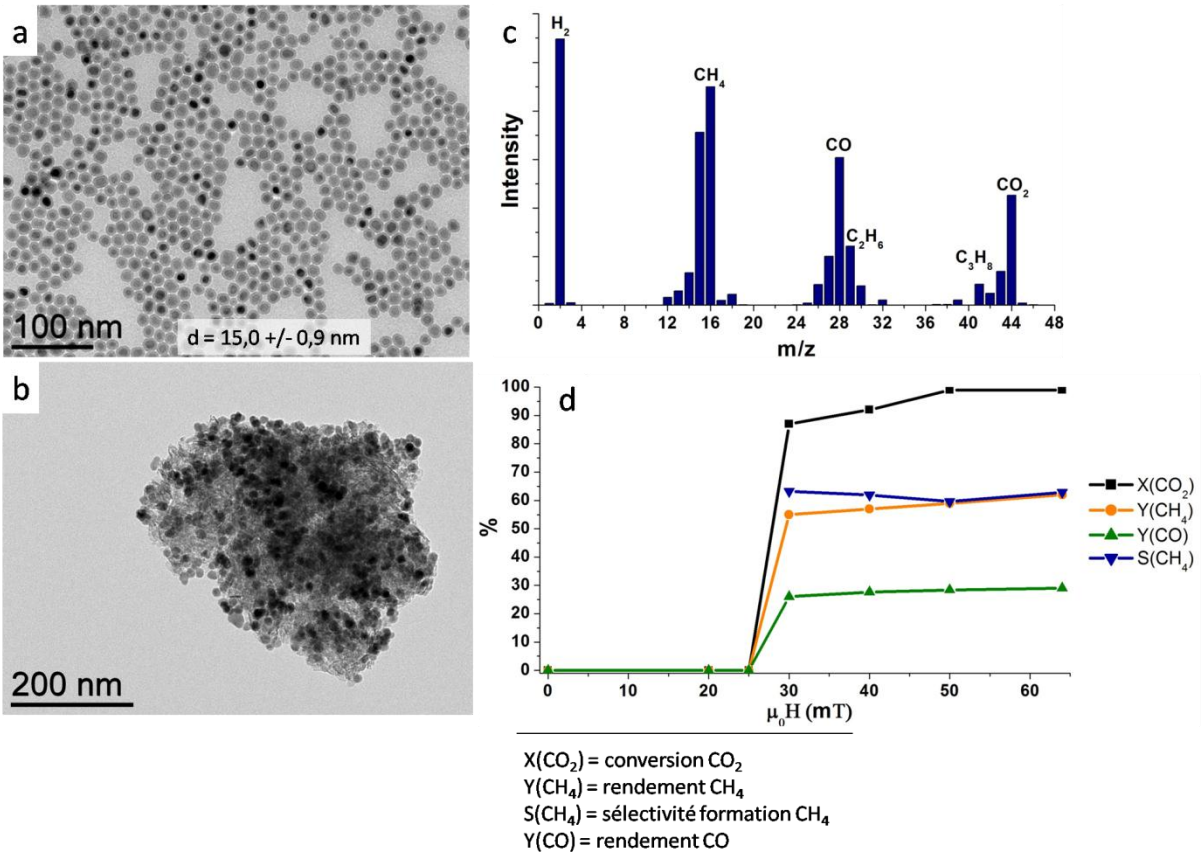


Figure 5 : Résultats catalytiques obtenus pour le catalyseur "FeC-Siralox". (a) Image MET des nanoparticules de FeC, (b) Image MET des nanoparticules de FeC supportées sur Siralox, (c) exemple de spectre de masse obtenu après 8 h de réaction à 40 mT, (d) résultats catalytiques en fonction de $\mu_0 H_{rms}$ (amplitude efficace du champ magnétique) après 8 h de réaction.

Un tableau récapitulatif de ces résultats est disponible ci-dessous (Figure 6).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	X(CO_2)	Y(CO)	Y(CH_4)	S(CH_4)
20	0%	0%	0%	-
25	0%	0%	0%	-
30	87,1%	26,0%	55,1%	63,2%
40	92,3%	27,6%	57,7%	61,9%
50	99,1%	28,4%	59,8%	59,6%
64	99,4%	29,0%	62,4%	62,9%

Figure 6 : Tableau récapitulatif de l'influence de l'amplitude du champ sur les performances du catalyseur FeC-Siralox (temps de reaction = 8 h, 3 bars H_2/CO_2 avec rapport 4/1).

Les Figures 5a et 5b correspondent aux images MET des nanoparticules de carbure de fer avant et après dépôt sur Siralox. On constate que les nanoparticules sont relativement bien dispersées sur le support. On peut noter que dès l'allumage du champ magnétique alternatif, la pression de la Fischer-Porter commence à baisser lentement (visible sur le manomètre) et de la vapeur d'eau se condense sur les parois. Le spectre de masse proposé en exemple (Figure 5c) met en évidence la formation de CO et de divers hydrocarbures (méthane, éthane, propane) lors de l'hydrogénation du CO_2. La sélectivité vis-à-vis du méthane n'est donc pas totale (~ 60%), et il semblerait que l'hydrogénation du CO_2 se déroule (au moins en partie) en deux étapes. Tout d'abord, le CO_2 est converti en CO par la Water Gas Shift Reaction (*WGSR*), puis le CO est hydrogéné en hydrocarbures (synthèse Fischer-Tropsch), ce qui explique la présence d'éthane et de propane en plus du méthane. Le graphe de la Figure 5d montre l'impact de l'amplitude de champ magnétique sur la conversion en CO_2 X(CO_2), le rendement (et sélectivité) en méthane Y(CH_4) et S(CH_4) et en monoxyde de carbone Y(CO). La sélectivité en méthane correspond à la proportion de méthane contenue dans les produits de la réaction (CO + méthane + éthane + ...). On constate que des amplitudes inférieures à 30 mT ne permettent pas au catalyseur d'atteindre des températures de surface suffisantes pour hydrogéner le CO_2. Au-delà de cette amplitude « critique » de 30 mT en revanche, les nanoparticules de carbure de fer sont catalytiquement actives, et de très bonnes conversions de CO_2 sont observées (87% à 30 mT). Les résultats montrent ainsi que les nanoparticules de carbure de fer activées par induction magnétique sont effectivement capables de catalyser la méthanation du dioxyde de carbone

Intéressons-nous maintenant aux modifications morphologiques et structurales subies par le catalyseur. La présence du support Siralox étant préjudiciable à l'étude par DRX des

nanoparticules (pics parasites associés à l'alumine et la silice), nous avons effectué des tests de catalyse par induction magnétique à différentes amplitudes en utilisant des nanoparticules non supportées. Nous sommes conscients que ces conditions sont différentes des conditions « réelles » (catalyseur supporté), mais pensons néanmoins que ces analyses peuvent nous fournir des informations sur le devenir des nanoparticules de FeC en conditions de catalyse par induction magnétique. Pour cela, les tests ont été effectués à des amplitudes de champ magnétique de 30, 40 et 64 mT. Après réaction (8 h), les nanoparticules ont été caractérisées par MET et DRX (Figure 7).

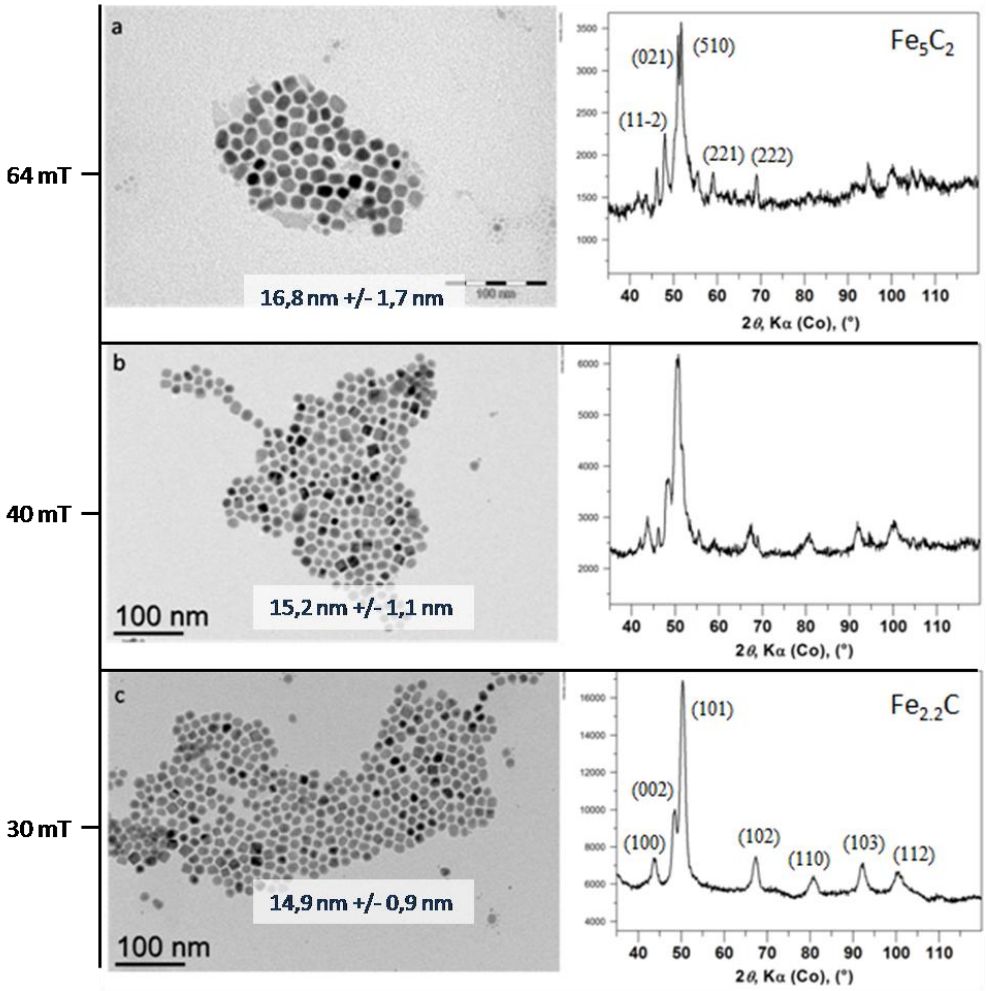


Figure 7 : Impact de la catalyse par induction magnétique sur la morphologie et la structure des nanoparticules de FeC. (a) MET et DRX des nanoparticules après 8 h de réaction à 64 mT (échelle = 100 nm), (b) à 40 mT, (c) à 30 mT.

Les résultats MET et DRX montrent qu'après 8 h à 64 mT, les nanoparticules ont subi des modifications morphologiques et structurales majeures (Figure 7a). Les nanoparticules ont légèrement coalescé, et les pics de la phase cristalline $Fe_{2.2}C$ ont presque complètement disparu au profit des pics de la phase cristalline Fe_5C_2. La décomposition de la phase $Fe_{2.2}C$

vers la phase Fe_5C_2 est connue dans la littérature, et se produit généralement – dans le cas d'un matériau massif – à des températures supérieures à 300°C.[7] Il semble donc qu'exposées de manière prolongée à un champ magnétique d'amplitude 64 mT, les nanoparticules atteignent une température suffisante pour initier cette conversion de phase.

Lorsque la catalyse est mise en œuvre à 40 mT, la coalescence et la modification de structure cristallographique sont beaucoup plus limitées (Figure 7b). Les pics de la phase $Fe_{2.2}C$ sont largement majoritaires sur le diffractogramme RX, et on observe seulement l'apparition des pics de la phase Fe_5C_2. À 30 mT, la modification de structure est évitée et la coalescence des nanoparticules est très légère (Figure 7c).

Nous avons vu dans le chapitre IV que la puissance de chauffe des nanoparticules de carbure de fer était intimement liée à la présence de la phase $Fe_{2.2}C$. Nous avons donc étudié l'influence du passage à la phase Fe_5C_2 sur la puissance de chauffe des nanoparticules (Figure 8).

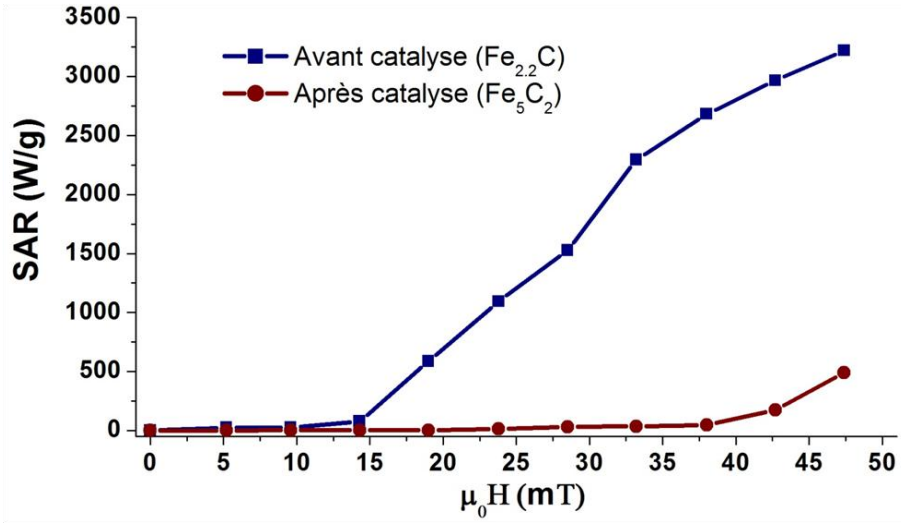


Figure 8 : Comparaison du *SAR* des nanoparticules avant ($Fe_{2.2}C$ majoritaire) et après (Fe_5C_2 majoritaire) catalyse.

On constate que le *SAR* des nanoparticules récupérées après catalyse à 64 mT (phase Fe_5C_2 majoritaire) est très nettement réduit par rapport au *SAR* des nanoparticules de carbure de fer de départ (phase $Fe_{2.2}C$ majoritaire). Ces résultats mettent donc en évidence l'importance de travailler à des amplitudes de champ magnétique modérées afin de limiter la détérioration du catalyseur et de sa puissance de chauffe. Ils prouvent également une fois de plus l'importance critique de la phase $Fe_{2.2}C$ pour les propriétés d'hyperthermie magnétique des nanoparticules.

La possibilité d'utiliser des nanoparticules de carbure de fer pour réaliser la réaction de Sabatier par induction magnétique est démontrée. La puissance de chauffe des nanoparticules s'est révélée suffisante pour atteindre les températures d'activation requises par l'hydrogénation du CO_2. Ce résultat constitue en lui-même une avancée significative dans la direction de notre objectif final. On peut néanmoins regretter la faible sélectivité de ce catalyseur vis-à-vis de la formation de méthane, et la grande quantité de monoxyde de carbone non hydrogénée. Des améliorations sont donc possibles, et la partie à venir sera consacrée au développement de stratégies permettant d'augmenter le rendement en méthane et de limiter la quantité de CO non hydrogéné.

2.3 Stratégies d'amélioration du catalyseur

2.3.1 Nanoparticules de FeC@Ni

Nous avons vu au chapitre 2 qu'il était possible de déposer relativement simplement du nickel à la surface des nanoparticules de carbure de fer (la morphologie de ces nanoparticules de FeC@Ni est rappelée Figure 9). Le nickel est un très bon catalyseur de la réaction de Sabatier, et sa présence à la surface des nanoparticules de carbure de fer devrait nous permettre d'améliorer la sélectivité en méthane de notre catalyseur et de réduire la quantité de CO présente en fin de réaction. Cependant, les mesures de *SAR* présentées au chapitre 4 (et rappelées Figure 9b) ont montré que la puissance de chauffe des nanoparticules de FeC@Ni est réduite par rapport à celle des nanoparticules de FeC.

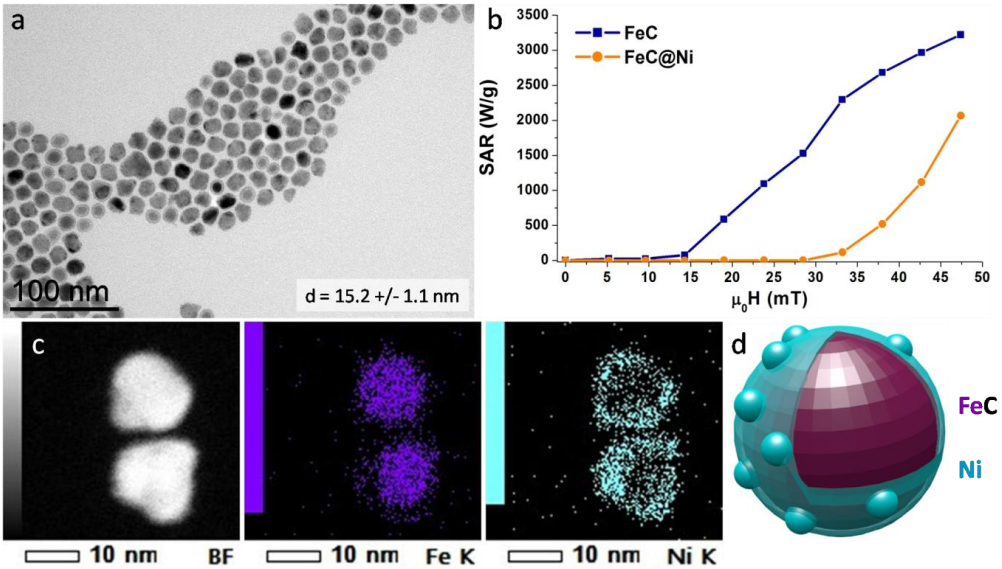


Figure 9 : Propriétés morphologiques et hyperthermiques des nanoparticules de FeC@Ni. (a) image MET, (b) mesures de *SAR* et comparaison aux nanoparticules de FeC (c) cartographie élémentaire STEM-EDX, violet = Fe et bleu clair = Ni, (d) représentation schématique des nanoparticules de FeC@Ni.

Il sera donc important de vérifier que le SAR des nanoparticules est toujours suffisant pour qu'elles soient utilisables en catalyse par induction magnétique. Pour les tests catalytiques, les nanoparticules de FeC@Ni (10 mg ; teneur métallique 80% ; 75% Fe et 25% Ni) ont été supportées sur 70 mg de Siralox.

Comme pour les nanoparticules de carbure de fer, le catalyseur à base de FeC@Ni a été exposé au mélange H_2/CO_2 = (4/1 ; 3 bars) pour différentes amplitudes de champ magnétique [0-64 mT]. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 10).

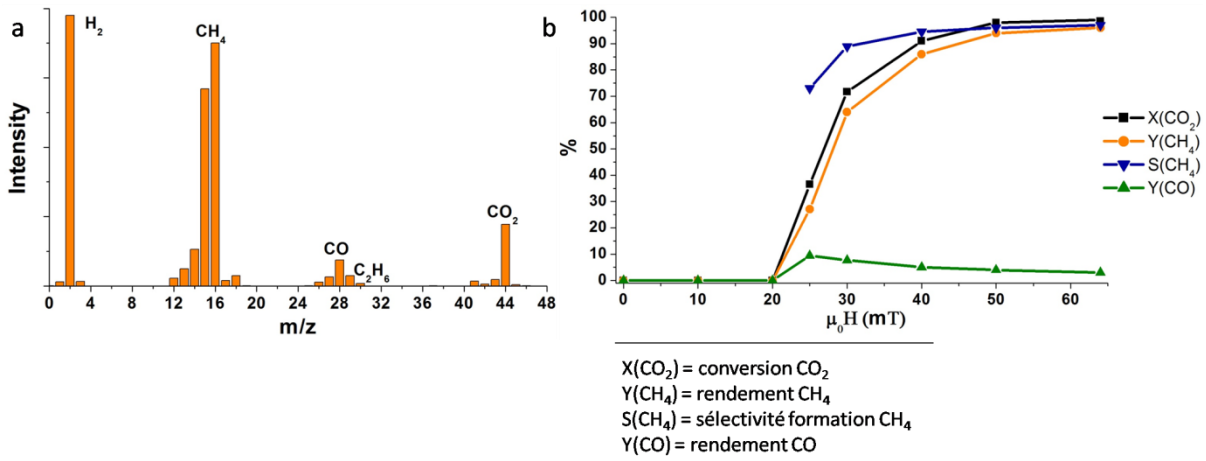


Figure 10 : Résultats catalytiques obtenus pour le catalyseur "FeC@Ni-Siralox". (a) exemple de spectre de masse obtenu après 8 h de réaction à 40 mT, (b) résultats catalytiques en fonction de $\mu_0 H_{rms}$ (amplitude efficace du champ magnétique). (temps de reaction = 8 h, 3 bars H_2/CO_2 4/1).

Un tableau récapitulatif de ces résultats est disponible ci-après (Figure 11).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	X(CO_2)	Y(CO)	Y(CH_4)	S(CH_4)
20	0%	0%	0%	-
25	36,5%	9,4%	27,1%	73,1%
30	71,7%	7,7%	64,4%	88,9%
40	82,0%	8,5%	73,5%	89,6%
50	98,2%	4,2%	94,0%	96,4%
64	99,3%	3,7%	95,6%	97,3%

Figure 11 : Tableau récapitulatif de l'influence de l'amplitude du champ sur les performances du catalyseur FeC@Ni-Siralox. (temps de reaction = 8 h, 3 bars H_2/CO_2 avec rapport 4/1).

Le graphe de la Figure 11b présente la conversion du CO_2 X(CO_2), le rendement Y(CH_4) et la sélectivité en méthane S(CH_4), et le rendement en CO Y(CO) en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué. On remarque que, comme pour les nanoparticules de carbure de

fer, le catalyseur FeC@Ni devient actif lorsqu'une amplitude « critique » est atteinte, en l'occurrence 25 mT. A 25 mT, la conversion du CO_2 reste faible, et une part non négligeable de CO n'est pas hydrogénée. À partir de 30 mT en revanche, la conversion du CO_2 devient très bonne, tout comme le rendement en méthane. La quantité de CO non hydrogénée est faible, et la sélectivité en CH_4 est quasiment totale à partir de 40 mT. Nous pouvons tirer deux enseignements de ces résultats. Le premier est que la puissance de chauffe des nanoparticules de FeC@Ni est suffisante pour activer la réaction de Sabatier par induction magnétique. Le second est que la présence de nickel à la surface des nanoparticules améliore très significativement l'activité (pour une même amplitude, la diminution de pression au cours de la réaction est plus rapide) et la sélectivité du catalyseur pour la production de méthane. Les nanoparticules de FeC@Ni apparaissent donc comme un système catalytique prometteur en vue d'un transfert en réacteur à flux continu.

2.3.2 Mise au point d'un système catalytique FeC-RuSiralox

Une alternative au dépôt d'un métal catalytiquement actif à la surface des nanoparticules de FeC consiste à supporter ces dernières sur du Siralox contenant de petites nanoparticules catalytiquement actives, telles que des nanoparticules de ruthénium. L'idée dans ce cas est de se servir des nanoparticules magnétiques comme d'agents chauffants, les petites nanoparticules de ruthénium profitant de la chaleur générée pour catalyser l'hydrogénation du CO_2. Cette méthode permet de combiner deux types de catalyseur, les nanoparticules de Ru et les nanoparticules de FeC, ces dernières jouant également le rôle de source de chaleur. De plus, les propriétés magnétiques des nanoparticules de FeC ne sont pas influencées par la présence du Ru sur leur surface, et leur puissance de chauffe demeure intacte.

Pour que cette stratégie soit payante, il faut néanmoins que la diffusion de la chaleur des nanoparticules de FeC vers les nanoparticules de Ru soit suffisante pour les rendre catalytiquement actives. De plus, la vitesse d'activation des nanoparticules de Ru sera tributaire de la vitesse de diffusion de la chaleur, et sera donc en principe plus faible que celle de nanoparticules chauffées par induction magnétique. Des images MET et une représentation schématique du système catalytique sont présentées ci-dessous (Figure 12).

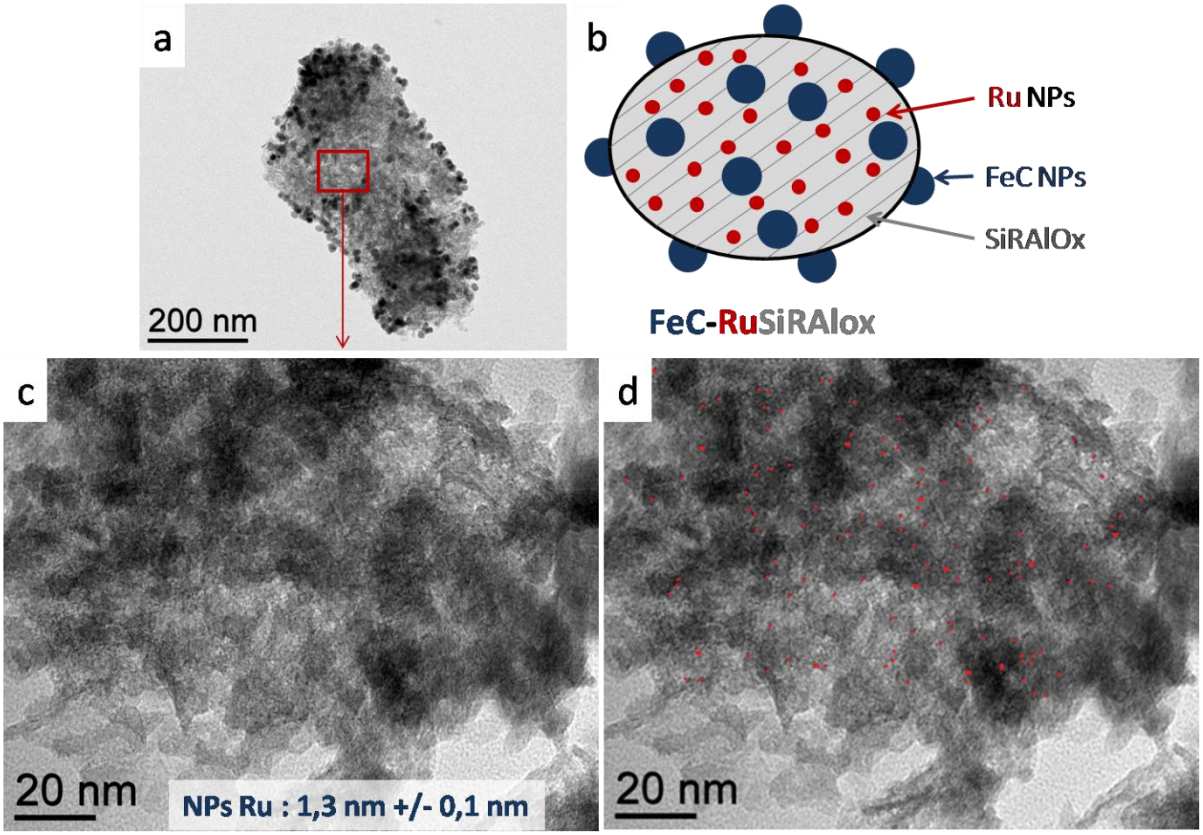


Figure 12 : Caractéristiques morphologiques du système FeC-RuSiralox. (a) image MET d'un « grain » de siralox contenant des nanoparticules de Ru et recouvert de nanoparticules de FeC, (b) représentation schématique du système, (c) et (d) zoom sur le support, mise en évidence de la présence de petites nanoparticules de Ru.

Expérimentalement, le support dopé au ruthénium a été obtenu par décomposition in-situ du précurseur Ru(COD)(COT) dans le Siralox sous dihydrogène à température ambiante. Le chargement en ruthénium a été fixé à 1 wt% (confirmé par analyse élémentaire). Les nanoparticules de Ru ainsi formées (Figure 12c,d) sont très petites (1,3 nm). La dispersion des nanoparticules de FeC sur ce support a quant à elle été réalisée d'une manière similaire à celle décrite dans la partie matériel et méthodes de ce chapitre.

Comme pour les nanoparticules de FeC et FeC@Ni, le système FeC-RuSiralox (1 wt% Ru, 10 wt% FeC) a été exposé au mélange H_2/CO_2 = (4/1 ; 3 bars) pour différentes amplitudes de champ magnétique. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 13).

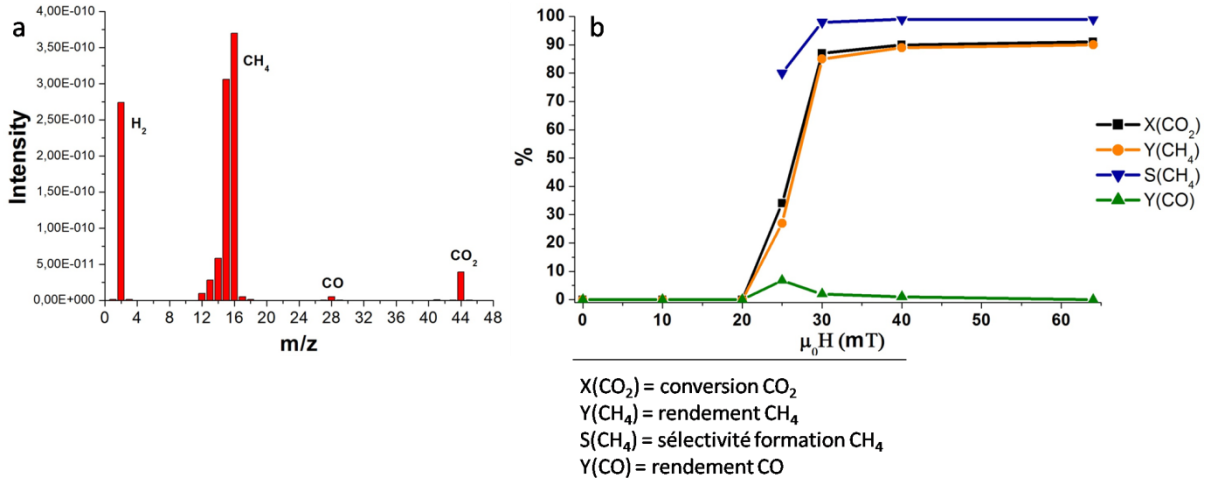


Figure 13 : Résultats catalytiques obtenus pour le catalyseur "FeC -RuSiralox". (a) exemple de spectre de masse obtenu après 8 h de réaction à 40 mT, (b) résultats catalytiques en fonction de $\mu_0 H_{rms}$ (amplitude efficace du champ magnétique). (temps de reaction = 8 h, 3 bars H_2/CO_2 avec rapport 4/1).

Un tableau récapitulatif de ces résultats est disponible ci-après (Figure 14).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	X(CO_2)	Y(CO)	Y(CH_4)	S(CH_4)
20	0%	0%	0%	-
25	34,3%	6,8%	27,5%	80,2%
30	87,2%	2,7%	84,5%	96,9%
40	95,8%	1,4%	94,4%	98,5%
50	98,3%	0,5%	97,8%	99,5%
64	99,5%	0,3%	99,2%	99,7%

Figure 14 : Tableau récapitulatif de l'influence de l'amplitude du champ sur les performances du catalyseur FeC-RuSiralox. (temps de reaction = 8 h, 3 bars H_2/CO_2 4/1).

L'allure des courbes X(CO_2), Y(CH_4), S(CH_4) et Y(CO) est comparable à celles obtenues pour les catalyseurs FeC et FeC@Ni. Toutefois, la sélectivité du catalyseur vis-à-vis de la production de méthane est encore meilleure (> 98% à partir de 30 mT). Aucune trace d'éthane n'est visible, et la quantité de CO non hydrogéné est très faible. Pour des amplitudes de champ magnétique supérieures ou égales à 30 mT, le rendement en méthane approche les 90%. De plus, l'activité du catalyseur semble supérieure, la baisse de pression dans la FP étant plus rapide que pour les deux systèmes précédents (à amplitude égale).

Ces résultats démontrent la possibilité d'utiliser la chaleur générée par les nanoparticules de carbure de fer afin d'activer efficacement de petites nanoparticules de ruthénium. La sélectivité et le rendement en méthane obtenus sont excellents à partir d'une amplitude de

champ de 30 mT. À l'avenir, on pourra envisager de diversifier les catalyseurs en utilisant par exemple de petites nanoparticules de Ni ou de Co.

2.4 Comparaison des systèmes catalytiques

Nous avons jusqu'à maintenant identifié trois types de catalyseur :

- « FeC-Siralox » = nanoparticules de carbure de fer supportées sur Siralox.

- « FeC@Ni-Siralox » = nanoparticules de carbure de fer couvertes de Ni supportées sur Siralox.

- « FeC-RuSiralox » = nanoparticules de carbure de fer supportées sur Siralox dopé avec de petites nanoparticules de Ru.

Les activités catalytiques de ces trois systèmes pour la réaction de Sabatier ont été démontrées précédemment, et nous allons maintenant les comparer. Considérons pour commencer la réaction de référence suivante (Figure 15) :

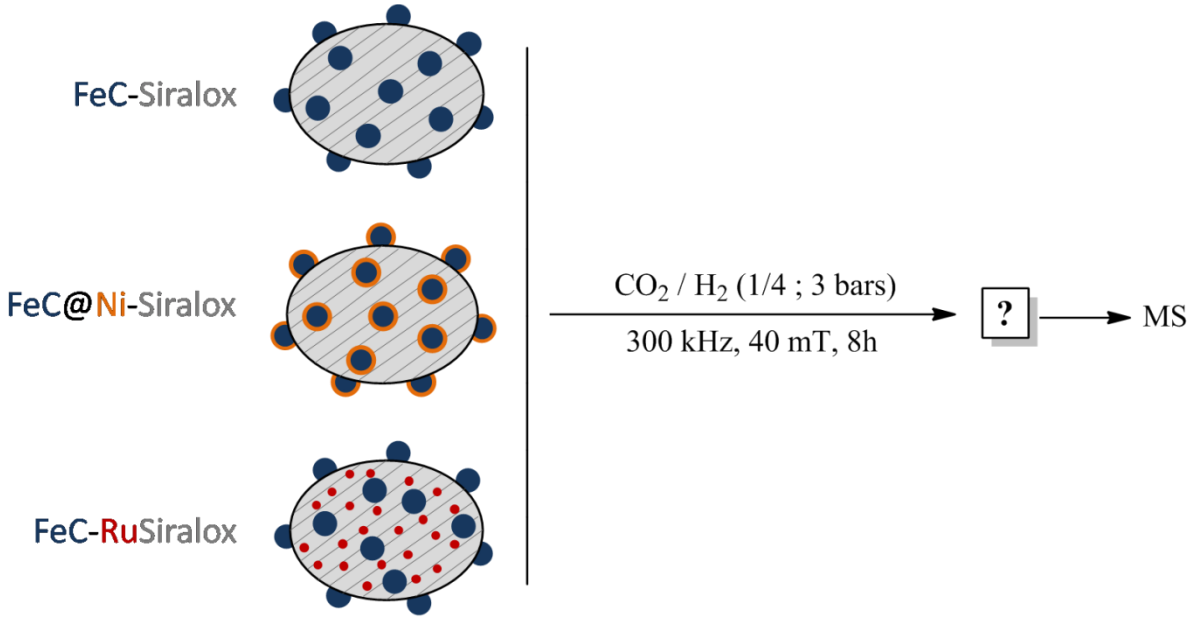


Figure 15 : Expérience mise en œuvre pour la comparaison des systèmes catalytiques FeC, FeC@Ni et FeC-RuSiralox.

À l'issue des 8 h de réaction, les phases gazeuses sont analysées par spectrométrie de masse (Figure 16).

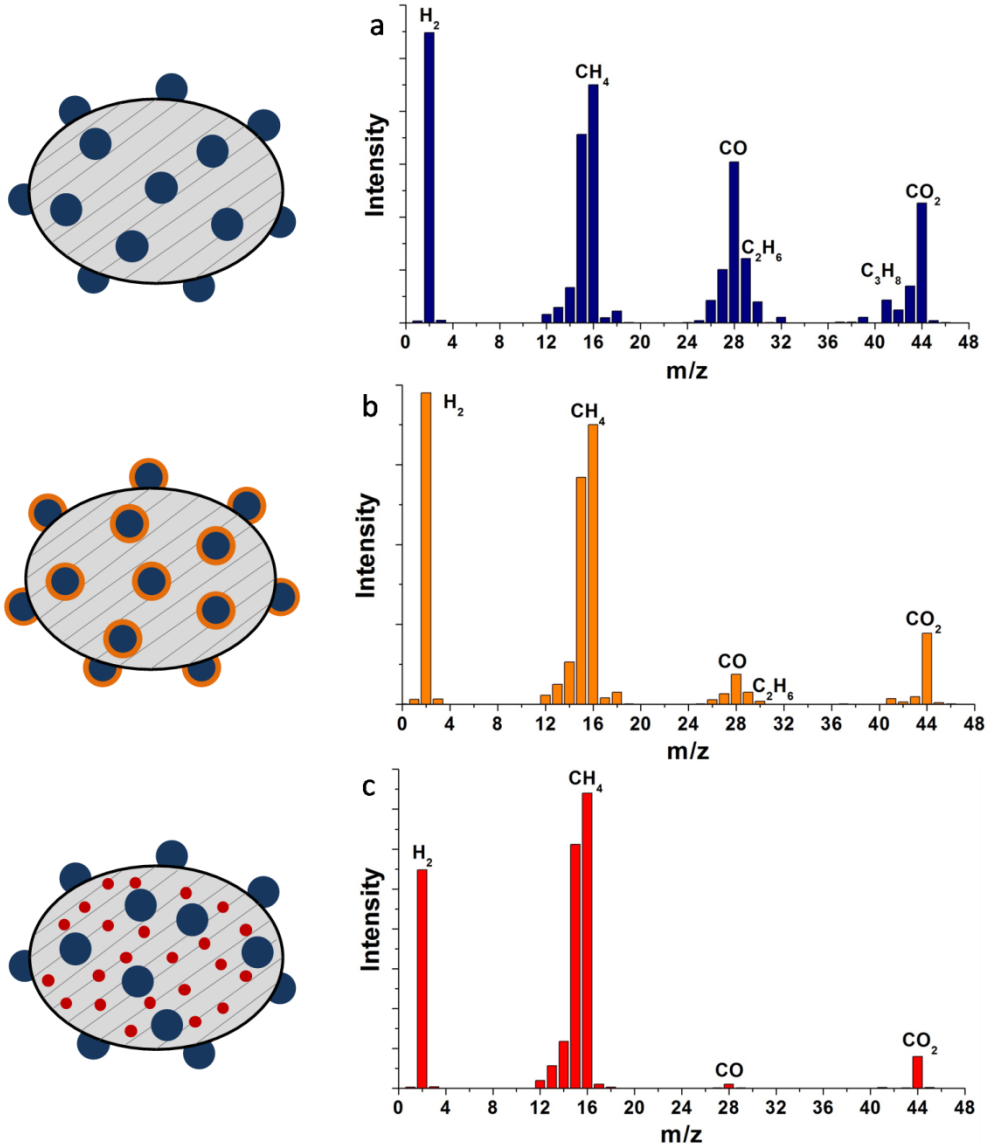


Figure 16 : Comparaison des performances catalytiques des trois systèmes (40 mT, 8 h). (a) spectre de masse obtenu pour FeC-Siralox, (b) pour FeC@NiSiralox, (c) pour FeC-RuSiralox.

Dans des conditions réactionnelles identiques, la présence de Ni à la surface des nanoparticules de FeC ou bien de Ru dans le Siralox a une influence flagrante sur les résultats catalytiques. En passant d'un catalyseur FeC-Siralox à FeC@Ni-Siralox puis FeC-RuSiralox, on observe les évolutions suivantes :

- Amélioration de l'activité du système catalytique (diminution de pression dans la Fischer-Porter plus rapide, conversion du CO_2 plus importante)

- Amélioration de la sélectivité vis-à-vis de la formation de CH_4.

- Diminution de la quantité de CO non convertie.

Un résumé des résultats obtenus pour l'ensemble des différentes valeurs d'amplitude de champ étudiées est présenté ci-dessous (Figure 17).

	FeC			FeC@Ni			FeC-Ru		
$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	X(CO_2)	Y(CH_4)	S(CH_4)	X(CO_2)	Y(CH_4)	S(CH_4)	X(CO_2)	Y(CH_4)	S(CH_4)
0	0%	0%	-	0%	0%	-	0%	0%	-
20	0%	0%	-	0%	0%	-	0%	0%	-
25	0%	0%	-	37%	27%	77%	34%	27%	80%
30	87%	55%	63%	72%	64%	89%	87%	85%	98%
40	92%	58%	62%	82%	74%	90%	95%	95%	99%
50	> 99%	60%	60%	> 99%	94%	96%	> 99%	99%	99%
64	> 99%	62%	63%	> 99%	96%	97%	> 99%	99%	99%

Figure 17 : Tableau récapitulatif des résultats catalytiques obtenus en fonction de l'amplitude de champ appliqué (temps de reaction = 8 h, 3 bars H_2/CO_2 avec rapport 4/1).

Pour une représentation plus visuelle, le tracé du rendement en méthane en fonction de $\mu_0 H$ pour les trois catalyseurs est disponible Figure 18.

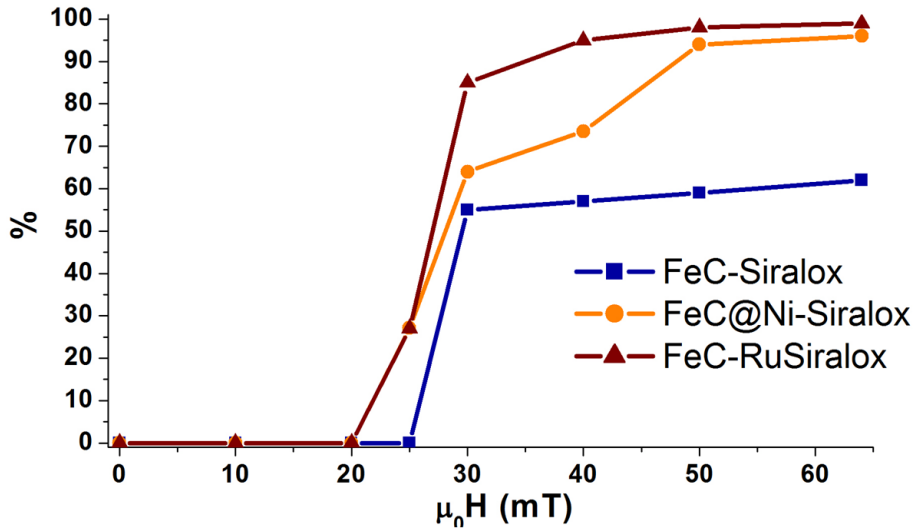


Figure 18 : Graphique représentant le rendement en méthane Y(CH_4) atteint par les différents systèmes catalytiques en fonction de l'amplitude efficace $\mu_0 H_{rms}$ du champ magnétique.

Les observations décrites précédemment pour les réactions réalisées à 40 mT sont transposables aux autres valeurs d'amplitude. Les meilleures sélectivités et rendements en CH_4 sont obtenus avec le catalyseur FeC-RuSiralox et dépassent respectivement les 98% et

85% à partir de 30 mT. Il est donc possible de classer nos trois systèmes catalytiques selon leurs performances :

FeC-Siralox < **FeC@Ni**-Siralox < **FeC-Ru**Siralox

A terme, il sera nécessaire de prendre en compte d'autres paramètres que le rendement en méthane. On peut bien sûr penser au coût du catalyseur, qui sera inévitablement plus important s'il contient du ruthénium. Toutefois, notre objectif principal est pour le moment de prouver que cette technologie est capable de convertir efficacement le CO_2 en CH_4, c'est pourquoi nous mettrons de côté les éventuelles limitations économiques.

2.5 Conclusion

Les résultats présentés précédemment démontrent la possibilité de réaliser la réaction de Sabatier par catalyse par induction magnétique en réacteur de type « batch » (bouteille Fischer-Porter). La puissance de chauffe des nanoparticules de FeC et FeC@Ni s'est révélée suffisante pour que leur surface atteigne les températures requises par la réaction de Sabatier (> 200°C). Nous avons également montré que l'association de petites nanoparticules de ruthénium à celles de carbure de fer conduit à une conversion efficace du CO_2 en CH_4. Ainsi n'est-il pas nécessaire que le « métal actif » soit localisé directement à la surface des nanoparticules de FeC (système de type FeC@X). Dans le cas de notre meilleur système catalytique (FeC-RuSiralox), le rendement en méthane est excellent (> 85%) à partir de 30 mT. Ces résultats sont très encourageants en vue du transfert en réacteur à flux continu.

3. Catalyse en réacteur à flux continu

L'association de la réaction de Sabatier au concept de catalyse par induction magnétique s'étant révélée efficace en bouteille Fischer-Porter, nous allons maintenant nous focaliser sur le transfert de cette technologie en réacteur à flux continu.

3.1 Le réacteur à flux continu

3.1.1 Installation

Le réacteur à flux continu a été imaginé et conçu par le LPCNO en collaboration avec les sociétés IBeam (pour la partie process) et Avitec (pour la partie verrerie/réacteur) (Figure 19 et 20).

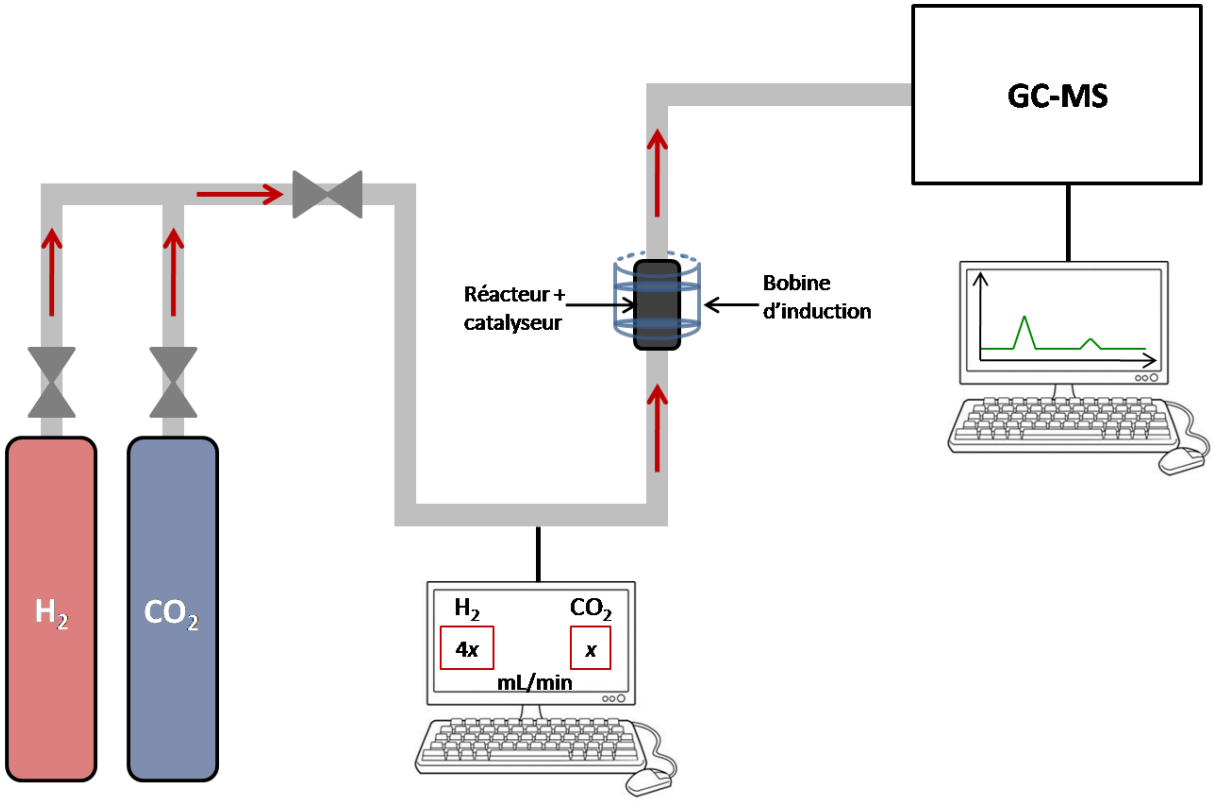


Figure 19 : Représentation schématique du procédé de méthanation par catalyse par induction magnétique.

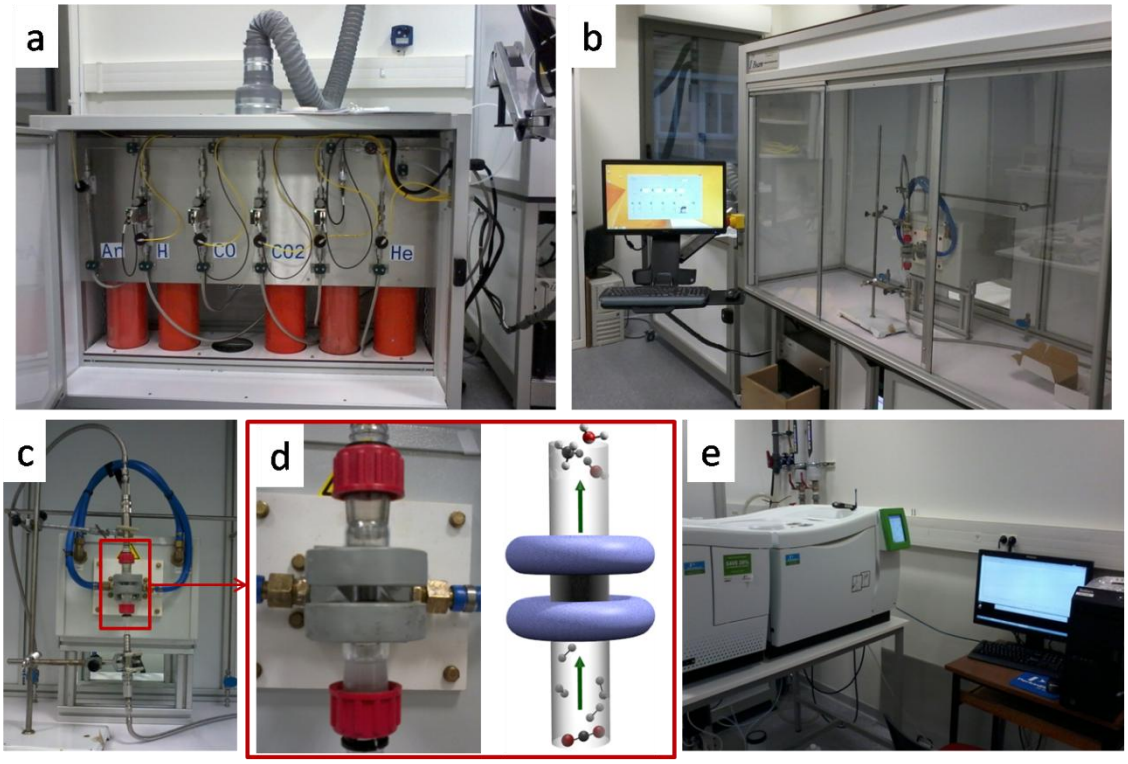


Figure 20 : Photos de l'installation. (a) Enceinte ventilée dédiée au stockage des bouteille de gaz (gasbox), (b) vue d'ensemble du réacteur avec l'ordinateur permettant de contrôler les débits de gaz, (c) vue globale du réacteur, (d) zoom sur la partie bobine d'induction et réacteur contenant les nanoparticules, (e) GC-MS.

