HAL
open science

Nanoparticules bimétalliques combinant propriétés catalytiques et physiques pour la valorisation du CO2 et de la biomasse

Déborah de Masi

▶ **To cite this version:**

Déborah de Masi. Nanoparticules bimétalliques combinant propriétés catalytiques et physiques pour la valorisation du CO2 et de la biomasse. Chimie de coordination. INSA de Toulouse, 2019. Français. NNT : 2019ISAT0024 . tel-02498310

HAL Id: tel-02498310

https://theses.hal.science/tel-02498310

Submitted on 4 Mar 2020

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.

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

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 *Déborah De Masi*
Le *13 novembre 2019*

Titre : *Nanoparticules bimétalliques combinant propriétés catalytiques et physiques pour la valorisation du CO_2 et de la biomasse*

JURY
***Mme Carmen CLAVER**, Rapporteure*
***M. Alain ROUCOUX**, Rapporteur*
***Mme Hélène OLIVIER-BOURBIGOU**, Examinatrice*
***M. Adnen MLAYAH**, Président*
***M. Bruno CHAUDRET**, Directeur de thèse*
***Mme Lise-Marie LACROIX**, Co-directrice de thèse*
***M. Juan Manuel ASENSIO REVERT,** Invité*

Ecole doctorale : *Sciences De la Matière*
Unité de recherche : *Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury, Mme Carmen Claver, M. Alain Roucoux, Mme Hélène Olivier-Bourbigou et M. Adnen Mlayah d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse et pour les discussions intéressantes que nous avons eues lors de la soutenance.

J'aimerais exprimer toute ma reconnaissante à mes encadrants de thèse Bruno Chaudret et Lise-Marie Lacroix pour m'avoir donné l'occasion de réaliser ma thèse dans d'excellentes conditions. Lise, merci pour ta patience, ta gentillesse et ta pédagogie. Je te remercie en particulier pour toutes nos discussions et tous les conseils que tu m'as donnés, tu as toujours su me rassurer et me remotiver. Tu es un exemple de réussite sur le plan professionnel et personnel, et j'espère un jour atteindre ton niveau de rigueur et d'organisation! Bruno, merci de m'avoir fait confiance pour réaliser cette thèse sur ce sujet original. J'ai grâce à vous enrichi et étendu mes connaissances scientifiques dans divers domaines. Je tiens particulièrement à vous remercier pour les nombreux conseils sur le plan professionnel et personnel que vous m'avez donné, ca m'a beaucoup servi et me servira encore pour longtemps.

Je souhaiterais également remercier l'ensemble de l'équipe du LPCNO. Merci en particulier à Angélique, tu es la chef d'orchestre de ce laboratoire, on peut tout te demander, tu trouves toujours la solution. Merci également à Guillaume, Piet, Adeline (pilier n°2), Simon C, Simon T, Delphine, Céline, Fabien, Pier Francesco (merci pour toutes les sessions TEM!), Brice, Sébastien (surtout pour tes nombreuses blagues !), Nuno, Francis. Un grand merci pour votre temps, votre énergie et votre gentillesse.

C'est trois années de thèse m'ont également permis de côtoyer de nombreux thésards et postdoc. Je tiens tout d'abord à remercier JuanMa et Angela, pour leur implication au laboratoire et d'avoir toujours été disponibles pour m'apporter leur aide. Angela, tu es l'une des plus belles rencontres de ma thèse, merci pour ta gentillesse et tous tes encouragements. Et surtout merci pour les cours d'espagnol, je retiendrais une chose « lo tengo aqui ». Juanma, ton surnom el profe te va si bien, tu as été mon guide durant ces trois années, un grand MERCI pour ta gentillesse, ta disponibilité et d'avoir su me transmettre ta passion pour la recherche. Quelle chance d'avoir été ta voisine de bureau et aussi quel honneur de t'avoir eu en invité de ma soutenance. Toutes nos discussions entre deux manips sur la société, les sciences, la politique et également les voyages en congrès qu'on a pu partager ne sont que de bons souvenirs. Je ne vais pas trop m'étaler car je t'entends déjà dire : Empollona ! Merci pour tout, j'espère te revoir très vite.
Donia, ma dodo, mon petit shams, les fins de journée avec toi ont été riches en chanson, cours d'italien et rire. Ton talent pour les accents et ton grain de folie vont grandement me manquer.

Alex, merci pour tous ces bons moments passés au labo et en dehors. Tu as souvent été ma dose de rire durant ces deux ans, même si je dois avouer que la fatigue me faisait (trop) souvent rire à tes pires blagues. Mon Julien, el Juli pour les intimes, quelle chance d'avoir réalisé ma thèse avec toi, comme tu l'as dit dès le premier jour il était évident que nous allions bien nous entendre. C'est trois ans ont été riches en fou rire, discussions passionnées, projets (un jour on créera CuCu j'en suis sûre) et soirées folles dans les bars toulousains. Merci pour ton amitié sans failles, ton soutien et de m'avoir fait rire durant toute cette thèse. Je dois bien avouer que ne plus me faire prendre en photos dix fois par jour me manque déjà.

Un grand merci également à ma famille. Votre soutien au quotidien a été une immense source de motivation et surtout merci de m'avoir supporté durant ces trois ans. Je remercie également la « team Toulouse », grâce à vous j'ai vécu trois des plus belles années de ma vie.

Introduction générale

Le besoin mondial en énergie ne cesse de croitre. En 2018, une augmentation de 2,9% de la consommation en énergie primaire a été enregistrée, la plus rapide augmentation depuis 2010. L'utilisation des énergies fossiles pour répondre à ces besoins est en constante augmentation. En effet, malgré le développement des énergies renouvelables (14,5%)[1], leur intermittence (énergies solaire et éolienne notamment) sont des freins majeurs à leur intégration dans les réseaux. Il est donc nécessaire de trouver un moyen de stocker efficacement l'électricité produite pour une utilisation optimale de ces énergies. De plus, l'exploitation de nouvelles ressources alternatives, comme le dioxyde de carbone ou la biomasse,[2] doit être mise en place. La transformation de ces ressources nécessite de recourir à des réactions chimiques activées par des catalyseurs adéquats.

L'exploitation de la biomasse et plus particulièrement de la biomasse lignocellulosique provenant des déchets agricoles et forestiers est une alternative intéressante à l'utilisation des énergies fossiles. Cette ressource est une source de carbone renouvelable, abondante et facilement accessible. L'hydrodésoxygénation des molécules dites plateformes issues de la biomasse lignocellulosique en biocarburant est une voie prometteuse pour la valorisation de cette ressource. Cependant, les conditions expérimentales nécessaires à leur réalisation rendent ces réactions difficiles. Des températures supérieures à 200°C et des pressions élevées en dihydrogène (>10 bars) sont nécessaires.

Le dioxyde de carbone est également une source de carbone considérable. Sa transformation fait l'objet de nombreuses études. Une des voies envisagées pour sa valorisation est l'hydrogénation du CO_2 en CH_4 aussi appelée réaction de Sabatier. Cette réaction présente deux intérêts majeurs :

- Elle permet de stocker l'électricité produite par des énergies renouvelables intermittentes sous forme de dihydrogène, grâce à l'électrolyse de l'eau (Procédé *power-to-gas)*
- Elle utilise le CO_2 excédentaire produit par l'industrie.

Les installations industrielles existantes pour la réalisation de cette réaction sont issues de procédés développés dans les années 1970-1980. Ces installations ne sont pas adaptées aux procédés de *power to gas* où les dimensions sont plus faibles et où la flexibilité est primordiale.

Pour l'utilisation de ces ressources alternatives aux énergies fossiles, il est primordial d'adapter nos conditions actuelles de production. En effet les catalyseurs doivent être plus performants pour diminuer l'énergie à fournir pour la réalisation de ces réactions et plus sélectifs pour minimiser la formation de déchets non valorisables.

Depuis quelques décennies, les nanoparticules métalliques sont considérées comme des catalyseurs de choix pour des réactions en catalyse hétérogène. Leur taille nanométrique conduit à une très grande

surface accessible, le rapport entre atomes de surface et atomes de volume augmentant exponentiellement à petite taille. De plus, le développement de la nanochimie a permis d'atteindre un contrôle fin de l'état de surface des nanoparticules, au travers de l'état d'oxydation des atomes de surface mais également de leurs modes de coordination. Ces propriétés particulières permettent de rapprocher les propriétés des nanoparticules de celles des complexes métalliques, tout en conservant des catalyseurs cristallins et structurés.

Depuis sa création en 2007, le LPCNO s'intéresse à l'étude fondamentale des propriétés physiques et chimiques de nano-objets. Dans le contexte actuel de besoins énergétiques croissants, l'équipe Nanostructure et Chimie Organométallique a travaillé à l'établissement d'un procédé innovant pour réaliser la réaction de Sabatier dans des conditions douces. L'idée consiste à exploiter les propriétés physiques de nanoparticules magnétiques, qui sous l'action d'un champ magnétique alternatif peuvent générer localement de la chaleur. Ces propriétés de chauffe sous induction magnétique, déjà étudiées pour des applications en cancérologie (traitement de tumeurs par hyperthermie magnétique), ont été ainsi pour la première fois démontrées pour l'activation en flux continu de réactions catalytiques telles que l'hydrogénation du CO_2 (Sabatier). Ainsi Alexis Bordet[3] lors de sa thèse a pu montrer que des nanoparticules magnétiques de carbures de fer soumises à un champ magnétique alternatif de 28 mT permettaient d'atteindre localement les températures nécessaires à l'activation des réactions d'hydrogénation par des nanoparticules de ruthénium. Le chauffage de nanoparticules par induction magnétique permet une vitesse de chauffe record, très locale et se présente donc comme une alternative très intéressante au chauffage classique (four).

De ces travaux est né le projet ERC-MONACAT porté par Bruno Chaudret, dont l'objectif est de concevoir et de synthétiser de nouvelles nanoparticules complexes combinant propriétés physiques et chimiques au sein d'un même objet afin de réaliser des réactions catalytiques avec une conversion d'énergie rapide et optimale[4]. Cette thèse, financée par le projet MONACAT, s'inscrit directement dans cet objectif et vise à synthétiser des nanoparticules complexes présentant des propriétés magnétiques optimisées pour l'activation par induction magnétique, ou des propriétés plasmoniques, pour l'activation par absorption de la lumière visible.
Cet objectif a été décliné sous deux formes :

- Des nanoparticules bimétalliques présentant des propriétés plasmoniques (Au/Ru)
- Des nanoparticules bimétalliques magnétiques (Fe/Ni).

Ce manuscrit débutera par un chapitre bibliographique présentant l'état de l'art sur les études consacrées aux réactions d'hydrodésoxygénation et d'hydrogénation du CO_2 afin d'en extraire les conditions expérimentales et les catalyseurs les plus efficaces. Nous présenterons ensuite rapidement un rappel sur les propriétés physiques de magnétisme et de plasmonique à l'échelle nanométrique et

les quelques exemples tirés de la littérature sur leur utilisation pour l'activation de réactions catalytiques. Une dernière partie sera consacrée à la synthèse de nanoparticules métalliques bimétalliques, permettant de coupler au sein d'un même objet propriétés physiques et catalytiques.

La thèse sera ensuite divisée en deux parties consacrées chacune à la synthèse et à la caractérisation de nanoparticules plasmoniques (Au/Ru : partie 1) et magnétiques (FeNi : partie 2).

La première partie présentera les efforts de synthèse pour obtenir des nanoparticules hybrides présentant un cœur plasmonique d'or et une surface catalytiquement active de ruthénium. Les propriétés de particules seront évaluées au travers de la réaction d'hydrogénation du CO (Fisher-Tropsh) puis pour la réaction de Sabatier. Ce sujet, nouveau au sein du laboratoire, a permis de démontrer un effet synergétique entre Au et Ru pour un système combinant des nanoparticules monométalliques d'or et de ruthénium mais requiert encore des améliorations pour obtenir des nanoparticules bimétalliques efficaces.

La deuxième partie, dans la continuité des travaux d'Alexis Bordet, s'intéressera à des nanoparticules bimétalliques de fer-nickel. Le premier chapitre sera focalisé sur la synthèse et la caractérisation structurale (DRX, TEM, HRTEM), chimique (ICPMS, MEB-EDX, Mössbauer) et magnétique (VSM, Mesure de SAR) de ces nanoparticules, ainsi que l'amélioration de leurs propriétés catalytiques par enrichissement de leur surface avec du nickel.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit portera sur l'utilisation des nanoparticules bimétalliques de fer-nickel pour l'activation de réactions d'hydrodésoxygénation de molécules plateformes telles que l'acétophénone, le furfural, et l'hydroxyméthylfurfural. Bien qu'effectuées en phase liquide, les réactions catalytiques assistées par hyperthermie permettent d'atteindre des températures locales très importantes et donc l'obtention sélective de molécules d'intérêt. Ces résultats constituent ainsi une première preuve de concept de l'intérêt de l'utilisation d'une activation physique dans des conditions réactionnelles douces.

Le dernier chapitre sera consacré à l'activation de la réaction de Sabatier sous champ magnétique par les nanoparticules bimétalliques. Nous détaillerons les différents systèmes catalytiques mis en place, ainsi que le montage utilisé. Nous montrerons que l'utilisation de nanoparticules bimétalliques est la clé pour obtenir d'excellents rendements en méthane tout en appliquant un champ magnétique alternatif de faible amplitude.

[1] BP statistical review **2019**.

[2] H. Olivier-Bourbigou, C. Chizallet, F. Dumeignil, P. Fongarland, C. Geantet, P. Granger, F. Launay, A. Löfberg, P. Massiani, F. Maugé, et al., *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2029–2064.

[3] A. Bordet, Thèse sous la direction de B.Chaudret et K. Soulantica **2015**.

[4] T. K. Houlding, E. V. Rebrov, *Green Process. Synth.* **2012**, *1*, 19–31.

Liste des abréviations

A : Aire cycle hystérésis

AF : Alcool furfurylique

AP : Acide Palmitique

bcc : Cubique corps centré (body centered cubic)

BHMF : 2,5-bis hydroxyméthyle furane

CH_4 : Méthane

Co : Cobalt

CO : Monoxyde de carbone

CO_2 : Dioxyde de carbone

CT(X) : Conductivité thermique du composé X

D : Débit

dc : Diamètre critique

DMF : Diméthylfurane

DRX : Diffraction des rayons X

Ean : Energie d'anisotropie magnétocristallinne

Eéch : Energie d'échange

Edip : Energie d'interaction dipolaire

ET : Energie totale

EtOH : Ethanol

EZ : Energie Zeeman

EDX : Analyse dispersive en énergie (Energy dispersive X-ray)

EELS : Spectroscopie par perte d'énergies des électrons (Energy electron loss spectrocopy)

f : Fréquence

fcc : Cubique à faces centrées

Fe : Fer

Fe(0) : Fer métallique

FeC : Nanoparticules de carbure de fer de type FexCy

FP : Bouteille Fischer-Porter

FT : Fischer-Tropsch

ICP : Spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma spectrometry)

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

HDAHCl : Chlorure d'hexadécylamonium

HDO : Hydrodésoxygénation

HMF : Hydroxylméthylfurfural

HMMF : 5-methyle furfuryl alcool

ICP : Spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma spectrometry) K

Keff : Constante d'anisotropie effective

kB : Constante de Boltzman

M : Aimantation

MET : Microscopie Electronique en Transmission

MF : 2-methylfurane

MS : Spectrométrie de masse

MR : Aimantation rémanente

MS : Aimantation à saturation

Ni : Nickel

NPs : Nanoparticules

Pt : Platine

rc : 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)

TB : Température de blocage

TCD : Détecteur à conductivité thermique (Thermal Conductivity Detector)

THF : Tetrahydrofurane

VSM : Magnétométrie à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnometer)

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

γ : Largeur de paroi

υ : Angle entre moment magnétique et champ appliqué

θ : Angle

[σ%] : Dispersion en taille

τ : Temps de résidence

$\tau 0$: Temps de relaxation limite

$\mu 0$: Perméabilité du vide

Table des matières

Bibliographie 11

Partie 1 : Réactions catalytiques

A. Etudes de la conversion catalytique du CO_2 et de molécules modèles de la biomasse

B. Catalyse assistée par voies physiques

Partie 2 : Synthèse de nanoparticules bimétalliques par voie chimiques

A. Synthèse de nanoparticules bimétalliques en solution

B. Synthèse de nanoparticules pour des applications en catalyse physico-induite

Partie 1 : Synthèses et caractérisations de nanoparticules bimétalliques combinant propriétés plasmoniques et catalytiques 71

1. Synthèse des nanoparticules bimétalliques AuRu

2. Réactions catalytiques modèles

3. Voies d'amélioration

4. Conclusions

Partie 2 ……...103

Chapitre 1 : Synthèses et caractérisations des nanoparticules de fer-nickel……..105

1. Etude de la synthèse d'un alliage FeNi

2. Etude de la synthèse de l'alliage $FeNi_3$

3. Amélioration des propriétés catalytiques des nanoparticules de $FeNi_3$

4. **Modification de la surface des nanoparticules**

5. **Conclusions**

Chapitre 2 : Utilisation du chauffage magnétique pour l'hydrodésoxygénation de molécules plateformes……153

1. **La réaction d'hydrodésoxygénation**

2. **Conditions expérimentales**

3. **Etude des paramètres influençant les résultats catalytiques**

4. **Etude de l'HDO de l'hydroxyméthylfurfural**

5. **Cyclopentanone**

6. **Conclusions**

Chapitre 3 : Etude de l'alliage $Fe_{30}Ni_{70}$ pour catalyser la réaction de Sabatier sous champ magnétique……179

1. **Rappel sur la réaction de Sabatier**

2. **Réacteur à flux continu : montage expérimental et conditions opératoires**

3. **Catalyse en flux continu : comparaison de trois systèmes catalytiques**

4. **Amélioration du système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox**

Conclusion générale et perspectives ……207

Partie expérimentale……..211

1. **Généralités**

2. **Techniques de caractérisations**

3. **Protocoles de synthèse**

Chapitre bibliographique

Partie 1 : Réactions catalytiques **16**

A. Etudes de la conversion catalytique du CO_2 et de molécules modèles de la biomasse **16**

1. Valorisation de la biomasse lignocellulosique **16**

1.1 Contexte **16**

1.2 La lignocellulose **17**

1.3 Valorisation des molécules plateformes **19**

1.3.1 L'hydrodésoxygénation 19

1.3.2 Valorisation du furfural 20

1.3.3 Hydroxymethylfurfurale ..... **Erreur ! Signet non défini.**

1.4 Conclusions **26**

2. Réaction de Sabatier **27**

2.1 Contexte **27**

2.2 Mécanisme de la réaction de Sabatier **28**

2.3 Etat de l'art des catalyseurs pour la réaction de Sabatier **28**

2.4 Conclusions **31**

B. Catalyse assistée par voies physiques **31**

1. La catalyse assistée par hyperthermie magnétique **32**

1.1 Principe du chauffage magnétique **32**

1.1.1 Propriétés magnétiques des nanoparticules monodomaines 32

1.1.2 Chauffage par induction magnétique de nanoparticules monodomaines 33

1.1.3 Paramètres influençant l'augmentation du SAR 34

1.2 La catalyse par induction magnétique **36**

1.2.1 Catalyse en phase gazeuse 36

1.2.2 Catalyse en phase liquide 40

1.2.3 Résumé des propriétés magnétiques des nanoparticules utilisées pour la catalyse sous champ magnétique 42

1.3 Conclusions sur le choix des nanoparticules à synthétiser **44**

2. La catalyse assistée par chauffage plasmonique **45**

2.1 Principe du chauffage plasmonique **45**

2.1.1 L'effet plasmon de surface localisé 45

2.1.2 Génération de chaleur 46

2.1.3 Paramètres influençant la capacité de chauffe des nanoparticules 47

2.2 Utilisation du chauffage plasmonique pour la catalyse 49
2.2.1 Catalyse en phase liquide 49
2.2.2 Catalyse en phase gazeuse 52
2.2.3 Résumé des propriétés physiques des nanoparticules et des conditions de catalyse 54
2.3 Conclusions sur le choix des nanoparticules à synthétiser 55
3. Conclusions sur la partie 1 56
Partie 2 : Synthèse de nanoparticules bimétalliques par voie chimique 57
A. Synthèse de nanoparticules bimétalliques en solution 57
1. Synthèse de nanoparticules : généralités 57
1.1 Mécanisme de nucléation/croissance 57
1.2 Stabilisation des nanoparticules 58
1.3 Les différentes structures de nanoparticules bimétalliques 58
B. Synthèse de nanoparticules pour des applications en catalyse physico-induite 60
1. Nanoparticules plasmoniques 60
1.1 Synthèse de nanoparticules d'or en phase organique 60
1.2 Ajout de nanoparticules de ruthénium à la surface de nanoparticules d'or 61
2. Nanoparticules magnétiques : Synthèse d'un alliage FeNi 62
2.1 Synthèse par voie hydrothermale 63
2.2 Synthèse par voie organométallique 64
3. Conclusions 66

La découverte des propriétés nouvelles, physiques et chimiques, de la matière à l'échelle nanométrique a débouché sur des applications nombreuses et dans des domaines très différents. Les nanoparticules sont notamment largement étudiées pour des applications en catalyse. Ce domaine ne cesse de se réinventer et explore désormais le potentiel de ressources alternatives comme le dioxyde de carbone ou la biomasse. Mais la mise en œuvre de nouvelles réactions catalytiques nécessite un changement des moyens de production. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'utilisation des propriétés physiques (magnétiques et plasmoniques) des nanoparticules pour des applications en catalyse.

Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties. Nous nous focaliserons dans un premier temps sur la catalyse de réaction d'hydrodésoxygénation (HDO) de molécules plateformes issues de la biomasse, ainsi que sur la catalyse de la réaction de Sabatier. Nous explorerons les propriétés magnétiques et plasmoniques des nanoparticules et plus particulièrement les paramètres influençant leur efficacité en hyperthermie magnétique ou plasmonique. Après avoir dressé le cahier des charges des nanoparticules les plus prometteuses pour permettre l'activation magnéto- et photo- induite des réactions de Sabatier ou d'HDO, nous nous focaliserons, dans une deuxième partie, sur les protocoles de synthèse de ces nanoparticules.

Partie 1 : Réactions catalytiques

A. Etudes de la conversion catalytique du CO_2 et de molécules modèles de la biomasse

1. Valorisation de la biomasse lignocellulosique

1.1 Contexte

La biomasse représente 55% de la production d'énergie finale en France, c'est l'énergie renouvelable la plus utilisée. Elle peut être solide, liquide ou gazeuse et peut avoir divers usages, la chaleur, l'électricité, le biogaz ou les biocarburants. La filière biocarburant est une des filières des énergies renouvelables qui a le plus progressé ces 20 dernières années. En 2018, la part des biocarburants représentait 9,3% des énergies renouvelables produites.

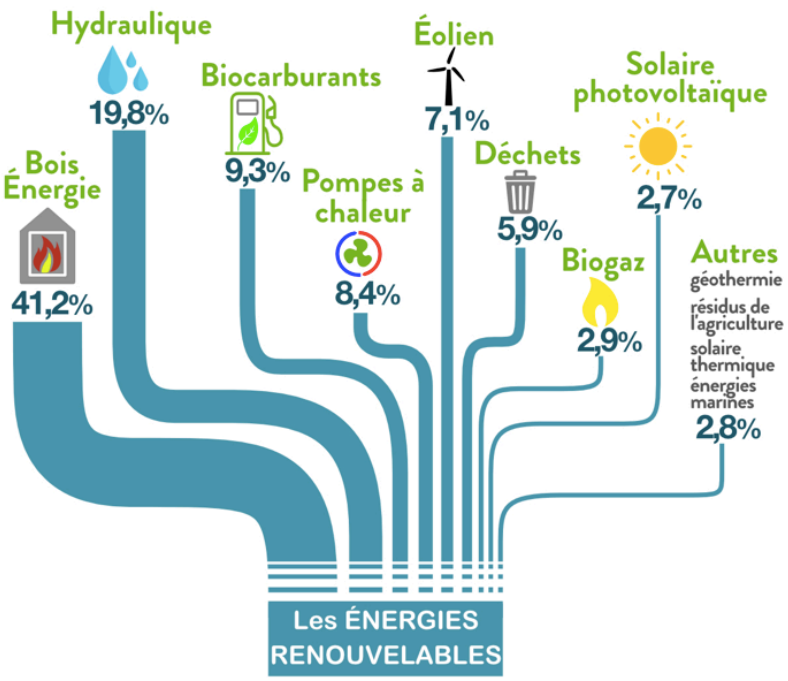


Figure 1: Part des différentes énergies renouvelables en France en 2018. Extrait de [1].

La transformation de la biomasse végétale en bioénergies ou en intermédiaires chimiques fait l'objet de nombreuses études depuis des années [2],[3], notamment pour la production de bioéthanol. Cette énergie abondante et renouvelable est encore amenée à se développer si la gestion de ces ressources est correctement conduite. En effet, deux types de biocarburants issus de la biomasse peuvent être distingués :

- La première génération : Cette filière produit majoritairement des biocarburants (bioéthanol ou biodiesel) en utilisant des plantes amylacées (maïs, blé) et des huiles végétales (issues du tournesol ou du colza). Le principal frein au développement de cette filière est le conflit d'usage qu'elle génère avec la filière alimentaire (humaine ou animale).

- La deuxième génération : Cette filière vise l'exploitation de produits lignocellulosiques pour la production de biocarburants et de molécules plateformes. L'objectif est une valorisation autonome et durable de l'ensemble des fractions de la biomasse provenant de résidus agricoles et forestiers[4],[5].

Si la première génération ne semble plus être un biocarburant d'avenir, il n'en est pas de même pour la seconde génération. En effet, les recherches se tournent essentiellement vers la valorisation de la biomasse lignocellulosique en molécules plateformes et à la transformation de ces molécules en molécules à plus haute valeur ajoutée pour la chimie fine ou pour l'utilisation en tant que biocarburants.

1.2 La lignocellulose

La biomasse lignocellulosique est une source de carbone renouvelable, abondante et facilement accessible[4]. Elle est principalement composée de trois polymères : la lignine (15-20%), la cellulose (40-50%) et l'hémicellulose (25-35%). La structure de ces molécules est représentée sur la figure 2.

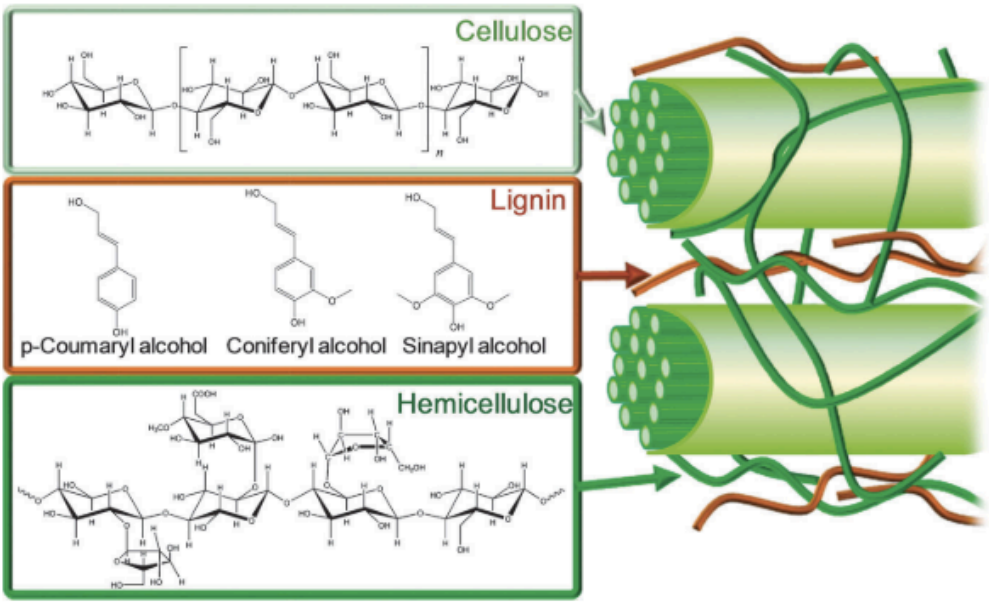


Figure 2: Composition de la lignocellulose. Extrait de [6].

La cellulose est un polymère linéaire rigide constitué d'un enchainement d'unités B-D-glucopyranose reliées entre elles par des liaisons B-glucosidiques. L'hémicellulose contient des hétéropolysaccharides, principalement des pentoses (xylose, arabinose) et des hexoses. Des molécules plateformes ou synthons c'est à dire des molécules à partir desquelles il est possible de produire d'autres molécules plus complexes, comme des biocarburants ou des molécules destinées à la chimie fine[7], sont produites à partir de ces deux polymères. L'on peut citer l'hydroxyméthylfurfural et le furfural. A l'inverse, la lignine est composée d'unités phénylpropane. Sa structure diffère selon sa provenance et également selon la méthode utilisée pour l'isoler de la lignocellulose, c'est pourquoi il est très difficile de transformer la lignine en molécules plateformes. Elle est aujourd'hui principalement brûlée pour produire de l'énergie. Cependant, la valorisation de la lignine fait l'objet de nombreuses études, notamment pour la transformer par pyrolyse en bio-huiles ou pour l'utiliser comme matière première pour la production de résines phénoliques[8].

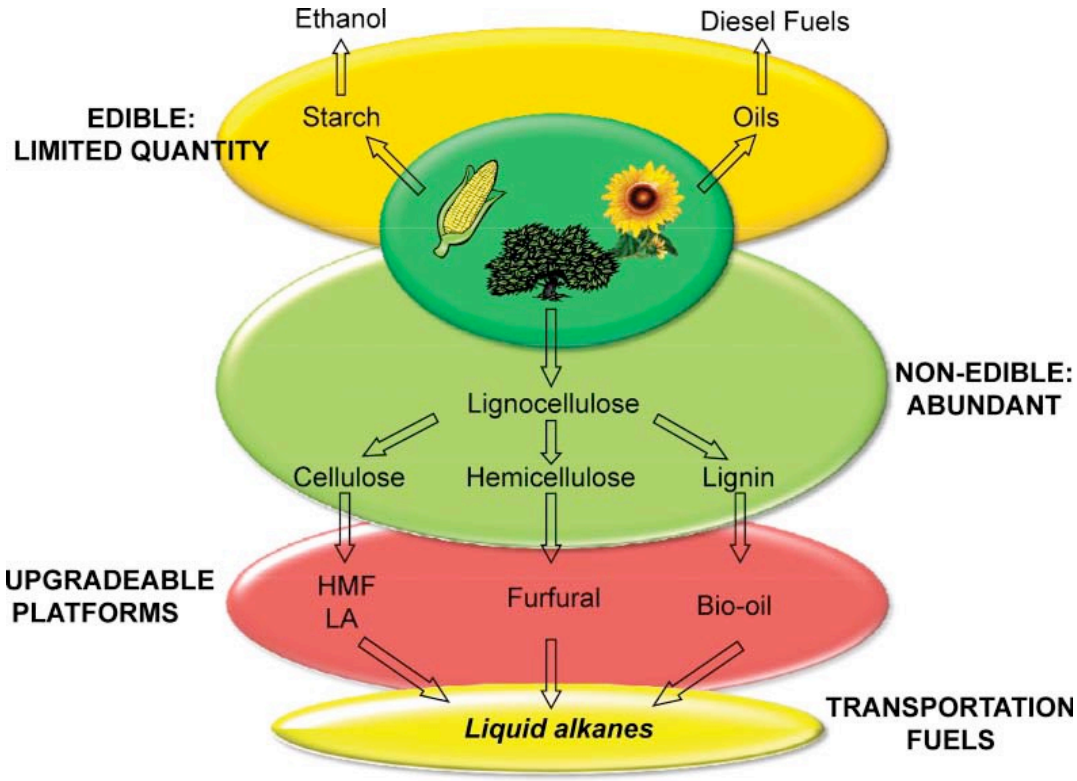


Figure 3: Stratégies de valorisation de la biomasse lignocellulosique. Extrait de [9]**.**

La figure 3 est un résumé des principales stratégies de valorisation de la biomasse lignocellulosique[9]. Nous allons nous intéresser principalement à l'obtention du furfural et du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et à leur transformation en biocarburants.

1.3 Valorisation des molécules plateformes

L'obtention du furfural et du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) passe le plus souvent par une première étape d'hydrolyse de la biomasse. Cette étape consiste en la dépolymérisation de la cellulose et de l'hémicellulose afin d'isoler leurs monomères (glucose, pentose). Le plus souvent, l'hydrolyse se fait en présence d'acide fort. Après cette étape, la déshydratation permet l'obtention du furfural et de l'HMF. D'autres méthodes de traitement de la biomasse existent, mais cela n'étant pas le sujet de cette thèse nous ne rentrerons pas dans les détails. Nous nous intéresserons essentiellement à l'hydrodésoxygénation du furfural et de HMF pour l'obtention de biocarburants.

1.3.1 L'hydrodésoxygénation

L'oxygène présent dans les molécules plateformes est un problème pour leur valorisation en biocarburant. Il peut engendrer une instabilité de leur stockage, de leur transport, les rendre miscibles dans l'eau, induire la formation de NO et engendrer des composés toxiques. Cependant, il peut permettre d'augmenter leur indice d'octane. Le défi est donc de retirer l'oxygène étant le plus nocif pour les propriétés du biocarburant tout en gardant celui permettant d'améliorer ses propriétés. Dans cette optique, l'hydrodésoxygénation (HDO) catalytique semble être une solution pour transformer le furfural ou l'HMF en biocarburant à haut indice d'octane.

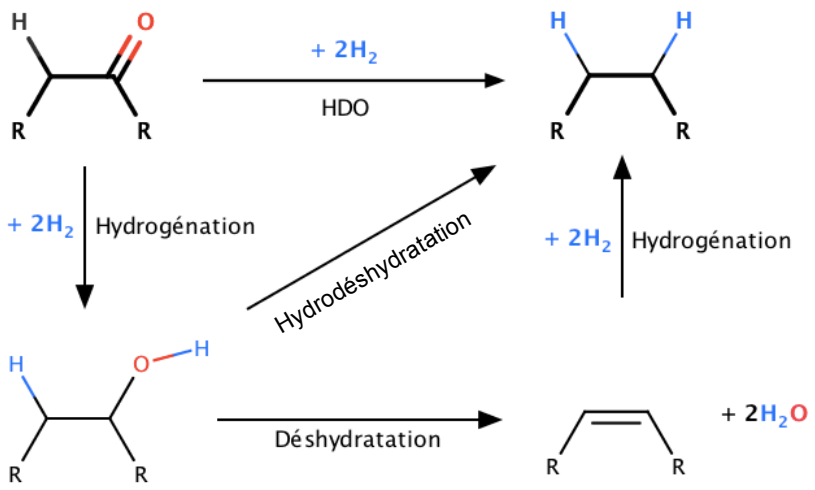


Figure 4: Mécanisme de la réaction d'hydrodésoxygénation

L'hydrodésoxygénation vise à éliminer un ou plusieurs oxygènes présents dans une molécule tout en augmentant le nombre d'hydrogènes, elle permet d'obtenir des molécules pouvant être directement utilisées comme biocarburants. La réalisation de cette réaction nécessite l'utilisation d'un catalyseur solide à haute température et haute pression d'hydrogène. Le choix du catalyseur et des conditions de

réactions sont des facteurs cruciaux influençant le mécanisme réactionnel. De plus, il est important que le catalyseur soit sélectif de l'oxygène à éliminer pour éviter, dans le cas de molécules aromatiques, l'hydrogénation du cycle. La première étape est le plus souvent l'hydrogénation du carbonyle en alcool puis sa déshydratation pour donner l'alcane correspondant avec perte d'une molécule d'eau. L'ajout d'acide permet de réduire les conditions de réaction mais ne rentre pas dans une logique d'économie d'atomes et de chimie durable, c'est pourquoi nous ne présenterons que les études n'utilisant pas d'acide dans leur catalyse.

1.3.2 Valorisation du furfural

1.3.2.1 Production du furfural

Le premier procédé pour la production de furfural a été mis en place par Quaker Oats en 1921[10]. La première étape de ce procédé consiste à hydrolyser l'hémicellulose en présence d'acide sulfurique aqueux à 170-185 °C afin d'obtenir le xylose. Après déshydratation, le furfural est obtenu. En raison des nombreuses réactions secondaires, le rendement en furfural est faible, seulement 40% (calculé par rapport à l'hémicellulose). Aujourd'hui, la production du furfural est réalisée par le procédé Westpro-modified Huaxia technology[10]. L'hydrolyse se fait en présence d'acide sulfurique à 60 °C, le furfural formé est ensuite extrait par une distillation en continu. Cette méthode permet l'obtention du furfural de pureté supérieure à 98,5%. Ce procédé est utilisé en Chine pour produire 200000 tonnes par an de furfural.

Cette production importante et économiquement viable du furfural, fait de ce composé l'un des plus prometteur pour une production durable de produits chimiques et de carburants. La figure 5 est un résumé des principaux composés obtenus à partir du furfural. Nous allons nous intéresser en particulier à l'hydrodésoxygénation du furfural permettant l'obtention du 2-méthylfurane (MF), un potentiel biocarburant[11],[12].

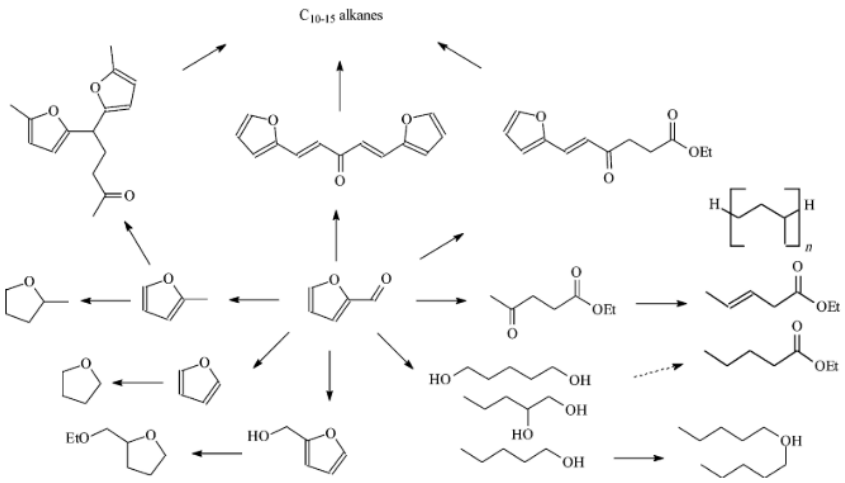


Figure 5: Voies de valorisation du furfural. Extrait de [11]**.**

1.3.2.2 Valorisation en 2-méthylfurane

Le 2-méthylfurane (MF) aussi appelé sylvan, est utilisé comme solvant, comme matière première de médicaments antipaludiques ou encore de pesticides. Il présente également de bonnes propriétés pour être utilisé comme carburant. Le MF présente un haut indice d'octane (103) légèrement supérieur à celui de l'essence (96,8), sa densité est de 913.2 kg/m^3 à 20°C (774 kg/m^3 pour l'essence). Contrairement à l'essence, le MF possède un atome d'oxygène, ce qui lui confère une performance en combustion élevée[13],[14],[15].

Les conditions catalytiques pour la transformation du furfural en MF sont cruciales afin d'éviter les réactions de décarbonylation du furfural en furane ou d'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique.

Le 2-méthylfurane peut être synthétisé par hydrogénation du furfural, avec le 2-furfuryl alcool comme intermédiaire. Cette réaction nécessite de hautes températures (280°C), de hautes pressions d'hydrogène (de 10 à 50 bars) et l'utilisation d'un catalyseur approprié. Resasco *et al*[16] ont comparé l'activité et la sélectivité de nanoparticules de cuivre, de palladium, et de nickel pour l'HDO du furfural. Ces trois éléments supportés sur silice sont testés dans un réacteur à flux continu et à différentes températures. Le cuivre produit principalement l'alcool furfurylique et du MF, avec de très faibles rendements pour ce dernier (1,5 % à 230 °C et 8,2 % à 290 °C). Le groupe carbonyle du furfural interagit avec la surface du cuivre (Figure 6), et non le cycle furane, c'est pourquoi ni l'hydrogénation du cycle ni son ouverture ne sont observés.

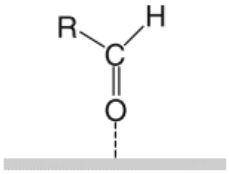


Figure 6: Absorption du carbonyle à la surface du cuivre. Extrait de [15].

Dans le cas des particules de Pd (10,1 nm) sur SiO_2, le furane est le produit majoritaire, obtenu par décarbonylation du furfural. Des calculs DFT ont montré que dans le cas des métaux du groupe 10, un mode de liaison différent existe entre le furfural et le métal. En effet, contrairement au cuivre, il n'y a pas de répulsion entre le métal et le cycle. L'aldéhyde forme une liaison η^2 (C-O), le carbone et l'oxygène interagissent avec la surface métallique. Or, à forte température, l'aldéhyde η^2 (C-O) peut se transformer en η^1(C)-acyl (Figure 7) plus stable. Dans ce cas, le carbone est fortement attaché à la surface ce qui donne lieu à la réaction de décarbonylation.

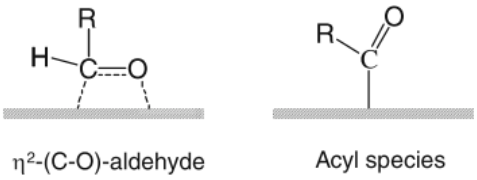


Figure 7: Absorption du carbonyle sur des métaux du groupe 10. Extrait de [16].

Dans le cas du nickel, le mécanisme est quelque peu différent. Le produit majoritaire est également le furane mais d'autres produits sont observés et en quantités non négligeables. Le cycle furane interagit plus fortement avec la surface métallique que dans le cas du Pd, ceci affaiblit la liaison C-O et conduit à la formation du butanal, puis, par hydrogénation, du butanol et enfin à haute température au butène et au butane (Figure 8).

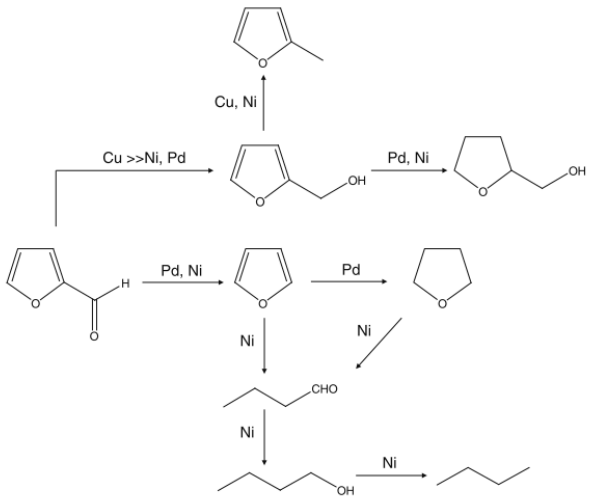


Figure 8: Les différentes voies de conversion du furfural suivant le métal utilisé [16].

Les catalyseurs monométalliques ne semblent donc pas adaptés à une production sélective du MF[6]. Sittisa *et al*[17] ont montré que la sélectivité pour MF pouvait être nettement améliorée en utilisant un alliage Fe-Ni. L'addition de 2 wt% de Fe à 5 wt% de Ni sur SiO_2 permet dans un premier temps une augmentation de la conversion du furfural, passant de 50 % avec Ni seul à 96,3 % avec l'alliage. Une diminution importante de la production du furane et de l'alcool correspondant est également observée. Cette addition a surtout permis l'augmentation du rendement en MF, de 1,4 % avec Ni seul à 39,1 % avec l'alliage.

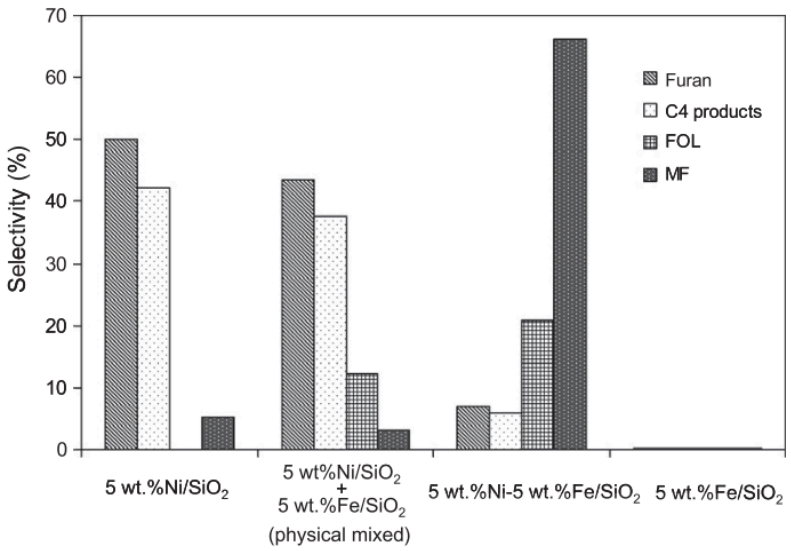


Figure 9: Conversion du furfural avec différents catalyseurs à 250°C, 1 atm H_2. Extrait de [17]**.**

C'est la nature oxophile du fer qui permet de stabiliser la liaison η^2 (C-O)-furfural contrairement au nickel. De plus, l'adsorption du carbone par le nickel et de l'oxygène par le fer conduit à l'élongation

de la liaison C-O et donc à son affaiblissement. C'est cette conformation qui permet l'amélioration du rendement en MF. Ces observations ont été également décrites par Wang *et al*[18]. Des nanoparticules de FeNi de 12 nm, supportées sur charbon, très actives et présentant une bonne sélectivité pour le MF ont été synthétisées. 98 % de conversion du furfural et 77 % de rendement en MF ont été obtenus en utilisant ces catalyseurs bimétalliques sous 33 bars de H_2 et à 180°C.

1.3.3 Hydroxyméthylfurfural

1.3.3.1 Production de l'hydroxyméthylfurfural

L'hydroxyméthylfurfural (HMF) peut être obtenu à partir du glucose ou du fructose. La synthèse à partir du glucose passe par l'isomérisation de celui-ci en fructose avant transformation en HMF, la réaction de déshydratation étant plus rapide à partir du fructose que du glucose. Cependant, de faibles rendements en HMF sont obtenus et l'utilisation de catalyseurs pour améliorer ce rendement entraine la formation de nombreux sous-produits. La synthèse de l'HMF à partir du fructose a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Mais cette voie de synthèse entraine également la formation de sous-produits et leur séparation reste difficile.

Depuis quelques années, le nombre de publications sur la préparation et la valorisation de l'HMF a fortement augmenté[19]. De nombreuses solutions pour la préparation de l'HMF sont étudiées, mais ne faisant pas l'objet de cette thèse, elles ne seront pas détaillées.

Cet engouement pour sa valorisation s'explique par la grande réactivité de l'HMF qui peut donner lieu à un grand nombre de molécules. La figure 10 présente la diversité des molécules obtenues par réhydratation, condensation aldolique, HDO, oxydation…

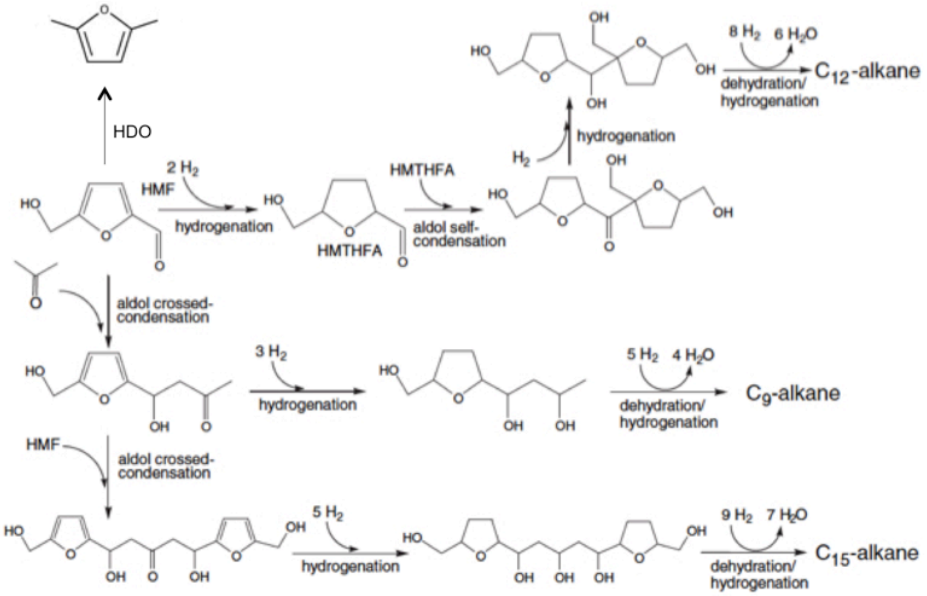


Figure 10: Voies de valorisation de l'hydroxyméthylfurfural. Extrait de [20] .

Nous ne nous intéresserons, comme pour le furfural, qu'à la réaction permettant l'obtention d'un biocarburant qui est le 2,5-diméthylfurane (DMF).

1.3.3.2 Valorisation de l'HMF en DMF

Le DMF a des caractéristiques proches de celles du MF. Il présente un haut indice d'octane (119) comparable à celui des carburants classiques. Il est insoluble dans l'eau ce qui empêche sa dégradation contrairement à l'éthanol[21]. De plus, son stockage est stable.

Le tableau 1 ci-après compare les caractéristiques du MF, du DMF et des carburants classiques[13].

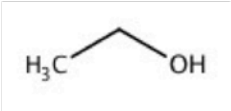
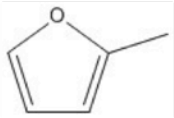
	Gasoline	Ethanol	DMF	MF
Chemical formula	C2 – C14			
Ratio H/C	1,795	3	1,333	1,2
Ratio O/C	0	0,5	0,167	0,2
Densité (20°C kg/m³)	744,6	790,9	889,7	913,2
Research Octane Number (RON)	96,8	107	101,3	103
Motor Octane Number (MON)	85,7	89	88,1	86
Point d'ébullition (°C)	32,8	78,4	92	64,7

Tableau 1: Comparaison des propriétés des biocarburants et carburants classiques.

La grande réactivité de HMF peut sous H_2 donner lieu à de nombreuses réactions, l'hydrogénation partielle ou totale, l'hydrogénation du cycle, l'ouverture du cycle et enfin l'hydrodésoxygénation. Le choix du catalyseur est donc important pour éviter ces réactions parallèles et n'obtenir que le DMF. La réaction d'HDO de l'HMF se fait généralement en deux étapes, la première étant l'hydrogénation de l'aldéhyde puis l'hydrogénolyse de l'hydroxyméthyle.

Roman-Leshkov *et al*[22] ont mis au point un procédé en deux étapes pour la conversion du fructose en DMF. Le fructose est d'abord converti en HMF puis l'utilisation d'un catalyseur de cuivre/ruthénium supporté sur charbon permet l'hydrogénolyse de la liaison C-O et donc l'obtention du DMF. Ils obtiennent ainsi un rendement en DMF de 71%. Le même catalyseur a été utilisé par Binder *et al*[23] pour l'hydrogénolyse de l'HMF dans l'eau, mais le rendement en DMF est plus faible 49%.

93% de rendement en DMF ont pu être obtenu par Zu *et al*[14] en utilisant un catalyseur Ru/Co_3O_4 à 130°C et 0.7 MPa de H_2. Dans ce cas, le Ru permet l'hydrogénation et Co_3O_4 la rupture de la liaison C-O.

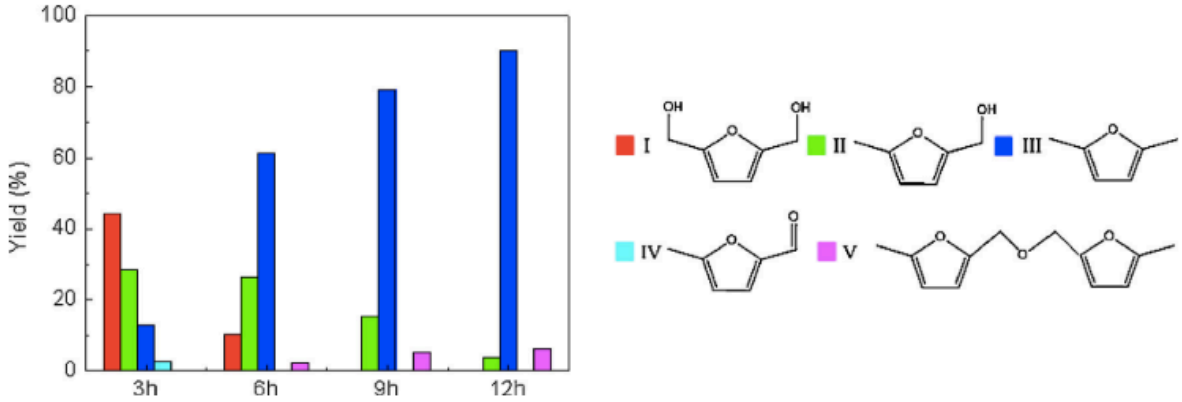


Figure 11: Conversion de HMF en fonction du temps de réaction (conditions: 5 wt% Ru/CO_3O_4 0,7 MPa H_2). Extrait de [14].

Dans les mêmes conditions, Yang *et al*[24] ont obtenu un rendement légèrement inférieur en remplaçant le Ru par le Ni.

L'encapsulation de nanoparticules bimétalliques PtCo dans des nanosphères de carbone, par Wang *et al*[25], a permis l'obtention de 98% de DMF après seulement 2 h de réaction sous 10 bars d'H_2, en chauffant à 180°C. 44% de DMF sont produits après 10 min de réaction contre 95 après 60 min. L'étape limitant la réaction est donc l'hydrogénolyse.

1.4 Conclusions

La transformation des molécules plateformes issues de la biomasse en biocarburant est une voie de valorisation prometteuse de la biomasse lignocellulosique. Les biocarburants obtenus ont d'excellentes propriétés, comparables à celles des carburants classiques. Néanmoins la réaction d'hydrodésoxygénation pour faire cette transformation nécessite l'utilisation d'un catalyseur et des températures et pressions élevées, ou nécessite l'ajout d'acide. Les nanoparticules bimétalliques semblent être les candidats idéaux pour obtenir une bonne activité et une bonne sélectivité. Il est important de trouver de nouvelles voies d'obtention de ces biocarburants dans des conditions plus douces afin que la valorisation de la biomasse soit énergétiquement viable.

2. Réaction de Sabatier

2.1 Contexte

L'Union Européenne s'est fixée pour objectif d'intégrer 30% d'énergies renouvelables dans le mix énergétique d'ici 2030, dont 40% dans le mix électrique et 10% dans le réseau gaz[26]. A cette intégration importante des énergies renouvelables dans le paysage énergique se pose le problème de gestion des réseaux électriques. L'intermittence et la localisation des énergies renouvelables sont des freins majeurs à leur intégration dans les réseaux et à la généralisation de leur utilisation. Pour contrer ces problématiques, il est impératif de mettre au point des moyens de stockage de l'énergie produite. Ces besoins de stockage d'ici 2030 ont été estimés par l'ADEME à plusieurs TWh sur des durées de stockage de plusieurs jours, les périodes d'excès de production pouvant s'étendre à plusieurs mois (d'avril à juillet). Le *power to gas*, la conversion de l'énergie électrique en gaz, est depuis quelques années considéré comme la solution la plus prometteuse pour le stockage des énergies. En effet, ce stockage chimique de l'énergie permet une durée de stockage de plusieurs mois et une capacité dépassant les 1 TWh (Figure 12).

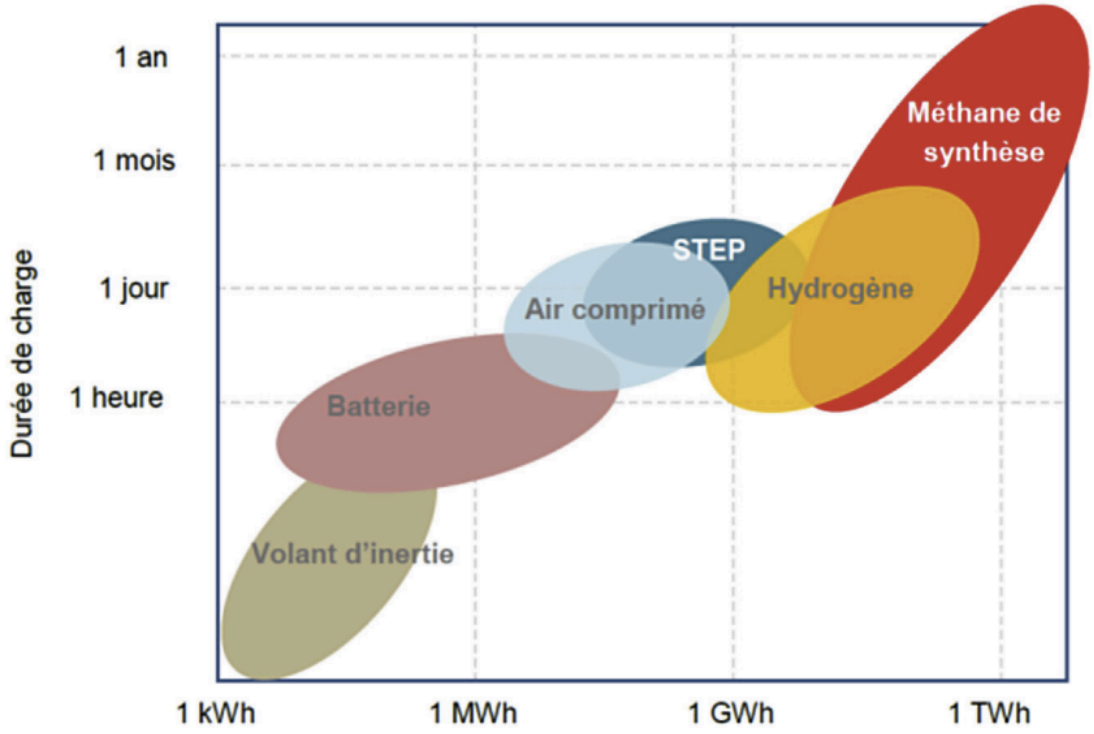


Figure 12: Capacité et durée de stockage de différentes technologies. Extrait de [27].

L'électricité produite par les énergies renouvelables pourrait être utilisée pour réaliser l'électrolyse de l'eau et produire de l'hydrogène. L'utilisation et le stockage de l'hydrogène sont soumis à de nombreuses contraintes, à cause des problèmes de sécurité liés à son utilisation et à son stockage.

Le *power to methane* représente une voie plus adaptée à long terme. L'hydrogène produit est dans ce cas utilisé pour réaliser la réaction de Sabatier et produire du méthane. Le méthane est le principal constituant du gaz naturel, il peut donc être directement injecté dans les réseaux de gaz.
L'électrolyse est aujourd'hui une technologie bien maitrisée et commercialisée, elle ne constitue pas le verrou actuel sur la faisabilité technologique du *power to gas*. En revanche, l'industrialisation de la réaction de méthanation du CO_2 est très limitée. Cette réaction nécessite l'utilisation de catalyseurs solides, pouvant se désactiver rapidement si la gestion de la température dans le réacteur n'est pas maitrisée. Les solutions industrielles existantes sont issues de procédés développés dans les années 1970-1980. Elles sont constituées d'un enchainement de réacteurs adiabatiques séparés par des échangeurs de chaleur utilisés pour refroidir les gaz et favoriser des meilleurs rendements. Ces installations ne sont pas adaptées aux procédés de *power to gas* où les dimensions des installations sont plus faibles et où la flexibilité est primordiale.

2.2 Mécanisme de la réaction de Sabatier

La réaction catalytique de méthanation du dioxyde de carbone pour produire du méthane a été découverte par Paul Sabatier en 1900. Cette réaction vieille de plus d'un siècle est aujourd'hui considérée comme une des solutions les plus prometteuses pour le stockage d'énergie et la valorisation du dioxyde de carbone rejeté.
Cette réaction équilibrée est fortement exothermique.

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \quad (\Delta_r H°_{298K} = -165 \text{ kJ/mol}) \quad (1)$$

Il existe deux mécanismes possibles pour la formation du méthane. Le premier consiste en l'hydrogénation directe du CO_2 en CH_4 et en H_2O (1). La voie indirecte est une combinaison de la réaction de *Reverse Water Gas Shift* (2) et de la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone (3).

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \quad (\Delta_r H°_{298K} = 41 \text{ kJ/mol}) \quad (2)$$

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \quad (\Delta_r H°_{298K} = -206 \text{ kJ/mol}) \quad (3)$$

2.3 Etat de l'art des catalyseurs pour la réaction de Sabatier

L'utilisation de catalyseur est nécessaire pour baisser l'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone.

De nombreux catalyseurs ont été testés pour la réaction de Sabatier. Les métaux du groupe VIII (Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir)[28] sont les catalyseurs les plus actifs. Ils sont généralement dispersés sur des supports poreux comme la silice, la cérine ou l'alumine et utilisés à des températures comprises entre 250°C et 500°C. Un bon catalyseur pour la réaction de méthanation du CO_2 doit permettre la dissociation de la liaison C-O et l'adsorption de la molécule de CO_2 et des intermédiaires. Historiquement, et en raison de son faible coût, le nickel est le catalyseur le plus utilisé.

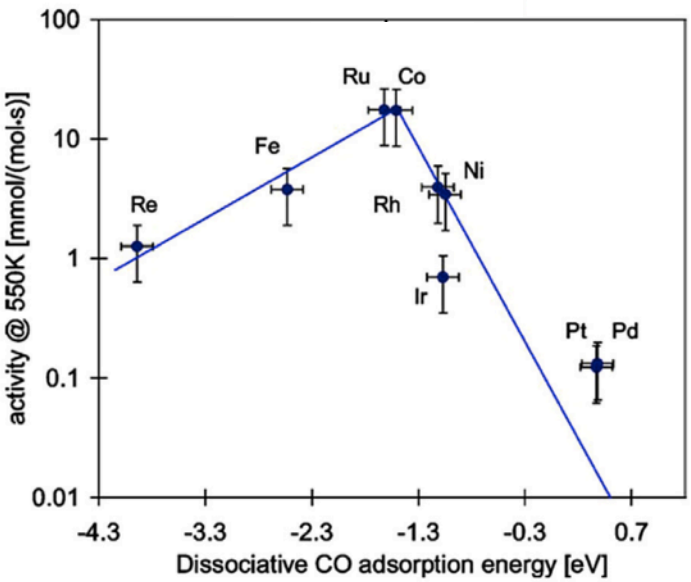


Figure 13: Activité de différents métaux transition en fonction de l'énergie de leur dissociation de CO. Extrait de [29]**.**

La figure 13 obtenue par Bligaard *et al*[29], représente la courbe en volcan de l'activité de différents métaux de transition en fonction de l'énergie de dissociation de CO. L'activité des métaux à droite de cette courbe est limitée par leur énergie de dissociation de CO, à l'inverse, pour les métaux à gauche de la courbe, l'activité est limitée par une forte adsorption de la molécule à leur surface. Il serait donc intéressant d'utiliser un catalyseur bimétallique pour allier à la fois une bonne adsorption de la molécule et une bonne énergie de dissociation de C-O.

Nørskov *et al* ont montré, par calculs théoriques[29],[30] puis expérimentalement[31], qu'un alliage Ni-Fe serait le catalyseur de choix en considérant à la fois son activité pour la méthanation du CO_2 et son coût limité (Figure 14).

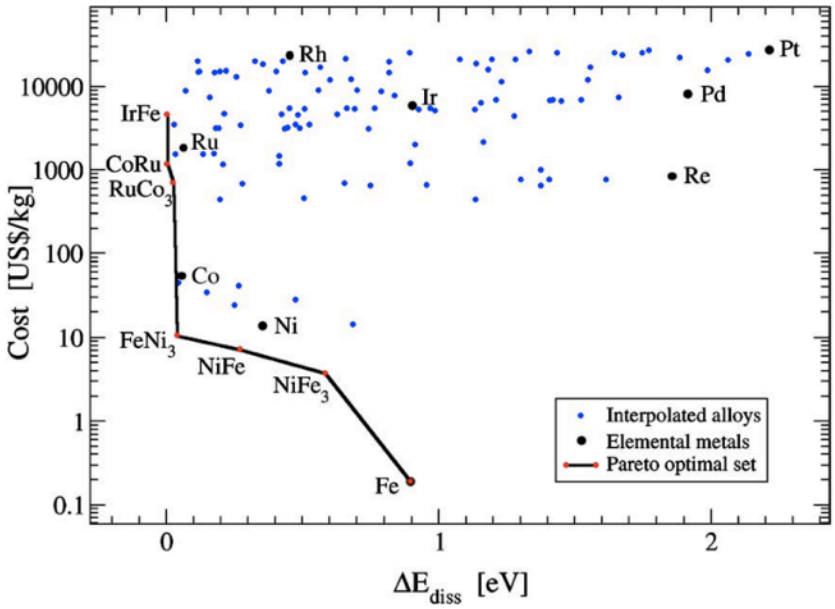


Figure 14: Cout de différents métaux et alliages et leur activité pour la réaction de méthanation de CO_2. Extrait de [30]**.**

Ils ont testé différents catalyseurs mono- ou bimétalliques Ni-Fe (nanoparticules de tailles comprises entre 8 et 12 nm) supportés sur $MgAl_2O_4$ ou Al_2O_3 pour la méthanation du CO (température de réaction 275°C). Les bimétalliques $Fe_{25}Ni_{75}$ et FeNi ont montré une meilleure activité que des particules monométalliques de Ni ou de Fe. La sélectivité pour le méthane est améliorée en augmentant la proportion de Ni dans l'alliage. D'autres études ont également été menées en utilisant FeNi comme catalyseur, l'on peut citer les travaux de Kang[32] *et al* et de Tian *et al* [33].

Total metal loading (wt%)	Metal content in the catalyst (wt%)		CO conversion (%)	Selectivity to CH_4 (%)
	Fe	Ni		
2.41	0.53	1.88	24.3	92.8
4.84	1.18	3.66	37.6	93.6
9.79	2.15	7.65	95.8	97.4
15.34	3.76	11.58	98.7	98.3
19.83	4.90	14.93	100.0	99.1
24.01	6.12	17.89	96.3	98.7
30.67	8.04	22.63	2.9	83.0

Gas composition: 2% CO and 98% H_2. GHSV = 50,000 h^{-1}, T = 275 °C.

Figure 15: Performance catalytique de l'alliage $Fe_{25}Ni_{75}$ avec différentes charges déposées sur $MgAl_2O_4$. Extrait de [31]**.**

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. La montée en température des fours qui est lente semble peu adaptée au procédé du *power to gas*.

2.4 Conclusions

La réaction de Sabatier pourrait être une solution efficace pour d'une part valoriser le CO_2 rejeté par l'industrie et d'autre part stocker efficacement l'énergie produite par les énergies renouvelables. Cependant, les conditions pour effectuer cette réaction ainsi que le besoin de flexibilité imposé par l'intermittence des énergies renouvelables, nécessite la recherche de nouvelles méthodes de production.

B. Catalyse assistée par voies physiques

Pour les réactions catalytiques que nous voulons effectuer, à savoir l'hydrodésoxygénation de molécules plateformes et la réaction de Sabatier, il a été prouvé que les nanoparticules étaient les catalyseurs les plus efficaces en terme d'activité et de sélectivité. Cependant, les conditions pour effectuer ces réactions restent difficiles, de hautes températures, de hautes pressions et des temps longs de réactions sont requis. Dans cette optique visant à diminuer l'énergie à fournir pour augmenter les performances des catalyseurs, le LPCNO s'intéresse depuis quelques années aux propriétés physiques des nanoparticules métalliques et plus précisément aux propriétés magnétiques. En effet, une alternative pour pallier aux contraintes du *power to gas* a été développée au laboratoire. Elle consiste à utiliser les propriétés physiques de nanoparticules magnétiques qui par application d'un champ magnétique alternatif peuvent générer de la chaleur. Ce processus physique permet l'activation thermique d'un catalyseur en quelques secondes et sa simplicité de mise en œuvre serait tout à fait compatible avec de petites installations délocalisées. Dans cette partie nous rappellerons le principe physique de l'hyperthermie magnétique, puis nous ferons l'état de l'art des réactions catalytiques utilisant ce phénomène physique. Nous nous intéresserons également aux propriétés plasmoniques des nanoparticules. En effet, sous faisceau lumineux et dans certaines conditions, les nanoparticules plasmoniques peuvent également générer de la chaleur. Ce phénomène physique, jamais étudié au laboratoire, pourrait être une alternative au chauffage par induction magnétique.

1. La catalyse assistée par hyperthermie magnétique

1.1 Principe du chauffage magnétique

1.1.1 Propriétés magnétiques des nanoparticules monodomaines

En dessous d'une certaine taille les nanoparticules sont considérées comme des monodomaines où les moments magnétiques sont tous parallèles entre eux. En l'absence de champ magnétique, lorsqu'une nanoparticule magnétique est de configuration monodomaine, ses moments magnétiques s'orientent tous dans la même direction selon l'axe de facile aimantation. L'on peut alors considérer cette direction comme un macro-moment magnétique donc la valeur est la somme de tous les moments magnétiques de la nanoparticule. Sous l'effet de l'agitation thermique, le moment d'une nanoparticule peut avoir deux positions d'équilibre : « up » et « down » par rapport à l'axe de facile aimantation. Ainsi pour passer d'un état à un autre, le moment magnétique doit franchir une barrière d'énergie liée à l'énergie d'anisotropie et définie par[34] :

$$E_{an} = KV sin^2\theta$$

avec K la constante d'anisotropie, V le volume de la particule et θ l'angle entre le moment et l'axe de facile aimantation.

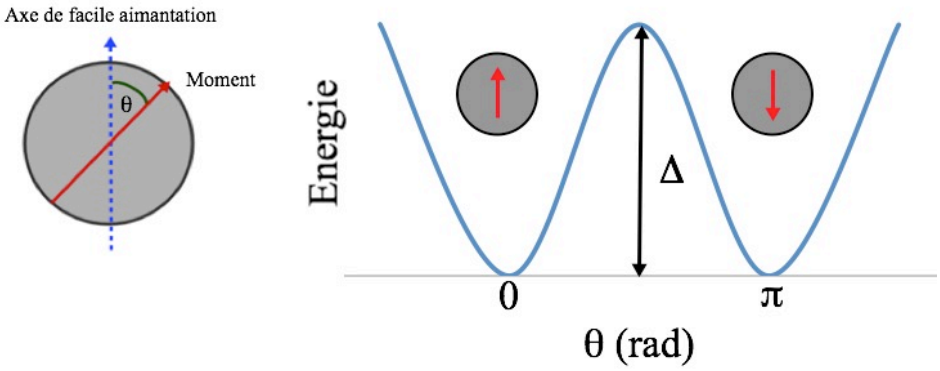


Figure 16: a) Représentation schématique d'une nanoparticule monodomaine dont le moment décrit un angle θ avec l'axe de facile aimantation. b) Diagramme d'énergie en fonction de l'angle θ.

Lorsque le moment est perpendiculaire à l'axe de facile aimantation $\theta=\pi/2$ alors $E_{an}=KV$, la particule est à son maximum d'énergie. La fluctuation du moment magnétique entre ces deux états sous l'effet de l'agitation thermique a été décrite par Néel. Il définit la constante de relaxation τ_N pour caractériser le temps moyen de rotation de l'aimantation.

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\mathrm{KV}}{k_B T}\right)$$

avec τ_0 le temps de relaxation limite compris entre 10^{-9} et 10^{-13} s.

Ainsi, pour des temps de mesure inférieurs à τ_N, les moments n'ont pas le temps de se retourner, le moment de la particule est considéré comme bloqué, la valeur de l'aimantation est non nulle. A l'inverse, pour des $\tau_m > \tau_N$, la particule voit son moment fluctuer sous l'effet de l'agitation thermique. L'aimantation moyenne ainsi mesurée est nulle, la particule est considérée comme superparamagnétique. Cependant, la transition superparamagnétique/bloqué ne dépend pas seulement du temps de mesure mais également de la température. On peut ainsi définir une température de blocage :

$$T_B = \frac{\mathrm{KV}}{ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) k_B}$$

Ainsi, pour $T<T_B$, le moment de la particule est bloqué. A l'inverse, quand $T>T_B$, la particule est dans l'état superparamagnétique.

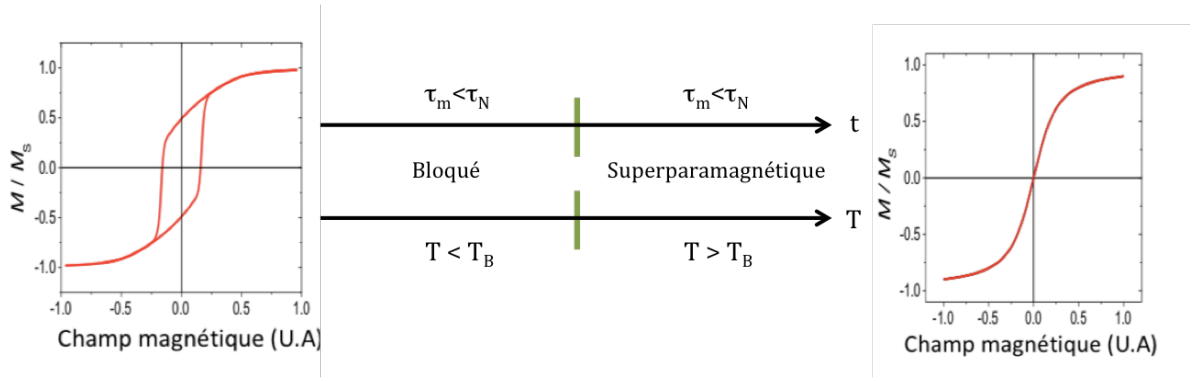


Figure 17: Schéma représentatif de la transition superparamagnétique/ferromagnétique d'une particule monodomaine uniaxiale. τ_N la constante de temps de relaxation de la particule, τ_m le temps de mesure et T_B la température de blocage. Image modifiée de [35].

Au-dessus d'une certaine température, les matériaux ferromagnétiques perdent leur aimantation, ils deviennent paramagnétiques, c'est la température de Curie. A cette température, l'énergie thermique est plus importante que l'énergie de l'interaction magnétique.

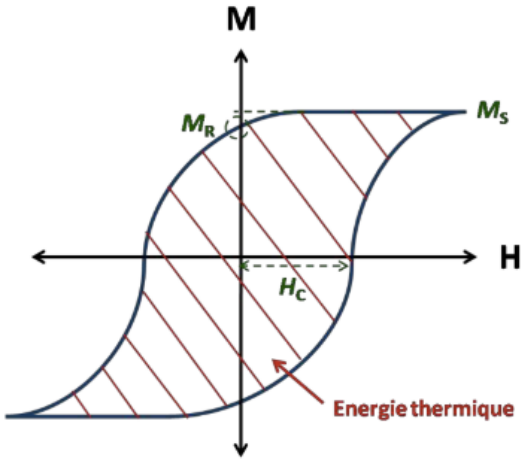
Nous venons de voir les différentes configurations magnétiques adoptées par les nanoparticules en l'absence de champ magnétique. Nous allons nous intéresser maintenant au processus d'aimantation des nanoparticules sous champ magnétique et de quelle façon elles peuvent générer de la chaleur.

1.1.2 Chauffage par induction magnétique de nanoparticules monodomaines

Lors de l'application d'un champ magnétique alternatif, le moment magnétique des nanoparticules monodomaines va s'aligner avec le champ magnétique. Il existe deux types de mécanisme de rotation

dépendant de la taille et du milieu. Soit seul le moment magnétique des nanoparticules (Relation de Néel) subit une rotation soit toute la nanoparticule tourne (Relaxation de Brown). Ce retournement du moment magnétique des nanoparticules résulte en une grandeur macroscopique appelée aimantation M. La mesure de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ appliquée H décrit, pour un ensemble de nanoparticules ferromagnétiques, un cycle d'hystérésis caractérisé par les paramètres suivants (Figure 18) :

- L'aimantation rémanente (M_r) : correspondant à l'aimantation mesurée lorsque que H=0
- L'aimantation à saturation (M_s) : aimantation maximale lorsque H→ ∞
- La coercivité (H_c) : champ à appliquer pour avoir M=0



18: Cycle d'hystérésis décrit par l'aimantation de nanoparticules soumise à un champ magnétique alternatif. Extrait de [36]**.**

L'ouverture du cycle d'hystérésis, c'est-à-dire son aire A, est directement reliée à l'énergie thermique pouvant être libérée par les nanoparticules. On définit ainsi la puissance spécifique absorbée (SAR) par les nanoparticules placées sous champ magnétique alternatif d'amplitude H_{max} et de fréquence f [37] :

$$SAR = A.f$$

Plus l'aire du cycle est grande plus la puissance de chauffe des nanoparticules est élevée.

1.1.3 Paramètres influençant l'augmentation du SAR

L'objectif de cette thèse est d'obtenir des nanoparticules magnétiques avec un SAR élevé et permettant de chauffer suffisamment à bas champ. L'aire du cycle d'hystérésis dépend à la fois des propriétés des nanoparticules et des paramètres du champ magnétique appliqué. En effet, selon la température et la fréquence du champ, les nanoparticules peuvent avoir un comportement

ferromagnétique ou superparamagnétique. Les nanoparticules ferromagnétiques, conduisant à une ouverture importante du cycle d'hystérésis, présentent de meilleures propriétés de chauffe que les nanoparticules superparamagnétiques.

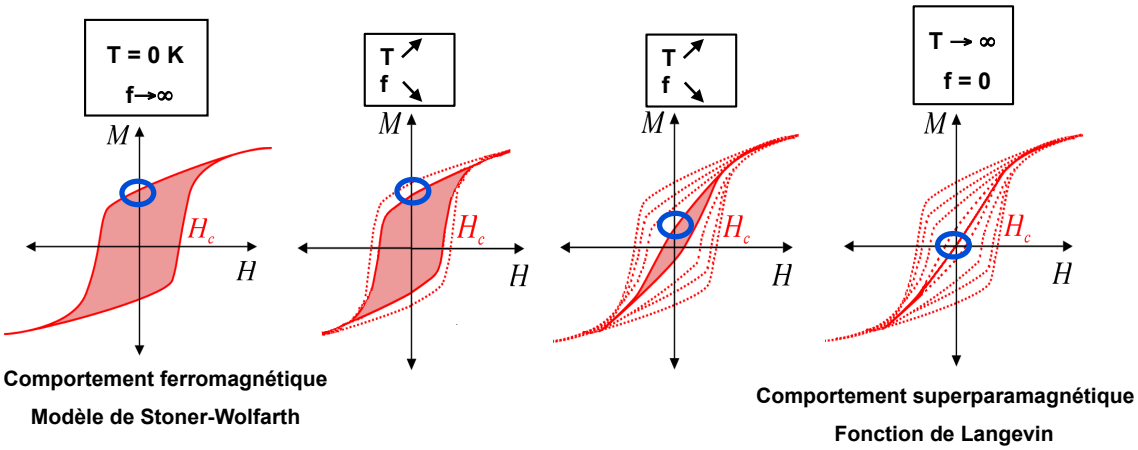


Figure 19: Schéma d'évolution des cycles d'hystérésis avec la température. Les cycles évoluent progressivement d'un comportement ferromagnétique décrit par un modèle de Stoner-Wohlfarth vers un comportement superparamagnétique décrit par une fonction de Langevin. Extrait de [35].

Deux types de matériaux ferromagnétiques existent, les matériaux doux et les matériaux durs. Ces derniers sont souvent employés pour des applications d'aimants permanents car contrairement au matériaux doux, ils présentent un champ coercitif élevé. Afin d'optimiser l'échauffement des nanoparticules il est crucial de pouvoir retourner leur moments magnétiques afin de décrire l'ensemble du cycle d'hystérésis. Il faut donc que le champ magnétique appliqué soit supérieur au champ coercitif. Souhaitant abaisser le champ magnétique nécessaire à l'échauffement des nanoparticules et ainsi réaliser des réactions catalytiques, des nanoparticules ferromagnétiques douces vont être privilégiées.

Il a été montré que les pertes énergétiques sont plus importantes dans le cas de nanoparticules monodomaines (retournement cohérent des moments magnétiques de la nanoparticule) que pour des nanoparticules plus grosses présentant plusieurs domaines magnétiques (renversement d'aimantation par déplacement des parois des domaines magnétiques)[38]. La taille des nanoparticules mais également la nature du métal ou de l'alliage ont une influence sur la valeur de SAR. En effet, l'aimantation à saturation (Ms) est différente selon les métaux étudiés, un métal avec un Ms élevé permettra d'augmenter l'aire du cycle. De plus, le métal doit présenter une température de Curie suffisante pour réaliser des réactions catalytiques nécessitant des températures élevées, telle que la réaction de Sabatier.

Récemment Asensio *et al*[39], ont montré l'effet de l'agrégation des nanoparticules sur leur SAR. Le cycle d'hystérésis de nanoparticules de carbure de fer (FeC) agglomérées n'est pas ou très peu ouvert contrairement à celui des nanoparticules bien dispersées (Figure 20). Les auteurs expliquent ce phénomène par la capacité des nanoparticules non agglomérées à former des chaines. Ceci augmente

l'anisotropie et donc leur SAR.

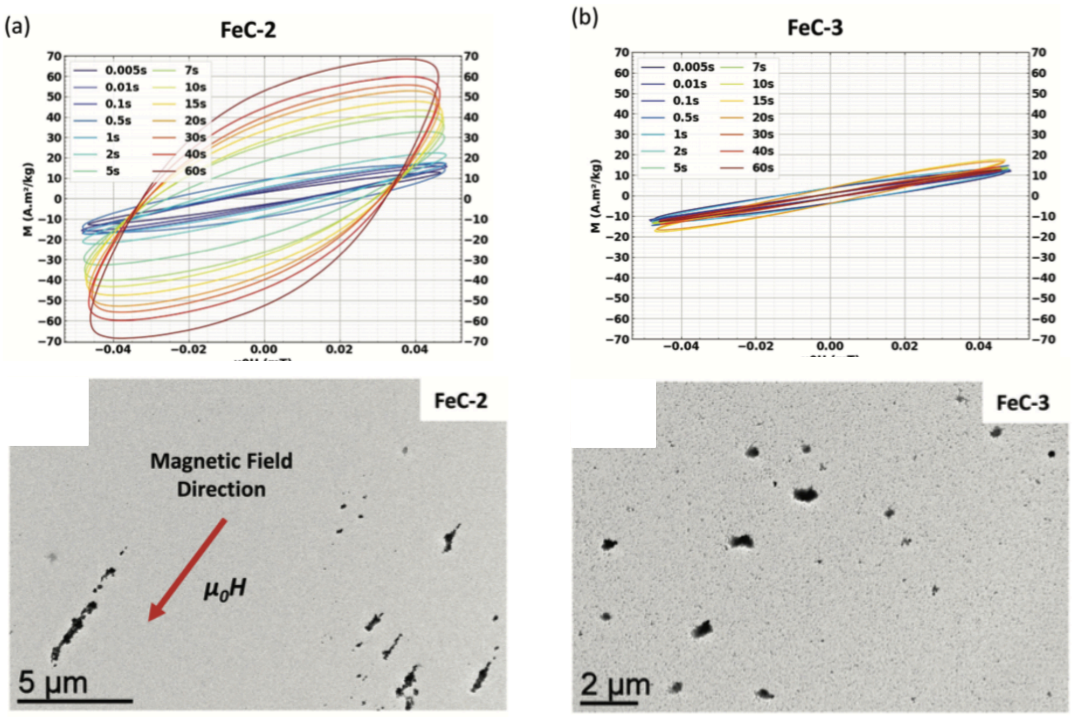


Figure 20: Cycles d'hystérésis à haute fréquence (50 kHz) en fonction du temps des nanoparticules a) FeC-2 qui chauffent) et b) des nanoparticules agglomérées. Images MET des nanoparticules c) FeC-2 formant des chaines sous champ magnétique et d) FeC-3 agglomérées. Extrait de [39].

1.2 La catalyse par induction magnétique

Depuis quelques années, cette capacité de chauffe des nanoparticules sous champ magnétique alternatif est utilisée pour des applications en catalyse.

Nous allons décrire dans un premier temps, les travaux utilisant ce phénomène physique pour la catalyse en phase gazeuse puis en phase liquide. Nous terminerons par un résumé des propriétés physiques des nanoparticules utilisées pour toutes ces études.

1.2.1 Catalyse en phase gazeuse

Une 1ère étude consiste à utiliser l'induction magnétique pour chauffer un réacteur en acier[40]. Le chauffage du réacteur permettait d'activer un catalyseur à base de pérovskites pour le reformage de biogaz. Reborv *et al*[41] ont également utilisé l'induction magnétique pour l'hydrogénation en flux continu du citranol en menthol. Le réacteur utilisé est composé d'une zone dédiée au chauffage magnétique en utilisant des particules micrométriques de ferrite de nickel et une seconde zone contenant le catalyseur (Pd/TiO_2).

En 2015, l'induction magnétique a été utilisée pour la 1ère fois pour activer thermiquement des nanocatalyseurs[42]. En effet, l'équipe NCO du LPCNO a synthétisé des nanoparticules de Fe(0) de

taille contrôlée et fonctionnalisées avec d'autres métaux pour réaliser la réaction de Fischer-Tropsch (l'hydrogénation de CO pour l'obtention d'alcanes). Les nanoparticules de Fe(0) sont synthétisées par décomposition d'un complexe organométallique de fer. Afin d'améliorer leur activité catalytique, les nanoparticules ont été fonctionnalisées avec d'autres nanoparticules plus actives pour la réaction de Fischer-Tropsch. Des complexes de $Ru_3(CO)_{12}$ et $Co_2(CO)_8$ ont été décomposés à la surface des nanoparticules de fer pour produire respectivement des nanoparticules de Fe@Ru (12,4 nm) et de Fe@Co (12,2 nm). Ces nanoparticules magnétiques Fe(0)@X sont ainsi à la fois les agents chauffant sous champ magnétique et les catalyseurs de la réaction de Fischer-Tropsch. Après 4h de réaction à 50 mT et 54 kHz les trois catalyseurs semblent actifs pour l'hydrogénation du CO. En effet, la RMN en phase gazeuse révèle l'obtention d'hydrocarbures. Une différence d'activité est tout de même à noter entre ces différents catalyseurs. Les nanoparticules bimétalliques Fe@Ru sont de meilleurs catalyseurs que Fe@Co et Fe(0). D'après ces travaux, la génération de chaleur par induction magnétique est donc suffisante pour réaliser la réaction de Fischer-Tropsch. C'est en mesurant la puissance spécifique d'absorption, le SAR, (notion détaillée dans la partie suivante) que les auteurs peuvent connaître la puissance de chauffe des nanoparticules. En effet, plus cette valeur est élevée plus les nanoparticules génèrent de la chaleur. Le SAR des nanoparticules de Fe@Ru est de 190 W/g (50 mT, 54 kHz) et ne semble pas suffisant pour des réactions nécessitant des plus hautes températures, comme la réaction de Sabatier. Des travaux pour augmenter le SAR des nanoparticules ont été poursuivis par Bordet *et al*[43]. Ils ont développé des NPs de carbure de fer (FeC) d'une capacité de chauffe bien supérieure aux NPs de Fe(0). Après 140h de carburation des nanoparticules de Fe(0) (12,8 nm), le SAR initialement de 500 W/g est de 3000 W/g (50 mT,100 kHz).

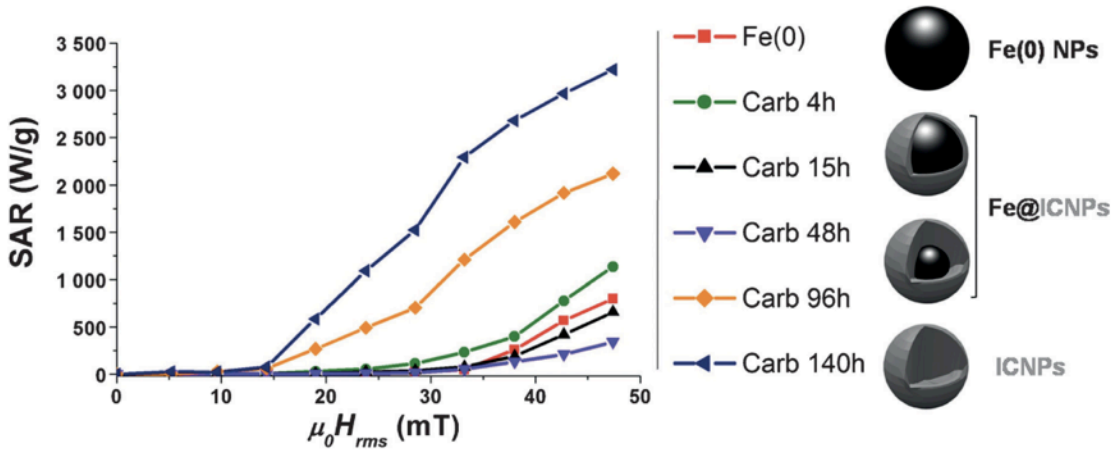


Figure 21: Mesures de SAR de nanoparticules à différent temps de carburation. Image extraite de [43].

Les nanoparticules de FeC ne sont pas assez actives pour l'hydrogénation de CO_2, c'est pourquoi les auteurs ont décomposé un précurseur organométallique de ruthénium sur un support utilisé en catalyse, le SiRAlOx, puis ils ont déposé les nanoparticules de FeC sur ce même support. La réaction

de Sabatier est réalisée en flux continu en appliquant des amplitudes de champ de 24 à 64 mT. Une conversion du CO_2 en CH_4 de 87% est obtenue à 30 mT.

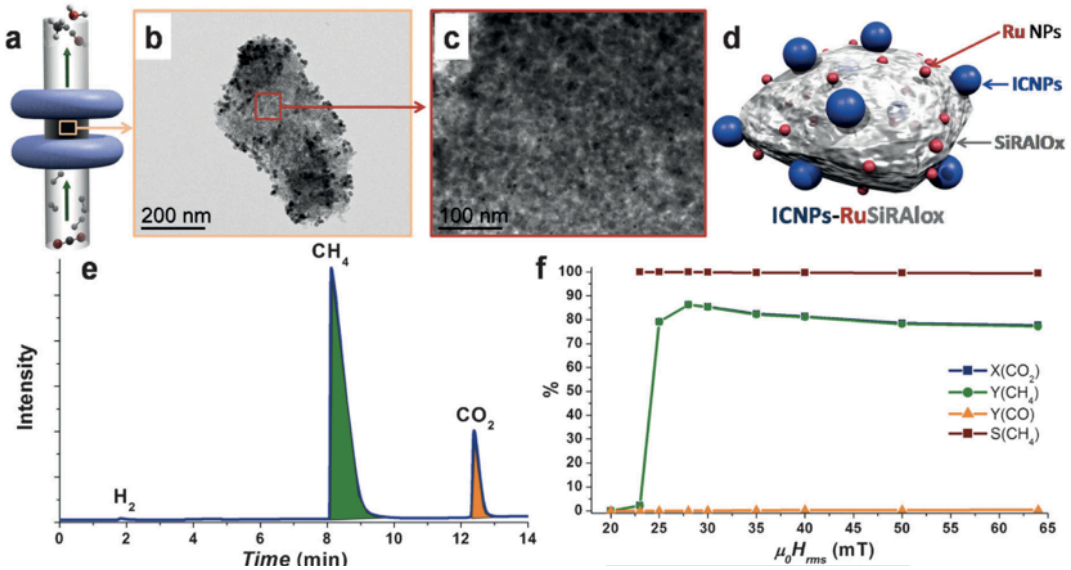


Figure 22: a) Représentation schématique du réacteur; b) et c) TEM des nanoparticules de FeC et Ru sur SiRAlOx; d) Représentation schématique du système catalytique; e) Chromatogramme obtenu à 28 mT; f) Résultats de catalyse en fonction de la puissance de champ appliquée X(CO_2): Conversion de CO_2; Y(CH_4) : rendement en CH_4; Y(CO) : rendement en CO et S(CH_4): sélectivité en CH_4. Image extraite de [43].

Dans les mêmes conditions, les auteurs ont effectué cette réaction avec des nanoparticules de FeC fonctionnalisées en surface par des nanoparticules de Ni. A un champ plus élevé, 64 mT, la conversion du CO_2 est de 50% et la sélectivité pour CH_4 est plus faible (12%).

Très récemment, Wang *et al.* ont utilisé un feutre de carbone comme agent chauffant sur lequel ils ont décomposé un sel de Ni afin d'obtenir des particules de Ni de 4 nm. Ce système bien plus simple d'élaboration ne présente néanmoins pas la même activité catalytique que les nanoparticules de FeC-Ru-Siralox. En effet, une conversion du CO_2 de 74% a été obtenue avec une sélectivité pour le CH_4 de 97%. Afin de remplacer le Ru, métal rare et cher, Kale *et al*[44] ont élaboré un système utilisant FeC comme agent chauffant et des nanoparticules de Ni déposées sur Siralox comme catalyseur. En appliquant une amplitude de champ de 48 mT, ils obtiennent 85 % de rendement en CH_4. Toutefois, pour augmenter les capacités d'absorption de la molécule de CO_2 à la surface du catalyseur de Ni, une étape d'activation du catalyseur est nécessaire. Pour cela, un champ alternatif d'une amplitude de 80 mT est appliqué sous flux d'hydrogène pendant 1h.