Le dihydrogène et le dioxyde de carbone utilisés sont issus de bouteilles commerciales (AirLiquide classe 2). Le débit des gaz est contrôlé par des massflows électroniques (Serv'Instrumentation) pilotés par ordinateur. Le flux de gaz traverse le réacteur de manière ascendante et contribue ainsi à la fluidisation du catalyseur. Les contraintes liées à l'utilisation d'un champ magnétique alternatif nous ont conduits à opter pour un réacteur en verre. Ce dernier est placé au centre de la bobine d'induction. En sortie de réacteur, le flux de gaz est analysé en direct par un spectromètre de masse couplé à un chromatographe en phase gazeuse (GC-MS Perkin Elmer). Pour finir, les données récoltées sont visualisées et traitées grâce au logiciel TurboMass.

3.1.2 Conditions réactionnelles mises en jeu

En ce qui concerne le contrôle des flux de gaz, les massflows intégrés au procédé sont calibrés dans la gamme 1-100 mL.min^{-1}. En considérant un rapport H_2/CO_2 = 4, la gamme de débit total accessible est donc [5-125] mL.min^{-1}. Il est bien sûr possible de travailler à des rapports H_2/CO_2 différents de 4, mais le cas stœchiométrique nous parait le plus approprié.

L'inducteur utilisé est équipé d'une bobine de fréquence fixe 300 kHz et d'amplitude de champ magnétique $\mu_0 H_{\mathrm{rms}}$ ajustable entre 0 et 64 mT. Les spécifications de la bobine sont disponibles en début de chapitre, Figure 2.

Le réacteur étant en verre (Pyrex), la pression maximale ne peut excéder 10 bars. Pour des raisons de sécurité, notre étude est effectuée à **pression atmosphérique**. La taille du réacteur est limitée par le diamètre de la bobine d'induction et par son volume utile (volume dans lequel le champ magnétique généré est uniforme). Le réacteur utilisé a un volume de 1 mL et peut contenir jusqu'à 800 mg de catalyseur (poudre). Avant tout test catalytique, les nanoparticules sont supportées sur Siralox. Le chargement (en FeC ou FeC@Ni) est fixé à 10 wt% (masse totale de métal / masse de Siralox). Pour une campagne de tests catalytiques standards, 100 mg de nanoparticules (FeC ou FeC@Ni) sont supportés sur 700 mg de Siralox (ou Ru-Siralox à 1 wt% en Ru).

Connaissant le volume du réacteur et les débits appliqués, il est possible de définir le temps de passage des réactifs dans le réacteur par la relation suivante (4).

$$\tau = \frac{V}{Q} \qquad (4)$$

Avec V le volume du réacteur et Q le débit. τ est exprimé en h. Dans notre cas, le réacteur est rempli de catalyseur, et τ représente donc d'une certaine manière le temps de contact des réactifs avec le catalyseur. Pour des débits compris entre 5 et 125 $mL.min^{-1}$, on obtient une gamme de temps de passage comprise entre 0,0033 et 0,000133 h. On peut noter que le temps de passage τ est l'inverse de la vitesse volumétrique horaire (*VVH*, exprimée en h^{-1}). La gamme de *VVH* étudiée est alors : [303-7520] h^{-1}.

3.1.3 Interprétation des résultats

Les résultats catalytiques sont obtenus par analyse GC-MS du flux de gaz en sortie de réacteur. Le spectromètre de masse (Clarus SQ8T) est équipé d'un détecteur quadripolaire et le chromatographe en phase gazeuse (PerkinElmer 580) d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. L'analyse quantitative des produits formés a été effectuée en se basant sur les chromatogrammes en phase gazeuse. Les gaz mis en jeu ayant des facteurs de réponse différents vis à vis du détecteur TCD, l'étalonnage a été effectué à partir d'une bouteille contenant un mélange de H_2, CO_2, CO et CH_4 en quantités connues (mélange AirLiquide « Crystal », en % molaire : 65% H_2, 15% CO_2, 5% CO, 15% CH_4). Pour information, les conductivités thermiques de ces gaz sont présentées dans le tableau ci-dessous (Figure 21).

Gaz	**Conductivité thermique** ($mW.m^{-1}.K^{-1}$)
Helium	146,2
Dihydrogène	172,6
Dioxyde de carbone	14,7
Monoxyde de carbone	24,7
Méthane	30,6

Figure 21 : Conductivités thermiques des gaz d'intérêt pour notre étude.

Dans notre cas, le gaz vecteur (gaz de référence pour le TCD) est l'hélium. Ainsi, les composés ayant la conductivité thermique (*CT*) la plus éloignée de celle de l'hélium auront les facteurs de réponses les plus importants. On constate que le dihydrogène a une conductivité thermique très élevée et proche de celle de l'hélium, le détecteur TCD sera donc très peu sensible au dihydrogène. En revanche, il détectera sans mal le CO_2, CO et CH_4. De manière théorique, on s'attend donc à ce que le CO_2 ait un facteur de réponse supérieur à celui du CO, lui-même supérieur à celui du CH_4 ($CT(CO_2) < CT(CO) < CT(CH_4)$). Nous nous sommes servis de l'aire du pic correspondant au CO_2 comme référence pour calculer les

facteurs de réponse du CO et CH_4 (par rapport au CO_2). La méthode utilisée pour séparer les produits est décrite en détail dans la partie expérimentale. Le chromatogramme obtenu lors de l'analyse du mélange standard est présenté ci-dessous (Figure 22).

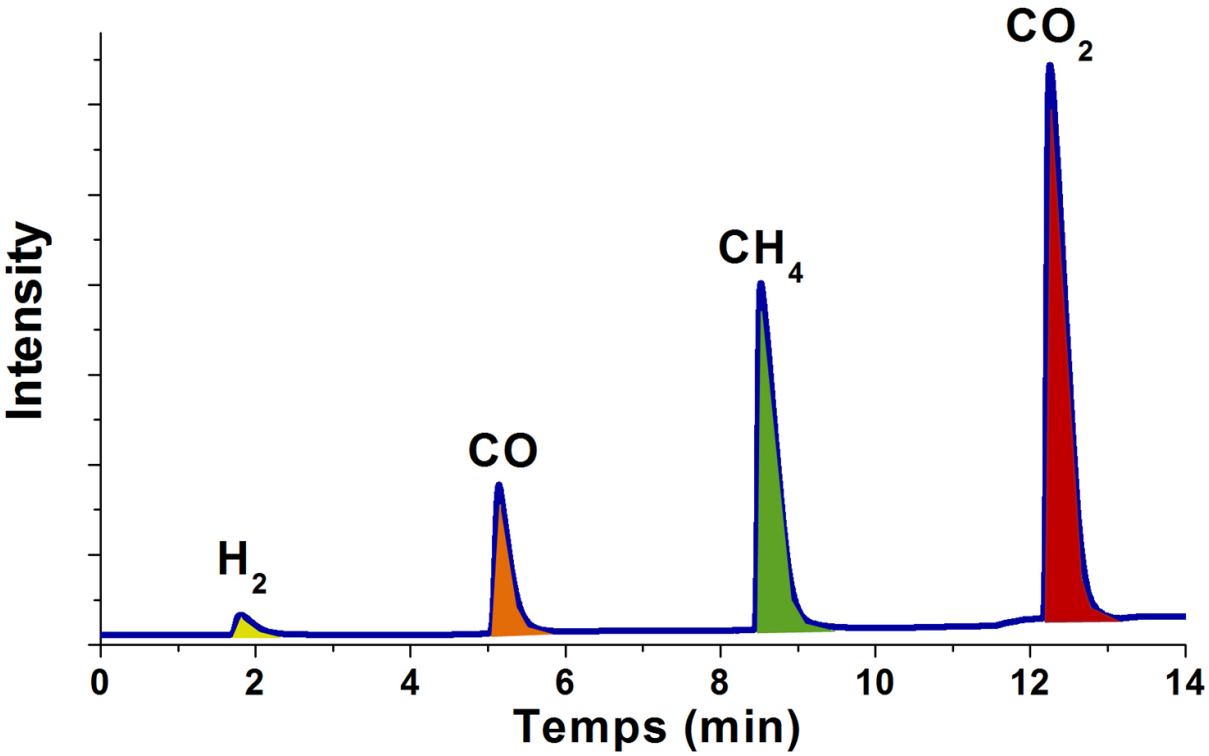


Figure 22 : Chromatogramme résultant de l'analyse du mélange étalon en chromatographie gazeuse.

Comme pressenti lors de la comparaison des conductivités thermiques, on constate que malgré une teneur à 65% en H_2 du mélange étalon, le pic du dihydrogène est très peu intense, mettant en évidence la faible sensibilité de notre système analytique pour ce gaz. Nous avons donc fait le choix de calculer les conversions et rendements par rapport au pic du CO_2.

On remarque une différence marquée entre les facteurs de réponse du CO_2 et du CH_4. En effet, alors qu'ils sont présents en quantités égales dans le mélange étalon, le pic associé au méthane possède une aire bien inférieure ($A(CH_4)$ = 5153749) à l'aire du pic associé au CO_2 ($A(CO_2)$ = 8862532). Avec pour objectif de réaliser une analyse quantitative de la conversion du CO_2 en CH_4 et CO, il est nécessaire de déterminer les facteurs correctifs à appliquer à $A(CH_4)$ et $A(CO)$ afin de pouvoir les comparer directement à $A(CO_2)$.

Les facteurs correctifs (notés *FC*) sont calculés de la manière suivante :

$$FC(\mathrm{CH_4}) = \frac{\%_{\mathrm{CH\,4}} \times A(\mathrm{CO_2})}{\%_{\mathrm{CO\,2}} \times A(\mathrm{CH_4})} = \frac{0{,}15 \times A(\mathrm{CO_2})}{0{,}15 \times A(\mathrm{CH_4})} \qquad (5)$$

$$FC(\mathrm{CO}) = \frac{\%_{\mathrm{CO}} \times A(\mathrm{CO_2})}{\%_{\mathrm{CO\,2}} \times A(\mathrm{CO})} = \frac{0{,}05 \times A(\mathrm{CO_2})}{0{,}15 \times A(\mathrm{CO})} \qquad (6)$$

$$FC(\mathrm{H_2}) = \frac{\%_{\mathrm{H\,2}} \times A(\mathrm{CO_2})}{\%_{\mathrm{CO\,2}} \times A(\mathrm{H_2})} = \frac{0{,}65 \times A(\mathrm{CO_2})}{0{,}15 \times A(\mathrm{H_2})} \qquad (7)$$

Les valeurs des ces facteurs correctifs sont consignés dans le tableau ci-dessous (Figure 23).

Gaz	Composition mélange étalon	Aire	Facteur correctif [incertitude]
Dihydrogène	65%	313518	123,92 [+/- 3,44]
Dioxyde de carbone	15%	8862532	1 (référence)
Monoxyde de carbone	5%	1815091	1,61 [+/- 0,01]
Méthane	15%	5153749	1,71 [+/- 0,01]

Figure 23 : Étalonnage du chromatographe, détermination des facteurs correctifs.

Il est important de noter que le mélange étalon a été injecté et analysé à plusieurs reprises en chromatographie gazeuse (10 fois) et pour des débits différents ([10-40] mL.min^{-1}). Les résultats obtenus nous ont dans tous les cas conduits à des valeurs de facteurs correctifs très proches, comme le montrent les valeurs d'incertitude.

La conversion en CO_2, le rendement en CH_4, la sélectivité en CH_4 et le rendement en CO ont été déterminés à partir des intégrations des pics obtenus en chromatographie gazeuse et calculés de la manière suivante :

$$\mathrm{X(CO_2)} = \text{Conversion } \mathrm{CO_2} = \frac{FC(\mathrm{CO}) \times A(\mathrm{CO}) + FC(\mathrm{CH_4}) \times A(\mathrm{CH_4})}{FC(\mathrm{CO}) \times A(\mathrm{CO}) + FC(\mathrm{CH_4}) \times A(\mathrm{CH_4}) + A(\mathrm{CO_2})} \qquad (8)$$

$$\mathrm{Y(CO)} = \text{Rendement CO} = \frac{FC(\mathrm{CO}) \times A(\mathrm{CO})}{FC(\mathrm{CO}) \times A(\mathrm{CO}) + FC(\mathrm{CH_4}) \times A(\mathrm{CH_4}) + A(\mathrm{CO_2})} \qquad (9)$$

$$\mathrm{Y(CH_4)} = \text{Rendement } \mathrm{CH_4} = \frac{FC(\mathrm{CH_4}) \times A(\mathrm{CH_4})}{FC(\mathrm{CO}) \times A(\mathrm{CO}) + FC(\mathrm{CH_4}) \times A(\mathrm{CH_4}) + A(\mathrm{CO_2})} \qquad (10)$$

$$\mathrm{S(CH_4)} = \text{Sélectivité } \mathrm{CH_4} = \frac{FC(\mathrm{CH_4}) \times A(\mathrm{CH_4})}{FC(\mathrm{CO}) \times A(\mathrm{CO}) + FC(\mathrm{CH_4}) \times A(\mathrm{CH_4})} \qquad (11)$$

Avec $FC(\mathrm{CO}) = 1{,}61$ et $FC(\mathrm{CH_4}) = 1{,}71$.

3.2 Système catalytique 1 : FeC-Siralox

Nous avons débuté l'étude de catalyse en flux continu en utilisant notre système catalytique le plus simple, c'est-à-dire les nanoparticules de carbure de fer supportées sur Siralox (10 wt% en métal) (Figure 24).

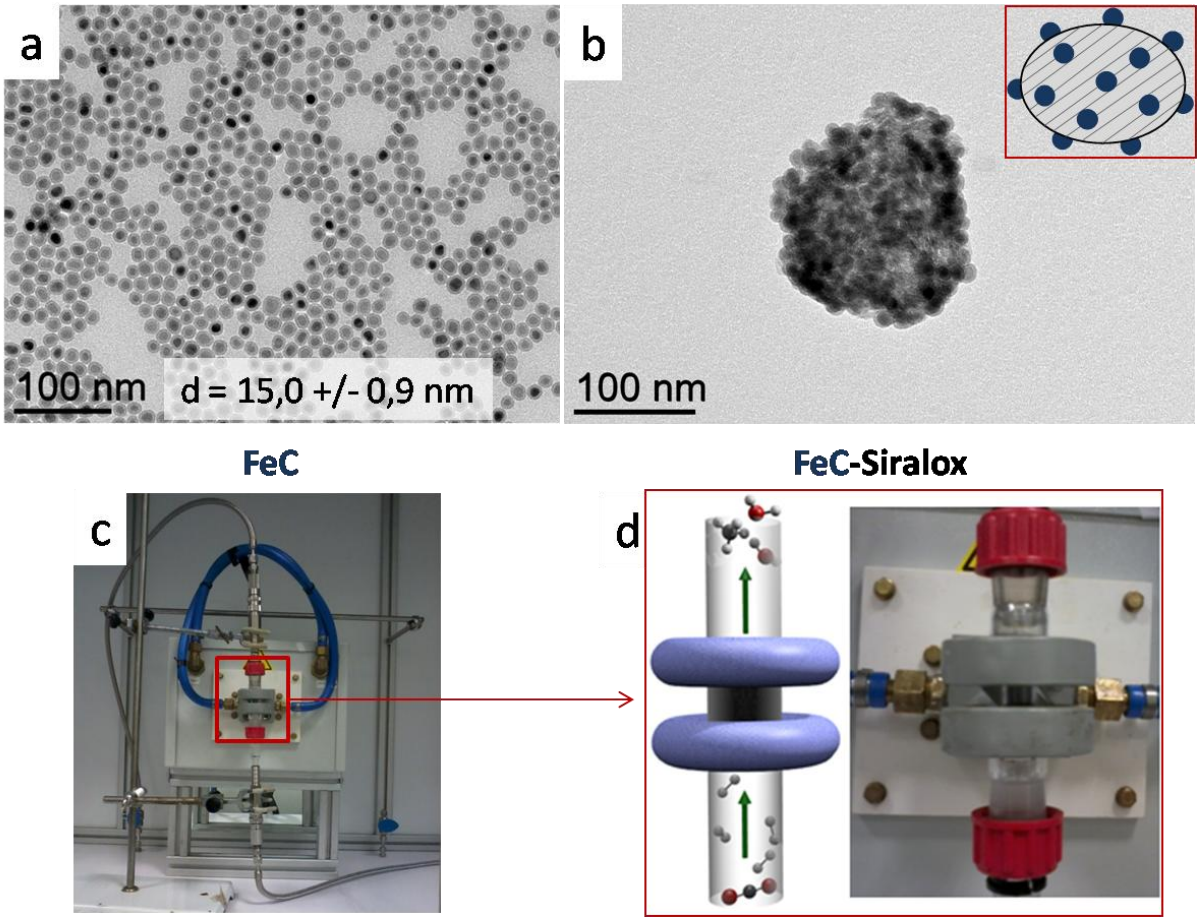


Figure 24 : Test du catalyseur FeC-Siralox en réacteur à flux continu. (a) image MET des nanoparticules de FeC, (b) nanoparticules de FeC supportées sur Siralox, (c) et (d) photos du réacteur chargé en catalyseur.

Dans une expérience préliminaire, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'échauffement généré par l'application du champ magnétique alternatif au niveau du réacteur rempli de catalyseur. Pour cela, la température à la surface extérieure du réacteur a été suivie à l'aide d'une caméra infrarouge. Les images thermiques associées à la montée en température (allumage du champ magnétique à 64 mT) et à la descente en température (champ magnétique stoppé) sont présentées ci-dessous (Figure 25).

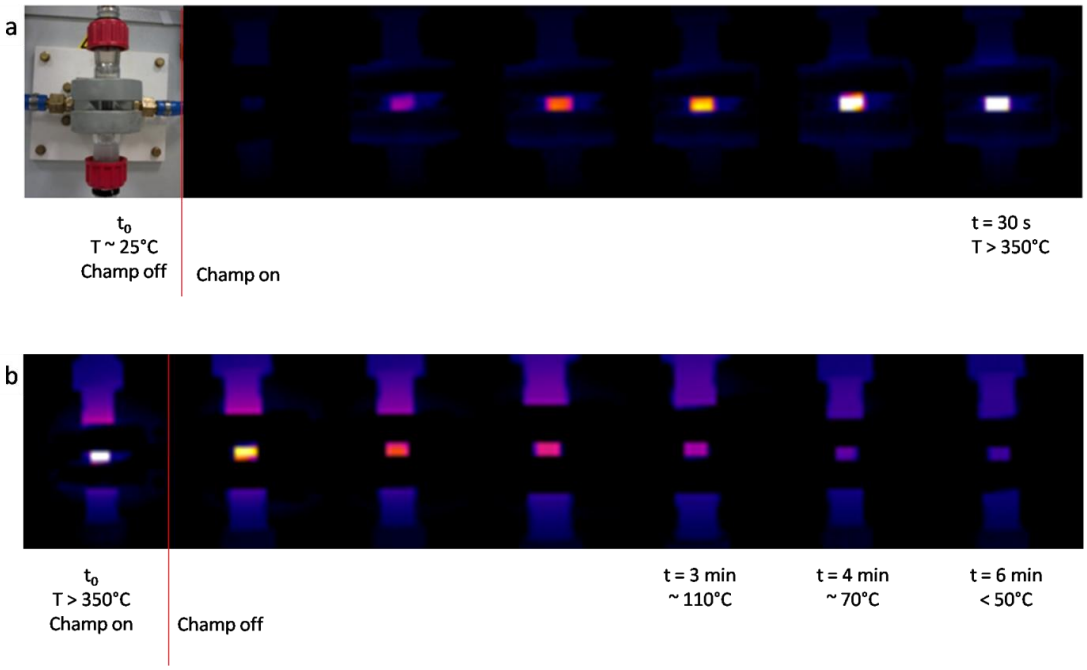


Figure 25 : Suivi par caméra thermique de la montée (a) et descente (b) en température de l'ensemble catalyseur + réacteur à l'allumage et à l'arrêt du champ magnétique (amplitude 64 mT).

Les images thermiques mettent en évidence une élévation extrêmement rapide de la température à la surface du réacteur à l'allumage du champ magnétique. Ainsi la surface externe du verre du réacteur dépasse-t-elle les 350°C après à peine 30 secondes d'exposition des nanoparticules au champ magnétique. Les nanoparticules de carbure de fer sont donc capables d'atteindre des températures très élevées dans ces conditions. De plus, cette température moyenne sous-estime la température réelle de surface des nanoparticules qui est certainement bien supérieure. Il est important de noter que l'élévation de température est localisée sur la partie du réacteur contenant les nanoparticules, et que le reste du réacteur reste globalement à température ambiante. Le refroidissement du réacteur lorsque le champ magnétique est éteint est relativement rapide, la température du réacteur passant de plus de 350°C à moins de 50°C en environ 6 minutes.

Le premier test catalytique a été réalisé dans les conditions suivantes (Figure 26).

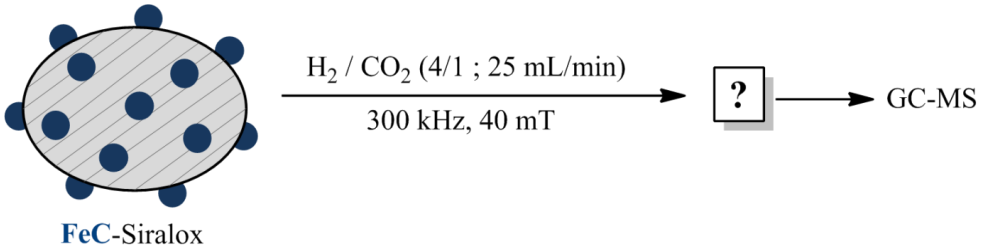


Figure 26 : Conditions choisies pour la mise en œuvre du premier test catalytique en réacteur continu avec FeC-Siralox.

Les valeurs de débit et d'amplitude de champ magnétique sont modérées et ont été fixées arbitrairement. Le catalyseur est constitué de 100 mg de nanoparticules de carbure de fer (teneur en métal : 75%) supportées sur 700 mg de Siralox. Le débit peut alors être exprimé en prenant en compte la quantité de catalyseur (nanoparticules métalliques) mis en jeu et devient : 20,0 $L.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$. La vitesse volumétrique horaire VVH est de 1500 h^{-1}. Le temps de passage τ est quant à lui de 0,00067 h.

Un exemple de chromatogramme obtenu dans ces conditions est présenté ci-dessous Figure 27).

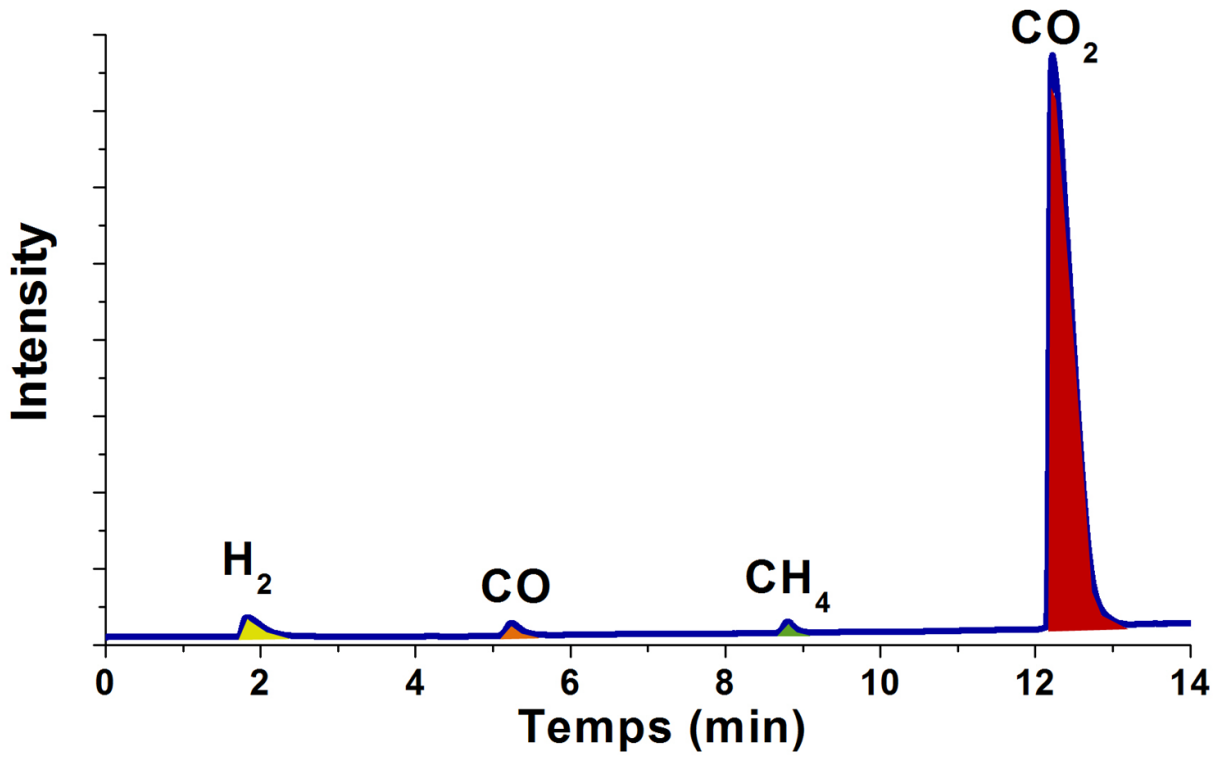


Figure 27 : Chromatogramme typique obtenu pour une réaction effectuée à 40 mT, 25 $mL.min^{-1}$ (H_2/CO_2 = 4/1), VVH = 1500 h^{-1}.

Le chromatogramme met en évidence la présence de quatre composés dans la phase gazeuse : H_2, CO_2, CO et CH_4. Il est intéressant de noter qu'en réacteur continu – par opposition aux tests catalytiques en bouteilles Fischer-Porter – nous ne voyons pas la formation significative d'autres hydrocarbures tels que l'éthane et le propane. Les calculs de conversion, rendement et sélectivité ont été effectués en utilisant les formules présentées précédemment et sont disponibles dans le tableau ci-dessous (Figure 28).

Rapport H_2/CO_2	Débit (mL.min^{-1})	$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	X(CO_2)	Y(CO)	Y(CH_4)	S(CH_4)	T°C surface
4	25	40	**4,5%**	**2,7%**	**1,9%**	**41,3%**	275 °C

Figure 28 : Résultats catalytiques obtenus pour une réaction à 40 mT, 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}.

Il est important de noter que le réacteur a fonctionné plusieurs heures dans ces conditions, et plusieurs analyses GC-MS ont été effectuées afin de vérifier la constance des performances du catalyseur.

On constate que la conversion du CO_2 reste très faible (< 5%). Le rendement réduit en CH_4 (~ 2%) s'explique par la faible sélectivité du catalyseur vis-à-vis de la formation de méthane. On observe en effet la présence majoritaire de CO dans les produits de la réaction (2,7 %). Néanmoins, les nanoparticules de carbure de fer activées magnétiquement sont donc capables de catalyser l'hydrogénation du CO_2 en réacteur à flux continu.

La température de surface du réacteur atteint dans ce cas 275°C, et la température de surface des nanoparticules est manifestement suffisante pour activer la réaction de Sabatier sur les carbures de fer. Il sera néanmoins intéressant de voir si des températures plus élevées (obtenues par application d'un champ magnétique d'amplitude plus intense) permettent d'améliorer les résultats catalytiques.

3.2.1 Influence de l'amplitude de champ magnétique

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de l'amplitude du champ magnétique $\mu_0 H_{rms}$ sur les performances de notre catalyseur. Nous avons pour cela effectué un suivi systématique de X(CO_2), Y(CO), Y(CH_4) et S(CH_4) en fonction de l'amplitude appliquée, l'objectif étant d'identifier les conditions optimales pour la mise en œuvre de la réaction de Sabatier sur les nanoparticules de carbure de fer. Le réacteur a fonctionné au moins 2 h pour chaque amplitude étudiée, et plusieurs analyses GC-MS ont été effectuées afin de contrôler la stabilité des performances du catalyseur pendant ce temps. Enfin, la température de surface du réacteur a été mesurée par caméra infrarouge pour chaque amplitude de champ appliquée. Il est important de noter que l'ensemble de cette étude a été réalisé avec le même catalyseur.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 29).

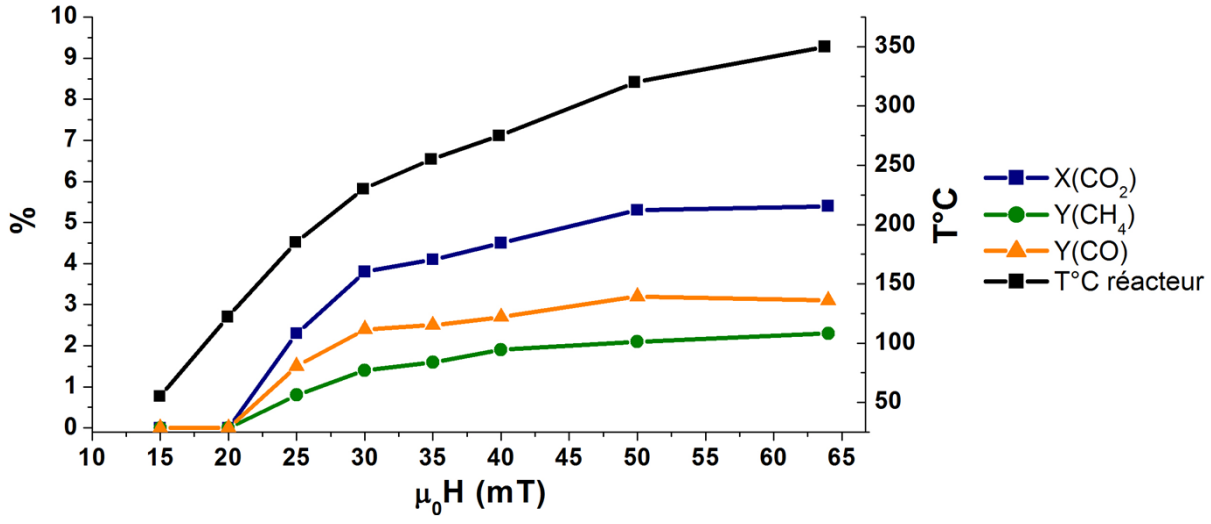


Figure 29 : Étude de l'influence de l'amplitude $\mu_0 H_{rms}$ du champ magnétique sur les performances du catalyseur et la température du réacteur (débit = 25 mL.min^{-1} (H_2/CO_2 = 4/1) ; VVH = 1500 h^{-1}).

La Figure 29 montre l'effet de l'amplitude de champ magnétique à la fois sur les résultats catalytiques et sur la température mesurée à la surface externe du réacteur.

Un tableau récapitulatif de ces résultats est disponible ci-dessous (Figure 30).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	X(CO_2)	Y(CO)	Y(CH_4)	S(CH_4)	T réacteur (°C)
15	0%	0%	0%	-	55
20	0%	0%	0%	-	122
25	2,3%	1,5%	0,8%	35,4%	185
30	3,8%	2,4%	1,4%	37,9%	230
35	4,1%	2,5%	1,6%	38,8%	255
40	4,5%	2,7%	1,9%	41,3%	275
50	5,3%	3,2%	2,1%	40,2%	320
64	5,4%	3,1%	2,3%	43,0%	> 350

Figure 30 : Résumé des résultats catalytiques associés au catalyseur FeC-Siralox (débit = 25 mL.min^{-1} ; VVH = 1500 h^{-1})

On constate que pour une amplitude $\mu_0 H_{rms}$ inférieure à 25 mT, les nanoparticules de carbure de fer sont catalytiquement inactives. Dans ces conditions, la température du réacteur est inférieure à 150°C, et la surface des nanoparticules n'est manifestement pas suffisamment chaude pour activer la réaction de Sabatier. Bien que la température de surface des nanoparticules nous soit inconnue, la mesure de la température « globale » du réacteur peut

être reliée de façon indirecte aux performances catalytiques, et permet en outre de contrôler la stabilité du pouvoir de chauffe des nanoparticules. Au-delà de 25 mT, l'augmentation de l'amplitude entraine une augmentation progressive de la température du réacteur (et donc des nanoparticules) de 185 à plus de 350°C. En parallèle, la conversion du CO_2, le rendement en CH_4 et CO et la sélectivité en méthane augmentent très légèrement. Une élévation conséquente de la température ne permet pas d'améliorer significativement le rendement en méthane de la réaction (qui plafonne à 2,3% à 64 mT). De plus, quelle que soit l'amplitude appliquée, le rendement en monoxyde de carbone est toujours supérieur au rendement en méthane. Il semblerait donc que les performances de notre système ne soient pas limitées par la température, mais plutôt par l'activité catalytique intrinsèque des nanoparticules de carbure de fer.

3.2.2 Stabilité du catalyseur

Paramètre important dans tout procédé catalytique, la stabilité du catalyseur représente dans notre cas un point critique. La catalyse par induction magnétique requiert en effet que le catalyseur conserve non seulement son activité catalytique intrinsèque au cours du temps, mais aussi une puissance de chauffe constante. Cette dernière condition est particulièrement importante. La température de surface des nanoparticules étant intimement liée à leur puissance de chauffe, on comprend aisément qu'une détérioration de la puissance de chauffe entrainerait inévitablement une désactivation du catalyseur (=> température de surface des nanoparticules inférieure à la température d'activation de la réaction).

Pour le système catalytique FeC-Siralox, le suivi de stabilité a été relativement bref, et consiste en l'étude sur une période de 10 h des résultats catalytiques et de la température du réacteur (conditions réactionnelles : 40 mT, 25 $mL.min^{-1}$) (Figure 31).

Remarque : des études de stabilité plus poussées seront présentées dans le cas des systèmes catalytiques plus prometteurs.

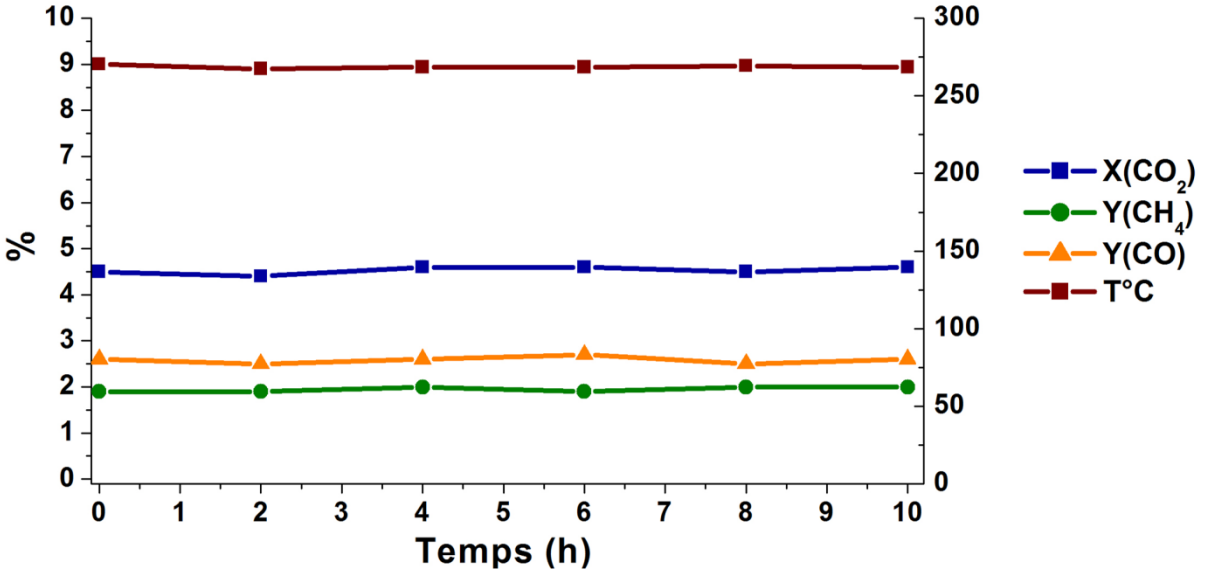


Figure 31 : Suivi de stabilité du système catalytique FeC-Siralox (40 mT, 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}).

On constate que sur une plage de réaction de 10 h, les résultats catalytiques sont constants, tout comme la température de surface du réacteur. On peut donc en déduire qu'une exposition prolongée des nanoparticules de carbure de fer à un champ magnétique d'amplitude 40 mT n'altère ni leur puissance de chauffe, ni leur activité catalytique.

Le catalyseur a également été caractérisé par MET après réaction (Figure 32).

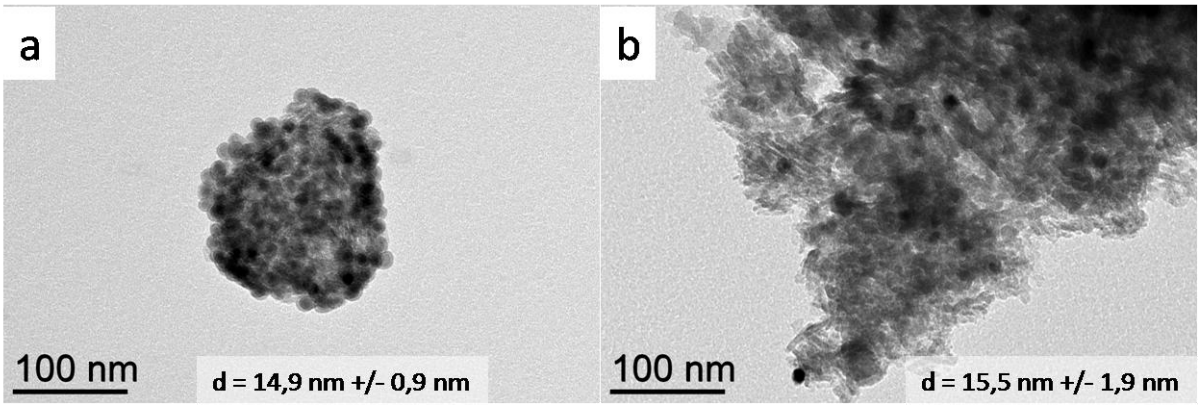


Figure 32 : Images MET du catalyseur FeC-Siralox (a) avant et (b) après catalyse.

Après catalyse, on distingue toujours les nanoparticules sphériques de carbure de fer, et leur taille est proche de celle des nanoparticules de départ. Ces résultats indiquent que dans ces conditions, les nanoparticules de carbure de fer supportées sur Siralox présentent une bonne stabilité.

3.2.3 Conclusion

Dans cette partie, nos avons démontré pour la première fois la possibilité d'utiliser des nanoparticules de carbure de fer activées magnétiquement pour catalyser la réaction de Sabatier en réacteur à flux continu. Les puissances de chauffe remarquables de nos nanoparticules de carbure de fer – par ailleurs stables au cours du temps - nous ont donc permis de relever ce défi. L'activité catalytique intrinsèque des nanoparticules de carbure de fer est néanmoins limitée, ce qui explique la médiocrité des rendements en méthane, quelle que soit l'amplitude de champ magnétique appliquée. Il nous reste donc un travail conséquent et une large marge de progression en ce qui concerne l'optimisation de notre catalyseur. Ainsi les parties suivantes seront-elles consacrées à l'étude d'autres systèmes catalytiques, tels que celui mettant en jeu les nanoparticules de FeC@Ni.

3.3 Système catalytique 2 : « FeC@Ni-Siralox »

Nous avons vu en début de chapitre qu'une piste d'amélioration de l'activité des nanoparticules de carbure de fer consiste à les couvrir de nickel. La présence de nickel permet en effet, en réacteur batch, une conversion plus rapide du dioxyde de carbone et une meilleure sélectivité vis-à-vis de la formation de méthane (très peu d'éthane, propane, et moins de monoxyde de carbone en fin de réaction). Nous allons donc maintenant chercher à savoir si ces tendances peuvent être retranscrites lors du passage à un procédé mettant en jeu un réacteur à flux continu.

Des images MET des nanoparticules de FeC@Ni après synthèse et une fois supportées sur Siralox sont présentées ci-dessous (Figure 33).

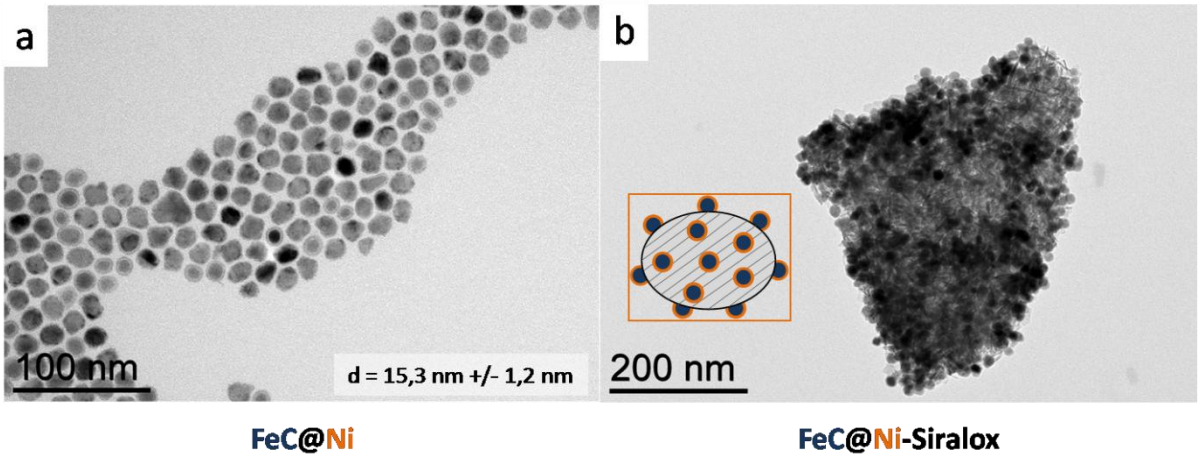


Figure 33 : Images MET (a) des nanoparticules de FeC@Ni synthétisées, et(b) supportées sur Siralox.

Le premier test catalytique a été réalisé dans les conditions suivantes (Figure 34).

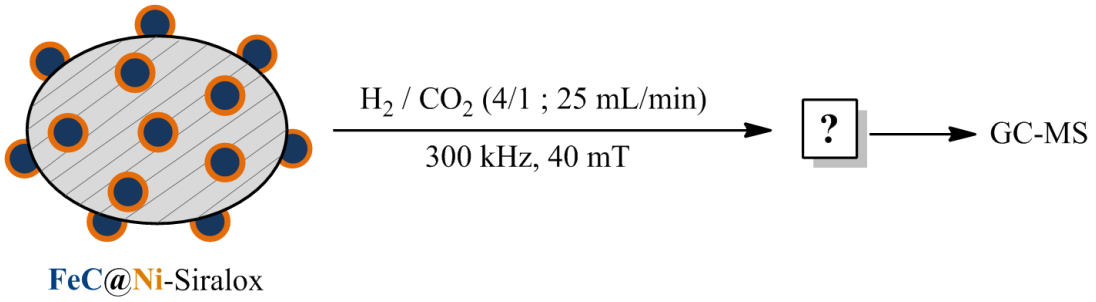


Figure 34 : Conditions choisies pour la mise en œuvre du premier test catalytique en réacteur continu avec FeC@Ni-Siralox.

Les valeurs de débit et d'amplitude de champ magnétique sont modérées et ont été fixées arbitrairement. Le catalyseur est constitué de 100 mg de nanoparticules de FeC@Ni (teneur totale en métal : 80% ; Fe/Ni : 75/25) supportées sur 700 mg de Siralox. Le débit peut alors être exprimé en prenant en compte la quantité de catalyseur (nanoparticules métalliques, fer + nickel) mis en jeu et devient : 18,75 $L.h^{-1}.g_{métal}^{-1}$. Si l'on considère que les cœurs de carbure de fer sont globalement recouverts de nickel et que leur participation à la catalyse est négligeable (peu de surface exposée + faible activité catalytique), il est possibles d'exprimer le débit en prenant en compte uniquement la quantité de nickel : 62,5 $L.h^{-1}.g_{nickel}^{-1}$.

Un exemple de chromatogramme obtenu dans ces conditions est présenté ci-dessous Figure 35).

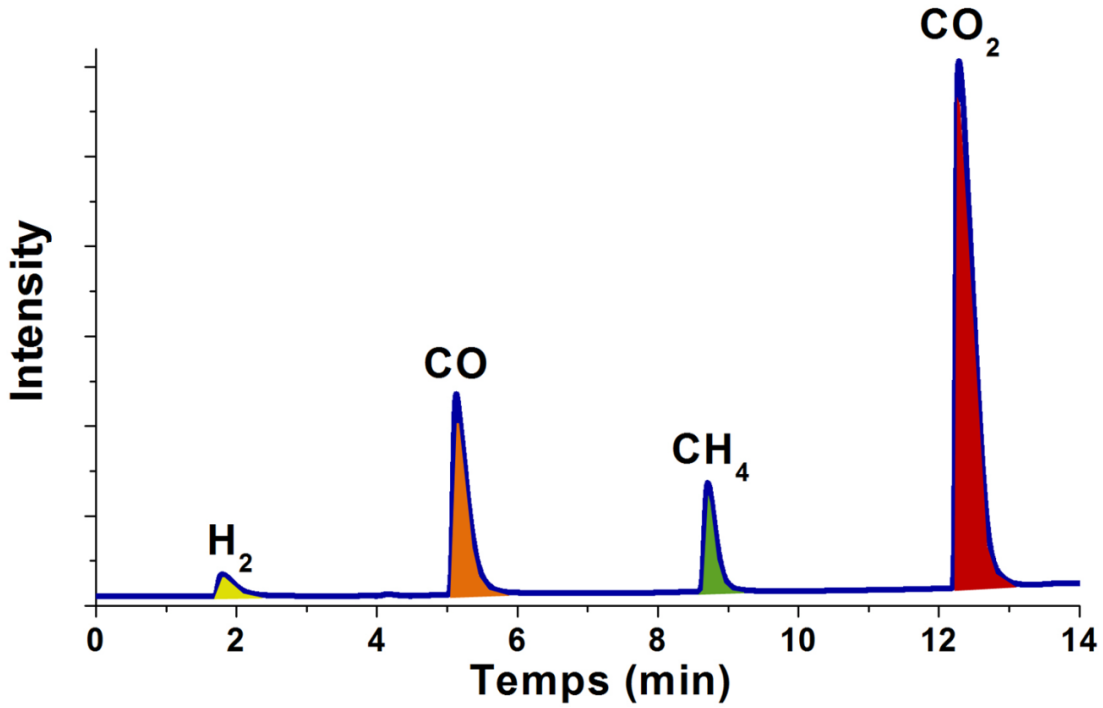


Figure 35 : Chromatogramme typique obtenu pour une réaction effectuée à 40 mT, 25 mL.min-^{1} (H_2/CO_2 = 4/1), VVH = 1500 h^{-1}.

On observe la présence de H_2, CO_2, CO et CH_4 dans la phase gazeuse en sortie de réacteur. Ni la chromatographie gazeuse ni la spectrométrie de masse n'ont mis en évidence la formation d'autres hydrocarbures (éthane, propane, etc.). Une comparaison qualitative de ces résultats à ceux obtenus avec le système FeC-Siralox est présentée ci-dessous (Figure 36).

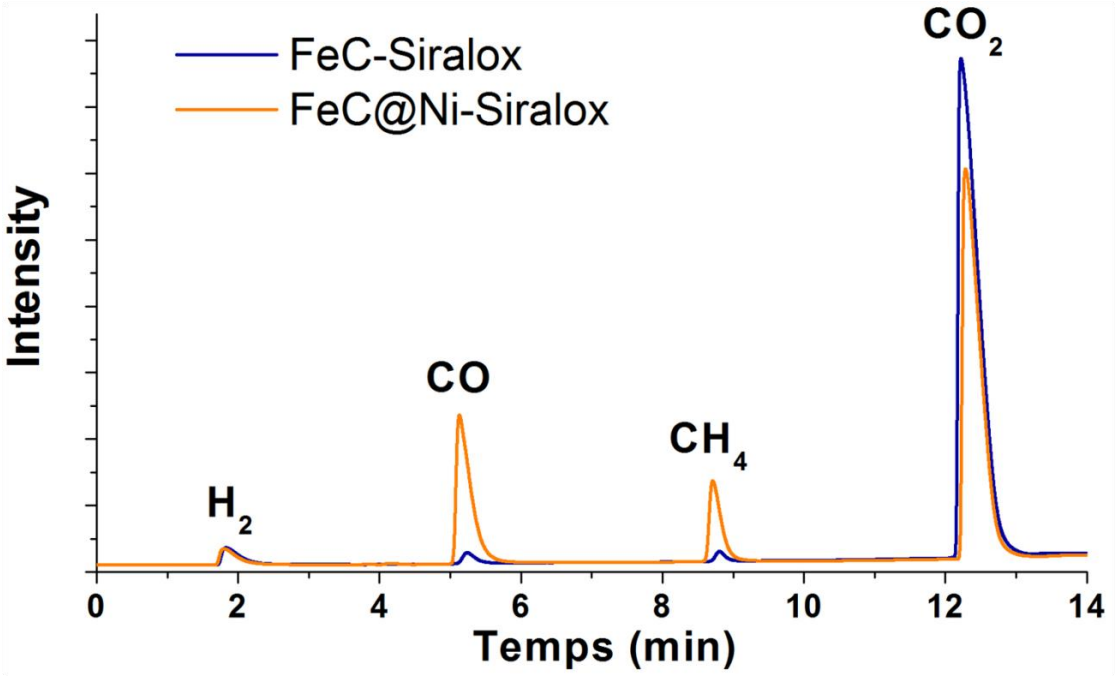


Figure 36 : Superposition des chromatogrammes obtenus à 40 mT, 25 mL.min^{-1} pour les catalyseurs FeC-Siralox et FeC@Ni-Siralox.

On constate que pour le système FeC@Ni-Siralox, les pics correspondant au méthane et au monoxyde de carbone sont bien plus importants que ceux obtenus avec le système FeC-Siralox. Ainsi, dans ces conditions précises, la présence de nickel mène à une amélioration évidente de l'activité du catalyseur.

Les calculs de conversion, rendement et sélectivité ont été effectués en utilisant les formules présentées en 3.1.3 et sont disponibles dans le tableau ci-dessous (Figure 37).

Rapport H_2/CO_2	**Débit** (mL.min^{-1})	$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	**X(CO_2)**	**Y(CO)**	**Y(CH_4)**	**S(CH_4)**	**T°C surface**
4	25	40	**46,0%**	**32,5%**	**13,5%**	**29,3%**	293 °C

Figure 37 : Résultats catalytiques obtenus pour une réaction à 40 mT, 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}.

Le réacteur a été laissé en fonctionnement plusieurs heures dans ces conditions réactionnelles, et plusieurs analyses GC-MS ont été effectuées afin de vérifier la constance des performances du catalyseur dans le temps.

La conversion du CO_2 est bien meilleure qu'avec le système FeC-Siralox, et approche cette fois 50%. L'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone produit malheureusement en grande majorité du monoxyde de carbone, dont seule une petite partie est hydrogénée. Ceci explique le rendement réduit en méthane et la faible sélectivité observée.

La puissance de chauffe des nanoparticules de FeC@Ni, bien que réduite par rapport à celle des nanoparticules de carbure de fer est suffisante pour activer la réaction de Sabatier en réacteur à flux continu. La température de surface du réacteur dans ces conditions est de ~293°C.

3.3.1 Influence de l'amplitude de champ magnétique

Intéressons-nous maintenant à l'influence de l'amplitude du champ magnétique sur les performances du catalyseur FeC@Ni-Siralox. Comme précédemment, un suivi systématique de $X(CO_2)$, $Y(CO)$, $Y(CH_4)$ et $S(CH_4)$ en fonction de l'amplitude appliquée a été effectué afin d'identifier les conditions optimales pour la mise en œuvre de la réaction de Sabatier. Le réacteur a fonctionné au moins 2 h pour chaque amplitude étudiée, et plusieurs analyses GC-MS ont été effectuées afin de contrôler la reproductibilité des résultats. Enfin, la température de surface du réacteur a été mesurée par caméra infrarouge pour chaque amplitude de champ appliquée. Il est important de noter que l'ensemble de cette étude a été réalisé avec le même catalyseur.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 38).