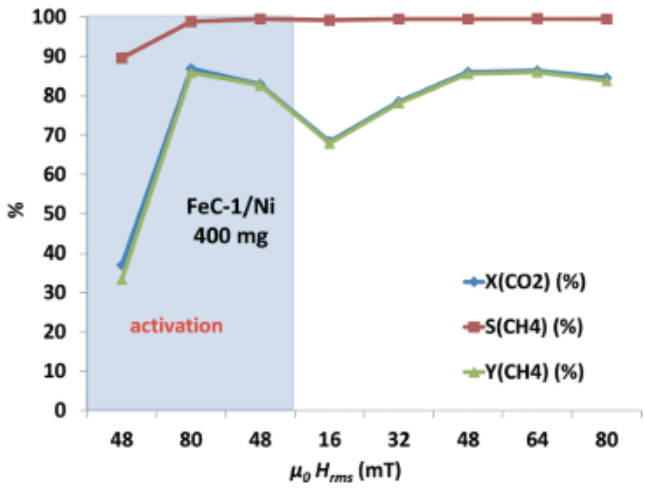


Figure 23: Hydrogénation du CO_2 par induction magnétique avec FeC comme agent chauffant et Ni sur Siralox comme catalyseur. Image extraite de [44].

D'autres groupes se sont intéressés à l'utilisation de l'induction magnétique pour effectuer des réactions catalytiques nécessitant de hautes températures. Mortensen *et al*[45], ont développé un catalyseur bimétallique de Ni-Co pour le reformage du méthane. En utilisant des NPs NiCo déposées sur $MgAl_2O_4$ (12 wt%/9,0 wt%) dans un réacteur en flux continu (20 Nl/h) et en appliquant un champ de 40 mT à une fréquence de 68 kHz, ils obtiennent une conversion de CH_4 de 98%. Ils ont montré dans cette étude qu'il est possible d'allier au sein d'une même nanoparticule, un agent chauffant et un catalyseur pour atteindre des températures supérieures à 780°C et ainsi permettre le reformage du méthane.

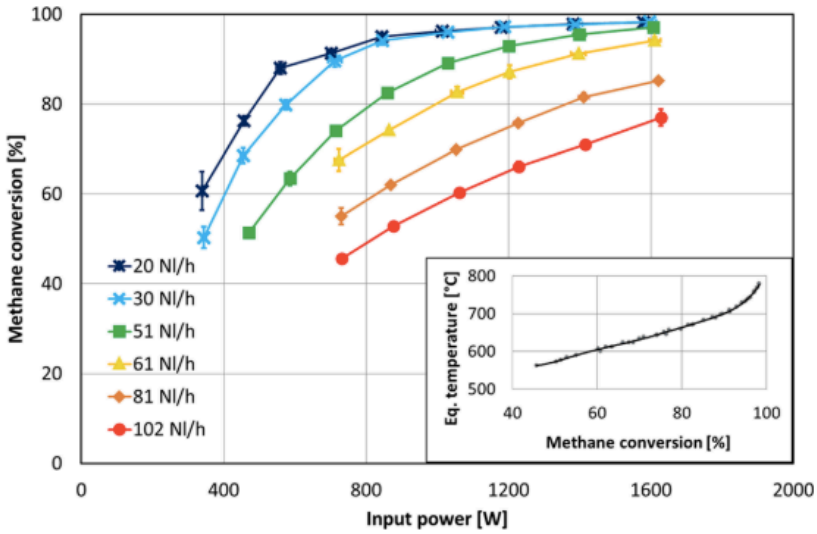


Figure 24: Conversion du méthane en fonction de la puissance de l'inducteur. Extrait de [45].

Varsano *et al*[46] ont également utilisé des nanoparticules $Ni_{60}Co_{40}$ pour le reformage du méthane. En augmentant le champ de 14 à 17,3 kA/m, ils ont augmenté la production de dihydrogène de 18 à 75 %.

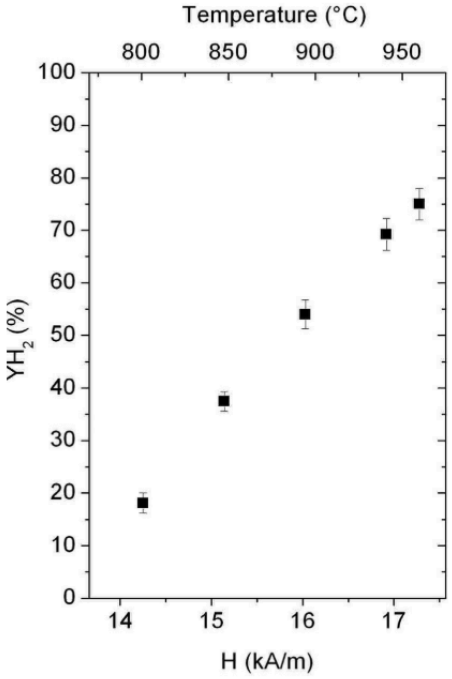


Figure 25: Production d'hydrogène en fonction de l'amplitude du champ magnétique. Extrait de [46].

Récemment, au sein du laboratoire, un alliage de FeCo a été utilisé comme agent chauffant pour activer un catalyseur à base de platine/étain pour la déshydrogénation du propane. Un champ de 44 mT avec une fréquence de 300 kHz a été appliqué, ils obtiennent ainsi 17,5 % de conversion avec une sélectivité pour le propène de 77,5%.

1.2.2 Catalyse en phase liquide

L'utilisation du chauffage par induction magnétique que nous venons de citer concerne des réactions catalytiques en phase gazeuse. Cependant, il est important de citer les travaux pionniers effectués par Kirschning *et al*[47], qui utilisent cette technique pour des réactions en phase liquide. Diverses réactions chimiques classiques ont été effectuées à différentes amplitudes de champs magnétiques, différentes fréquences et avec différents types de catalyseurs. Les réactions ont été réalisées dans un réacteur à flux continu relié directement à une HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance) permettant de caractériser en temps réel les produits formés. Des nanoparticules commerciales d'oxydes de fer, Fe_3O_4, entourées d'une couche de silice ont été utilisées. La couche de silice permet d'éviter la coalescence des nanoparticules lors de la montée en température. En fonctionnalisant les nanoparticules avec du silicium il a été possible d'effectuer des réactions de couplage de Heck et de Suzuki-Miyaura. L'utilisation du chauffage des nanoparticules par induction magnétique en phase liquide a également été utilisée, par Rebrov *et al*[48], pour la synthèse du N,4-diphénylbutyramide. Des nanoparticules de TiO_2@$NiFeO_4$ sous champ magnétique permettent d'augmenter de 60 % le

rendement en amide. Ce même groupe a fait croitre à la surface de ces mêmes nanoparticules de TiO_2@$NiFeO_4$ des zeolites[49] pour réaliser la réaction d'isomérisation du citronellale en isopulegol.

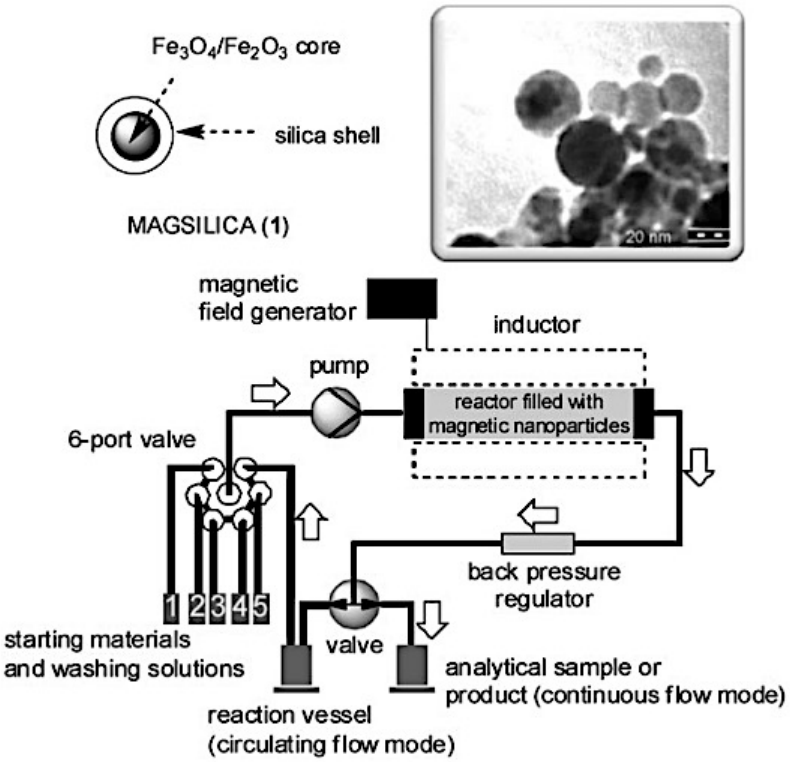


Figure 26: Système mis au point par l'équipe de Kirschning pour l'utilisation de l'induction magnétique en phase liquide. Extrait de [47].

Très récemment au sein de l'équipe, le chauffage magnétique a été utilisé pour l'HDO de molécules plateformes issues de la biomasse[50]. Le catalyseur/agent chauffant est FeC@Ru. La chaleur dégagée par FeC permet d'activer le ruthénium pour réaliser des réactions d'HDO de différentes molécules dans des conditions très douces. En effet, la totalité du furfural a été convertie en MF. De même, la totalité de HMF a été convertie en DMF. Ces résultats ont été obtenus en appliquant une amplitude de champ de 58 mT pendant 15h sous seulement 3 bars d'H_2 (Figure 27).

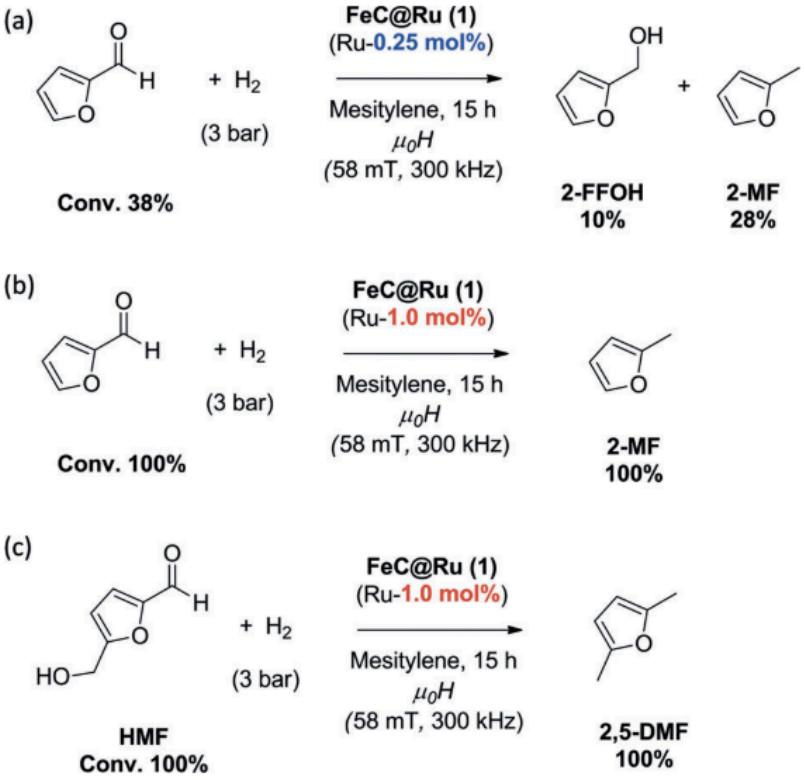


Figure 27: Conditions de réaction utilisées pour l'HDO du furfural et de l'HMF sous champ magnétique. Image extraite de [50].

1.2.3 Résumé des propriétés magnétiques des nanoparticules utilisées pour la catalyse sous champ magnétique

Il serait intéressant de regarder de plus près les nanoparticules ou matériaux utilisés dans les études citées précédemment afin d'en extraire les paramètres importants qui permettent d'allier une bonne puissance de chauffe et de bonnes propriétés catalytiques.

Type de NPs	Taille (nm)	Ms ($A.m^2.kg^{-1}$)	f (kHz)	μ_0H (mT)	SAR (W/g)	SAR (100 kHz)	Réactions catalytiques	Phase	Ref
$Fe_2O_3/Fe_3O_4@SiO_2$	10-40	-	100	15	500	500	Couplage de Heck et Suzuki-Miyaura	Liquide	Kirschning [51] 2012
TiO_2-$NiFeO_4$	40-60	30	300		1	0,3	Synthèse d'amide	Liquide	Rebrov 2016[48]
TiO_2-SiO_2-$NiFeO_4$	70	25	300		1,5	0,5	Synthèse d'amide	Liquide	Rebrov 2017[52]
TiO_2-$NiFeO_4$@Zeolite	Cœur 40-60	0,2	300				Isomérisation Citronellal	Liquide	Rebrov [49]
Fe@FeCo	12,2	206	54	50	284	525	Fischer-Tropsch	Gazeuse	Meffre[42]
Fe@Ru	12,4	165	54	50	190	351	Fischer-Tropsch	Gazeuse	Meffre [42]
Fe(0)	12,8	211	100	50	654	654	Sabatier	Gazeuse	Bordet[43]
FeC	15,1	170	100	50	3220	3220	Sabatier	Gazeuse	Bordet[43] Kale[44]
FeC@Ni		164	100	50	2200	2200	Sabatier	Gazeuse	Bordet[43]
Ni-Co	10 à 24						Reformage du méthane	Gazeuse	Mortensen [45]
$Ni_{60}C_{40}$	15						Reformage du méthane	Gazeuse	Varsano[46]
Feutre de carbone-Ni	4 (Ni)						Sabatier	Gazeuse	Wang[53]
FeCo_PtSnSiralox	10,2	225	100	50	1600	1600	Déshydrogénation propane	Gazeuse	Marbaix

Tableau 2: Récapitulatif des caractérisations physiques de nanoparticules utilisées en catalyse activée par induction magnétique.

Afin de comparer les SAR des différents systèmes, nous avons normalisé leur valeur pour un champ magnétique de fréquence 100 kHz.

Les nanoparticules synthétisées pour l'hyperthermie magnétique ont toutes une taille supérieure à 10 nm et sont pour la plupart composées de fer. Les SAR de ces nanoparticules sont plus ou moins élevés selon les réactions catalytiques effectuées. En effet, pour la réaction de Sabatier, des nanoparticules avec des SAR supérieurs à 1000 $W.g^{-1}$ sont utilisées, tandis que pour des réactions en phase liquide nécessitant des températures plus douces, les SAR des nanoparticules sont bien plus faibles (<500 $W.g^{-1}$). Cependant, il semblerait que pour obtenir à la fois des bonnes propriétés de chauffe et des bonnes propriétés catalytiques, les nanoparticules doivent être fonctionnalisées avec d'autres métaux ne présentant pas toujours des propriétés magnétiques. Bordet *et al* ont ainsi montré que l'ajout de Ru était nécessaire à l'obtention de rendements et de sélectivités élevés pour la réaction de Sabatier. Mortensen *et al* ont quant à eux synthétisé un alliage de deux métaux magnétiques et catalytiquement actifs. En effet, l'alliage de NiCo permet l'obtention de très bons résultats catalytiques pour une réaction nécessitant des températures élevées. Selon cette dernière étude, l'utilisation d'un alliage de métaux magnétiques pour des applications catalytiques sous champ magnétique peut donc apparaître comme une bonne stratégie.

1.3 Conclusions sur le choix des nanoparticules à synthétiser

Le chauffage par induction magnétique se révèle comme étant une solution innovante pour un chauffage local et rapide. Ce système de production «*start and stop*» conviendrait parfaitement aux procédés de *power to gas*. Nous avons vu que ce système est aussi adaptable pour des réactions catalytiques en phase liquide. Il serait donc envisageable d'utiliser ce même procédé pour la conversion de molécules plateformes issues de la biomasse en biocarburants.

Pour la réaction de Sabatier ou la réaction d'hydrodésoxygénation, les nanoparticules bimétalliques semblent être les catalyseurs les plus adaptés pour obtenir une bonne activité et une bonne sélectivité. De plus, sous champ magnétique, les nanoparticules bimétalliques sont des objets parfaits pour jouer le rôle à la fois d'agent chauffant et de catalyseur.

Comme nous l'avons vu précédemment, un alliage de FeNi serait le catalyseur et également l'agent chauffant idéal pour catalyser la réaction d'HDO de molécules plateformes ou pour catalyser la réaction de Sabatier. De plus, FeNi est un matériaux doux présentant une aimantation à saturation de 125 $A.m^2.kg^{-1}$ à l'état massif. On peut donc espérer atteindre une bonne puissance de chauffe à bas champ et donc augmenter l'efficacité énergétique du système réalisé par Bordet *et al*[43].

Les nanoparticules à synthétiser pour remplir les objectifs de cette thèse seraient donc des nanoparticules de FeNi, d'une taille supérieure à 10 nm, avec à leur surface des atomes de Fe et de Ni et présentant un SAR suffisamment élevé. La figure 28 est une représentation schématique des nanoparticules souhaitées.

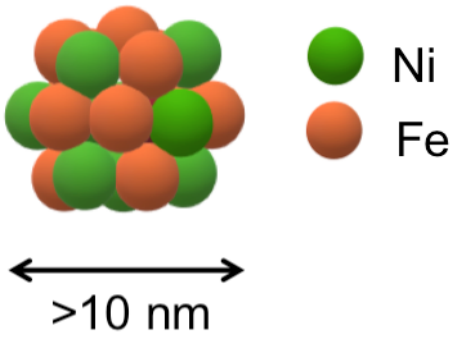


Figure 28: Représentation schématique des nanoparticules de FeNi à synthétiser dans le cadre de cette thèse.

2. La catalyse assistée par chauffage plasmonique

2.1 Principe du chauffage plasmonique

2.1.1 L'effet plasmon de surface localisée

Dans la même optique, nous souhaitons étudier les propriétés de chauffe de nanoparticules plasmoniques. La partie suivante sera consacrée à la compréhension des propriétés physiques des nanoparticules plasmoniques. Nous décrirons également les différentes études utilisant le chauffage plasmonique pour activer des réactions catalytiques.

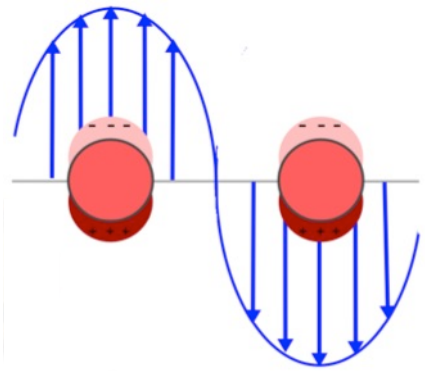


Figure 29: Schéma représentatif de la résonance plasmon de surface localisé.

En diminuant la taille d'une particule à l'échelle du nanomètre, il est possible de créer un couplage entre les électrons de conduction et le faisceau de lumière. Le nuage d'électrons libres de la nanoparticule se déplace alors en phase par rapport au cœur ionique. La distance parcourue par les électrons est très faible (=10^{-13} m) comparée à la taille d'un atome (=10^{-10} m) mais suffisante pour induire une délocalisation du barycentre des charges comme observé sur la figure 29. Il y aura alors un

excès de charges positives d'un coté et négatives de l'autre. Les charges sont soumises à une force de rappel qui les ramène toujours vers le centre de la nanoparticule. Si la fréquence de l'onde électromagnétique s'accorde avec la fréquence propre des oscillations du gaz d'électrons autour du cœur ionique alors le couplage est résonant. C'est le phénomène de résonance plasmon localisée à la surface (LSPR). Ce phénomène crée une amplification de l'absorption et de la diffusion de la particule. Ces deux paramètres définissent l'extinction qui est la diminution du flux de photon pour une onde plane incidente. Ils sont définis par leur section efficace dépendante de la fréquence de l'onde incidente.

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{diff}$$

Deux cas sont possibles :

- Lorsque qu'une nanoparticule est d'une taille comparable à la longueur d'onde du faisceau incident, le déplacement du nuage électronique n'est pas homogène ce qui induit une distribution de charges multipolaire. Le champ dans la nanoparticule n'est pas homogène. Le phénomène de diffusion domine.

- Lorsque la taille d'une nanoparticule est inférieure à la longueur d'onde du faisceau incident, la distribution de charges est dipolaire. L'onde étant infiniment plus grande, le phénomène de diffusion est nul. L'énergie absorbée par la nanoparticule est dissipée sous forme de chaleur.

C'est à ce dernier cas que nous allons nous intéresser plus en détail.

2.1.2 Génération de chaleur

Lorsque la longueur d'onde est infiniment plus grande que la taille de la nanoparticule ($d \ll \lambda$) alors la fréquence incidente tend vers 0, le problème est uniquement électrostatique, c'est l'approximation quasi-statique. La nanoparticule est alors considérée comme un dipôle et sa polarisabilité est donnée par :

$$\alpha_0(w) = 3V\epsilon_0 \frac{\epsilon_m(w) - \epsilon_d(w)}{\epsilon_m(w) + 2\epsilon_d(w)}$$

ϵ_0 est la permittivité du vide, $\epsilon_{(w)}$est la permittivité du métal qui possède une partie réelle et une partie imaginaire $\epsilon_m(w) = \epsilon_r(w) + i\epsilon_i(w)$, ϵ_m est la permittivité du milieu et V le volume de la sphère. La résonance des plasmons de surface est obtenue pour une polarisabilité maximale, c'est à dire lorsque $\epsilon_{(w)} + 2\epsilon_d = 0$. C'est le cas pour les métaux nobles dont la constante diélectrique est négative.

Dans l'approximation quasi-statique, l'onde étant infiniment plus grande que la particule, la section efficace de diffusion est nulle, on peut écrire :

$$C_{ext} = C_{abs} = 3kVIm\left(\frac{\epsilon_m(w) - \epsilon_d(w)}{\epsilon_m(w) + 2\epsilon_d(w)}\right)$$

La densité de chaleur localisée principalement à la périphérie de la nanoparticule provient de l'effet joule résultant du courant électronique généré à l'intérieur de la nanoparticule. La chaleur délivrée Q est alors directement proportionnelle à la section efficace d'absorption.

$$Q = \sigma_{abs} I$$

Avec I l'intensité lumineuse.

L'élévation de la température en régime statique au sein d'une nanoparticule s'écrit :

$$\Delta T_{NP}^{0} = \frac{Q_0}{C_{th}}$$

Et l'élévation de la température à l'extérieur de la nanoparticule s'écrit :

$$\Delta T_{NP}^{0} = \frac{Q_0}{C_{th}}\frac{R}{r}$$

Avec Q_0 la puissance absorbée par la nanoparticule et C_{th} sa capacité thermique. La capacité thermique est égale à $4\pi k_s R\beta$, où k_s est la conductivité thermique du milieu environnant, β le facteur de correction géométrique et R le rayon d'une nanoparticule sphérique. r étant le rayon d'une sphère autour de la nanoparticule, $r > R$.

D'après ces relations, il est évident que la taille, la forme, et le métal utilisé auront une influence sur la chaleur dégagée par la nanoparticule.

2.1.3 Paramètres influençant la capacité de chauffe des nanoparticules

La partie imaginaire de la constante diélectrique joue un rôle important. L'équipe de Govorov *et al*[54] ont calculé la génération de chaleur émise par des nanoparticules d'argent et d'or qu'ils ont comparé à celle émise par des semi-conducteurs classiques. La chaleur dégagée par les nanoparticules d'argent est 10 fois plus importante que celle dégagée par des nanoparticules d'or.

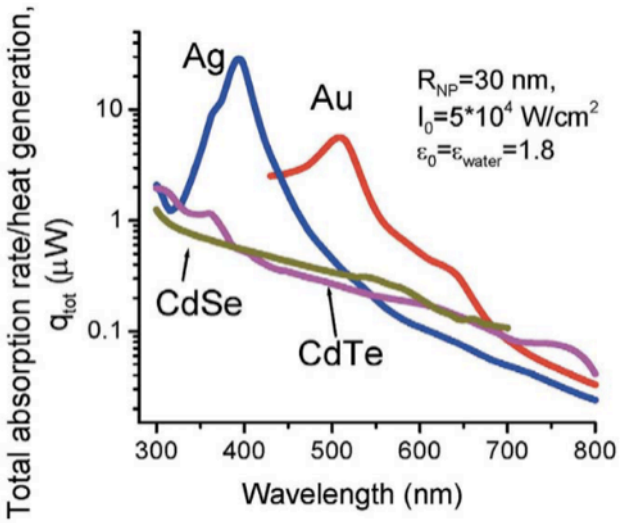


Figure 30: Génération de chaleur par des nanoparticules métalliques ou semi-conductrices en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Extraite de [54].

Ce même groupe a montré la corrélation entre la taille des nanoparticules et la chaleur dégagée. En augmentant la taille des nanoparticules d'or, la génération de chaleur augmente. En effet, la formule d'élévation de la température à l'extérieur de la nanoparticule est proportionnelle au rayon R de la nanoparticule.

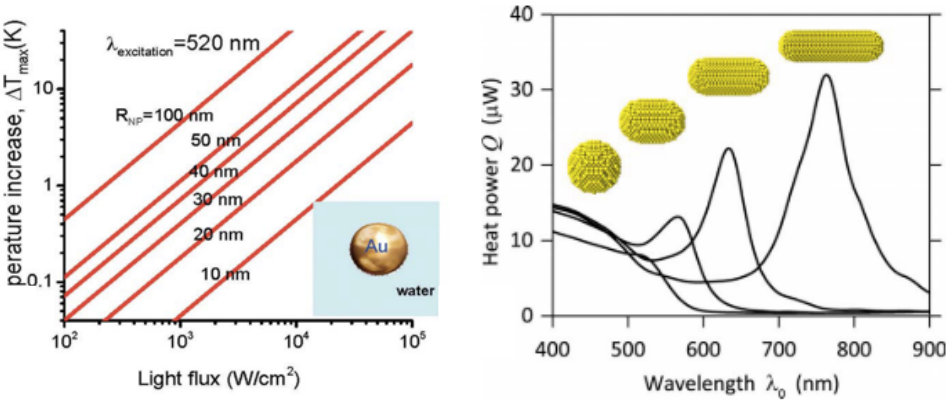


Figure 31: a) Température calculée à la surface de nanoparticules d'or en fonction de la puissance d'irradiation.[54] b) Température calculée à la surface de nanoparticules d'or de différentes formes et en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Extrait de [55].

Un autre paramètre influençant la puissance de chauffe des nanoparticules sous irradiation lumineuse est lié à leur forme. En s'éloignant de la forme sphérique, le concept de la distribution uniforme de la température n'est plus valable. Le changement de la température induit un changement dans la capacité thermique $C_{th}= 4\pi k_s R\beta$ où β est le facteur de correction géométrique[56]. La figure 32 montre l'évolution de β suivant la forme des nanoparticules. De plus, l'utilisation de nanobâtonnets permet de

balayer un spectre d'absorption plus large (figure 30 b). Pour des applications visant à utiliser le soleil comme source lumineuse, les nanobâtonnets seront donc préférés.

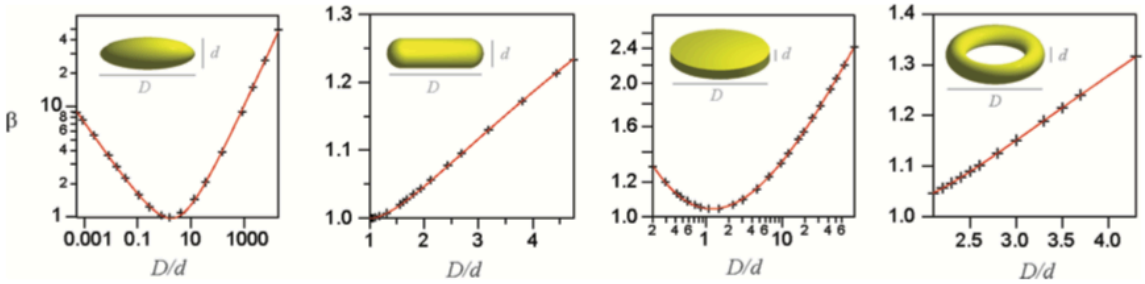


Figure 32: Variation du facteur de correction géométrique b en fonction du rapport D/d pour des nanoparticules de formes différentes. Extrait de [56].

2.2 Utilisation du chauffage plasmonique pour la catalyse

Ces propriétés de chauffe des nanoparticules sous faisceau lumineux ont été largement étudiées pour des applications biomédicales. En revanche, l'utilisation du chauffage plasmonique pour des applications en catalyse a fait l'objet de moins de travaux. De plus, l'origine de cette élévation fait débat au sein de la communauté scientifique, la chaleur dégagée proviendrait de la génération d'électrons chauds ou de l'effet joule résultant du courant électronique crée à l'intérieur de la nanoparticule. Nous décrirons l'état de l'art des différent travaux sans prendre partie à ce débat mais uniquement en essayant de distinguer quelle théorie les auteurs privilégient pour expliquer les phénomènes observés.

2.2.1 Catalyse en phase liquide

Une des premières utilisations du chauffage plasmonique en catalyse a été réalisé par Adleman [57] *et al*, pour le reformage de l'éthanol. Des nanoparticules d'or de 20 ± 5 nm sont déposées sur un support en verre contenu dans des microcanaux et dans lesquels passe une solution contenant de l'éthanol. Les nanoparticules sont irradiées avec un laser de longueur d'onde 532 nm et d'une puissance de 50 mW.

La formation et l'évolution d'une bulle de gaz a pu être observée à l'aide d'un microscope pendant l'irradiation. La figure 33 représente l'évolution de cette bulle en fonction du temps d'irradiation. Après 4s d'irradiation une seconde bulle se forme.

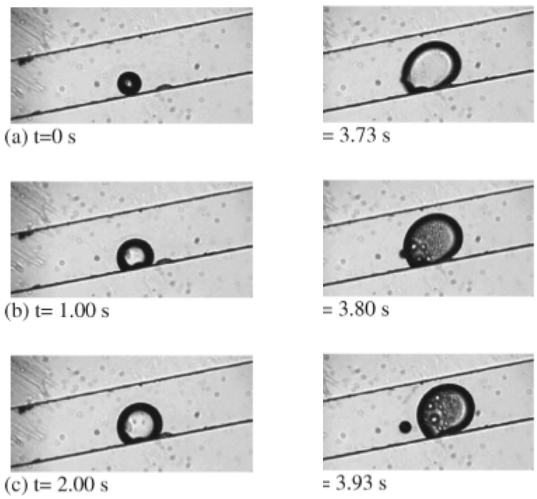


Figure 33: Formation d'une bulle de gaz en fonction du temps d'irradiation laser. Extrait de [57].

Après 15 h de réaction, les gaz sont collectés à l'aide d'une seringue et analysés par chromatographie gazeuse (GC). La formation de CO_2 (170 ppm), CO (14 ppm) et H_2 (44 ppm) a pu être observée.

Fasciani *et al*[58] ont également utilisé les propriétés photothermales des nanoparticules d'or pour réaliser la décomposition du peroxyde de dicumyle. Cette réaction endothermique nécessite des températures de réaction de 140 °C. Une goutte de 7 µL contenant le substrat et des nanoparticules d'or de 12,7 nm sont irradiés par des pulses laser (λ=532 nm) de quelques millisecondes. Les résultats obtenus par irradiation laser sont comparés avec ceux obtenus par chauffage microonde et par éclairage LED. Le laser permet d'atteindre 97 % de conversion du substrat contre 50 % avec les microondes et 20 % avec l'éclairage LED. Les mêmes expériences sans nanoparticules d'or mettent en évidence que l'efficacité observée est bien due au chauffage plasmonique et non pas à un chauffage global de la microgoutte par irradiation.

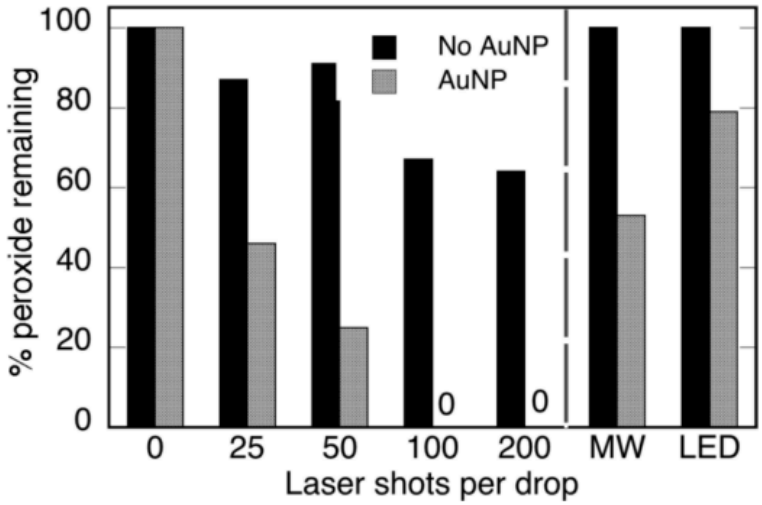


Figure 34: Conversion de 1mM de peroxyde de dicumyl contenu dans l'eau avec 5% de méthanol en fonction du nombre de pulse laser par goutte. La puissance du laser est de 50 mJ/pulse. Extrait de [58].

Bora *et al*[59] ont montré que l'ajout de nanoparticules d'or de 20 nm sur des nanobâtonnets de ZnO multiplie par 3,75 la dégradation de Bleu de Méthylène sous irradiation laser (λ=532 nm). Ce gain d'efficacité est, selon eux, dû au chauffage plasmonique généré par les nanoparticules d'or. La réalisation d'une courbe de calibration en mesurant à différentes températures le signal RAMAN des nanobâtonnets de ZnO, a permis d'estimer la température à la surface de Au-ZnO. Il estiment qu'elle atteint 300 °C sous une irradiation laser de 250 $W.m^{-2}$. Récemment, Golubev *et al*[60] ont comparé l'efficacité de trois matériaux plasmoniques pour la transformation du 4-nitrothiophénol (NBT) en 4-aminothiophénol (ABT): des nanocubes d'argent, des cuboïdes Au@Ag et des cages d'or. La figure 35 montre les images TEM de ces différentes nanoparticules ainsi que leurs spectres d'absorption.

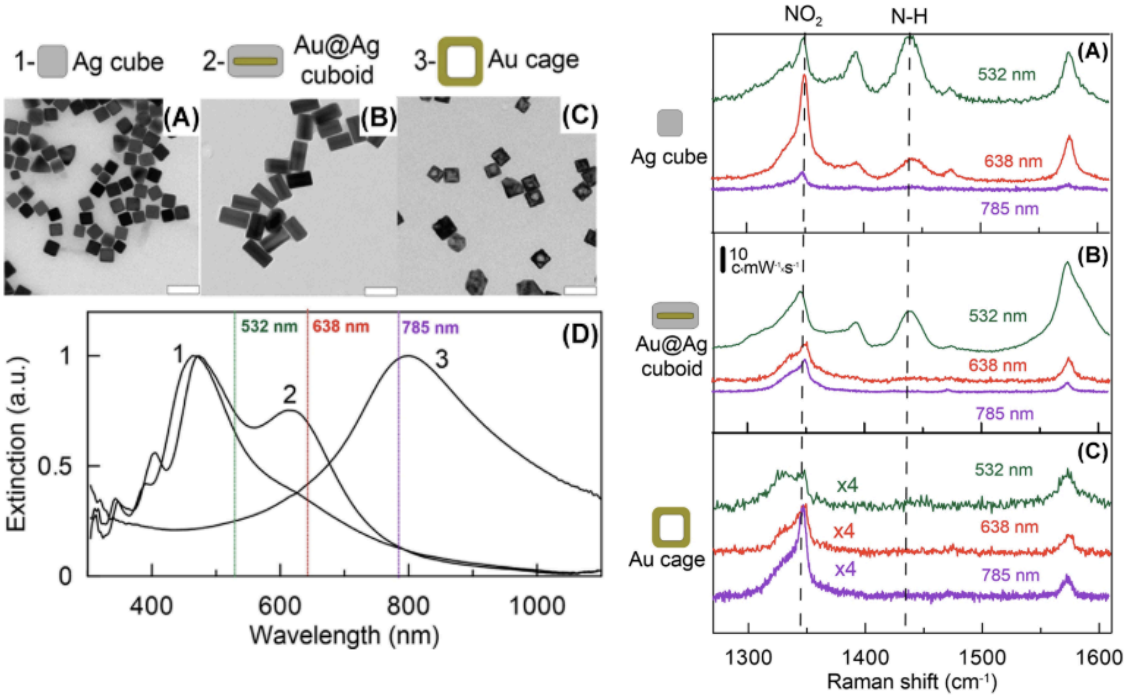


Figure 35:A) à C) Images MET et D) spectres d'absorption des cubes d'argent, des cuboides Au@Ag et des cages Au. E) Spectres SERS de NBT mesurés à différentes longueurs d'onde d'irradiation et avec les différents matériaux. Extrait de [60].

Grâce à la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS), les auteurs ont suivi la conversion de NBT en ABT selon les longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Les nanoparticules d'argent semblent être les plus efficaces et ce malgré une irradiation non optimale à 532 nm.

L'activité catalytique du palladium pour le couplage de Suzuki entre le bromobenzène et l'acide m-tolylboronique a été améliorée en utilisant le chauffage plasmonique[61]. En effet, l'irradiation de nanobâtonnets d'or recouverts de palladium a permis d'obtenir 99 % de conversion après 20 min d'irradiation à la résonance plasmon (λ= 809 nm) et à une puissance laser de 1,68 W. Ces résultats sont bien supérieurs à ceux obtenus par chauffage classique et sans irradiation (44% de conversion).

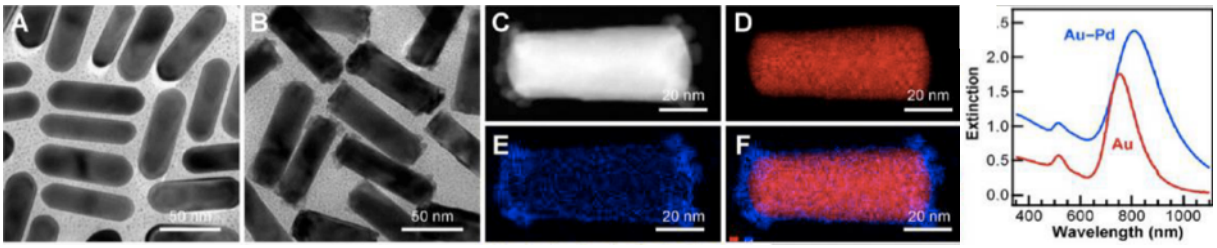


Figure 36: Images TEM des nanobâtonnets d'or avant et après recouvrement avec Pd. C) Image STEM d'une nanoparticules d'or recouverte de Pd. Cartographie EDX d) de Au, e)de Pd et f) de leur somme. Images les spectres d'extinction des nanoparticules d'or et Au-Pd. Extrait de [61].

Under the laser illumination				Under isothermal heating		
Laser power (w)	End temperature (°C)	Photothermal conversion efficiency (%)	Yield (%)	Heating temperature (°C)	Yield (%)	Yield difference (%)
1,68	62	95,8	99	62	55	44
1,30	56	96,8	70	56	37	33
0,89	45	87,9	34	45	33	1

Tableau 3: Rendements obtenus pour le couplage de Suzuki entre le bromobenzène et l'acide m-tolylboronique sous irradiation et par chauffage classique. Reproduit de [60].

2.2.2 Catalyse en phase gazeuse

Les réactions catalytiques utilisant la chaleur générée par des nanoparticules plasmoniques en phase gazeuse sont plus rares en raison de la faible conductivité de la chaleur dans cette phase. Néanmoins, Wang *et al*[62] ont montré qu'il était possible de réaliser la transformation du CO_2 en CH_4 et CO en irradiant des nanoparticules d'or de 20 nm déposées sur ZnO. Sous irradiation laser d'une puissance de 8.10^5 $W.m^{-2}$ et à une longueur d'onde de 532 nm, 4.22 mmol $g^{-1}h^{-1}$ de CO_2 ont été convertis en CH_4 et CO . Le taux de conversion de CO_2 augmente avec l'intensité du laser. Grâce à la spectroscopie RAMAN, la température maximale atteinte à la surface de Au-ZnO est estimée à 600 °C, ce qui paraît élevé. Lorsque la réaction est chauffée classiquement, sans irradiation laser, ZnO et Au-ZnO présentent la même activité catalytique pour la transformation de CO_2 en CH_4 et CO. A l'inverse, lorsque la réaction est réalisée sous irradiation laser, les résultats obtenus sont très différents, ZnO est inactif contrairement à Au-ZnO. Par conséquent, selon les auteurs, l'élévation importante de la température sous irradiation laser serait due aux propriétés plasmoniques de l'or. Enfin, selon eux, l'injection de charges (électrons chauds) de Au vers ZnO ne pourrait expliquer la similitude des résultats obtenus avec Au-ZnO sous irradiation laser et par chauffage classique sans irradiation. Ils proposent ainsi que le chauffage plasmonique est la cause principale des résultats obtenus.

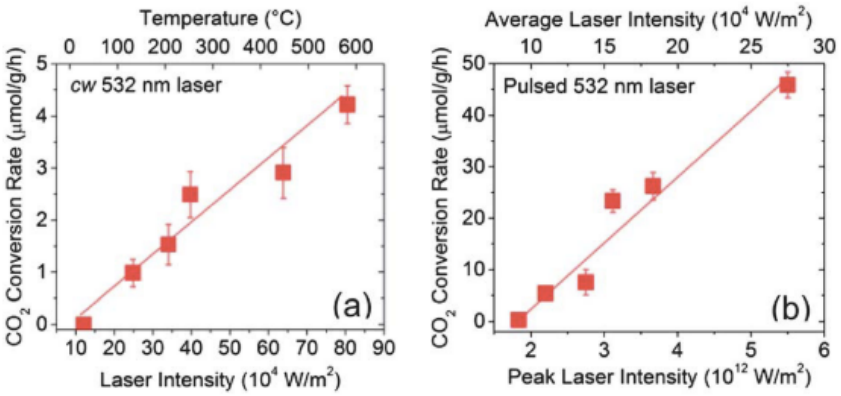


Figure 37: Conversion du CO_2 en fonction de l'intensité de l'irradiation laser. A gauche : laser continu. A droite : laser pulsé. Extrait de [62].

Robatjazi *et al*[63] ont utilisé des nanoparticules de Al@Cu_2O pour réaliser la réaction inverse de la réaction de déplacement du gaz à l'eau (reverse water gas shift reaction rWGSR : $CO_2 + H_2 <=> CO + H_2O$). Un rendement en CO de 360 µmol.cm^{-2}.h^{-1} est obtenu lorsque les nanoparticules sont irradiées avec un laser d'une puissance de 10 W.cm^{-2}. La température à la surface des nanoparticules est estimée à 175°C. Pour Robatjazi *et al*, les transferts de charges sont à l'origine des résultats catalytiques obtenus. En effet, les auteurs ont répété la même expérience sans irradiation laser mais en chauffant la réaction à 175°C. Contrairement à Wang *et al*, ils observent une non-conformité des résultats obtenus avec et sans irradiation laser. C'est pourquoi, selon eux l'injection d'électrons chauds entre le photocatalyseur et le substrat est à l'origine des résultats catalytiques obtenus sous irradiation laser.

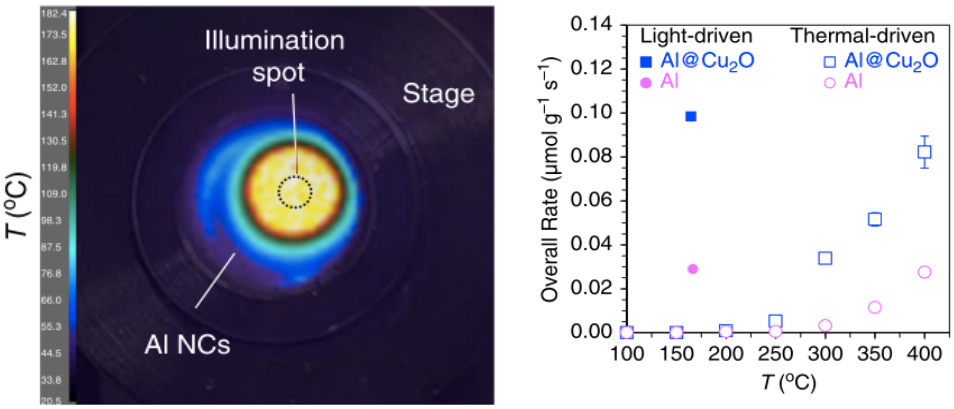


Figure 38: A gauche, cartographie de la température à la surface du catalyseur pendant l'irradiation. A droite, taux de production de CO obtenus sous irradiation laser ou par chauffage classique. Extrait de [63].

D'après les études citées précédemment, la chaleur dégagée par les nanoparticules plasmoniques sous irradiation laser est décrite comme étant suffisante pour activer des réactions catalytiques nécessitant des températures élevées. Cependant, l'utilisation du chauffage plasmonique pour l'activation de réactions catalytiques n'est qu'à un stade initial. En effet les volumes de substrat utilisés ou de

produits obtenus sont très faibles et les systèmes utilisés sont peu applicables pour des réactions catalytiques à plus grande échelle. De plus, l'origine de l'amélioration des capacités catalytiques sous faisceau lumineux n'est pas évidente. Aucune preuve directe du chauffage plasmonique n'est apportée et elle ne serait pas l'unique cause de l'amélioration des propriétés catalytiques des nanoparticules.

2.2.3 Résumé des propriétés physiques des nanoparticules et des conditions de catalyse

Les nanoparticules ainsi que les conditions d'irradiation utilisées dans les études citées précédemment sont résumées dans le tableau ci-dessous. La majorité de ces études utilisent des nanoparticules d'or d'une taille supérieure à 10 nm pour réaliser les réactions catalytiques sous irradiation laser. Les puissances d'irradiation sont très différentes selon les réactions étudiées et les nanoparticules utilisées.

Type de Nps	Taille (nm)	λ (nm) d'irradiation	Puissance d'irradiation (mW)	T (°C) estimée	Réaction catalytiques	Phase	Ref
Au	20	532	50		Reformage de l'éthanol	Liquide	Adleman[57]
Au	12,7	532			Décomposition du peroxyde de dicumyl	Liquide	Fasciani[58]
Au-ZnO	Au: 20	532		300	Dégradation bleu de méthylène	Liquide	Bora[59]
Ag	50	532 638 785	$9.7.10^{-3}$ $18.4.10^{-3}$ $65.3\ .10^{-3}$	>150	Réduction de 4-Nitrobenzenethiol	Liquide	Golubev[60]
Au@Ag	L :87 l :44	532 638 785	$9.7.10^{-3}$ $18.4.10^{-3}$ $65.3\ .10^{-3}$	>150	Réduction de 4-Nitrobenzenethiol	Liquide	Golubev[60]
Au cage	53	532 638 785	$9.7.10^{-3}$ $18.4.10^{-3}$ $65.3\ .10^{-3}$	>150	Réduction de 4-Nitrobenzenethiol	Liquide	Golubev[60]
Pd@AuNrd	L :760	809	1.68		Couplage de Suzuki	Liquide	Wang[61]
Au-ZnO	20	532	312	600	Réduction du CO_2	Gazeuse	Wang[62]
Al@Cu_2O	15	500-700	130	175	rWGSR	Gazeuse	Robatjazi[63]

Tableau 4: Caractéristiques des nanoparticules utilisées pour la catalyse activée par chauffage plasmonique.