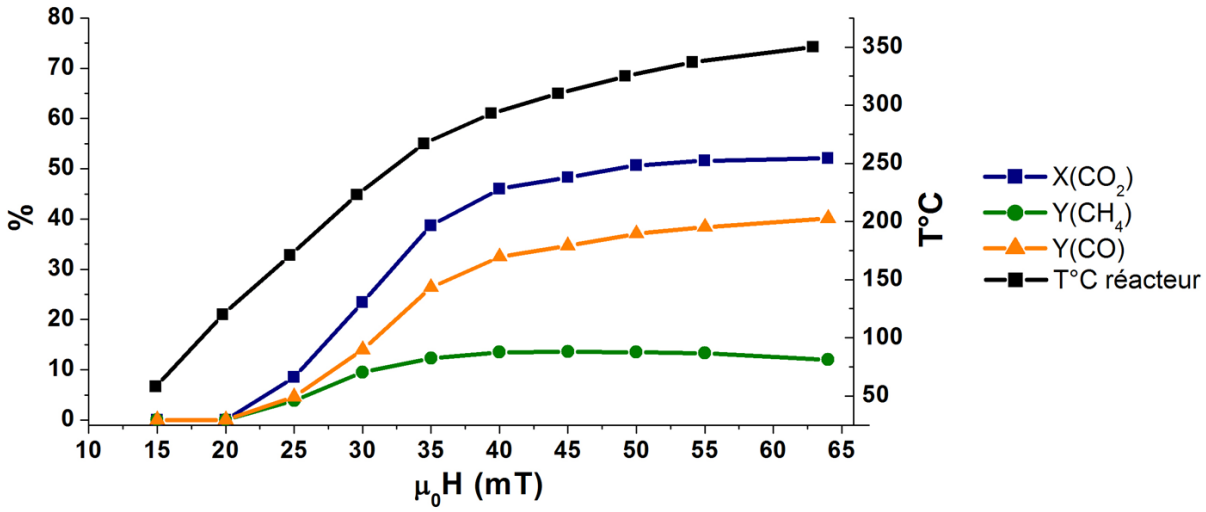


Figure 38 : Étude de l'influence de l'amplitude $\mu_0 H_{rms}$ du champ magnétique sur les performances du catalyseur et la température du réacteur. (conditions : 25 mL.min^{-1} (H_2/CO_2 = 4/1), VVH = 1500 h^{-1})

La Figure 38 montre l'effet de l'amplitude de champ magnétique à la fois sur les résultats catalytiques et sur la température mesurée à la surface externe du réacteur.

Un tableau récapitulatif de ces résultats est disponible ci-après (Figure 39).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	X(CO_2)	Y(CO)	Y(CH_4)	S(CH_4)	T réacteur (°C)
15	0%	0%	0%	-	58
20	0%	0%	0%	-	123
25	8,5%	4,6%	3,9%	46,2%	171
30	23,4%	14,0%	9,5%	40,3%	223
35	38,7%	26,4%	12,3%	31,7%	267
40	46,0%	32,5%	13,5%	29,3%	293
45	48,3%	34,7%	13,6%	28,2%	310
50	50,7%	37,1%	13,5%	26,7%	325
55	51,6%	38,4%	13,3%	25,7%	337
64	52,1%	40,1%	12,0%	23,1%	> 350

Figure 39 : Résumé des résultats catalytiques (en fonction de $\mu_0 H_{rms}$) associés au catalyseur FeC@Ni-Siralox (25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}).

Comme dans le cas des nanoparticules de carbure de fer seules, on constate que les nanoparticules de FeC@Ni sont inactives catalytiquement lorsque l'amplitude de champ magnétique est inférieure à 25 mT. La température du catalyseur dans ce cas n'est pas suffisante pour activer la réaction de Sabatier. Lorsque l'amplitude appliquée est supérieure à 25 mT, les résultats catalytiques mettent en évidence une tendance intéressante. On constate qu'augmenter l'amplitude de champ magnétique de 25 à 64 mT entraine une augmentation progressive de la température du réacteur (de 171 à > 350°C), et une amélioration de la conversion du CO_2 de 23,4% à 52,1%. En parallèle, une augmentation de l'amplitude de 25 à 45 mT conduit à une amélioration du rendement en méthane de 3,9 à 13,5 %. Au-delà de 45 mT en revanche, la température du réacteur continue à grimper, mais la sélectivité vis-à-vis de la formation de méthane diminue significativement au profit d'une augmentation du rendement en CO. Cette augmentation de la proportion de CO dans la phase gaz à haute température est en accord avec les prévisions thermodynamiques disponibles dans la littérature.[6] Il existe donc une gamme d'amplitude de champ « optimale » (=> menant à une température des nanoparticules optimale) permettant de maximiser le rendement en méthane.

Dans ce cas, les amplitudes les plus intéressantes sont comprises entre 40 et 50 mT et conduisent à un rendement en méthane de 13,5%. D'un point de vue énergétique, il sera bien entendu plus avantageux d'utiliser l'amplitude la plus faible, c'est-à-dire 40 mT.

3.3.2 Influence du débit

Une fois l'amplitude de champ magnétique la plus adaptée identifiée (40 mT) dans les conditions standards fixées (25 mL.min^{-1}), nous nous sommes intéressés à l'influence du débit sur les performances catalytiques des nanoparticules de FeC@Ni (Figure 40).

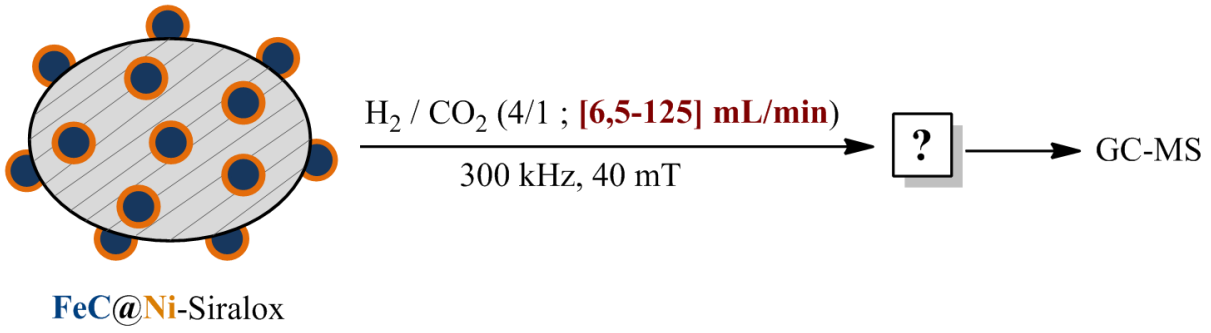


Figure 40 : Etude de l'influence du débit total sur les performances catalytiques du système FeC@Ni-Siralox.

Pour cela, un même catalyseur a été exposé à un champ magnétique d'amplitude 40 mT et de fréquence 300 kHz pour différentes valeurs de débit total comprises entre 6,5 et 125 mL.min^{-1} (entre 16,25 et 312,5 L.h^{-1}.g$_{nickel}^{-1}$), pour un rapport H_2/CO_2 toujours fixé à 4 (conditions stœchiométriques). La modification du débit entraîne évidemment une modification du temps de passage τ des réactifs dans le réacteur, et il sera intéressant d'étudier l'impact de l'augmentation ou diminution de τ sur les résultats catalytiques.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 41).

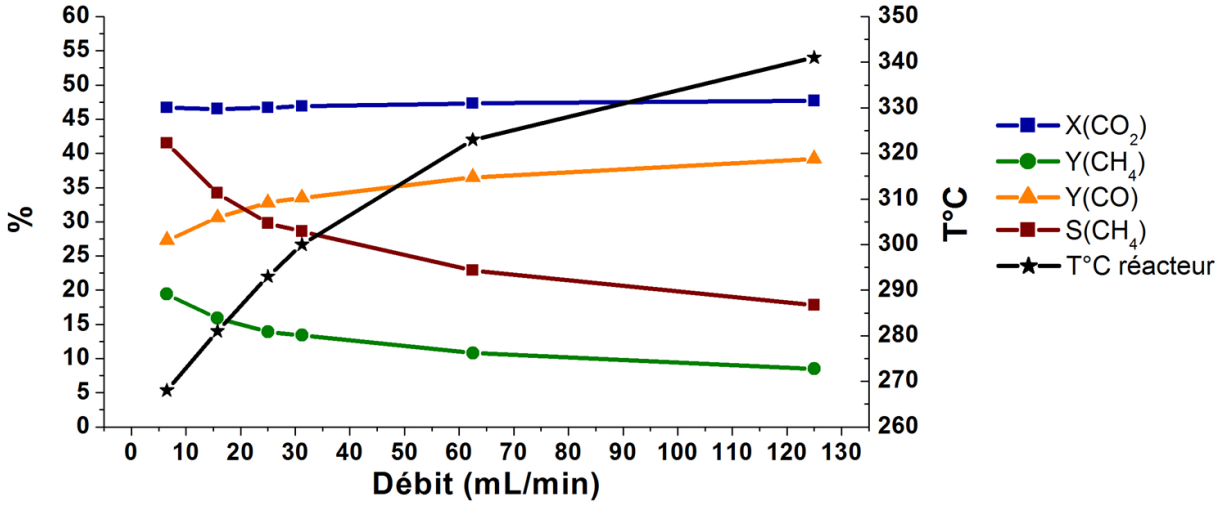


Figure 41 : Influence du débit total sur la conversion en CO_2, rendement et sélectivité en CH_4, rendement en CO, et température du réacteur (H_2/CO_2 = 4/1 ; amplitude $\mu_0 H_{rms}$ = 40 mT, VVH = [390-7500] h^{-1}).

Un tableau regroupant les valeurs exactes de conversion, rendement et sélectivité en fonction du débit appliqué est disponible Figure 42.

Débit (mL.min^{-1})	**VVH** (h^{-1})	**X(CO_2)**	**Y(CO)**	**Y(CH_4)**	**S(CH_4)**	**T°C réacteur** (°C)
6,5	390	46,7%	27,3%	19,4%	41,5%	268
15,8	950	46,5%	30,6%	15,9%	34,2%	281
25,0	1500	46,7%	32,8%	13,9%	29,8%	293
31,3	1900	46,9%	33,5%	13,4%	28,6%	300
62,5	3700	47,3%	36,5%	10,8%	22,9%	323
125,0	7500	47,7%	39,2%	8,5%	17,8%	341

Figure 42 : Résumé des résultats catalytiques (en fonction du débit) associés au catalyseur FeC@Ni-Siralox (amplitude $\mu_0 H_{rms}$ = 40 mT).

La première observation évidente est que le débit n'influence que très peu la conversion du CO_2. Cette dernière augmente en effet de 46,7 à 47,7% lorsque le débit est augmenté de 6,5 à 125 mL.min^{-1}. Le sens de cette évolution est néanmoins surprenant. À faible débit, le temps de passage (et donc temps de contact entre réactifs et catalyseur) est plus important, et on attendrait donc une conversion plus élevée, ce qui n'est pas le cas. Cette observation est toutefois en accord avec celles de Schaub *et al.*[8] qui montrent expérimentalement que la conversion du CO_2 ne peut être améliorée significativement en augmentant le temps de passage des réactifs, et a même tendance à diminuer. Ils attribuent ce phénomène à l'augmentation de la pression partielle de H_2O entrainant une inhibition de la réaction. Le

débit a en revanche un impact significatif sur la sélectivité vis-à-vis de la formation de méthane, cette dernière augmentant lorsque le débit diminue. Cette augmentation de sélectivité à conversion en CO_2 quasi constante entraine une augmentation du rendement en méthane au détriment du rendement en monoxyde de carbone.

Ces résultats vont dans le sens d'un mécanisme d'hydrogénation du CO_2 en deux étapes, avec tout d'abord la formation intermédiaire de CO, puis l'hydrogénation du CO en CH_4. Lorsque le débit est élevé (temps de passage court), les réactifs sont au contact du catalyseur pendant un temps très court, et la conversion du CO en CH_4 (2e étape) est faible. Pour des débits faibles (temps de passage long), les réactifs restent plus longtemps dans le réacteur, et le catalyseur a plus de temps pour réaliser l'étape d'hydrogénation du CO, conduisant à des rendements en CH_4 plus importants (Figure 43).

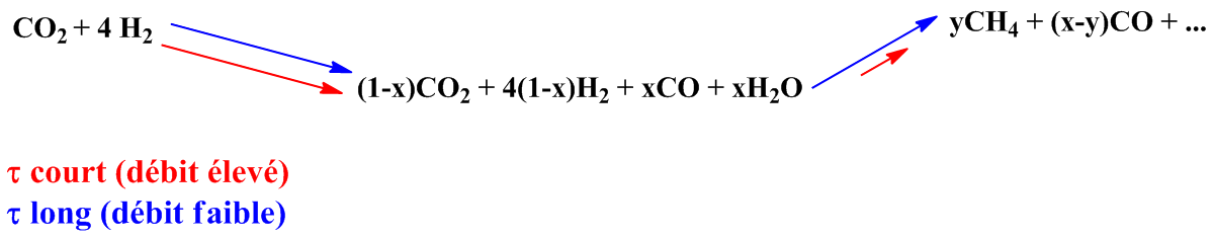


Figure 43 : Représentation de l'influence de temps de passage sur le rendement en méthane.

Le suivi de la température en surface du réacteur met également en évidence un phénomène intéressant, avec une augmentation significative de la température lorsque le débit augmente. On peut expliquer cette tendance par l'exothermicité de la réaction de Sabatier. Lorsque le débit augmente, la quantité de CO_2 hydrogénée augmente (la conversion est toujours ~ 47% quel que soit le débit appliqué), et la quantité de chaleur générée est donc plus importante. En plus de la modification du temps de passage, cette fluctuation de température en fonction du débit joue certainement un rôle dans l'évolution des résultats catalytiques.

3.3.3 Influence du rapport H_2/CO_2

Nous avons ensuite étudié l'influence du rapport H_2/CO_2 sur l'activité de notre catalyseur pour une amplitude de champ magnétique et un débit constants et fixés respectivement à 40 mT et 25 mL.min^{-1}. Le rapport H_2/CO_2 a quant à lui été modifié entre 4 et 8 (Figure 44).

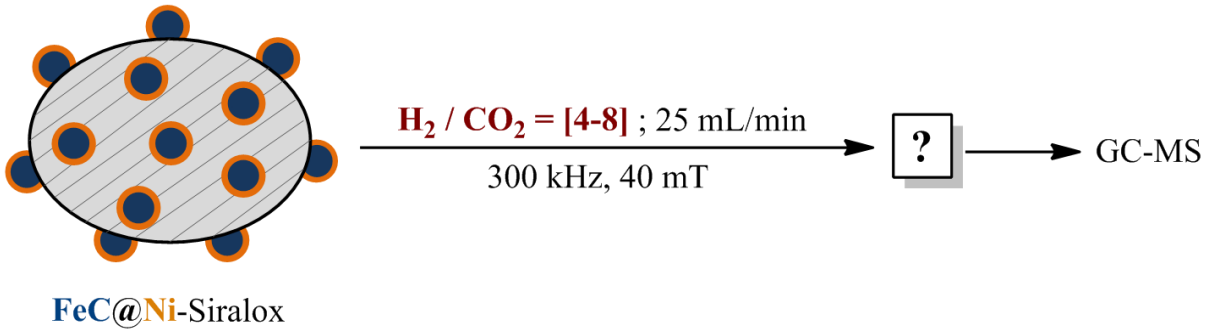


Figure 44 : Etude de l'influence du rapport H_2/CO_2 sur les performances catalytiques du système FeC@Ni-Siralox.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous, d'une part sous forme de graphique, et d'autre part sous forme de tableau de valeurs (Figures 45 et 46).

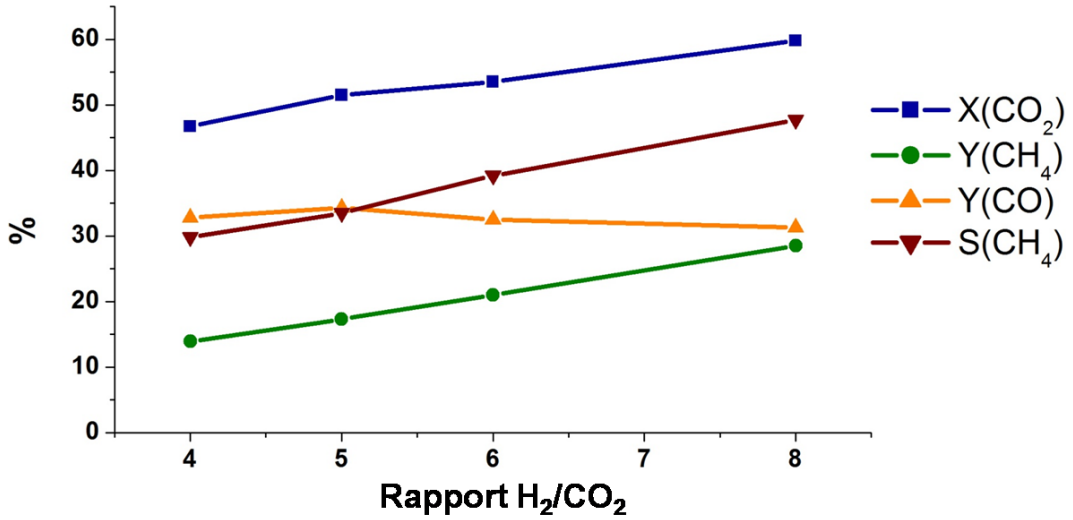


Figure 45 : Influence du rapport H_2/CO_2 sur la conversion en CO_2, rendement et sélectivité en CH_4, et rendement en CO (débit = 25 mL.min^{-1}, 40 mT, VVH = 1500 h^{-1}).

Rapport	$X(CO_2)$	Y(CO)	$Y(CH_4)$	$S(CH_4)$
4	46,7%	32,8%	13,9%	29,8%
5	51,5%	34,3%	17,3%	33,5%
6	53,5%	32,5%	21,0%	39,2%
8	59,8%	31,3%	28,5%	47,7%

Figure 46 : Résumé des résultats catalytiques (en fonction du rapport H_2/CO_2) associés au catalyseur FeC@Ni-Siralox.

L'augmentation du rapport H_2/CO_2 de 4 à 8 conduit à une amélioration progressive et relativement linéaire de la conversion du CO_2 (de 46,7 à 59,8%) et du rendement en méthane (de 13,9 à 28,5%). On constate que ce rapport est un paramètre qui influence grandement les résultats catalytiques, puisqu'il nous a permis d'augmenter la conversion du CO_2 et de

multiplier par deux le rendement en méthane. Ces observations sont en accord avec la littérature, et notamment avec les travaux de Schaub *et al.*[8] qui suggèrent qu'augmenter le rapport H_2/CO_2 au-delà du rapport stœchiométrique est la stratégie la plus efficace afin d'obtenir des conversions en CO_2 élevées. Se pose néanmoins la question de la viabilité économique d'une telle stratégie. En effet, dans l'optique d'un procédé « vert », le dihydrogène utilisé proviendrait de l'électrolyse de l'eau (électrolyse alimentée par les énergies renouvelables), et son coût demeure malheureusement encore aujourd'hui relativement élevé. Cette série d'expériences nous a permis d'évaluer l'influence du rapport H_2/CO_2 sur les performances catalytiques, mais nous nous restreindrons dans la suite de ces travaux à un rapport stœchiométrique.

3.3.4 Stabilité du catalyseur

La stabilité du catalyseur a été étudiée dans des conditions standards (40 mT, 25 mL.min^{-1}, H_2/CO_2 = 4/1). Le catalyseur a été exposé aux conditions réactionnelles pendant une période de 100 h entrecoupée d'arrêts prolongés (1 nuit ou plus par arrêt). L'objectif ici est de vérifier la constance du rendement en méthane au cours du temps ainsi que de la température du réacteur. Les arrêts et reprises sont importants et permettent de voir si le catalyseur est toujours actif (puissance de chauffe + activité catalytique) même après plusieurs arrêts et reprises de la catalyse. En d'autres termes, ces tests permettent d'évaluer l'adaptabilité de notre catalyseur à l'intermittence. Les résultats sont présentés ci-après (Figure 47).

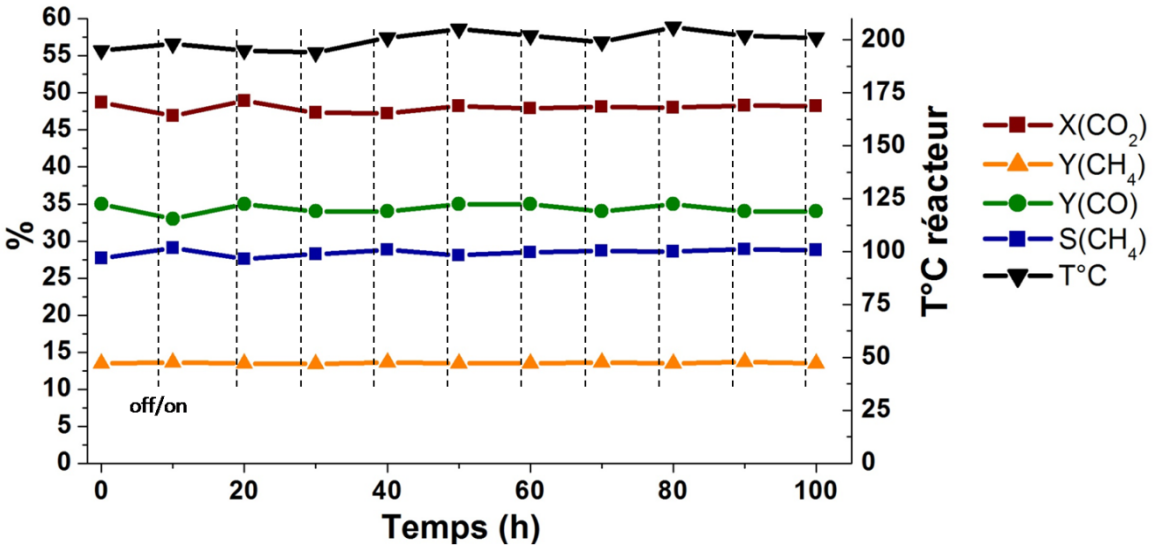


Figure 47 : Suivi de stabilité du système catalytique FeC@Ni-Siralox (40 mT, 25 mL.min^{-1}, H_2/CO_2 = 4/1, VVH = 1500 h^{-1}).

On constate une très bonne constance des résultats catalytiques et de la température du réacteur sur la période de temps étudiée, preuve d'une stabilité satisfaisante de notre catalyseur. De plus, les arrêts et reprises successifs de l'inducteur ne sont manifestement pas un problème pour la catalyse, ce qui confirme la compatibilité de notre système avec un fonctionnement intermittent. Enfin, on peut remarquer que l'eau formée par la réaction de Sabatier ne détériore pas les propriétés (catalytiques, hyperthermiques) des nanoparticules de FeC@Ni. L'influence de l'exposition prolongée du catalyseur aux conditions réactionnelles a été étudiée par MET (Figure 48).

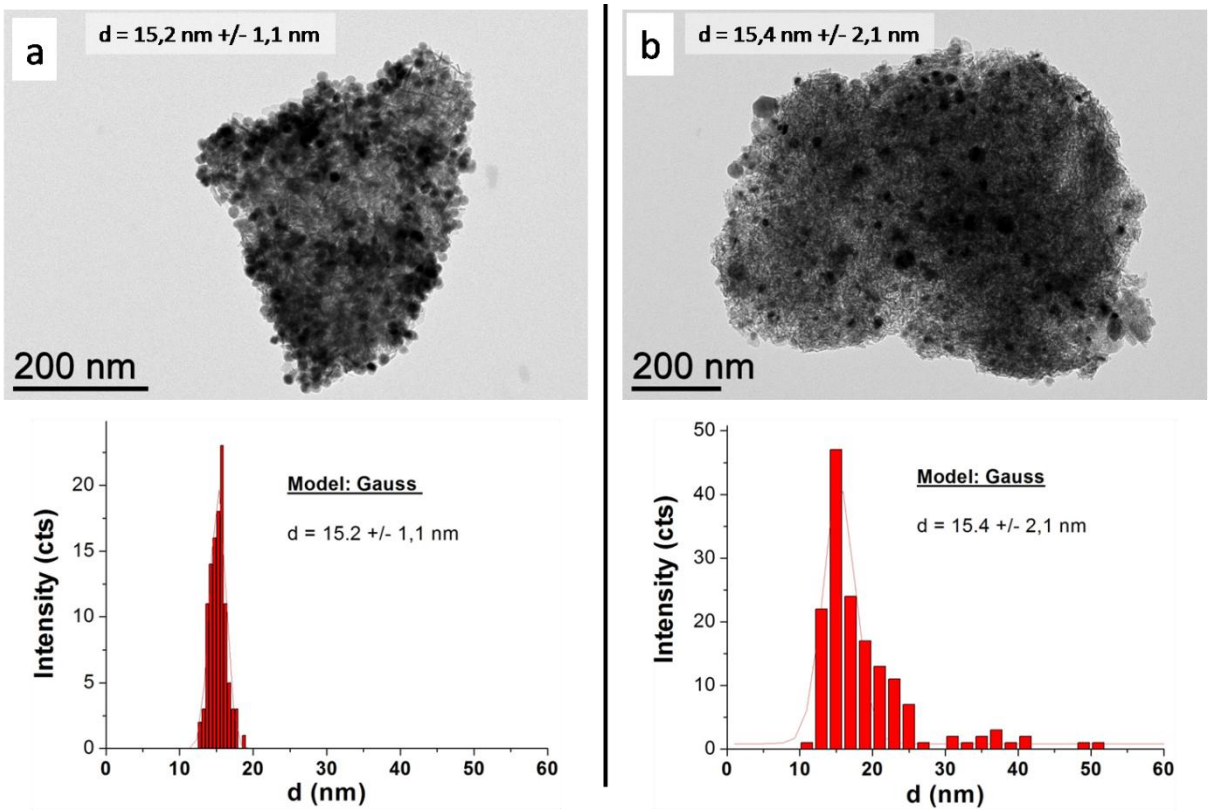


Figure 48 : Images MET et histogrammes de distribution en taille des nanoparticules (a) avant et (b) après catalyse.

Les images MET mettent en évidence une légère coalescence et élargissement de la dispersion en taille des nanoparticules de FeC@Ni, avec l'apparition de « gros » nano-objets d'environ 30-40 nm. Cependant, les nanoparticules conservent globalement une taille similaire à celle des nanoparticules avant catalyse, le diamètre moyen restant aux alentours de 15 nm. De plus, cette coalescence n'impacte manifestement pas significativement la puissance de chauffe et l'activité catalytique des nanoparticules. La dispersion des nanoparticules de FeC@Ni sur Siralox permet donc une stabilisation relativement efficace de ces dernières.

3.3.4 Conclusion

Malgré des puissances de chauffe inférieures, les nanoparticules de FeC@Ni se sont révélées plus efficaces que les nanoparticules de carbure de fer pour la méthanation du dioxyde de carbone en réacteur à flux continu. Dans des conditions standards (40 mT, 25 $mL.min^{-1}$) et stœchiométriques, la conversion du dioxyde de carbone approche cette fois les 50% (contre ~ 5% pour les nanoparticules de carbure de fer) et le rendement en méthane les 15%. Se placer en conditions sur-stœchiométriques (rapport $H_2/CO_2 > 4$) apparait comme un moyen simple d'améliorer la conversion du CO_2 et le rendement en CH_4, mais ce choix ne nous semble pas stratégique d'un point de vue économique et ne sera pas appliqué dans la suite de ce travail. La puissance de chauffe et l'activité catalytique des nanoparticules se sont montrées constantes sur une période de 100 h d'exposition au champ magnétique (40 mT). Le catalyseur s'est révélé stable et adapté à un fonctionnement en intermittence. Nous sommes en revanche confronté au problème du monoxyde de carbone, présent en grande quantité en sortie du réacteur quelles que soient les conditions réactionnelles mises en œuvre. En conclusion, l'utilisation de nanoparticules de FeC@Ni nous a permis de faire un pas en avant vers un procédé de méthanation par induction magnétique efficace, mais il nous appartient de continuer à développer et optimiser nos catalyseurs afin d'atteindre des rendements en méthane proches de ceux prédits par la thermodynamique.

3.4 Système catalytique 3 : « FeC-RuSiralox »

Le troisième système catalytique étudié est constitué de nanoparticules de carbure de fer supportées sur du Siralox dopé au ruthénium (noté « RuSiralox »). La synthèse de RuSiralox a été présentée plus tôt dans ce chapitre (2.3.2). Ce catalyseur s'est révélé particulièrement prometteur lors des tests de catalyse par induction magnétique en Fischer-Porter, présentant une activité et une sélectivité supérieures aux nanoparticules de FeC et FeC@Ni. Nous allons maintenant vérifier si cette tendance est également valable en réacteur à flux continu.

Des images MET du support RuSiralox sans et avec les nanoparticules de FeC sont présentées ci-dessous (Figure 49).

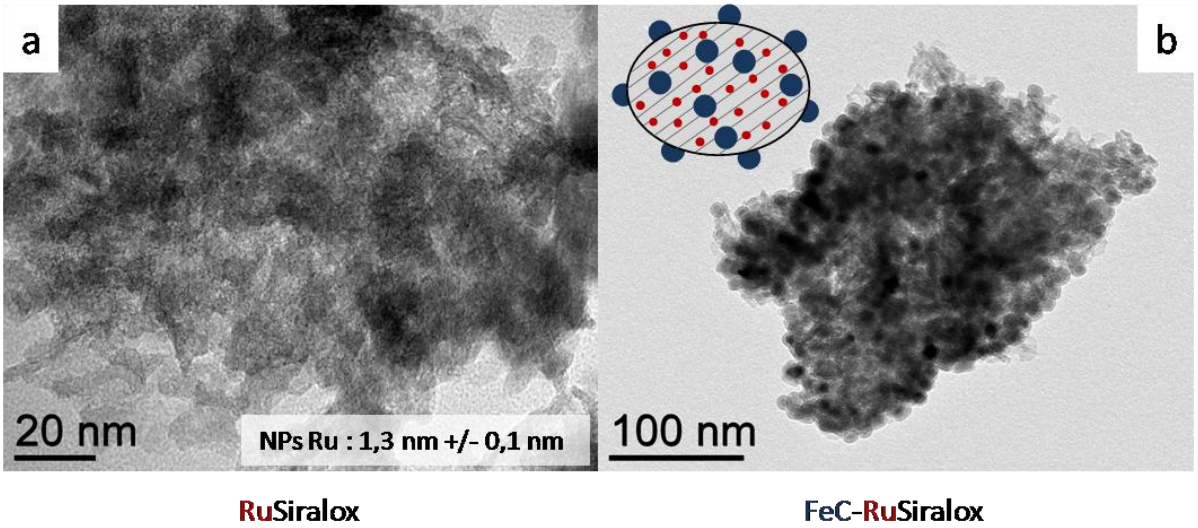


Figure 49 : Image MET du système FeC-RuSiralox. (a) nanoparticules de Ru disséminées dans le Siralox, (b) vue d'ensemble d'un grain de Siralox contenant nanoparticules de Ru et de FeC.

Le premier test catalytique a été réalisé dans les conditions suivantes (Figure 50).

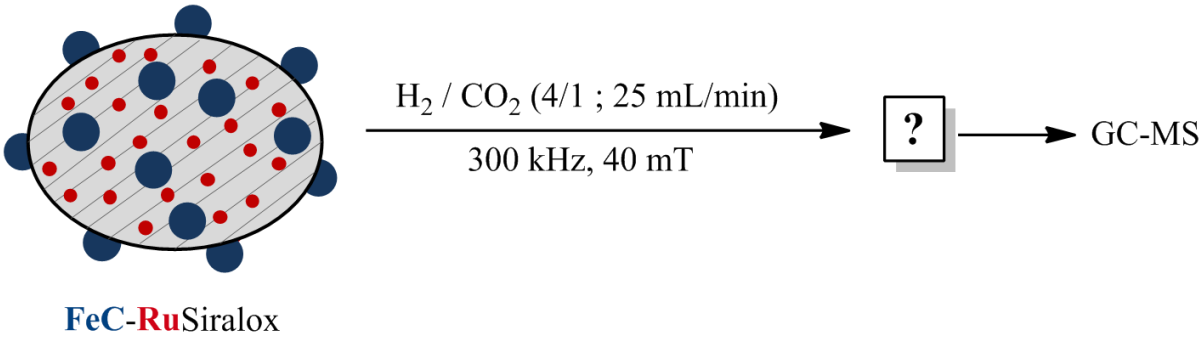


Figure 50 : Conditions choisies pour la mise en œuvre du premier test catalytique en réacteur continu avec FeC-RuSiralox.

Le catalyseur est constitué de 100 mg de nanoparticules de FeC (teneur en métal : 75%) supportées sur 700 mg de RuSiralox (1 wt% en Ru). Le débit peut alors être exprimé en prenant en compte la quantité de catalyseur : 18,3 $L.h^{-1}.g_{catalyseur}^{-1}$. Si l'on considère que les nanoparticules de ruthénium constituent la phase active et qu'en comparaison l'activité des nanoparticules de FeC est négligeable, on obtient alors : 214,1 $L.h^{-1}.g_{ruthénium}^{-1}$.

Un exemple de chromatogramme obtenu dans ces conditions est présenté ci-dessous (Figure 51).

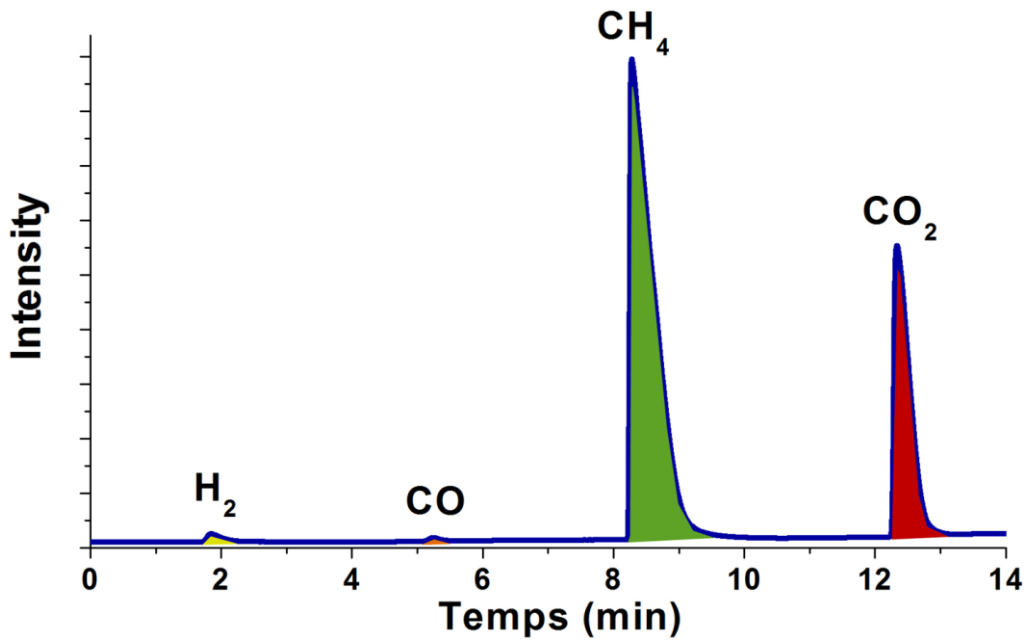


Figure 51 : Chromatogramme typique obtenu pour une réaction effectuée à 40 mT, 25 mL.min^{-1} (H_2/CO_2 = 4/1), VVH = 1500 h^{-1}.

On observe cette fois encore la présence exclusive de H_2, CO_2, CO et CH_4 dans la phase gazeuse en sortie de réacteur. Une comparaison qualitative de ces résultats à ceux obtenus avec les systèmes FeC-Siralox et FeC@Ni-Siralox dans les mêmes conditions est présentée ci-dessous (Figure 52).

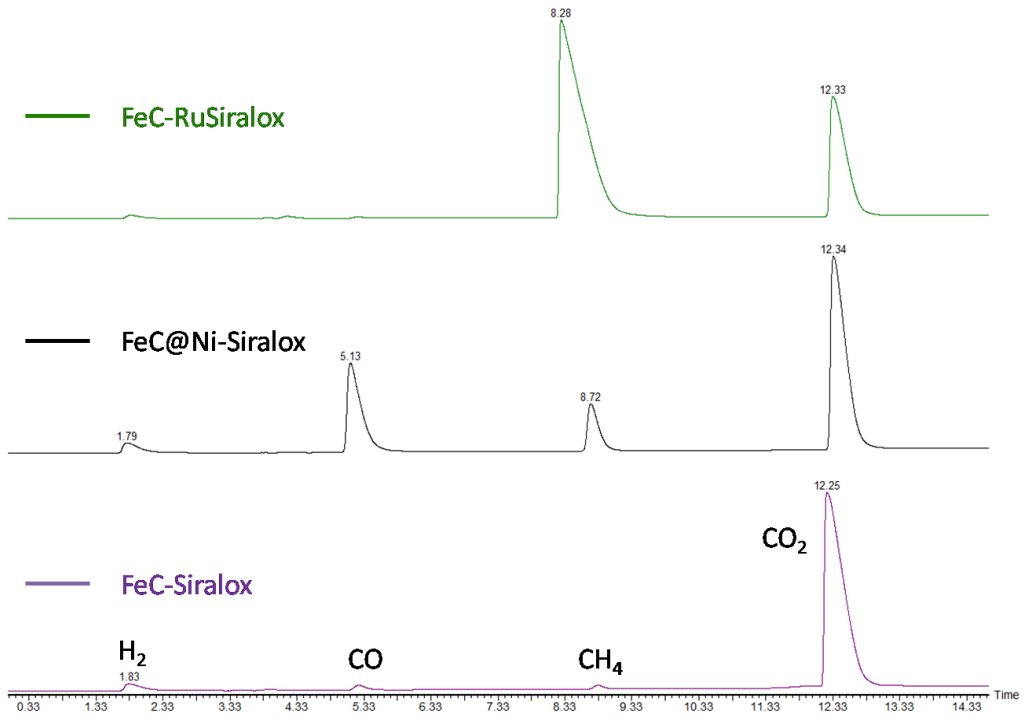


Figure 52 : Comparaison des chromatogrammes obtenus pour les systèmes FeC, FeC@Ni et FeC-RuSiralox dans des conditions identiques (40 mT, 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}).

Cette comparaison simple met en évidence la supériorité du système catalytique FeC-RuSiralox par rapport aux deux autres. Le pic associé au méthane est en effet beaucoup plus important et même plus intense que celui du dioxyde de carbone. De plus, le pic du monoxyde de carbone est quasiment invisible.

Les calculs de conversion, rendement et sélectivité ont été effectués en utilisant les formules présentées en 3.1.3 et sont disponibles dans le tableau ci-dessous (Figure 53).

Rapport H_2/CO_2	**Débit** (mL.min^{-1})	$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	**X(CO_2)**	**Y(CO)**	**Y(CH_4)**	**S(CH_4)**	**T°C surface** (°C)
4	25	40	**81,3%**	**0,3%**	**81,0%**	**99,7%**	280 °C

Figure 53 : Résultats catalytiques obtenus pour une réaction à 40 mT, 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}.

Le réacteur a été laissé en fonctionnement plusieurs heures dans ces conditions réactionnelles, et plusieurs analyses GC-MS ont été effectuées afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

Avec ce système, la conversion du CO_2 dépasse les 80%. De plus, la sélectivité du catalyseur vis-à-vis de la formation de méthane est quasi-totale, conduisant à un rendement en méthane également supérieur à 80% et à un rendement en CO extrêmement faible (0,3%).

Ce résultat préliminaire indique que la diffusion de la chaleur des nanoparticules de carbures de fer activées par induction magnétique vers les petites nanoparticules de ruthénium présentes dans le support est suffisante pour assurer la méthanation efficace du dioxyde de carbone en réacteur à flux continu.

3.4.1 Influence de l'amplitude de champ magnétique

Dans une démarche similaire à celle utilisée précédemment pour les nanoparticules de FeC et FeC@Ni, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'influence de l'amplitude du champ magnétique sur les résultats catalytiques. Pour cela, le débit a été fixé à 25 mL.min^{-1} (τ = 0,00067 s).

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 54).

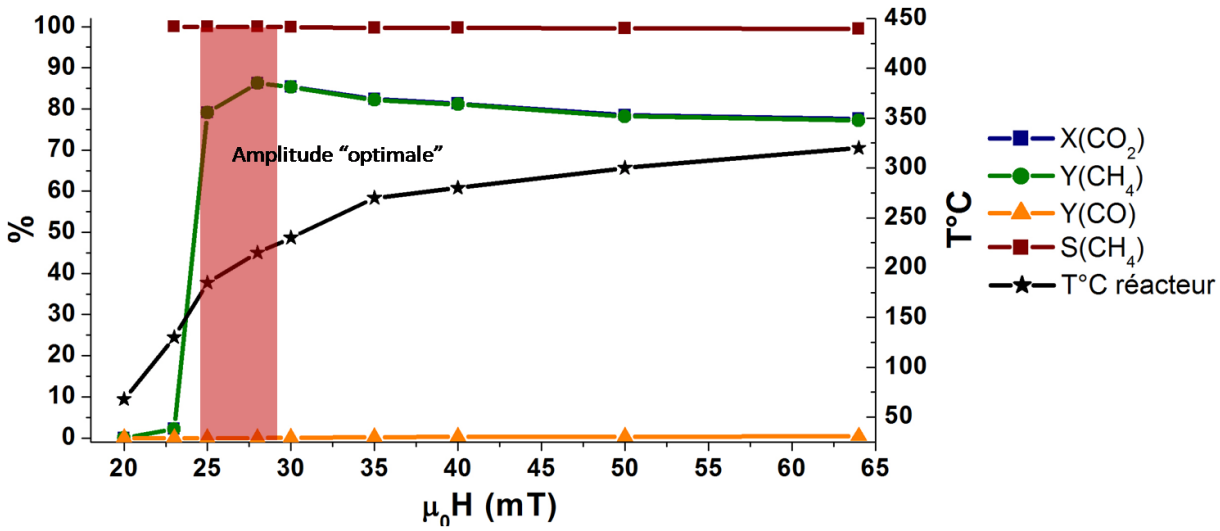


Figure 54 : Étude de l'influence de l'amplitude $\mu_0 H_{rms}$ du champ magnétique sur les performances du catalyseur FeC-RuSiralox et la température du réacteur (25 mL.min^{-1} (H_2/CO_2 = 4/1), VVH = 1500 h^{-1}).

La Figure 54 met en évidence l'effet de l'amplitude de champ magnétique à la fois sur les résultats catalytiques et sur la température mesurée à la surface externe du réacteur.

Un tableau récapitulatif de ces résultats est donné Figure 55.

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	X(CO_2)	Y(CO)	Y(CH_4)	S(CH_4)	T réacteur (°C)
15	0%	0%	0%	-	45
20	0%	0%	0%	-	98
23	2,2%	< 0,1%	2,2%	> 99,9%	130
25	79,1%	< 0,1%	79,1%	> 99,9%	186
28	86,3%	< 0,1%	86,3%	> 99,9%	213
30	85,4%	0,1%	85,3%	99,9%	230
35	82,4%	0,2%	82,2%	99,7%	271
40	81,3%	0,3%	81,1%	99,7%	282
50	78,5%	0,3%	78,2%	99,6%	303
64	77,6%	0,4%	77,2%	99,5%	328

Figure 55 : Résumé des résultats catalytiques (en fonction de $\mu_0 H_{rms}$) associés au catalyseur FeC@Ni-Siralox (H_2/CO_2 = 4/1, 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}).

Pour des amplitudes de champ magnétique inférieures à 25 mT, la chaleur générée par les nanoparticules de carbure de fer n'est pas suffisante pour activer l'hydrogénation du dioxyde de carbone sur les nanoparticules de ruthénium. À partir de 25 mT en revanche, des

conversions en CO_2 très élevées associées à d'excellents rendements et sélectivités en méthane sont observées. La sélectivité en méthane est quasiment parfaite sur toute la gamme d'amplitudes étudiée, et ne diminue que très légèrement aux plus fortes valeurs d'amplitudes (=> plus hautes températures). La conversion en CO_2 et le rendement en CH_4 atteignent un maximum à 28 mT. Au-delà de 28 mT, la température continue à augmenter, conduisant à une diminution de la conversion du CO_2, et donc du rendement en CH_4. Cette tendance est attendue, la réaction de Sabatier étant exothermique, elle est favorisée à « basse » température.

Pour une amplitude « optimale » de 28 mT, le rendement en méthane dépasse les 86%, et la sélectivité $S(CH_4)$ est totale. Un exemple de chromatogramme enregistré dans ces conditions est présenté ci-après (Figure 56).

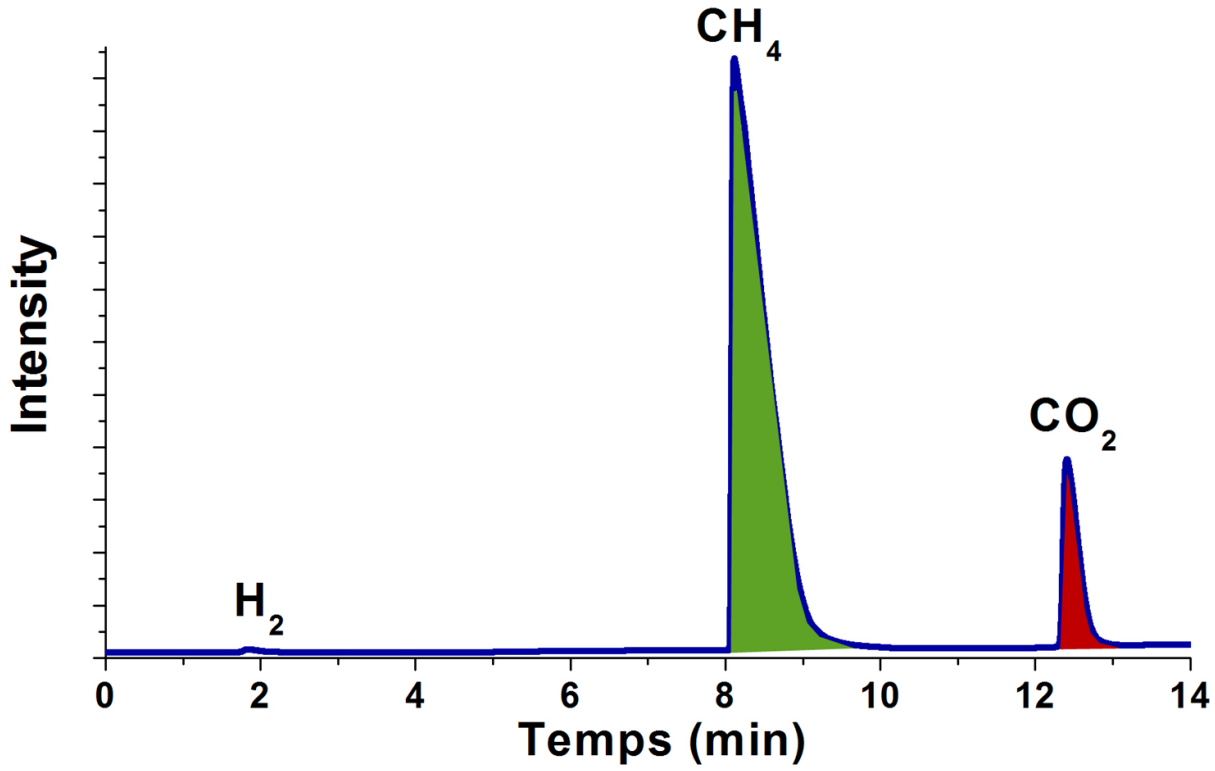


Figure 56 : Chromatogramme typique obtenu lors de réactions mises en œuvre à 28 mT, H_2/CO_2 = 4/1, 25 mL.min^{-1}.

Il était inespéré pour nous de réaliser efficacement la méthanation du CO_2 dans des conditions aussi douces (25-30 mT sont des amplitudes pouvant être utilisées en hyperthermie médicale). Nous verrons en fin de chapitre que travailler à 28 mT sera particulièrement avantageux d'un point de vue énergétique.

3.4.2 Influence du débit

Une fois l'amplitude de champ magnétique « optimale » identifiée (28 mT) dans les conditions fixées (25 mL.min^{-1}), nous nous sommes intéressés à l'influence du débit (et donc du temps de passage τ) sur les performances catalytiques du système FeC-RuSiralox (Figure 57).

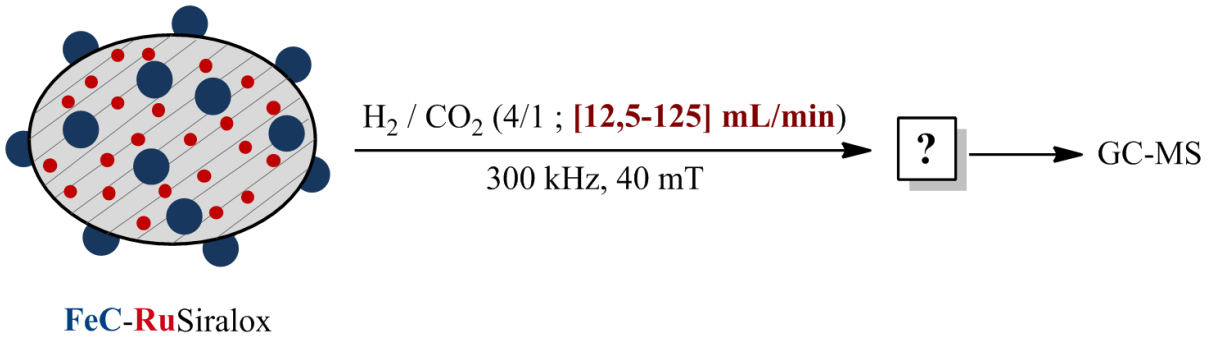


Figure 57 : Etude de l'influence du débit total sur les performances catalytiques du système FeC-RuSiralox.

Pour cela, un même catalyseur a été exposé à un champ magnétique d'amplitude 28 mT et fréquence 300 kHz pour différentes valeurs de débit total comprises entre 12,5 et 125 mL.min^{-1} (entre 9,1 et 91 L.h^{-1}.$g_{métal}^{-1}$ ou bien, puisque le ruthénium est manifestement le catalyseur actif, entre 107 et 1071 L.h^{-1}.$g_{ruthénium}^{-1}$), pour un rapport H_2/CO_2 toujours fixé à 4 (conditions stœchiométriques).

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 58).

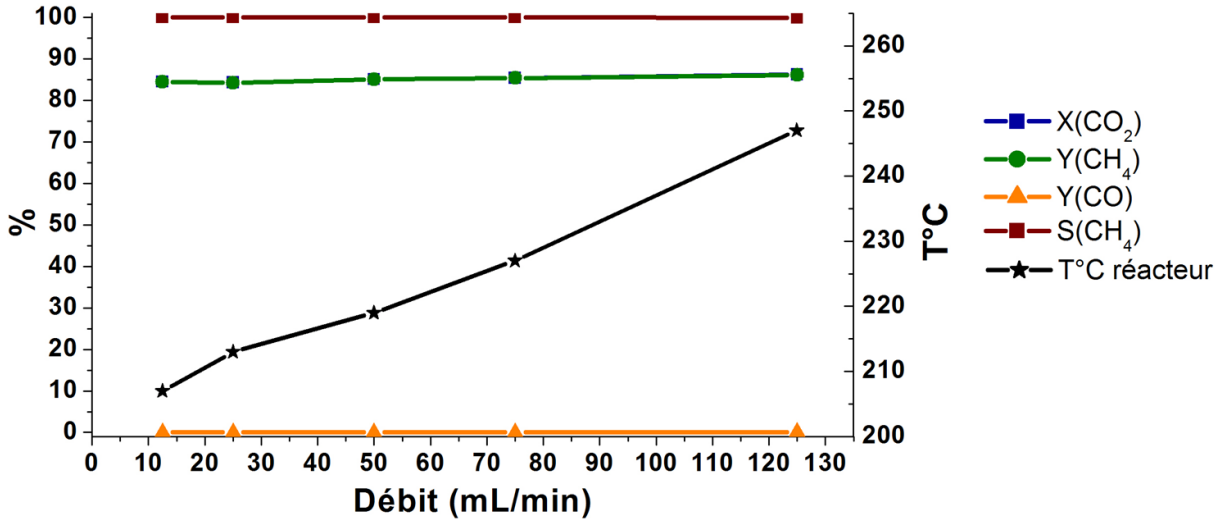


Figure 58 : Influence du débit total sur la conversion en CO_2, rendement et sélectivité en CH_4, rendement en CO, et sur la température de surface du réacteur. (amplitude $\mu_0 H_{rms}$ = 40 mT)

Un tableau regroupant les valeurs exactes de conversion, rendement et sélectivité en fonction du débit appliqué est disponible Figure 59.

Débit (mL.min^{-1})	**VVH** (h^{-1})	**X(CO_2)**	**Y(CO)**	**Y(CH_4)**	**S(CH_4)**	**T°C réacteur**
12,5	750	84,5%	< 0,1%	84,5%	> 99,9%	207
25,0	1500	84,3%	< 0,1%	84,3%	> 99,9%	213
50,0	3000	85,1%	< 0,1%	85,1%	> 99,9%	219
75,0	4500	85,4%	< 0,1%	85,4%	> 99,9%	227
125,0	7500	86,2%	0,1%	86,1%	99,9%	247

Figure 59 : Résumé des résultats catalytiques (en fonction du débit) associés au catalyseur FeC-RuSiralox. (H_2/CO_2 = 4/1, amplitude $\mu_0 H_{rms}$ = 40 mT)

On constate que sur la gamme accessible, la modification du débit n'entraîne pas de modification significative des résultats catalytiques. Ainsi le catalyseur est-il capable de générer un rendement en méthane supérieur à 84% que le débit soit de 12,5 mL.min^{-1} (VVH = 750 h^{-1}) ou bien de 125 mL.min^{-1} (VVH = 7500 h^{-1}). Il aurait été intéressant de voir jusqu'à quelle valeur de débit le catalyseur est capable de tenir de telles performances, mais malheureusement nos massflows ne permettent pas de dépasser 125 mL.min^{-1}. Cette fois encore, l'augmentation du débit entraine une élévation de température du réacteur.

3.4.3 Stabilité du catalyseur

La stabilité du catalyseur a été étudiée dans des conditions standards (28 mT, 25 mL.min^{-1}, H_2/CO_2 = 4). Le catalyseur a été exposé aux conditions réactionnelles pendant une période de 150 h entrecoupée d'arrêts prolongés (arrêts de différentes durées, allant d'une nuit à 20 jours). Comme dans le cas des nanoparticules de FeC@Ni, l'objectif ici est de vérifier la constance du rendement en méthane au cours du temps ainsi que de la température du réacteur.

Les résultats sont présentés ci-après (Figure 60).

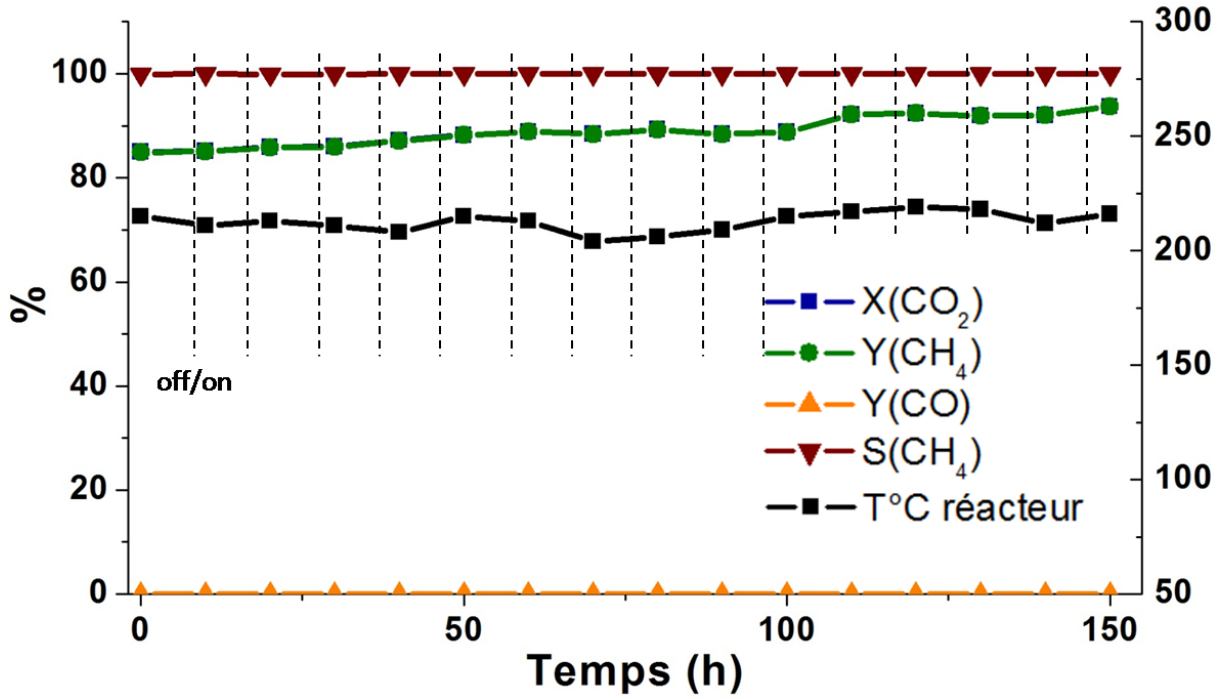


Figure 60 : Etude de stabilité du système FeC-RuSiralox (conditions : 28 mT, 25 mL.min^{-1}, H_2/CO_2 = 4/1, VVH = 1500 h^{-1}).

Un tableau regroupant les données numériques associées à ce graphique est disponible Figure 61.

Temps réaction (h)	**X(CO_2)**	**Y(CO)**	**Y(CH_4)**	**S(CH_4)**	**T réacteur** (°C)
0	85,0%	< 0,1%	85,0%	> 99,9%	215
20	85,9%	< 0,1%	85,9%	> 99,9%	213
40	86,8%	< 0,1%	86,8%	> 99,9%	208
60	89,9%	< 0,1%	89,9%	> 99,9%	213
80	89,3%	< 0,1%	89,3%	> 99,9%	206
100	88,8%	< 0,1%	88,8%	> 99,9%	215
120	92,4%	< 0,1%	92,4%	> 99,9%	218
140	92,0%	< 0,1%	92,0%	> 99,9%	212
150	93,7%	< 0,1%	93,7%	> 99,9%	216

Figure 61 : Tableau récapitulatif des performances du catalyseur en fonction du temps de réaction (conditions : 28 mT, H_2/CO_2 = 4/1, 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}).

Les Figures 60 et 61 montrent que le système catalytique FeC-RuSiralox fait preuve d'une stabilité remarquable au cours du temps. Après 150 h en conditions réactionnelles (28 mT, 25

mL.min^{-1}), le rendement en méthane n'a pas du tout diminué, et à même progressé de 85,0% à 93,7%. Une hypothèse concernant ce gain d'activité catalytique au cours du temps sera proposée dans la suite de ce paragraphe. La sélectivité vis-à-vis de la formation de méthane reste quant à elle totale tout au long de l'expérience. La température du réacteur est constante pendant la période de temps étudiée, ce qui prouve de manière indirecte la stabilité de la puissance de chauffe des nanoparticules de carbure de fer.

En complément de cette étude, la morphologie du catalyseur a été caractérisée par microscopie électronique avant et après catalyse (Figure 62).

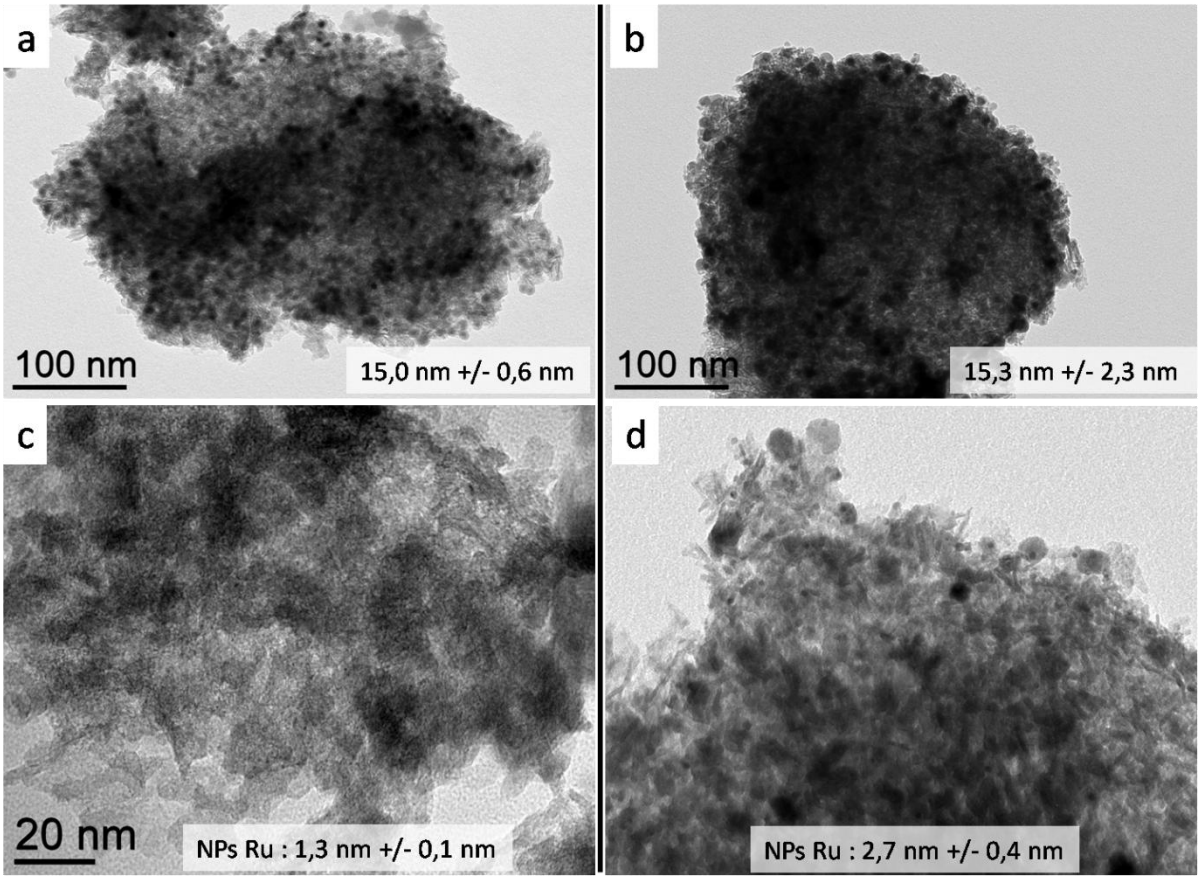


Figure 62 : Images MET du catalyseur avant (a et c) et après (b et d) catalyse.

On constate que les nanoparticules de carbure de fer ont subi une légère coalescence durant la catalyse, conduisant à un élargissement de la dispersion en taille. La taille moyenne des nanoparticules résultantes reste néanmoins proche de celle des nanoparticules de départ (~ 15 nm). La taille des nanoparticules de ruthénium a quant à elle doublé, passant de 1,3 à 2,7 nm. Cette légère augmentation de taille des nanoparticules ne conduit toutefois pas à une dégradation de leurs propriétés catalytiques. Au contraire même, puisque le suivi de stabilité

indique une augmentation du rendement en méthane au cours du temps. Cette observation semble mettre en évidence un effet de la taille des nanoparticules de Ru sur leur activité catalytique. La coalescence, généralement source de désactivation des catalyseurs hétérogènes, est donc bénéfique dans ce cas particulier, puisqu'elle permet de faire grossir légèrement les nanoparticules de Ru de départ et ainsi d'exalter leur activité catalytique. Il sera néanmoins important de s'assurer que cette coalescence reste légère et ne conduise pas à des nanoparticules de Ru trop grosses et moins actives.

On peut noter que l'importance de la taille de nanoparticules de Ru sur leurs propriétés catalytiques avait déjà été observée par Somorjai *et al*. Les auteurs ont montré que passer de nanoparticules de Ru de 2 à 6 nm permettait de multiplier leur activité par 8 pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.[9]

3.4.4 Conclusion

En somme, le potentiel du système catalytique FeC-RuSiralox entrevu lors des tests préliminaires en Fischer-Porter a été confirmé en réacteur à flux continu. La chaleur générée par hyperthermie magnétique grâce aux nanoparticules de carbure de fer permet d'activer thermiquement les nanoparticules de ruthénium présentes dans le support, qui peuvent alors catalyser très efficacement l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane. Dans des conditions « optimales » (28 mT, 300 kHz, [12,5-125] $mL.min^{-1}$, H_2/CO_2 = 4), la sélectivité du catalyseur vis-à-vis de la formation de méthane est totale, et les rendements en méthane dépassent les 85%. La stabilité du système catalytique a été évaluée sur une période de 150 h (entrecoupée d'arrêts et de reprises) et s'est révélée excellente. Les images MET ont mis en évidence une légère coalescence des nanoparticules de Ru. Non seulement leur activité catalytique ne s'en trouve pas dégradée, mais elle est même améliorée, vraisemblablement grâce à la légère augmentation de taille des nanoparticules.

3.5 Système catalytique 4 : « FeC@Ni-RuSiralox »

Le dernier système catalytique étudié en réacteur à flux continu consiste en des nanoparticules de FeC@Ni supportées sur du Siralox dopé au ruthénium. L'objectif est ici de voir si la présence de Ni à la surface des nanoparticules de carbure de fer apporte une amélioration significative des résultats catalytiques également lorsque les petites nanoparticules de ruthénium sont présentes.

3.5.1 Influence de l'amplitude de champ magnétique

L'influence de l'amplitude de champ magnétique sur les performances du système catalytique a été étudiée dans les conditions suivantes (Figure 63).

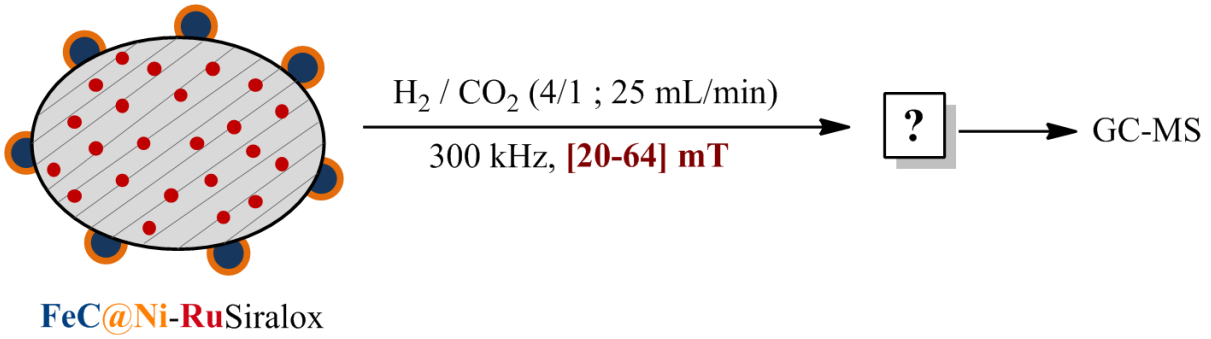


Figure 63 : Conditions mises en œuvre pour l'étude du système FeC@Ni-RuSiralox.

Les résultats obtenus sont présentés ci-après (Figure 64).

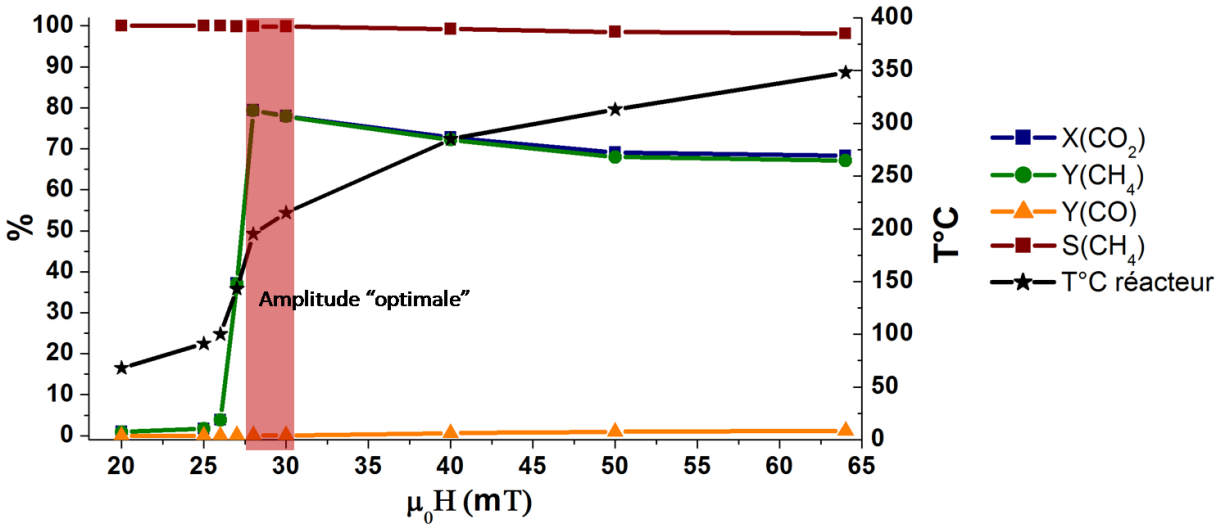


Figure 64 : Étude de l'influence de l'amplitude $\mu_0 H_{rms}$ du champ magnétique sur les performances du catalyseur FeC@Ni-RuSiralox et la température du réacteur (25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}).

Un tableau récapitulatif de ces résultats est disponible Figure 65.

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	X(CO_2)	Y(CO)	Y(CH_4)	S(CH_4)	T réacteur (°C)
15	0%	0%	0%	-	35
20	0%	0%	0%	-	68
25	0%	0%	0%	-	91
27	37,2	0,1%	37,1%	99,9%	143
28	79,4%	0,1%	79,3%	99,9%	195
30	78,0%	0,1%	77,9%	99,8%	215
40	72,8%	0,6%	72,2%	99,2%	285
50	69,1%	1,0%	68,0%	98,5%	313
64	68,3%	1,2%	67,1%	98,1%	348

Figure 65 : Résumé des résultats catalytiques (en fonction de $\mu_0 H_{rms}$) associés au catalyseur FeC@Ni-RuSiralox (conditions : H_2/CO_2 = 4/1, 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}).

L'allure de la courbe Y(CH_4) = f($\mu_0 H$) est comparable à celle observé pour le système FeC-RuSir, avec un rendement maximum obtenu pour une amplitude de champ magnétique de 28 mT. La sélectivité vis-à-vis de la formation de méthane est très bonne, et dans les meilleures conditions (28 mT), le rendement en méthane approche les 80%.

En dessous de 28 mT, les nanoparticules deviennent très vite (dès 27 mT) incapables de générer une chaleur suffisante pour activer efficacement la conversion du CO_2 en méthane. À titre de comparaison, nous avons vu précédemment que les nanoparticules de carbure de fer (sur support RuSiralox) permettaient d'obtenir de très bon rendements en méthane (~80%) pour une amplitude aussi basse que 25 mT. Pour une représentation visuelle de cette comparaison, les courbes Y(CH_4) et T°C = f($\mu_0 H$) pour les systèmes FeC-RuSiralox et FeC@Ni-RuSiralox ont été tracées (Figure 66).

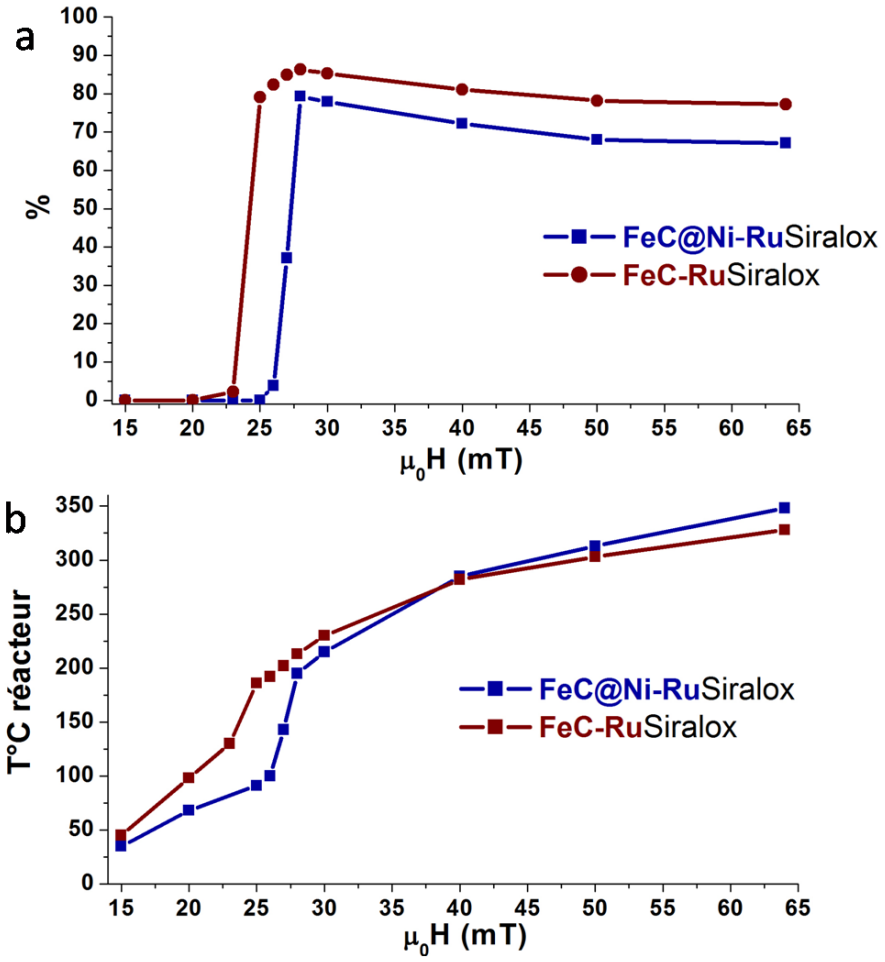


Figure 66 : Comparaison des systèmes FeC-RuSiralox et FeC@Ni-RuSiralox en fonction de $\mu_0 H_{rms}$. (a) rendement en méthane, (b) température de surface du réacteur. (conditions : 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}).

On remarque aisément que le *SAR* réduit des nanoparticules de FeC@Ni par rapport aux nanoparticules de FeC impacte directement la capacité du système FeC@Ni-RuSiralox à fonctionner à basse amplitude. L'amplitude pour laquelle la comparaison est la plus marquante est 25 mT. Le système de FeC-RuSiralox atteint dans ces conditions une température de réacteur de 186°C (contre 91 °C pour FeC@Ni-RuSiralox) et un rendement en méthane de 79,1% (contre ~ 0% pour FeC@Ni-RuSiralox).

On constate également que les rendements en méthane atteints avec le système FeC-RuSiralox sont supérieurs à ceux obtenus avec FeC@Ni-RuSiralox, et ce quelle que soit l'amplitude de champ magnétique appliquée. La présence de Ni n'améliore donc pas les performances catalytiques, signifiant que la catalyse est gouvernée par l'activité des nanoparticules de ruthénium disséminées dans le support. Ces résultats préliminaires nous permettent de conclure qu'il n'y a pas d'avantages évidents à l'utilisation du système catalytique FeC@Ni-RuSiralox à la place du FeC-RuSiralox.

Nous n'avons donc pas poussé plus avant l'étude de ce catalyseur, nous limitant seulement à un suivi de stabilité dans les conditions optimales (28 mT, 25 mL.min^{-1}) (Figure 67).

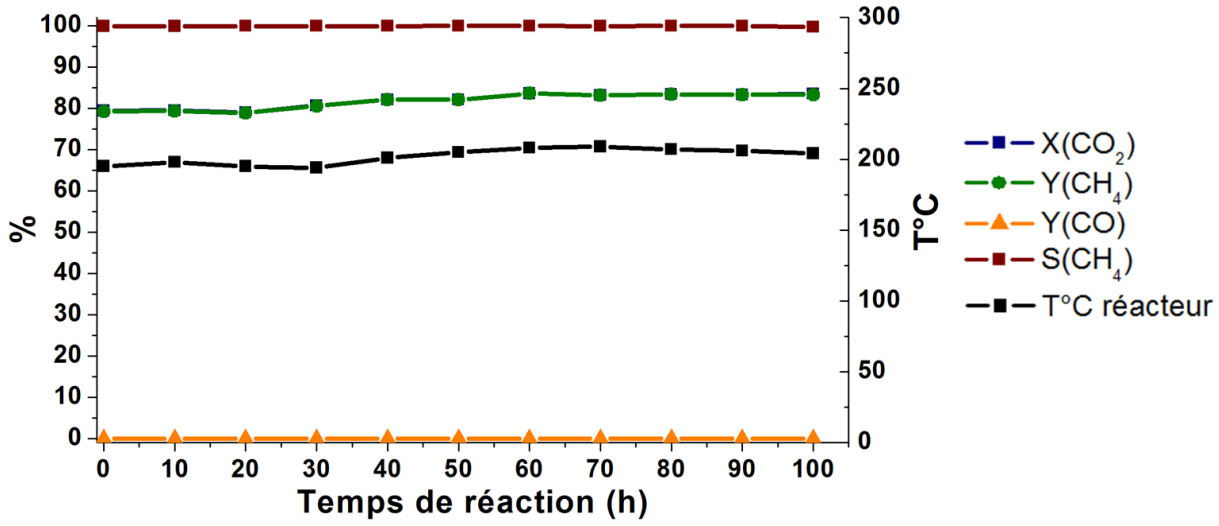


Figure 67 : Etude de stabilité du système FeC@Ni-RuSiralox (28 mT, 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}). Chaque point correspond à un arrêt/reprise de la catalyse.

On constate que sur une période de 100 h de réaction (entrecoupée d'arrêts et reprises), l'activité catalytique et la puissance de chauffe des nanoparticules est constante. Comme pour le système FeC-RuSiralox, on remarque que le rendement en méthane augmente légèrement et progressivement avec le temps de réaction (de 79,1% à 83,3% après 100 h).

3.6 Discussion et comparaison des résultats

3.6.1 Comparaison des systèmes 1, 2 et 3

Nous venons de voir que le système 4 (FeC@Ni-RuSiralox) ne présente pas d'intérêt particulier par rapport au système 3 (FeC-RuSiralox), et il ne sera donc pas discuté ici.

Intéressons-nous plutôt aux points forts et points faibles des systèmes 1 (FeC-Siralox), 2 (FeC@Ni-Siralox) et 3 (FeC-RuSiralox). Considérons tout d'abord les courbes $Y(CH_4) = f(\mu_0 H)$ obtenues pour ces trois catalyseurs (Figure 68).

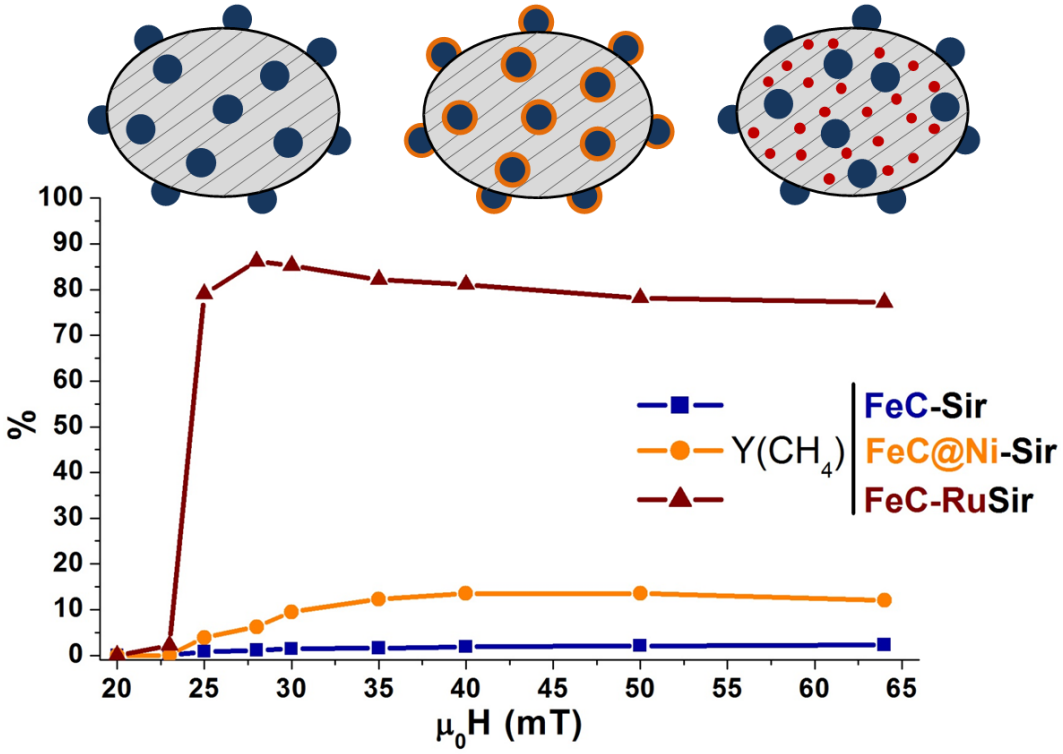


Figure 68 : Comparaison des rendements obtenus (en fonction de $\mu_0 H_{rms}$) pour les trois systèmes considérés (débit total : 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}).

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de rendement en méthane associées aux courbes présentées (Figure 69).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	Y(CH_4)		
	FeC	FeC@Ni	FeC-Ru
15	0%	0%	0%
20	0%	0%	0%
23	0%	0%	2,2%
25	0,8%	3,9%	79,1%
28	1,1%	6,2%	86,3% (93,7% après 150 h)
30	1,4%	9,5%	85,3%
35	1,6%	12,3%	82,2%
40	1,9%	13,5%	81,1%
50	2,1%	13,5%	78,2%
64	2,3%	12,0%	77,2%

Figure 69 : Tableau récapitulatif des performances catalytiques (en fonction de $\mu_0 H_{rms}$) des trois systèmes considérés pour un débit total fixé à 25 mL.min^{-1}, VVH = 1500 h^{-1}.

La présence de nickel à la surface des nanoparticules de carbure de fer améliore nettement leur activité catalytique, le rendement en méthane maximal passant de 2,3% à 13,5%. Cependant, nous avons vu dans le chapitre 4 que les nanoparticules de FeC@Ni possédaient des puissances de chauffe plus faibles que les nanoparticules de carbure de fer et requéraient des amplitudes de champ plus élevées pour chauffer efficacement (=> consommation énergétique supérieure). Un moyen d'éviter la détérioration des propriétés hyperthermiques des nanoparticules de carbure de fer par modification de leur surface consiste à les supporter sur du Siralox dopé avec un métal catalytique. Dans ces travaux, nous avons en particulier démontré que le catalyseur FeC-RuSiralox permettait d'atteindre des rendements et sélectivités en méthane remarquables (> 85% à 28 mT). Les résultats obtenus laissent supposer que dans ce système, les petites nanoparticules de ruthénium disséminées dans le support gouvernent l'activité catalytique, tandis que les nanoparticules de carbure de fer jouent le rôle « d'agents chauffants ». Le ruthénium est de plus capable de réaliser la réaction de Sabatier à des températures plus faibles que le fer ou le nickel, c'est pourquoi ce système catalytique est efficace à amplitudes de champ « faibles » (=> températures « faibles »). Le point noir de ce système est néanmoins l'utilisation de ruthénium, métal rare et cher. C'est pourquoi des tests préliminaires – par ailleurs très encourageants – sont en cours sur des systèmes de type FeC-CoSiralox et FeC-NiSiralox.

Concernant la stabilité, nous avons vu que les nanoparticules de FeC@Ni et FeC-Ru étaient capables de conserver des activités catalytiques et des puissances de chauffe stables sur de longues périodes de réactions. De plus, elles ne sont pas sensibles aux arrêts et reprises de l'inducteur, ce qui démontre leur compatibilité avec un fonctionnement par intermittence.

Un tableau résumant les principales caractéristiques de chaque système catalytique est disponible ci-dessous (Figure 70).

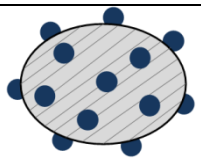
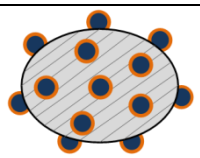
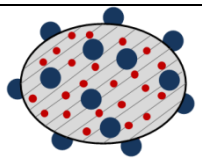
Critère	 FeC	 FeC@Ni	 FeC-Ru
SAR	Très élevé	Elevé	Très élevé
Rendement$_{max}$ CH_4	Très faible (2,3%)	Faible (13,5%)	Très élevé (> 85%)
Sélectivité CH_4	Faible (43%)	Très faible (29%)	~ Totale (> 99,9%)
$\mu_0 H$ « optimale »	64 mT	40 mT	28 mT
Stabilité	Très bonne	Très bonne	Très bonne

Figure 70 : Comparaison qualitative des catalyseurs FeC, FeC@Ni et FeC-RuSiralox en fonction de différents critères.

D'un point de vue technique, le système FeC-RuSiralox apparait clairement comme notre catalyseur le plus performant, son seul point faible identifié provenant de l'utilisation de ruthénium, métal rare et relativement cher. En vue d'une application industrielle, on peut néanmoins penser que sa très bonne stabilité puisse compenser un coût élevé à l'achat. Nous n'avons pour le moment travaillé qu'avec du Siralox chargé à 1 wt% en ruthénium. Il nous appartient donc de réaliser un travail d'optimisation afin d'identifier le chargement en Ru minimum permettant d'atteindre des rendements en méthane satisfaisants. Il est également important de souligner que le prix du métal en lui-même n'est pas forcément représentatif du prix du catalyseur utilisé. Ainsi le fer est-il un métal extrêmement peu cher alors que la synthèse de nanoparticules de carbure de fer met en jeu des composés et techniques coûteuses et chronophages.

3.6.2 Comparaison à la littérature

Nous nous sommes jusqu'ici appliqués à décrire les différents systèmes catalytiques étudiés et les résultats catalytiques associés. Nous allons maintenant comparer les performances de nos catalyseurs activables par induction magnétique à ceux que l'on peut trouver dans la littérature pour des procédés de catalyse « classiques » (activation thermique classique). Nous nous intéresserons plus particulièrement aux catalyseurs à base de nickel et ruthénium, métaux connus pour être les plus actifs pour la réaction de Sabatier. Les performances catalytiques des nanoparticules de carbure de fer seules étant médiocres, nous n'en parlerons pas ici.

Nous limiterons notre comparaison aux systèmes qui nous paraissent les plus pertinents et qui mettent en jeu des conditions réactionnelles relativement proches des nôtres (Figure 71) : pression atmosphérique, rapport H_2/CO_2 = 4, chargement métallique < 15%.

Système Catalytique	T°C	$Flux_{tot}/m_{cata}$ ($L.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$)	$Y(CH_4)$	$S(CH_4)$	Réf.
FeC@$Ni_{0,03}$-Siralox	?	75*	13,5%	29,3%	Cette étude
FeC-$Ru_{0,01}$Siralox	?	1070*	93,7%	> 99,9%	Cette étude
$Ru_{0,03}$-TiO_2	350	360	88,1%	> 99,9%	[10]
$Ce_{0,95}Ru_{0,05}O_2$	450	600	55,0%	99,0%	[11]
$Ce_{0,99}Ru_{0,01}O_2$	500	3000	16,0%	90,0%	[11]
$Ru_{0,05}$-MSN	350	50	95,7%	> 99,9%	[12]
$Ru_{0,05}$-TiO_2-Al_2O_3	375	1200	82,1%	> 99,9%	[13]
$Ru_{0,02}$- $_{0,6}CeO_2/_{0,4}Al_2O_3$	350	250	89,2%	> 99,9%	[14]
$_{0,1}(Ni_{0,75}Fe_{0,25})$-$Al_2O_3$	250	320	22,1%	?	[15]
Ni_x-$YZrO_2$	400	2400	38,3%	?	[16]
$Ni_{0,15}$–$Ce_{0.72}Zr_{0.28}O_2$	350	22	80,3%	98,0%	[17]
$Ni_{0,1}$-SiO_2	290	6,1	32,3%	99,0%	[18]
$Ni_{0,1}$-TiO_2	385	6,1	46,1%	81,0%	[18]

Figure 71: Tableau comparatif des performances de catalyseurs issus de la littérature et de deux de nos systèmes catalytiques (FeC@Ni-Siralox et FeC-RuSiralox). *N.B. Pour FeC@Ni-Siralox et FeC-RuSiralox la masse de métal prise en compte pour déterminer $Flux_{tot}/m_{cata}$ correspond respectivement à la masse de nickel (24 mg) et de ruthénium (7 mg).

Pour commencer par les catalyseurs à base de nickel, on constate que globalement, le système FeC@Ni-Siralox donne des rendements et sélectivités en méthane inférieurs à ceux de la littérature. On remarque néanmoins que le chargement en nickel de notre catalyseur (~ 3%) est plus faible que ceux utilisés dans la littérature (> 10%), et augmenter ce chargement constitue donc une première piste d'amélioration. Le choix du support est également un paramètre important que nous n'avons pas du tout étudié jusqu'à maintenant. En particulier, les supports à base de Zr et de Ce sont connus pour faciliter l'activation du CO_2 et exalter l'activité catalytique du nickel.[16,19-24] Il sera donc intéressant de tester différents types de support afin d'identifier le plus adapté à nos objectifs. Le point critique semble être

l'amélioration de la sélectivité du catalyseur vis-à-vis de la formation de méthane. La conversion du CO_2 obtenue avec les nanoparticules de FeC@Ni (45-50%) est en effet de l'ordre de grandeur de celles obtenues par Deo,[15] Hashimoto,[16] et Tofanari,[18] mais la très faible sélectivité de notre catalyseur mène à un rendement en CH_4 réduit.

Passons maintenant aux systèmes catalytiques à base de ruthénium. Les catalyseurs à base de ruthénium les plus actifs dans la littérature sont généralement de type Ru-TiO_2. Par exemple, Huang *et al.* ont obtenu un rendement en méthane de 82% avec un catalyseur $Ru_{0,05}$-TiO_2-Al_2O_3 (Figure 72).[13] Pour un $Flux_{tot}/m_{cata}$ du même ordre de grandeur (~ 1000 $L.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$), on obtient dans notre cas un rendement en méthane légèrement supérieur, atteignant ~ 94%.

Nous avons également estimé le *Turn Over Frequency* (noté *TOF*) de notre catalyseur FeC-RuSiralox pour un débit de 125 $mL.min^{-1}$. Le *TOF*, exprimé en s^{-1} (ou h^{-1}), est déterminé de la manière suivante :

$$TOF = \frac{n_{CH_4 produit\ /sec}}{n_{catalyseur}} \qquad (12)$$

Avec $n_{CH_4 produit}$ le nombre de moles de méthane produites par seconde et $n_{catalys\ eur}$ le nombre de moles de catalyseur mises en jeu. Nous avons fait l'hypothèse que le ruthénium est le catalyseur actif de ce système. Avec un rendement en méthane de 93,7% (valeur obtenue après 150 h de fonctionnement du catalyseur), nous obtenons alors un *TOF* de 0,88 s^{-1} (ou 3168 h^{-1}). Le détail du calcul est disponible en **Annexe 2**. La valeur de *TOF* obtenue est cohérente avec celles que l'on peut trouver dans la littérature pour des catalyseurs à base de ruthénium. Par exemple, Zhang *et al.* ont montré que pour un catalyseur de type Ru-TiO_2 (5 wt%), les *TOF* sont compris entre 0,4 et 1,6 s^{-1} suivant la température d'activation du catalyseur.[25]

Remarque : l'estimation du *TOF* a été effectuée en calculant le nombre d'atomes de surface des nanoparticules de ruthénium (=> $n_{catalyseur}$), et constitue donc une valeur minimale de *TOF*. Une démarche plus rigoureuse et plus fiable consisterait à caractériser la surface active de ces nanoparticules afin de déterminer précisément la quantité de ruthénium disponible pour participer à la réaction (nombre de sites actifs).

Notre système catalytique FeC-$Ru_{0,01}$Siralox activé par induction magnétique est donc très actif et capable de concurrencer les meilleurs catalyseurs « classiques » à base de ruthénium. Comme dans le cas de catalyseurs à base de nickel, le support joue un grand rôle dans les

performances catalytiques des systèmes à base de ruthénium, et il sera important d'étudier son influence.

Hormis leur activité catalytique à un temps t, une force de nos catalyseurs est leur grande stabilité. Alors que dans la majorité des cas, les auteurs enregistrent une désactivation significative et progressive de leurs catalyseurs après quelques dizaines d'heures de réaction[5,23] (exemple Figure 72), nous avons vu que les systèmes FeC@Ni-Siralox et FeC-$Ru_{0,01}$Siralox étaient capables de fonctionner sans désactivation respectivement pendant plus de 100 h et 150 h (suivi en cours).

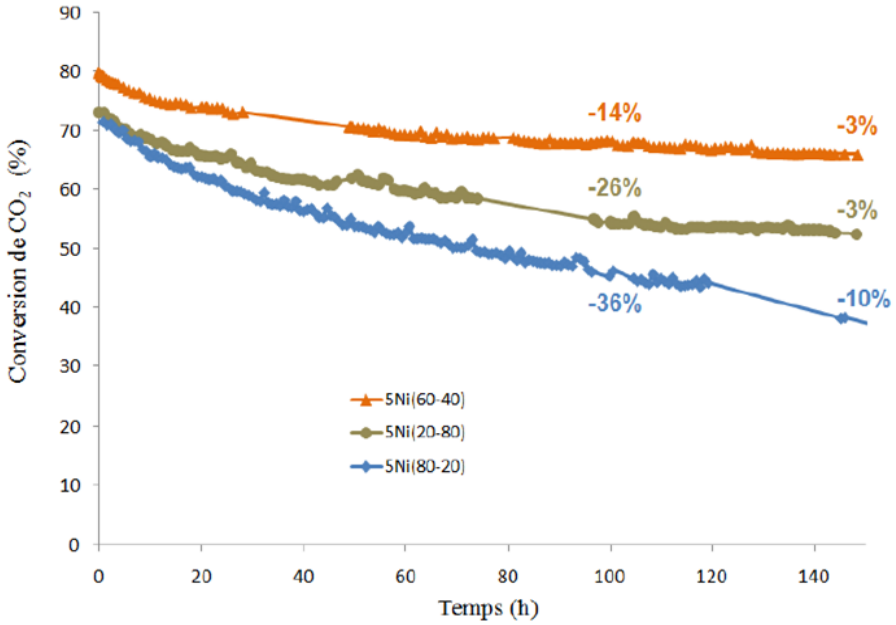


Figure 72 : Suivi de stabilité de catalyseurs à base de nickel parmi les plus actifs décrits dans la littérature.[5]

3.6.3 Conclusion

Pour conclure sur cette partie comparative, nous avons vu que le système FeC-RuSiralox était le plus actif et sélectif de nos catalyseurs. De plus, en comparant nos résultats à ceux de la littérature, nous nous sommes rendus compte que l'activation par induction magnétique d'un catalyseur adapté permettait de réaliser la réaction de Sabatier de manière aussi efficace que les procédés catalytiques « classiques ».

3.7 Considérations énergétiques

Après avoir identifié notre meilleur système catalytique, nous allons maintenant nous tourner vers des considérations énergétiques. Dans cette partie, nous évaluerons l'efficacité énergétique des différentes étapes du procédé de catalyse par induction magnétique :

- Conversion énergie électrique (génération du champ magnétique) => énergie thermique

- Conversion $H_2 + CO_2 \Rightarrow CH_4 + H_2O$ (efficacité du stockage chimique)

L'objectif étant d'avoir une idée de l'efficacité énergétique globale du système, c'est-à-dire du rapport (énergie stockée sous forme de méthane) / (énergie consommée par le procédé). Pour ces calculs, nous utiliserons les résultats de catalyse obtenus avec le système FeC-RuSiralox.

3.7.1 Efficacité de conversion énergie magnétique => énergie thermique

Pour commencer, nous allons nous pencher sur l'efficacité avec laquelle les nanoparticules de carbure de fer sont capables de convertir l'énergie magnétique reçue en énergie thermique. Cela revient à calculer le rapport entre la puissance thermique générée (liée à la valeur de *SAR* des nanoparticules considérées) et la puissance électrique nécessaire pour produire le champ magnétique (caractéristique de l'inducteur et de l'amplitude de champ appliquée).

Avant de se lancer dans ces calculs, il est important de comprendre le mode de fonctionnement de l'inducteur. Quoi qu'il arrive, ce dernier fait en sorte que le champ magnétique généré soit constant. Ainsi, en l'absence de nanoparticules, la bobine délivre une puissance que l'on notera λ. Si on place des nanoparticules au centre de la bobine, ces dernières vont absorber une partie de cette puissance λ (et la réémettre sous forme de chaleur). Pour continuer à fournir un champ magnétique constant, l'inducteur va « s'adapter » et donc délivrer une puissance totale $\lambda + \varepsilon$, ε étant la puissance absorbée par les particules. L'efficacité énergétique du chauffage par induction magnétique est représentée par le rapport entre la puissance réémise sous forme de chaleur et la puissance nécessaire pour maintenir le champ magnétique. On peut l'exprimer comme suit :

$$E = \frac{\varepsilon}{\lambda + \varepsilon} \qquad (13)$$

Avec λ la puissance délivrée par la bobine en l'absence de nanoparticules, et ε la puissance absorbée par les nanoparticules.

Plaçons-nous maintenant dans le cas de nos nanoparticules de carbure de fer exposées à un champ magnétique de fréquence 300 kHz. Un tableau rappelant les puissances électriques nécessaires à l'application de différentes amplitudes de champ ainsi que les *SAR* des nanoparticules est présenté ci-dessous (Figure 73).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	**Puissance** (kW)	***SAR* 300 kHz** (kW.g^{-1})
25	1,2	~ 2,9
28	1,5	~ 4,3
30	1,8	~ 5,8
35	2,6	~ 6,9
40	3,4	~ 8,1
45	4,6	~ 9,1
50	5,5	~ 10,2
64	9,2	?

Figure 73 : Résumé des puissances fournies par l'inducteur pour différentes amplitude de champ, et *SAR* associé des nanoparticules de carbure de fer.

Les *SAR*s des nanoparticules à 300 kHz ont été calculés à partir des valeurs déterminées à 100 kHz en utilisant la relation suivante :

$$SAR = A \times f \qquad (14)$$

Il a donc suffi de multiplier par 3 les valeurs de *SAR* obtenues à 100 kHz pour les estimer à 300 kHz.

Lors des tests catalytiques avec le système FeC-RuSiralox, la masse de nanoparticules de carbure de fer utilisée est de 100 mg (75% métal). Connaissant leur *SAR*, on peut alors calculer l'efficacité énergétique de la production de chaleur par induction magnétique.

<u>Exemple</u> :

Pour une amplitude de champ magnétique fixée à 40 mT, la puissance électrique requise est de 3,40 kW. Plaçons maintenant dans la bobine 100 mg (75% métal) de nanoparticules possédant un *SAR* de ~ 8,1 kW.g^{-1} à 300 kHz, ces nanoparticules vont absorber 0,1 x 0,75 x 8,1 = 0,61 kW et les réémettre sous forme de chaleur. L'inducteur va donc s'adapter et délivrer 3,40 kW + 0,81 kW. L'efficacité énergétique est dans ce cas : 0,61/(3,40+0,61) = 15,2%.

Les efficacités énergétiques associées aux autres valeurs d'amplitude ont été calculées et sont présentées ci-dessous (Figure 74).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	**Puissance** (kW)	***SAR* 300 kHz** (kW.g^{-1})	**Efficacité énergétique**
25	1,2	~ 2,9	15,3%
28	1,5	~ 4,3	17,8%
30	1,8	~ 5,8	19,5%
35	2,6	~ 6,9	16,6%
40	3,4	~ 8,1	15,2%
45	4,6	~ 9,1	12,9%
50	5,5	~ 10,2	12,2%
64	9,2	?	?

Figure 74 : Efficacité de la conversion énergie électrique => énergie thermique en fonction de $\mu_0 H_{rms}$.

On remarque que l'efficacité énergétique dépend de l'amplitude de champ appliquée, et atteint un maximum de 19,5% à 30 mT. La présence d'un optimum provient du fait que la puissance requise et le *SAR* des nanoparticules n'évolue pas de la même manière avec l'amplitude. Alors que le *SAR* augmente de manière relativement linéaire sur la gamme d'amplitude considérée, l'augmentation de la puissance consommée s'accentue à mesure que l'amplitude augmente (de 25 à 35 mT, + 1,4 kW ; de 40 à 50 mT, + 2,1 kW). On constate donc une diminution de l'efficacité énergétique à fortes amplitudes. Cette observation ne nous est toutefois pas préjudiciable puisque les meilleurs résultats catalytiques sont obtenus à 28-30 mT. L'application d'un champ magnétique d'amplitude 28-30 mT nous permettra donc de maximiser non seulement le rendement en méthane mais aussi l'efficacité énergétique.

Il est important de noter que l'efficacité énergétique calculée dépend de la quantité de nanoparticules de carbure de fer introduites. Les valeurs présentées correspondent à 100 mg de nanoparticules, mais il est possible d'améliorer l'efficacité énergétique en augmentant la quantité de nanoparticules. Dans le cas d'un réacteur occupant tout le volume utile de la bobine (~ 3 cm de diamètre, ~ 2 cm de hauteur), nous serions capables de mettre ~ 1,4 g de nanoparticules, et l'efficacité atteindrait ~ 80% à 28 mT. De plus, la bobine d'induction mise en jeu n'est pour le moment pas optimisée du point de vue énergétique peu adaptée aux conditions mises en jeu, et son optimisation permettrait également d'améliorer l'efficacité énergétique.

3.7.2 Efficacité énergétique de la conversion $H_2 + CO_2 \Rightarrow CH_4 + H_2O$

Intéressons-nous maintenant à l'efficacité énergétique de la réaction de Sabatier. L'objectif ici est de déterminer la quantité d'énergie stockée sous forme de méthane par rapport à la quantité d'énergie représentée par l'apport des réactifs.

Pour effectuer ces calculs, nous considèrerons les résultats catalytiques obtenus dans les conditions optimales suivantes (Figure 75).