2.3 Conclusions sur le choix des nanoparticules à synthétiser

Selon les études précédentes, les températures atteintes à la surface des NPs d'or peuvent être supérieures à 200°C. Notre objectif est de profiter de la chaleur dégagée par les nanoparticules d'or pour activer un catalyseur de la réaction de Sabatier. Pour optimiser le transfert de chaleur entre les NPs plasmoniques (agents chauffants) et le catalyseur un contact direct entre les deux métaux serait préférable. Une structure de type cœur-coquille pourrait donc être envisagée. Le cœur serait constitué de nanoparticules d'or présentant une taille supérieure à 10 nm. Des ilots de ruthénium, excellent catalyseur de la réaction de Sabatier (cf. 2. Réaction de Sabatier) seraient déposés à leur surface.

Cependant, la formation d'une coquille homogène de ruthénium à la surface des NPs d'or doit être évitée pour ne pas diminuer la réponse optique de ces dernières[64,65].

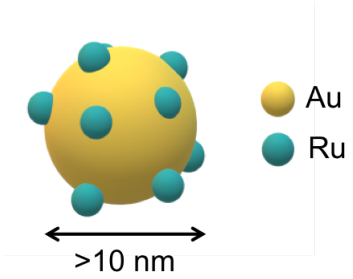


Figure 39: Représentation schématique des nanoparticules à synthétiser dans le cadre de cette thèse.

3. Conclusions sur la partie 1

Cette partie nous a permis de décrire les principales grandeurs gouvernant les propriétés physiques des nanoparticules à savoir le magnétisme et la plasmonique. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux nanoparticules présentant des puissances de chauffe élevées et aux différents facteurs influençant cette génération de chaleur. A travers les quelques exemples de la littérature utilisant ces propriétés physiques pour la catalyse, il semblerait que des nanoparticules bimétalliques soient les candidates idéales pour combiner une bonne puissance de chauffe et de bonnes propriétés catalytiques.

Partie 2 : Synthèse de nanoparticules bimétalliques par voie chimique

La partie précédente nous a permis d'évaluer le type de nanoparticules à synthétiser pour effectuer des réactions catalytiques sous champs magnétique ou sous irradiation laser. Dans cette partie nous allons nous intéresser aux différents moyens d'obtention de ces dernières, et plus particulièrement à l'obtention de nanoparticules bimétalliques. La synthèse de particules nanométriques peut être effectuée par voie physique ou chimique. La première voie donne généralement des nanoparticules sous formes de poudre ou déposées sur des surfaces. La deuxième voie de synthèse présente plusieurs avantages pour nos applications : les nanoparticules sont obtenues en solution donc facilement manipulables, leur forme et leur taille peuvent être ajustées lors de la synthèse. Nous présenterons dans un premier temps et de façon très concise le mécanisme de formation des nanoparticules en solution ainsi que les différents modes de stabilisation. Puis, nous nous pencherons plus en détail sur la synthèse de nanoparticules bimétalliques et enfin nous décrirons l'état de l'art des nanoparticules bimétalliques présentant des propriétés magnétiques et plasmoniques.

A. Synthèse de nanoparticules bimétalliques en solution

1. Synthèse de nanoparticules : généralités

1.1 Mécanisme de nucléation/croissance

La formation de nanoparticules en solution s'effectue en trois étapes selon le modèle classique de nucléation/croissance[66].

- 1ère étape : Les précurseurs, sels métalliques, complexes de coordination ou organométalliques, sont décomposés libérant les atomes métalliques.

- 2ème étape, la nucléation : La concentration des atomes métalliques augmentent, ils s'assemblent alors pour former des nucléi. Cette étape se termine lorsque la concentration en atomes métalliques redescend en dessous d'un certain seuil critique.

- 3ème étape, la croissance : Les nucléi croissent atomes par atomes, c'est la croissance homogène. Cependant, un phénomène de coalescence peut également avoir lieu, deux ou plusieurs nucléi peuvent coalescer.

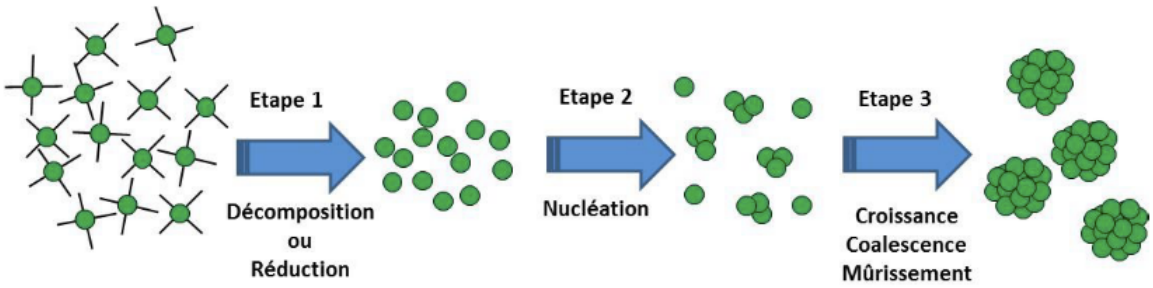


Figure 40: Représentation schématique du mécanisme de nucléation croissance des nanoparticules en solution. Image extraite de [67].

1.2 Stabilisation des nanoparticules

Les nanoparticules synthétisées en solution sont soumises à différentes forces pouvant donner lieu à leur agrégation. En effet, la gravité, l'agitation thermique et l'attraction/répulsion entre nanoparticules sont des facteurs entrainant une déstabilisation des nanoparticules. C'est pourquoi, leur stabilisation est primordiale. Différents types de stabilisations existent :

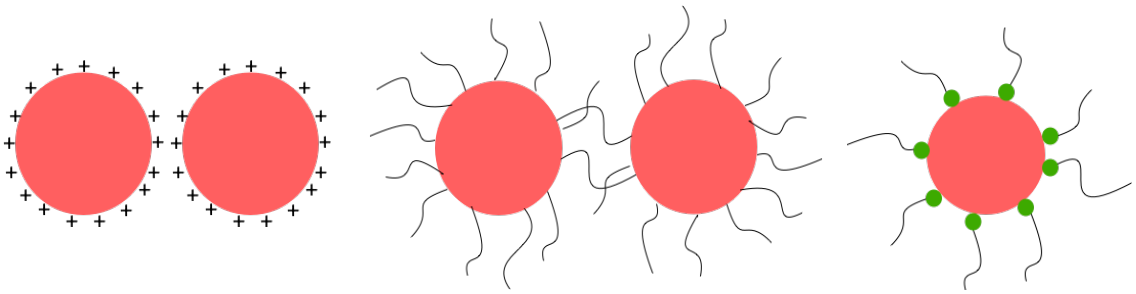


Figure 41: Représentation schématique de a) la stabilisation électrostatique, b) la stabilisation stérique et c) la stabilisation électrostérique

- La stabilisation électrostatique : Les ligands introduits forment des charges électriques qui génèrent une barrière électrostatique autour des nanoparticules.

- La stabilisation stérique : Les ligands utilisés sont de grosses molécules (Polymères, dendrimères…) formant une barrière mécanique autour des nanoparticules.

- La stabilisation électrostérique : Les ligands sont souvent amphiphiles et permettent une combinaison des avantages des deux stabilisations précédentes.

1.3 Les différentes structures de nanoparticules bimétalliques

L'obtention de nanoparticules bimétalliques est un processus complexe, principalement car il fait intervenir deux précurseurs de métaux différents qui selon leurs vitesses de décomposition et leurs

réactivités dans le milieu considéré pourront conduire à diverses structures bimétalliques. Dans un premier temps, nous énumérerons les principales structures bimétalliques puis nous détaillerons les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules bimétalliques en solution.

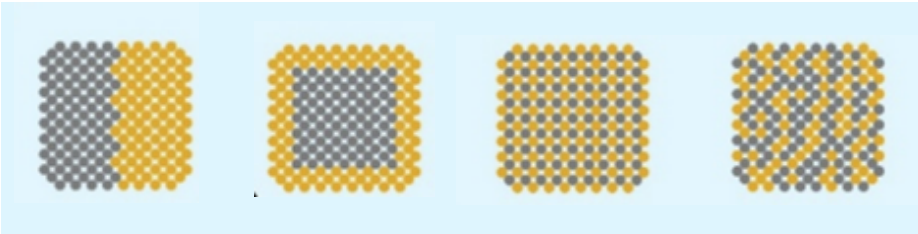


Figure 42 : Schéma représentatif de différentes structures bimétalliques (de gauche à droite : janus, cœur-coquille, alliage ordonnée, alliage désordonnée). Extrait de [68].

Deux grandes classes de nanoparticules bimétalliques peuvent être proposées:

- Les alliages ordonnés ou non ordonnés :

Un alliage est formé lorsque deux atomes ont une distribution homogène au sein d'une même nanoparticule. Il est nécessaire de contrôler précisément la cinétique de décomposition des précurseurs pour former l'alliage. C'est pourquoi, la synthèse par co-réduction est la plus utilisée. De plus, l'énergie de liaison et la structure cristallographique des deux métaux doivent être proches pour permettre la formation de l'alliage.

- Les cœur-coquilles et les janus :

La croissance hétérogène de nanoparticules à partir de germes préformés est la méthode la plus utilisée pour former des nanoparticules cœur-coquille. L'idée est d'ajouter une solution contenant le précurseur métallique à une solution contenant des nanoparticules déjà formées ou d'utiliser des précurseurs avec des vitesses de décomposition très différentes. Les nanoparticules vont jouer le rôle d'impuretés sur lesquels le précurseur se décomposera. La formation préférentielle d'une coquille uniforme en surface du cœur ou d'un janus (par exemple la formation d'ilot en surface) va dépendre de la stratégie de dépôt et de la compatibilité cristallographique des matériaux considérés.

Les différents modes de dépôt d'un métal sur un autre peuvent être schématisés de la manière suivante :

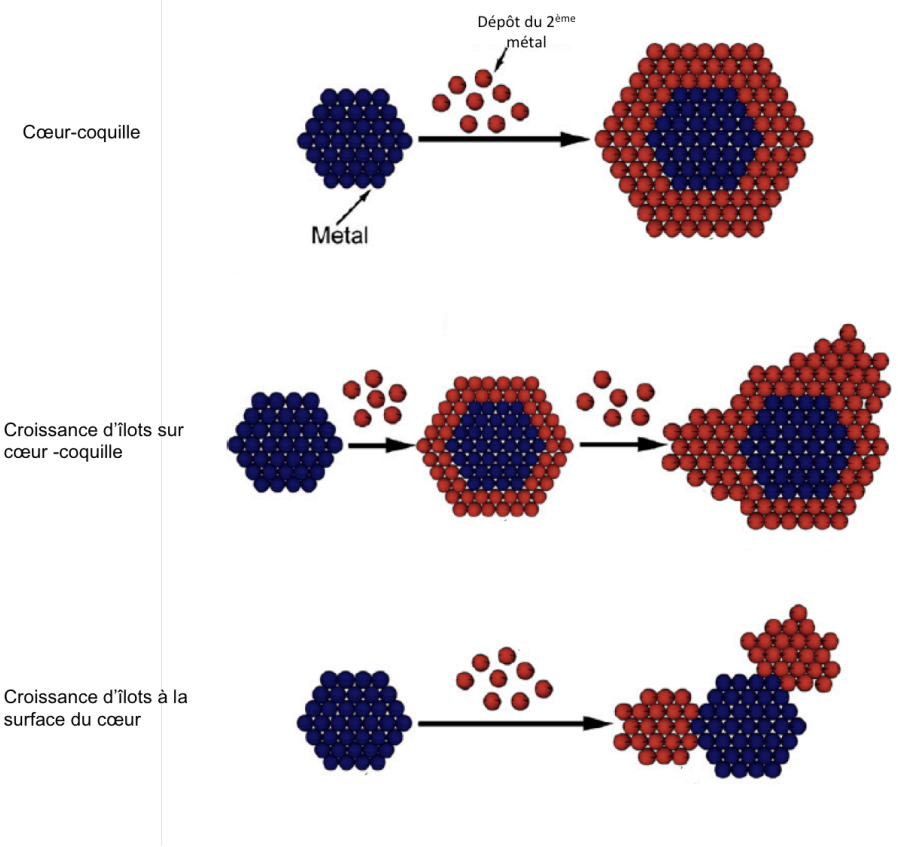


Figure 43: Représentation schématique des différents modes de croissance d'un métal à la surface d'un autre. Figure modifiée de [69].

B. Synthèse de nanoparticules pour des applications en catalyse physico-induite

Les nanoparticules bimétalliques à synthétiser pour réaliser des réactions catalytiques induites par chauffage magnétique ou plasmonique ont été décrites dans la partie 1 de ce chapitre. Nous décrirons dans cette partie l'état de l'art de la synthèse des nanoparticules bimétalliques Au/Ru puis de l'alliage FeNi.

1. Nanoparticules plasmoniques

1.1 Synthèse de nanoparticules d'or en phase organique

Résumer l'état de l'art des synthèses de nanoparticules d'or en solution serait une tâche bien trop compliquée en raison du grand nombre d'articles existants. Cependant, les critères pour d'une part avoir de bonnes propriétés plasmoniques et d'autre part permettre l'ajout de Ru, qui est un métal sensible à l'oxydation, nous permettent de filtrer un grand nombre d'études. En effet, la majorité des synthèses de nanoparticules d'or s'effectuent en milieu aqueux. Cependant, pour éviter l'oxydation du ruthénium, il est nécessaire de trouver des synthèses d'or en phase organique ou des moyens pour effectuer un changement de phase. Le transfert de nanoparticules d'une phase aqueuse à organique

nécessite l'usage de polymères volumineux, ou de ligands thiolés pouvant altérer les propriétés catalytiques de Ru. Seuls les travaux de Crudden[70], ont montré qu'il était possible d'effectuer un changement de phase de nanoparticules d'or stabilisées par le DDS. En utilisant des carbènes N-hétérocycliques il est possible de remplacer le DDS et d'obtenir des nanoparticules d'or solubles dans des solvants organiques. Cependant, ce changement de phase est réalisé avec des nanoparticules de taille inférieure à 5 nm. La stabilisation ne serait peut-être pas suffisante pour des nanoparticules plus grosses.

Les synthèses de nanoparticules d'or en phase organique de taille supérieure à 10 nm n'utilisant pas de polymère n'a fait l'objet que de quelques études. Hiramatsu[71] *et al* ont élaboré une méthode simple permettant l'obtention de nanoparticules d'or en grande quantité et en phase organique. Les nanoparticules d'or sont synthétisées par réaction avec l'oleylamine dans le toluène. Le sel d'or, l'acide tétrachlorauriques hydratés ($HAuCl_4.3H_2O$) est dissous dans du toluène en présence de 60 équivalents d'oleylamine (OA). Après 2 heures de chauffage à reflux, des nanoparticules d'or de 15 nm sont obtenues. Leur pic d'absorbance se situe à 532 nm.

Stanglmair[72] *et al*, ont repris les travaux effectués par Hiramatsu *et al* afin d'obtenir des nanoparticules de tailles supérieures. Selon eux, un changement de ligands est nécessaire pour stabiliser et faire grandir par « seeded growth » les nanoparticules, l'oleylamine ne permettant pas une assez bonne stabilisation des nanoparticules.

Vignolle *et al*[73], ont également synthétisé des nanoparticules d'or en phase organique, par décomposition d'un complexe d'or-carbene par du triéthylborohydrure de potassium dans le THF. Cependant la taille des nanoparticules obtenues est trop petite pour nos applications (6,8 nm). Il en est de même pour les nanoparticules d'or synthétisées par le groupe de Tilley. Ils ont mis au point la synthèse de nanoparticules d'or de 9,4 nm par décomposition de $HAuCl_4$ en présence de dodecylamine et de dihydrogène.

La synthèse proposée par Hiramatsu nous semble donc la plus adaptée pour notre cas.

1.2 Ajout de nanoparticules de ruthénium à la surface de nanoparticules d'or

La formation d'ilots de nanoparticules de ruthénium à la surface des nanoparticules d'or préformées nécessite un contrôle précis de la décomposition du précurseur de Ru. En effet, pour éviter la formation d'une coquille, il faut une nucléation hétérogène des nanoparticules de Ru en surface. Le contrôle de la quantité de nanoparticules formées est également important pour éviter un recouvrement total de la surface.

Récemment le groupe de Tilley[74] a publié la synthèse de nanoparticules bimétalliques Au@Ru. Le contrôle de la décomposition du complexe triruthénium dodécacarbonyle permet la formation de

branches de ruthénium à la surface des nanoparticules d'or. Cependant, l'or est entièrement recouvert de ruthénium, cette synthèse ne conviendrait donc pas pour nos applications.

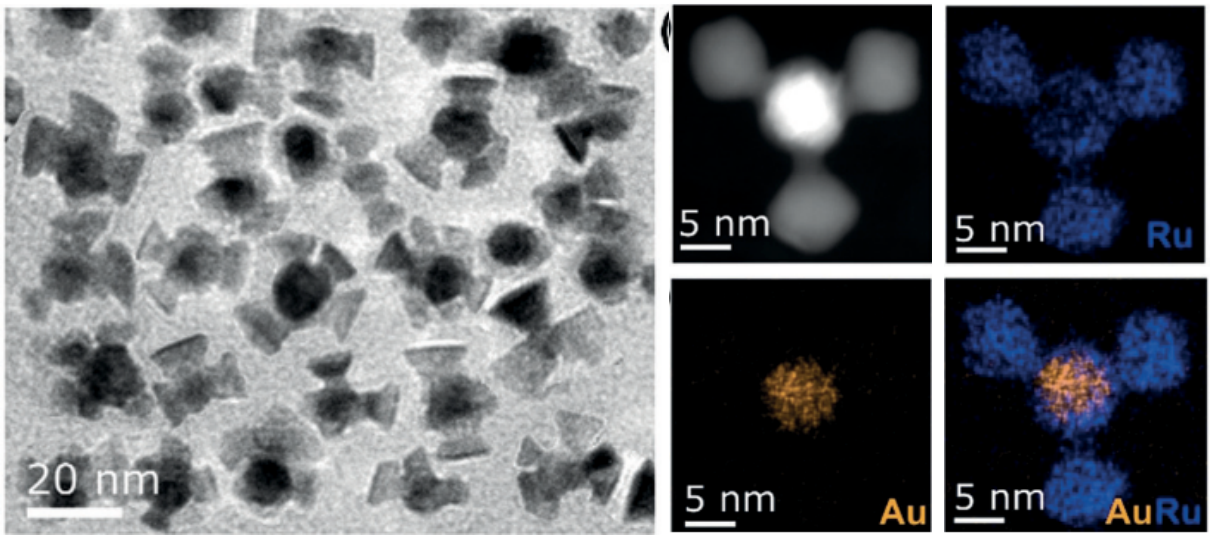


Figure 44: Image TEM et HAADF-STEM de AuRu. Extrait de [74].

2. Nanoparticules magnétiques : Synthèse d'un alliage FeNi

Dans cette partie, nous résumerons l'état de l'art des synthèses de l'alliage équimolaire FeNi. Nous nous intéresserons également à la synthèse de l'alliage $FeNi_3$ (Figure 45).

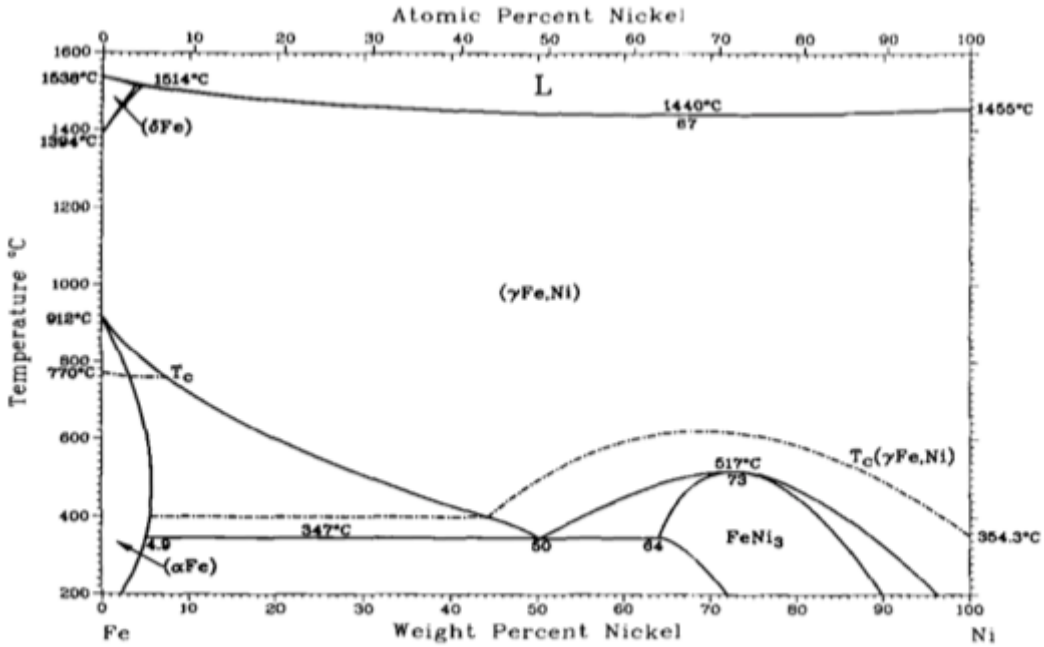


Figure 45: Diagramme de phase de l'alliage FeNi. Extrait de [75].

Nous présenterons uniquement les méthodes chimiques de synthèse en solution de nanoparticules.

2.1 Synthèse par voie hydrothermale

En 2014, Liu *et al*[76] ont synthétisé des nanoparticules de FeNi par voie hydrothermale en utilisant comme précurseurs, le sulfate de fer (II) et le chlorure de nickel (II). La réaction est réalisée en autoclave à 180°C. En changeant le rapport Fe/Ni, ils obtiennent différents alliages. Cependant, les nanoparticules obtenues sont polydisperses et semblent être agglomérées. (Figure 46).

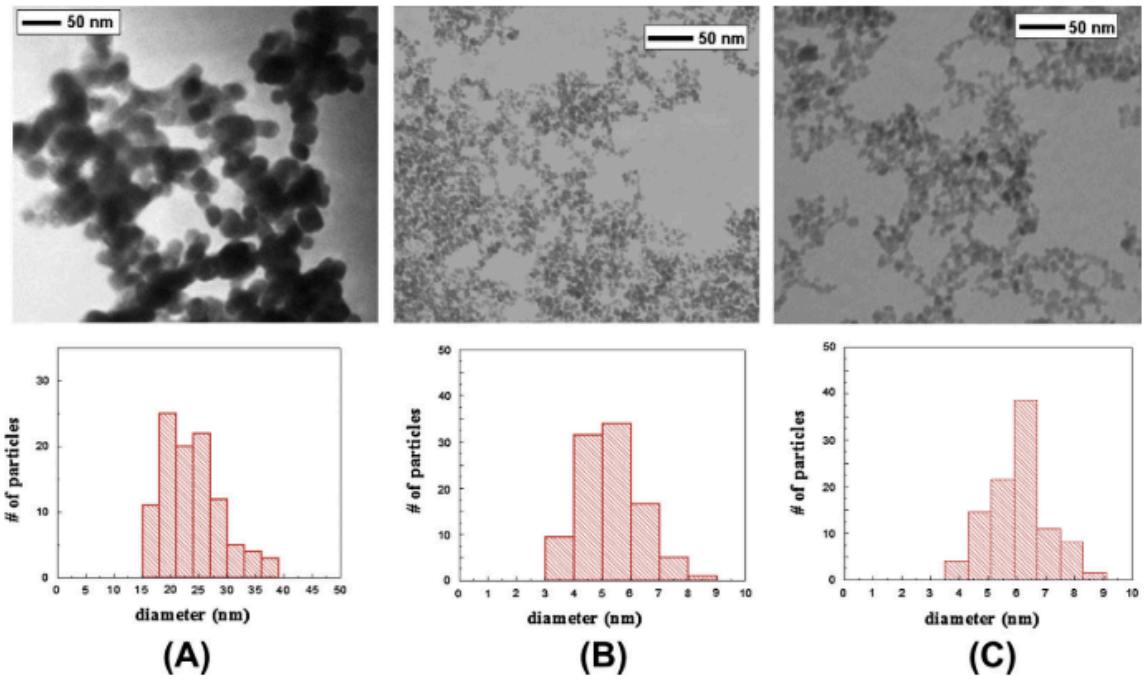


Figure 46: Images TEM des nanoparticules de FeNi de différentes compositions, A :Fe_3O_4, B : $Ni_{17}Fe_{83}$, C : $Ni_{39}Fe_{61}$. Extrait de [76].

Les propriétés magnétiques et structurales des différents alliages obtenus sont présentées dans le tableau 5.

Hc, *Mr* and *Ms* for the nanoparticles of different compositions.

Sample composition	Particle size[a] (nm)	Structure (based on XRD)	*Mr* (emu g^{-1})	*Ms* (emu g^{-1})	Hc (Oe)
Ni (f)	25.6	fcc	6.58	53.1	84.0
$Ni_{90}Fe_{10}$ (e)	18.4	fcc	5.6	76.3	61.6
$Ni_{78}Fe_{22}$ (d)	15.8	fcc	1.0	56.3	14
$Ni_{39}Fe_{61}$ (c)	11.2	Spinel (with bcc)	0.44	47.9	7.3
$Ni_{17}Fe_{83}$ (b)	4.6	Spinel	3.4	66.8	29.2
Fe_3O_4 (a)	18.5	Spinel	5.2	71.1	40

[a] Size calculated based on the peak width using Scherrer equation.

Tableau 5: Propriétés magnétiques d'alliages FeNi. Extrait de [76].

La même technique par réduction de sels en milieu aqueux a été utilisée pour l'obtention de l'alliage $FeNi_3$. Les sels métalliques de nitrate de Ni (II) et de Fe (II) ($(Ni(NO_3)_2).6H_20$ et $Fe(NO_3)_2.9H_20$) sont décomposés en présence d'hydrazine et de dodécylsulfate de sodium. Des nanoparticules polydisperses de $FeNi_3$ (entre 70 et 100 nm) sont obtenues (Figure 47)[77].

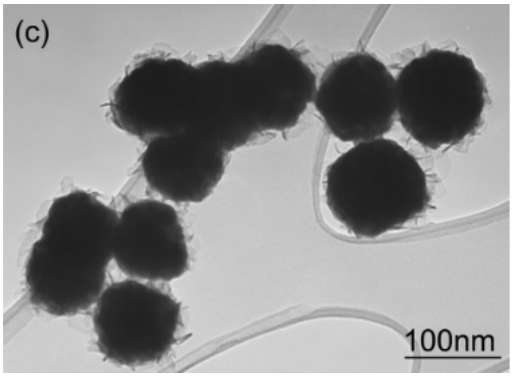


Figure 47: Images TEM des nanoparticules de $FeNi_3$ obtenues par Liao *et al*. Extrait de [77].

La synthèse d'alliage FeNi ou $FeNi_3$ par réduction hydrothermale ne permet pas l'obtention de nanoparticules de forme et de taille contrôlées. Les nanoparticules obtenues coalescent.

2.2 Synthèse par voie organométallique

Cette méthode met en jeu la décomposition thermique de précurseurs organométalliques en présence ou non d'agent réducteur.

Yang *et al*[78] ont réalisé la synthèse de FeNi par décomposition thermique de complexes de coordination. Les complexes acétylacétonate de Nickel (II) ($Ni(acac)_2$) et acétylacétonate de Fer (III) ($Fe(acac)_3$) sont décomposés par pyrolyse à haute température en présence d'oleylamine. Des nanoparticules sphériques de 9 nm de structure fcc sont obtenues. Ces nanoparticules présentent une aimantation à saturation de 63 $emu.g^{-1}$. Chen *et al*[79] ont utilisé les mêmes précurseurs organométalliques pour la synthèse de FeNi de différentes compositions. La décomposition des précurseurs se fait cette fois-ci uniquement en présence d'oleylamine servant de solvant et d'agent réducteur. L'alliage FeNi (50 :50) n'a pu être obtenu dans ces conditions. Cependant les auteurs obtiennent un alliage $Fe_{25}Ni_{75}$ de structure fcc en ajustant la proportion initiale des précurseurs de Fe et de Ni. L'ajout d'autres ligands lors la synthèse, le 1,2-dodecanethiol ou la trioctylphosphine, permet l'obtention de nanoparticules de 63 nm et de 43 nm, respectivement, moins polydisperses que les précédentes.

Jia *et al*[80], ont réduit des composés organométalliques de $Ni(acac)_2$ et $Fe(acac)_2$ par l'hydrazine dans l'éthylène glycol en présence d'ultrasons. Cette synthèse a permis l'obtention de nanochaînes de $FeNi_3$ de 150 nm de diamètre.

La décomposition de $Ni(COD)_2$ et $Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ en présence d'hexadécylamine (HDA) et d'acide stéarique dans l'anisole à 150°C pendant 72 h a permis l'obtention de nanoparticules monodisperses de FeNi[81]. Cependant, la structure des nanoparticules n'est pas évidente. Après des caractérisations par Mössbauer et XAS, il semblerait que les nanoparticules présentent un cœur riche en Ni et une coquille riche en Fe.

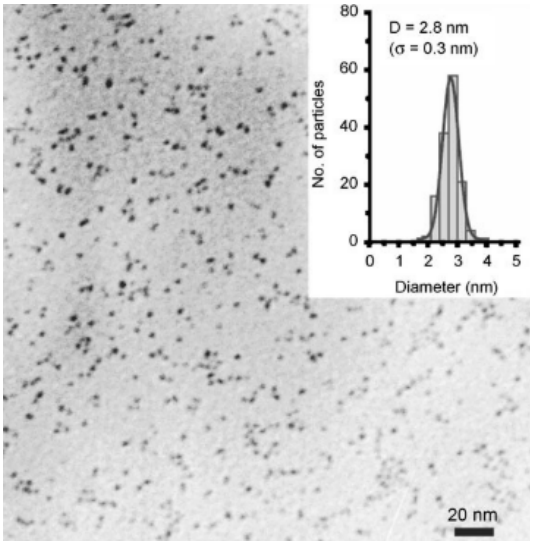


Figure 48: Image TEM des nanoparticules FeNi synthétisées par Margeat *et al*[81].

La voie organométallique semble plus adaptée pour contrôler la forme et la taille des nanoparticules. Cependant, les méthodes employées ci-dessus ne permettent pas l'obtention d'un alliage ordonné ou de nanoparticules de tailles inférieures à 30 nm.

Plus récemment, au sein de notre groupe, une étude a été réalisée pour l'obtention d'un alliage ordonné de FeCo. Dans un premier temps, Garnero *et al*[82] ont décomposé des précurseurs d'amidure de fer et de cobalt ($Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ et $[Co[N(SiMe_3)_2]_2THF]$) à 150°C sous 3 bar d'H_2 en présence d'un mélange d'acide palmitique (AP) et d'HDA. L'étude fine de la structure montre un gradient de concentration en cobalt au sein des nanoparticules. Cette évolution dans la structure indique une décomposition non simultanée des précurseurs malgré la similitude de ces derniers. En remplaçant l'acide palmitique par le chlorure d'hexadecylammonium (HDAHCl), des nanoparticules plus grosses et présentant l'alliage chimiquement ordonné ont été obtenues. Les auteurs montrent ici, l'importance du choix des ligands et leur influence sur la décomposition des précurseurs et donc sur la structure bimétallique obtenue.

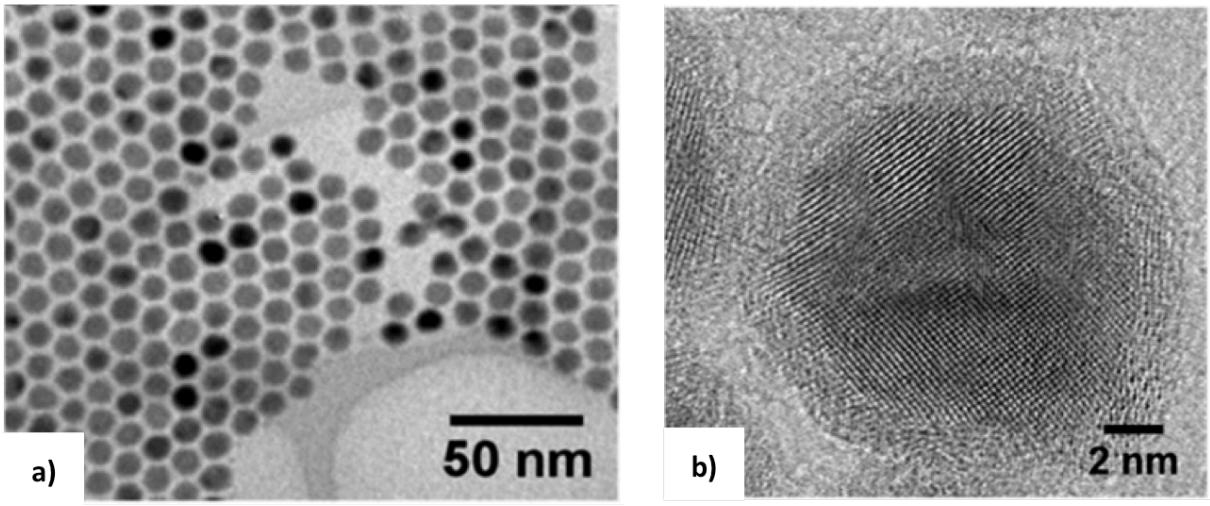


Figure 49: a) Image MET et b) HRTEM des nanoparticules de FeCo synthétisées avec HDAHCl/HDA. Extrait de [82].

3. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés de chauffe des nanoparticules magnétiques et plasmoniques et la possibilité d'utiliser ces propriétés pour activer des réactions catalytiques. Nous nous sommes intéressés à deux réactions :

- La réaction de Sabatier : l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane.
- L'hydrodésoxygénation de molécules plateformes issues de la biomasse lignocellulosique, en particulier à la transformation du furfural et de l'hydroxyméthylfurfural en biocarburants.

Ces réactions sont communément effectuées en catalyse hétérogène à haute température et à haute pression.

Après avoir dressé l'état de l'art des catalyseurs les plus actifs pour ces réactions, nous avons pu établir le cahier des charges des nanoparticules à synthétiser pour réaliser ces réactions sous irradiation laser ou par application d'un champ magnétique alternatif. L'idée est de générer des températures élevées au voisinage du catalyseur afin de réaliser la réaction de Sabatier ou d'HDO. Pour cela, les nanoparticules à synthétiser doivent combiner de bonnes propriétés de chauffe (plasmoniques ou magnétiques) ainsi que d'excellentes propriétés catalytiques en surface. Les nanoparticules visées sont:

- Pour le chauffage magnétique : des nanoparticules de fer-nickel
- Pour le chauffage plasmonique : des nanoparticules d'or avec en surface des ilots de ruthénium.

Références

[1] Ministry of ecological and solidarity transition, **2018**.

[2] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. F. Jr, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, et al., **2006**, *311*.

[3] H. A. Rass, Transformation Chimique Du Furfural En Acide 2,5-Furane Dicarboxylique Par Catalyse Hétérogène, **2014**.

[4] M. Stöcker, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 9200–9211.

[5] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 5412–5452.

[6] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8075–8098.

[7] P. Gallezot, C. Pinel, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1827–1870.

[8] B. W. L. Jang, R. Gläser, M. Dong, C. J. Liu, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 253.

[9] D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493–1513.

[10] M. Dashtban, A. Technologies, M. Dashtban, *J. Sci. Technol. For. Prod. Process.* **2015**, *2*, 44–53.

[11] J. P. Lange, E. Van Der Heide, J. Van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 150–166.

[12] R. Mariscal, M. Ojeda, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144–1189.

[13] C. Wang, H. Xu, R. Daniel, A. Ghafourian, J. M. Herreros, S. Shuai, X. Ma, *Fuel* **2013**, *103*, 200–211.

[14] Y. Zu, P. Yang, J. Wang, X. Liu, J. Ren, G. Lu, Y. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *146*, 244–248.

[15] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2014**, *16*, 516–547.

[16] S. Sitthisa, D. E. Resasco, *Catal. Letters* **2011**, *141*, 784–791.

[17] S. Sitthisa, W. An, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2011**, *284*, 90–101.

[18] C. Wang, J. Luo, V. Liao, J. D. Lee, T. M. Onn, C. B. Murray, R. J. Gorte, *Catal. Today* **2018**, *302*, 73–79.

[19] I. K. M. Yu, D. C. W. Tsang, *Bioresour. Technol.* **2017**, *238*, 716–732.

[20] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science* **2005**, *308*, 1446–1450.

[21] E. M. Rubin, *Nature* **2008**, *454*, 841–5.

[22] C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, **2007**, *447*, 982–986.

[23] J. B. Binder, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1979–1985.

[24] P. Yang, Q. Cui, Y. Zu, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, *Catal. Commun.* **2015**, *66*, 55–59.

[25] G. H. Wang, J. Hilgert, F. H. Richter, F. Wang, H. J. Bongard, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, F. Schüth, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 293–300.

[26] ADEME, GrDF, **2018**.

[27] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechete, P. Turek, F. Garin, *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21*, 427–469.

[28] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renew. Energy* **2016**, *85*, 1371–1390.

[29] T. Bligaard, J. K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. H. Christensen, J. Sehested, *J. Catal.* **2004**, *224*, 206–217.

[30] M. P. Andersson, T. Bligaard, A. Kustov, K. E. Larsen, J. Greeley, T. Johannessen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2006**, *239*, 501–506.

[31] A. L. Kustov, A. M. Frey, K. E. Larsen, T. Johannessen, J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *320*, 98–104.

[32] S. H. Kang, J. H. Ryu, J. H. Kim, S. J. Seo, Y. D. Yoo, P. S. Sai Prasad, H. J. Lim, C. D. Byun, *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 2282–2286.

[33] D. Tian, Z. Liu, D. Li, H. Shi, W. Pan, Y. Cheng, *Fuel* **2013**, *104*, 224–229.

[34] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, **2009**.

[35] L.-M. Lacroix, Nanoparticules de Fer de Taille Contrôlée Pour l'hyperthermie : Synthèse Par Voie Organométallique, Caractérisations Magnétiques et Mesures de Puissance Dissipée, **2008**.

[36] A. Bordet, Une Nouvelle Génération de Nano-Catalyseurs à Base de Carbure de Fer Pour Le Stockage Chimique de l'énergie, **2015**.

[37] W. J. Atkinson, I. A. Brezovich, D. E. V. P. Chakraborty, *IEEE Trans. Magn.* **1984**, *31*, 70–75.

[38] R. Hergt, S. Dutz, M. Robert, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, 2919-.

[39] J. M. Asensio, J. Marbaix, N. Mille, L. Lacroix, K. Soulantica, P. Fazzini, J. Carrey, B. Chaudret, *Nanoscale* **2019**, *11*, 5402–5411.

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

[41] S. Chatterjee, V. Degirmenci, E. V. Rebrov, *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 884–891.

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

[43] A. Bordet, L. M. Lacroix, P. F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.

[44] S. S. Kale, J. M. Asensio, M. Estrader, M. Werner, A. Bordet, P. Fazzini, D. Yi, J. Marbaix, K. Soulantica, B. Chaudret, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2601–2607.

[45] P. M. Mortensen, J. S. Engbæk, S. B. Vendelbo, M. F. Hansen, M. Østberg, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 14006–14013.

[46] F. Varsano, M. Bellusci, A. La Barbera, M. Petrecca, M. Albino, C. Sangregorio, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 21037–21044.

[47] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, A. Kirschning, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 8950–8953.

[48] Y. Liu, P. Gao, N. Cherkasov, E. V Rebrov, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 100997–101007.

[49] J. Garcı, M. R. Lees, P. Gao, D. Cazorla-amoro, **2017**, 4262–4265.

[50] J. M. Asensio Revert, A. B. Miguel, P.-F. Fazzini, P. W. N. M. van Leeuwen, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *131*, 11428–11432.

[51] A. Kirschning, L. Kupracz, J. Hartwig, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 562–570.

[52] Y. Liu, N. Cherkasov, P. Gao, J. Fernández, M. R. Lees, E. V Rebrov, *J. Catal.* **2017**, *355*, 120–130.

[53] W. Wang, C. Duong-Viet, Z. Xu, H. Ba, G. Tuci, G. Giambastiani, Y. Liu, T. Truong-Huu, J. M. Nhut, C. Pham-Huu, *Catal. Today* **2019**, 1–7.

[54] A. O. Govorov, H. H. Richardson, *Rev. Lit. Arts Am.* **2007**, *2*, 30–38.

[55] G. Baffou, R. Quidant, C. Girard, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*.

[56] G. Baffou, R. Quidant, F. J. García De Abajo, *ACS Nano* **2010**, *4*, 709–716.

[57] J. R. Adleman, D. A. Boyd, D. G. Goodwin, D. Psaltis, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4417–4423.

[58] C. Fasciani, C. J. B. Alejo, M. Grenier, J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 204–207.

[59] T. Bora, D. Zoepfl, J. Dutta, *Sci. Rep.* **2016**, 1–10.

[60] A. A. Golubev, B. N. Khlebtsov, R. D. Rodriguez, Y. Chen, D. R. T. Zahn, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5657–5663.

[61] F. Wang, C. Li, H. Chen, R. Jiang, D. Sun, Q. Li, J. Wang, J. C. Yu, C. Yan, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5588–5601.

[62] C. Wang, O. Ranasingha, S. Natesakhawat, P. R. Ohodnicki, M. Andio, J. P. Lewis, C. Matranga, *Nanoscale* **2013**, *5*, 6968–6974.

[63] H. Robatjazi, H. Zhao, D. F. Swearer, N. J. Hogan, L. Zhou, A. Alabastri, M. J. Mcclain, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 27.

[64] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander, *Science* **2003**, *302*, 419–422.

[65] L. Huang, A. Shan, Z. Li, C. Chen, R. Wang, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 2527–2531.

[66] A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757–3778.

[67] C. Garnero, Synthèse Organométallique de Nanoparticules de FeCo Pour l'intégration Sur Inductance, **2016**.

[68] K. D. Gilroy, A. Ruditskiy, H. C. Peng, D. Qin, Y. Xia, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10414–10472.

[69] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today* **2009**, *4*, 143–164.

[70] R. W. Y. Man, C.-H. Li, M. W. A. MacLean, O. V. Zenkina, M. T. Zamora, L. N. Saunders, A. Rousina-Webb, M. Nambo, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *140*, 1576–1579.

[71] H. Hiramatsu, F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2509–2511.

[72] C. Stanglmair, S. P. Scheeler, C. Pacholski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3633–3637.

[73] J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2009**, *46*, 7230–7232.

[74] L. Gloag, T. M. Benedetti, S. Cheong, Y. Li, X. H. Chan, L. M. Lacroix, S. L. Y. Chang, R. Arenal, I. Florea, H. Barron, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 10241–10245.

[75] B. D. Cullity ; C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, **2009**.

[76] Y. Liu, Y. Chi, S. Shan, J. Yin, J. Luo, C. J. Zhong, *J. Alloys Compd.* **2014**, *587*, 260–266.

[77] Q. Liao, R. Tannenbaum, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14262–14265.

[78] H. Yang, X. Li, H. Zhou, Y. Zhuang, H. Hu, H. Wu, S. Yang, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 1217–1221.

[79] Y. Chen, X. Luo, G. H. Yue, X. Luo, D. L. Peng, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 412–416.

[80] J. Jia, J. C. Yu, Y. X. J. Wang, K. M. Chan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2579–2584.

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

[82] C. Garnero, M. Lepesant, C. Garcia-Marcelot, Y. Shin, C. Meny, P. Farger, B. Warot-Fonrose, R. Arenal, G. Viau, K. Soulantica, et al., *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1379–1386.

Partie 1: Synthèses et caractérisations de nanoparticules bimétalliques combinant propriétés plasmoniques et catalytiques

1. Synthèse des nanoparticules bimétalliques AuRu 76

1.1 Synthèse des nanoparticules d'or 77

1.2 Fonctionnalisation des nanoparticules d'or avec le ruthénium 79

2. Réactions catalytiques modèles 84

2.1 Comparaisons de trois systèmes catalytiques 84

2.2 Activation de la réaction de Fischer-Tropsch 86

2.2.1 Rappel sur la réaction de Fischer-Tropsch 86

2.2.2 Activation de la réaction de Fischer-Tropsch par chauffage classique 87

2.2.3 Activation par irradiation laser 90

2.2.4 Résultats catalytiques 91

2.3 Activation de la réaction de Sabatier 93

2.3.1 Montage utilisé 93

2.3.2 Résultats catalytiques 94

3. Voies d'amélioration possibles 99

4. Conclusions 100

Références 101

Dans le chapitre bibliographique, au vu de certaines publications la chaleur dégagée par les nanoparticules plasmoniques semble suffisante pour activer des réactions catalytiques. Cependant, les réactions considérées sont des réactions modèles effectuées à petite échelle. En effet, la productivité est très faible, de l'ordre du μmol. De plus, les systèmes mis en place semblent inadaptés pour la réalisation de réactions catalytiques à plus grande échelle. A titre d'exemple, dans leur travaux Wang *et al.*[1] ont obtenu une conversion maximale de CO_2 en CH_4 et CO de seulement 4,22 $\mu mol.g^{-1}.h^{-1}$ en irradiant Au-ZnO avec un laser d'une puissance de 8.10^5 $W.m^{-2}$.

Notre objectif est d'établir une preuve de concept de l'intérêt du chauffage plasmonique pour activer thermiquement un catalyseur et réaliser la réaction de Sabatier. Le cahier des charges dressé précédemment repose sur des nanoparticules bimétalliques or/ruthénium. Le cœur d'or devra présenter une taille supérieure à 10 nm pour jouer le rôle d'agent chauffant sous irradiation laser. En surface, le ruthénium, très bon catalyseur de la réaction de Sabatier, devra être déposé sous forme d'ilots de petites tailles, et non sous forme d'une couche continue sous peine d'annihiler la réponse plasmonique du cœur. En effet, d'après le modèle de l'hybridation des plasmons introduit par Nordlander *et al*[2]. le couplage entre les niveaux d'énergies de deux nanoparticules va entrainer une hybridation des niveaux d'énergies donnant naissance à 2 états, liant et anti-liant. Cela entraine soit un décalage du maximum d'absorption vers le rouge (état liant) ou vers le bleu (état anti-liant). De plus, l'ajout d'une coquille de Ru à la surface des NPs d'or pourrait entrainer une diminution importante de l'absorption de l'onde électromagnétique par ces dernières, comme cela avait été observé par Huang *et al*[3], pour des NPs d'or recouvertes de Ni.