$\mu_0 H_{rms}$ (mT)	Rapport H_2/CO_2	D_V (total) (mL.min^{-1})	D_V (H_2) (mL.min^{-1})	D_V (CO_2) (mL.min^{-1})	Y(CH_4)	D_V (CH_4) (mL.min^{-1})
28	4	125,0	100,0	25,0	93,7%	23,4

Figure 75 : Conditions réactionnelles considérées pour le calcul de l'efficacité énergétique de la réaction. (Avec D_V le débit volumique)

Nous évaluerons la quantité d'énergie portée par chaque flux de gaz en nous basant sur les valeurs de pouvoir calorifique supérieur (*PCS* = quantité d'énergie libérée par la combustion d'1 mg de gaz) de chaque gaz. Connaissant les débits volumiques D_V des différents composés, et en se plaçant dans l'approximation des gaz parfaits, il est possible de remonter aux débits molaires (D_N) et massiques (D_M). Les informations concernant le PCS, D_N et D_M des gaz considérés sont disponibles ci-après (Figure 76).

Gaz	*PCS* (J.mg^{-1})	D_V (mL.min^{-1})	D_N (mmol.min^{-1})	D_M (mg.min^{-1})
H_2 (entrant)	120	100,0	4,04	8,1
CO_2 (entrant)	-	25,0	1,01	44,4
CH_4 (sortant)	50	21,6	0,95	15,1

Figure 76 : Récapitulatif du pouvoir calorifique supérieur (PCS) et des débits des gaz mise en jeu dans le procédé.

Le *PCS* du CO_2 n'existe pas puisque le CO_2 est un produit de combustion, pas un combustible. Ainsi calculer l'efficacité énergétique de la réaction de méthanation du CO_2 revient-elle à comparer la quantité d'énergie portée par le flux de dihydrogène entrant à celle portée par le flux de méthane sortant. Ces « débits d'énergies », ou puissances notées *P*, que l'on peut exprimer en J/min ou en W, sont obtenues simplement par multiplication du débit massique et du *PCS*. Pour un composé X, ont peut écrire l'équation suivante.

$$P(X) = D_M(\mathrm{X}) \times PCS(\mathrm{X}) \qquad (14)$$

Une fois ces puissances déterminées, l'efficacité énergétique E est obtenue très simplement par la relation suivante.

$$E = \frac{P(\mathrm{CH_4})}{P(\mathrm{H_2})} \qquad (15)$$

Un tableau récapitulatif des valeurs de P et de E est présenté ci-dessous (Figure 77).

	H_2	CH_4
D_M (mg/min)	8,1	15,1
P (J/min)	968,7	756,4
P (W)	16,1	12,6
E	78,1%	
E_{max} (Y(CH_4) = 100%)	83,3%	

Figure 77 : Description des flux d'énergie chimique mis en jeu dans le procédé et efficacité énergétique de la réaction de Sabatier.

Il apparait que dans ces conditions, l'efficacité énergétique de la réaction de Sabatier est de 78,1%. Cette efficacité est plutôt bonne, et proche de l'efficacité maximale (83,3%) accessible pour un rendement en méthane de 100%. L'efficacité énergétique ne peut pas dépasser les 83,3% car le PCS du dihydrogène est bien supérieur à celui du méthane.

On peut noter que dans le cas d'un réacteur adapté au volume utile de la bobine et rempli de catalyseur, il serait possible d'augmenter le débit des réactifs CO_2 + H_2 jusqu'à 1750 mL.min^{-1} sans modifier le temps de résidence, et donc à priori sans modifier le rendement en méthane. Dans ce cas, le débit de méthane serait de 302 mL.min^{-1}, soit 176 W.

3.7.3 Efficacité énergétique globale du système

Nous avons vu précédemment que les efficacités énergétiques des conversions énergie électrique => énergie thermique et H_2 => CH_4 était respectivement de 19,5% et 78,1%. Prises séparément, ces efficacités apparaissent plutôt satisfaisantes. L'objectif du procédé est néanmoins de stocker l'électricité issue des énergies renouvelables, et il nous faut donc maintenant évaluer l'efficacité globale du procédé, c'est-à-dire, déterminer dans quelle proportion l'énergie mise en jeu pour faire fonctionner le procédé (inducteur + dihydrogène) peut être stockée chimiquement sous forme de méthane.

Dans des conditions « optimales » (28 mT, 125 mL.min^{-1}), le système requiererait une puissance de 1,82 kW de la part de l'inducteur (1,5 de base + 0,32 kW pour les 100 mg de nanoparticules à 75% en métal) et le flux de H_2 représente 16,1 W. La puissance totale fournie au système est donc de ~1,84 kW. En sortie du réacteur, le flux de CH_4 représente 12,6 W. Ainsi, pour ~ 1,84 kW provenant des énergies renouvelables alternatives, le procédé mis en jeu n'est capable de stocker que ~12,5 W. Ce rendement énergétique (0,7%) est évidemment très faible.

Remarque 1 : dans ce calcul, l'énergie nécessaire à la production de dihydrogène par électrolyse n'a pas été prise en compte.

Remarque 2 : si l'on reprend le cas d'un réacteur adapté au volume utile de la bobine, l'efficacité énergétique atteint les 10%.

On remarque cependant que la plupart de l'énergie consommée sert à faire fonctionner l'inducteur. Il est important de noter que l'inducteur utilisé (300 kHz, 0-80 mT) est commercial et non optimisé pour le procédé visé. Il est parfaitement adapté à l'étude exploratoire des conditions de réaction (gamme d'amplitude de champ accessible très large), mais cette « liberté » de mouvement est contrebalancée par une consommation énergétique excessive. Ainsi, une fois les conditions optimales identifiées, on peut imaginer utiliser un inducteur développé spécifiquement pour fonctionner à l'amplitude visée, et consommant donc beaucoup moins d'énergie.

Un autre paramètre évident expliquant le faible rendement énergétique calculé est le faible débit de gaz mis en jeu. Aujourd'hui, l'installation mise en jeu nous permet de produire au maximum 23,4 mL.min^{-1} de méthane, ce qui représente ~ 12,5 W. Une piste d'amélioration consiste donc à augmenter ce débit de méthane produit, en augmentant les débits de H_2 et CO_2 dans le réacteur. Nous avons d'ailleurs vu plus tôt dans ce chapitre que multiplier par 5 le débit total (de 25 à 125 mL.min^{-1}) n'avait aucune incidence négative sur les résultats catalytiques. On peut donc imaginer augmenter encore davantage ce débit – en augmentant si nécessaire la quantité de catalyseur – pour aller vers des débits totaux de l'ordre de |1-10| L/min conduisant à des rendements énergétiques de |6-33|%.

3.7.4 Conclusion

Nous avons vu que dans les conditions présentes d'utilisation, l'efficacité énergétique de notre procédé de catalyse par induction magnétique reste faible (~ 0,7%). Il est cependant important

de voir que pour le moment, aucun travail d'optimisation n'a été réalisé afin de rendre ce procédé énergétiquement viable. Plus important encore, des pistes prometteuses d'améliorations considérables du rendement énergétique ont été identifiées et sont en cours d'évaluation. Elles devraient nous permettre d'atteindre relativement facilement une efficacité énergétique de l'ordre de 50%.

4. Conclusion

Une fois les tests catalytiques préliminaires en bouteille Fischer-Porter validés, les nanoparticules de FeC, FeC@Ni et FeC-Ru se sont toutes trois révélées actives pour l'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone activée par induction magnétique en réacteur à flux continu. Les propriétés hyperthermiques de ces nanoparticules magnétiques permettent donc d'atteindre des températures suffisamment élevées pour activer la réaction de Sabatier.

Dans le cas du système catalytique le plus actif, FeC-RuSiralox, des rendements en méthane atteignant 93,7% (sélectivité > 99,9%) ont été obtenus pour une amplitude de champ magnétique de 28 mT. Pour des temps de contact réactifs/catalyseur comparables, notre catalyseur atteint des performances similaires à celles des catalyseurs « classiques » les plus actifs de la littérature. De plus, la stabilité – en terme d'activité catalytique et de puissance de chauffe – de nos catalyseurs en général est excellente, les rendements en méthane ne subissant aucune diminution après plusieurs dizaines d'heures de réaction et de multiples arrêts/reprises. Les catalyseurs présentés apparaissent donc particulièrement adaptés à une utilisation intermittente, en phase avec les pics de production d'électricité générés par les énergies renouvelables.

En conclusion, nous démontrons pour la première fois que le concept de catalyse par induction magnétique associé à la réaction de Sabatier constitue une stratégie efficace, et surtout particulièrement adaptée au fonctionnement en intermittence dans un réacteur à flux continu. Pour cela, il est néanmoins indispensable d'utiliser un catalyseur possédant non seulement de très bonnes propriétés catalytiques, mais aussi d'excellentes propriétés hyperthermiques. Le rendement énergétique global (efficacité du stockage chimique de l'énergie) est faible, majoritairement à cause de l'inadaptation du système expérimental actuel et du trop faible flux de gaz mis en jeu. Des pistes d'améliorations sont néanmoins à l'étude, et nous espérons atteindre rapidement des rendements énérgétiques de l'ordre de 50%.

Références

[1] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40, 3703-3727.

[2] G. Centi, S. Perathoner, *Catalysis Today*, **2009**, 148, 191-205.

[3] W. Wang, J. Gong, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **2011**, 5, 2-10.

[4] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Letters*, **2015**, 15, 3241-3248.

[5] F. Ocampo, « Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone », Université de Strasbourg, LMSPC, **2011**.

[6] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, *RSC Advances*, **2012**, 2, 2358-2368.

[7] H. E. Du Plessis, « The crystal structures of the iron carbides », University of Johannesburg, **2008**.

[8] M. Iglesias, C. de Vries, M. Caeys, G. Schaub, *Catalysis Today*, **2015**, 242, 184-192.

[9] S. H. Joo, J.Y. Park, J. R. Renzas, D. R. Butcher, W. Huang, G. A. Somorjai, *Nano Letters* , **2010**, 10, 2709-2713.

[10] K. P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R. J. Kee, *Chemical Engineering Science*, **2007**, 62, 1161-1170.

[11] S. Sharm, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, H. Metiu, *Journal of Catalysis*, **2011**, 278, 297-309.

[12] M. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, S. M. Sidik, *Applied Catalysis A: General*, **2014**, 486, 115-122.

[13] J. Xu, Q. Lin, X. Su, H. Duan, H. Geng, Y. Huang, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2016**, 24, 140-145.

[14] S. Tada, O. J. Ochieng, R.i Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 10090-10100.

[15] D. Pandey, G. Deo, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2016**, 33, 99-107.

[16] H. Takano, Y. Kirihata, K. Izumiya, N. Kumagai, H. Habazaki, K. Hashimoto, *Applied Surface Science*, **2015**, 40, 8347-8355.

[17] F. Ocampo, B. Louis, A-C. Roger, *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 369, 90-96.

[18] R. Spinicci, A. Tofanari, *Applied Catalysis*, **1988**, 41, 241-252.

[19] S. Takenaka, T. Shimizu, K. Otsuka, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, 29, 1065-1073.

[20] Y. Wang, R. Wu, Y. Zhao, *Catalysis Today*, **2010**, 158, 470-474.

[21] M. Krämer, K. Stöwe, M. Duisberg, F. Müller, M. Reiser, S. Sticher, *Applied Catalysis*, **2009**, 369, 42-52.

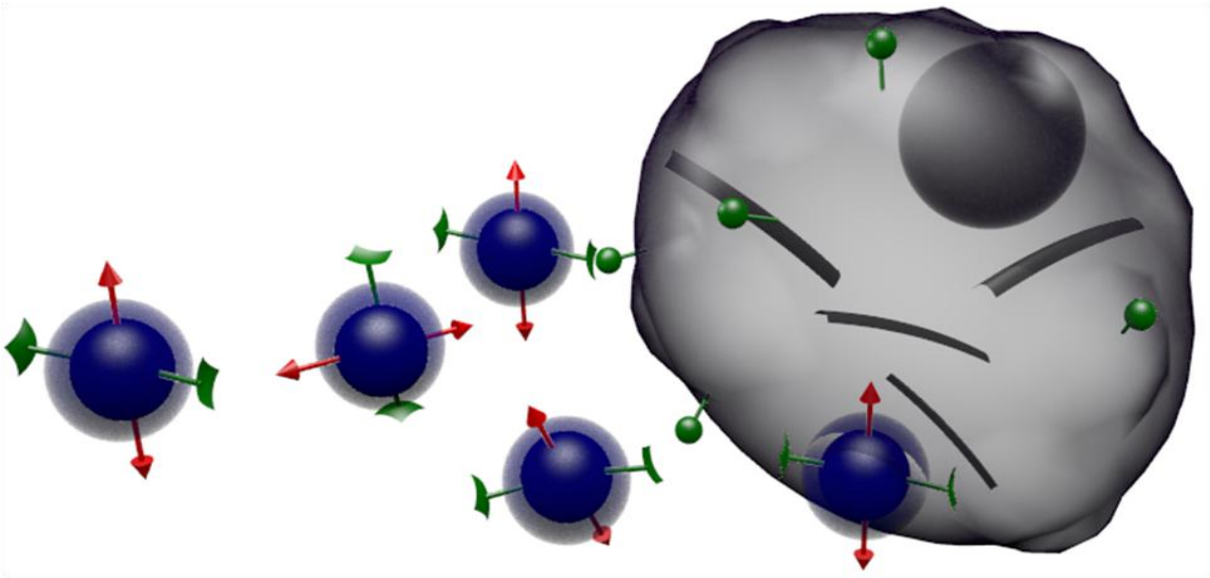
[22] D. C.D. da Silva, S. Letichevsky, L. E.P. Borges, L. G. Appel, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 8923-8928.

[23] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minskerb, A.-C. Roger, *Applied Catalysis A*, **2011**, 392, 36-44.

[24] P. A. Ussa Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A. C. Roger, *Catalysis Today*, **2013**, 215, 201-207.

[25] J. Xu, X. Su, H. Duan, B. Hou, Q. Lin, X. Liu, X. Pan, G. Pei, H. Geng, Y. Huang, T. Zhang, *Journal of Catalysis*, **2016**, 333, 227-237.

VI/ Fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer
Vers des applications biomédicales



1. Transfert en milieu aqueux – stratégie d'échange de ligand 279
1.1 Design des ligands 280
1.2 Synthèse des ligands 281
2. Fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer 283
2.1 Procédure de fonctionnalisation par échange de ligand 283
2.1.1 La réaction d'échange de ligand 283
2.1.2 Traitement de la réaction 284
2.1.3 Caractérisations 284
2.2 Résultats 286
2.2.1 Cas des ligands commerciaux 287
2.2.2 Cas des ligands synthétisés au laboratoire (Rotello Lab) 288
2.2.3 Résumé 300
2.3 Influence de l'oxydation (eau + air) sur les propriétés des nanoparticules 302
3. Les nanoparticules de carbure de fer en milieu biologique 304
3.1 Toxicité cellulaire des nanoparticules de carbure de fer 304
3.1.1 Méthode 304
3.1.2 Résultats 304
3.2 Internalisation cellulaire des nanoparticules de carbure de fer 306
3.2.1 Méthode 307
3.2.2 Résultats 307
3.3 Conclusion 310
4. Vers des applications biomédicales 310
4.1 Système FeC-DOP-TEG-C_6 310
4.2 Système FeC-DOP-TEG-Zwitter 310
4.3 Système FeC-DOP-TEG-COOH 311
5. Conclusion 313

Pour ce sixième et dernier chapitre, nous allons quitter le monde de la catalyse pour nous tourner vers celui de la médecine, au sein duquel les nanoparticules magnétiques occupent une place croissante. Les applications biomédicales mettant en jeu des nanoparticules magnétiques sont en effet très nombreuses, et nous pouvons citer parmi les plus connues, l'hyperthermie magnétique et l'imagerie médicale.

Les nanoparticules de carbure de fer présentées dans cette thèse possèdent des propriétés magnétiques remarquables, et nous avons naturellement voulu évaluer leur intérêt potentiel pour une utilisation biomédicale. Il est toutefois important de noter que pour ce type d'applications, les nanoparticules mises en jeu doivent répondre à un certain nombre de critères cruciaux, tels que la dispersibilité/stabilité dans l'eau et la biocompatibilité. Des propriétés magnétiques intéressantes sont donc loin d'être suffisantes, et les nanoparticules considérées doivent être adaptées à une utilisation en milieu biologique.

Habitués à travailler dans des conditions drastiquement anhydres et anoxiques, ces critères représentent pour nous un véritable défi. Pour tenter de le relever, j'ai eu la chance de pouvoir partir trois mois aux Etats-Unis dans le groupe du Professeur Vincent M. Rotello (Rotello Lab, University of Massachussetts, Amherst) afin de travailler sur la compatibilité des nanoparticules de carbure de fer en milieu biologique.

Ce chapitre traitera principalement de la fonctionnalisation de surface des nanoparticules de carbure de fer dans le but de les rendre dispersables et stables en milieu aqueux. Nous présenterons également des résultats préliminaires concernant la toxicité de ces nanoparticules et leur capacité à pénétrer dans les cellules. Pour finir, nous proposerons quelques applications potentiellement adaptées aux différents systèmes étudiés.

1. Transfert en milieu aqueux – stratégie d'échange de ligand

Synthétisées par voie organométallique, les nanoparticules de carbure de fer obtenues sont stabilisées par des ligands hydrophobes et sont dispersables dans des solvants organiques. Il va donc sans dire qu'elles ne sont absolument pas dispersables dans l'eau. Nous avons vu au chapitre I qu'il existe plusieurs méthodes permettant de transférer dans l'eau des nanoparticules initialement hydrophobes. Dans notre cas, nous avons choisi d'adopter une stratégie par échange de ligand.

1.1 Design des ligands

Les ligands utilisés sont des dérivés de la dopamine et ont été développés et synthétisés au sein du laboratoire du Pr. Rotello, en particulier par Ryan Landis. La structure de ces ligands est très spécifique, et résulte de la grande expérience de ce laboratoire concernant l'utilisation de nanoparticules en milieu biologique. La dite structure est présentée ci-dessous (Figure 1).

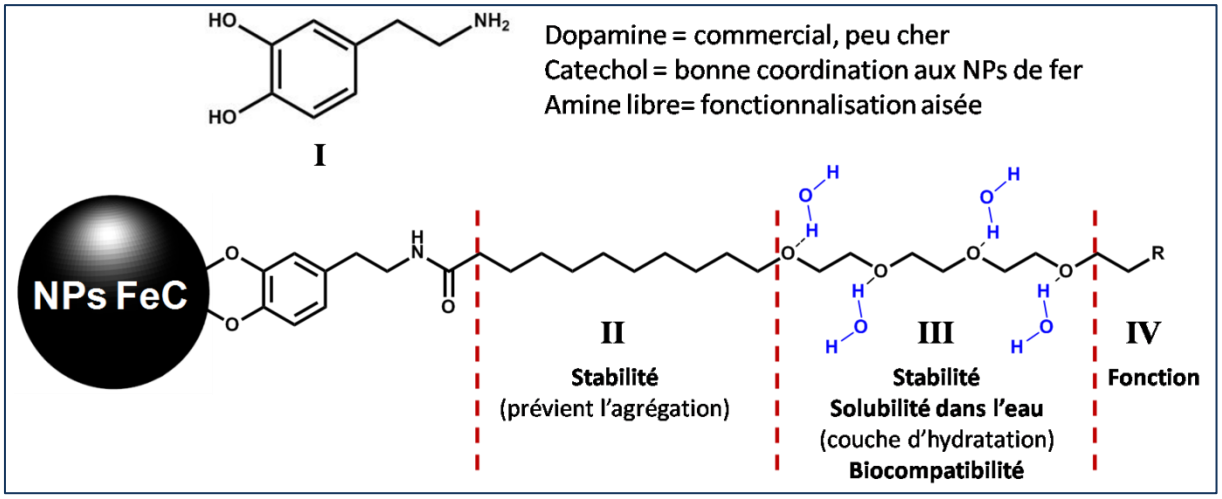


Figure 1 : Présentation du squelette type des ligands utilisés.

La base du squelette de cette famille de ligands est la dopamine (**I**). Cette molécule a l'avantage de posséder un groupement catéchol se liant très bien aux nanoparticules de fer et une amine primaire aisément fonctionnalisable. On peut noter que la dopamine a été utilisée par plusieurs groupes comme base de ligand pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'oxyde de fer et de FePt.[1-6] La seconde partie du ligand (**II**) est constituée d'une chaîne alkyle linéaire hydrophobe contenant 10 carbones. Le rôle de cette chaîne hydrophobe est de stabiliser (stabilisation stérique) les nanoparticules en solution en empêchant leur agrégation. La troisième partie (**III**) correspond à une chaîne tétra-éthylène glycol hydrophile. Cette chaîne rend les nanoparticules dispersables dans l'eau grâce à la formation d'une couche d'hydratation (liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène du ligand). Elle contribue également à assurer la stabilité (stabilisation stérique) et à la biocompatibilité des nanoparticules. La quatrième et dernière partie du ligand (**IV**) est sa fonction. C'est la nature de cette fonction (charge, structure) qui déterminera la « personnalité » du ligand et qui influencera la toxicité des nanoparticules et leur capacité à pénétrer dans les cellules (internalisation cellulaire). Dans le cas d'une fonction chargée, cette

dernière peut également favoriser la solubilité dans l'eau et participer à la stabilisation (électrostatique) des nanoparticules.

1.2 Synthèse des ligands

La famille de ligands présentée précédemment est obtenue à partir de la dopamine en suivant une synthèse organique multi-étapes développée par Rotello *et al.*[3,4] Un exemple de schéma réactionnel complet est donné ci-après (Figure 2).

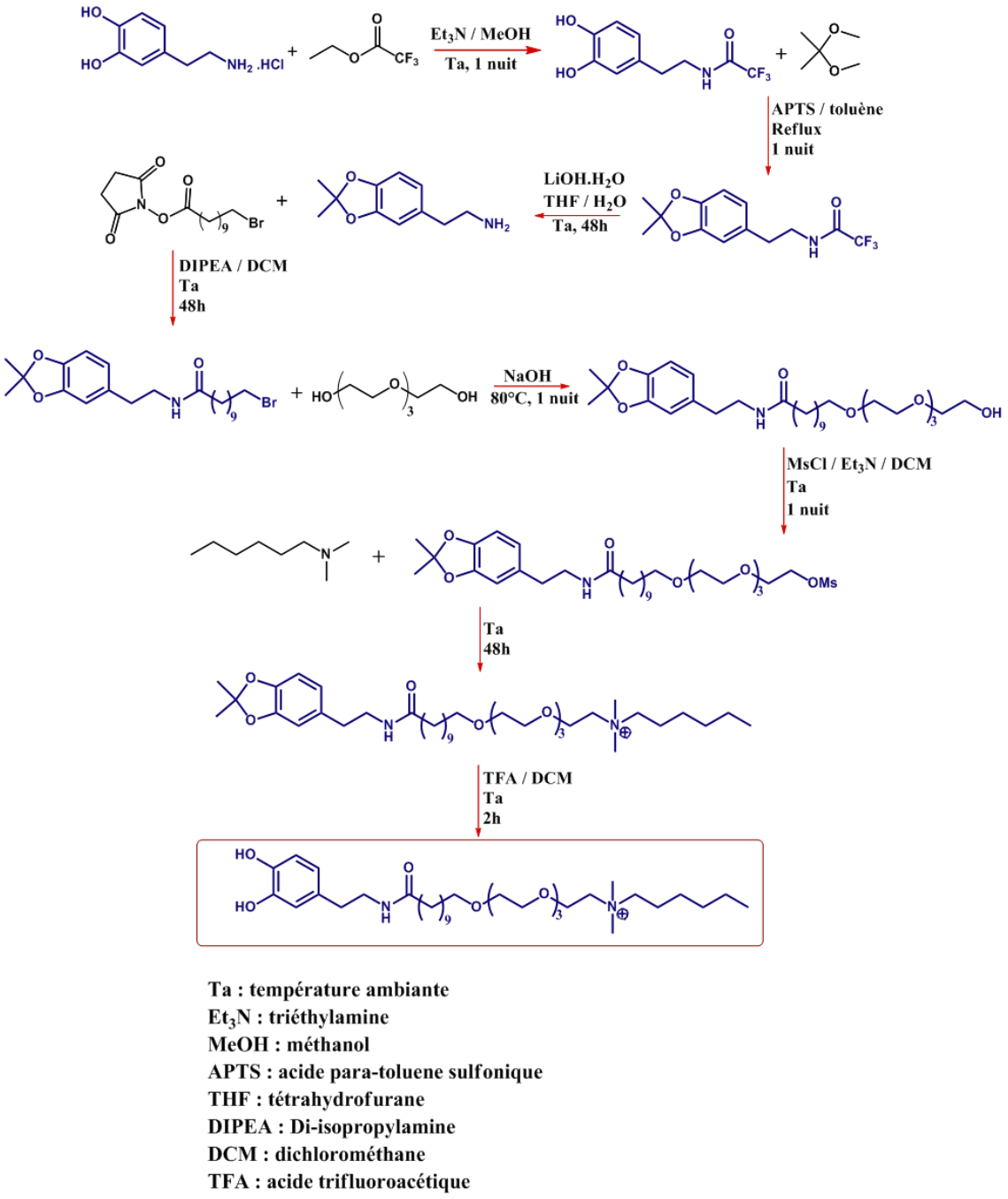


Figure 2 : Suite réactionnelle décrivant la synthèse d'un ligand dérivé de la dopamine.

Le ligand synthétisé possède dans ce cas une fonction hydrophobe (chaîne alkyle en C_6) et cationique. L'ensemble des différents ligands synthétisés ainsi que le nom de référence qui leur a été attribué est disponible ci-dessous (Figure 3).

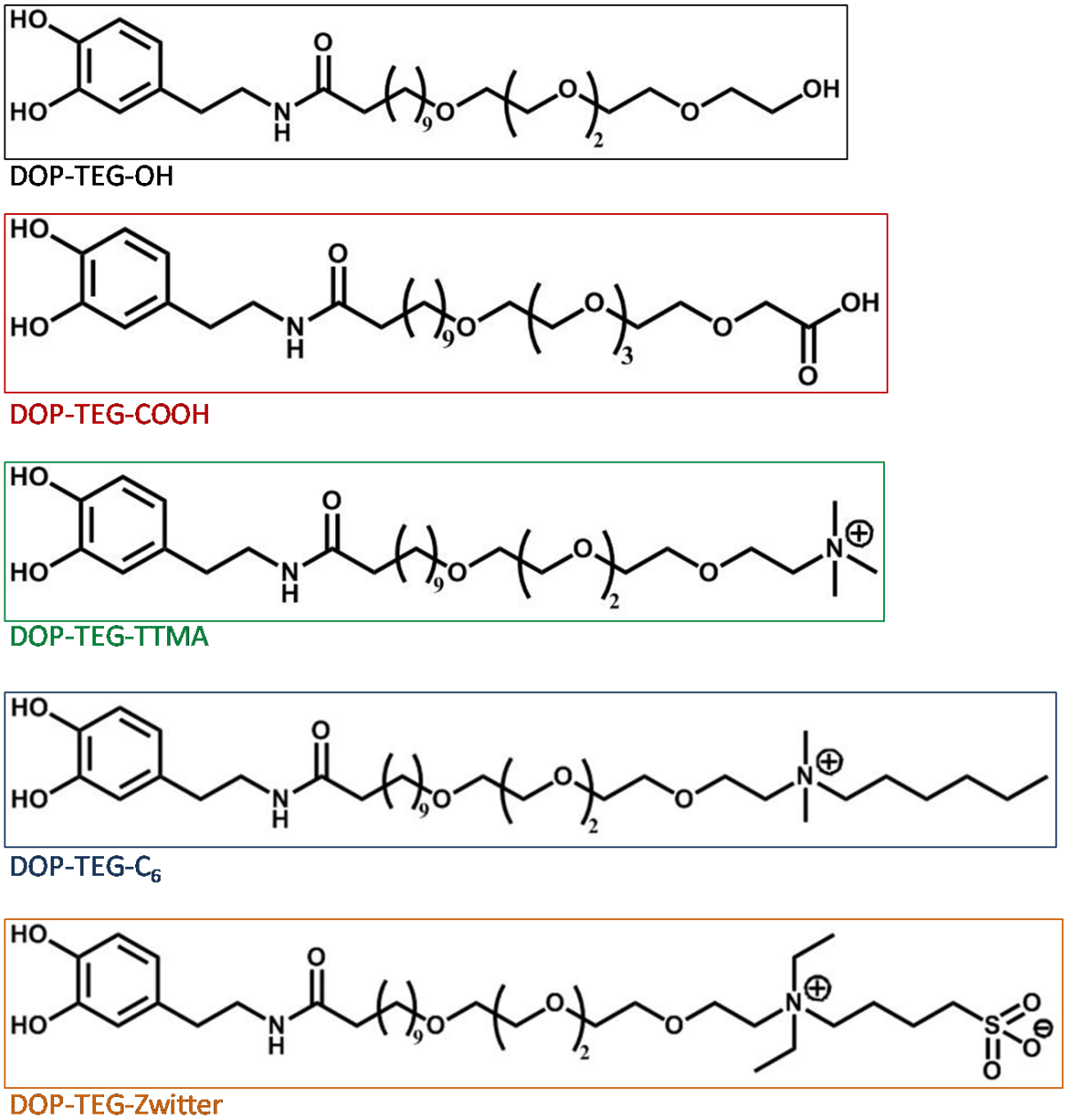


Figure 3 : Présentation des différents ligands synthétisés.

Parmi ces ligands, deux sont neutres (DOP-TEG-OH et COOH), deux sont cationiques (DOP-TEG-TTMA et DOP-TEG-C_6) et un est zwitterionique (DOP-TEG-Zwitter). Leur synthèse est relativement longue et fastidieuse, chacun des produits intermédiaires devant être purifié par colonne chromatographique et analysé par RMN afin de confirmer sa structure et pureté.

2. Fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer

Les nanoparticules de carbure de fer mises en jeu dans cette étude sont celles présentant les meilleures propriétés hyperthermiques, c'est-à-dire les nanoparticules de 15 nm obtenues après 140 h de carburation. Ces nanoparticules sont stabilisées par l'acide palmitique et l'hexadécylamine - des ligands hydrophobes à longues chaînes – qui les rendent dispersables dans les solvants organiques. Une image MET et une représentation schématique des nanoparticules de carbure de fer stabilisées par des ligands hydrophobes sont disponibles ci-dessous (Figure 4).

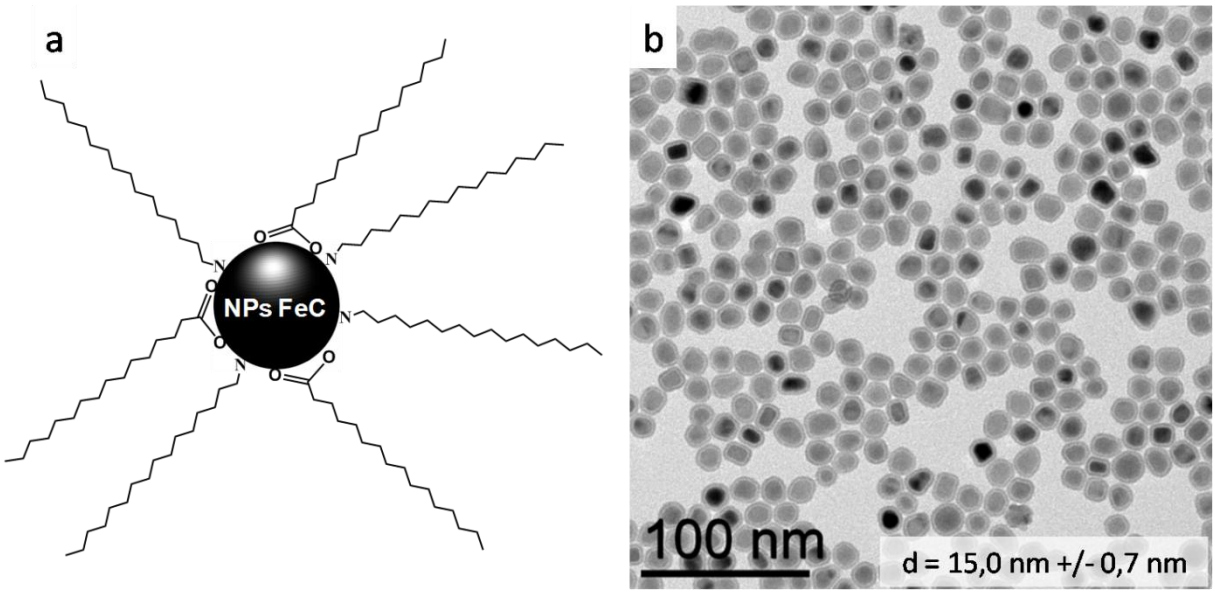


Figure 4 : Nanoparticules de carbure de fer synthétisées en solvant organique.

Afin de rendre les nanoparticules de carbure de fer dispersables et stables dans l'eau, il est nécessaire de remplacer ces ligands hydrophobes par des ligands hydrophiles ou amphiphiles.

2.1 Procédure de fonctionnalisation par échange de ligand

2.1.1 La réaction d'échange de ligand

Pour un échange de ligand standard, les nanoparticules de carbure de fer hydrophobes (10 mg) sont dispersées (à l'aide d'un bain à ultrasons) dans un mélange de dichlorométhane (DCM, 5 mL) et méthanol (MeOH, 0,5 mL). Les solvants ont été dégazés rapidement par bullage d'azote avant utilisation. Le ligand hydrophile (50 mg, 5 équivalents massiques) est ajouté à la solution de nanoparticules. Le mélange est dispersé aux ultrasons pendant environ 15 secondes. La stabilité des nanoparticules dans ces conditions est médiocre, et elles sont rapidement attirées par le barreau aimanté. Pour finir, de la triéthylamine (100 µL) est

introduite, son rôle étant de déprotonner les groupements hydroxyles du catéchol afin de favoriser la coordination des ligands hydrophiles à la surface des nanoparticules. Dès l'ajout de la triéthylamine, la dispersion des nanoparticules dans la solution devient bien meilleure, preuve d'une modification de leur chimie de surface. La solution obtenue est agitée vigoureusement pendant 24 h à température ambiante.

2.1.2 Traitement de la réaction

À l'issue des 24 h de réaction, le solvant DCM/MeOH et la triéthylamine sont évaporés sous flux d'azote. La pâte noire résultante est lavée 3 fois à l'hexane puis séchée sous flux d'azote. Il est important de noter qu'elle n'est pas du tout soluble dans l'hexane, preuve de l'absence de ligands hydrophobes à la surface des nanoparticules. De l'eau dé-ionisée est ajoutée, entrainant la dispersion immédiate des nanoparticules pour former une solution noire. La solution est passée aux ultrasons pendant environ 20 secondes, et aucun agrégat ou précipitation ne sont visibles à l'œil nu. La solution est alors filtrée sur seringue (filtre PES 0,2 µm). Le filtrat est transféré dans un sac de dialyse (perméable aux composés de poids moléculaire inférieur à 10 000 daltons) et purifié par dialyse pendant 48 h. La dialyse consiste en l'agitation vigoureuse du sac dans un grand volume d'eau afin d'évacuer tous les composés de faibles poids moléculaires (triéthylamine, ligands libres, etc.). À l'issue des 48 h, la solution de nanoparticules est concentrée par centrifugation/filtration puis filtrée à nouveau sur seringue.

2.1.3 Caractérisations

2.1.3.1 Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS pour Dynamic Light Scattering)

La stabilité de la solution colloïdale obtenue est étudiée par diffusion dynamique de la lumière DLS. L'analyse DLS est une analyse globale donnant accès au diamètre hydrodynamique (voir Figure 5) des objets présents en solution et permettant d'avoir une idée de l'état d'agrégation des nanoparticules.

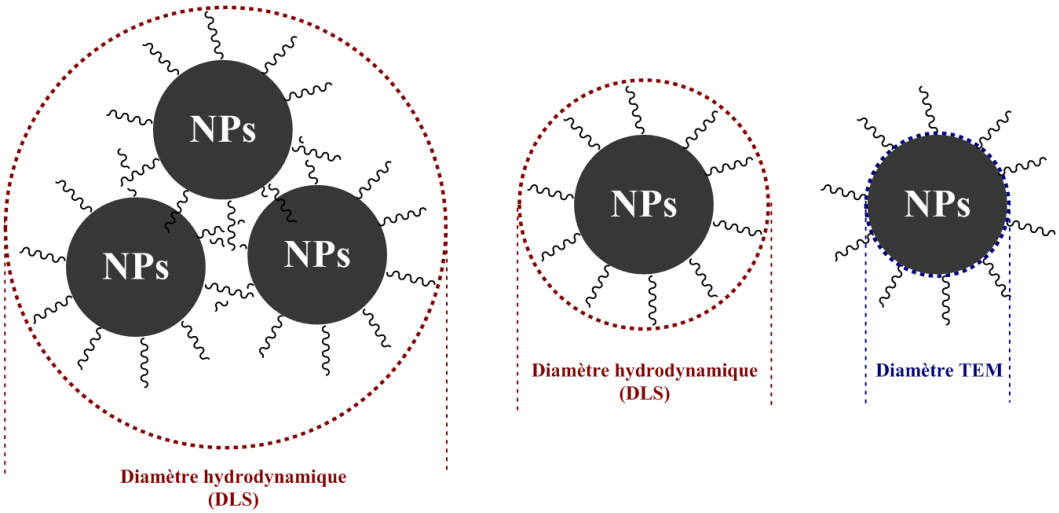


Figure 5 : Représentation schématique des diamètres mesurés par DLS et MET.

La stabilité des nanoparticules est suivie non seulement dans l'eau dé-ionisée, mais aussi dans des milieux aqueux plus complexes :

- Tampon phosphate 5 mM (noté PB pour *Phosphate Buffer*, pH 7,2).

- Tampon phosphate salin 150 mM (noté PBS pour *Phosphate Buffer Saline*, pH 7,2). Le PBS est une solution physiologique contenant du chlorure de sodium, du phosphate disodique, du phosphate monopotassique et du chlorure de potassium en concentrations comparables à celles du corps humain.

- Solution contenant 10% de sérum (grande variété de protéines, enzymes,...).

L'idéal est bien sûr que les nanoparticules soient stables dans le PBS et le sérum, des milieux se rapprochant le plus des conditions biologiques réelles.

Pour la préparation de l'échantillon, 50 µL de la solution colloïdale de nanoparticules dans l'eau (concentration ~ 5 $mg.mL^{-1}$) sont introduits dans une cuve DLS préalablement remplie d'eau, de PB, PBS, ou de sérum (500 µL). La cuve est agitée légèrement, puis introduite dans la machine pour analyse.

2.1.3.2 Analyse LDIMS (Laser Desorption / Ionization Mass Spectrometry)

Afin de vérifier que les ligands hydrophiles/amphiphiles se trouvent bel et bien à la surface des nanoparticules et n'ont pas subi de modification / détérioration, la technique d'analyse LDIMS a été utilisée. Cette technique, développée au sein du groupe de V. M. Rotello,

consiste en l'irradiation de nanoparticule par un laser et en l'analyse des ligands libérés par spectrométrie de masse (Figure 6).[4,7-9]

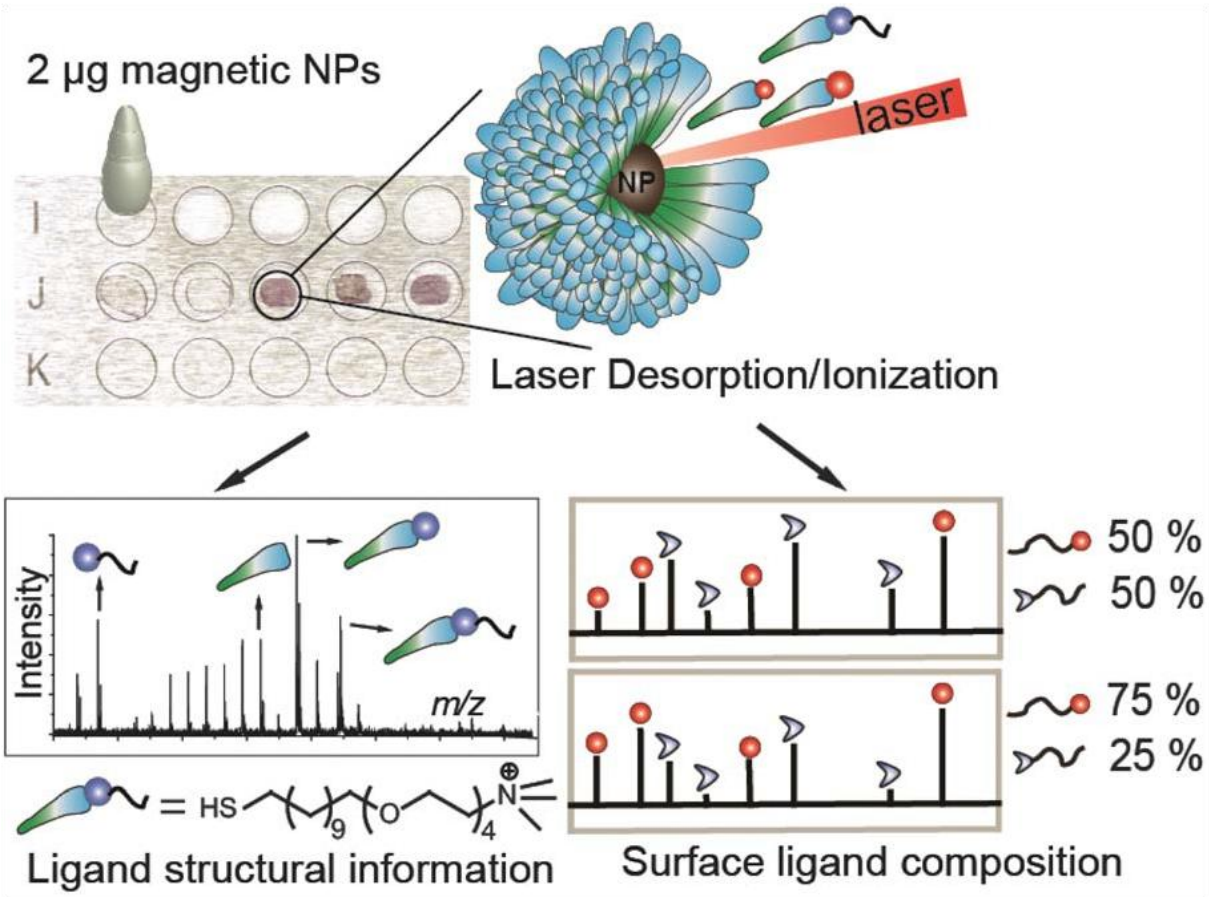


Figure 6 : Caractérisation structurale et quantitative des ligands présents à la surface de nanoparticules métalliques par LDIMS. Figure tirée de.[4] symboles bleus, rouges, gris : fonction des ligands.

Le spectre de masse ainsi obtenu fournit des informations sur la structure des ligands présents à la surface des nanoparticules, et permet également, dans le cas d'un mélange de ligands, une analyse quantitative des ligands de surface.

Pour finir, la morphologie des nanoparticules transférées dans l'eau est caractérisée par MET.

2.2 Résultats

Nous avons effectué la fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer avec différents ligands en suivant le protocole décrit précédemment. Nous avons testé à la fois des ligands simples et commerciaux, et des ligands plus complexes synthétisés spécifiquement pour cette étude.

2.2.1 Cas des ligands commerciaux

Trois ligands commerciaux et décrits dans la littérature comme capables de stabiliser des nanoparticules magnétiques (oxydes de fer) dans l'eau ou en milieu aqueux ont été testés :

- la dopamine **(1)**[6]

- l'acide 3,4-dihydroxyhydrocinnamique **(2)**[10]

- l'acide 2-(2-(2-meéthoxyéthoxy)éthoxy)acétique **(3)**[11]

La structure de ces ligands est présentée ci-après (Figure 7).

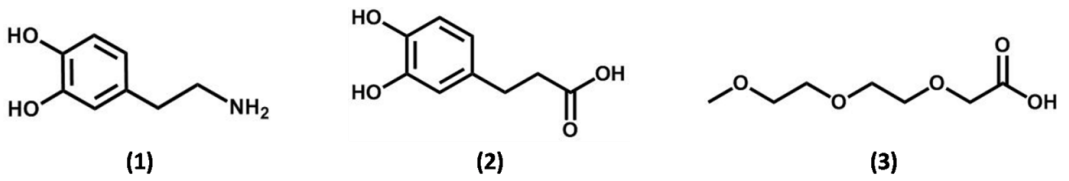


Figure 7 : Présentation de la structure des ligands commerciaux testés.

Malheureusement, aucun de ces ligands ne nous a permis d'obtenir des nanoparticules de carbure de fer stable en milieu aqueux. Dans le cas des ligands **(1)** et **(3)**, les nanoparticules fonctionnalisées sont peu solubles dans l'eau, et les nanoparticules s'agrègent et précipitent en quelques minutes. Fonctionnalisées avec le ligand **(2)**, les nanoparticules de carbure de fer deviennent dispersables dans l'eau, à condition que le pH de l'eau soit basique (déprotonnation des fonctions acides carboxyliques et formation d'ions carboxylates favorisant la solubilité dans l'eau). Les analyses MET mettent toutefois en évidence une dégradation importante des nanoparticules (Figure 8) qui semblent alors perdre leur réponse magnétique, l'exposition de la solution à un aimant externe n'ayant aucun effet.

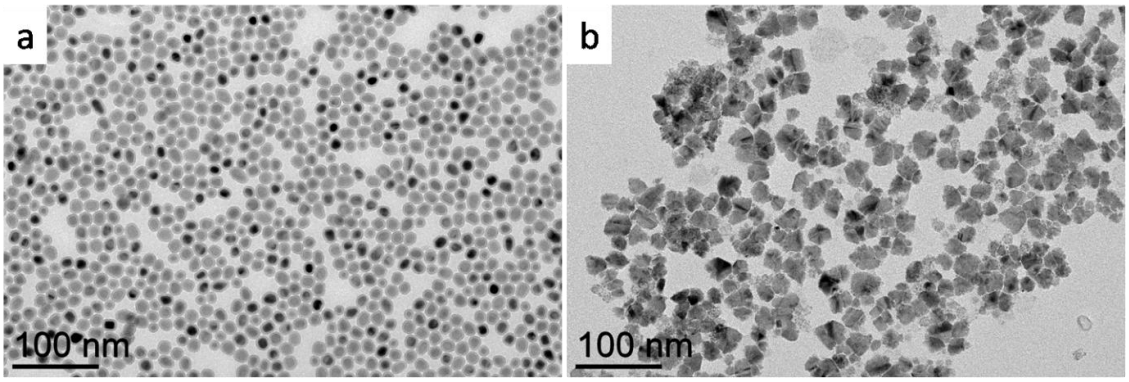


Figure 8 : Analyse MET des nanoparticules de carbure de fer (a) avant et (b) après fonctionnalisation par le ligand (2) et passage dans l'eau.

Les ligands commerciaux simples à courtes chaînes ne sont manifestement pas capables d'assurer le transfert de nos nanoparticules de carbure de fer dans l'eau et leur stabilité. Il est donc nécessaire de se tourner vers des ligands plus complexes.

2.2.2 Cas des ligands synthétisés au laboratoire (Rotello Lab)

Intéressons-nous maintenant à la fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer par les ligands dérivés de la dopamine décrits en Figure 3. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur trois des cinq ligands présentés, un cationique (DOP-TEG-C_6), un neutre (DOP-TEG-COOH) et un zwitterionique (DOP-TEG-Zwitter).

2.2.2.1 Ligand DOP-TEG-C_6

Commençons par le ligand DOP-TEG-C_6 qui possède une fonction cationique contenant une chaîne alkyle hydrophobe en C_6. Sa structure est rappelée ci-dessous, tout comme la procédure d'échange de ligand (Figure 9).

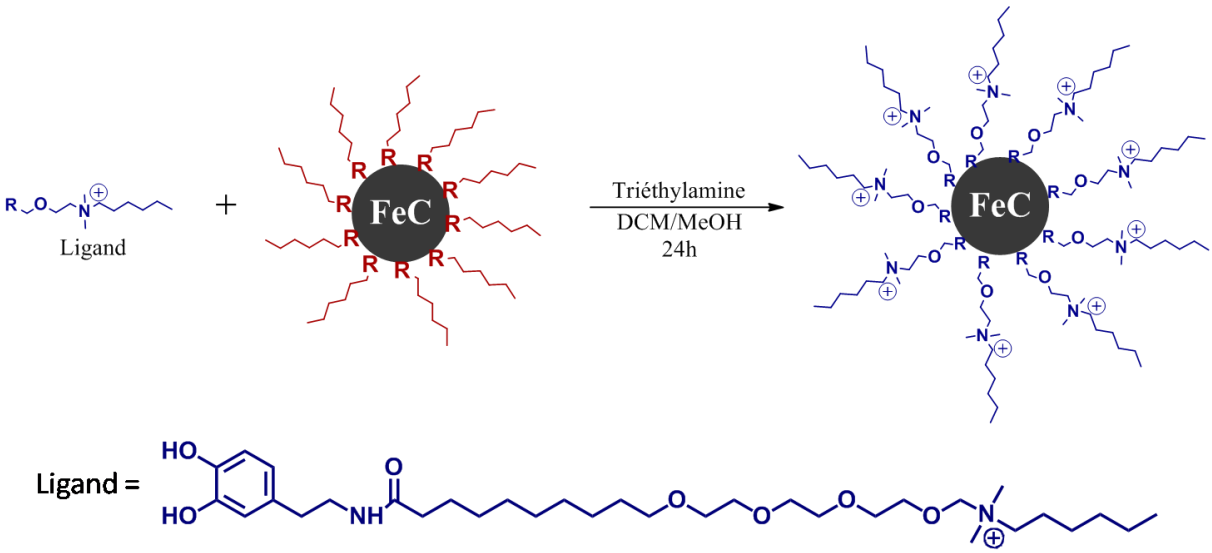


Figure 9 : Fonctionnalisation des nanoparticules de FeC par le ligand DOP-TEG-C_6.

Dès l'ajout de triéthylamine au mélange [nanoparticules hydrophobes + DOP-TEG-C_6], la dispersion des nanoparticules dans le solvant DCM/MeOH est rapide. Cette modification de solubilité des nanoparticules est un indice du bon déroulement de l'échange de ligand. Après 24 h de réaction, les nanoparticules sont lavées à l'hexane et redispersées dans l'eau. La dispersion est immédiate et les nanoparticules forment une solution colloïdale noire sans agrégats visibles à l'œil nu. Cette solution est filtrée sur seringue (sans perte visible de nanoparticules sur le filtre) puis purifiée par dialyse pendant 48 h. Aucune précipitation n'est

observée pendant le processus de dialyse, preuve de la bonne stabilité des nanoparticules dans l'eau. Une fois la dialyse terminée, la solution est concentrée par centrifugation/filtration puis filtrée à nouveau sur seringue. La concentration de la solution obtenue est de 5 $mg.mL^{-1}$.

Alors qu'il est très facile de faire précipiter les nanoparticules de carbure de fer avec un aimant lorsqu'elles sont dispersées dans un solvant organique, cette méthode ne fonctionne plus lorsqu'elles sont stabilisées dans l'eau par le ligand DOP-TEG-C_6. La solution présente dans ce cas des propriétés similaires à celles d'un ferrofluide, bougeant avec l'aimant mais ne permettant pas la précipitation des nanoparticules. Des photos illustrant ce propos sont présentées ci-après (Figure 10).