Ce sujet d'activation de réactions catalytiques par effet plasmonique est nouveau au sein de l'équipe et encore très peu étudié dans la littérature. De ce fait, notre étude sur la synthèse de particules complexes bimétalliques est exploratoire et le but visé est de démontrer que le dégagement de chaleur généré par l'irradiation de nanoparticules d'or est suffisant pour activer des réactions catalytiques. Nous présenterons ensuite les travaux réalisés en collaboration avec l'équipe du Pr. Hermenegildo García à Valence qui ont mis en évidence un effet synergique entre des nanoparticules d'or et de ruthénium séparées spatialement. Puis nous conclurons en proposant des voies d'amélioration permettant d'envisager un système complexe combinant les deux propriétés au sein d'une même nanoparticule.

1. Synthèse des nanoparticules bimétalliques AuRu

Dans cette première partie nous nous intéressons à la synthèse de nanoparticules complexes Au/Ru combinant propriétés plasmoniques et catalytiques. Une synthèse directe semble peu opportune pour obtenir la structure hybride souhaitée présentant un cœur d'or de plus de 10 nm et des ilots de Ru en surface. Nous nous orientons donc plutôt vers une synthèse en deux étapes consistant à synthétiser initialement le cœur d'or, puis de les décorer par ajout de ruthénium.

Si de nombreuses synthèses de NPs d'or de plus de 10 nm sont décrites dans la littérature, la plupart sont effectuées en phase aqueuse. Or le ruthénium est très sensible à la présence d'oxygène, conduisant à la formation d'oxyde de ruthénium RuO_2 inactif vis-à-vis des réactions catalytiques visées. Par conséquent, pour la deuxième étape de décoration des nanoparticules d'or, il est préférable que la réaction soit effectuée en milieu organique pour permettre le dépôt de ruthénium métallique à leur surface.

Les nanoparticules d'or doivent donc soit :

(i) être synthétisées en milieu aqueux puis transférées par échange de ligands en milieu organique

(ii) être synthétisées directement en milieu organique.

Les stratégies d'échange de ligands présentées dans la littérature pour transférer les nanoparticules de phase aqueuse à organique impliquent principalement des polymères présentant un fort encombrement stérique, ou des ligands présentant une très forte affinité avec la surface des NPs, comme les thiols. Dans les deux cas, la surface ainsi fonctionnalisée se révèle difficilement accessible voir polluée vis-à-vis d'une future application catalytique.

La deuxième approche consistant à synthétiser directement des nanoparticules d'or en phase organique se heurte à la problématique de la taille critique d'au moins 10 nm nécessaire pour avoir un chauffage plasmonique suffisant. En effet, à notre connaissance, seule la synthèse reportée par Hiramatsu *et al.*[2] permet d'obtenir des NPs de 15 nm par une synthèse simple de réduction de sel d'or en présence d'un excès d'oleylamine.

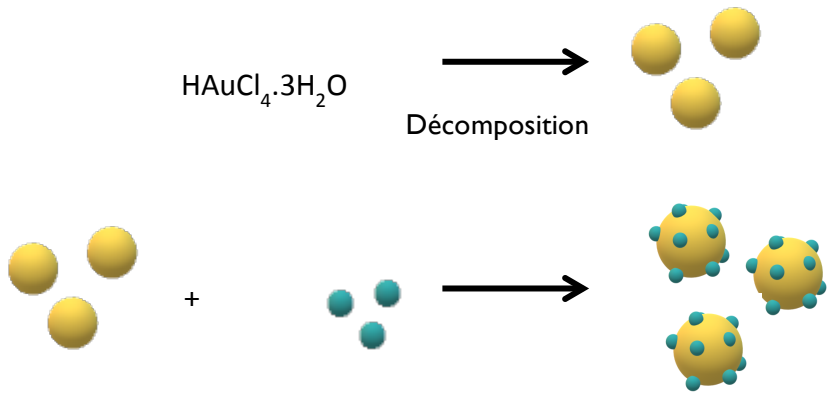
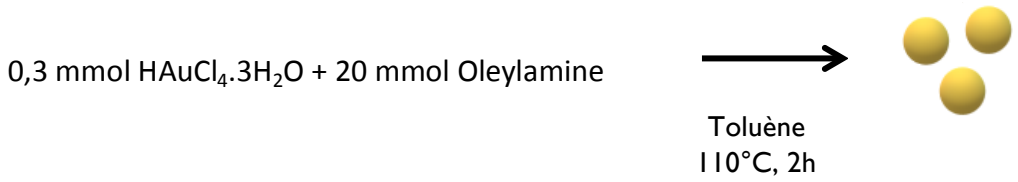


Figure 1: Représentation schématique des étapes de synthèse des nanoparticules bimétalliques Au@Ru.

1.1 Synthèse des nanoparticules d'or

Nous débutons cette étude en répétant la synthèse mise en place par Hiramatsu *et al*[2]. Les nanoparticules d'or sont obtenues par réduction d'un sel d'or commercial, l'acide tetrachloraurique trihydratés ($HAuCl_4.3H_2O$) en présence d'un très large excès d'oleylamine, qui joue le rôle de ligands et de réducteur faible, dans un solvant organique, ici le toluène. La réduction s'effectue à la température d'ébullition du solvant, à savoir ici 110°C. Les conditions de synthèse sont résumées ci-dessous :



Après 2h de réaction, une solution rouge est obtenue. L'excès d'oleylamine est éliminée par des procédés classiques de précipitation à l'éthanol, centrifugation et redispersion dans le toluène. Les nanoparticules ainsi purifiées sont analysées par microscopie électronique à transmission (MET) et par spectroscopie UV-Visible (Figure 2).

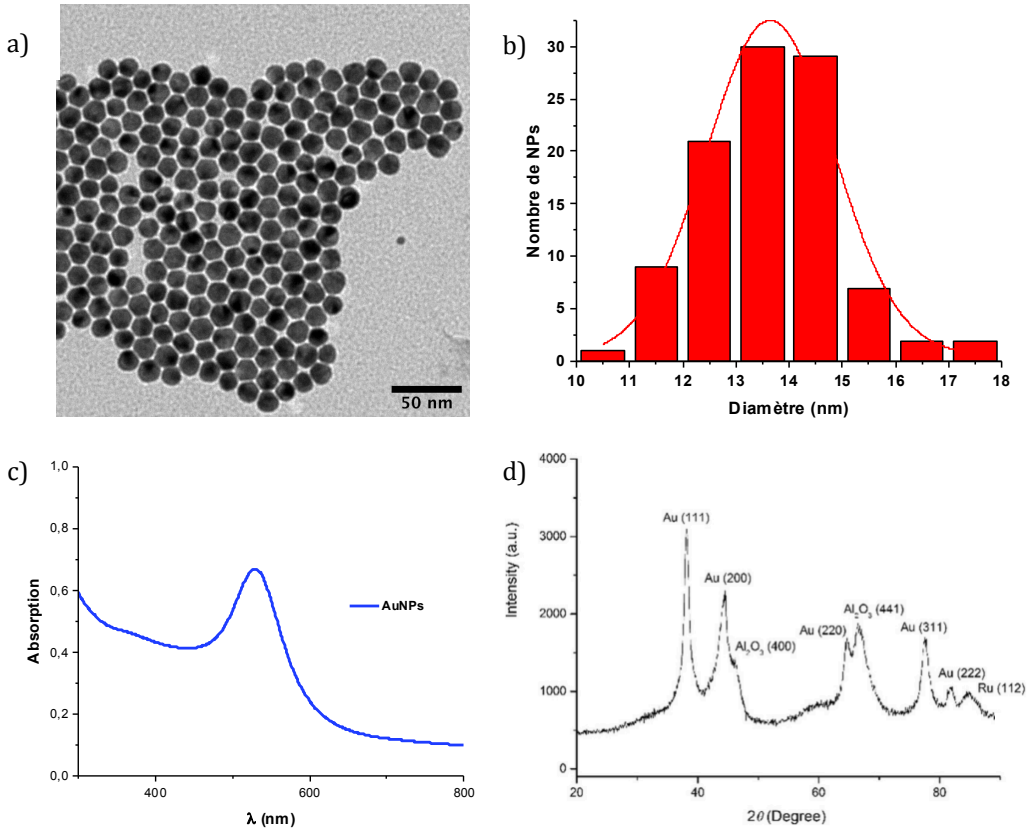


Figure 2: a) Image MET des nanoparticules d'or. b) Histogramme des tailles des NPs. c) Spectre UV-Visible des nanoparticules d'or en solution. d) Diffractogrammes des nanoparticules d'or déposées sur siralox.

Les nanoparticules d'or obtenues sont très homogènes, elles présentent une taille moyenne de 13,6 nm ± 1,1 nm, proche de la taille moyenne des NPs reportés par Hiramatsu *et al.*. Le spectre UV-Visible de ces nanoparticules en solution présente un maximum d'absorbance pour une longueur d'onde de 532 nm, en accord avec la position du pic plasmon attendu pour de telles particules (529 nm). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que les nanoparticules présentent bien la structure cubique à face centrée caractéristique de l'or.

Afin de vérifier si un contrôle de la taille moyenne des nanoparticules pouvait être atteint avec cette synthèse, nous avons fait varier de manière systématique les conditions expérimentales. Seuls les principaux résultats concernant la modification des ligands sont résumés ci-dessous :

L'oleylamine est une amine insaturée à très longue chaîne (16 carbones) qui n'est commercialisée qu'à une pureté maximale de 70%, ce qui peut entraîner des problèmes de reproductibilité (ex : synthèse d'étoiles de Pt à 5 branches[3])

Nous avons dans un premier temps remplacé l'oleylamine par une amine avec une chaine plus courte, l'octylamine (8 carbones). Dans les mêmes conditions expérimentales, les nanoparticules ne sont pas

stables et s'agglomèrent rapidement, formant un miroir d'or à la surface du ballon. L'abaissement de la température (jusqu'à 50°C) ou l'augmentation de la quantité d'octylamine (jusqu'à 30 mmol) ne permettent pas d'éviter cette agglomération.

En utilisant une amine à chaine plus longue, la dodecylamine (12 carbones), des NPs stables de 9 nm sont obtenues après 2h de réaction à 110°C (Figure 3). La diminution de la température de réaction (80°C), initialement pensée pouvant privilégier la phase de croissance au détriment de la phase de nucléation, conduit à l'obtention de nanoparticules certes plus grosses mais instables.

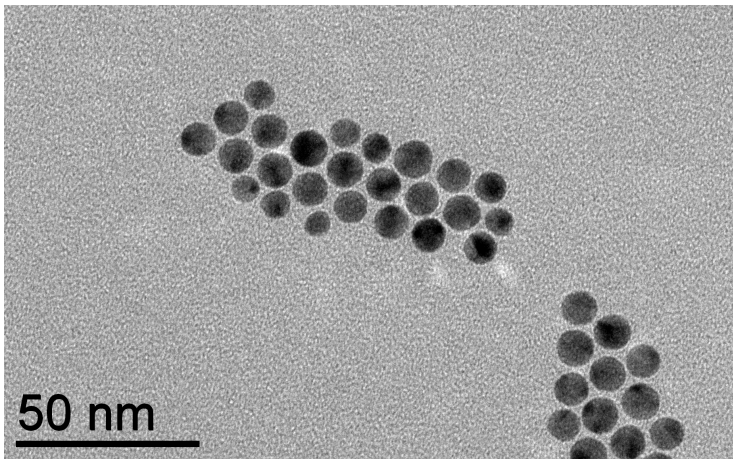


Figure 3: Image MET des nanoparticules synthétisées en présence de 60 équivalents de dodécylamine à 110 °C pendant 2h.

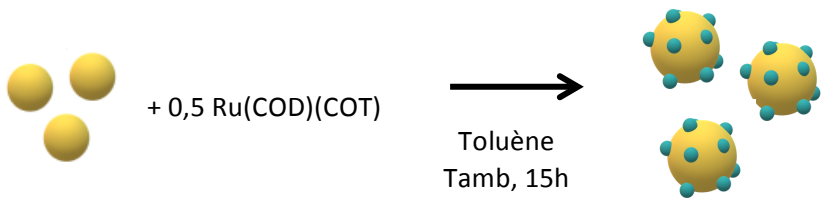
Nos essais s'étant révélés non concluants, nous garderons donc le protocole reporté par Hiramatsu *et al*. en présence d'oléylamine pour obtenir des nanoparticules de 13 nm (référencées dans la suite de ce chapitre AuOA).

1.2 Fonctionnalisation des nanoparticules d'or avec le ruthénium

L'ajout de ruthénium à la surface de nanoparticules métalliques a été étudié au laboratoire, notamment pour la fonctionnalisation de nanoparticules de Fe ou FeC[5,6]. Dans ces travaux, le complexe de ruthénium (0), $Ru_3(CO)_{12}$, est décomposé à 150°C dans une atmosphère réductrice d'hydrogène. Dans ces conditions, des ilots de ruthénium sont obtenus à la surface des nanoparticules. Cependant, la décomposition de ce complexe peut conduire à un empoisonnement de la surface des nanoparticules avec du CO et donc être néfaste pour les applications catalytiques visées. Nous avons donc étudié la décomposition d'un autre complexe de ruthénium, le (1,5-cyclooctadiène) (1,3,5-cyclooctatriène) ruthénium, (Ru(COD)(COT), dont la décomposition conduit à l'obtention d'atomes « nus » de ruthénium[7]. La décomposition de ce complexe en milieu organique et sous atmosphère réductrice d'hydrogène a été largement étudiée au sein du laboratoire[8,9]. A titre d'exemple, Pan *et al*[10]. ont

obtenu des NPs de Ru de 1,1 nm par décomposition de Ru(COD)(COT) dans le THF et en présence de polyvinylpyrrolidone comme stabilisant. Sans stabilisant, la décomposition de Ru(COD)(COT) dans le THF est rapide et conduit à la formation d'un précipité noir de Ru. Pour éviter la formation d'une coquille homogène de Ru ou l'obtention de petites nanoparticules non liées à la surface de l'or, sa décomposition doit être ralentie. C'est pourquoi, la réaction a été réalisée dans le toluène. En effet, le ruthénium peut former un complexe π-arène avec le toluène[11], ce complexe est plus stable que Ru(COD)(COT) et pourrait ainsi favoriser une nucléation hétérogène à la surface des nanoparticules d'or.

Les conditions expérimentales utilisées pour la décomposition de Ru(COD)(COT) à la surface de Au sont les suivantes :



Le Ru(COD)(COT) est ajouté à une solution de nanoparticules d'or dans le toluène. Le rapport Ru/Au ainsi visé est de 0,5/1. Etant donné la taille de 13 nm des particules d'or, nous pouvons imaginer nous être placé en très large excès de ruthénium par rapport aux atomes d'or de surface présentés (0,2% d'atomes d'or en surface). La solution ainsi obtenue est transférée en bouteille Fischer-Porter et pressurisée à 3 bars de H_2. La solution initialement de couleur rouge, devient noire après 5 min de réaction.

Après 15h de réaction à température ambiante sous agitation magnétique, deux populations de nanoparticules sont obtenues : des nanoparticules d'environ 13 nm ainsi que des nanoparticules de plus petites tailles (~2 nm) correspondant à des nanoparticules de ruthénium pur (Figure 4a). Un tri en taille par centrifugation nous permet de ne récupérer que les plus grosses nanoparticules (Figure 4b).

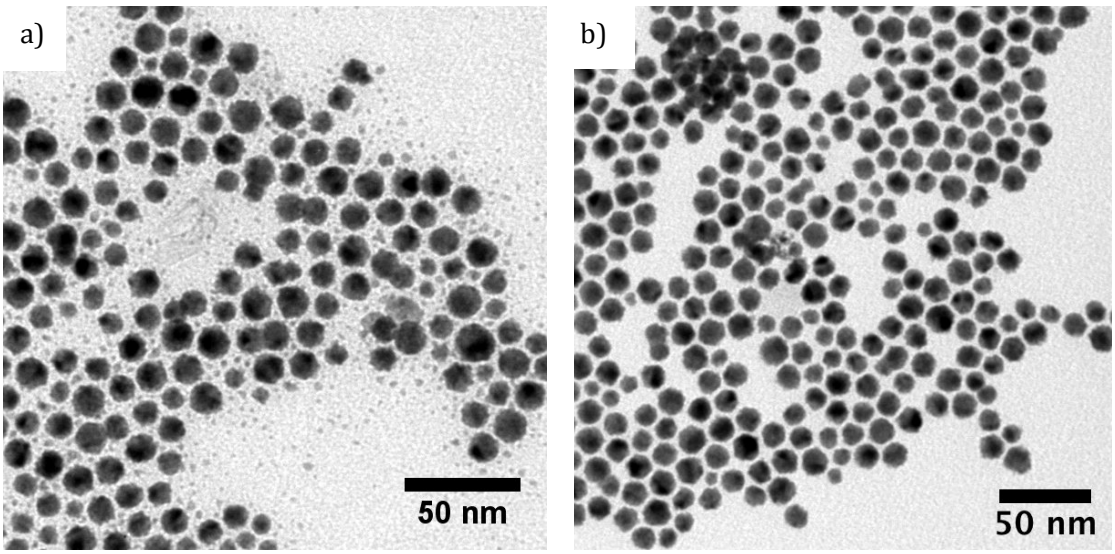


Figure 4: Images MET des nanoparticules obtenues après 15h de réaction à température a) avant et b) après sélection en taille par centrifugation.

Les NPs ainsi obtenues ont été caractérisées chimiquement par analyse dispersive en énergie couplée à un microscope à transmission électronique (STEM-EDX).

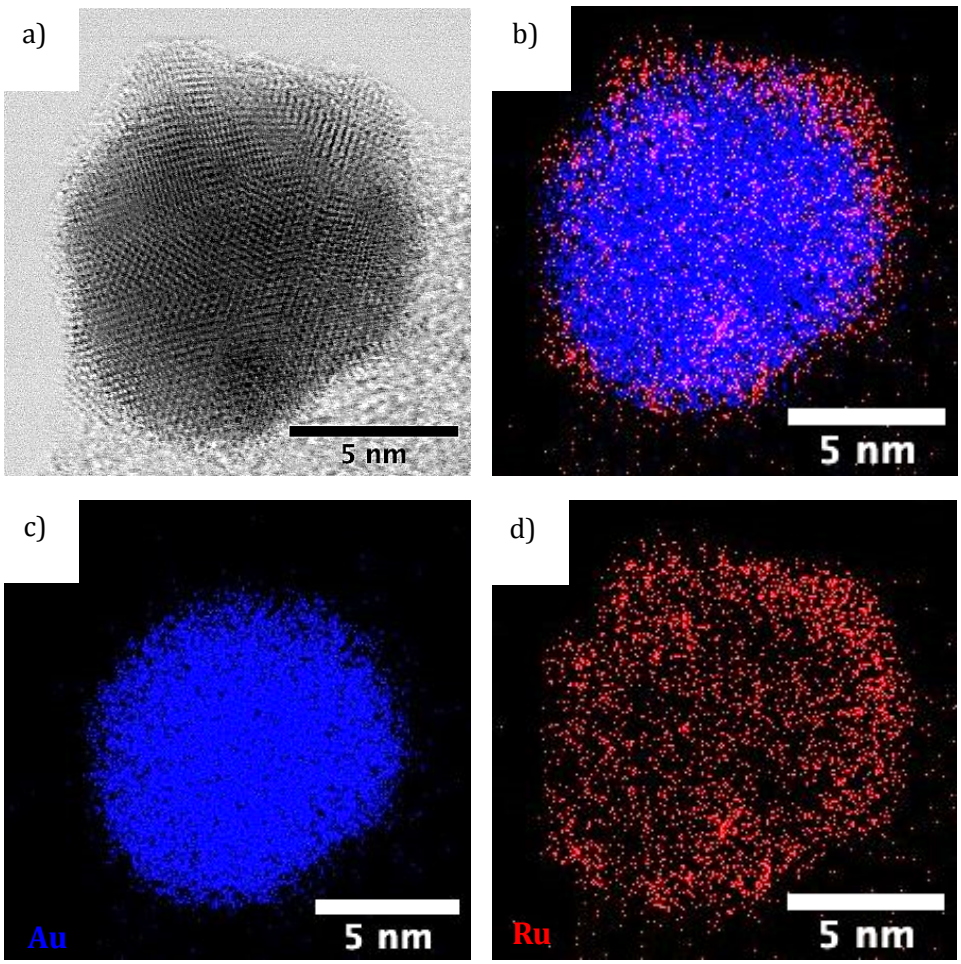


Figure 5: a) Image en microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) d'une nanoparticule et les cartographies EDX correspondantes à c) Au (en bleu), d) Ru (en rouge) et b) à la superposition Au et Ru.

La cartographie EDX effectuée sur les NPs Au@Ru (Figure 5 b,c,d) met clairement en évidence la présence de ruthénium localisé à la surface des nanoparticules d'or. Le recouvrement ne semble pas total, des ilots de ruthénium se sont formés à la surface de l'or. Nous n'avons cependant pas pu déterminer la phase cristalline de ces ilots de ruthénium, ni par diffraction des rayons X, ni par l'analyse locale des images de haute résolution obtenues, car leur taille est trop petite. Seule la phase cristalline des NPs d'or a pu être déterminée par analyse locale des images HRTEM (Figure 6).

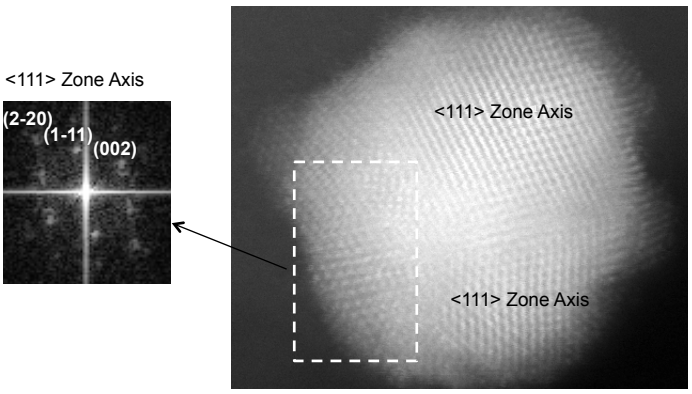


Figure 6: Image HRTEM des nanoparticules Au@Ru et la transformée de Fourrier locale correspondante.

Les spectres d'absorption UV-Vis réalisés sur les nanoparticules Au@Ru (Figure 7) présentent un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 528 nm, soit légèrement inférieure à celle des nanoparticules d'or seules (532 nm). En effet, son maximum est légèrement décalé vers le bleu. De plus, l'ajout de ruthénium entraine une diminution importante de l'absorbance des NPs d'or. Ces observations sont en accord avec le modèle de l'hybridation des plasmons introduit par Nordlander *et al*[2] et l'étude réalisée par Huang *et al*[3] présentée au début de ce chapitre.

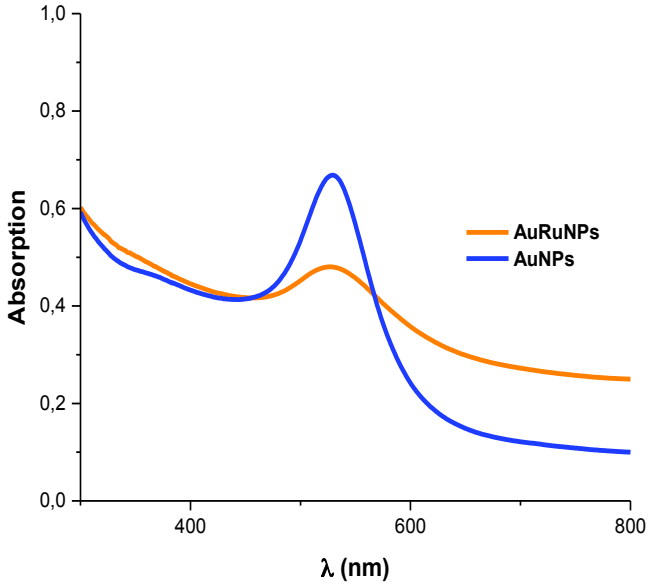


Figure 7: Spectre UV-Vis des nanoparticules d'or (courbe bleue) et des nanoparticules bimétalliques Au@Ru (courbe orange).

2. Réactions catalytiques modèles

2.1 Comparaisons de trois systèmes catalytiques

Trois systèmes catalytiques à base de NPs d'or et de ruthénium seront testés pour la réaction de Sabatier et de Fischer-Tropsch :

- Au+Ru-Siralox : Les NPs d'or et de ruthénium sont séparées spatialement
- Au@Ru-Siralox: Pour combiner effet chauffant et catalytique au sein d'une même NP
- Ru-Siralox : Des NPs de Ru seules connues pour leur bonne activité catalytique mais ne présentant pas d'absorption plasmonique à la longueur d'onde d'irradiation du laser utilisé (530 nm).

Pour 1er système, Au+Ru-Siralox, les nanoparticules d'or de 13 nm stabilisées par l'oleylamine sont déposées sur le Siralox. Puis des petites NPs de Ru sont obtenues par décomposition directe de Ru(COD)(COT) sur Au-Siralox, dans le THF sous 3 bars d'H_2 pendant 1h. La proportion massique visée de Au et Ru est de respectivement, 10 et 5% (notée ci-après wt% pour weight percent). Cependant, l'analyse chimique de cette poudre catalytique par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) révèle un pourcentage métallique bien plus faible, 4,3 wt% Au et 0,3 wt% Ru. Cet écart peut être dû à une redispersion des NPs dans le solvant et à leur élimination lors des lavages.

Pour le 2ème système, les NPs bimétalliques Au@Ru sont imprégnées sur Siralox, la teneur métallique attendue est de 15 wt%. Cependant, l'analyse chimique par ICP-MS n'a pas été effectuée sur cet échantillon, mais la technique d'imprégnation des NPs étant la même que pour le 1er système nous pouvons attendre une teneur métallique également plus faible que celle attendue.

Le 3ème système est constitué uniquement de NPs de Ru, obtenues par décomposition directe du même complexe de Ru utilisé précédemment, Ru(COD)(COT), sur Siralox. La proportion massique visée est de 5% de Ru (notée ci-après wt % pour weight percent).

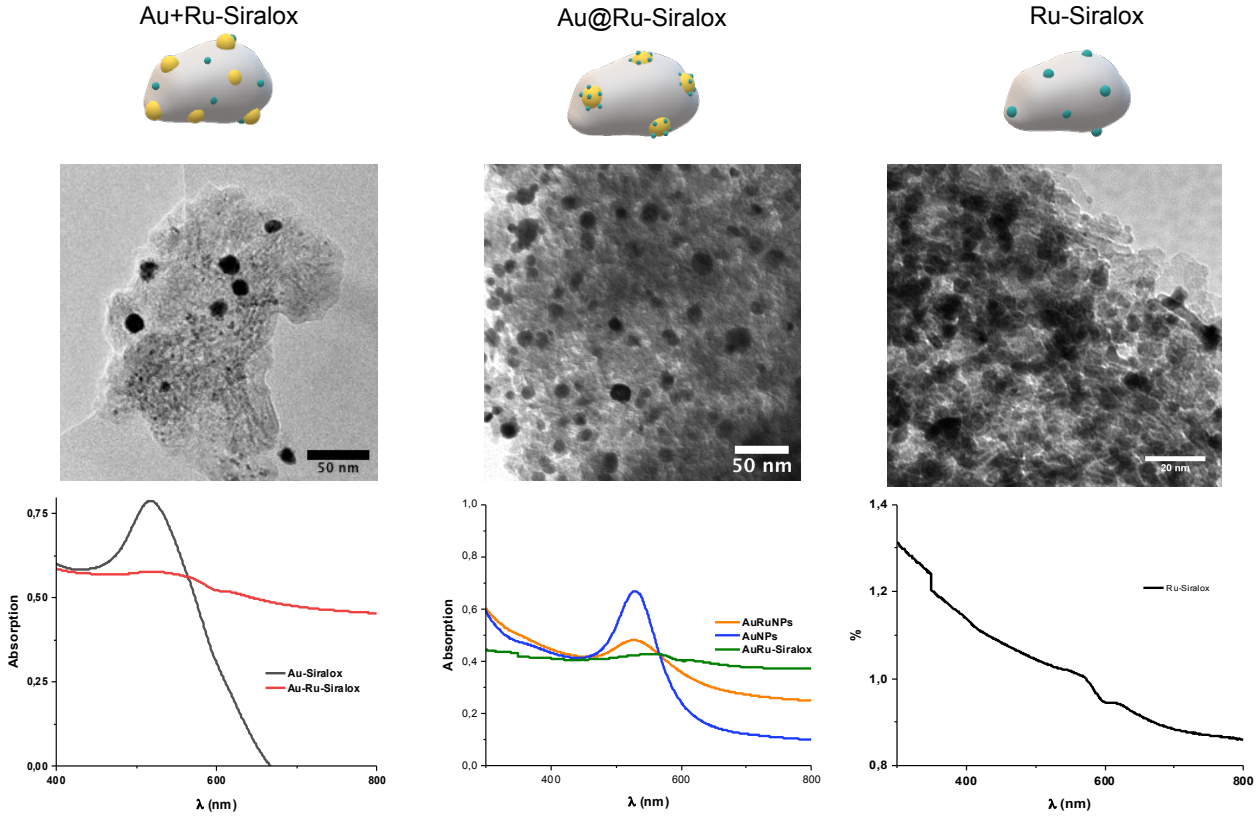


Figure 8: a) Image MET des NPs AuRu supportées sur Siralox et b) superposition des spectres UV-Vis des nanoparticules de Au (courbe bleu), AuRu (courbe orange) en solution et des nanoparticules AuRu supportées (courbe verte).

Sur les Images TEM réalisées sur ces 3 systèmes, nous pouvons observer les nanoparticules d'or et de ruthénium relativement bien dispersées sur le Siralox. Sur les images TEM du 1er système Au+Ru-Siralox, deux tailles de nanoparticules sont observées, les plus grosses correspondent aux NPs d'or et les plus petites aux NPs de Ru. Dans le but de confirmer la présence des deux métaux, une analyse STEM-EDX a été effectuée sur Au+Ru-Siralox (Figure 9) . Les NPs de Ru sont relativement bien dispersées sur la totalité du Siralox. Cependant, le spectre UV-Vis de Au+Ru-Siralox montre une forte diminution de l'absorbance des nanoparticules d'or après ajout de Ru, indiquant que la surface des NPs d'or doit être en partie recouverte de ruthénium. Le spectre UV-Visible réalisé sur la poudre Au@Ru-Siralox montre une diminution importante de l'absorbance des nanoparticules après dépôt sur Siralox. Enfin, comme attendu, le spectre UV-Vis réalisé sur la poudre de Ru-Siralox ne montre aucun maximum d'absorbance.

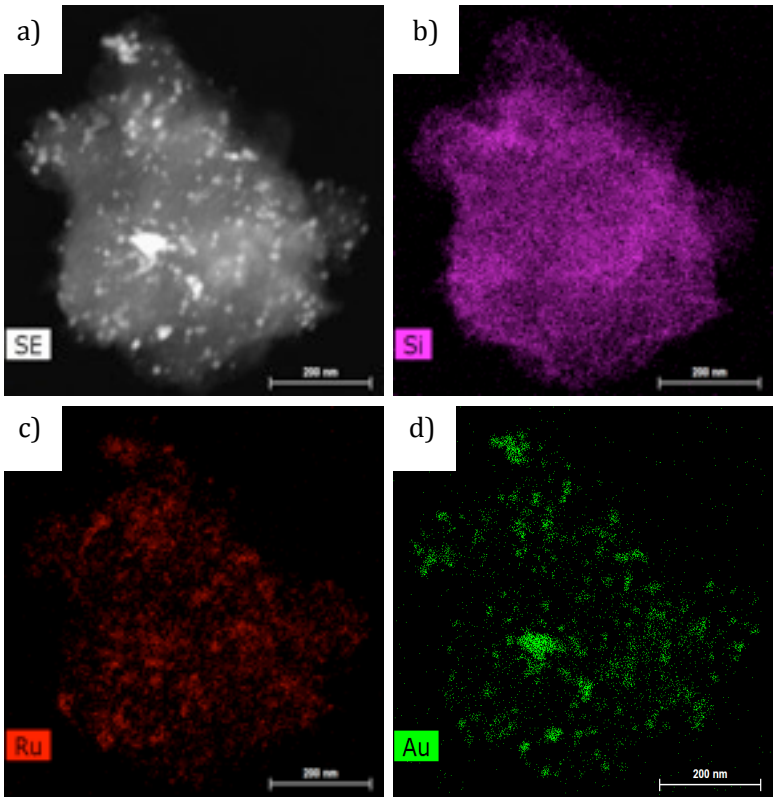


Figure 9 : Image STEM de Au+Ru-Siralox et cartographie b) de Si c) de Ru et d) de Au.

2.2 Activation de la réaction de Fischer-Tropsch

Une première étude exploratoire d'activation par effet plasmonique de réactions catalytiques modèles a porté sur la réaction de Fisher-Tropsch. Après un bref rappel sur les conditions de réalisation de cette réaction, nous présenterons les résultats catalytiques obtenus.

2.2.1 Rappel sur la réaction de Fischer-Tropsch

La réaction de Fischer-Tropsch est une réaction de polymérisation permettant de convertir les gaz de synthèse, CO et H_2, en hydrocarbures. La réaction globale peut s'écrire de la façon suivante :

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

La production d'hydrocarbures à longues chaines est favorisée pour un rapport $H_2/CO=1$. Les conditions de réalisation de cette réaction sont plus douces que les conditions nécessaires pour la méthanation du CO_2. La réaction pourra être activée à des températures plus faibles, typiquement de 200°C.

2.2.2 Activation de la réaction de Fischer-Tropsch par chauffage classique

La réaction de FTS est tout d'abord réalisée en chauffant classiquement le réacteur en bain d'huile. Les trois poudres catalytiques seront testées. Cette expérience a une double fonction :

- Vérifier l'activité catalytique des systèmes catalytiques synthétisés
- Pouvoir comparer les résultats obtenus par chauffage classique aux résultats obtenus sous irradiation.

Pour les expériences présentées ci-dessous, les poudres catalytiques sont placées dans un tube RMN. Le bouchon de ce tube permet un chargement en gaz d'une pression de 10 bars. H_2 et CO sont utilisés en proportions équimolaires, pour une pression totale de 1 bar. Le CO utilisé est marqué au carbone 13, afin de faciliter l'analyse RMN effectuée par la suite (RMN-^{1}H et RMN-^{13}C).

Après 60 h de réaction dans le tube RMN chauffé à 200°C, les trois systèmes catalytiques se sont révélés actifs.

- **Au+Ru-Siralox :**

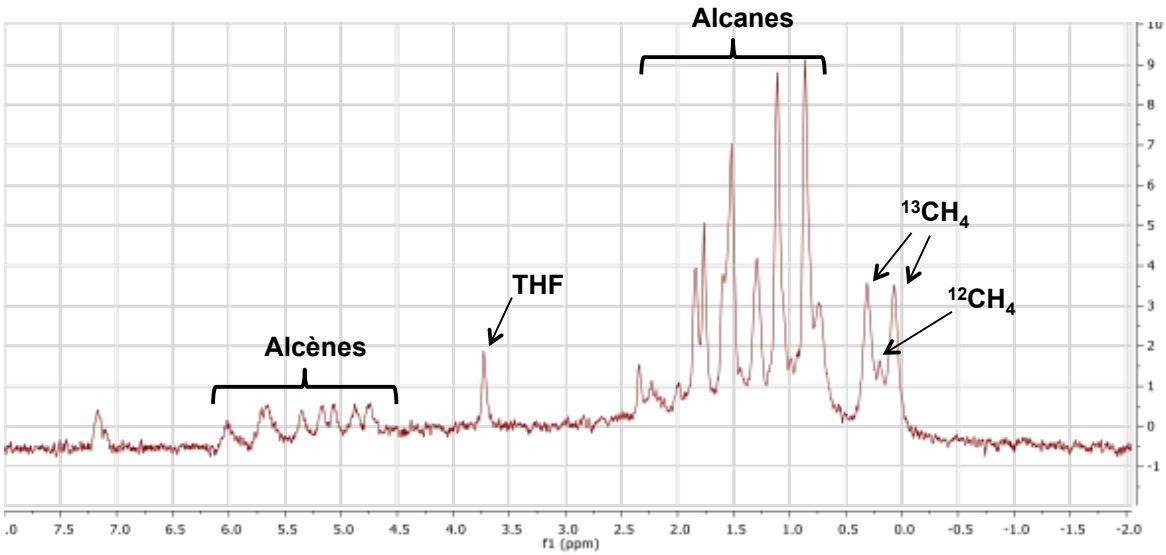


Figure 10: Spectre RMN 1H en phase gazeuse après l'hydrogénation de CO à 200°C pendant 60h et en présence de Au+Ru-Siralox.

Le spectre RMN du proton ^{1}H met en évidence la présence 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). La présence de $^{12}CH_4$ peut être attribuée à la proportion de CO non marqué contenu dans la bouteille de ^{13}CO utilisée. L'on peut également noter la formation d'alcanes (entre 0,6 à 2,3 ppm) et d'alcènes (entre 4,7 et 6,1 ppm). De plus, lors de cette réaction, la totalité de H_2 a été consommée.

- **Au@Ru-Siralox:**

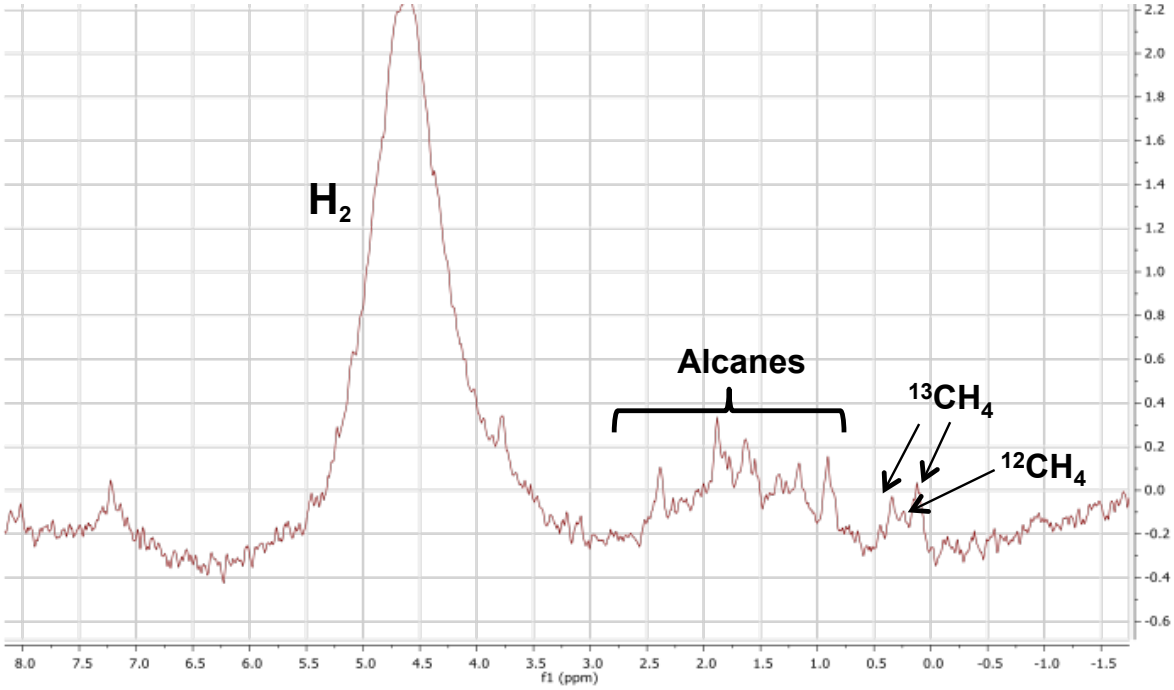


Figure 11: Spectre RMN 1H en phase gazeuse après l'hydrogénation de CO à 200°C pendant 60h et en présence de Au@Ru-Siralox.

Pour le système Au@Ru-Siralox, les quantités de $^{13}CH_4$ (doublet à δ = 0,07-0,32 ppm), de $^{12}CH_4$ (δ = 0,20 ppm) et d'alcanes observées sur le spectres RMN ^{1}H sont très faibles. De plus, le dihydrogène n'a pas été entièrement consommé lors de la réaction (singulet à δ =4,6 ppm).

- **Ru-Siralox :**

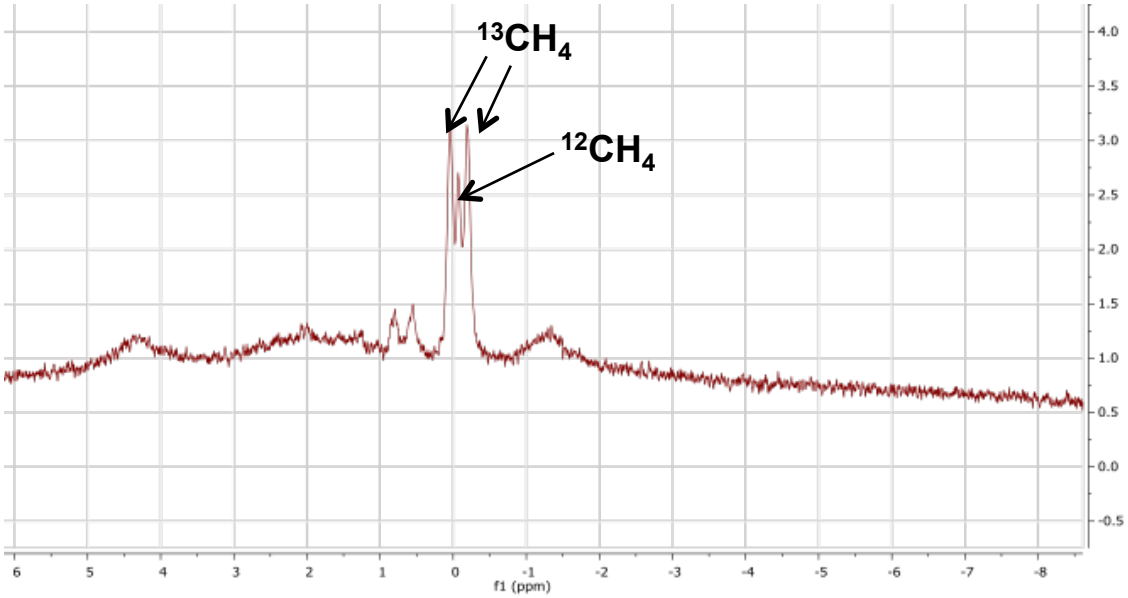


Figure 12: Spectre MN 1H en phase gazeuse après l'hydrogénation de CO à 200°C pendant 60h et en présence de Ru-Siralox.

Après 60 h de réaction avec Ru-Siralox, la totalité de H_2 a été consommée. Nous pouvons observer sur les spectres RMN ^1H, la présence $^{13}CH_4$ (doublet à δ = 0,07-0,32 ppm) ainsi qu'une faible quantité de $^{12}CH_4$ (δ = 0,20 ppm).

Ru-Siralox et Au+Ru-Siralox sont très actifs et conduisent à l'obtention de méthane et d'hydrocarbures à plus longues chaines. Cependant, l'activité des nanoparticules bimétalliques Au@Ru déposés sur Siralox est moins bonne, des quantités très faibles de CH_4 sont obtenues.

2.2.3 Activation par irradiation laser

2.2.3.1 Montage et mesure de température

Le montage utilisé pour l'activation de la réaction de Fischer-Tropsch sous irradiation laser est représenté ci-dessous.

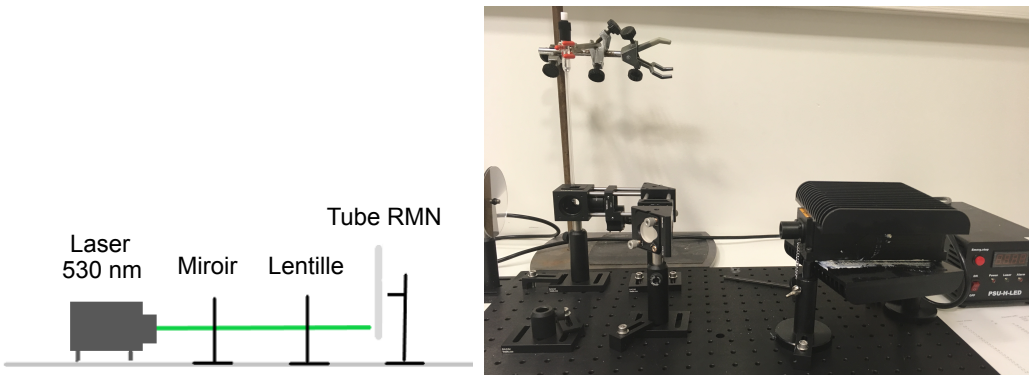


Figure 13:Représentation schématique et photographie du montage optique utilisé.

Nous choisissons d'utiliser un laser dont la longueur d'onde correspond au maximum d'absorption de la bande plasmon des nanoparticules d'or soit 530 nm. La puissance du laser peut être ajustée entre 10 mW et 1W. La taille du spot est de 0,5 mm et la densité surfacique peut donc être estimée à 1.10^6 $W.m^2$ lorsque la puissance de laser est de 1W.

L'élévation de température à la surface extérieure du tube RMN a été suivie à l'aide d'une caméra thermique infrarouge (Testo). La température maximale mesurable avec cette caméra est de 350°C.
L'évolution de la température moyenne en fonction de la puissance du laser est reportée sur la figure 14 pour les 3 systèmes catalytiques testés. Un temps de latence de quelques minutes est nécessaire afin de laisser le système évoluer vers l'équilibre thermique.

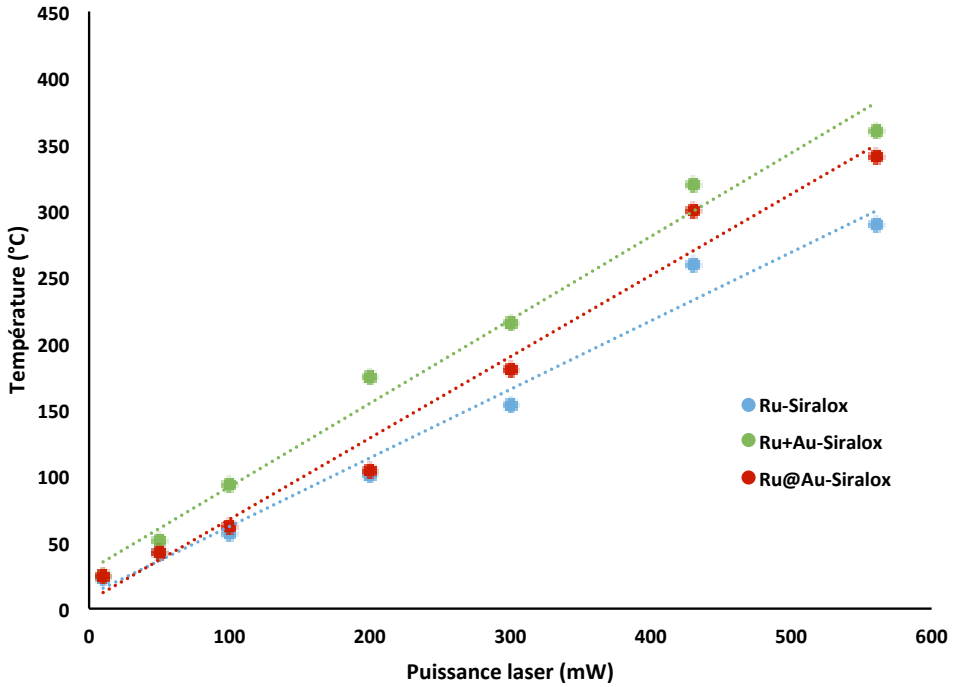


Figure 14: Température mesurées avec la caméra thermique à différentes puissances de laser et pour différents système.

Les températures relevées pour les trois systèmes augmentent avec la puissance du laser de manière linéaire. Les deux systèmes contenant des particules plasmoniques d'or (Au + Ru et Au@Ru), présentent les températures les plus élevées. Ainsi à une puissance de 550 mW, des températures supérieures à 350 °C sont relevées correspondant à la température maximale pouvant être mesurée par la caméra thermique. Cependant, les températures mesurées pour le système à base de Ru sont également très élevées (300 °C à 550mW). Cette élévation de chaleur pourrait s'expliquer par le modèle d'absorption du corps noir, les rayonnements électromagnétiques pouvant être entièrement absorbés quelle que soit la longueur d'onde. Les teneurs métalliques des poudres de Siralox étant élevées, on ne peut en effet exclure cette effet pour les trois systèmes étudiées.

2.2.4 Résultats catalytiques

L'activité des nanoparticules sous irradiation laser a été étudiée pour des puissances de laser différentes. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

	Au+Ru-Siralox		Au@Ru-Siralox		Ru-Siralox	
	H_2 consommé	Production CH_4	H_2 consommé	Production CH_4	H_2 consommé	Production CH_4
100 mW - 1h	Pas de conversion		Pas de conversion		Pas de conversion	
600 mW - 1h	Partielle	Très faibles quantités - $^{12}CH_4$ majoritaire	Partielle	Très faibles quantités - $^{12}CH_4$ majoritaire	Totale	Importante - $^{13}CH_4$ majoritaire

Tableau 1:Résultats catalytiques obtenus à différentes puissances laser pour les trois systèmes catalytiques étudiés.

Lorsque la réaction est effectuée pendant 1 h à une puissance laser de 100 mW, les trois systèmes ne sont pas actifs. Car à cette puissance, les températures mesurées sont trop faibles (<100°C) pour activer la réaction de Fischer-Tropsch. La puissance du laser est alors augmentée à 600 mW. A cette puissance les températures mesurées pour ces trois systèmes sont supérieures à 300°C, et sont donc théoriquement suffisantes pour activer la réaction. Cependant, le système Au+Ru-Siralox est très peu actif. Une très faible quantité de CH_4 est produit. Une activité similaire est observée pour les nanoparticules bimétalliques Au@Ru. De plus, pour ces deux systèmes, la production de $^{12}CH_4$ est majoritaire.

A l'inverse, Ru-Siralox est très actif. En effet, la totalité de H_2 a été consommée et une quantité importante de CH_4 est produite, avec une majorité de $^{13}CH_4$.

La quantité de ruthénium n'a pas été déterminée dans les trois systèmes, la comparaison des résultats entre eux n'est donc pas tout a fait exacte. Cependant, d'après ces expériences, la génération de chaleur par les NPs d'or semble très faible voir inexistante. De plus, les faibles quantités de CH_4 produites par les systèmes contenant des NPs d'or sont constituées majoritairement de $^{12}CH_4$. Cela signifie que le CH_4 produit lors de la réaction ne provient pas de la transformation de ^{13}CO, mais de la possible dégradation des ligands lors de l'irradiation. En effet, l'irradiation laser étant très puissante, elle peut engendrer la dégradation de l'oleylamine en surface des nanoparticules d'or et ainsi altérer les propriétés catalytiques du système.

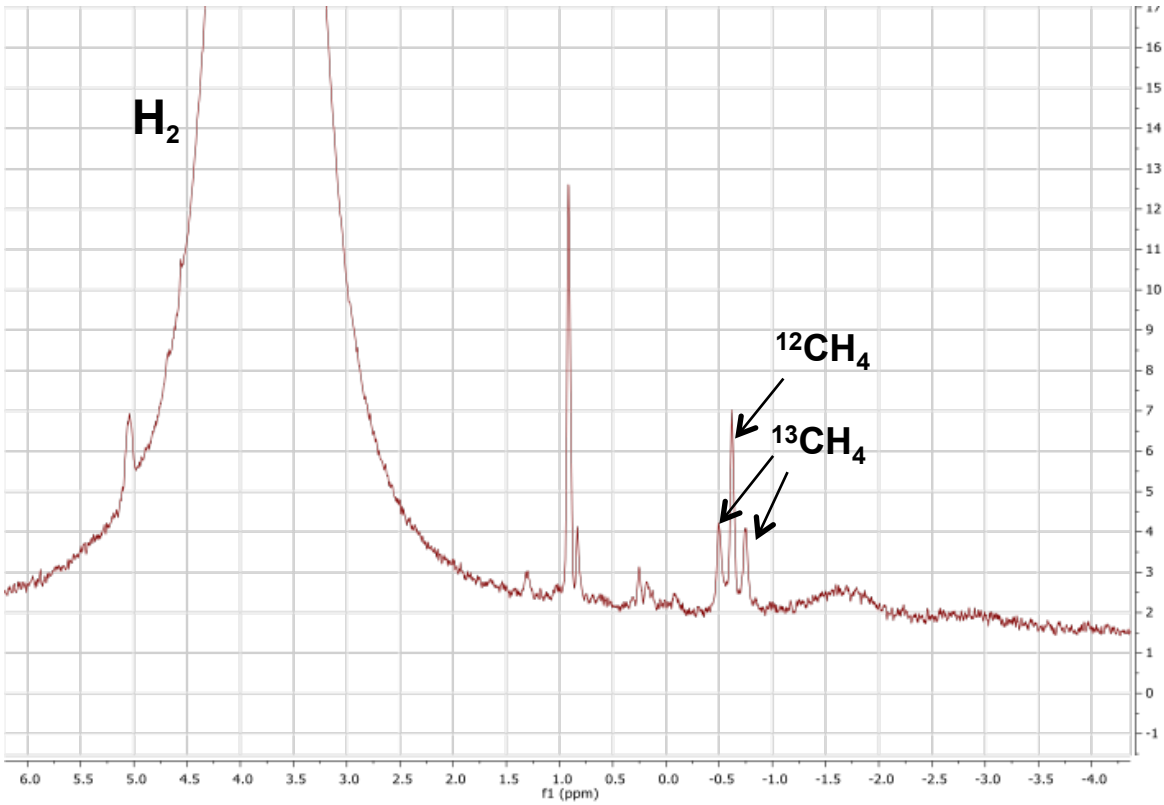


Figure 15: Spectre RMN ^{1}H en phase gazeuse après l'hydrogénation de CO sous irradiation laser (600 mW) pendant 1h et en présence de Au@Ru-Siralox.

2.3 Activation de la réaction de Sabatier

Grâce à une collaboration avec l'équipe d'H. García à Valence, la réaction de Sabatier a été réalisée en couplant chauffage classique et irradiation par lampe Xénon.

2.3.1 Montage utilisé

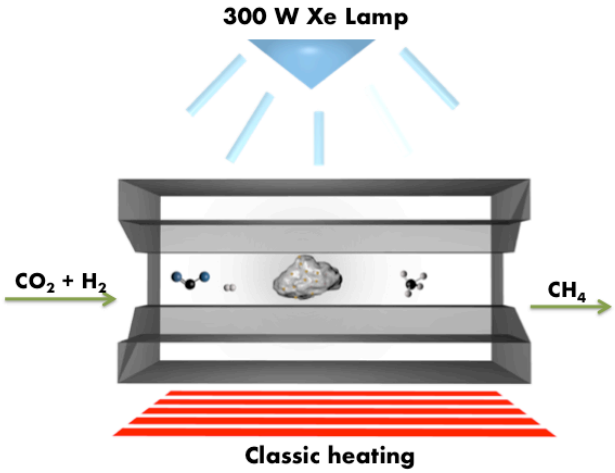


Figure 16: Représentation schématique du montage utilisé.

Un réacteur en quartz d'un volume de 51 mL est muni d'un manteau chauffant équipé d'un thermocouple en nickel. La poudre catalytique est irradiée à l'aide d'une lampe Xénon d'une puissance de 300 W et d'une densité surfacique de 100 W.cm^{-2}, permettant d'irradier à de nombreuses longueurs d'onde dans l'UV-Visible (Figure 17) Après réaction, les gaz sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS).

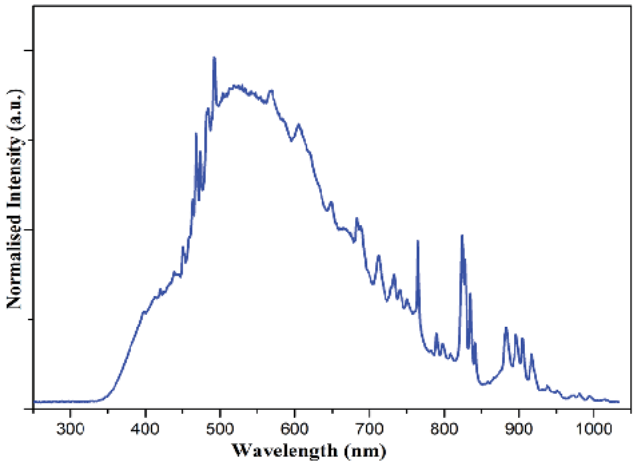


Figure 17:Spectre lumineux d'une lampe xénon. Image extraite de [12]**.**

2.3.2 Résultats catalytiques

Les expériences ont été réalisées sur les trois systèmes catalytiques synthétisés précédemment. Cependant, l'activité catalytique des NPs bimétalliques Au@Ru déposées sur Siralox reste faible, nous présenterons uniquement les résultats obtenus avec Au+Ru-Siralox et Ru-Siralox.

Dans un premier temps, nous testons l'activité de Au+Ru-Siralox à une puissance d'irradiation fixe et à différentes températures.

20 mg de Au-Ru-Siralox sont placés dans le réacteur en quartz chargé avec un rapport CO_2:H_2=1/4 en accord avec l'équation Sabatier (cf chapitre bibliographique) pour une pression totale de 1,3 bars. La puissance de l'irradiation est fixée à 100 mW.cm^{-2}. Le réacteur est chauffé entre 150 et 250 °C. Après stabilisation de la température, l'irradiation débute et est maintenue pendant 2h.

Les résultats sont présentés ci-dessous et sont comparés aux résultats obtenus dans les mêmes conditions en l'absence de lumière.

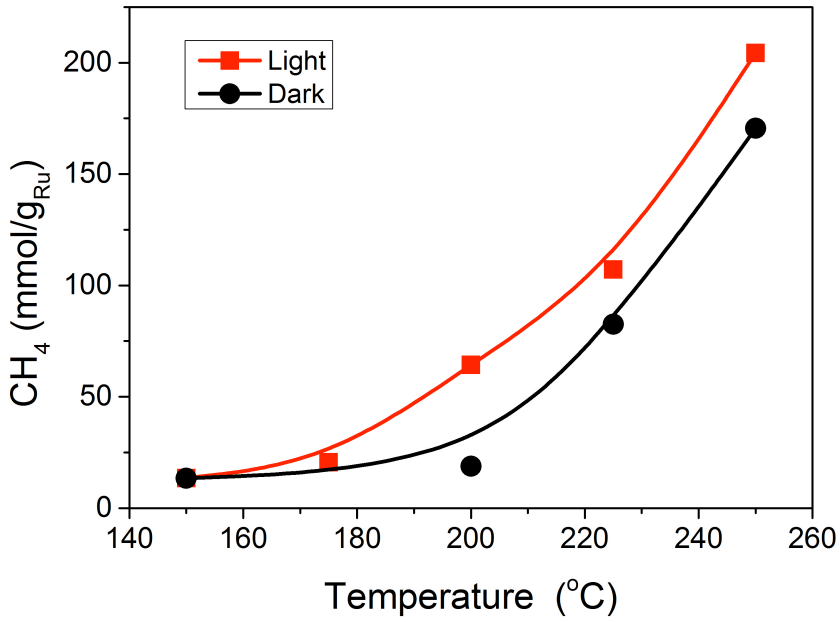


Figure 18: Rendement en CH_4 en fonction de la température appliquée, avec (courbe rouge) ou sans (courbe noire) lumière.

Lorsque le réacteur est chauffé à 150°C, l'activité de Au+Ru-Siralox est très faible et les rendements obtenus avec ou sans irradiation sont similaires (13,5 mmol.g_{Ru}^{-1}). En augmentant la température les rendements en CH_4 augmentent et une différence d'activité est observée lorsque la réaction est réalisée en l'absence d'irradiation. En effet, à 200°C, 64 mmol.g_{Ru}^{-1} de CH_4 sont obtenus sous irradiation. A l'inverse, en l'absence de lumière, la production de CH_4 est plus faible (20 mmol.g_{Ru}^{-1} à 200°C). A 200°C, l'apport de lumière permet donc d'augmenter de 71% les rendements en méthane. Cependant, à des températures supérieures à 220°C, la différence d'activité de Au+Ru-Siralox avec ou sans irradiation est moins importante. En effet, à 250°C, l'apport de la lumière permet une augmentation des rendements en CH_4 de seulement 17%.

D'après cette étude, l'irradiation de Au+Ru-Siralox permet d'améliorer les rendements en CH_4 obtenus. Afin de confirmer l'influence de la lumière sur la catalyse, la réaction a été réalisée à 215°C avec et sans irradiation, et avec des puissances d'irradiation différentes 75 et 100 mW/cm^2 (Figure 19).

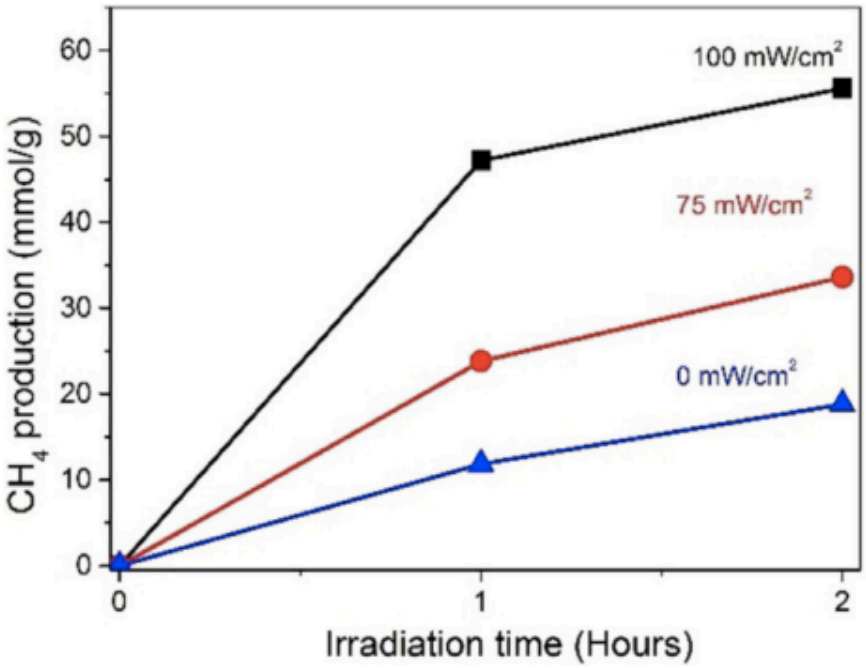


Figure 19: Rendements en CH_4 en fonction de la puissance d'irradiation appliquée.

Après 1 h de réaction et en l'absence de lumière, la quantité de CH_4 produit est de 12 mmol.g_{Ru}^{-1}. En augmentant le temps de réaction (2h), la quantité de CH_4 augmente (16 mmol.g_{Ru}^{-1}). La réaction est alors réalisée avec une puissance d'irradiation de 75 mW/cm^2. Les rendements en CH_4 obtenus sont plus élevés. En effet, après 1h de réaction, 24 mmol.g_{Ru}^{-1} de CH_4 sont obtenus. Puis en augmentant le temps de réaction la production de CH_4 augmente (33 mmol.g_{Ru}^{-1} après 2 h). Enfin, la même expérience est réalisée en augmentant la puissance d'irradiation à 100 mW/cm^2. Dans ces conditions, après 1h de réaction, 48 mmol.g_{Ru}^{-1} de CH_4 sont produits puis à 2 h de réaction la production de CH_4 est de 58 mmol.g_{Ru}^{-1}. L'augmentation de la puissance se traduit donc par une augmentation des rendements en CH_4.

Ces expériences permettent donc de confirmer l'influence positive de la lumière sur les résultats catalytiques obtenus.

Afin de connaître le rôle des nanoparticules d'or sur les résultats catalytiques, nous avons réalisé la réaction de Sabatier avec Ru-Siralox puis Au-Siralox. Lorsque la réaction est réalisée avec Ru-Siralox à 200 °C et sous une intensité lumineuse de 100 mW/cm^2, 30,17 mmol.g_{Ru}^{-1} de CH_4 sont produits après 1h de réaction, soit une diminution de 18 % par rapport aux résultats obtenus dans les mêmes conditions avec Au+Ru-Siralox. Le système Au-Siralox est testé dans les mêmes conditions mais se révèle nettement moins actif. Une très faible quantité de CH_4 est obtenus, 0,37 mmol.g_{Ru}^{-1}. Les sites

actifs pour réaliser la réaction de Sabatier sont donc les NPs de Ru. Cependant, en l'absence de NPs d'or les rendements en CH_4 obtenus sont plus fiables. Un effet synergique entre Au et Ru pour le système Au+Ru-Siralox peut alors être avancé pour expliquer les résultats observés.

Dans le but d'étudier l'effet de la lumière sur les NPs d'or et de ruthénium, deux expériences supplémentaires ont été réalisées.

Dans un premier temps, la réaction a été effectuée avec le système Ru-Siralox sans irradiation à 200°C pendant 1h. La quantité de CH_4 produite est de 18,8 mmol.g_{Ru}^{-1}. Les résultats ont alors été comparés à ceux obtenus précédemment, dans les mêmes conditions mais en présence de lumière. Ainsi, la formation de CH_4 est augmentée de 32% sous irradiation. D'après cette expérience, la lumière a donc également un effet sur l'activité catalytique des nanoparticules de Ru.

Une deuxième expérience a été réalisée. La bande plasmon des nanoparticules d'or se situe dans la région du visible à 532 nm. Ainsi, dans le but de prouver que l'activité catalytique est améliorée grâce aux propriétés plasmoniques des NPs d'or et non pas par simple absorption des rayonnements électromagnétiques par un corps noir, nous avons réalisé la réaction de Sabatier sous irradiation et en utilisant un filtre à 420 nm. Ce filtre a pour but d'empêcher l'irradiation du système par les rayons UV. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 20, et sont comparés aux résultats obtenus sous irradiation à 100 mW.cm^{-2} sans filtre et aux résultats obtenus en l'absence de lumière.

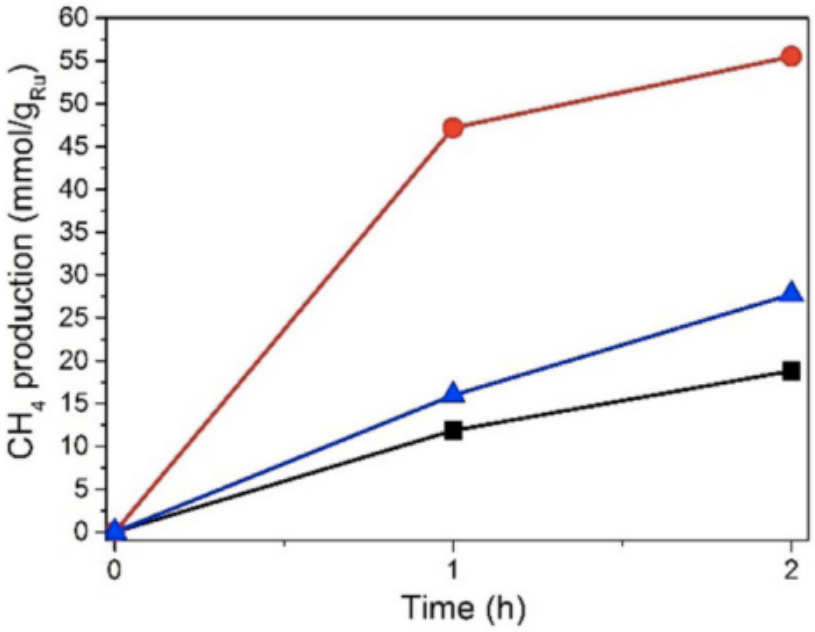


Figure 20: Rendement en CH_4 obtenus avec une puissance d'irradiation de 100 mW/cm^2 (courbe rouge), sans lumière (courbe noire) et avec un filtre à 420 nm (courbe bleue).

Lorsque la réaction est réalisée pendant 1h sous irradiation et avec l'utilisation d'un filtre à 420 nm, la production de CH_4 est de 15 mmol.g_{Ru}^{-1}. Après 2h de réaction dans ces mêmes conditions, la production de CH_4 augmente légèrement (27 mmol.g_{Ru}^{-1}). Les rendements en CH_4 obtenus dans ces conditions sont légèrement supérieurs à ceux obtenus lorsque la réaction est conduite en l'absence de lumière (18,8 mmol.g_{Ru}^{-1} après 2h de réaction). Cependant, l'activité catalytique de Au+Ru-Siralox dans ces conditions (en utilisant un filtre à 420 nm) est plus faible par comparaison aux résultats obtenus lorsque la réaction est irradiée sans filtre à 420 nm. En effet, dans ces conditions les rendements en CH_4 obtenus sont réduits de moitié. D'après cette expérience l'activité photocatalytique de Au-Ru-Siralox n'est donc pas uniquement due à l'absorption des ondes électromagnétique par un corps noir.

Pour confirmer ces résultats, l'expérience a été conduite avec Au+Ru-Siralox irradié à une intensité de 100 mW/cm^2 pendant 1h. Différent filtres sont utilisés permettant d'irradier le catalyseur à différentes longueurs d'onde et ainsi tracer la courbe de production de CH_4 en fonction de la longueur d'onde utilisée.

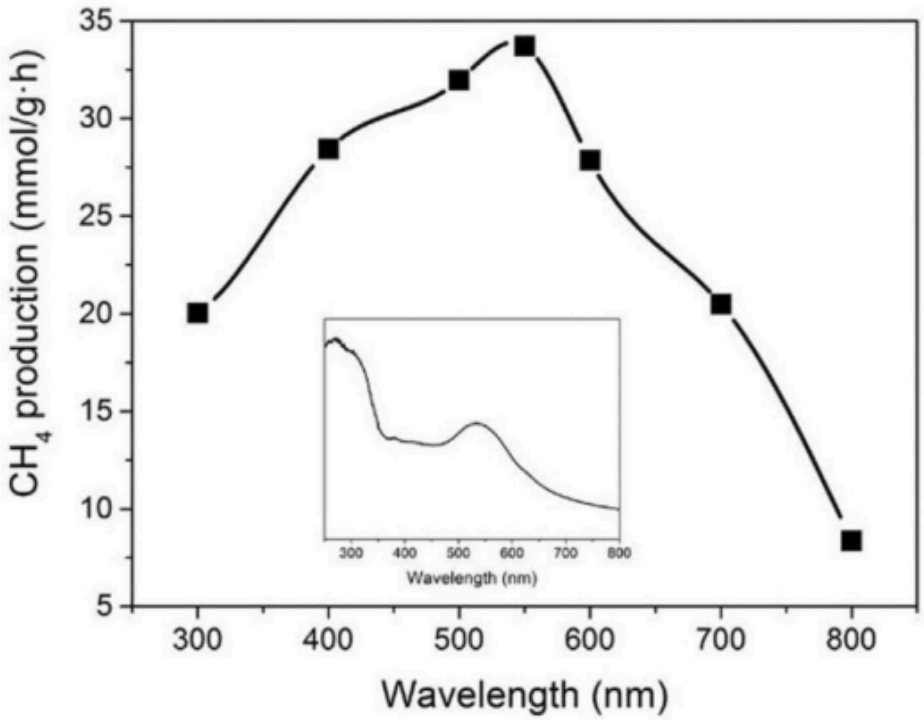


Figure 21: Production de CH_4 en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

D'après ces expériences, la production de méthane est maximale pour une longueur d'onde de 550 nm, (34 mmol.g_{Ru}^{-1} de CH_4 sont obtenus). De plus, la forme de cette courbe est similaire au spectre UV-Visible des nanoparticules d'or. En effet, la longueur d'onde pour laquelle la production de méthane

est maximale (550 nm) est proche de λmax des NPs d'or (532 nm). Ces observations confirment donc notre hypothèse précédente. L'activité catalytique de Au+Ru-Siralox est maximale dans la région du visible. De plus, la similarité des deux courbes met en évidence l'effet positif des propriétés plasmoniques des NPs d'or sur les résultats catalytiques obtenus.

3. Voies d'amélioration possibles

Des voies d'améliorations ont été réfléchies et testées pour augmenter les températures locales atteintes et s'affranchir ainsi du chauffage classique. Dans la partie bibliographique, nous avons vu que le dégagement de chaleur était favorisé pour des nanoparticules de plus grande taille. Pour cela, nous avons mis en place une synthèse de nanoparticules d'or par décomposition d'un complexe d'or I, le chlorotetrahydrothiophène or (I), sur Siralox. Des nanoparticules polydisperses en taille (entre 15 et 80 nm) et de formes mal contrôlées ont été obtenues (Figure 22a). L'ajout de nanoparticules de Ru par décomposition du précurseur Ru(COD)(COT) sous atmosphère réductrice d'hydrogène et en présence de Siralox a été effectué de la même façon que précédemment. Le spectre UV-Visible présente un maximum d'absorbance à 543 nm. Comme observé précédemment pour les systèmes Au@Ru et Au+Ru, l'ajout de Ru entraine une diminution de l'absorption de l'onde électromagnétique par les NPs d'or (Figure 22b). Les premiers tests catalytiques effectués au LPCNO sur cette poudre, n'ont pas donné lieu à des résultats intéressants, la conversion du CO en CH_4 est très faible.

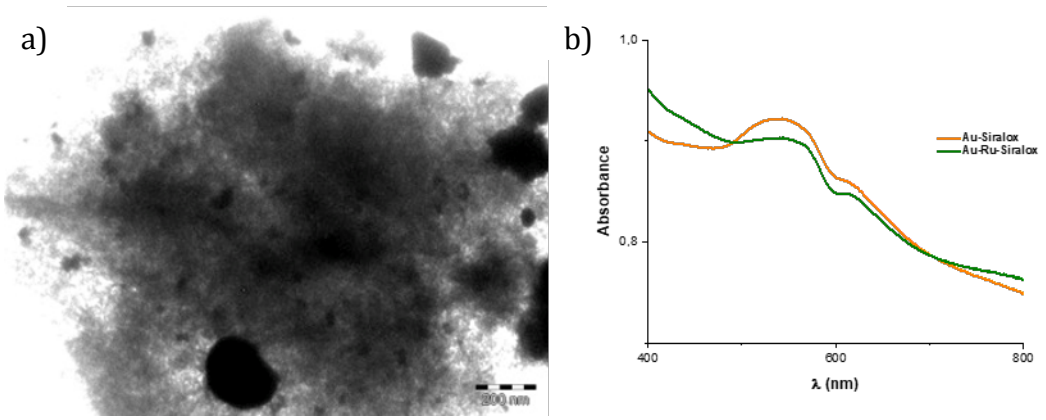


Figure 22: a) Image MET des nanoparticules d'or sur Siralox. b) Spectres UV-Visible des nanoparticules d'or sur siralox (courbe orange) et après décomposition de Ru(COD)(COT) sur ce Au-Siralox (courbe verte).

Afin d'améliorer l'activité plasmonique des NPs d'or et donc l'augmentation des températures atteintes à leur surface, il serait intéressant d'utiliser des NPs de formes plus complexes. En effet, des nanoparticules en forme d'étoile, déjà étudiées pour la destruction photothermale de cellules cancéreuses[13],[14], favorisent l'apparition de points chauds et donc une élévation de température très

locale. Il serait également intéressant de réaliser une étude théorique de la modification des propriétés catalytiques des NPs ruthénium placées à la surface des NPs d'or. Il est possible que le contact direct entre les deux métaux soit néfaste pour l'activité catalytique du ruthénium.

4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la synthèse en deux étapes de nanoparticules bimétalliques d'or-ruthénium. Le cœur constitué d'or est fonctionnalisé en surface par des ilots de ruthénium. Les propriétés plasmoniques et catalytiques de ces nanoparticules ont été testées pour les réactions de Fischer-Tropsch et Sabatier. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus avec deux autres systèmes : un système constitué uniquement de nanoparticules de Ru déposées sur Siralox et un deuxième système constitué de NPs monométalliques d'or et ruthénium. Les premiers tests effectués sous irradiation lumineuse n'ont pas été concluants car les propriétés plasmoniques des NPs d'or ne sont pas suffisantes et ne permettent pas d'activer les réactions catalytiques visées. Les températures avancées dans la littérature pour des systèmes relativement similaires au notre semblent donc étonnamment élevées.

Cependant, grâce à un couplage entre le chauffage classique et l'irradiation lumineuse nous avons pu mettre en évidence un effet synergique pour le système Au+Ru-Siralox pour la réaction de Sabatier.

Enfin, les résultats catalytiques de la réaction de Fischer-Tropsch obtenus par irradiation laser du système Ru-Siralox sont très intéressants. L'origine de l'élévation de chaleur est du à l'absorption des rayons électromagnétiques par un corps noir et pourrait ainsi être applicable pour d'autres systèmes.

Références

[1] C. Wang, O. Ranasingha, S. Natesakhawat, P. R. Ohodnicki, M. Andio, J. P. Lewis, C. Matranga, *Nanoscale* **2013**, *5*, 6968–6974.

[2] H. Hiramatsu, F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2509–2511.

[3] B. C. Camargo, B. Lassagne, R. Arenal, C. Gatel, T. Blon, G. Viau, L. Lacroix, *Nanoscale* **2017**, 14635–14640.

[4] L. Lacroix, C. Gatel, R. Arenal, C. Garcia, S. Lachaize, T. Blon, B. Warot-fonrose, E. Snoeck, B. Chaudret, G. Viau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 4690–4694.

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

[6] J. M. Asensio Revert, A. B. Miguel, P.-F. Fazzini, P. W. N. M. van Leeuwen, B. Chaudret, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, 1–6.

[7] P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, **2013**, 28–45.

[8] B. Chaudret, *Comptes Rendus Phys.* **2005**, *6*, 117–131.

[9] C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerwerg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica, K. Philippot, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3374–3401.

[10] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584–93.

[11] C. N. R, M. Stereordinate, *Inorganica Chim.* **1988**, *149*, 235–239.

[12] K. Mallikarjuna, H. J. Hwang, W. H. Chung, H. S. Kim, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 4770–4779.

[13] A. Espinosa, A. K. A. Silva, A. Sannchez-Iglesias, M. Grzelczak, C. Péchoux, K. Desboeufs, L. M. Liz-Marzán, C. Wilhelm, *Adv. Healthc. Mater.* **2016**, *5*, 1040–1048.

[14] E. Ye, K. Y. Win, H. R. Tan, M. Lin, C. P. Teng, A. Mlayah, M. Y. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8506–8509.

Partie 2

Chapitre 1 : Synthèses et caractérisations des nanoparticules de fer-nickel

1. Etude de la synthèse d'un alliage FeNi 111

1.1 Synthèses réalisées avec $Ni(COD)_2$ 111

1.1.1 Avec les ligands AP/HDA 111

1.1.2 Avec les ligands HDAHCl/HDA 111

1.1.3 Conclusions 112

1.2 Synthèse réalisées avec $Ni(AMD)_2$ 113

1.2.1 Avec les ligands HDAHCl/HDA 113

1.2.2 Avec les ligands AP/HDA 114

1.2.3 Conclusions 116

2. Etude de la synthèse de l'alliage $FeNi_3$ 116

2.1 Optimisation des conditions de synthèse 116

2.2 Caractérisations des nanoparticules 118

2.2.1 Analyses chimiques et structurales des nanoparticules 118

2.2.2 Propriétés magnétiques 129

2.3 Conclusions 133

3. Amélioration des propriétés catalytiques des nanoparticules de $FeNi_3$ 133

3.1 Diminution du temps de réaction 133

3.1.1 Analyses structurale 134

3.1.2 Analyse chimique 136

3.1.3 Analyse des propriétés magnétiques 138

3.2 Conclusions 140

3.3 Diminution de la température de réaction 140

3.4 Discussion des résultats 143

4. Modification de la surface des nanoparticules 146

4.1 Synthèse de $FeNi_3$@Ni 146

4.2 Caractérisations des nanoparticules $FeNi_3$@Ni 147

5. Conclusions 150

Dans le chapitre bibliographique, nous avons vu qu'un alliage de fer-nickel pouvait être un catalyseur de choix des réactions d'hydrogénation du CO_2 et de l'hydrodésoxygénation des molécules plateformes issues de la biomasse. De plus, cet alliage pourrait présenter des propriétés magnétiques intéressantes permettant de réaliser ces réactions catalytiques par application d'un champ magnétique alternatif et ainsi activer thermiquement le catalyseur. L'objectif est de combiner au sein d'une même nanoparticule, l'agent chauffant et le catalyseur. Pour cela, les nanoparticules à synthétiser doivent répondre à un cahier des charges bien spécifique, à savoir avoir une taille supérieure à 15 nm pour délivrer une puissance de chauffe suffisante (SAR élevé) et présenter en surface des atomes de fer et de nickel pour présenter de bonnes propriétés catalytiques.

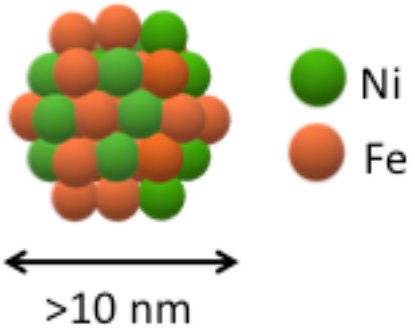


Figure 1: Représentation schématique des nanoparticules de FeNi à synthétiser.

Pour synthétiser ces nanoparticules, nous avons vu dans le chapitre bibliographique que la voie organométallique était la plus adaptée. Nous pourrons nous inspirer de deux synthèses d'alliages réalisées au laboratoire, les nanoparticules de FeNi synthétisées par Olivier Margeat[1] et les nanoparticules de FeCo synthétisées par Cyril Garnero[2]. Ces deux études ont notamment montré l'importance de deux facteurs pour la synthèse d'un alliage:

- Le choix des précurseurs : leur vitesse de décomposition doit être proche pour éviter la formation d'une particule de type cœur coquille ou la formation d'un alliage désordonné. Les expériences précédentes ont montré qu'il faut privilégier des précurseurs de mêmes types qui auront donc plus de chance d'avoir des vitesses de décomposition proches.
- Le rôle des ligands : en plus de stabiliser les NPs, ils peuvent également affecter plus ou moins la vitesse de décomposition des précurseurs. En effet, il a été montré que l'acide palmitique (AP) pouvait réagir avec le précurseur de fer, bis(bistrimethylsilylamido) Fer (II) (FeNSi dans la suite du manuscrit) pour former des espèces intermédiaires, les carboxylates de fer, se décomposant plus lentement.

Ainsi, notre étude sera menée en utilisant FeNSi, largement étudié au laboratoire, comme précurseur de fer. Nous étudierons dans un premier temps la synthèse avec le précurseur de nickel utilisé par O. Margeat, le bis(cyclooctadiène) nickel(0) ($Ni(COD)_2$), puis nous utiliserons un précurseur dont la nature est plus proche de celle de FeNSi, le bis(N,N'-diisopropylacetamidinato) Nickel (II) ($Ni(AMD)_2$), l'amidure de Ni n'étant pas accessible. Les couples de ligands utilisés seront l'acide

palmitique/hexadecylamine (AP/HDA) et le chlorure d'hexadécylamonium/hexadecylamine (HDAHCl/HDA).

Les précurseurs étant très sensibles à l'air, les mélanges réactionnels sont effectués en boite à gants sous atmosphère d'argon. Le mésitylène est préalablement purifié et dégazé afin d'éliminer toute trace d'eau et d'oxygène pouvant être néfaste pour les précurseurs utilisés. Les synthèses sont réalisées dans des bouteilles Fischer-Porter sous 3 bars de dihydrogène. Les réactions sont chauffées dans un bain d'huile.

Les températures maximales utilisées pour réaliser la décomposition des précurseurs organométalliques sont de 150°C. Or, le diagramme de phase du fer-nickel (figure 2) montre qu'à ces températures et dans les proportions équimolaires, la seule phase stable pouvant être obtenue est la phase L_10 correspondant à l'alliage ordonné. L'autre phase, la martensite, est instable et peut donner lieu à une dissociation des métaux, et donc l'obtention de fer de structure cubique centré (bcc) et de nickel de structure cubique à faces centrées (fcc). Il est également possible en changeant les proportions de fer et de nickel d'obtenir la phase stable $FeNi_3$ (fcc), pouvant se révéler intéressante pour nos applications.

Dans un premier temps, nous étudierons la synthèse de l'alliage dans les proportions équimolaires puis celle de l'alliage $FeNi_3$. Après caractérisation de ces nanoparticules, nous étudierons des voies d'amélioration de leurs propriétés catalytiques.

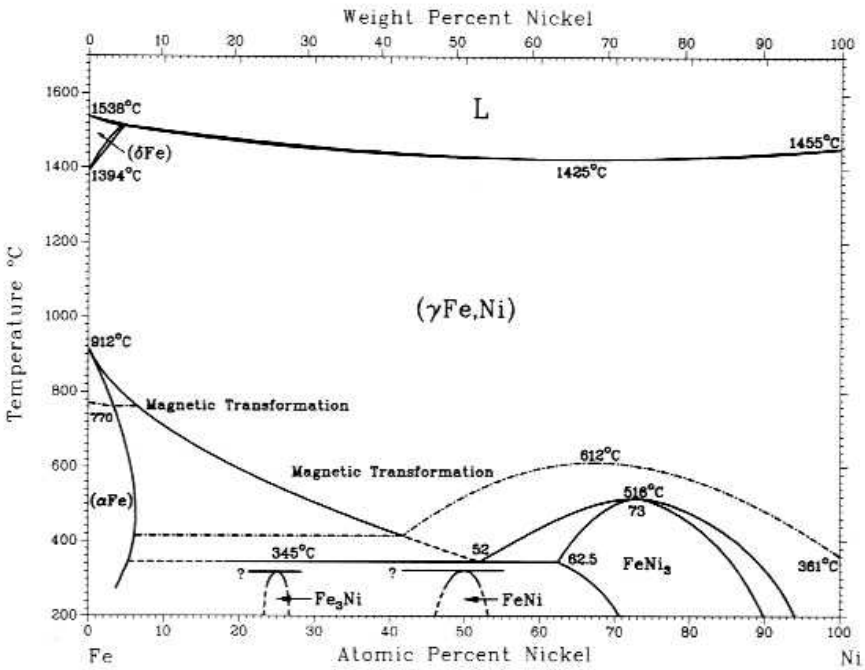


Figure 2: Diagramme de phase de Fe-Ni. Image extraite de [

1. Etude de la synthèse d'un alliage FeNi

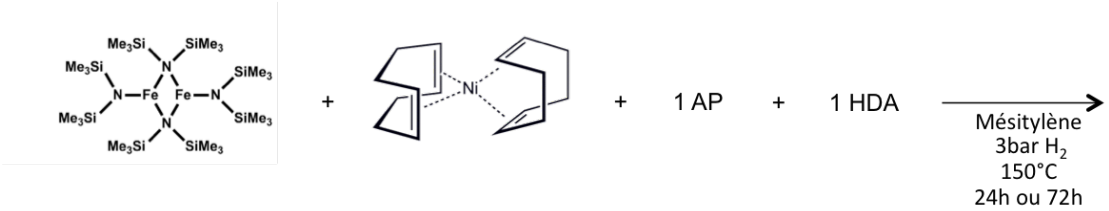
1.1 Synthèses réalisées avec $Ni(COD)_2$

1.1.1 Avec les ligands AP/HDA

Nous nous limiterons à présenter deux résultats emblématiques de notre étude exploratoire sur la synthèse de FeNi en utilisant les précurseurs utilisés par O. Margeat *et al*.

Nous avons étudié dans un premier temps la synthèse de FeNi par décomposition de FeNSi et $Ni(COD)_2$ en présence du couple de ligands AP/HDA. Ces ligands ont été utilisés en proportion équimolaire afin d'éviter la formation d'espèces stables de carboxylate de fer.

Les particules obtenues sont présentées en Figure 3. Après 24 h de réaction à 150°C, des nanobâtonnets semblant résulter de la coalescence de particules sont obtenus. Après 72h, nous retrouvons des nanobâtonnets, ainsi que des nanoparticules sphériques de plus petites tailles.



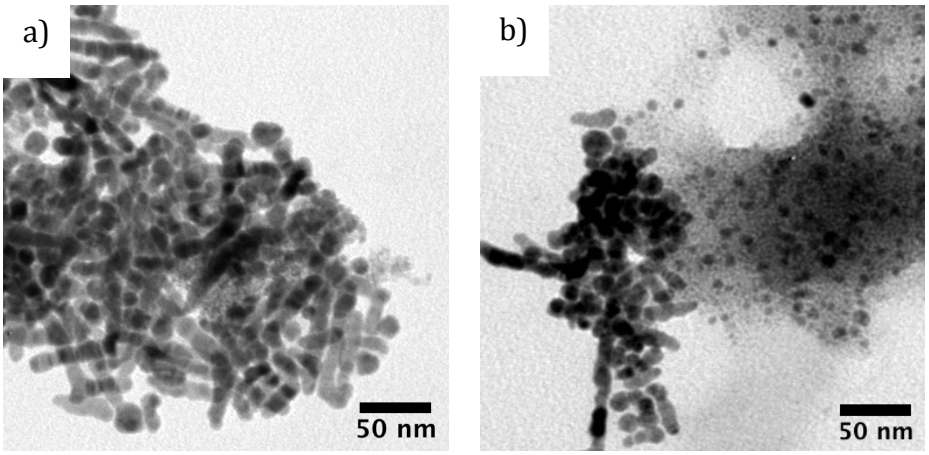
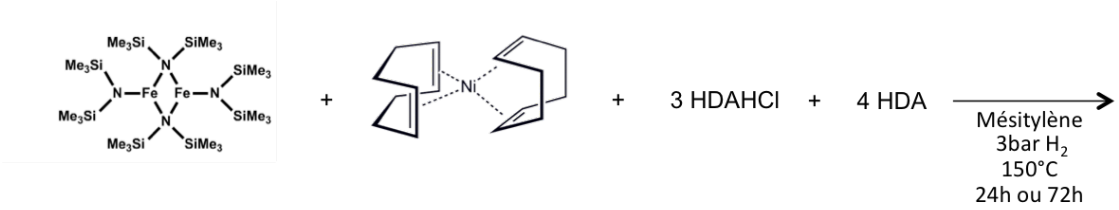


Figure 3 : Images par microscopie électronique à transmission (MET) des nanoparticules obtenues après a) 24h et b) 72h de réaction en présence de 1AP et 1HDA

1.1.2 Avec les ligands HDAHCl/HDA

Les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées par C. Garnero *et al* pour la synthèse de NPs de FeCo chimiquement ordonnées sont testées, à savoir 3 équivalents par rapport au Fe (éq.) de HDAHCl et 4 équivalents d'HDA.



Après 24h de réaction, les images MET montrent la présence de deux populations, de grosses nanoparticules polydisperses et présentant parfois la forme cubique et des nanosphères de 2,1 nm (Figure 4). Une étude par diffraction des Rayons X (DRX) menées sur les grosses nanoparticules met en évidence la structure (bcc) du fer métallique. Les cubes sont très similaires à ceux reportés par L.-M. Lacroix *et al.* par décomposition de FeNSi en présence de ce couple de ligands[3]. Les petites NPs sont semblables à celles obtenues par décomposition du $Ni(COD)_2$ seul[4].

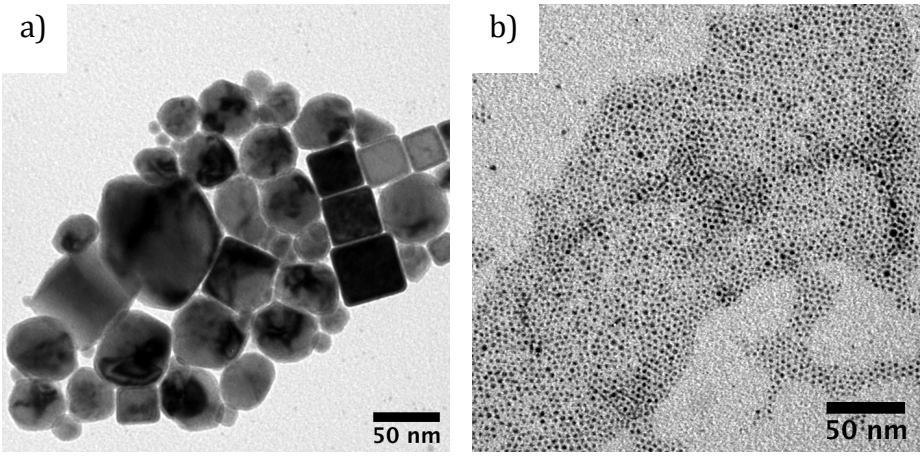


Figure 4: Images MET de nanoparticules synthétisées dans les conditions 1/1/3/4 (Fe/Ni/HDAHCl/HDA)

Au vu de ces résultats, on peut penser que dans ces conditions, le précurseur $Ni(COD)_2$ se décompose très rapidement et mène à l'obtention de nanoparticules de Ni de petite taille (~2 nm). Le précurseur de fer conduit quant à lui aux nanoparticules plus grosses, en accord avec les résultats précédent. Une démixtion des atomes de Fe et de Ni semble donc être observée.