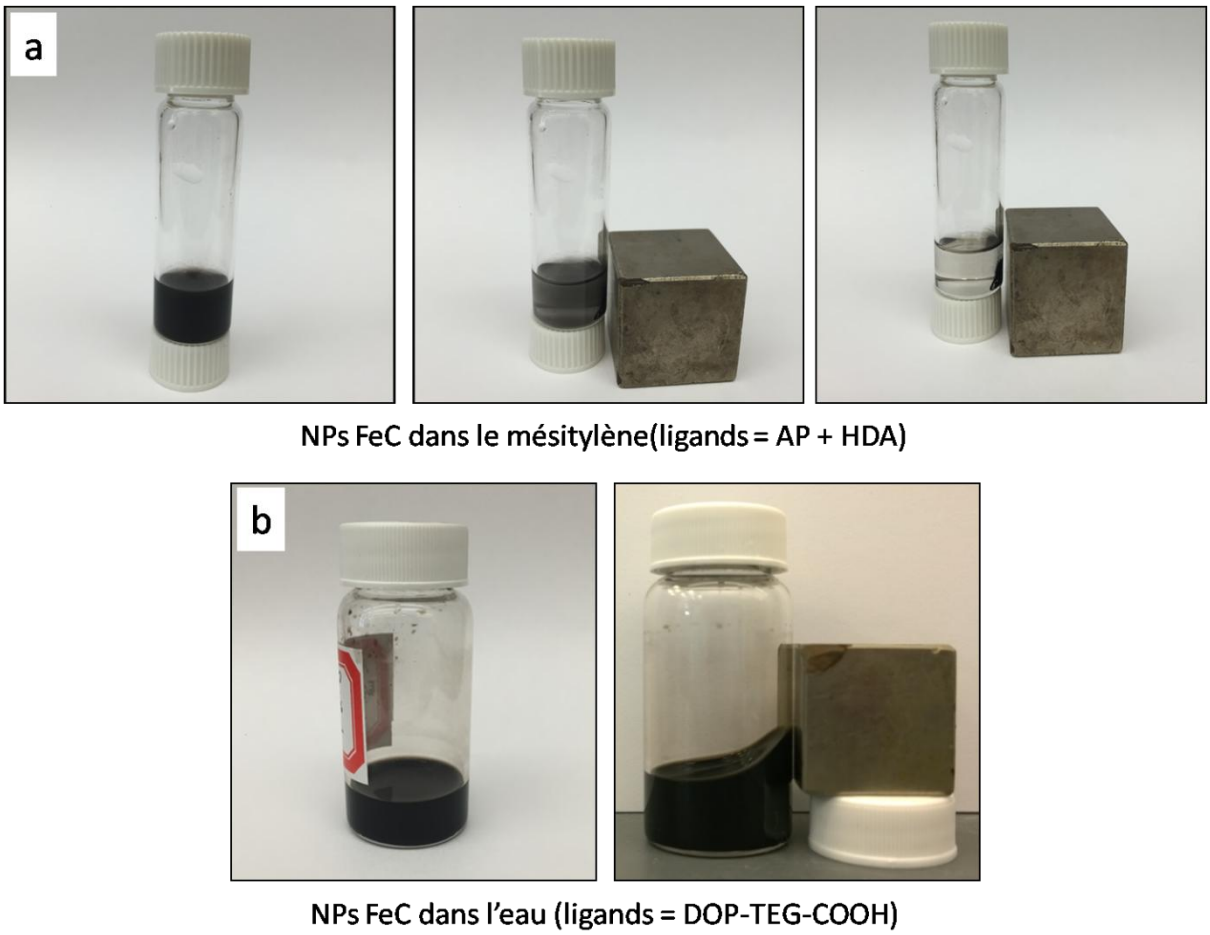


Figure 10 : Exposition de solutions colloïdales de nanoparticules à un aimant externe. (a) nanoparticules de FeC en solvant organique, (b) dans l'eau.

Ce comportement de type ferrofluide met en évidence une grande stabilité des nanoparticules de carbure de fer fonctionnalisées dans l'eau. Il est toutefois important de vérifier que les

nanoparticules n'ont pas subi de modifications morphologiques lors de l'échange de ligand et du transfert dans l'eau. C'est pourquoi elles ont été caractérisées par MET (Figure 11).

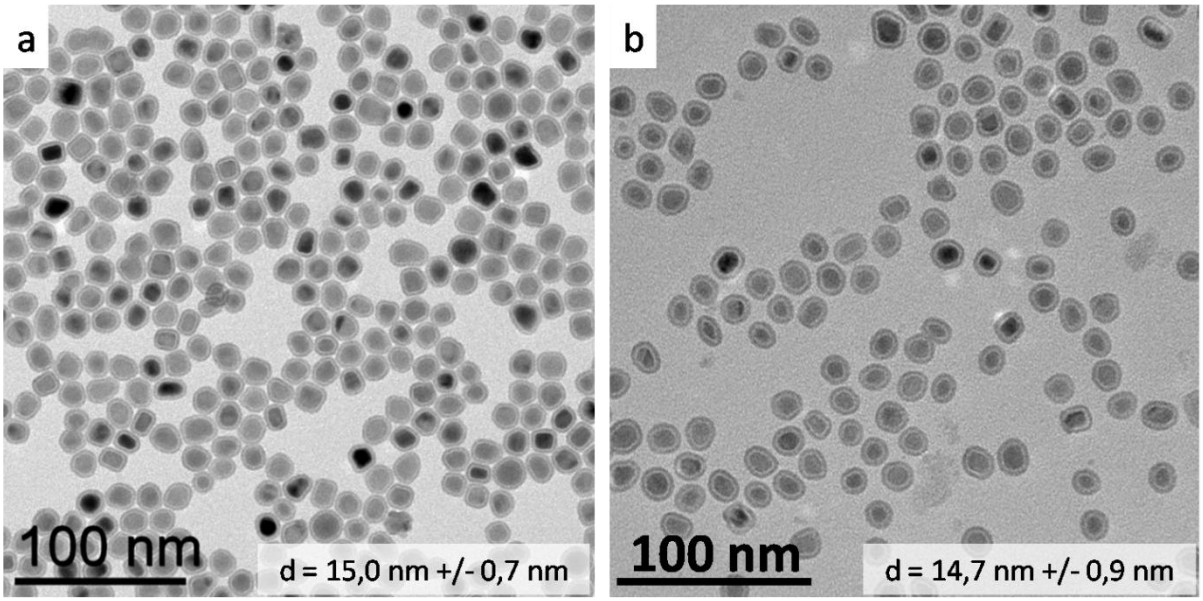


Figure 11 : Analyse MET des nanoparticules de FeC. (a) nanoparticules de départ, (b) nanoparticules fonctionnalisées et transférées dans l'eau.

Les images MET montrent que la morphologie des nanoparticules de carbure de fer n'a été modifiée ni par leur fonctionnalisation ni par leur transfert dans l'eau. La taille et dispersion en taille des nanoparticules dans l'eau sont très similaires à celles des nanoparticules de départ.

La présence du ligand DOP-TEG-C_6 à la surface des nanoparticules a été confirmée par analyse LDIMS. Le spectre de masse obtenu est disponible en **Annexe 4**.

La stabilité des nanoparticules en milieux aqueux (eau dé-ionisée, PB, PBS et sérum) a été suivie au cours du temps par analyse DLS. Nous présenterons ici seulement les résultats associés aux nanoparticules dispersées dans le PBS et sérum, milieux complexes pour lesquels la stabilisation des nanoparticules est la plus difficile. Des exemples de distribution de rayons hydrodynamiques obtenus par analyse DLS après 0 et 24 h en solution sont présentés ci-dessous (Figure 12).

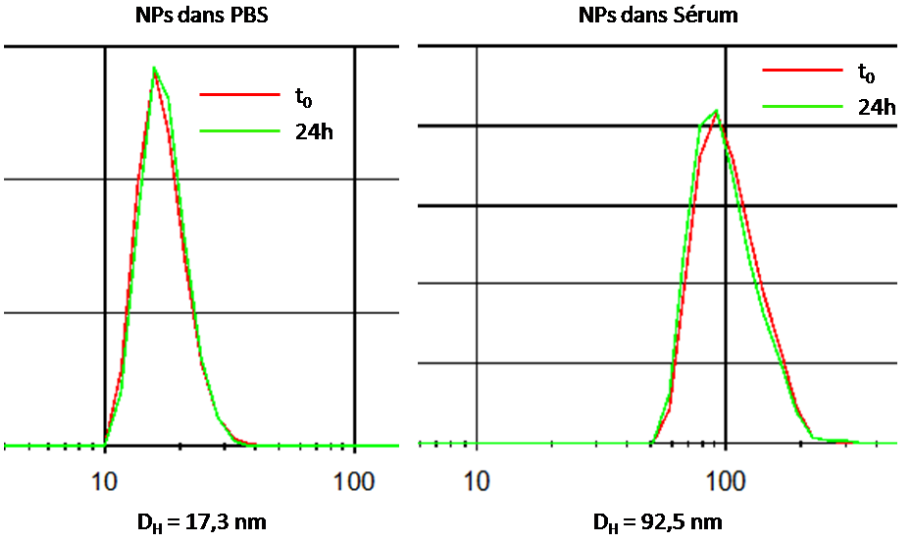


Figure 12 : Diamètres hydrodynamiques mesurés par DLS à t_0 et t = 24 h pour des nanoparticules dispersées dans le PBS et dans le sérum.

Les graphiques de suivi dans le temps du diamètre hydrodynamique des nanoparticules dans le PBS et le sérum est disponible ci-après (Figure 13).

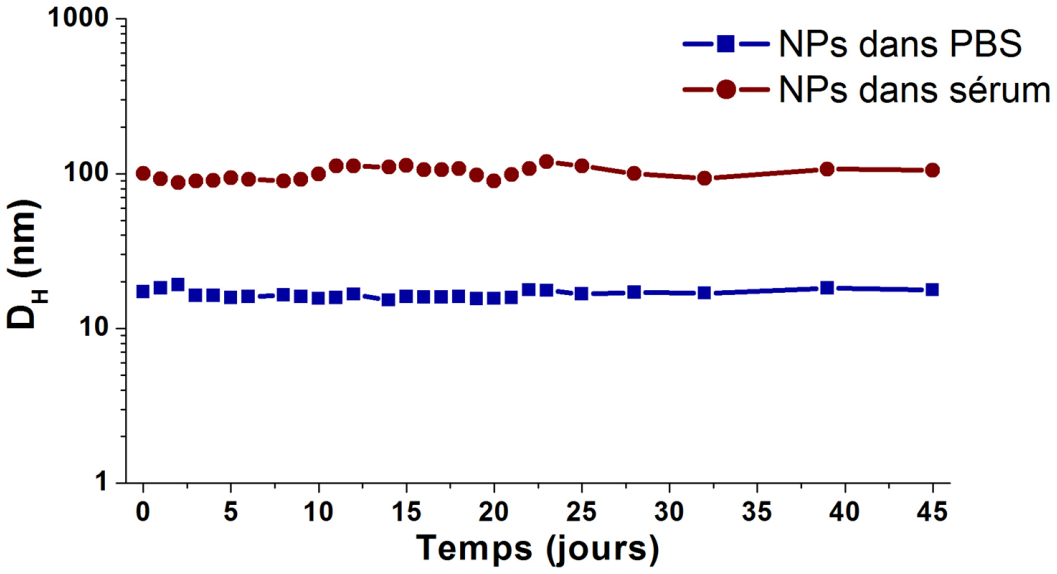


Figure 13 : Evolution en fonction du temps du diamètre hydrodynamique de nanoparticules dispersées dans le PBS et dans le sérum.

Le diamètre hydrodynamique moyen observé dans le milieu PBS est de 17,3 nm. Cette valeur est légèrement supérieure au diamètre déterminé en MET (attendu, voir Figure 5) et indique que les nanoparticules de carbure de fer sont stabilisées individuellement dans le PBS. Le suivi DLS en fonction du temps montre un diamètre hydrodynamique constant sur 45 jours,

mettant ainsi en évidence la remarquable stabilité des nanoparticules dans ce milieu. Le ligand DOP-TEG-C_6 apparait très efficace pour le transfert et la stabilisation des nanoparticules de carbure de fer dans le PBS.

Intéressons-nous maintenant au cas des nanoparticules dispersées dans le sérum. On constate que le diamètre hydrodynamique est d'environ 100 nm, et également stable dans le temps. Le diamètre hydrodynamique mesuré est néanmoins beaucoup plus important que celui déterminé à partir des analyses MET. Le sérum étant un milieu complexe contenant entre autre des protéines, on peut s'attendre à ce que le D_H soit plus grand dans ce milieu que dans le PBS. En effet, les ligands des nanoparticules étant chargés positivement, ils interagissent très facilement avec les protéines chargées négativement présentes dans le sérum (typiquement, la protéine Bovine Serum Albumine BSA). Il parait donc raisonnable de proposer que ce surplus de molécules autour des nanoparticules entraîne une augmentation de leur diamètre hydrodynamique (Figure 14).

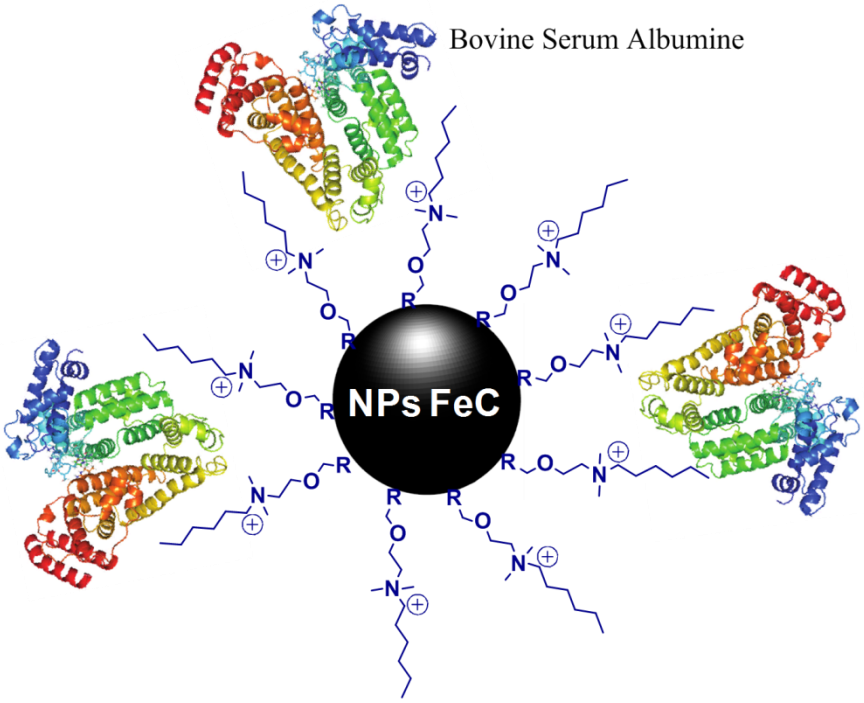


Figure 14 : Illustration de l'interaction ligands-protéines conduisant à l'augmentation du diamètre hydrodynamique des nanoparticules.

Bien qu'un tel phénomène puisse engendrer une augmentation du diamètre hydrodynamique de quelques nanomètres, il ne suffit pas à expliquer une augmentation de ~ 20 nm à ~ 100 nm.

Afin de tenter de lever le voile sur cette augmentation de D_H, une analyse MET des nanoparticules dispersées dans le sérum a été effectuée (Figure 15).

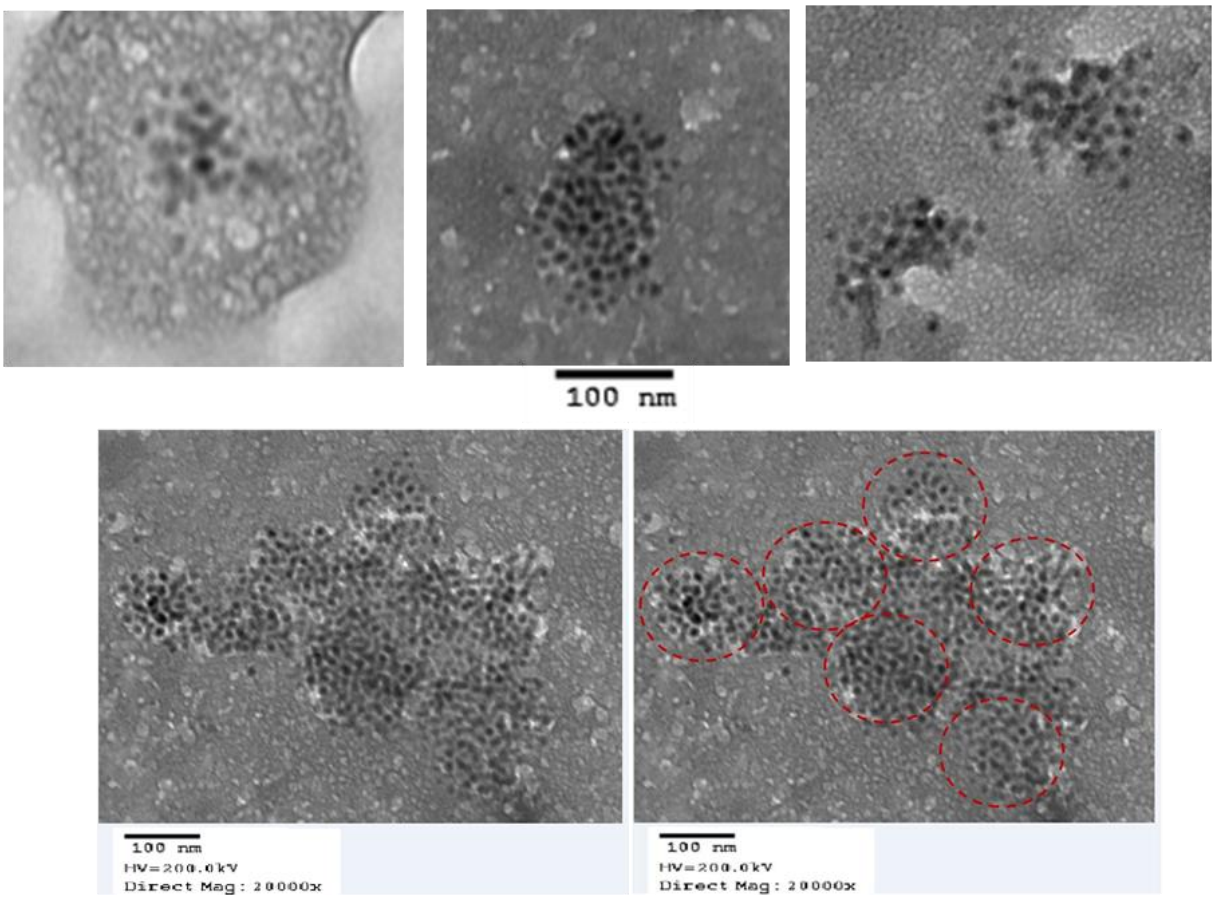


Figure 15 : Analyse MET des nanoparticules dispersées dans le sérum.

Les images MET mettent en évidence la présence d'assemblées de nanoparticules dont la taille est proche de 100 nm. De plus grands regroupements sont également visibles, mais on peut penser qu'ils résultent de l'agrégation d'assemblées de 100 nm lors du séchage sur la grille de microscopie. Le regroupement des nanoparticules de carbure de fer en assemblées stables d'environ 100 nm résulte probablement de l'interaction entre les ligands des nanoparticules et les protéines du sérum. L'augmentation du diamètre hydrodynamique de nanoparticules dispersées dans le sérum est courante, et généralement attribuée à la formation d'une couronne de protéines à la surface des nanoparticules ou d'amas de nanoparticules.[12,13] Il est important de noter que dans notre cas, aucune coalescence entre nanoparticules n'est visible, et l'agrégation des nanoparticules ne continue pas jusqu'à leur précipitation.

Enfin, les nanoparticules de carbure de fer étant destinées principalement à l'hyperthermie magnétique, nous avons également entrepris une étude de la stabilité des nanoparticules de carbure de fer en milieux aqueux en fonction de la température. La gamme de températures étudiée s'étend de 0°C à 80°C. Dans une expérience typique, la solution étudiée est amenée à la température choisie (congélateur pour 0°C, chauffage dans un bain d'eau pour les températures > 25°C) et laissée 10 minutes dans ces conditions. Une fois de retour à température ambiante, elle est analysée par DLS.

Remarque : la température de 0°C a été étudiée afin de voir si les solutions de nanoparticules peuvent être conservées à basse température (pour le transport par exemple).

Les résultats de cette étude sont présentés ci-après (Figure 16).

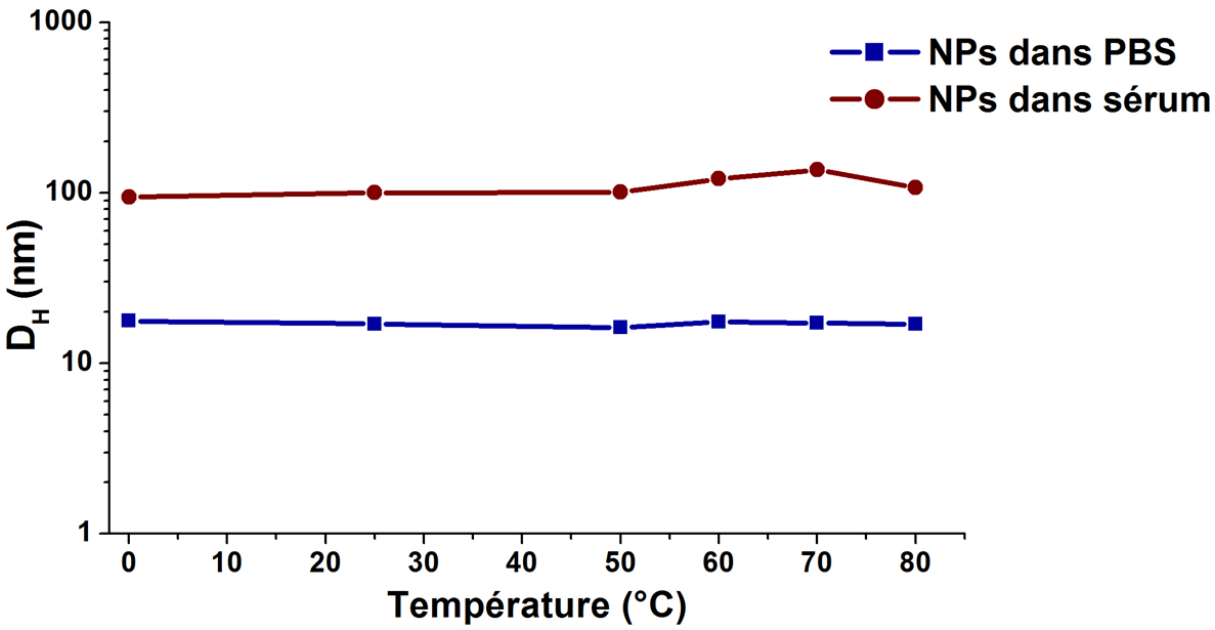


Figure 16 : Evolution en fonction de la température du diamètre hydrodynamique de nanoparticules dispersées dans le PBS et dans le sérum.

Que les nanoparticules aient été congelées ou exposées à des températures atteignant 80°C, on constate qu'une fois de retour à température ambiante, leur diamètre hydrodynamique est tout à fait similaire à celui mesuré au départ.

En conclusion, la fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer par le ligand DOP-TEG-C_6 s'est révélée très efficace pour leur transfert dans l'eau. Les dispersions colloïdales de nanoparticules obtenues sont remarquablement stables dans tous les milieux aqueux

étudiés, allant de l'eau au sérum. De plus, les solutions obtenues présentent une très bonne stabilité sur une gamme de température s'étendant de 0 à 80°C.

2.2.2.2 Ligand DOP-TEG-COOH

Le second ligand étudié pour la fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer est le ligand DOP-TEG-COOH (Figure 17). La fonction carboxylique étant déprotonée dans les conditions de pH étudiées, on considérera en pratique ce ligand comme anionique bien qu'il soit formellement neutre.

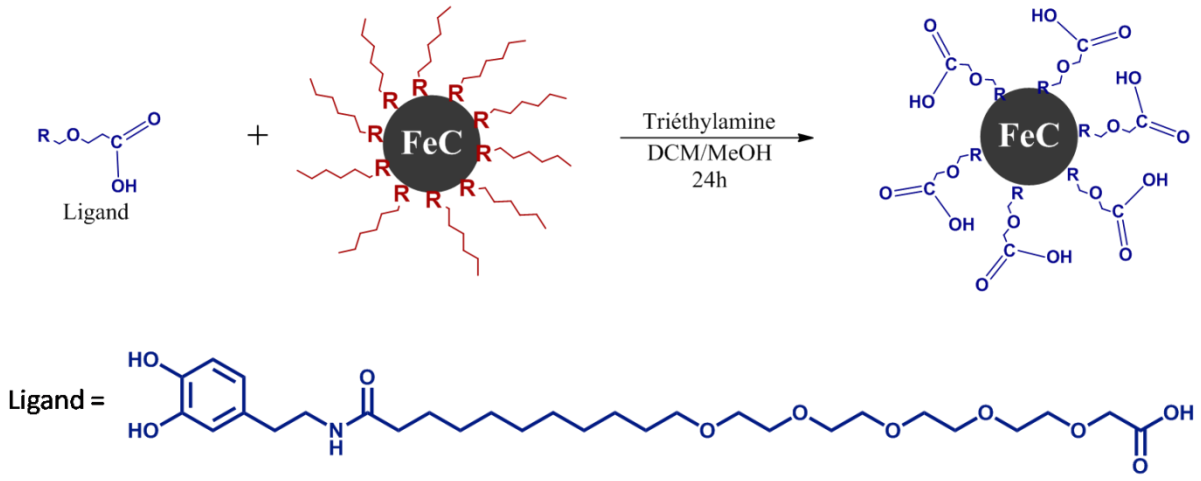


Figure 17 : Fonctionnalisation des nanoparticules de FeC par le ligand DOP-TEG-COOH.

Le protocole d'échange de ligand utilisé est le même que pour le ligand DOP-TEG-C_6. Il est cependant important de noter que lors de l'ajout d'eau dé-ionisée aux nanoparticules fonctionnalisées, la dispersion de ce dernière est très médiocre. Le pH de l'eau dé-ionisée étant d'environ 5, les fonctions acides carboxyliques des ligands ne sont pas déprotonnées dans ces conditions. Il est alors nécessaire d'élever légèrement le pH de l'eau (par ajout de quelques gouttes de solution de NaOH 1M) afin de déprotonner les fonctions acides en des carboxylates et ainsi assurer la bonne dispersion des nanoparticules. Comme dans le cas du ligand DOP-TEG-C_6, la solution colloïdale obtenue (~ 5 $mg.mL^{-1}$) présente les propriétés d'un ferrofluide, et il n'est pas possible de faire précipiter les nanoparticules par application d'un aimant externe. Des images MET des nanoparticules transférées dans l'eau sont proposées ci-dessous (Figure 18).

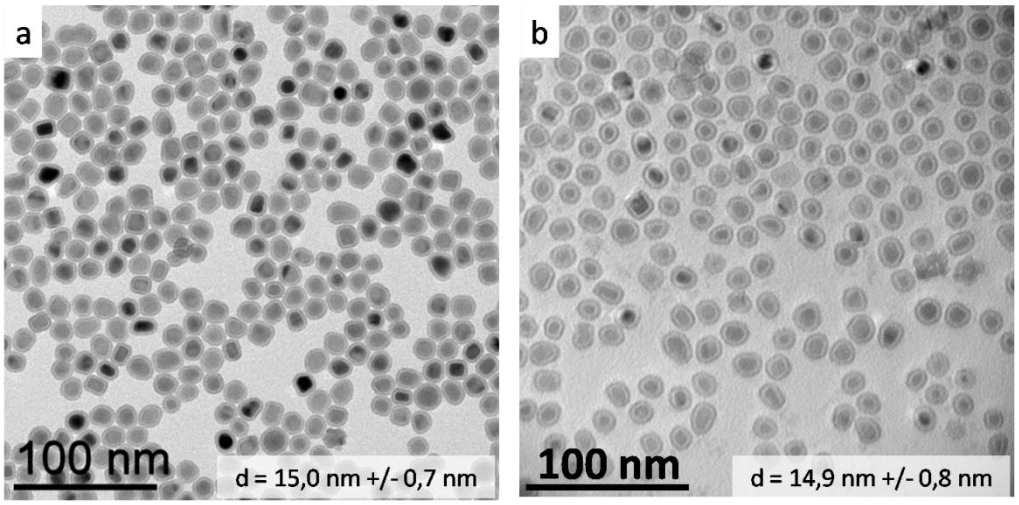


Figure 18 : Analyse MET des nanoparticules de FeC. (a) nanoparticules de départ, (b) nanoparticules fonctionnalisées et transférées dans l'eau.

La morphologie (taille, forme) des nanoparticules n'a pas été altérée par leur transfert dans l'eau. Aucun signe de coalescence n'est visible.

La présence du ligand DOP-TEG-COOH à la surface des nanoparticules a été confirmée par analyse LDIMS. Le spectre de masse obtenu est disponible en **Annexe 4**.

Suivant une démarche très similaire à celle adoptée pour le ligand DOP-TEG-C_6, la stabilité des nanoparticules fonctionnalisées avec DOP-TEG-COOH a été étudiée par DLS dans différents milieux aqueux. La Figure 19 montre les résultats obtenus au cours du temps dans le cas de nanoparticules dispersées dans le PBS et le sérum.

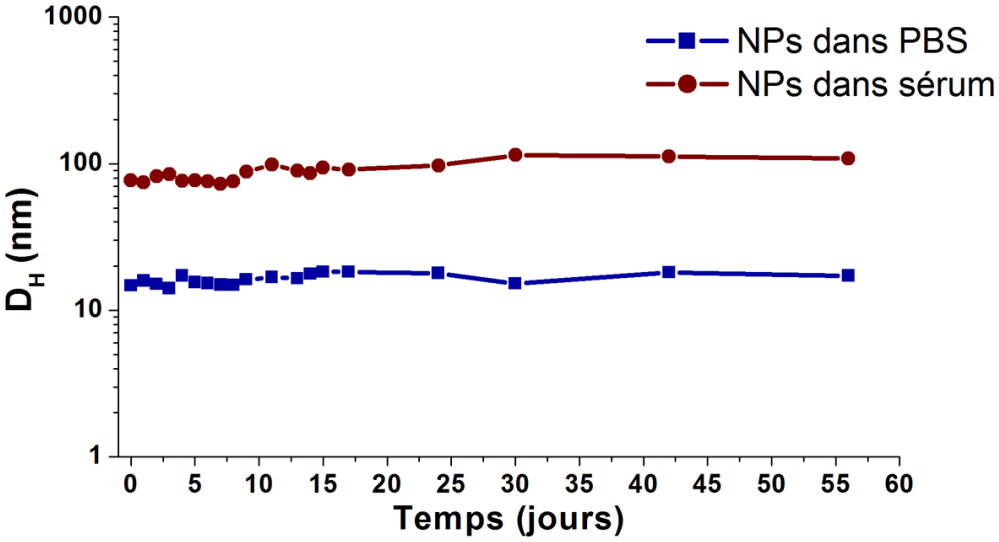


Figure 19 : Evolution en fonction du temps du diamètre hydrodynamique de nanoparticules dispersées dans le PBS et dans le sérum.

Remarque : la dispersion et stabilité des nanoparticules est également très bonne dans l'eau (pH 8) et le PB.

Avec des diamètres hydrodynamiques moyens de 16,3 nm dans le PBS et 87,6 nm dans le sérum, les observations sont comparables à celles décrites pour le ligand DOP-TEG-C_6. Alors que les nanoparticules sont stabilisées de manière individuelle dans le PBS, elles ont tendance à s'assembler spontanément dans le sérum pour former des objets d'environ 90 nm.

La stabilité des solutions colloïdales a également été étudiée en fonction de la température, et les résultats sont disponibles ci-dessous (Figure 20).

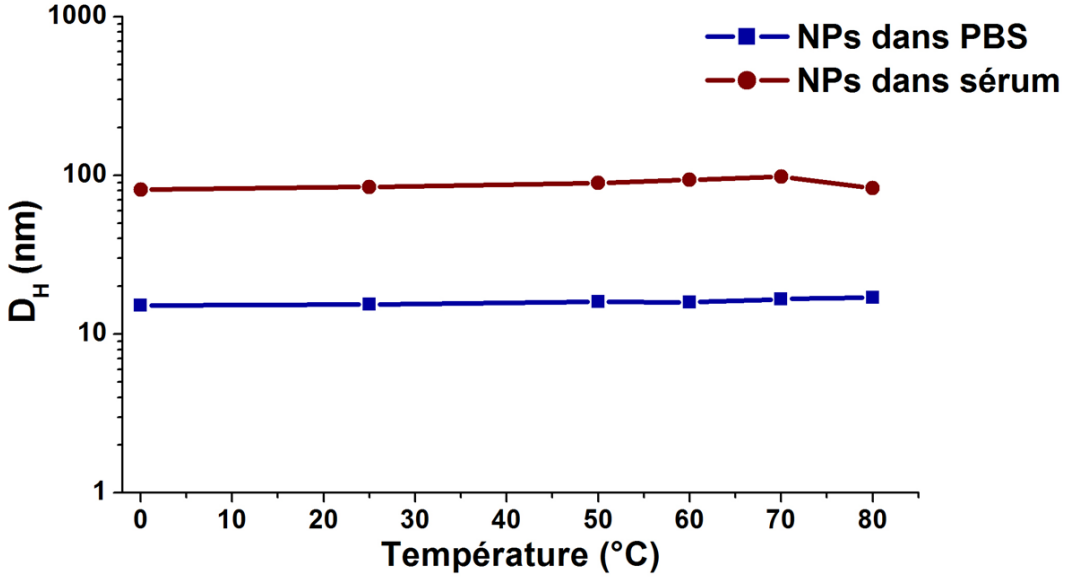


Figure 20 : Evolution en fonction de la température du diamètre hydrodynamique de nanoparticules dispersées dans le PBS et dans le sérum.

Les nanoparticules stabilisées avec DOP-TEG-COOH présentent une très bonne stabilité à la température.

Le ligand DOP-TEG-COOH est donc également un très bon ligand pour le transfert dans l'eau des nanoparticules de carbure de fer. Il faut néanmoins veiller dans ce cas à ce que le pH des milieux aqueux considérés soit suffisamment élevé pour que les fonctions acides carboxyliques soient déprotonnées.

2.2.2.3 Ligand DOP-TEG-Zwitter

Le dernier ligand présenté est le ligand zwitterionique noté DOP-TEG-Zwitter (Figure 21).

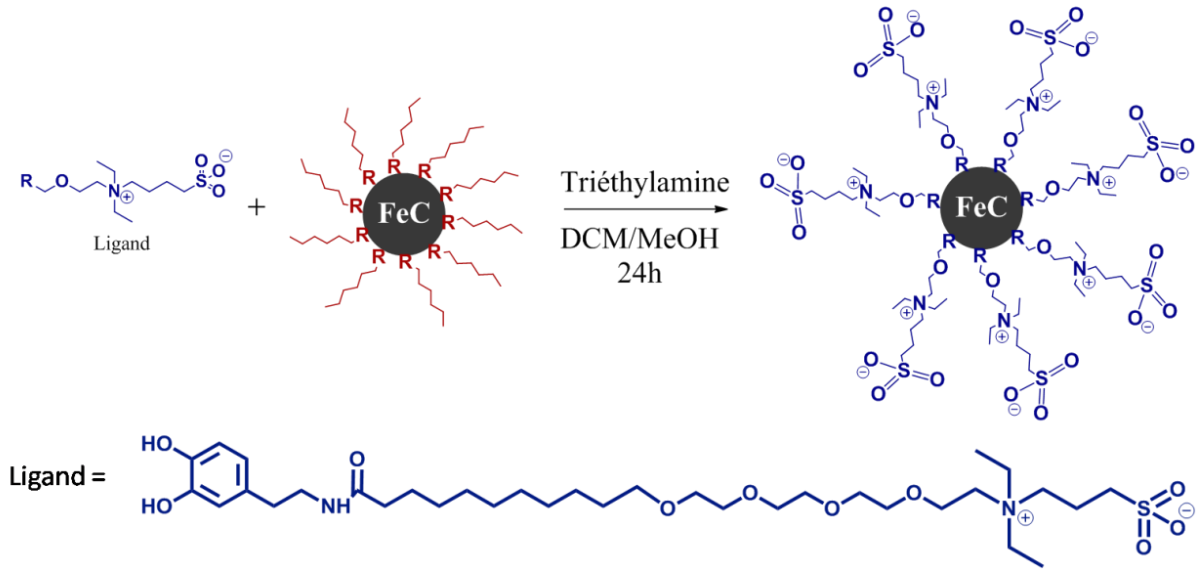


Figure 21 : Fonctionnalisation des nanoparticules de FeC par le ligand DOP-TEG-Zwitter.

L'étude de fonctionnalisation et de stabilité des nanoparticules de carbure de fer en milieux aqueux est en tout point similaire à celles décrites pour les ligands DOP-TEG-C_6 et DOP-TEG-COOH. La solution aqueuse obtenue (~ 5 mg/mL) après la fonctionnalisation et la purification des nanoparticules de carbure de fer présente une fois de plus les propriétés d'un ferrofluide. La présence du ligand DOP-TEG-Zwitter à la surfaces des nanoparticules a été confirmée par analyse LDIMS (Annexe 4).

La morphologie des nanoparticules une fois transférées dans l'eau a été étudiée par MET (Figure 22).

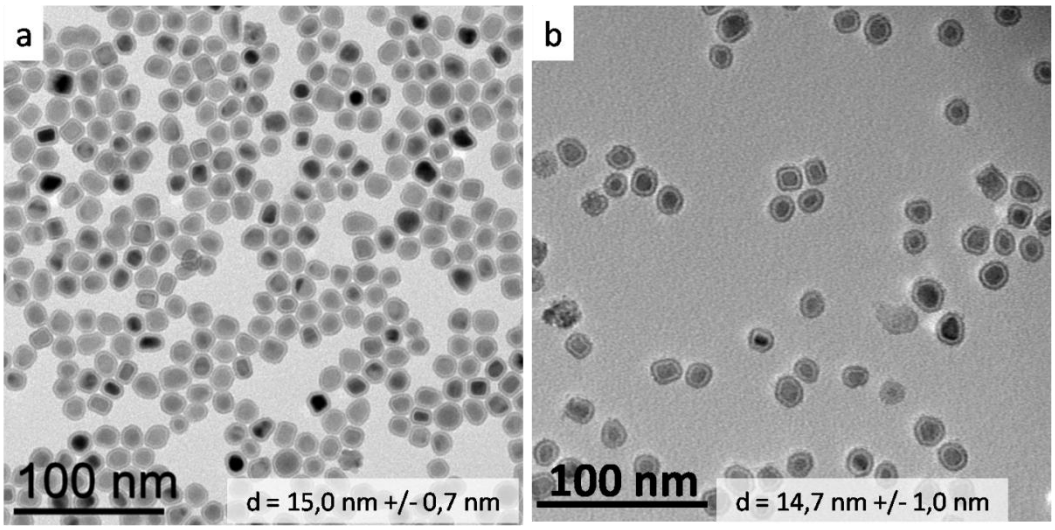


Figure 22 : Analyse MET des nanoparticules de FeC. (a) nanoparticules de départ, (b) nanoparticules fonctionnalisées et transférées dans l'eau.

Les images obtenues montrent que les nanoparticules conservent globalement la taille et la forme de celles de départ.

Le résultat du suivi par DLS de la stabilité des nanoparticules fonctionnalisées en milieux aqueux est présenté ci-après (Figure 23).

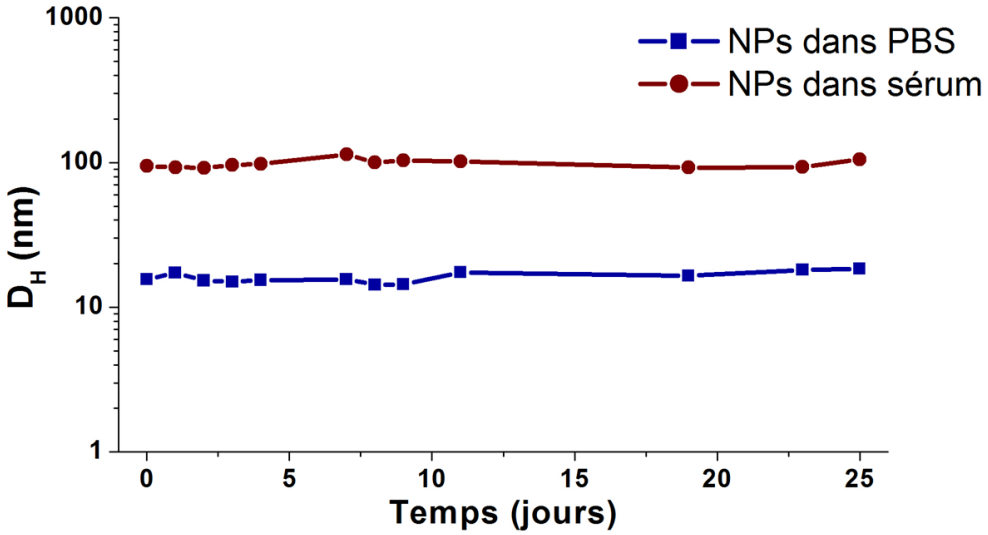


Figure 23 : Evolution en fonction du temps du diamètre hydrodynamique de nanoparticules dispersées dans le PBS et dans le sérum.

On observe la même tendance que précédemment, avec les nanoparticules stabilisées individuellement dans le PBS, mais qui s'auto-organisent en assemblées de ~ 100 nm lorsqu'elles sont dispersées dans le sérum.

La stabilité des solutions colloïdales a également été étudiée en fonction de la température, et les résultats sont disponibles ci-dessous (Figure 24).

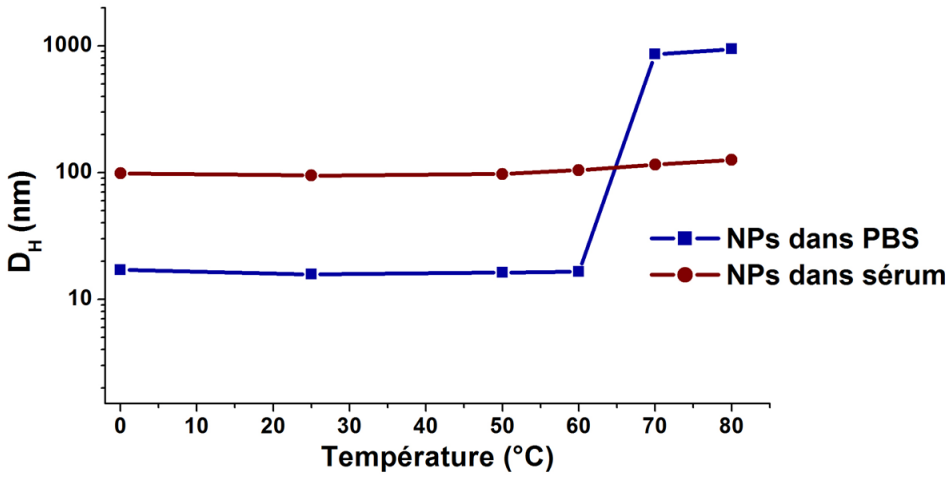


Figure 24 : Evolution en fonction de la température du diamètre hydrodynamique de nanoparticules dispersées dans le PBS et dans le sérum.

Pour des températures d'exposition allant de 0 à 60°C, la stabilité des nanoparticules dans les solutions étudiées est très bonne. Au-delà de 60°C en revanche, on observe la formation et la précipitation d'agrégats dans le PBS. Ce phénomène reste limité dans le sérum, avec seulement une augmentation de diamètre hydrodynamique de ~ 95 nm (25°C) à ~ 126 nm (80°C).

Ce ligand zwitterionique est donc capable, comme les ligands cationiques et anioniques présentés précédemment, de stabiliser efficacement les nanoparticules de fer en milieux aqueux complexes. La stabilité en température des solutions colloïdales formées est bonne jusqu'à 60°C, mais au-delà, une agrégation et une précipitation des nanoparticules sont observées, en particulier dans le PBS.

2.2.3 Résumé

Effectuons maintenant un récapitulatif des différents ligands testés – qu'ils soient commerciaux ou synthétisés au laboratoire – et de leur capacité à transférer et à assurer la stabilité des nanoparticules de carbure de fer en milieu aqueux. Un tableau contenant ces informations est disponible ci-dessous (Figure 25).

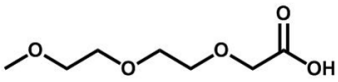
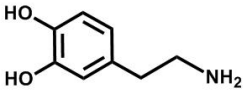
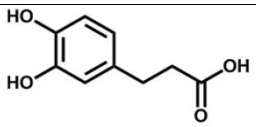
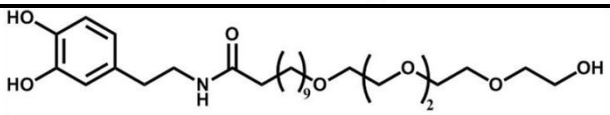
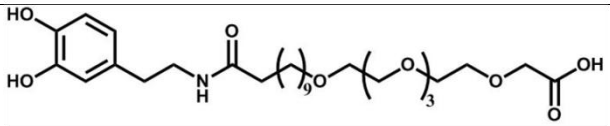
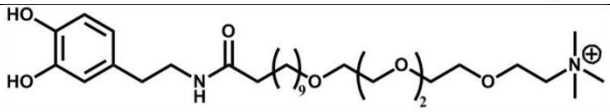
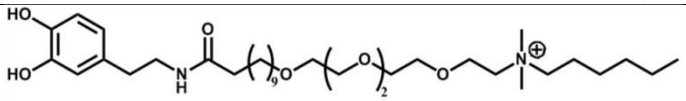
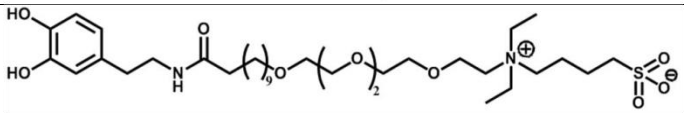
	Ligand	Eau	PB[a]	PBS[b]	Sérum[c]
Ligands commerciaux		✗	✗	✗	✗
		✗	✗	✗	✗
		✗	✗	✗	✗
Ligands synthétisés		✓	✓	✓	✓
		✓	✓	✓	✓
		✓	✓	✓	✓
		✓	✓	✓	✓
		✓	✓	✓	✓

Figure 25 : Tableau récapitulatif des ligands testés pour la fonctionnalisation des nanoparticules de carbure de fer. [a]PB = Phosphate Buffer 5 mM, [b]PBS = Phosphate Buffer Saline 150 mM, [c]Serum contenant 10% BSA.

La première conclusion évidente est que les ligands commerciaux testés ne permettent pas de disperser les nanoparticules de carbure de fer dans l'eau. À l'inverse, l'ensemble des ligands « complexes » synthétisés au laboratoire sont capables de transférer et stabiliser les nanoparticules dans les différents milieux étudiés, allant de l'eau au sérum. Ces résultats mettent en évidence l'importance critique de la structure des ligands dans la stabilisation de nanoparticules magnétiques en milieu aqueux.

2.3 Influence de l'oxydation (eau + air) sur les propriétés des nanoparticules

Nous avons vu dans la partie précédente que l'utilisation de ligands dérivés de la dopamine permet le transfert dans l'eau des nanoparticules de carbure de fer.

Intéressons-nous maintenant aux modifications structurales et magnétiques subies par les nanoparticules sous l'effet de l'oxydation générée par le contact avec l'eau et l'air. Nous avons pour cela analysé des nanoparticules de carbure de fer ayant passé 4 mois dans l'eau (et sous air) par DRX et VSM (Figure 26).

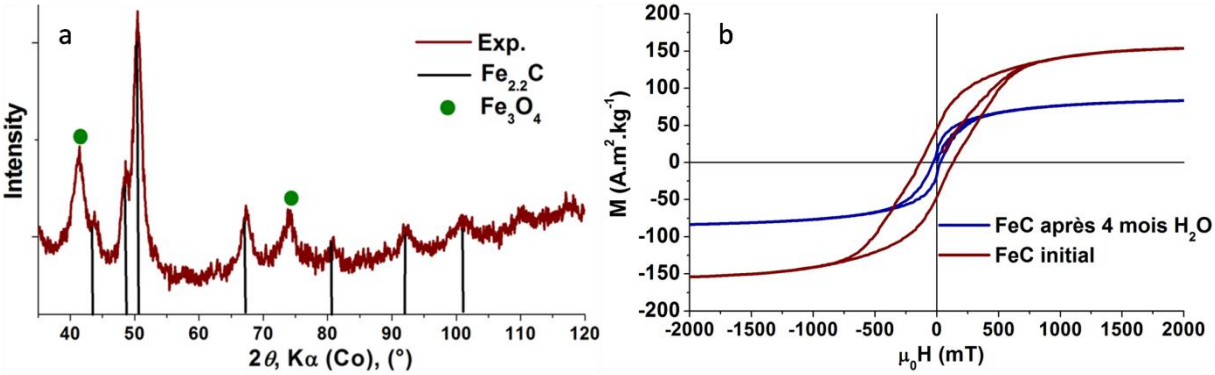


Figure 26 : Caractérisation structural et magnétique des nanoparticules de FeC avant et après 4 mois dans l'eau. (a) analyse DRX, (b) analyse VSM à 300 K.

<u>Remarque</u> : les résultats présentés sont associés aux nanoparticules fonctionnalisées par le ligand DOP-TEG-C6. Les nanoparticules fonctionnaliséespar les autres types de ligands présentent des propriétés comparables.

Le diffractogramme des RX met en évidence une oxydation avancée des nanoparticules après 4 mois dans l'eau (apparition des pics larges à 42° et 74°). Malgré des tailles de cristallites réduites (6,4 nm $Fe_{2.2}C$, calcul effectué avec la formule de Scherrer), la phase cristalline $Fe_{2.2}C$ est toutefois toujours bien visible. On peut supposer que les nanoparticules sont maintenant constituées d'une coquille d'oxyde de fer, et d'un cœur de carbure $Fe_{2.2}C$. L'analyse VSM à 300 K confirme l'oxydation des nanoparticules, leur aimantation à saturation passant de ~ 160 à ~ 90 $A.m^2.kg^{-1}$ et leur champ coercitif de ~ 130 à ~ 35 mT.

Afin d'estimer l'impact de l'oxydation sur les propriétés hyperthermiques des nanoparticules, leur *SAR* a été déterminé par calorimétrie et comparé à celui des nanoparticules de départ (Figure 27).

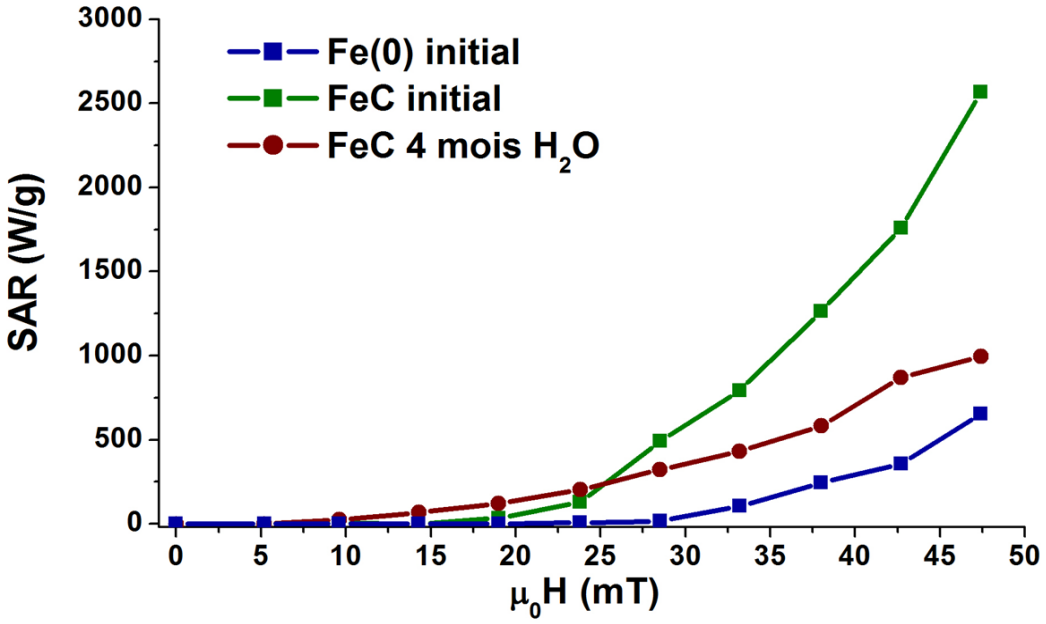


Figure 27 : Graphe présentant les *SAR*s à 100 kHz des nanoparticules de Fe(0) de départ, des nanoparticules de FeC avant et après 4 mois dans l'eau.

Après avoir passé 4 mois dans l'eau et sous air, les nanoparticules de carbure de fer possèdent des puissances de chauffe nettement réduites par rapport aux nanoparticules de FeC de départ. On constate cependant que le *SAR* de ces nanoparticules oxydées est toujours supérieur à celui des nanoparticules de Fe(0) de départ, et approche les 1000 $W.g^{-1}$ à 47 mT.

En somme, malgré une oxydation manifeste, les nanoparticules de carbure de fer conservent des propriétés hyperthermiques intéressantes après une exposition de 4 mois à l'eau et à l'air. Ces résultats sont encourageants en vue de l'utilisation de ces nanoparticules en conditions biologiques. Une solution intéressante pour limiter l'oxydation des nanoparticules et la dégradation de leurs propriétés magnétiques consisterait à les protéger avec une coquille de carbone.

3. Les nanoparticules de carbure de fer en milieu biologique

Il est important de noter que les tests de toxicité et d'internalisation cellulaire discutés ci-après ont été réalisés par Gülen Yesilbag Tonga, doctorante biochimiste dans l'équipe du Pr. V. M. Rotello.

3.1 Toxicité cellulaire des nanoparticules de carbure de fer

Les nanoparticules de carbure de fer ayant été transférées et stabilisées dans l'eau avec succès, intéressons-nous maintenant à leur toxicité cellulaire. La toxicité (et donc la biocompatibilité) des nanoparticules dépend bien sûr du métal mis en jeu, mais la nature de ligands présents à leur surface joue également un rôle très important. Nous avons à présent cinq ligands disponibles possédant des fonctions et charges différentes, et il sera intéressant de voir dans quelle mesure la nature de ces ligands impact la toxicité cellulaire des nanoparticules de carbure de fer. Parmi ces cinq ligands, trois ont pu être testés : DOP-TEG-C_6, COOH et Zwitter.

3.1.1 Méthode

Des cellules de type HeLa ont été sélectionnées pour ces tests. Pour un test standard, 10 000 cellules HeLa sont incubées pendant un temps *t* (= 4 h, 24 h) dans un milieu contenant une concentration en nanoparticules de carbure de fer connue, 10% de FBS (*Fetal Bovine Serum*) et 1% d'antibiotique DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle Medium*, milieu de culture cellulaire classique fournissant les apports nutritifs nécessaires à la survie des cellules). Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, 288 puits répartis sur 3 plaques différentes sont remplis avec le mélange décrit précédemment.

À l'issue du temps d'incubation fixé, les cellules sont lavées deux fois au PBS puis leur survie est évaluée par test colorimétrique (Alamar blue).

3.1.2 Résultats

Les résultats obtenus pour les trois ligands étudiés sont présentés ci-après (Figure 28).

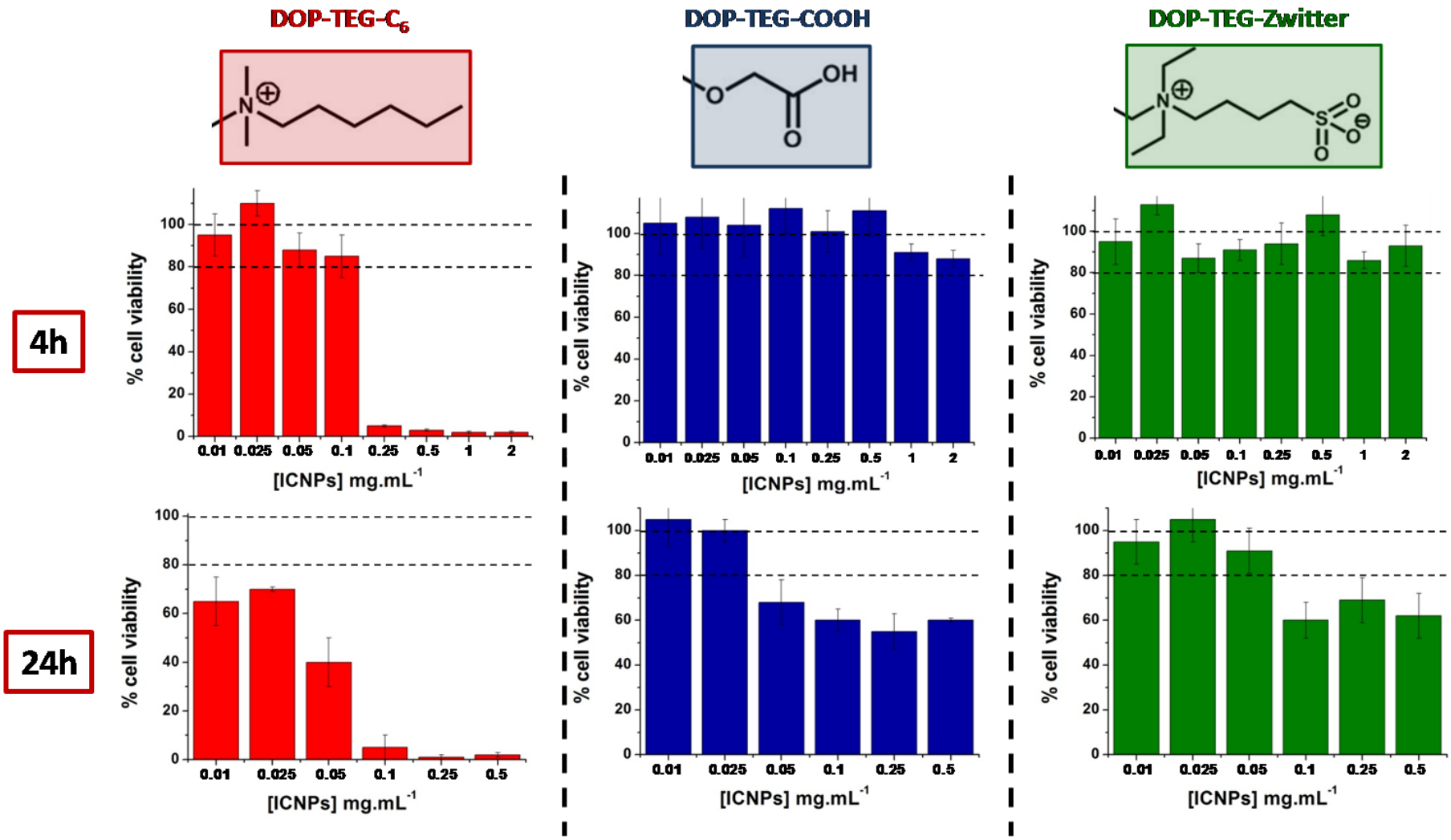


Figure 28 : Résultats des tests de toxicité cellulaire menés sur les systèmes FeC-[DOP-TEG-C_6, COOH et Zwitter] pour différentes concentrations et temps d'incubation. Les graphes indiquent le pourcentage de survie des cellules en fonction de la concentration en nanoparticules du milieu d'incubation.

La Figure 28 met en évidence une toxicité marquée des nanoparticules fonctionnalisées avec le ligand DOP-TEG-C_6. Même pour des temps d'incubation courts (4 h), la mortalité des cellules est importante à partir d'une concentration en nanoparticules de 0,1 $mg.mL^{-1}$. On peut supposer que cette toxicité est causée par l'interaction entre la chaîne alkyle hydrophobe de la fonction cationique du ligand et les cellules.

Les nanoparticules fonctionnalisées avec les ligands DOP-TEG-COOH et DOP-TEG-Zwitter font en revanche preuve d'une très faible toxicité, même pour des concentrations en nanoparticules élevées (exemple : > 90% de survie des cellules après 4 h d'incubation dans un milieu à 2 $mg.mL^{-1}$ de nanoparticules). Il est important de noter que pour un temps d'incubation long (24 h), la survie des cellules est totale jusqu'à une concentration de 0,025 $mg.mL^{-1}$.

Ces résultats mettent clairement en évidence que la biocompatibilité des nanoparticules de carbure de fer dépend fortement de la nature des ligands qui se trouvent à leur surface.

La biocompatibilité de ces nanoparticules fonctionnalisées est tout à fait comparable, voire meilleure que celles que l'on peut trouver dans la littérature pour des nanoparticules d'oxyde[14] et de carbure de fer. Xie *et al*. décrivent par exemple le transfert dans l'eau de nanoparticules de Fe_5C_2 avec un ligand de type PEG doté d'une fonction carboxylique.[15] Ils observent une survie des cellules de l'ordre de 80% après 24 h d'incubation à une concentration de 0,025 $mg.mL^{-1}$. Toujours dans le cas de nanoparticules de Fe_5C_2, Hou *et al.* montrent que l'incubation pendant 24 h de cellules en présence de 0,020 $mg.mL^{-1}$ de nanoparticules couvertes de BSA (*Bovine Serum Albumine*) conduit à une survie cellulaire d'environ 90%.[16]

Le ligand DOP-TEG-Zwitter nous permet ici d'avoir une meilleure survie (> 90%) avec une concentration double en nanoparticules (0,05 $mg.mL^{-1}$).

3.2 Internalisation cellulaire des nanoparticules de carbure de fer

Nous venons de voir que jouer sur la nature des ligands permet de modifier la toxicité des nanoparticules fonctionnalisées. Intéressons-nous à présent à l'influence de ces ligands sur la capacité des nanoparticules à entrer dans les cellules.

3.2.1 Méthode

Pour cette étude, les cellules de type HeLa ont une fois encore été sélectionnées. Pour une expérience standard, 40 000 cellules sont incubées pendant 4 h dans un milieu contenant une concentration connue de nanoparticules (0,5 ; 1,0 et 2,0 $mg.mL^{-1}$). Pour chaque ligand et concentration étudié, l'expérience est menée parallèlement dans trois puits différents afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Après 4 h, les cellules sont lavées trois fois au PBS puis analysées par ICP-MS afin de déterminer la quantité de fer qu'elles contiennent (exprimée en ppb de fer et en pg de fer par cellule). La quantité de fer mesurée fournit alors des indications sur l'internalisation cellulaire des nanoparticules. Afin d'éliminer la contribution du fer naturellement présent dans les cellules, un « blanc » est effectué en analysant des cellules n'ayant pas été incubées en présence de nanoparticules.

3.2.2 Résultats

Les résultats des tests d'internalisation cellulaire effectués sur les nanoparticules de carbure de fer fonctionnalisées avec les ligands DOP-TEG-C6, COOH et Zwitter sont présentés ci-dessous (Figure 29). Sont rappelés en parallèle les pourcentages de survie des cellules incubées 4 h dans les mêmes conditions de concentrations.

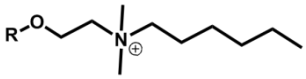
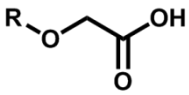
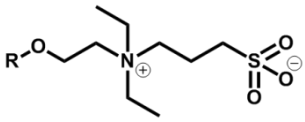
Ligand	**Concentration nanoparticules** ($mg.mL^{-1}$)	**Viabilité** (%)	**ppb_{Fe}/puit** [incertitude%]	**pg_{Fe}/cellule** [incertitude%]
Blanc	-	100	17,1 [8]	4,1 [9]
DOP-TEG-C6 	0,5	1,5	169,4 [34]	44,0 [36]
	1,0	1,8	349,3 [31]	88,1 [29]
	2,0	2,6	821,8 [9]	212,5 [8]
DOP-TEG-COOH 	0,5	100	9,2 [15]	2,1 [14]
	1,0	90,1	14,1 [9]	3,5 [8]
	2,0	85,7	9,5 [39]	2,3 [40]
DOP-TEG-Zwitter 	0,5	100	275,9 [2]	68,4 [4]
	1,0	86,3	550,8 [3]	139,7 [3]
	2,0	92,8	234,0 [13]	59,5 [12]

Figure 29 : Tableau regroupant les données de viabilité et de concentration en Fe de cellules incubées 4 h dans des solutions de nanoparticules de différentes concentrations.

Pour une représentation plus visuelle de ces données, la concentration en fer dans les cellules a été tracée en fonction de la concentration en nanoparticules du milieu d'incubation des cellules (Figure 31).

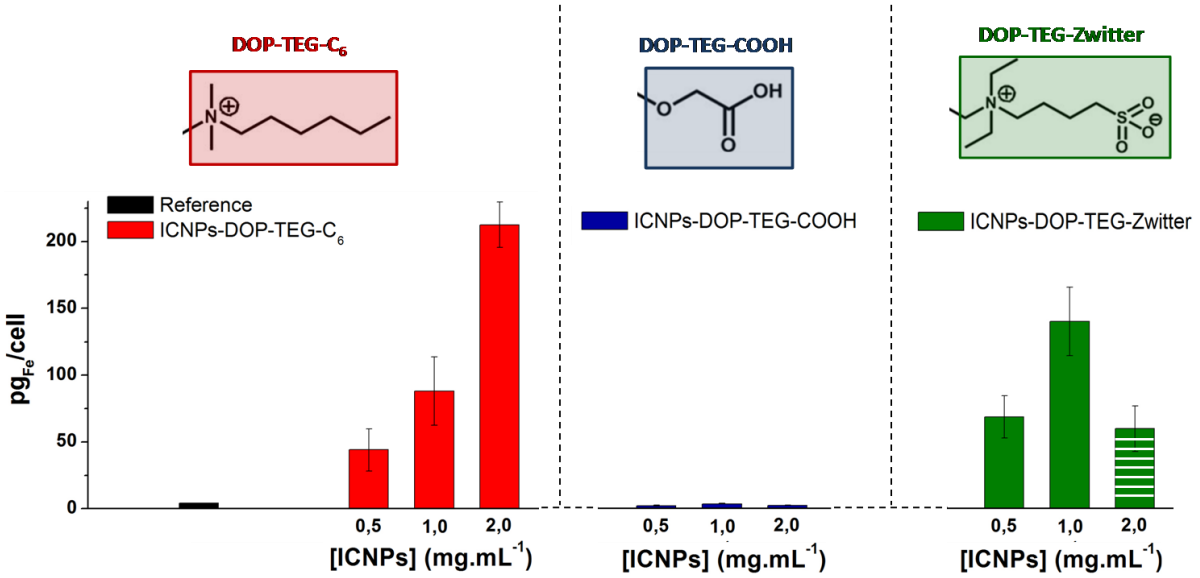


Figure 30 : Evolution de l'internalisation cellulaire des nanoparticules en fonction de la concentration du milieu d'incubation et de la nature des ligands utilisés.

Dans le cas des nanoparticules fonctionnalisées avec le ligand DOP-TEG-C_6, les résultats montrent une augmentation de la concentration en fer dans les cellules lorsque la concentration en nanoparticules du milieu d'incubation augmente. Cette évolution plutôt linéaire met en évidence une pénétration cellulaire aisée des nano-objets. Il n'est pas surprenant que le ligand DOP-TEG-C_6 conduise à une bonne internalisation cellulaire des nanoparticules puisque sa fonction cationique lui permet d'interagir très facilement avec les parois cellulaires qui sont, elles, chargées négativement (attraction électrostatique)[17]. Les nanoparticules fonctionnalisées par le ligand DOP-TEG-Zwitter présentent un comportement similaire, avec une augmentation linéaire de la concentration en fer des cellules pour des incubations de 0 à 1 $mg.mL^{-1}$ en nanoparticules. On observe en revanche une brusque diminution de l'internalisation cellulaire dans le cas d'une incubation à 2 $mg.mL^{-1}$ en nanoparticules. On peut attribuer ce résultat à une mauvaise stabilité des nanoparticules de carbure de fer dans ces conditions de concentration menant à leur agrégation et précipitation partielles, et donc à une internalisation cellulaire réduite. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de répéter l'expérience pour valider ou non cette hypothèse.

Enfin, on remarque que les nanoparticules fonctionnalisées par le ligand DOP-TEG-COOH ne rentrent pas du tout dans les cellules (quelle que soit la concentration de la solution d'incubation), les concentrations en fer étant au niveau de celles mesurées pour les cellules de références (non exposées aux nanoparticules). Une fois de plus, l'observation réalisée peut être corrélée à la structure du ligand, la fonction carboxylate anionique générant des interactions électrostatiques répulsives avec les membranes cellulaires également chargées négativement. Les nanoparticules fonctionnalisées présentant une surface négativement chargée ont ainsi beaucoup de mal à entrer en contact avec les cellules, et donc encore plus à s'internaliser. On peut toutefois noter que cette observation ne constitue pas une règle générale, Gazeau *et al.* ayant notamment montré que les membranes cellulaires, bien que généralement chargées négativement, possèdent également des zones contenant des sites cationiques permettant l'attachement de nanoparticules anioniques.[18] Pour davantage de détails concernant l'influence de la chimie de surface des nanoparticules sur leurs interactions avec les cellules, on pourra se référer à la revue suivante :[19].

Une illustration de l'influence de la charge des ligands sur la capacité des nanoparticules à approcher et à pénétrer à l'intérieur des cellules est proposée ci-dessous (Figure 32).

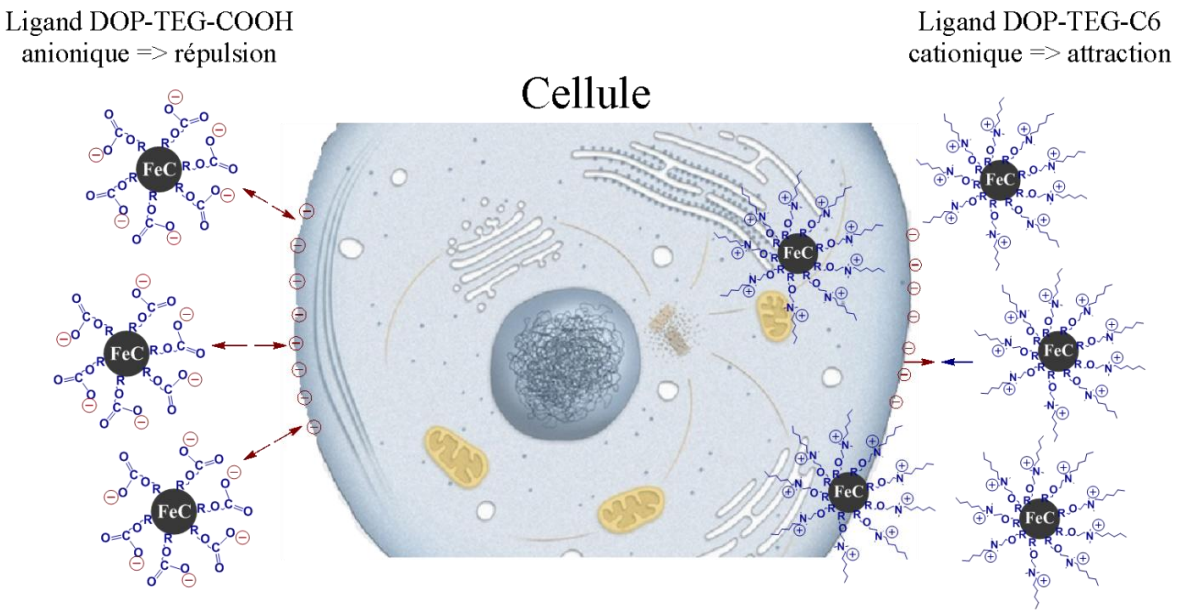


Figure 32 : Illustration de l'influence de la structure des ligands sur la capacité des nanoparticules à entrer dans les cellules.

On peut noter que les niveaux d'internalisation cellulaire observés avec les systèmes FeC-DOP-TEG-C_6 et Zwitter sont du même ordre de grandeur que ceux reportés pour des

nanoparticules d'oxyde de fer utilisées en hyperthermie magnétique médicale : [50-400] pg/cellule.[20,21]

3.3 Conclusion

Nous avons vu dans cette partie 3 que la toxicité et l'internalisation cellulaire de nanoparticules dépendent fortement de la nature des ligands qui les stabilisent. Ainsi avons-nous identifié trois systèmes aux comportements fondamentalement différents :

- système toxique rentrant facilement dans les cellules : FeC-DOP-TEG-C_6.

- système très peu toxique rentrant facilement dans les cellules : FeC-DOP-TEG-Zwitter.

- système très peu toxique rentrant difficilement dans les cellules : FeC-DOP-TEG-COOH.

Nous allons voir dans la partie suivante les potentielles applications biomédicales de ces différents systèmes.

4. Vers des applications biomédicales

Notre travail sur la synthèse des ligands nous a permis d'accéder à des nanoparticules stables en milieux aqueux et présentant des propriétés de toxicité et d'internalisation cellulaire variées. Intéressons-nous maintenant aux potentielles applications des systèmes étudiés.

4.1 Système FeC-DOP-TEG-C_6

Les nanoparticules de carbure de fer fonctionnalisées par le ligand DOP-TEG-C_6 présentent une grande stabilité en milieux aqueux, une toxicité cellulaire marquée et s'internalisent facilement dans les cellules. L'application envisagée – et actuellement à l'étude – pour ces nanoparticules est la destruction de biofilms par induction magnétique. Les nanoparticules interagissant facilement avec les bactéries des biofilms (chargées négativement), l'idée est ici de combiner leur toxicité intrinsèque à l'effet thermique généré par l'action d'un champ magnétique alternatif pour réaliser la destruction de biofilms en solution.

4.2 Système FeC-DOP-TEG-Zwitter

Les nanoparticules de carbure de fer fonctionnalisées par le ligand DOP-TEG-Zwitter présentent une grande stabilité en milieux aqueux, une très faible toxicité cellulaire et s'internalisent facilement dans les cellules. Ce système semble particulièrement adapté à l'hyperthermie médicale.

4.3 Système FeC-DOP-TEG-COOH

Les nanoparticules de carbure de fer fonctionnalisées par le ligand DOP-TEG-COOH présentent une grande stabilité en milieux aqueux, une très faible toxicité cellulaire et s'internalisent très difficilement dans les cellules. Ce système est donc destiné à des applications pour lesquelles il est préférable que les nanoparticules ne rentrent pas dans les cellules.

Nous avons tout d'abord identifié l'imagerie par résonnance magnétique (IRM), les nanoparticules jouant dans ce cas le rôle d'agents de contraste. Gao *et al.*[22] et Xie *et al.*[15] ont d'ailleurs montré que des nanoparticules de carbure de fer de type Fe_5C_2 sont des candidates prometteuses pour l'IRM, leur aimantation à saturation élevée leur conférant des propriétés de contraste bien supérieures à celles des nanoparticules d'oxyde de fer. Il serait donc intéressant d'étudier le comportement de nos nanoparticules de $Fe_{2.2}C$ pour cette application.

La seconde application biomédicale envisagée appartient au domaine de l'ingénierie tissulaire, et fait intervenir le phénomène de magnétophorèse inverse. L'idée repose sur l'utilisation des propriétés magnétiques d'un ferrofluide injecté à haute concentration afin d'aligner/manipuler les cellules grâce à un champ magnétique (statique) externe. L'objectif ultime est de pouvoir accélérer la guérison de blessures par alignement des cellules, permettant ainsi la régénération plus rapide des tissus. Ce concept a été proposé et étudié par V. M. Rotello *et al.*,[23-24] notamment dans le cas d'un ferrofluide constitué de nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_3O_4) couvertes de BSA (voir Figure 33).[23]

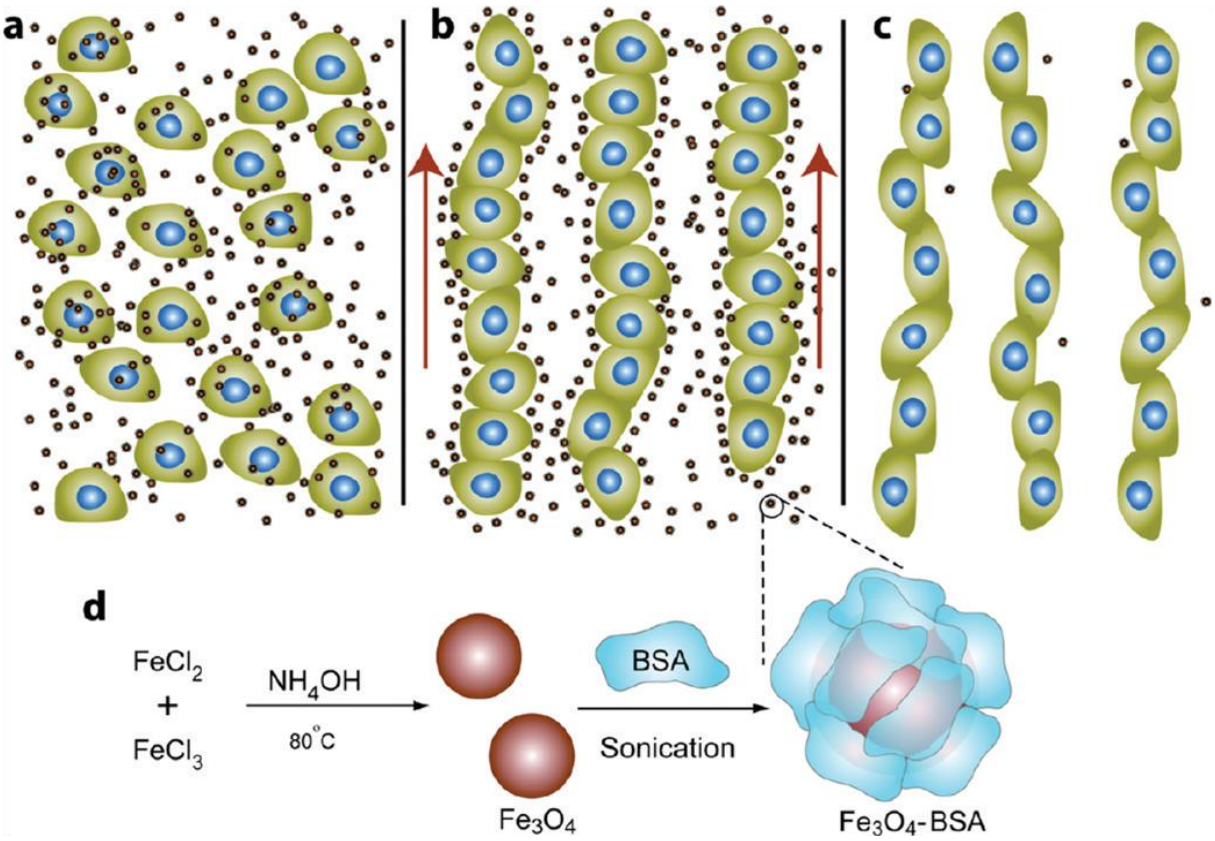


Figure 33 : Utilisation d'un ferrofluide de nanoparticules d'oxyde de fer pour l'alignement des cellules par magnétophorèse inverse. Figure tirée de[23]. (a) cellules + nanoparticules d'oxyde de fer, (b) alignement des cellules par application d'un champ magnétique externe, (c) cellules alignées même après élimination des nanoparticules, (d) voie de synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer.

Ils ont pu démontrer la possibilité d'aligner des cellules,[23] mais malheureusement l'internalisation cellulaire trop importante des nanoparticules d'oxyde de fer utilisées et leur génotoxicité marquée ne leur a pas permis de pousser cette étude plus loin (résultats non publiés). Avec le système FeC-DOP-TEG-COOH, nous espérons pouvoir régler le problème de la génotoxicité (les nanoparticules ne rentrant pas dans les cellules) et améliorer la réponse magnétique du ferrofluide grâce à l'aimantation à saturation élevée des nanoparticules de carbure de fer.

Pour finir, ce système est actuellement étudié en hyperthermie médicale. Telles quelles, nous avons vu que les nanoparticules sont incapables de pénétrer dans les cellules. Il est cependant possible de modifier ce comportement en fonctionnalisant l'acide carboxylique des ligands. Nous travaillons actuellement en collaboration avec l'équipe du Dr. Daniel Fourmy (équipe *Réceptologie et Ciblage Thérapeutique en Cancérologie* du LPCNO) dans le but de greffer un récepteur très spécifique au système FeC-DOP-TEG-COOH. Les nano-objets résultants

devraient être capables de cibler et pénétrer spécifiquement dans les cellules cancéreuses choisies. On peut noter que les premiers tests de ciblage sélectifs ont apporté des résultats particulièrement prometteurs et encourageants.

5. Conclusion

Nous avons vu à travers ce chapitre que le transfert dans l'eau de nos nanoparticules de carbure de fer nécessite l'utilisation de ligands complexes. Plus précisément, des ligands dérivés de la dopamine se sont révélés particulièrement adaptés au transfert et à la stabilisation des nanoparticules dans l'eau. Les nanoparticules ainsi fonctionnalisées font preuve d'une remarquable stabilité dans différents milieux aqueux, dont le sérum. De plus, la stabilité des nanoparticules est telle que la solution obtenue peut être manipulée par un aimant externe sans que les nanoparticules précipitent (comportement de ferrofluide). L'exposition à l'eau et à l'air conduit à l'oxydation partielle des nanoparticules, mais leur puissance de chauffe demeure conséquente (~ 1000 $W.g^{-1}$ à 47 mT). Des études de toxicité et d'internalisation cellulaire ont mis en évidence l'influence cruciale de la nature des ligands. Ainsi la biocompatibilité et la capacité des nanoparticules à pénétrer dans les cellules ne dépend-elle pas uniquement de la nature du métal, mais aussi de la charge et de la structure des ligands utilisés. Nous avons en particulier identifié des systèmes [nanoparticules-ligands] très peu toxiques présentant un grand potentiel pour l'hyperthermie médicale.

Références

[1] C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo, B. Xu, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 9938-9939.

[2] J. Xie, C. Xu, N. Kohler, Y. Hou, S. Sun, *Advanced Materials*, **2007**, 19, 3163-3166.

[3] R. Hong, N. O. Fischer, T. Emrick, V. M. Rotello, *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 4617-4621.

[4] B. Yan, Y. Jeong, L. A. Mercante, G. Y. Tonga, C. Kim, Z-J. Zhu R. W. Vachet, V. M. Rotello, *Nanoscale*, **2013**, 5, 5063-5066.

[5] S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society Communication*, 2006, 128, 10676-10677.

[6] K. V. Korpany, F. Habib, M. Murugesu, A. S. Blum, *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, 1-9.

[7] B. Yan, Z. J. Zhu, O. R. Miranda, A. Chompoosor, V. M. Rotello, R. W. Vachet, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2010**, 396, 1025-1035.

[8] Z.-J. Zhu, R. Tang, Y.-C. Yeh, O. R. Miranda, V. M. Rotello, R. W. Vachet, *Analytical Chemistry*, **2012**, 84, 4321.

[9] Z.-J. Zhu, Y.-C. Yeh, R. Tang, B. Yan, J. Tamayo, R. W. Vachet, V. M. Rotello, *Nature Chemistry*, **2011**, 3, 963-968.

[10] Y. Liu, T. Chen, C. Wu, L. Qiu, R. Hu, J. Li, S. Cansiz, L. Zhang, C. Cui, G. Zhu, J. You, T. Zhang W. Tan, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 12552-12555.

[11] H. Wei, O. T. Bruns, O. Chen, M. G. Bawendi, *Integrative Biology*, **2013**, 5, 1.

[12] A. Hervault, A. E. Dunn, M. Lim, C. Boyer, D. Mott, S. Maenosomo, N. T. K. Thanh, *Nanoscale*, **2016**, 8, 24, 12152-12161.

[13] P. del Pino, B. Pelaz, Q. Zhang, P. Maffre, G. U. Nienhaus, W. J. Parak, *Mater. Horiz.* **2014**, 1, 301-313.

[14] R. Hachani, M. Lowdell, M. Birchall, A. Hervault, D. Mertz, S. Begin-Colin, N. T. K. Thanh, *Nanoscale*, **2016**, 8, 3278-3287.

[15] W. Tang , Z. Zhen, C. Yang, L. Wang, T. Cowger, H. Chen, T. Todd , K. Hekmatyar, Q. Zhao, Y. Hou, J. Xie, *Small*, **2014**, 10, 7, 1245-1249.

[16] J. Yu, Y. Ju, L. Zhao, X. Chu, W. Yang, Y. Tian, F. Sheng, J. Lin, F. Liu, Y. Dong, Y. Hou, *ACS Nano*, **2015**, 10, 1, 159-169.

[17] S. Kralj, M. Rojnik, R. Romih, M. Jagodic, J. Kos, D. Makovec, *Journal of Nanoparticles Research*, **2012**, 14, 1151-1157.

[18] C. Whilhelm, F. Gazeau, *Biomaterials*, **2008**, 29, 3161-3174.

[19] A. Verma, F. Stellacci, *Small*, **2010**, 6, 12-21.

[20] J. Riegler, A. Liew, S. O. Hynes, *Biomaterials*, **2013**, 8, 1987-1994.

[21] C. Blanco-Andujar, D. Ortega, P. Southern, S. A. Nesbitt, N. T. K. Thanh, Q. A. Pankhurst, *Nanomedicine*, **2015**, 11, 2, 121-136.

[22] G. Huang, J. Hu, H. Zhang, Z. Zhou, X. Chib, J. Gao, *Nanoscale*, **2014**, 6, 726-730.

[23] M. D. Krebs, R. M. Erb, B. Yellen, B. Samanta, A. Bajaj, V. M. Rotello, E. Alsberg, *Nano Letters*, **2009**, 9, 1812-1817.

[24] R. M. Erb, H. S. Son, B. Samanta, V. M. Rotello, B. B. Yellen, *Nature*, **2009**, 457, 999-1002.

Conclusion générale et perspectives

Ces trois ans de travail dans un contexte hautement pluridisciplinaire nous ont permis de développer des nanoparticules magnétiques de carbure de fer aux propriétés remarquables, véritables nanoparticules plateformes pouvant être utilisées pour nombre d'applications s'étendant de la catalyse au domaine biomédical.

Leur synthèse met en jeu la formation de nanoparticules de Fe(0) de taille contrôlée (de 1 à 30 nm) par voie organométallique puis l'incorporation progressive de carbone en leur sein par décomposition de monoxyde de carbone en présence de dihydrogène. Cette méthode de carburation originale, inspirée de la synthèse Fischer-Tropsch, autorise un contrôle fin de la quantité de carbone introduite dans le Fe(0), et permet ainsi de modifier à loisir les propriétés magnétiques des nanoparticules tout en conservant des dispersions en taille étroites. Autre particularité importante, la surface des nanoparticules de carbure de fer a pu être fonctionnalisée relativement facilement avec d'autres métaux, tels que le nickel, le cuivre ou encore le platine. La possibilité de former des nano-objets de type cœur@coquille est particulièrement avantageuse en catalyse.

L'association de la résonnance magnétique nucléaire en phase gazeuse et du marquage isotopique au carbone 13 des ces nanoparticules nous a non seulement permis de mettre en évidence le caractère réversible de la réaction de carburation, mais aussi de réaliser une étude mécanistique du comportement du carbure de fer en conditions de synthèse Fischer-Tropsch. Ainsi avons-nous été en mesure de proposer un mécanisme alternatif au mécanisme du carbure de surface classique permettant d'expliquer l'incorporation des atomes de carbone du carbure de fer dans les produits Fischer-Tropsch lorsque la synthèse est réalisée à haute température. Au lieu d'une hydrogénation directe des atomes de carbone du carbure de surface, nous proposons une réaction intermédiaire entre ces derniers et l'eau formée pendant la réaction pour former du CO_2, qui est ensuite hydrogéné en hydrocarbures.

L'analyse des propriétés hyperthermiques de nanoparticules de carbure de fer de différentes compositions nous a conduits à identifier des nanoparticules possédant des puissances de chauffe (*SAR*) exceptionnelles. La taille, la composition et la cristallinité des nanoparticules se sont révélées être des paramètres cruciaux pour l'obtention de ces propriétés remarquables. En particulier, une étude associant mesures d'hyperthermie magnétique, spectroscopie Mössbauer et analyse VSM à basse température a démontré l'influence critique de la présence

de la phase cristalline pseudo-hexagonale $Fe_{2.2}C$ sur l'anisotropie et la puissance de chauffe des nanoparticules. Les *SAR*s mesurés sont bien supérieurs à ceux reportés jusqu'à maintenant dans la littérature (oxydes de fer, ferrites, carbure de fer) dans des conditions de fréquence et d'amplitude de champ magnétique comparables, et positionnent les nanoparticules de carbure de fer $Fe_{2.2}C$ comme des candidates de choix pour les applications mettant en jeu le chauffage par induction magnétique. Il reste néanmoins un important travail théorique à effectuer afin d'étendre notre compréhension des résultats présentés, et en particulier l'influence de l'anisotropie des nanoparticules sur leur puissance de chauffe.

En termes d'application, nous nous sommes principalement focalisés sur le domaine de la catalyse dans lequel le chauffage par induction magnétique présente des atouts particulièrement attractifs (chauffage localisé et extrêmement rapide). Plus précisément, la réaction de méthanation du dioxyde de carbone (réaction de Sabatier) a été étudiée afin de répondre à la double problématique du stockage des énergies renouvelables intermittentes et de la valorisation du dioxyde de carbone. Pour la première fois, le concept de catalyse par induction magnétique a été appliqué avec succès en réacteur à flux continu pour une réaction hétérogène particulièrement difficile à activer. Ce défi a pu être relevé grâce aux puissances de chauffe exaltées des nanoparticules de carbure de fer qui nous ont permis de produire des catalyseurs performants, combinant propriétés magnétiques adaptées et grande activité catalytique. Dans le cas de notre meilleur système catalytique (FeC-RuSiralox), un rendement en méthane supérieur à 93% a pu être obtenu pour un débit de 125 $mL.min^{-1}$ (1070 $L.h^{-1}.g_{Ru}^{-1}$). Point extrêmement positif, aucune désactivation thermique ou catalytique n'a été observée après 150 h de réaction et de nombreux *arrêts/reprises*, démontrant la grande stabilité du catalyseur et sa compatibilité avec une utilisation en intermittence.

Un démonstrateur est en cours de développement en collaboration avec la société Leaf et Toulouse Tech Transfer, les objectifs étant de réduire la taille de l'installation tout en augmentant les débits de gaz traités afin de se rapprocher d'un procédé industriellement attractif.

Un axe important concerne la détermination de la température de surface des nanoparticules pendant l'hyperthermie magnétique. Un projet de recherche est actuellement en cours sur ce sujet au sein du LPCNO, l'idée étant de fonctionnaliser les nanoparticules de carbure de fer avec des ligands chromophores ou bien des quantum dots et de relier les variations de luminescence en conditions d'hyperthermie magnétique à la température de surface des

nanoparticules. La mise au point d'une méthode d'estimation fiable de la température des nanoparticules est en effet une étape clé pour l'amélioration de notre compréhension et maîtrise du procédé de catalyse par induction magnétique.

Nous avons vu dans le chapitre V que le rendement énergétique du stockage chimique de notre procédé est relativement faible, majoritairement à cause de la consommation énergétique excessive de l'inducteur utilisé. Une étude sur le design et la conception d'inducteurs spécifiques est en cours au sein de l'équipe Nanomagnétisme du LPCNO afin de régler ce problème. Toujours d'un point de vue de la consommation énergétique, nous avons également la volonté de relier la mesure de la température du catalyseur à la commande de puissance de l'inducteur. L'idée dans ce cas est de pouvoir travailler à une température de consigne optimale pour la catalyse tout en faisant des économies d'énergie, l'inducteur fonctionnant seulement par intermittence de façon à conserver cette température optimale.

En ce qui concerne la réaction catalytique, la prochaine étape de ce travail consiste à substituer le ruthénium par du nickel. Les premiers tests de catalyse en réacteurs batch et continu mettant en jeu des nanoparticules de carbure de fer supportées sur du Ni-Siralox (15% Ni) ont d'ailleurs apporté des résultats prometteurs, avec un comportement catalytique similaire au système FeC-RuSiralox. Nous envisageons également de travailler sur l'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone en méthanol, en utilisant des catalyseurs de type FeC@CuZn-Siralox ou bien FeC-CuZnSiralox.

Dans la dernière partie de ces travaux, nous nous sommes intéressés aux applications biomédicales des nanoparticules de carbure de fer. Grâce à une collaboration fructueuse avec le groupe du Professeur Vincent M. Rotello, nous avons été capables de fonctionnaliser les nanoparticules de carbure de fer afin de les disperser et les stabiliser en milieux aqueux pendant une période prolongée. Malgré une détérioration significative des propriétés magnétiques des nanoparticules due à l'oxydation, ces dernières conservent néanmoins des puissances de chauffe conséquentes après avoir passé 4 mois dans l'eau et sous air. La structure des ligands utilisés (fonction, charge) s'est révélée être un paramètre crucial gouvernant la cytotoxicité et l'internalisation cellulaire des systèmes FeC-Ligand considérés. En jouant sur ces ligands, nous avons pu identifier des systèmes très peu toxiques même à haute concentration, et entrant ou non dans les cellules. La possibilité d'utiliser les nanoparticules de carbure de fer en milieux biologiques tout en conservant des propriétés magnétiques supérieures aux oxydes de fer ouvre un vaste champ d'applications potentielles.

Nous travaillons d'ailleurs actuellement en collaboration avec l'équipe du Dr. Daniel Fourmy afin de greffer des récepteurs spécifiques sur les nanoparticules de carbure de fer et de les utiliser en hyperthermie magnétique médicale. Les premiers résultats de ciblage sélectif sont particulièrement prometteurs, bien meilleurs que ceux réalisés dans des conditions identiques avec des nanoparticules d'oxyde de fer commerciales.

Afin d'éviter la détérioration des propriétés magnétiques des nanoparticules causée par l'oxydation, il serait avantageux de pouvoir protéger les nanoparticules avec une coquille de carbone. On peut même imaginer faire croître une coquille d'or à leur surface, protégeant le cœur magnétique contre l'oxydation tout en bénéficiant de la biocompatibilité et des propriétés plasmoniques de l'or.

VII/ Partie expérimentale

1. Généralités 323
1.1 Méthodes 323
1.2 Produits utilisés 323
1.2.1 Solvants 323
1.2.2 Précurseurs métalliques 324
1.2.3 Ligands 325
1.2.4 Gaz 326
2. Techniques de caractérisation 326
2.1 Microscopie électronique 326
2.1.1 Appareillages 326
2.1.2 Préparation des grilles de microscopie 326
2.2 Diffraction des rayons X 327
2.2.1 Tailles de cristallites 327
2.2.2 DRX Haute Température sous gaz 327
2.3 Mesures magnétiques 328
2.4 Analyses GC-MS 328
2.5 Analyses RMN phase gazeuse 329
2.6 Analyses DLS 329
2.7 Analyses LDIMS (Laser Desorption/Ionization Mass spectrometry) 329
3. Protocoles de synthèse 330
3.1 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de Fe(0) 330
3.1.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de Fe(0) de 12,5 nm 330
3.2 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de carbure de fer 331
3.2.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de FeC de 15,0 nm contenant > 80% de la structure cristalline $Fe_{2.2}C$ 331
3.3 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de FeC@Ni 332
3.3.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de FeC@Ni contenant 70 wt% Fe et 30 wt% Ni 332
3.4 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de FeC@Cu 333
3.4.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de FeC@Cu contenant 75 wt% Fe et 25 wt% Cu 334

3.5 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de FeC@CuZn 334

3.5.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de FeC@Cu contenant 62 wt% Fe, 25 wt% Cu et 13% Zn 335

3.6 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de FeC@Pt 335

3.7 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de carbure de fer en 1 étape 336

3.8 Protocole pour la synthèse de Ru-Siralox (1 wt%) 337

3.9 Protocole pour le support de nanoparticules sur Siralox (ou Ru-Siralox) 337

1. Généralités

1.1 Méthodes

Toutes les synthèses de composés non commerciaux ont été effectuées sous argon en utilisant des bouteilles Fischer-Porter, une boîte à gant et une rampe à vide/argon. Avant utilisation, la verrerie est stockée quelques heures en étuve à 100°C.

1.2 Produits utilisés

1.2.1 Solvants

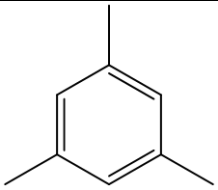
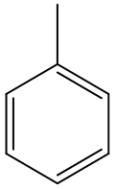
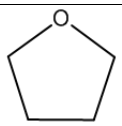
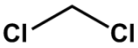
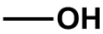
Nom	Structure	Fournisseur	T°C ébullition	Pureté
Mésitylène		Fluka	166	> 99%
Toluène		Fischer Chemical	111	> 99%
Tetrahydrofurane (THF)		Fluka	67	> 99%
Dichloromethane (DCM)		Fluka	40	> 99%
Methanol (MeOH)		Fluka	65	> 99%

Figure 1: Provenances et caractéristiques des solvants utilisés.

Avant utilisation, les solvants sont purifiés sur alumine, dégazés par trois cycles congélation-pompage-liquéfaction et stockés sous Argon en boîte à gants.

1.2.2 Précurseurs métalliques

Tous les précurseurs métalliques sont commerciaux et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Nom	Formule	Structure	Fournisseur	Pureté	M_W (g.mol^{-1})
Bis(bistrimethylsilylamido) Fer (II)	$\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$		Nanomeps	-	753,2
Nickel(II) acetylacetonate	$Ni(C_5H_7O_2)_2$		Sigma Aldrich	95%	256,9
(1,5-cyclooctadiene)(1,3,5-cyclooctatriene) Ruthenium (0)	$Ru(\eta_4\text{-}C_8H_{12})(\eta_6\text{-}C_8H_{10})$		Nanomeps	-	315,4
Dicyclohexylzinc(II)	$C_{12}H_{22}Zn$		Nanomeps	-	231,7
Mesitylcuivre(I)	$C_9H_{11}Cu$		Nanomeps	-	182,7
Hexachloroplatinic(VI) acid hydrate	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$		Sigma Aldrich	99,9 %	409,8

Figure 2 : Provenance et caractéristiques des précurseurs métalliques utilisés.

1.2.3 Ligands

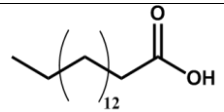
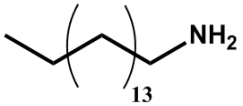
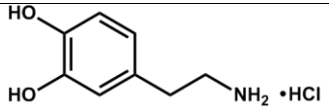
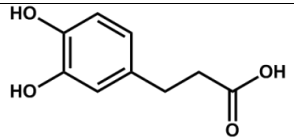
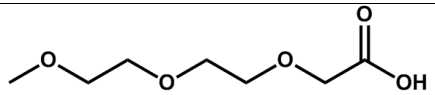
Nom	Formule	Structure	Fournisseur	Pureté	M_W (g.mol^{-1})
Acide palmitique	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$		Sigma Aldrich	> 99%	256,4
Hexadecylamine	$CH_3(CH_2)_{15}NH_2$		Sigma Aldrich	> 99%	241,5
Dopamine hydrochloride	$(HO)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$		Sigma Aldrich	> 99%	189,6
Acide 3,4-dihydroxyhydrocinnamique	$(HO)_2C_6H_3CH_2CH_2CO_2H$		Sigma Aldrich	98%	182,2
Acide 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)acetique	$CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_2CO_2H$		Sigma Aldrich	98%	178,2

Figure 3 : Provenance et caractéristiques des ligands utilisés.

Tous les ligands de ce tableau ont été achetés et utilisés sans purification supplémentaire.

Les ligands dérivés de la dopamine utilisés dans le chapitre 6 ont quant à eux été synthétisés par synthèse organique multi-étape. Le détail des étapes est disponible dans la littérature **[**Rotello *et al.*, *JACS***, 2010** et Rotello *et al.*, *Nanoscale***, 2013]**.

1.2.4 Gaz

Le dihydrogène utilisé pour les synthèses de nanoparticules est généré par un hydrogénateur (Dominick Hunter, pureté > 99,999%). Le monoxyde et dioxyde de carbone sont issus de bouteilles (AirLiquide ALPHAGAZ 2 pureté > 99,9999%). Le dihydrogène utilisé pour la catalyse par induction magnétique en réacteur continu est issu d'une bouteille (AirLiquide ALPHAGAZ 2 pureté > 99,9999%).

2. Techniques de caractérisation

2.1 Microscopie électronique

2.1.1 Appareillages

L'ensemble des analyses par microscopie électronique ont été réalisées sur les appareils de la plateforme de microscopie Raimond Castaing.

Technique	Microscope	Tension accélératrice	Cathode	Résolution
MET	JEOL JEM 1011	100 kV	Tungstène	0,45 nm
	JEOL JEM 1400	120 kV	Tungstène	-
HRMET / STEM-EDX	JEOL JEM ARM	200 kV	FEG corrigé sonde	< 0,19 nm

Figure 4 : Caractéristiques techniques des microscopes electroniques utilisés.

2.1.2 Préparation des grilles de microscopie

Pour la préparation des échantillons, une petite quantité de nanoparticules est dispersée par ultrasons dans le toluène. Un goutte de la solution colloïdale diluée obtenue est ensuite déposée sur une grille de microscopie (grille en cuivre recouvertes d'un film de carbone). La grille est séchée sous vide secondaire (~ 10^{-5} mbar, pompe turbomoléculaire) pendant une demi-journée afin d'éliminer les espèces volatiles.

Cette méthode est valable aussi bien pour les analyses MET de routine que pour les analyses HRMET et STEM-EDX. La seule exception concerne l'analyse HRMET et STEM-EDX des nanoparticules de FeC@Cu. Nous avons dans ce cas utilisé des grilles recouvertes d'une couche de nickel (FCF200-Ni50/Pk, Delta Microscopies) pour s'affranchir du signal du cuivre constituant les grilles classiques.

2.2 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été mesurés sur un diffractomètre Empyrean (PANalytical) en configuration θ-θ en utilisant la radiation Kα du cobalt (λ = 0,1789 nm). Les échantillons ont été préparés en boîte à gants et consistent en une poudre de nanoparticules déposées entre deux feuilles de Kapton (polymère amorphe) enserrées dans un cercle métallique. Cette méthode permet d'éviter l'oxydation des composés sensibles à l'air.