1.1.3 Conclusions

La variation des concentrations des ligands acide/amine de type AP/HDA et HDAHCl/HDA, non détaillée ici n'a pas permis d'obtenir des nanoparticules combinant stabilité et taille suffisante pour permettre un chauffage par hyperthermie.

Le couple $Ni(COD)_2$/FeNSi ne semble donc pas adapté à notre objectif. En effet des réactivités différentes sont observées, conduisant à la formation de nanoparticules probablement monométalliques de Ni et de Fe ou à leur coalescence.

1.2 Synthèse réalisées avec $Ni(AMD)_2$

Après avoir exploré sans succès les conditions de décomposition de FeNSi et $Ni(COD)_2$, notre étude se porte sur le $Ni(AMD)_2$. En l'absence d'amidure de fer, ce précurseur est celui qui se rapproche le plus de FeNSi, il se pourrait donc que leur vitesse de décomposition soit proche.

Les complexes à base d'amidinate ont été initialement proposés pour la technique d'ALD (Atomic Layer Deposition[5]). Plus récemment, ils ont également été utilisés pour la synthèse en phase liquide de nanoparticules de cuivre[6] ou d'argent[7]. Leur décomposition mène à la formation de diamine, qui permet la stabilisation des nanoparticules formées (Figure 5).

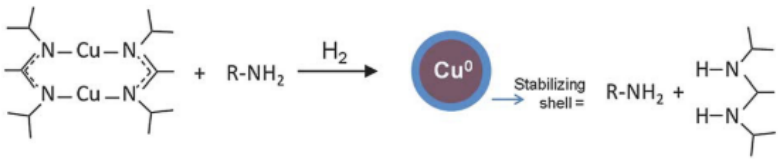


Figure 5: Hydrogénation de l'amidinate de Cu - Formation de nanoparticules de Cu (0) et de diamine. Images extraite de [[6]].

1.2.1 Avec les ligands HDAHCl/HDA

Nous commençons l'étude de ce précurseur en présence de 3 équivalents de HDAHCl et 4 équivalents de HDA, dans le mésitylène, à 150°C sous 3 bars d'H_2 pendant 24h.

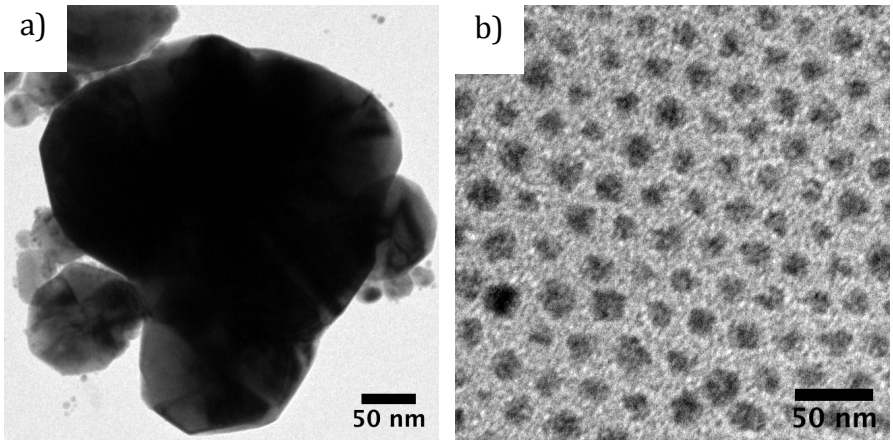
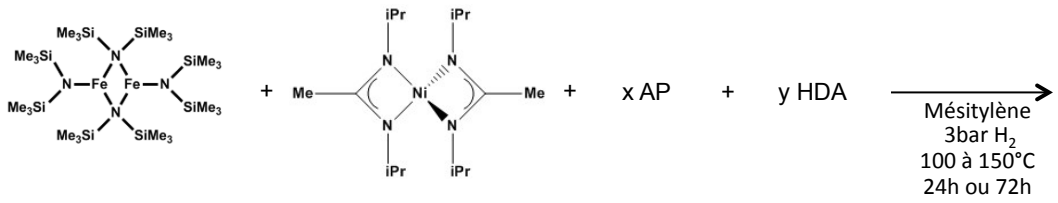


Figure 6: Images de MET de nanoparticules obtenues en présence de 3 HDAHCl et 4 HDA.

De nouveau, nous observons 2 populations de nanoparticules, des gros agglomérats de fer, qui par DRX présentent une structure bcc, et des nanoparticules de 4,9 nm (Figure 6). Bien que ces dernières n'aient pas été caractérisées finement, l'on peut supposer que l'utilisation du couple HDAHCl/HDA ne donne pas lieu à un alliage de FeNi, mais à la démixtion des atomes de fer et de nickel.

1.2.2 Avec les ligands AP/HDA



Les premiers tests ont été effectués avec 1 équivalent d'AP et sans HDA (Figure 7). Des nanoparticules de forme oblongues et de taille moyenne 9,5 nm sont obtenues après 24h. Ces particules semblent cependant instables, en effet, après 72h de réaction, leur taille moyenne diminue à 1-2 nm.

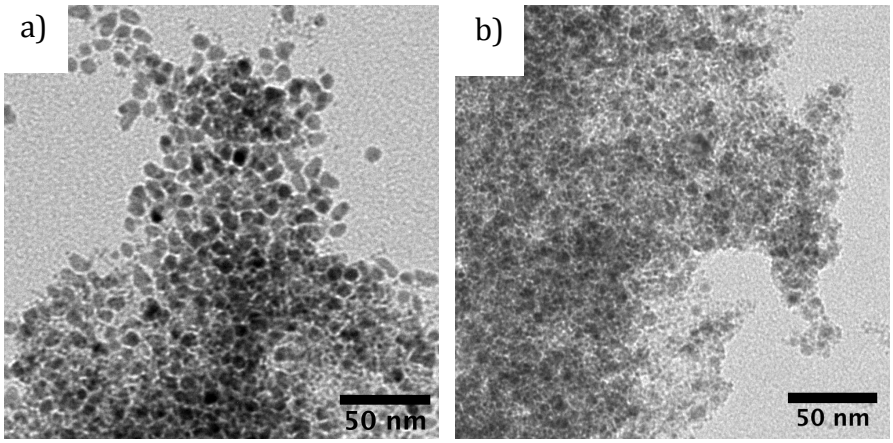


Figure 7: Images de MET de nanoparticules obtenues en présence d'un équivalent d'AP après a) 24 h et b) 72h de réaction à 150°C

Afin d'améliorer la stabilisation des nanoparticules l'ajout d'amine est réalisée. Les ligands sont tout d'abord utilisés en proportion stoechiométriques (AP/HDA = 1/1), et l'influence de la température et du temps de réaction ont été étudiées (Figure 8).

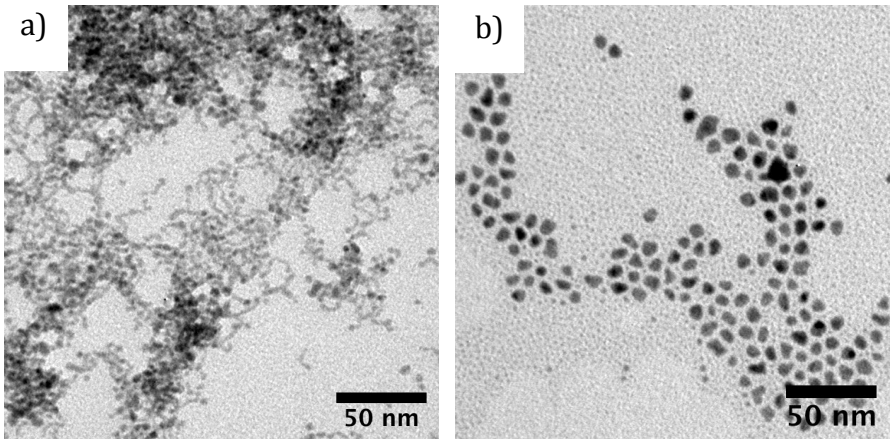


Figure 8: Images de MET de nanoparticules de FeNi obtenues en présence du système AP/HDA après a) 24h à 150°C et b) 48h à 100°C.

Lorsque la synthèse est effectuée à 150°C, des nanoparticules coalescées sont obtenues. La décomposition des précurseurs semble trop rapide, conduisant à de nombreux germes non stables (Figure 8a). En diminuant la température, à 120 puis 100°C, la décomposition des précurseurs est ralentie mais deux populations sont observées : des très petites NPs de 1-2 nm et des particules de forme oblongue de 8,2 nm (Figure 8b).

Nous effectuons la même étude en doublant la proportion d'acide palmitique, i.e. en utilisant un rapport AP/HDA = 2/1. A 150°C des petites nanoparticules sont obtenues, après 72h leur taille augmente mais la stabilisation n'est pas suffisante, les nanoparticules coalescent (Figure 9). En diminuant la température, la taille des nanoparticules augmente. Après 24h de réaction à 100°C, des nanoparticules de 13,7 nm sont obtenues. Cependant, la taille des nanoparticules diminue passant de 13,7 nm à 7,9 nm après 72h de réaction. On peut supposer qu'un phénomène de murissement est responsable de cette diminution, les carboxylates en solution pourraient corroder la surface des nanoparticules et donc diminuer leur taille, comme précédemment reporté pour les particules de fer pur[8]. De plus, l'analyse dispersive en énergie couplée à un microscope à transmission électronique (STEM-EDX) des nanoparticules synthétisées à 100°C pendant 24h, met en évidence une structure de type cœur –coquille Ni@Fe (Figure 10).

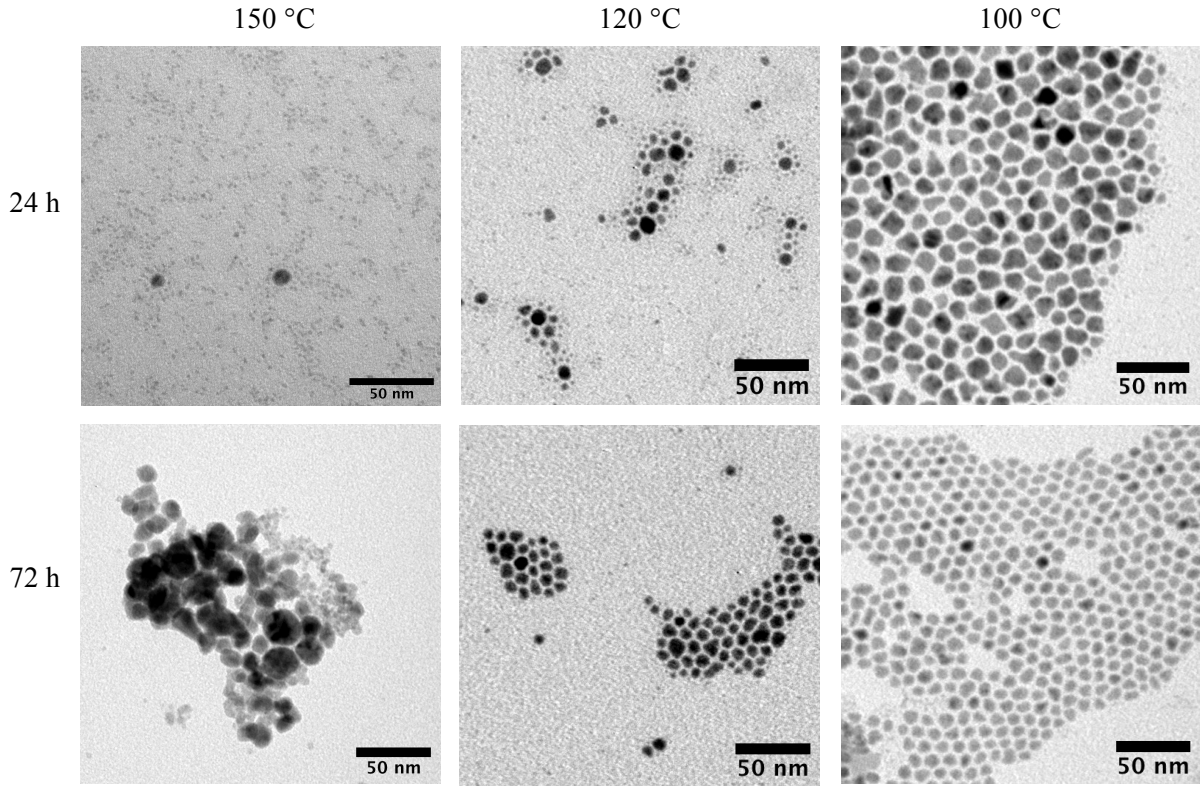


Figure 9: Images de MET des synthèses effectuées avec 2 équivalents d'AP, 1 d'HDA après 24 ou 72h de réaction à des températures de 100, 120 ou 150°C.

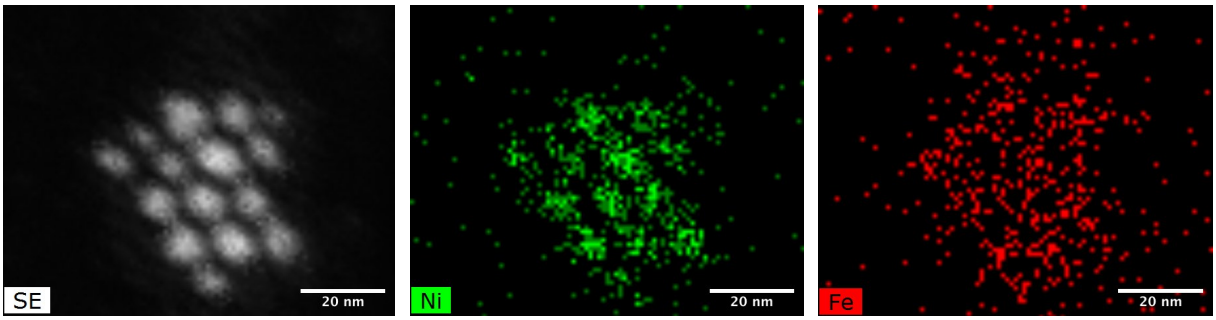


Figure 10: Images de STEM-EDX de la synthèse effectuée avec 2 équivalents d'AP, 1 d'HDA après 24h de réaction à 100°C.

On peut donc supposer que dans ces conditions de synthèse, le précurseur de nickel se décompose plus rapidement que celui de fer. La formation d'espèces stables de type carboxylate de fer pourrait en être la cause.

Modifier le rapport AP/HDA (1/2) n'améliore pas la synthèse. Après 24h de réaction à 150°C, deux populations sont toujours présentes. De plus les nanoparticules sont instables, après 72h de réaction des petites nanoparticules coalescées sont obtenues.

1.2.3 Conclusions

Le travail exploratoire sur la synthèse de nanoparticules de FeNi dans des proportions équimolaires n'a pas donné lieu à la synthèse de nanoparticules stables de taille et de forme contrôlées. En effet, d'après le diagramme de phase, il est difficile d'obtenir cet alliage dans nos conditions de synthèse. La température de réaction étant trop faible, les synthèses donnent lieu à une phase instable ou à la formation de nanoparticules de Fe et de Ni.

2. Etude de la synthèse de l'alliage $FeNi_3$

2.1 Optimisation des conditions de synthèse

Le travail exploratoire effectué précédemment nous a donné quelques pistes sur l'influence des différents ligands ainsi que la vitesse de décomposition des précurseurs. Nous choisissons de continuer cette étude avec $Ni(AMD)_2$ comme précurseur de Ni. Le solvant et la pression de dihydrogène restent inchangés. D'après le diagramme de phase, l'alliage $FeNi_3$ admet une variabilité de la concentration atomique en Ni dans la gamme 65 – 90%, par conséquent nous explorerons la synthèse avec différentes proportions de Ni. La synthèse sera réalisée en présence de 3, 4 et 5 équivalents de $Ni(AMD)_2$.

Plusieurs expériences ont été réalisées en changeant les proportions de $Ni(AMD)_2$ mais aussi le nombre d'équivalent de ligands AP/HDA. La Figure 11 représente deux exemples de nanoparticules

obtenues en présence de 2 AP et 1 HDA. Dans le premier cas, en présence de 3 équivalents de $Ni(AMD)_2$, les nanoparticules sont coalescées, et en augmentant la proportion de Ni à 4 équivalents, deux populations sont obtenues.

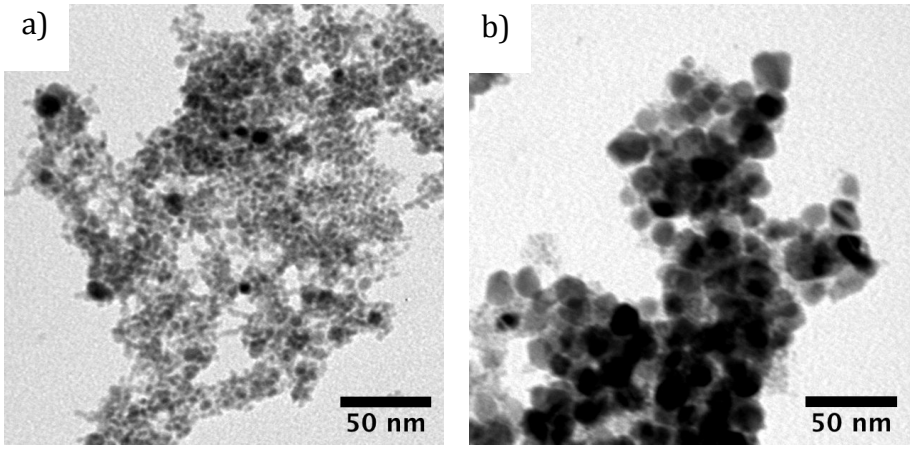


Figure 11: Images MET des nanoparticules synthétisées en présence de 2 AP et 1 HDA et a) d'un ratio Fe/Ni 1/3 et b) d'un ratio 1/4.

Après optimisation des conditions de synthèse, nous choisissons de comparer 3 synthèses réalisées avec différentes proportions de Ni et en présence de 1,8 équivalents d'AP. La synthèse réalisée en présence de 3 équivalents de Ni est arrêtée après 24h de réaction, les autres (4 et 5 équivalents de Ni) après 72h afin de s'assurer de la stabilité des NPs (Figure 12).

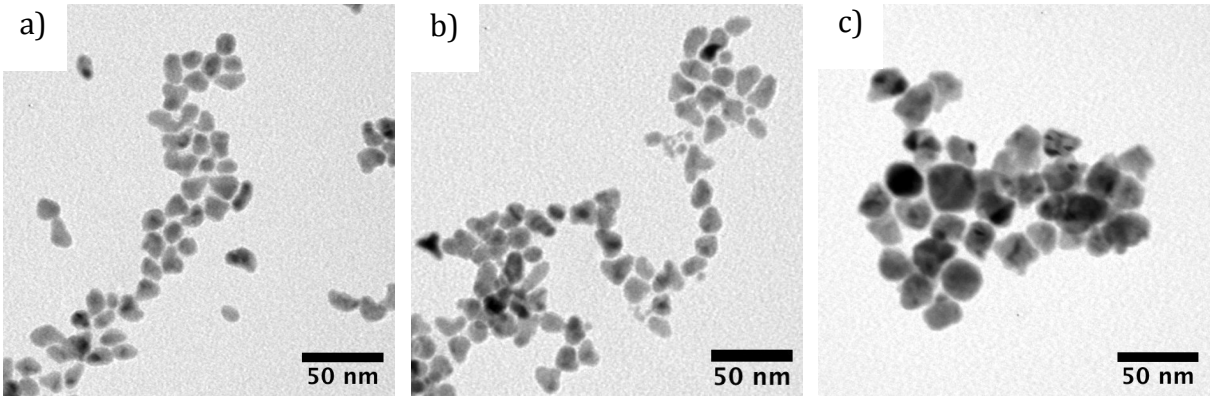


Figure 12: Images MET des nanoparticules synthétisées en présence de 1,8 AP et d'un rapport Fe/Ni de a) 1/3 b) 1/4 c) 1/5.

Dans ces conditions, des nanoparticules présentant des formes peu définies sont obtenues, une seule population est observée et nous n'observons pas à priori de déstabilisation après des temps longs de réaction.

2.2 Caractérisations des nanoparticules

L'objectif est d'obtenir des nanoparticules possédant à la fois des propriétés catalytiques pour des réactions d'hydrogénation ou d'hydrodésoxygénation (HDO) et un pouvoir de chauffe important pour activer thermiquement ces réactions. Il est donc nécessaire de comparer les propriétés structurales, magnétiques et catalytiques des nanoparticules synthétisées avec différents rapports Fe/Ni afin d'obtenir le système le plus performant.

Toutes les analyses seront menées sur des particules purifiées. Un protocole simple de purification est mis en place en boite à gants pour conserver une atmosphère contrôlée et éviter l'oxydation des NPs. Ce protocole consiste en un lavage par addition d'un excès de solvant (Toluène), suivi d'une attraction magnétique pour récupérer les particules. Ce protocole est répété 3 fois pour permettre l'élimination des résidus de synthèse et de l'excès de ligands. Les particules ainsi purifiées sont conservées sous forme de poudre en boite à gants. La teneur métallique globale a pu être déterminée systématiquement par analyse thermogravimétrique (ATG) grâce à des cycles d'oxydation/réduction des poudres obtenues. Quels que soient les échantillons, des teneurs métalliques très élevées sont déterminées (>89%, cf Tableau 2). Le protocole de lavage mis en place se révèle donc être efficace.

Des analyses structurales de surface ou encore magnétiques ont été effectuées pour caractériser les nanoparticules. C'est uniquement après avoir présenté et regroupé toutes ces données que nous pourrons essayer d'émettre des conclusions sur la structure des nanoparticules obtenues.

2.2.1 Analyses chimiques et structurales des nanoparticules

2.2.1.1 Analyses structurales – DRX et HRTEM

- **DRX**

L'alliage $FeNi_3$ présente une structure cristallographique de type cubique face centrée désordonnée chimiquement (phase A1), correspondant à une occupation aléatoire des positions atomiques du réseau. Le paramètre de maille est de 3.5556 Å, proche de celui du Ni fcc (3.5238 Å). La mise en ordre de l'alliage $FeNi_3$ dans la phase $L1_2$ se caractérise par une réorganisation chimique, les atomes de Fe occupant les sommets du cube et les atomes de Nickel le centre de chacune des faces (Figure 13a). La mise en ordre A1 – $L1_2$ est cependant une réaction lente. En effet, des temps de recuit de plusieurs centaines d'heures à 400°C sont nécessaires pour atteindre une mise en ordre partiel d'échantillons de $FeNi_3$ macroscopiques (les paramètres d'ordre obtenus variant de 50 à 80%). On peut donc s'attendre dans nos conditions expérimentales à n'obtenir que l'alliage désordonné (Figure 13b).

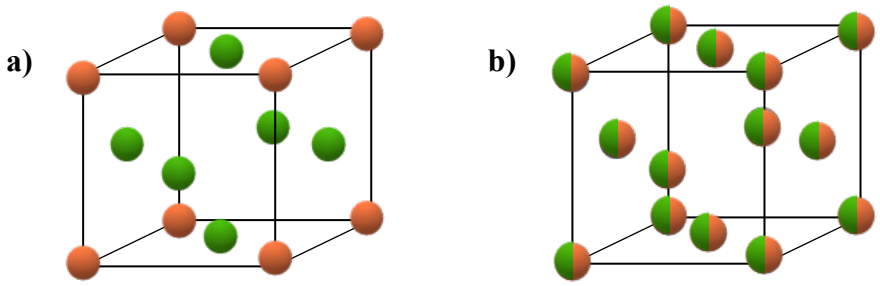


Figure 13: Maille cristalline de l'alliage $FeNi_3$ (a) ordonné et (b) désordonné. Rouge : atomes de Fe. Vert : atomes de Nickel.

Les diffractogrammes sur poudres obtenus pour les NPs synthétisées pour les rapports de précurseurs Fe/Ni : 1/3, 1/4 et 1/5 présentent les pics caractéristiques d'une structure fcc. L'attribution de ces pics à l'alliage désordonné $FeNi_3$ est cependant délicate, l'élargissement des pics dû à la taille nanométrique des cristallites laisse planer l'incertitude entre une structure Ni fcc et l'alliage souhaité. On peut noter qu'aucun pic correspondant à l'oxydation de l'alliage n'est observé, les conditions de synthèse conduisent donc à des particules métalliques.

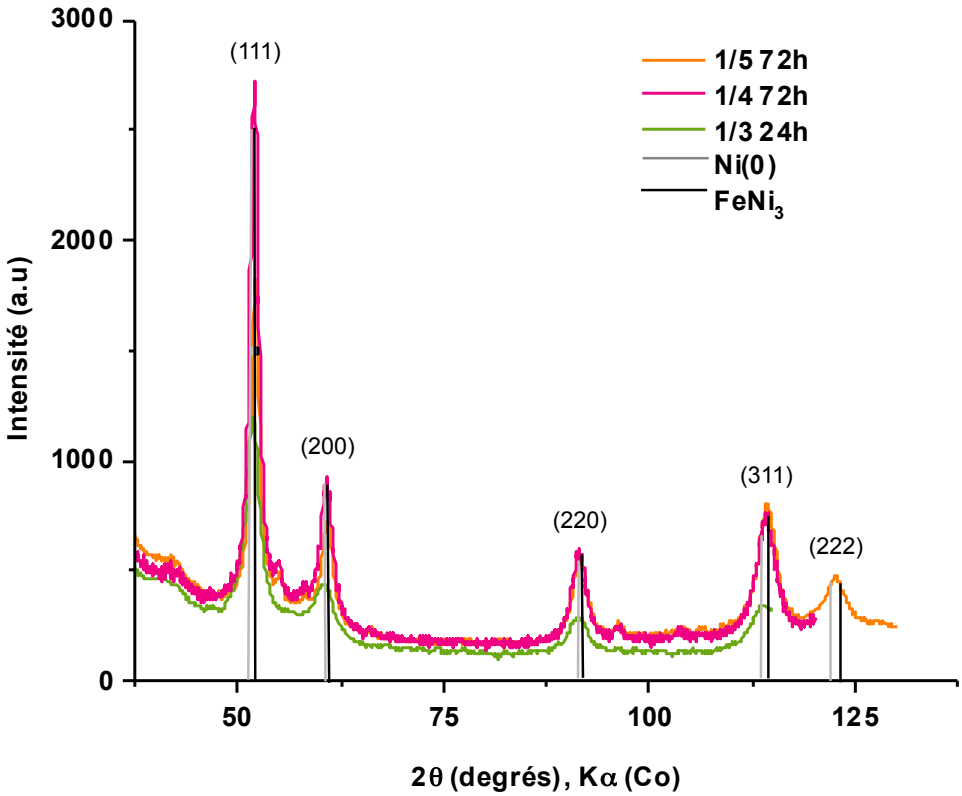


Figure 14: Diffractogrammes des nanoparticules synthétisées avec différentes proportions de nickel. Les références du Ni(0) (noir) et de l'alliage $FeNi_3$ (gris) sont issues respectivement des fiches JCPDS 00-004-0850 et 00-038-0419.

L'estimation de la taille des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction a été déduite en utilisant la formule de Scherrer :

$$L = \frac{0{,}9\lambda}{B_{cor}\cos(\theta)}$$

Avec L la taille moyenne de cristallites, λ la longueur d'onde des rayons X utilisés, θ la moitié de la déviation angulaire correspondante et B_{cor} la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction corrigé de l'élargissement instrumental.

Le tableau 1 résume les résultats trouvés en effectuant cette estimation sur le premier pic de diffraction, correspondant à la famille de plans {111}. Les tailles de cristallites, comprises entre 8 et 10 nm, sont bien inférieures aux tailles moyennes des nanoparticules observées par MET (~15nm), indiquant que les nanoparticules sont soit polycristallines, soit partiellement mal cristallisées, et ce quelles que soient les conditions de synthèse choisies.

Conditions de synthèse	Taille NPs (nm)	Taille des cristallites
1/3 24h	15,1	6,2
1/4 72h	16,1	8,6
1/5 72h	22,3	9,2

Tableau 1: Taille des nanoparticules mesurée par MET et taille des cristallites

- **Microscopie électronique à haute résolution (HRTEM)**

L'analyse locale de la structure cristalline a été effectuée par microscopie électronique à transmission en mode haute résolution (HRTEM). Seul un échantillon a pu être analysé : celui préparé avec 4 équivalents de nickel après 3j de réaction.

La majorité des particules observées sont polycristallines (Figure 15a). L'analyse locale par transformée de Fourier met en évidence une structure fcc, observée suivant l'axe de zone <110>. Si certaines particules semblent monocristallines (Figure 15c), des simulations ont montré qu'elles correspondaient en réalité à des particules maclées observées perpendiculairement au plan de macle.

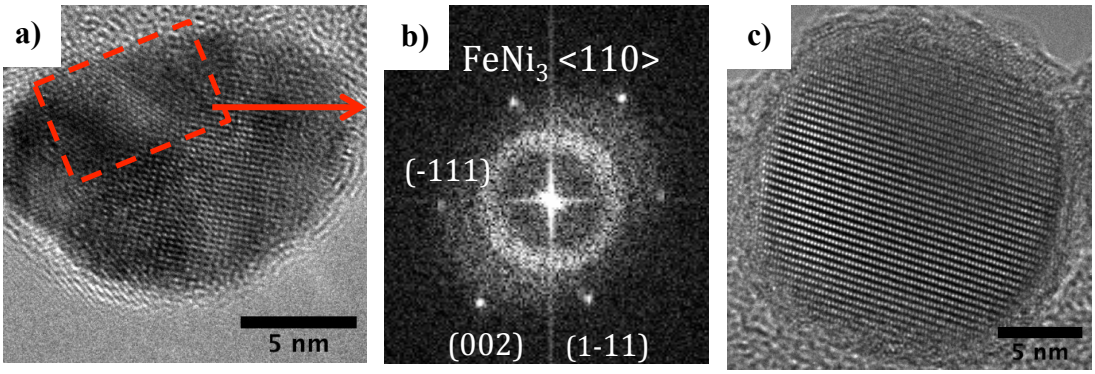


Figure 15: Images HRTEM des nanoparticules synthétisées avec un ratio Fe/Ni de 1/4 montrant a) une nanoparticule polycristalline b) et la transformée de Fourrier locale correspondante, et c) une particule maclée.

Les analyses globales, par DRX, et locales par HRTEM sont donc en accord. Les particules obtenues sont polycristallines et présentent la structure fcc caractéristique de l'alliage $FeNi_3$, même si à ce stade nous ne pouvons encore conclure rigoureusement entre des particules de Ni pur ou l'alliage visé de par la trop grande proximité des paramètres de maille.

2.2.1.2 Analyse chimique des NPs

- **Analyses globales : ICP, MEB-EDX**

L'analyse chimique des nanoparticules obtenues a été réalisée en combinant différentes méthodes.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) a permis la détermination systématique de la composition atomique des poudres à une échelle submillimétrique. Des analyses par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) ont confirmé les analyses menées au laboratoire par MEB-EDX.

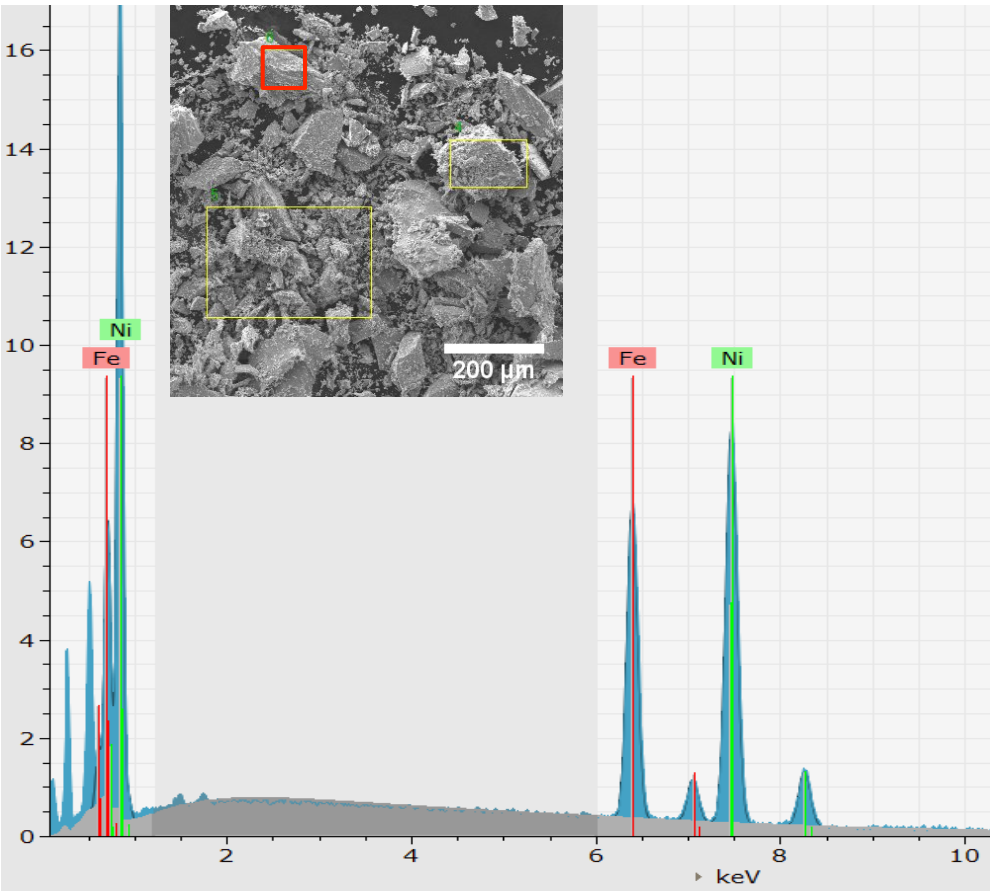


Figure 16: Spectre EDX correspondant à l'analyse de la zone rouge sur l'image MEB des nanoparticules synthétisées en présence d'un rapport Fe/Ni = 1/5

Conditions de synthèse	Taille NPs (nm)	ATG	MEB-EDX		ICP-MS	
			%Fe	%Ni	%Fe	%Ni
1/3 24h	15,1	95	40	60		
1/4 72h	16,1	89	33	67	29	69
1/5 72h	22,3	93	31	69	28	72

Tableau 2: Analyses chimiques des différentes nanoparticules étudiées

On peut noter un bon accord entre les résultats obtenus par MEB-EDX, présentant une incertitude de +/- 5%, et les analyses par ICP-MS. Les tendances dégagées par des études systématiques en MEB-EDX pourront être considérées comme fiables dans la suite de cette étude, même si le recours à la technique d'ICP-MS n'a pu être conduit.

Une augmentation de la proportion de Ni contenue dans les nanoparticules est observée avec le nombre d'équivalent de Ni initialement mis en jeu lors de la synthèse. Si ce résultat était escompté, il est important de remarquer que la proportion de Ni est toujours en deça de la proportion initialement

utilisée dans la synthèse. Comme précisé plus tôt, les nanoparticules sont purifiées par ajout de solvant et collectées par attraction magnétique. L'analyse par MET du surnageant (Figure 17) après réaction a montré la présence de petites nanoparticules. On peut supposer que ces petites nanoparticules sont essentiellement riches en Ni, expliquant ainsi l'incorporation d'une moins grande proportion de Ni dans les particules de 15 nm.

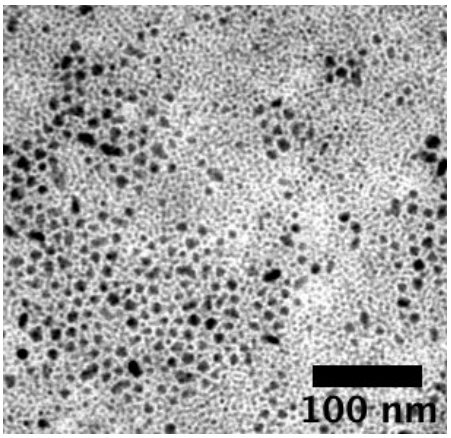


Figure 17: Image MET du surnageant après 72 h de réaction pour des NPs synthétisées en présence de 1,8 eq d'AP et pour un rapport Fe/Ni = 1/5.

- **Analyses locales : HRTEM-EDX**

Une analyse locale par HRTEM-EDX a été menée sur les nanoparticules obtenues après 72h de réaction en présence d'un rapport de précurseur Fe/Ni = 1/4. Il faut noter que les nanoparticules ont été rapidement exposées à l'air lors de l'introduction de la grille dans le microscope électronique (JEOL 2100F, résolution spatiale ~2.3Å). Le mode STEM est utilisé (Scanning Transmission Electron Microscope), correspondant au balayage de la zone imagée par un faisceau électronique de faible dimension (sonde en faisceau convergent sur l'échantillon). Contrairement à l'imagerie conventionnelle, le détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) utilisé est sensible au numéro atomique des atomes traversés. Cependant le Fe et le Ni étant proche dans le tableau périodique, aucune différence notable n'est observée directement. Une cartographie des rayons X réémis permet cependant de mettre en lumière la présence, au sein de chaque nanoparticule, d'atomes de Fe et de Ni (Figure 18). On peut noter sur ces images que la surface des nanoparticules semble plus riche en fer, cependant il est difficile de conclure à ce stade. En effet, nous ne pouvons exclure que cet enrichissement soit un artéfact lié à l'exposition à l'air des nanoparticules, comme cela avait été montré sur les particules d'alliage de FeCo lors de la thèse de C. Garnero.

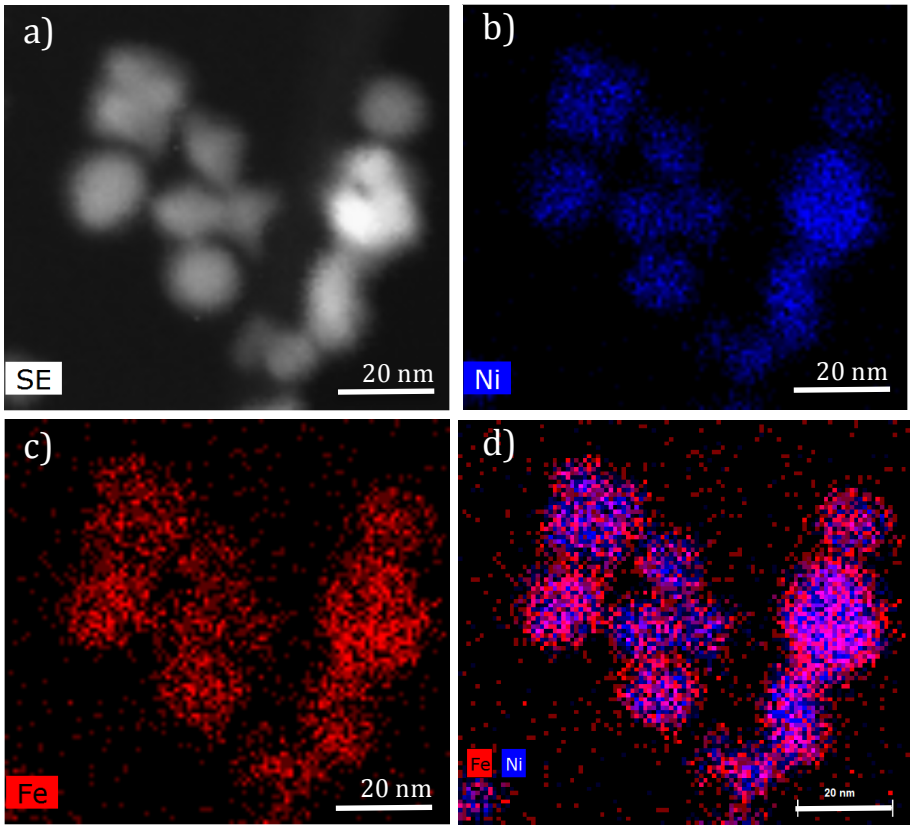


Figure 18: Cartographie STEM-EDX des nanoparticules obtenues avec un rapport Fe/Ni=1/4 et après 72 h de réaction. a) Image STEM. b) Cartographie du nickel. c) Cartographie du fer. d) Superposition du fer et nickel.

Une étude complémentaire par spectroscopie des pertes d'énergies des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS) a été menée sur le microscope ARM-200F cold FEG, qui présente une résolution spatiale de ~0,8 Å. Des cartographies ainsi que des mesures ponctuelles, chacune correspondant à un balayage rectiligne transversal d'une nanoparticule, ont été effectuées (Figure 19). Ces résultats confirment les observations en STEM-EDX à savoir que si chaque nanoparticule présente bien les deux métaux, leur distribution n'est pas homogène. Des particules présentant une structure de type cœur-coquille consistant en un cœur riche en nickel et une surface riche en fer sont principalement observées.

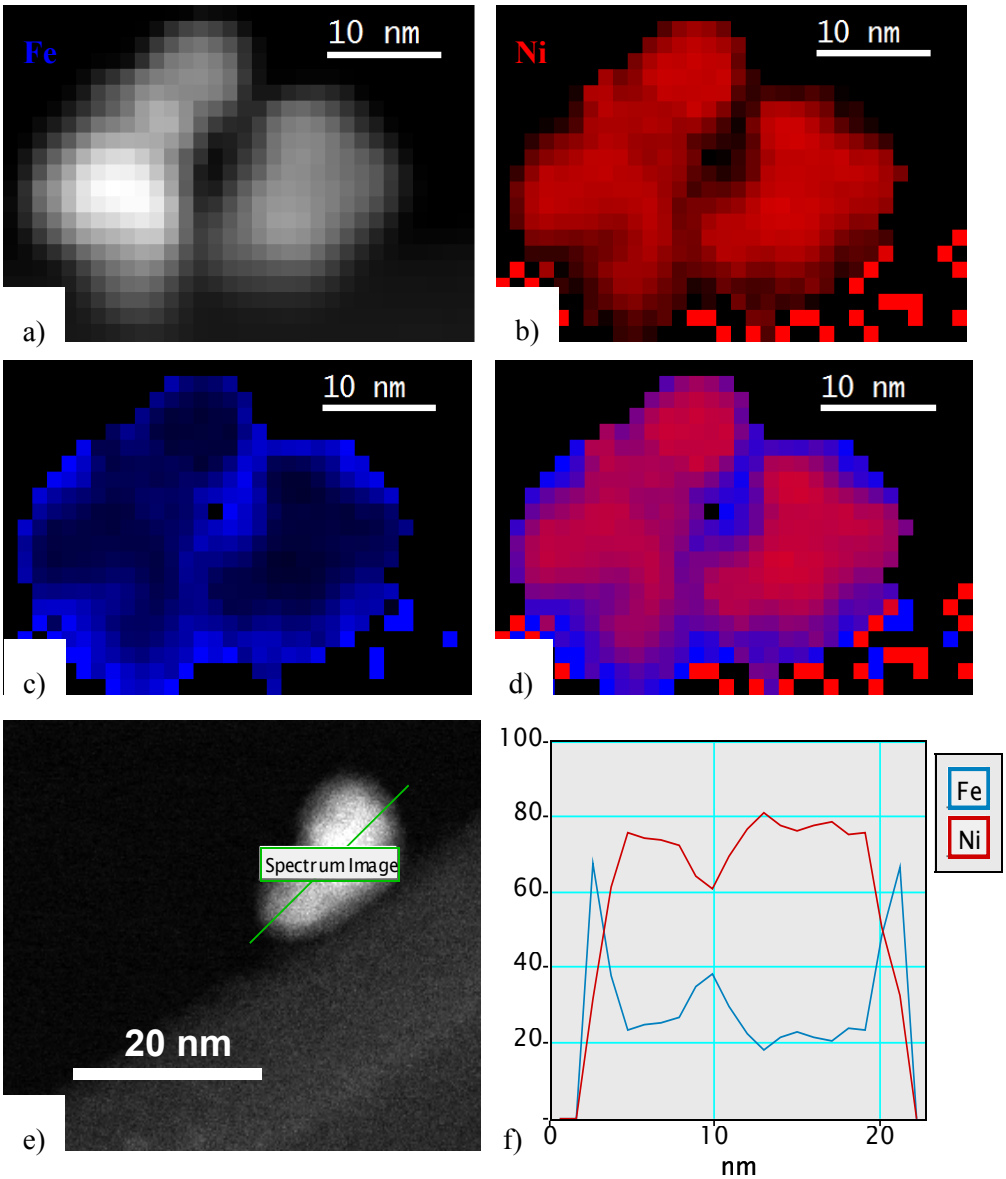


Figure 19: Cartographie STEM-EELS des nanoparticules obtenues avec un rapport Fe/Ni=1/4 et après 72h de réaction. b) Cartographie du Ni. c) Cartographie du Fe. d) Superposition du fer (en bleu) et du nickel (en rouge). e) Image STEM-EELS et f) profil mesuré suivant la ligne de scan (trait vert, figure e) du signal du nickel (en bleu) et du fer (en rouge).

- **Analyse de la surface : Propriétés catalytiques**

Si une surface riche en fer est observée par microscopie électronique, nous ne pouvons conclure avec certitude quant à sa présence sur les particules issues de la synthèse, un passage à l'air pouvant induire une oxydation des NPs étant effectué pour les analyses par microscopie.

Une façon indirecte de connaître la constitution de surface des nanoparticules issues de la synthèse est de tester leur activité catalytique en phase liquide. En effet, nous avons vu dans le chapitre bibliographique que la réaction d'HDO nécessitait la présence en surface d'atomes de Fe et de Ni.

D'après ce modèle, le fer favorise l'absorption du carbonyle –CO à la surface des nanoparticules alors que le nickel est nécessaire pour affaiblir la liaison CO.

L'activité catalytique de nos nanoparticules est donc testée avec un substrat modèle des molécules plateformes issues de la biomasse, l'acétophénone. Ce substrat comprend un cycle aromatique et une fonction carbonyle et l'hydrogénation de ce substrat peut mener à l'obtention de plusieurs produits résumés dans la Figure 20, il est donc très représentatif des substrats que nous voulons étudier (Cf. chapitre bibliographique, HDO du furfural et de HMF). De plus, les conditions de catalyse classiquement utilisées sont également proches de celles utilisées pour le furfural et l'HMF, à savoir des pressions en H_2 supérieures à 10 bars, des températures supérieures à 150 °C et des temps de réaction très longs[9].