2.2.1 Tailles de cristallites

La taille moyenne des cristallites L_{hkl} des plans (hkl) correspond à la taille moyenne des domaines cristallins suivant le direction [hkl] qui diffractent les rayons X. Il est possible d'estimer cette taille en utilisant la formule de Scherrer :

$$L(hkl) = 0{,}94 \times \frac{\lambda}{\mathrm{FWHM} \times \cos(\theta)}$$

Avec λ la longueur d'onde du rayonnement X (0,1789 nm dans notre cas) et FWHM (Full Width at Half Maximum, en radian) la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) considéré. Pour la phase Fe(0) bcc (resp. $Fe_{2.2}C$), le pic (200) (resp. (102)) a été considéré. On peut noter que dans une démarche plus rigoureuse, il est possible de prendre en compte l'élargissement instrumental afin de corriger les valeurs de FWHM. Nous avons comparé les valeurs « brutes » et les valeurs « corrigées » pour certains cas, sans noter de différence significative des tailles de cristallites calculées. C'est pourquoi nous avons pris le parti d'utiliser la formule de Scherrer sans correction de la FWHM.

2.2.2 DRX haute température sous gaz

Les mesures de DRX haute température en conditions réactionnelles ont été effectuées dans une chambre haute température Empyrean (PANalytical).

Préparation des échantillons : les nanoparticules de Fe(0) à étudier sont dispersées dans le THF, puis la solution colloïdale concentrée obtenue est déposée (en boîte à gants) goutte à goutte sur un substrat de silicium. Entre chaque dépôt, le THF est laissé à évaporer. Le but de cette procédure est d'obtenir un film homogène de nanoparticules sur le substrat de silicium. Le substrat chargé est ensuite placé dans un porte échantillon sous Ar, puis inséré dans la chambre haute température. Le transfert de l'échantillon entre l'atmosphère d'Ar et la chambre ne peut être effectué en boîte à gants, et constitue le principal risque d'oxydation des nanoparticules. Une fois l'échantillon en position, l'atmosphère de la chambre est purgée 3

fois au dihydrogène, puis mise sous pression (3 bars) de dihydrogène (hydrogénateur connecté à la chambre en température).

Remarque : il est également possible de travailler sous un mélange de gaz (CO/H_2).

2.3 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur un PPMS (Physical Properties Measurment System) VSM (Vibrating Sample Magnometer) de la marque Quantum Design. Les capsules ont été préparées en boîte à gants afin d'éviter l'oxydation des échantillons étudiés.

Pour la détermination d'anisotropie effective par analyse à basse température, les échantillons sont préparés comme suit :

En bouteille Fischer-Porter, les nanoparticules (5 mg) sont dispersées dans le THF (3 mL) puis le tétracosane (500 mg) est ajouté. Le mélange est dispersé aux ultrasons pendant 5 minutes, afin d'assurer l'homogénéité de la solution. La bouteille Fischer-Porter est ensuite connectée à la rampe à vide, et le solvant est évaporé sous vide. Durant l'évaporation, la Fischer-Porter est placée dans le bain à ultrasons afin d'éviter l'agrégation des nanoparticules.

Enfin, la poudre grise obtenue est utilisée pour la préparation de la capsule VSM. Cette procédure a pour objectif de supprimer les intéractions entre nanoparticules.

2.4 Analyses GC-MS

Les analyses GC-MS ont été réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse PerkinElmer équipé d'un détecteur TCD (gaz vecteur/référence : hélium) couplé à un spectromètre de masse Clarus SQ8T équipé d'un détecteur quadripolaire à temps de vol.

La séparation des gaz issus de la réaction est effectuée grâce à 2 colonnes capillaires de type « ShinCarbon ST packed column » (longueur = 2 m, diamètre = 2 mm) placées en série. La méthode de séparation est la suivante :

0 – 2 min : 35 °C

2 – 10 min : rampe de température 35 => 180 °C

10 – 14 min : 180 °C

Les temps de rétention des différents composés mis en jeu sont les suivants :

Composé	Temps de rétention (min)
H_2	1,8
CO	5,2
CO_2	8,3
CH_4	12,2

Figure 5: Temps de rétention des différents composés mis en jeu.

2.5 Analyses RMN phase gazeuse

Les analyses de RMN en phase gazeuse ^{1}H et ^{13}C ont été effectuée au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) en collaboration avec C. Bijani et Y. Coppel. L'instrument utilisé est une RMN Bruker Avance 500 MHz. L'analyse des spectres a été réalisée avec le logiciel MestReNova.

2.6 Analyses DLS

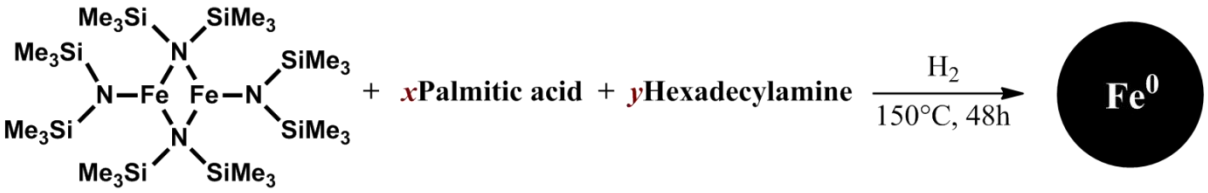
Les analyses DLS ont été effectuées sur un appareil Zetasizer Nano ZS (plage de mesure : [0,3 nm – 10 µm]). Laser He-Ne 633 nm, 4 mW maxi.

2.7 Analyses LDIMS (Laser Desorption/Ionization Mass spectrometry)

Les analyses LDI-MS ont été réalisées sur un spectromètre de masse Bruker Autoflex III MALDI-TOF équipé d'un laser Smartbeam 2 et d'une cible en acier MTP 384. Les conditions d'analyse sont les suivantes: ion source 1 = 19.00 kV, ion source 2 = 16.60 kV, lens voltage = 8.44 kV, reflector voltage = 20.00 kV, reflector voltage 2 = 9.69 kV, pulsed ion extraction time = 10 ns, suppression = 100 Da. Le mode réflectron (positif/négatif) est choisi en fonction du ligand considéré. La puissance du laser a été fixée à 50 $\mu J.pulse^{-1}$.

3. Protocoles de synthèse

3.1 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de Fe(0)



x = 1,2 et y = 1 => NPs de 9,0 nm
x = 1,3 et y = 1 => NPs de 12,5 nm
x = 1,6 et y = 1 => NPs de 30,0 nm

Figure 6: Voie de synthèse des nanoparticules de Fe(0)

En boîte à gants (BAG), le précurseur de fer $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$, l'acide palmitique et l'hexadecylamine sont pesés séparément dans des piluliers de 15 mL et solubilisés dans le mésitylène. La solution verte contenant le précurseur de fer est introduite dans une bouteille Fischer-Porter, suivie par l'acide palmitique et l'hexadecylamine. La Fischer-Porter est sortie de BAG et placée sous agitation dans un bain d'huile à 32°C. Elle est ensuite purgée de son argon et mise sous pression de dihydrogène (2 bars). Le mélange est agité vigoureusement à 150 °C pendant 48 h.

Une fois la réaction terminée, la bouteille Fischer-Porter est retirée du bain d'huile, entrée en BAG et dégazée. Les nanoparticules sont lavées (lavages par décantation magnétique) trois fois au toluène et trois fois au THF. Pour finir, les nanoparticules sont séchées sous rampe à vide. Les nanoparticules sont ensuite caractérisées par MET, DRX, VSM et analyse élémentaire.

3.1.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de Fe(0) de 12,5 nm

En boîte à gants (BAG), le précurseur de fer $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ (1.0 mmol ; 753,2 mg), l'acide palmitique (1,3 mmol ; 666,4 mg) et l'hexadecylamine (1.0 mmol ; 483,0 mg) sont pesés séparément dans des piluliers de 15 mL et solubilisés respectivement dans 5 mL, 10 mL et 5 mL de mésitylène. La solution verte contenant le précurseur de fer est introduite dans une bouteille Fischer-Porter (rinçage du pilulier avec 5 mL mésitylène), suivie par l'acide palmitique (rinçage du pilulier avec 10 mL mésitylène) et l'hexadecylamine (rinçage du pilulier avec 5 mL mésitylène). La Fischer-Porter est fermée, sortie de BAG et placée sous

agitation dans un bain d'huile à 32°C. Elle est ensuite purgée de son argon et mise sous pression d'hydrogène (2 bars). Le mélange est agité vigoureusement à 150°C pendant 48 h.

Après 48 h, la bouteille Fischer-Porter est retirée du bain d'huile, entrée en BAG et dégazée. Les nanoparticules sont lavées (lavages par décantation magnétique) trois fois au toluène (3x 15 mL) et trois fois au THF (3x 15 mL). Pour finir, les nanoparticules sont séchées sous rampe à vide. Les nanoparticules obtenues sont ensuite caractérisées par MET, DRX, VSM et analyse élémentaire. De manière générale, on obtient environ 200 mg de poudre à ~ 50 wt% en fer (=> rendement ~ 90%).

3.2 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de carbure de fer

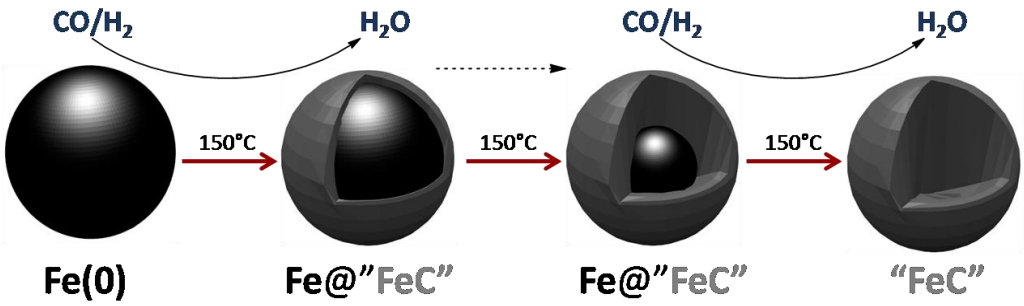


Figure 7 : Protocole de carburation des nanoparticules de Fe(0).

En BAG, les nanoparticules de Fe^0 sont placées dans une bouteille Fischer-Porter et redispersées dans le mésitylène. La Fischer-Porter est fermée et sortie de BAG, purgée de son argon puis mise sous pression de monoxyde de carbone (2 bars) et de dihydrogène (2 bars) afin d'obtenir une surpression de 3 bars dans la Fischer-Porter. Le mélange est ensuite agité vigoureusement à 150°C pendant un temps t.

Une fois la réaction terminée, la FP est retirée du bain d'huile, entrée en BAG et dégazée. Les nanoparticules sont lavées (lavages magnétiques) 3 fois au toluène (10 mL) puis séchées sous rampe à vide. La poudre noire obtenue est analysée en MET, DRX, VSM et analyse élémentaire.

3.2.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de FeC de 15,0 nm contenant > 80% de la structure cristalline $Fe_{2.2}C$

En BAG, les nanoparticules de Fe^0 (12,5 nm ; 1 mmol Fe ; 100 mg) sont placées dans une bouteille Fischer-Porter et redispersées dans le mésitylène (20 mL). La Fischer-Porter est

fermée et sortie de BAG, purgée de son argon puis mise sous pression de monoxyde de carbone (2 bars) et de dihydrogène (2 bars). Le mélange est ensuite agité vigoureusement à 150°C pendant 140 h.

Après 140 h de réaction, la FP est retirée du bain d'huile, entrée en BAG et dégazée. Les nanoparticules sont lavées (lavages magnétiques) 3 fois au toluène (3x 10 mL) puis séchées sous rampe à vide. La poudre noire obtenue est analysée en MET, DRX, VSM, analyse élémentaire (=> ~ 70 wt% en Fe) et spectroscopie Mössbauer.

3.3 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de FeC@Ni

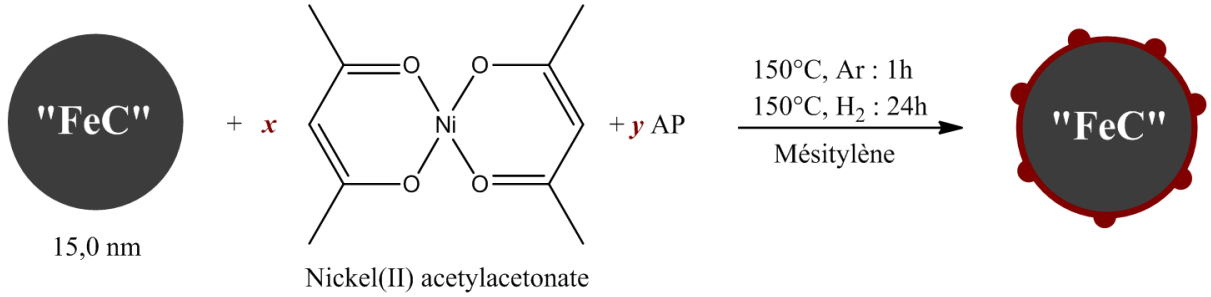


Figure 8 : Protocole de synthèse des nanoparticules de FeC@Ni.

En BAG, les nanoparticules de FeC sont placées dans une bouteille Fischer-porter (FP) et redispersées dans le mésitylène. De l'acide palmitique est ajouté afin de faciliter la redispersion des nanoparticules et améliorer leur stabilité en solution. Le précurseur de nickel $Ni(acac)_2$ (Bis(acétylacétonate)Nickel) préalablement solubilisé dans le mésitylène, est introduit dans la Fischer-Porter (FP). La FP est fermée et sortie de la BAG, puis exposée aux ultrasons pendant 1 minute. Le mélange est agité vigoureusement sous argon à 150°C pendant 1 h afin d'homogénéiser la solution. Enfin, la FP est mise sous pression de dihydrogène (3 bars). Le mélange est agité vigoureusement à 150°C pendant 24 h.

Une fois la réaction terminée, la FP est retirée du bain d'huile, exposée aux ultrasons pendant 1 minute puis entrée en BAG. Les nanoparticules sont lavées (lavages magnétiques) trois fois au toluène (10 mL) puis séchées sous rampe à vide. Les nanoparticules sont analysées en MET, DRX, VSM, HRMET et STEM-EDX.

3.3.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de FeC@Ni contenant 70 wt% Fe et 30 wt% Ni

En BAG, les nanoparticules de FeC (15.0 nm ; 1 mmol ; 80 mg) sont placées dans une bouteille Fischer-porter et redispersées dans le mésitylène (15 mL). De l'acide palmitique (0.5 mmol ; 128.4 mg) est ajouté afin de faciliter la redispersion des nanoparticules et améliorer

leur stabilité en solution. Le précurseur de nickel, $Ni(acac)_2$ (0.5 mmol ; 129.3 mg), préalablement solubilisé dans le mésitylène (10 mL + 5 mL rinçage), est introduit dans la Fischer-Porter. La FP est fermée et sortie de la BAG, puis exposée aux ultrasons pendant 1 min. Le mélange est agité vigoureusement sous argon à 150°C pendant 1 h afin d'homogénéiser la solution. Enfin, la FP est mise sous pression de dihydrogène (3 bars). Le mélange est agité vigoureusement à 150°C pendant 24 h.

Une fois la réaction terminée, la FP est retirée du bain, exposée aux ultrasons pendant 1 minute puis entrée en BAG. Les nanoparticules sont lavées (lavages magnétiques) trois fois au toluène (3x 10 mL) puis séchées sous rampe à vide. Les nanoparticules sont analysées en MET, DRX, VSM, HRMET et STEM-EDX.

3.4 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de FeC@Cu

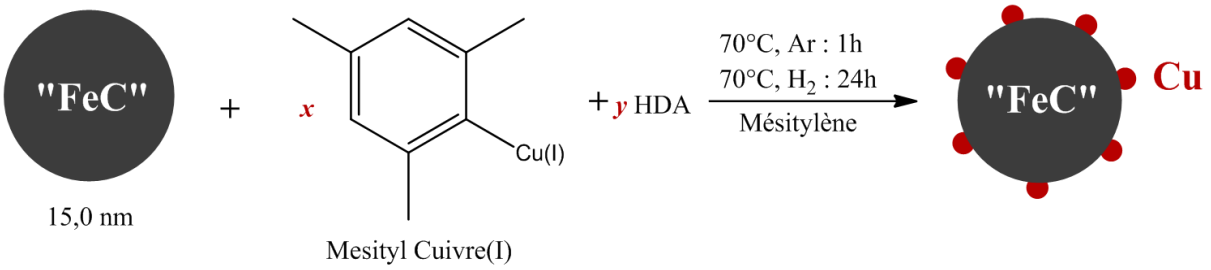


Figure 9 : Protocole de synthèse des nanoparticules de FeC@Cu.

En BAG, les nanoparticules de FeC sont placées dans une bouteille Fischer-porter (FP) et redispersées dans le mésitylène. De l'hexadecylamine est ajoutée afin de faciliter la redispersion des nanoparticules et améliorer leur stabilité en solution. Le précurseur de cuivre (MesitylCuivre(I)) préalablement solubilisé dans le mésitylène, est introduit dans la Fischer-Porter (FP). La FP est fermée et sortie de la BAG, puis exposée aux ultrasons pendant 1 minute. Le mélange est agité vigoureusement sous argon à 70°C pendant 1 h afin d'homogénéiser la solution. Enfin, la FP est mise sous pression de dihydrogène (3 bars). Le mélange est agité vigoureusement à 70°C pendant 24 h.

Une fois la réaction terminée, la FP est retirée du bain d'huile, exposée aux ultrasons pendant 1 minute puis entrée en BAG. Les nanoparticules sont lavées (lavages magnétiques) trois fois au toluène (10 mL) puis séchées sous rampe à vide. Les nanoparticules sont analysées en MET, DRX, VSM, HRMET et STEM-EDX.

3.4.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de FeC@Cu contenant 75 wt% Fe et 25 wt% Cu

En BAG, les nanoparticules de FeC (15,0 nm ; 1 mmol ; 80 mg) sont placées dans une bouteille Fischer-porter et redispersées dans le mésitylène (15 mL). De l'hexadecylamine (1 mmol ; 240,0 mg) est ajoutée afin de faciliter la redispersion des nanoparticules et améliorer leur stabilité en solution. Le précurseur de cuivre (0,25 mmol ; 47,2 mg), préalablement solubilisé dans le mésitylène (10 mL + 5 mL rinçage), est introduit dans la Fischer-Porter. La FP est fermée et sortie de la BAG, puis exposée aux ultrasons pendant 1 min. Le mélange est agité vigoureusement sous argon à 70°C pendant 1 h afin d'homogénéiser la solution. Enfin, la FP est mise sous pression de dihydrogène (3 bars). Le mélange est agité vigoureusement à 70°C pendant 24 h.

Une fois la réaction terminée, la FP est retirée du bain, exposée aux ultrasons pendant 1 minute puis entrée en BAG. Les nanoparticules sont lavées (lavages magnétiques) trois fois au toluène (3x 10 mL) puis séchées sous rampe à vide. Les nanoparticules sont analysées en MET, DRX, VSM, HRMET et STEM-EDX.

3.5 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de FeC@CuZn

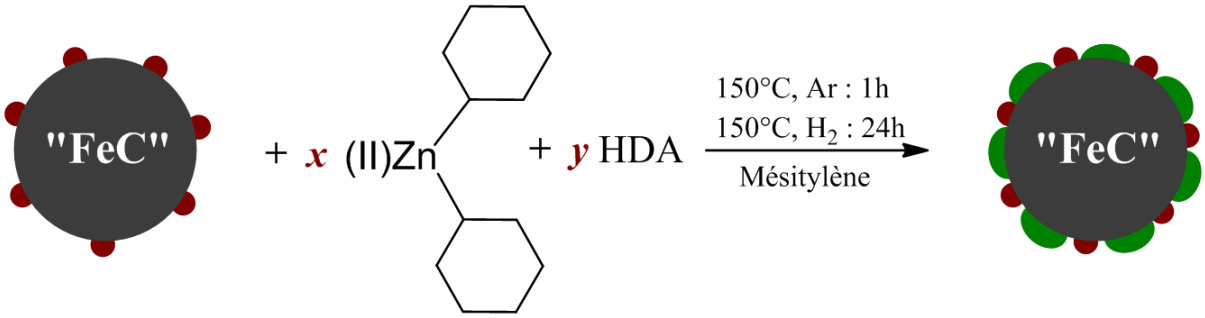


Figure 9 : Protocole de synthèse des nanoparticules de FeC@CuZn.

En BAG, les nanoparticules de FeC@Cu sont placées dans une bouteille Fischer-porter (FP) et redispersées dans le mésitylène. De l'hexadecylamine est ajoutée afin de faciliter la redispersion des nanoparticules et améliorer leur stabilité en solution. Le précurseur de zinc Zinc(dicyclohexyl) préalablement solubilisé dans le mésitylène, est introduit dans la Fischer-Porter (FP). La FP est fermée et sortie de la BAG, puis exposée aux ultrasons pendant 1 minute. Le mélange est agité vigoureusement sous argon à 150°C pendant 1h afin d'homogénéiser la solution. Enfin, la FP est mise sous pression de dihydrogène (3 bars). Le mélange est agité vigoureusement à 150°C pendant 24 h.

Une fois la réaction terminée, la FP est retirée du bain d'huile, exposée aux ultrasons pendant 1 minute puis entrée en BAG. Les nanoparticules sont lavées (lavages magnétiques) trois fois au toluène (10 mL) puis séchées sous rampe à vide. Les nanoparticules sont analysées en MET, DRX et VSM.

3.5.1 Exemple : synthèse de nanoparticules de FeC@Cu contenant 62 wt% Fe, 25 wt% Cu et 13% Zn

En BAG, les nanoparticules de FeC@Cu (1 mmol ; 80 mg) sont placées dans une bouteille Fischer-porter et redispersées dans le mésitylène (15 mL). De l'hexadecylamine (1 mmol ; 240,0 mg) est ajoutée afin de faciliter la redispersion des nanoparticules et améliorer leur stabilité en solution. Le précurseur de zinc (0,25 mmol ; 58,4 mg), préalablement solubilisé dans le mésitylène (10 mL + 5 mL rinçage), est introduit dans la Fischer-Porter. La FP est fermée et sortie de la BAG, puis exposée aux ultrasons pendant 1 min. Le mélange est agité vigoureusement sous argon à 150°C pendant 1 h afin d'homogénéiser la solution. Enfin, la FP est mise sous pression de dihydrogène (3 bars). Le mélange est agité vigoureusement à 150°C pendant 24 h.

Une fois la réaction terminée, la FP est retirée du bain, exposée aux ultrasons pendant 1 minute puis entrée en BAG. Les nanoparticules sont lavées (lavages magnétiques) trois fois au toluène (3x 10 mL) puis séchées sous rampe à vide. Les nanoparticules sont analysées en MET, DRX, VSM et analyse élémentaire.

3.6 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de FeC@Pt

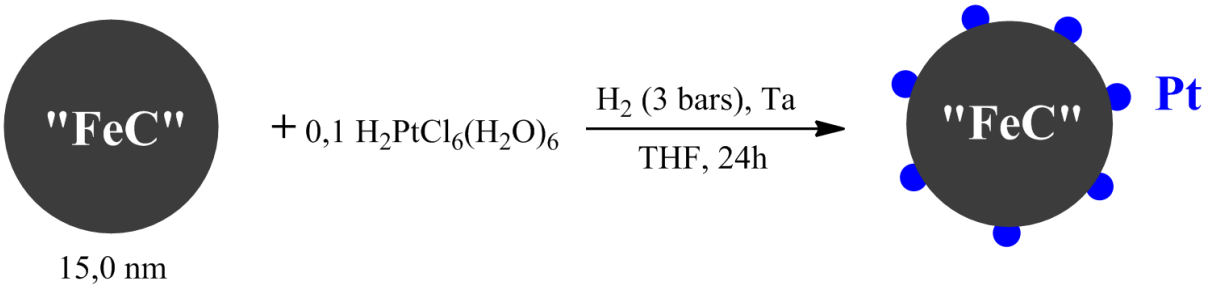


Figure 10: Protocole de synthèse des nanoparticules de FeC@Pt.

En BAG, les nanoparticules de FeC sont placées dans une bouteille Fischer-porter (FP) et redispersées dans le THF. La FP est fermée et sortie de boîte à gants. La solution est exposée au ultrasons 30 secondes afin d'assurer la redispersion des nanoparticules dans le mésitylène. Hors BAG, le précurseur de platine (H_2PtCl_6 $(H_2O)_6$) est pesé et solubilisé dans du THF préalablement dégazé par bullage d'argon. La solution obtenue est injectée par seringue à

travers la tête de la FP. Le mélange résultant est mis sous pression de H_2 (3 bars) puis agité vigoureusement à température ambiante pendant 24 h.

Remarque : il est important de n'introduire que de faibles quantités de précurseur de platine, sans quoi le HCl libéré mène à la dissolution complète des nanoparticules de FeC en solution.

3.7 Protocole général pour la synthèse de nanoparticules de carbure de fer en 1 étape

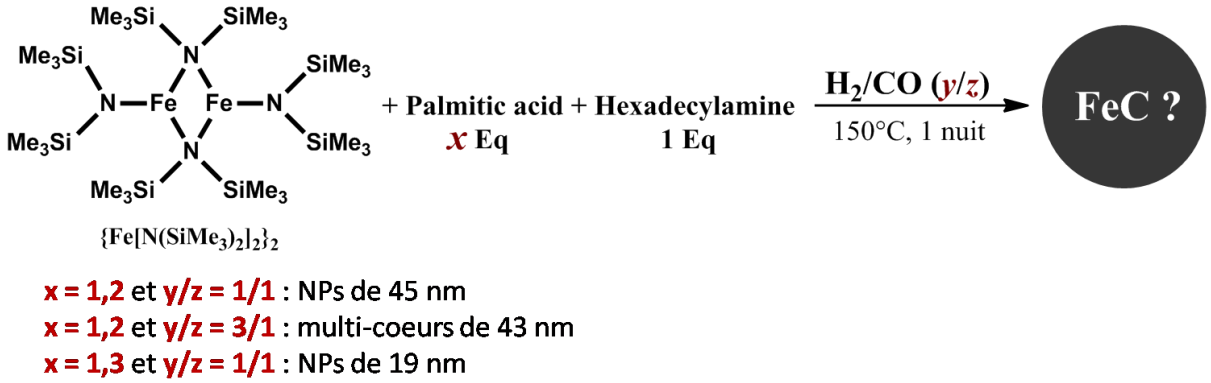


Figure 11: Protocole de synthèse en une étape de nanoparticules de carbure de fer amorphes.

En boîte à gants (BAG), le précurseur de fer $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$, l'acide palmitique et l'hexadecylamine sont pesés séparément dans des piluliers de 15 mL et solubilisés dans le mésitylène. La solution verte contenant le précurseur de fer est introduite dans une bouteille Fischer-Porter, suivie par l'acide palmitique et l'hexadecylamine. La Fischer-Porter est sortie de BAG et placée sous agitation dans un bain d'huile à 32°C. Elle est ensuite purgée de son argon et mise sous pression de monoxyde de carbone (2 bars) et dihydrogène (2 bars). Le mélange est agité vigoureusement à 150 °C pendant 1 nuit.

Une fois la réaction terminée, la bouteille Fischer-Porter est retirée du bain d'huile, entrée en BAG et dégazée. Les nanoparticules sont lavées (lavages par décantation magnétique) trois fois au toluène et trois fois au THF. Pour finir, les nanoparticules sont séchées sous rampe à vide. Les nanoparticules sont ensuite caractérisées par MET.

3.8 Protocole pour la synthèse de Ru-Siralox (1 wt%)

Dans une expérience standard, le Siralox (800 mg) est ajouté à une solution orange de [Ru(COD)(COT)] (120,0 mg ; 0,38 mmol) dans le mésitylène (5 mL). Le mélange obtenu est agité sous Ar à température ambiante pendant 1 h, puis mis sous pression de dihydrogène (3 bars) et agité à température ambiante pendant 24 h. Une fois la réaction terminée, le Ru-Siralox est récupéré par décantation et lavé trois fois au toluène (3x 5 mL). Pour finir, le support chargé est séché sous rampe à vide. Analyse élémentaire => 1 wt% Ru.

3.9 Protocole pour le support de nanoparticules sur Siralox (ou Ru-Siralox)

Dans une bouteille Fischer-Porter, les nanoparticules (FeC, FeC@Ni, etc.) sont dans un premier temps dispersées dans le THF (1 min au bain à ultrasons). La FP est entrée en boîte à gants, puis le Siralox est introduit. Le mélange est à nouveau dispersé aux ultrasons (2 min) afin d'obtenir un dépôt homogène des nanoparticules sur le Siralox. Après décantation, le surnageant (incolore, translucide) est éliminé, et la poudre résultante est séchée sous rampe à vide.

Annexe 1 : Grandeurs Physiques

Conversion des unités en magnétisme et constantes physiques.

Grandeur physique	Symbole	Système international	Système CGS	Conversion
Aimantation	M	$A.m^{-1}$	$emu.cm^{-3}$	$1\ emu.cm^{-3} = 10^{3}\ A.m^{-1}$
		$A.m^{2}.kg^{-1}$	$emu.g^{-1}$	$1\ emu.g^{-1} = 1\ A.m^{2}.kg^{-1}$
Champ magnétique	H	$A.m^{-1}$	Oe	$1\ A.m^{-1} = 4\pi.10^{-3}$ Oe
Induction magnétique	B	T	G	$1\ G = 10^{-4}\ T$
Constante d'anisotropie effective	K_{eff}	$J.m^{-3}$	$erg.cm^{-3}$	$1\ erg.cm^{-3} = 10^{-1}\ J.m^{-3}$

Perméabilité du vide : $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}\ T.m.A^{-1}$ (SI) = 1 G.Oe (CGS)

Constante de Boltzmann : $k_B = 1{,}38064852.10^{-23}\ m^{2}.kg.s^{-2}.K^{-1}$

Annexe 2 : Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique non destructive basée sur l'absorption sans recul de rayons gamma par les noyaux atomiques d'un matériau. Cette absence de recul n'étant possible que si les atomes font partie d'une matrice rigide, seuls les solides peuvent être étudiés par cette technique. De plus, seul un nombre limité d'éléments peuvent être étudiés, parmi lesquels, le fer.

Par la mesure des transitions entre les niveaux d'énergie des noyaux atomiques, la spectroscopie Mössbauer permet d'accéder à des informations sur l'environnement local des atomes étudiés, telles que leur état de valence, leurs liaisons chimiques et leur coordinence au sein du matériau.

Les rayons gamma sont dans notre cas émis par une source radioactive de cobalt (^{57}Co).

Dans un solide, les atomes sont soumis à des champs électriques et magnétiques générés par leur environnement électronique. Ces champs sont alors à l'origine de perturbations des niveaux d'énergie nucléaire, et ces perturbations sont appelées interactions nucléaires hyperfines. En pratique, trois interactions sont à prendre en compte lors de l'ajustement d'un spectre Mössbauer :

- Le déplacement isomérique $\boldsymbol{\delta}$, correspondant à l'interaction monopolaire électrique.

- La séparation quadripolaire $\boldsymbol{Q}$ **(ou** $\boldsymbol{\Delta}$**)**, correspondant à l'interaction quadripolaire électrique.

- Le champ hyperfin $\boldsymbol{\mu_0 H_{\mathrm{hyp}}}$ **(ou** $\boldsymbol{B}$**)**, correspondant à l'interaction dipolaire magnétique.

Dans notre cas, les spectre Mössbauer expérimentaux obtenus à 4 K correspondent à des nanoparticules constituées de plusieurs phases. Le fitting de ces spectres passe alors par l'introduction de différentes contributions (doublet ou sextet) correspondant aux différentes phases et dont les paramètres $\boldsymbol{\delta}$**,** $\boldsymbol{Q}$ et $\boldsymbol{\mu_0 H_{\mathrm{hyp}}}$ sont optimisés afin d'ajuster les spectres simulés résultants aux spectres expérimentaux.

Le logiciel utilisé pour réaliser ces ajustement est Recoil©.

Annexe 3 : Turn Over Frequency (TOF)

La valeur de TOF (exprimée en s^{-1}) proposée au chapitre 5 a été calculée de la manière suivante :

$$TOF = \frac{n_{CH_4 produit\ /sec}}{n_{catalyseur}}$$

Nous avons pris en compte un catalyseur de type FeC-RuSiralox ayant déjà fonctionné 150 h et permettant un rendement en méthane de 93,7% pour un débit total (H_2 + CO_2) de 125 $mL.min^{-1}$. Le débit de méthane sortant est alors de 23,4 $mL.min^{-1}$, soit 0,95 $mmol.min^{-1}$, ou 0,0158 $mmol.s^{-1}$.

Nous avons ensuite fait l'hypothèse que l'activité catalytique du système FeC-RuSiralox est gouvernée par les nanoparticules de ruthénium, et que les nanoparticules de FeC ne contribuent pas significativement à la conversion du CO_2. $n_{catalyseur}$ correspond alors à la quantité de ruthénium disponible pour la catalyse. Nous avons au total 7 mg de ruthénium sous forme de nanoparticules de 2,7 nm dans le catalyseur. Cependant, une partie de ces atomes de ruthénium se trouve au cœur des nanoparticules, et ne peut donc pas participer à la catalyse. Afin de prendre en compte ces atomes « inactifs », nous avons cherché à estimer la proportion d'atomes de surface des nanoparticules de Ru.

Pour cela, nous avons tout d'abord calculé le volume des nanoparticules de diamètre 2,7 nm :

$$V_{NPs} = \frac{4}{3}\pi \times r^3_{nanoparticules} = 10{,}3\ nm^3$$

La seconde étape consiste à calculer le volume de la coquille contenant la première couche d'atomes de ruthénium :

$$V_{coquille} = \frac{4}{3}\pi \times \left(r^3_{nanoparticules} - \left(r_{nanoparticules} - r_{at_{Ru}}\right)^3\right) = 2{,}7\ nm^3$$

Avec le rayon atomique du Ru = 0,13 nm.

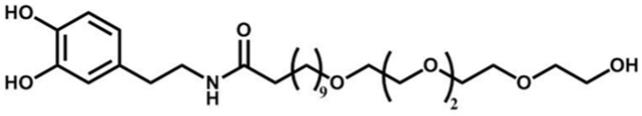
On peut alors remonter au pourcentage d'atomes de surface en effectuant le calcul suivant :

$$\%_{at\ surface} = \frac{V_{coquille}}{V_{nanoparticules}} = 26{,}2\%$$

Ainsi, parmi les 7 mg (0,069 mmol) de ruthénium présents seuls 26,2% (0,018 mmol) sont accessibles pour participer à la catalyse. Le calcul de TOF devient :

$$TOF = \frac{n_{CH\,4_{produit\ /sec}}}{n_{catalyseur}} = \frac{0{,}0158}{0{,}018} = 0{,}88\ s^{-1}$$

Annexe 4 : LDIMS



$M_w = 513{,}3\ g.mol^{-1}$

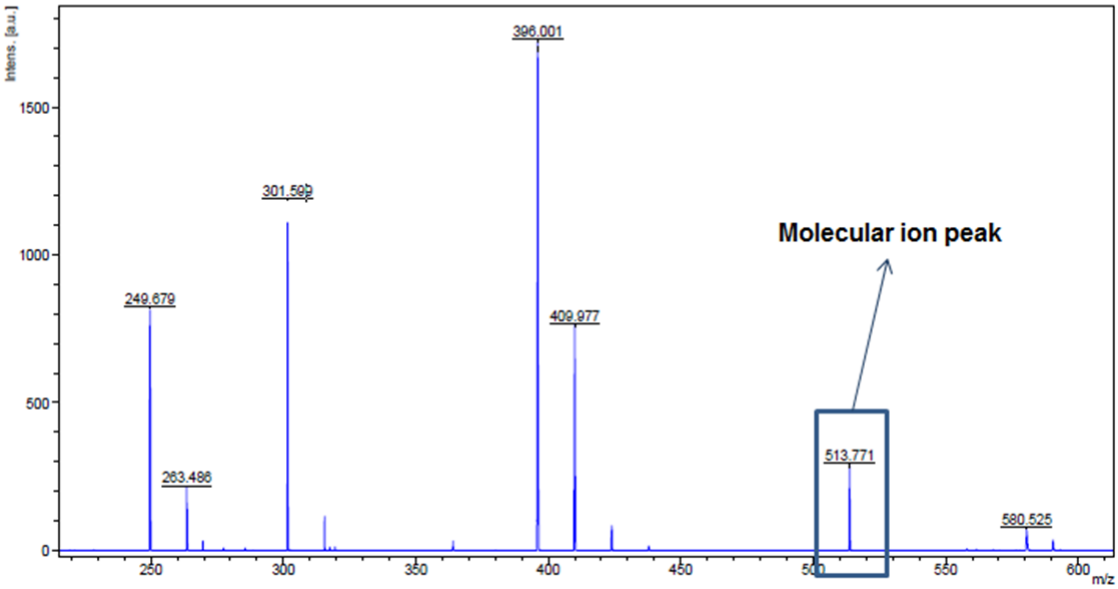
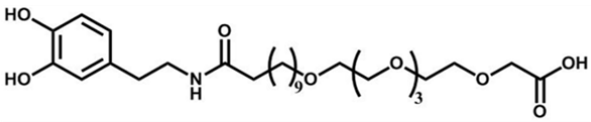


Figure 1 : LDIMS du ligand DOP-TEG-OH



$M_w = 571{,}3\ g.mol^{-1}$

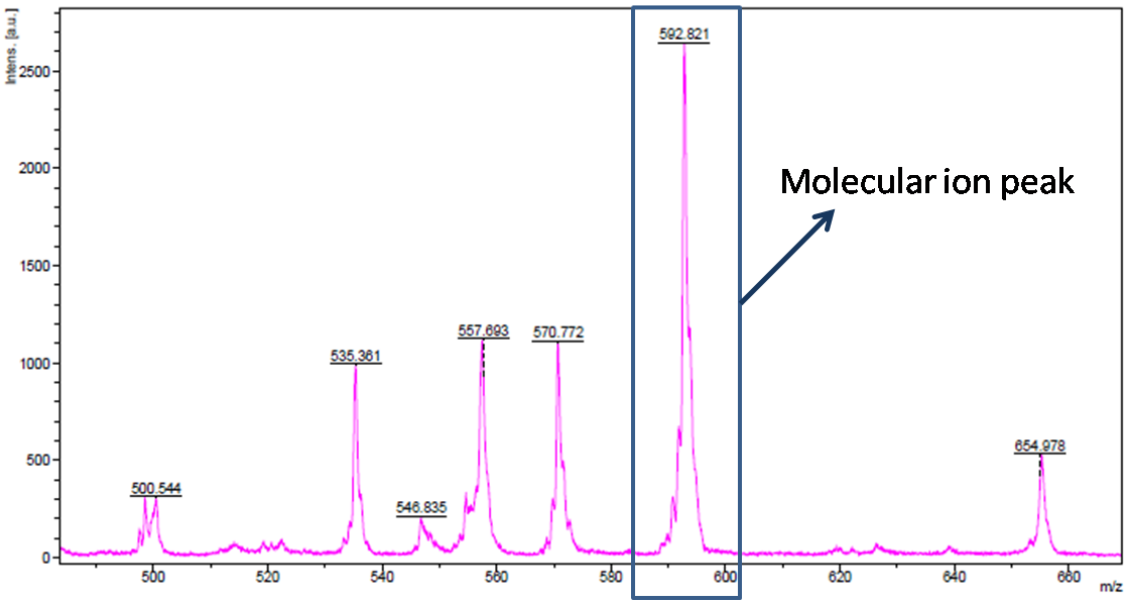
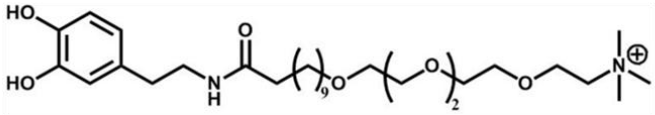


Figure 2 : LDIMS du ligand DOP-TEG-COOH



$M_w = 555,4\ g.mol^{-1}$

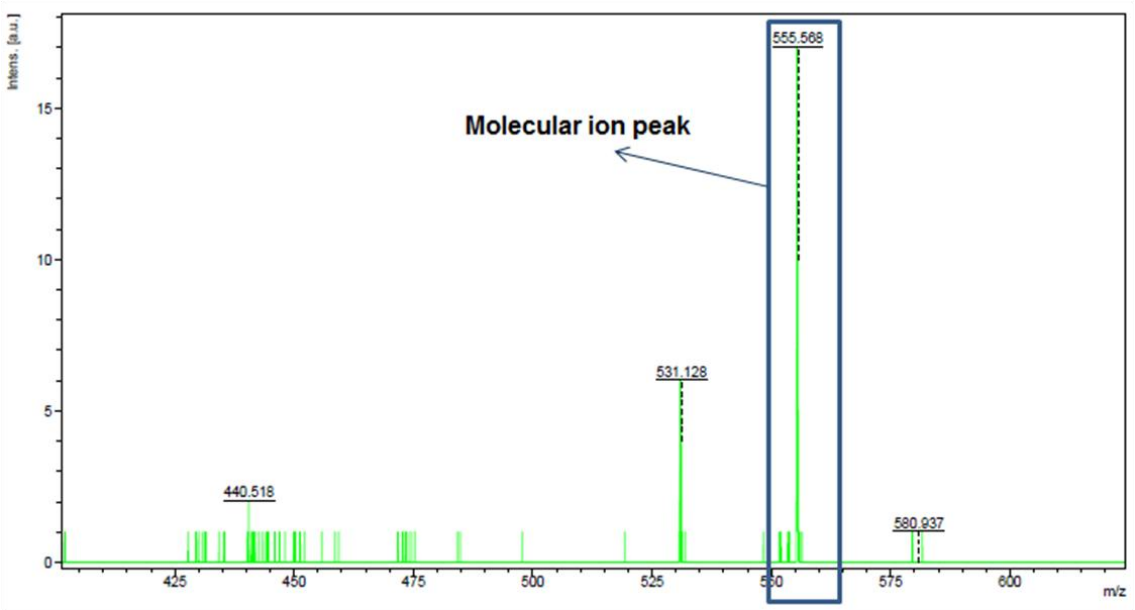
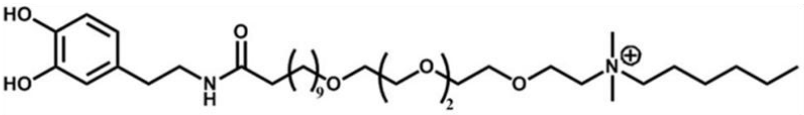


Figure 3 : LDIMS du ligand DOP-TEG-TTMA



$M_w = 625,5\ g.mol^{-1}$

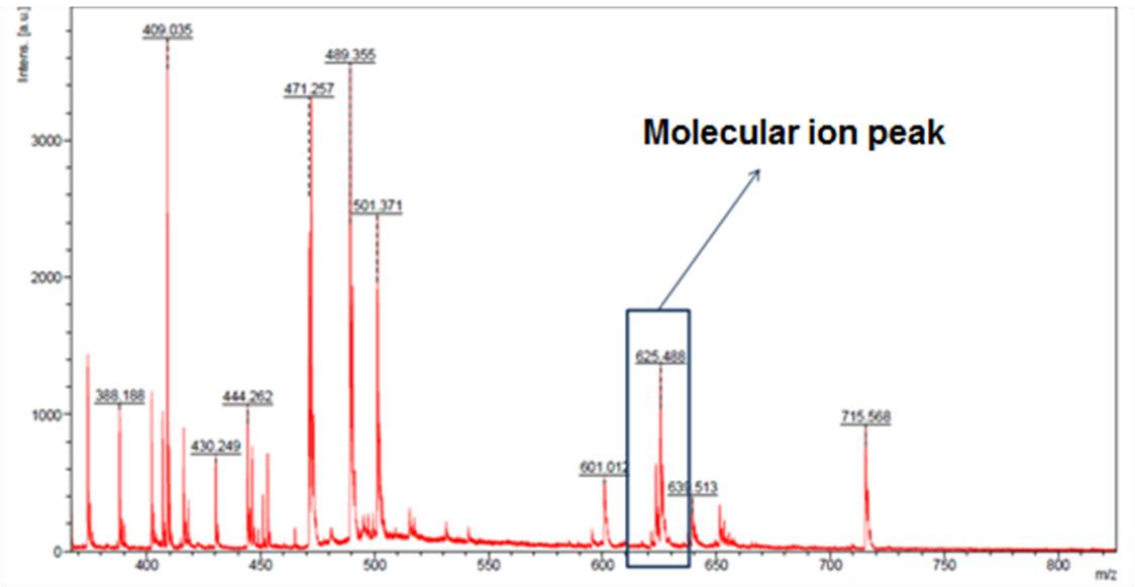


Figure 4 : LDIMS du ligand DOP-TEG-C_6

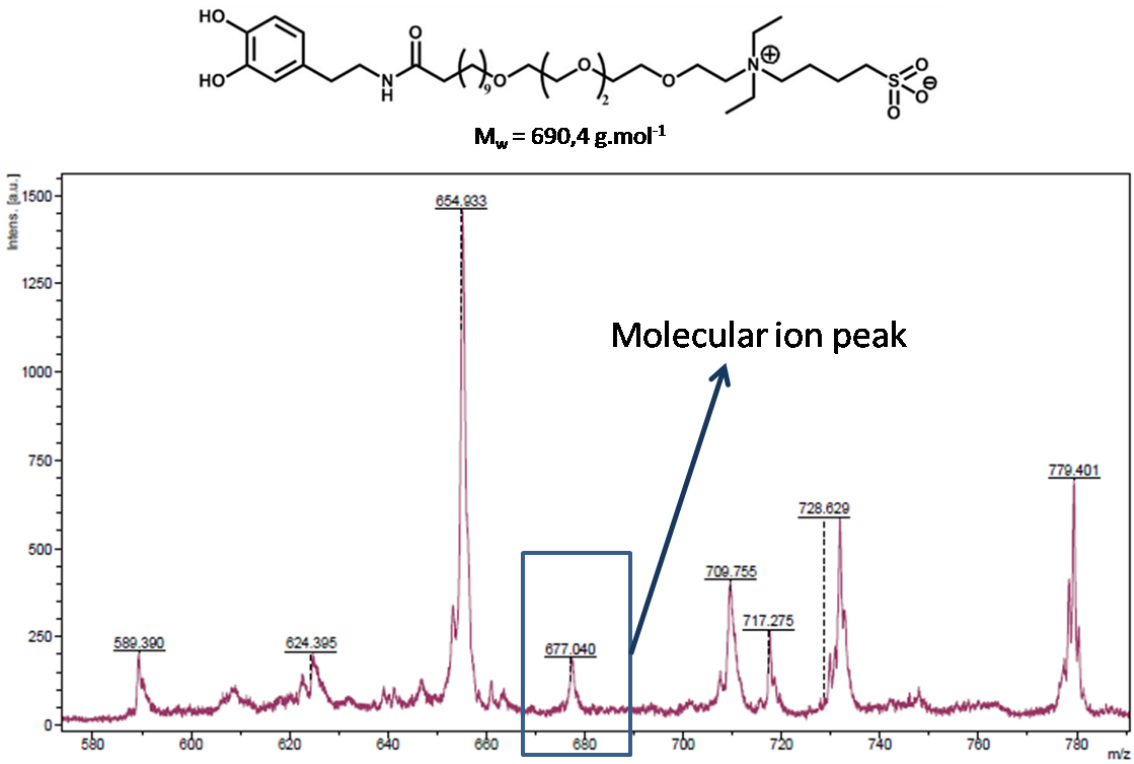


Figure 5 : LDIMS du ligand DOP-TEG-Zwitter

A new generation of iron carbide based nano-catalysts for the chemical storage of energy

After several decades of oblivious fossil resources consumption, humanity is now facing major issues regarding global warming and energy production and storage. In the double context of intermittent renewable energy storage and CO_2 recovery, the power-to-gas approach, and especially the Sabatier reaction (catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methane + water) is of special interest. The main goal of this thesis is to perform the Sabatier reaction using magnetically activated nano-catalysts. The use of magnetic nanoparticles to convert electromagnetic energy into heat is indeed an approach of growing interest in catalysis, even if the field of biomedicine obviously concentrate most of the applications (magnetic hyperthermia, drug delivery, etc.). In this respect, the interest of the synthesized nanoparticles for biomedical applications is studied and discussed. We describe herein a pathway to iron carbide nanoparticles allowing a fine tuning of their carbon content and magnetic properties. We show that the carbon content and the crystallinity of the synthesized nanoparticles greatly impact their magnetic heating efficiency. The Fe2.2C crystallographic phase especially appears to be the key to highly enhanced specific absorption rates (SARs). We took advantage of these exceptional heating properties to investigate the Sabatier reaction in a continuous flow reactor, the catalyst being activated through magnetic induction. The SAR of synthesized iron carbide nanoparticles appeared to be sufficient to reach the temperature required for the activation of the Sabatier reaction (typically > 250°C), and promising results were obtained in a continuous flow reactor. We were thus able to demonstrate that the concept of magnetically induced catalysis can be successfully applied to the CO_2 methanation reaction and represents an approach of strategic interest in the double context of intermittent energy storage and CO_2 valorization.

Key words : Nanoparticles, Magnetic hyperthermia, Catalysis, Methanation, Energy storage, Functionalization

Une nouvelle génération de nano-catalyseurs à base de carbure de fer pour le stockage chimique de l'énergie

Après plusieurs décennies de consommation insouciante et inconsidérée des ressources d'origine fossile, l'humanité doit aujourd'hui faire face à une crise sans précédent concernant le réchauffement climatique global et la production et le stockage de l'énergie. Dans le double contexte de stockage des énergies renouvelables intermittentes et de valorisation du dioxyde de carbone, l'approche power-to-gas (conversion de l'énergie électrique en énergie chimique), et plus précisément la réaction de Sabatier (hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone en méthane), apparait comme une stratégie attractive. Dans cette thèse, nous cherchons en particulier à réaliser la réaction de Sabatier en utilisant des nano-catalyseurs chauffés par induction magnétique. L'utilisation de nanoparticules magnétiques pour convertir l'énergie électromagnétique en chaleur – hyperthermie magnétique – est une approche d'intérêt grandissant dans le domaine de la catalyse, même si le domaine biomédical concentre évidemment la grande majorité des applications (hyperthermie magnétique, *drug delivery*, etc.). L'intérêt biomédical des nanoparticules synthétisées est d'ailleurs étudié et discuté. Dans ce contexte hautement pluridisciplinaire, nous décrivons la synthèse de nanoparticules magnétiques à base de carbure de fer dédiées à la catalyse par induction magnétique et à l'hyperthermie magnétique médicale. Nous montrons que la puissance de chauffe des nanoparticules de carbure de fer sous excitation magnétique est grandement influencée par leur teneur en carbone et leur cristallinité. En particulier, il apparait que lorsque la phase cristalline de carbure de fer $Fe_{2.2}C$ est largement majoritaire au sein des nanoparticules (> 80%), ces dernières possèdent des débits d'absorptions spécifiques (*Specific Absorption Rate SAR*) remarquablement élevés. Ces propriétés singulières nous ont permis de réaliser la réaction de Sabatier dans un réacteur à flux continu et d'obtenir des résultats extrêmement prometteurs. Nous avons ainsi été en mesure de démontrer que l'association du concept de catalyse par induction magnétique à la réaction de méthanation du CO_2 représente une approche à la fois innovante et attractive dans le double contexte de stockage des énergies intermittentes et de valorisation du CO_2. Pour finir, les nanoparticules de carbure de fer ont été fonctionnalisées avec des ligands dérivés de la dopamine, les rendant ainsi dispersables et stables en milieux aqueux pendant plusieurs semaines. La toxicité et l'internalisation cellulaire des systèmes [nanoparticules-ligands] ont été étudiées, et se révèlent grandement dépendantes de la nature des ligands utilisés.

Mots clés : Nanoparticules, Hyperthermie magnétique, Catalyse, Méthanation, Stockage de l'énergie, Fonctionnalisation