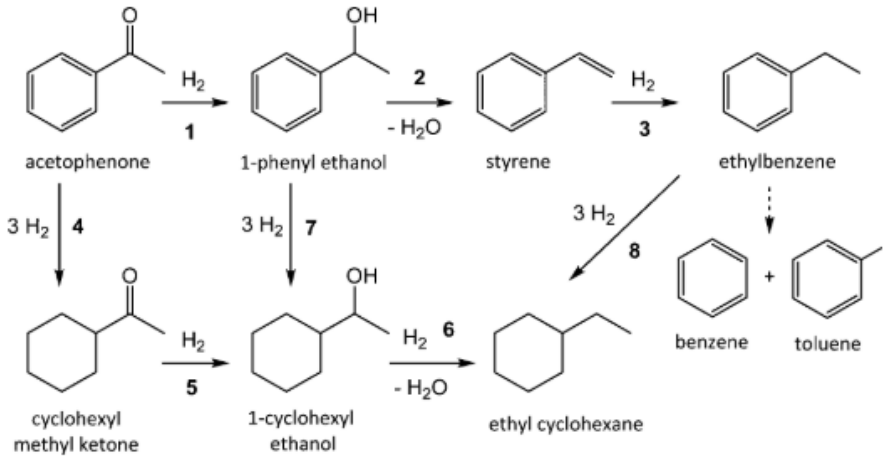


Figure 20: Produits issus de l'hydrogénation de l'acétophénone. Extrait de [[9]].

Le produit d'hydrodésoxygénation visé est l'éthylbenzène. Un des objectifs de cette thèse est de réaliser ces réactions d'HDO en solution. Une preuve de concept de l'utilisation du champ magnétique pour activer thermiquement des réactions en solution a déjà été apportée par Asensio *et al*[10] (cf chapitre bibliographique). Ils ont réalisé l'HDO de l'acétophénone en éthylbenzène en présence de FeC@Ru et en appliquant une amplitude de champ de 58 mT. Le même montage sera utilisé pour nos expériences (Figure 21).

Figure 21: Bouteille Fischer-Porter surmontée d'un manomètre et placée au centre d'une bobine.

Une bouteille Fischer-Porter contenant 10 mol% de Ni (Ni métallique déduit des analyses ATG) est chargée sous 3 bars de dihydrogène. Le solvant utilisé est le mésitylène, choisi pour son point d'ébullition élevé et la bonne solubilité des nanoparticules dans ce solvant. L'expérience est menée pendant 3h sous un champ magnétique alternatif, présentant une fréquence de 300 kHz et une amplitude de 49 mT.

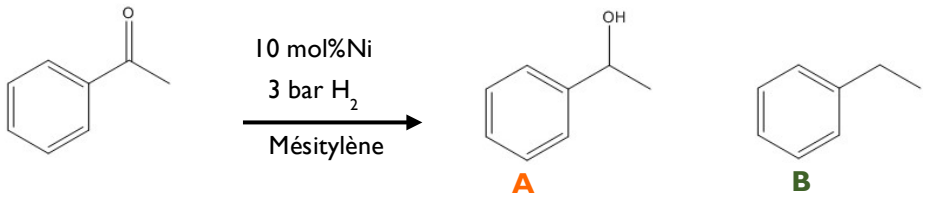


Figure 22: Conditions réactionnelles pour l'HDO de l'acétophénone.

Nanoparticules utilisées Rapport Fe/Ni – Temps de réaction	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
		A	B
1/3 24h	10	-	10
1/4 72h	14	-	14
1/5 72h	18	-	22

Tableau 3: Résultats catalytiques obtenus avec les différents catalyseurs utilisés.

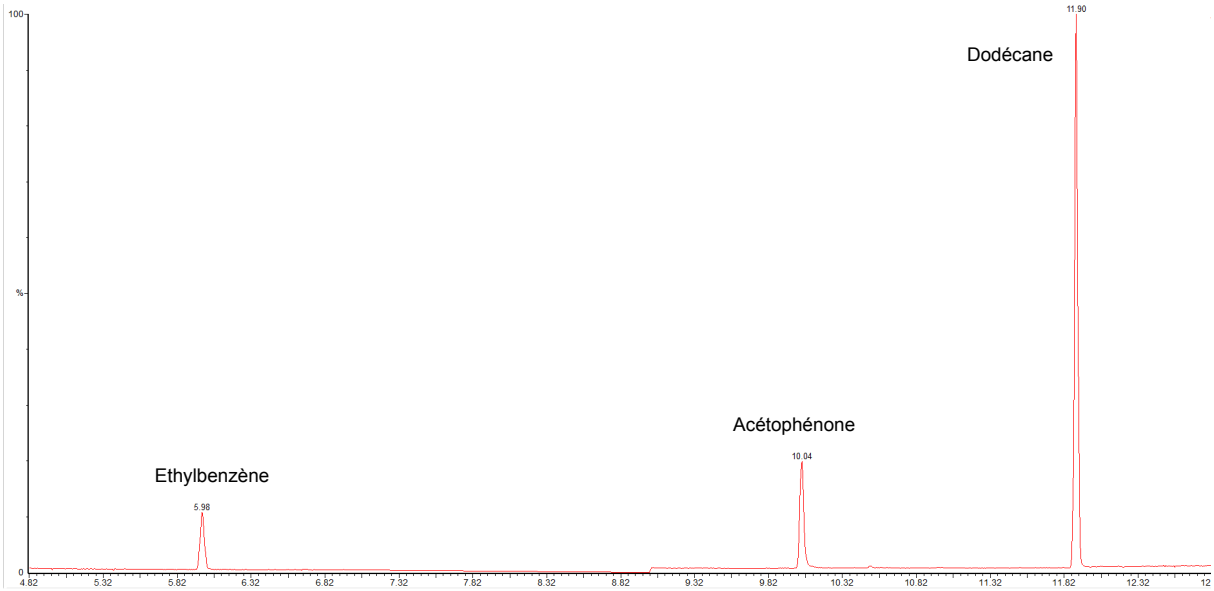


Figure 23: Chromatogramme réalisé après HDO de l'acétophénone avec les NPs 1/5 72h.

L'éthylbenzène est le seul produit d'hydrogénation obtenu (Figure 23). Seul le Ni pur ou des métaux nobles comme le ruthénium peuvent donner des produits d'hydrogénation du cycle aromatique. Le fer en surface empêche ces réactions, car il permet l'absorption du carbonyle à sa surface et favorise ainsi la réaction d'HDO plutôt que l'hydrogénation du cycle.

La quantité d'éthylbenzène obtenue augmente avec la quantité de Ni contenue dans les nanoparticules, en accord avec les résultats présentés dans la bibliographie. Cependant, les rendements sont très faibles ce qui pourrait confirmer que la surface est riche en fer mais ne présente pas suffisamment de nickel accessible pour catalyser la réaction. De plus, le produit intermédiaire de l'HDO, le 1-phényl éthanol, n'a pas été observé. Sa déshydratation est favorisée pour des températures très élevées, la chaleur dégagée par les nanoparticules doit donc être importante.

- Analyse chimique par spectroscopie **Mössbauer**

La spectroscopie Mössbauer est basée sur l'absorption d'un rayonnement gama émis par une source radioactive de cobalt, elle permet de sonder les niveaux d'énergie de certains atomes, en particulier du fer et ainsi de déterminer leur environnement électronique et leur degré d'oxydation.

La Figure 24 représente le spectre Mössbauer obtenu à 77 K pour les nanoparticules synthétisées avec un rapport Fe/Ni 1/4. Le sextet très large obtenu est représentatif de la présence d'une multitude d'environnement chimique des atomes de fer au sein des nanoparticules. Des champs hyperfins caractéristiques du fer métallique sont ainsi observés (34 T). Les champs supérieurs peuvent être dus aux effets de surface comme montré durant la thèse de L.-M. Lacroix. Cependant aucune signature d'oxyde de fer (caractérisé par des champs hyperfin de 42-44 T) n'est observée.

La principale contribution chimique provient de champs hyperfin faibles, entre 28 et 32 T correspondant à la présence d'atomes de Ni dans l'environnement du fer, soit à des structures chimiques locales de type $FeNi_X$. Les valeurs de champ les plus faibles (28 T) sont caractéristiques de l'alliage $FeNi_3$.

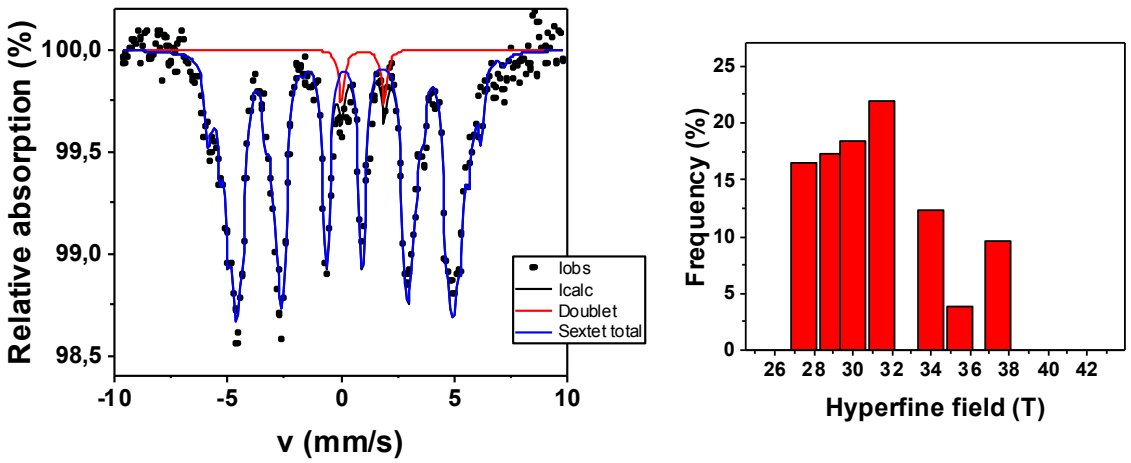


Figure 24: Spectre Mössbauer mesuré à 77K des nanoparticules synthétisées en présence d'un rapport de précurseur Fe/Ni = 1/4.

2.2.2 Propriétés magnétiques

2.2.2.1 Mesure de magnétométrie

Les propriétés magnétiques des poudres sont obtenues de manière systématique par analyse par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). Les cycles d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué sont enregistrés à 300K et 5K. La mesure à température ambiante permet de déterminer l'aimantation à saturation (Ms) et le champ coercitif ($\mu_0 H_c$) de la poudre, deux paramètres importants pour l'utilisation en hyperthermie magnétique (Cf. chapitre 1). La mesure à basse température, effectuée après un refroidissement sous champ magnétique (3T), permet de détecter la présence éventuelle d'une couche d'oxyde. En effet, un décalage du cycle d'aimantation vers les champs négatifs est alors observé via l'apparition d'un champ d'échange entre le cœur métallique et la coquille d'oxyde[11].

Quels que soient les conditions expérimentales, les cycles d'aimantation à basse température sont toujours centrés. Aucune évidence de la présence d'une coquille d'oxyde n'est donc observée, en accord avec les précédents résultats par DRX et spectroscopie Mössbauer.

Concernant les cycles à température ambiante, toutes les particules présentent un caractère ferromagnétique doux (Figure 25). Les cycles d'aimantation présentent des champs coercitifs faibles (<100mT) et des susceptibilités élevées (définies par la pente de la courbe d'aimantation, c'est la

capacité du matériau à s'aimanter). Les valeurs d'aimantation à saturation comprises entre 80 et 110 $A.m^2.kg^{-1}$ sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour l'alliage massif $FeNi_3$[12].

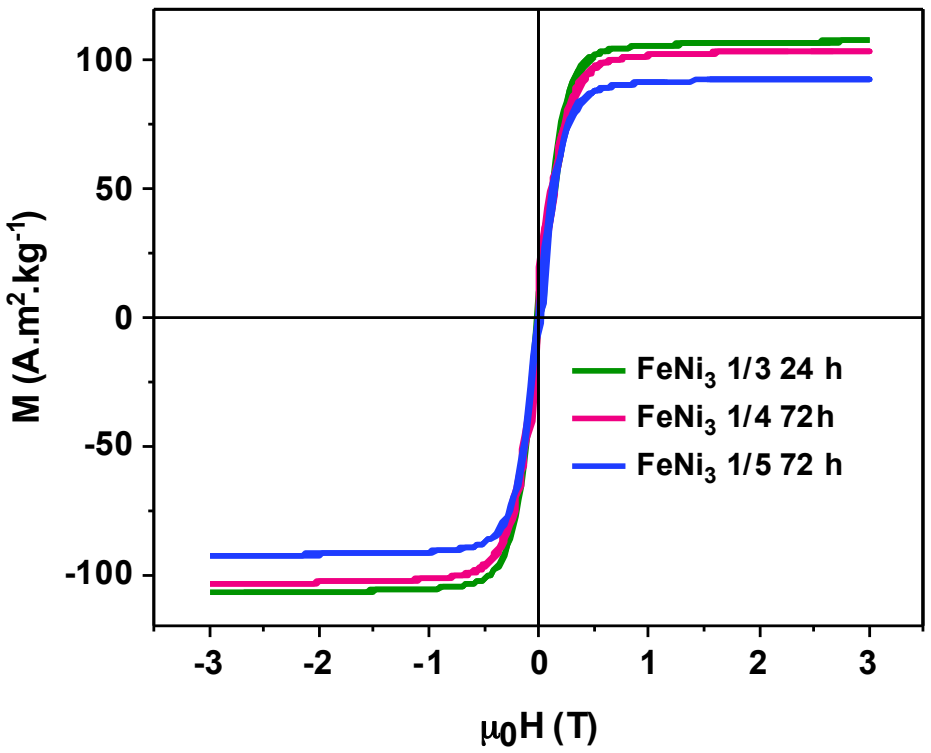


Figure 25: Superposition des cycles d'hystérésis mesurés pour des nanoparticules synthétisées en présence d'un rapport de précurseur de Fe/Ni = 1/3 (vert), 1/4 (rouge) et 1/5 (bleu).

Comme attendu, l'aimantation à saturation décroit avec l'augmentation de la proportion atomique de nickel (cf Figure 4), les valeurs d'aimantation du fer et du nickel massif étant respectivement de 212 et 60 $A.m^2.kg^{-1}$.

Nanoparticules utilisées Rapport Fe/Ni – Temps de réaction	MEB-EDX		Ms ($A.m^2.kg^{-1}$)	Hc 5K (mT)
	%Fe	%Ni		
1/3 24h	40	60	106	6,2
1/4 72h	33	67	103	4,3
1/5 72h	31	69	92	3,3

Tableau 4: Analyses magnétiques des différentes nanoparticules étudiées

2.2.2.2 Mesure de puissance de chauffe (SAR)

La détermination de la puissance de chauffe des nanoparticules exposées à un champ alternatif haute fréquence est représentée par le débit d'absorption spécifique noté SAR (Cf. chapitre 1). Le SAR est défini comme la quantité de chaleur dégagée en une seconde par un gramme de matériau magnétique, il est exprimé en $W.g^{-1}$. La mesure de SAR est effectuée par calorimétrie, l'échantillon sous forme de poudre, est soumis à un champ alternatif à une fréquence de 100 kHz et d'amplitude variable (entre 0 et 47 mT), cette technique est détaillée dans l'annexe 1.

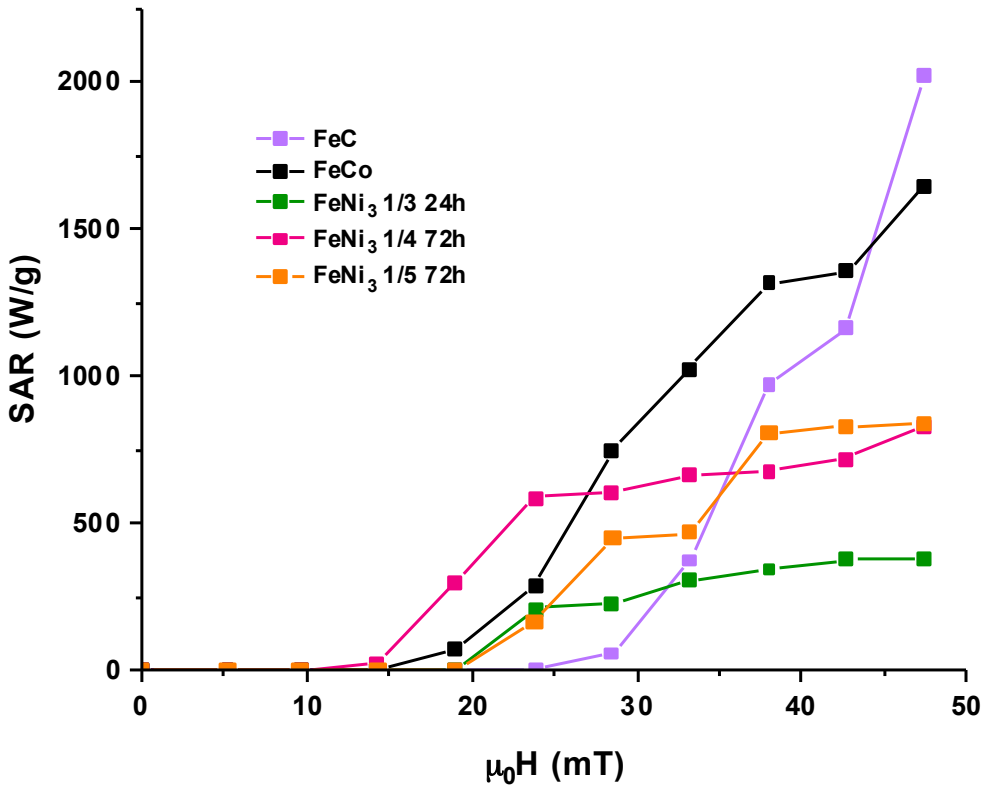


Figure 26: Evolution des puissances de chauffe (SAR) mesurées pour les nanoparticules synthétisées avec différents rapports Fe/Ni et les particules de FeC et FeCo classiquement utilisées au laboratoire.

Les courbes de puissance de chauffe en fonction de l'amplitude du champ magnétique présentent toutes un champ critique en dessous duquel l'élévation de température mesurée est très faible (Figure 26). En effet, si le champ appliqué est inférieur au champ coercitif des NPs, un mécanisme de chauffage par relaxation de Néel est observé, conduisant à de très faibles échauffements. Au-delà, un échauffement par retournement de l'aimantation est observé, conduisant à de fortes élévations de température. Pour les particules de fer-nickel que nous avons synthétisées, ce champ est compris entre 15 et 20 mT, ce qui confirme le caractère doux de nos nanoparticules, déjà caractérisées par VSM.

Le SAR étant proportionnel à l'aire du cycle d'hystérésis balayé lors du retournement de l'aimantation multiplié par la fréquence d'excitation, l'on peut s'attendre à des valeurs de SAR augmentant avec l'aimantation à saturation des NPs. Par conséquent dans notre cas, nous pourrions attendre un SAR plus élevé pour les particules synthétisées avec un rapport Fe/Ni = 1/3 et qui présentent un Ms de 106 $A.m^2.kg^{-1}$. Or il n'en est rien, les particules synthétisées avec un rapport Fe/Ni = 1/5 et présentant le plus faible Ms à 92 $A.m^2.kg^{-1}$ présentent la plus forte valeur de SAR (840 $W.g^{-1}$) au champ maximal de 47 mT.

Cet effet, non trivial s'explique par la variation en taille des NPs conduisant à des pertes par hystérésis plus importantes pour les particules les plus grosses que sont les particules obtenues en présence d'un rapport 1/5. Une étude physique complémentaire a été menée dans le cadre de la thèse de Nicolas Mille mais ne sera pas détaillée dans ce manuscrit.

Nanoparticules utilisées Rapport Fe/Ni – Temps de réaction	Taille des NPs(nm)	MEB-EDX		Ms ($A.m^2.kg^{-1}$)	SAR ($W.g^{-1}$) (28 mT, 100 kHz)	SAR ($W.g^{-1}$) (47 mT, 100 kHz)
		%Fe	%Ni			
1/3 24h	15,1	40	60	106	520	600
1/4 72h	16,1	33	67	103	600	820
1/5 72h	22,3	31	69	92	450	840

Tableau 5: Tableau comparatif des propriétés magnétiques des nanoparticules.

Sur ce même graphique, les courbes de SAR des synthèses réalisées avec différents rapports Fe/Ni sont comparées à celles des nanoparticules synthétisées au laboratoire, FeC et FeCo. Les champs critiques à partir desquels une élévation de température importante est observée sont plus faibles pour les nanoparticules $FeNi_3$ préparées avec les rapports Fe/Ni = 1/4 et 1/5 que pour les particules de Fe et FeCo classiquement utilisées au laboratoire. Cette modulation du champ critique, grâce à l'abaissement de l'anisotropie de l'alliage permet ainsi d'obtenir des puissances de chauffe importantes (> 500 $W.g^{-1}$) pour des champs appliqués inférieurs à ceux utilisés jusqu'alors, à savoir 22 mT contre 27 et 35 mT pour des nanoparticules de FeCo et FeC respectivement.

2.3 Conclusions

Dans cette partie, nous avons analysé et comparé les propriétés des nanoparticules synthétisées avec différents rapports de Fe/Ni. La surface enrichie en fer serait à l'origine des très faibles rendements obtenus pour l'HDO de l'acétophénone. L'étude doit être donc poursuivie pour comprendre la formation des NPs, éviter l'enrichissement de la surface en Fe et ainsi améliorer les propriétés catalytiques des nanoparticules.

3. Amélioration des propriétés catalytiques des nanoparticules de $FeNi_3$

La réaction entre l'acide palmitique et le précurseur de Fe, FeNSi, conduit à la formation de carboxylate de fer. Ces espèces sont stables et constituent un réservoir de monomère se décomposant tout au long de la synthèse ce qui pourrait ainsi expliquer l'enrichissement de la surface en Fe. L'étude de la décomposition des précurseurs et des espèces intermédiaires sera menée en réalisant la synthèse dans les proportions Fe/Ni 1/5 à différents temps et températures.

3.1 Diminution du temps de réaction

Le premier paramètre étudié est le temps de réaction. La réaction a été arrêtée après 1h, 6h et 24h de réaction et les particules ainsi obtenues ont été comparées à celles obtenues après 72h de réaction et présentées dans le paragraphe 2. L'impact du temps de réaction sur les propriétés (morphologiques, structurales, magnétiques et catalytiques) a été suivi en mettant en œuvre les mêmes moyens de caractérisation qu'au paragraphe 2 à savoir, la microscopie électronique, la diffraction des rayons X, les mesures magnétiques et de chauffe et enfin la réaction d'HDO de l'acétophénone.

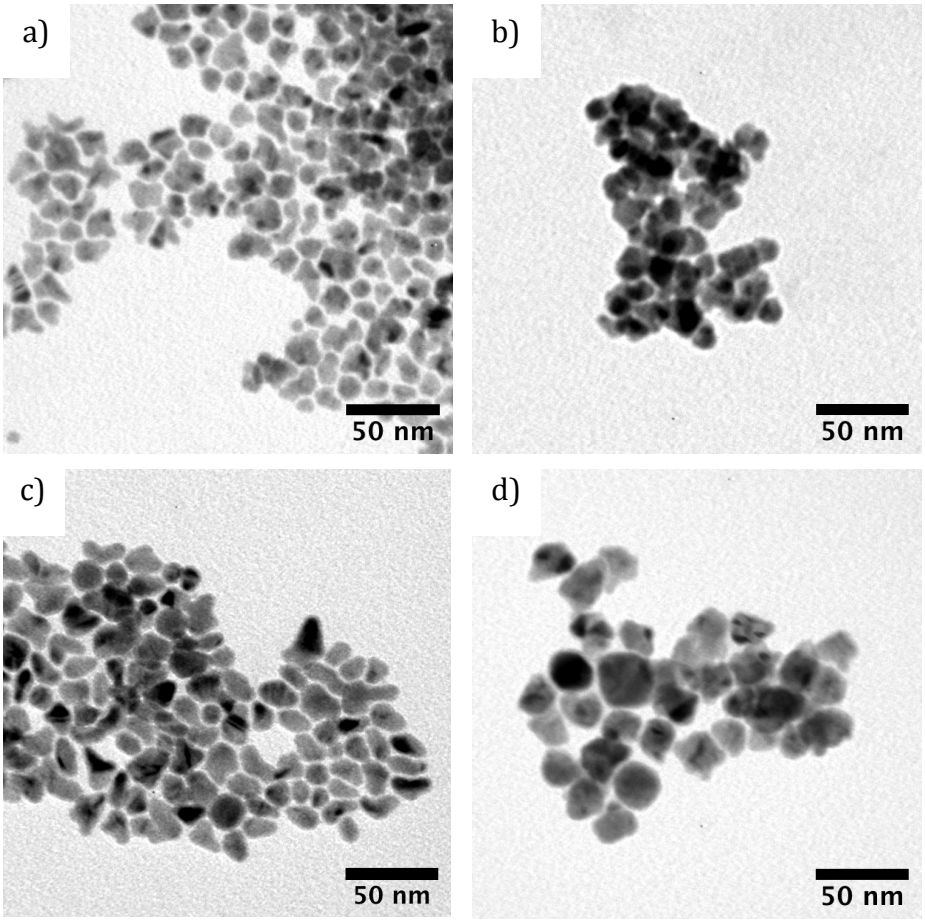


Figure 27: Images TEM des nanoparticules synthétisées avec un rapport Fe/Ni 1/5 avec différents temps de réaction a) 1h, b) 6h, c) 24h, d) 72h.

La taille des nanoparticules évolue très peu entre 1h et 6h de réaction, c'est après 72h de réaction que l'on observe une réelle augmentation de la taille, passant ainsi de 17,3 nm après 24h à 22,3 nm après 72h.

3.1.1 Analyses structurale

- **DRX**

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que les nanoparticules synthétisées, même à des temps très courts, présentent une structure cristalline de type fcc. La position des pics, ainsi que leur élargissement n'évoluent quasiment pas avec l'augmentation du temps de réaction. Par conséquent, les tailles de cristallite déterminées à partir de l'équation de Scherrer sont similaires (7 nm) pour toutes les nanoparticules synthétisées après 1h, 6h et 24h de réaction. Seules les particules obtenues après 72h de réaction présentent une taille de cristallite légèrement supérieure en accord avec l'augmentation de la taille moyenne observée en MET.

Tout comme pour l'étude présentée au paragraphe 2, la taille de cristallite est bien en deça des tailles observées par MET ce qui laisse à penser que les NPs sont probablement polycristallines.

Temps de réaction	Taille NPs (nm)	Taille des cristallites (nm)	Phase cristalline
1h	14,4 ± 1,4	7,5	*fcc*
6h			*fcc*
24h	17,3 ± 2,2	7,2	*fcc*
72h	22,3 ± 2,3	9,2	*fcc*

Figure 28: Taille des nanoparticules, des cristallites et la phase cristalline des nanoparticules synthétisées à différents temps de réaction.

Il est intéressant de noter que les nanoparticules obtenues après seulement 1h de réaction présentent la même structure cristalline que celles obtenues après 24h. La formation de l'alliage de type $FeNi_3$ ou tout du moins $FeNi_x$ semble donc être très rapide dans nos conditions réactionnelles.

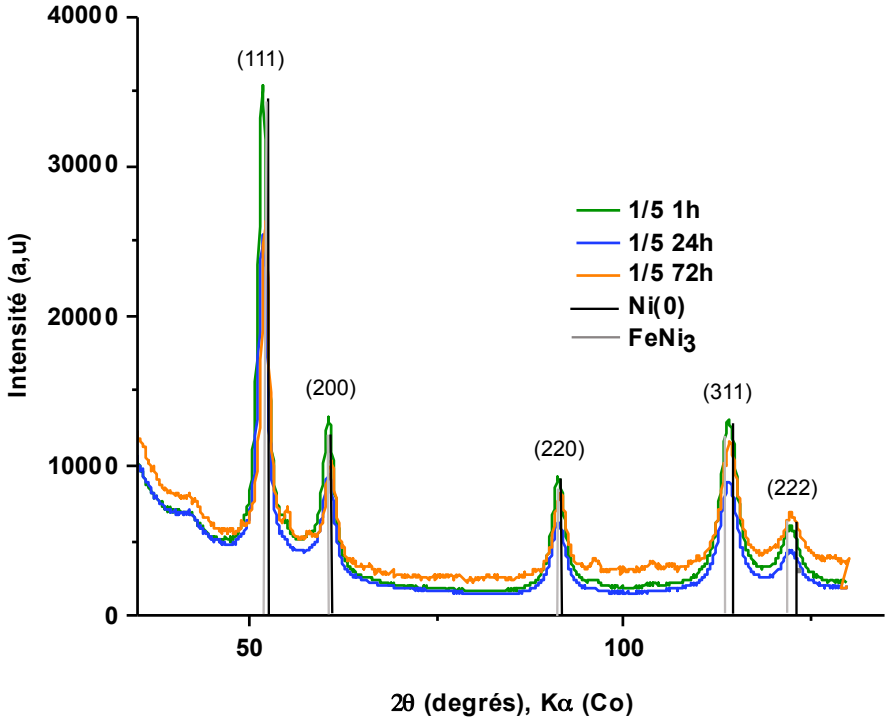


Figure 29: Diffractogrammes sur poudre des nanoparticules synthétisées avec un rapport de précurseurs Fe/Ni = 1/5 et des temps de réaction de 1h (vert), 24h (bleu) et 72h (rouge). Les références du Ni(0) (noir) et de l'alliage $FeNi_3$ (gris) sont issues respectivement des fiches JCPDS 00-004-0850 et 00-038-0419.

- **HRTEM**

Toutes les NPs n'ont malheureusement pas pu être analysées par HRTEM. Cependant, les observations faites sur les NPs obtenues après 24h de réaction confirment les conclusions de la DRX à savoir que les NPs sont polycristallines et présentent une structure fcc. La transformée de Fourier, effectuée sur la région indiquée par des pointillés blancs sur la figure 30a correspond à une structure fcc, qui peut s'indexer avec la structure de $FeNi_3$ selon l'axe de zone <111>.

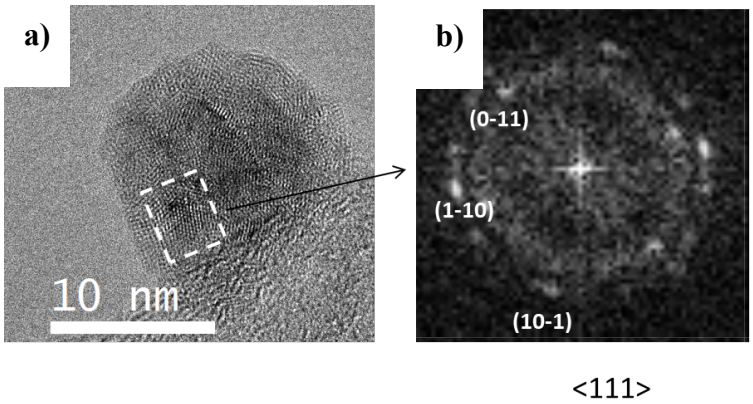


Figure 30: a) Image HRTEM des nanoparticules synthétisées avec un rapport Fe/Ni = 1/5 après 24h de réaction et b) la transformée de Fourier indexée sur l'axe de zone <111>.

3.1.2 Analyse chimique

- **Analyse globale par spectroscopie MEB-EDX :**

Selon l'analyse MEB-EDX effectuée, la proportion de Fe tend à augmenter avec le temps de réaction, passant ainsi de 25% après 1h de réaction à 31% après 72h (Tableau 7). De nouveau, la proportion de Fe mesurée dans les NPs est bien supérieures aux valeurs attendues (17%) pour un rapport de précurseur Fe/Ni = 1/5. La perte relative du nickel pourrait s'expliquer là encore par la présence, dès les temps courts, de petites nanoparticules présentes dans le surnageant (Figure 31).

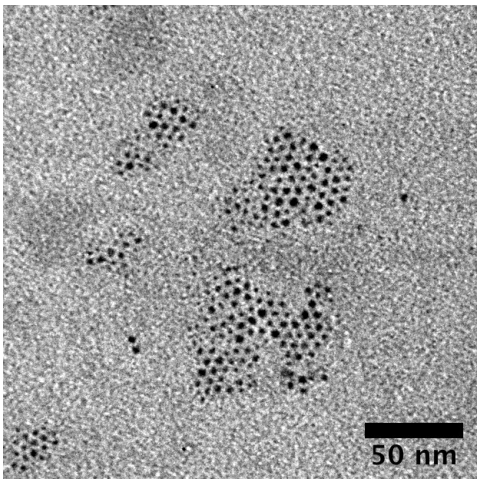


Figure 31: Image MET du surnageant après 1h de réaction dans les conditions Fe/Ni = 1/5.

- **Analyse locale par spectroscopie TEM-EDX**

Une analyse par HRTEM-EDX a été menée sur les nanoparticules synthétisées après 24 h de réaction.

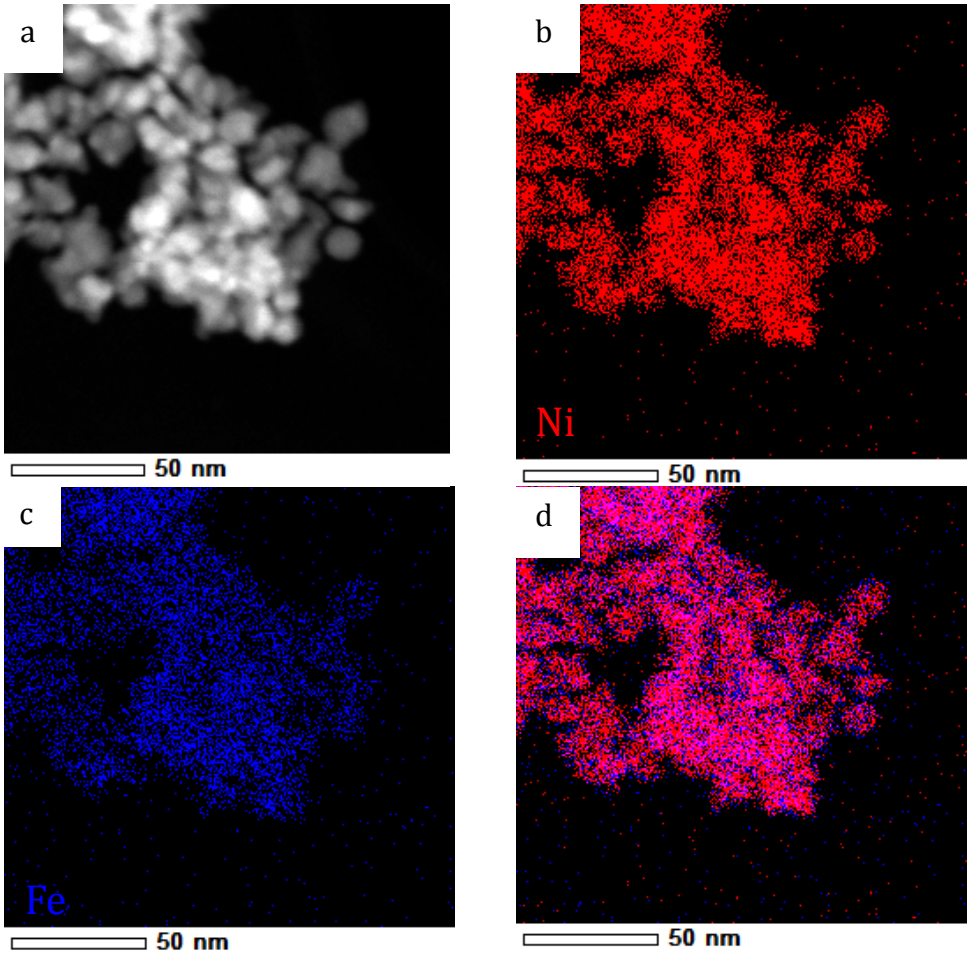


Figure 32: Cartographie STEM-EDX des nanoparticules obtenues après 24h de réaction pour un rapport de précurseur Fe/Ni = 1/5. a) Image STEM et cartographie EDX correspondantes pour les atomes b) de nickel, c) de fer et d) la superposition des deux.

La présence de Fe et de Ni au sein de chaque NP est confirmée après 24h de réaction. Cependant, au vue de la résolution des cartographies et de l'oxydation des NPs lors de l'introduction de la grille dans le microscope, il est difficile de conclure sur la présence ou non d'une coquille riche en fer.

- **Analyse de la surface : propriétés catalytiques**

Les activités catalytiques des nanoparticules synthétisées après différents temps de réaction ont été comparées vis-à-vis de l'HDO de l'acétophénone. L'activité catalytique des nanoparticules augmente avec le temps de réaction passant ainsi de 0 à 22% après 72h de réaction. Les résultats restent cependant bien en deça des valeurs attendues. On peut noter que les nanoparticules obtenues après 1h et 6h de réaction ne permettent pas de réaliser l'HDO de l'acétophénone.

Conditions de synthèse	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
		A	B
1h	0	-	0
6h	0	-	0
24	18	-	18
72	22	-	22

Tableau 6: Résultats catalytiques obtenus avec les différents catalyseurs utilisés.

- **Mössbauer**

La Figure 30 représente le spectre Mössbauer des nanoparticules obtenues après 24h de réaction. Le spectre est similaire à celui obtenu pour les nanoparticules synthétisées avec un rapport Fe/Ni 1/4. Le sextet est très large, les valeurs en champ hyperfin indiquent la présence de $FeNi_x$ (de 26 à 32 T) et de Fe(0) (de 34 à 40 T).

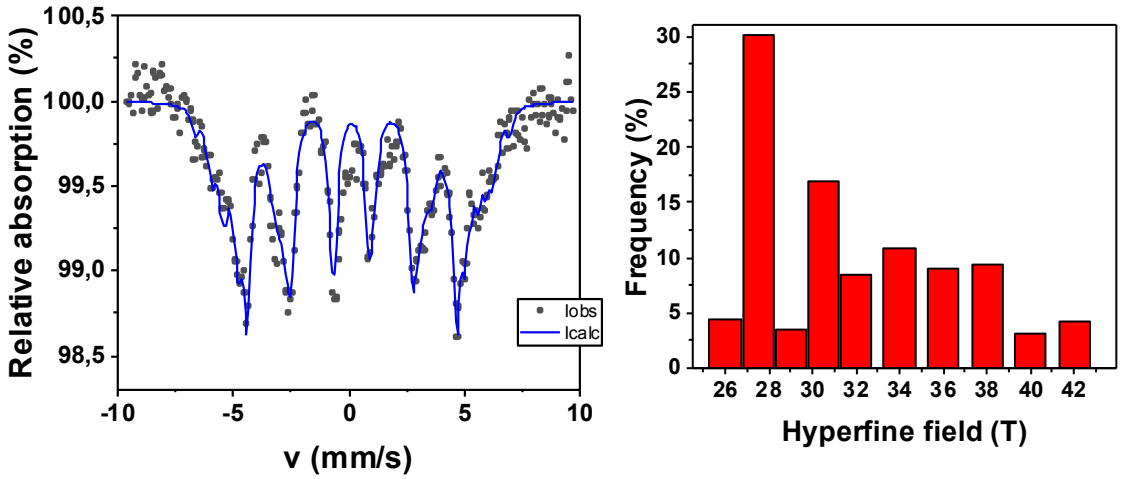


Figure 33: Spectre Mössbauer des nanoparticules obtenues après 24h de réaction à 150°C.

3.1.3 Analyse des propriétés magnétiques

L'aimantation à saturation mesurée sur les cycles d'hystérésis à 300 K diminue avec l'augmentation de la proportion de fer contenue dans les nanoparticules. Alors que les nanoparticules obtenues après 1h et 6h présentent des valeurs de Ms similaires à environ 100 $A.m^2.kg^{-1}$, l'aimantation à saturation chute brutalement à 80 $A.m^2.kg^{-1}$ après 24h de réaction. Cette observation est assez surprenante, en effet nous avons montré au paragraphe 2 que l'aimantation à saturation suivait l'évolution de la teneur en Fe. Or ici, l'augmentation de la teneur en fer s'accompagne de la diminution du Ms. Un modèle

basé sur l'apparition progressive de l'alliage $FeNi_3$, qui présente en moyenne une aimantation plus faible que celle strictement attendue pour un tel composé sera présenté ci-après pour expliquer ce résultat surprenant.

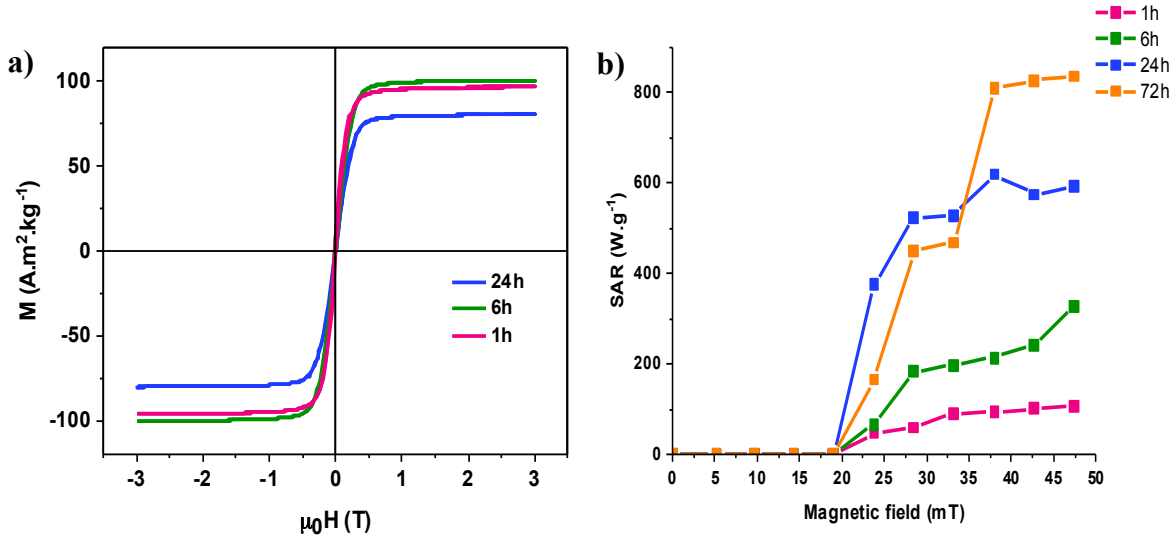


Figure 34: a) Cycles d'hystérésis mesurés à 300K pour des nanoparticules synthétisées en présence d'un rapport de précurseurs Fe/Ni = 1/5 après 1h (rouge), 6h (vert) et 24h (bleu) de réaction. b) Evolution des SAR en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué pour ces mêmes nanoparticules.

Tout comme nous avions pu l'observer au paragraphe 2, l'évolution du SAR ne suit pas l'évolution de l'aimantation à saturation, la taille des NPs augmentant avec le temps de réaction. Ainsi les valeurs de SAR déterminées pour les NPs synthétisées après 1h et 6h de réaction sont très faibles (100 et 334 $W.g^{-1}$ à 47 mT respectivement). Pour des temps de réaction plus longs, on note une augmentation du SAR pour atteindre des valeurs de 600 (24h) et 800 $W.g^{-1}$ (72h).

Temps de réaction	Taille NPs (nm)	MEB-EDX %Fe	MEB-EDX %Ni	Taille des cristallites (nm)	Phase cristalline	Ms 300K ($A.m^2.kg^{-1}$)	Hc 5K (mT)	SAR ($W.g^{-1}$)
1h	14,4 ± 1,4	25	75	7,5	*fcc*	96	5,1	100
6h		26	74		*fcc*	100	3,6	330
24h	17,3 ± 2,2	29	71	7,2	*fcc*	80	3,4	600
72h	22,3 ± 2,3	31	69	9,2	*fcc*	92	3,3	800

Tableau 7: Tableau récapitulatif des analyses réalisées sur les nanoparticules synthétisées en présence d'un rapport de précurseur Fe/Ni = 1/5 et pour des temps de réaction variant de 1 à 72h.

3.2 Conclusions

D'après cette étude, après 1h de réaction, des nanoparticules de 14 nm constituées de fer et de nickel sont déjà formées. La décomposition des précurseurs est donc rapide, même si nous pouvons supposer qu'elle n'est pas totale, la taille des nanoparticules évoluant au cours du temps. Les nanoparticules synthétisées à 1h et 24h présentent la même structure fcc et une taille similaire mais leurs propriétés magnétiques sont très différentes. La formation de l'alliage ne doit pas être immédiate, car après 1h de réaction, les métaux sont présents au sein de la même nanoparticule, mais l'alliage n'est pas formé. La combinaison des valeurs de Ms des deux métaux étant plus grande que celle de l'alliage, cela expliquerait pourquoi les Ms à 1 et 6h sont plus élevées.

De plus, les valeurs de SAR sont très faibles pour des temps de synthèse courts, et pourraient expliquer pourquoi les nanoparticules ne permettent pas l'HDO de l'acétophénone.

3.3 Diminution de la température de réaction

L'objectif est de diminuer la température de réaction pour ralentir la cinétique de décomposition des précurseurs et notamment la décomposition des carboxylates de fer. La réaction est effectuée pendant 24h à 100 puis 120 °C.

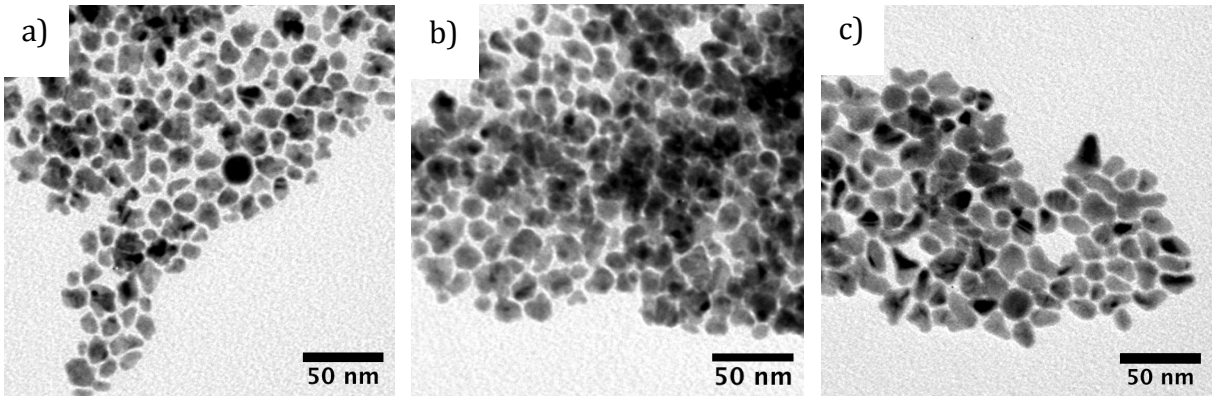


Figure 35: Images MET des nanoparticules après synthèse à a) 100°C, b) 120°C, c) 150°C pendant 24h.

Les tailles des nanoparticules synthétisées à 100 et 120°C sont très proches (environ 14 nm).

- **DRX**

L'analyse DRX réalisée sur les nanoparticules synthétisées à 100 et 150°C présentent les pics correspondant à une phase fcc, mais leur indexation reste difficile. Les tailles de cristallite obtenues par la formule de Scherrer sont bien inférieures à la taille des nanoparticules mesurées par MET. Les nanoparticules sont donc polycristallines.

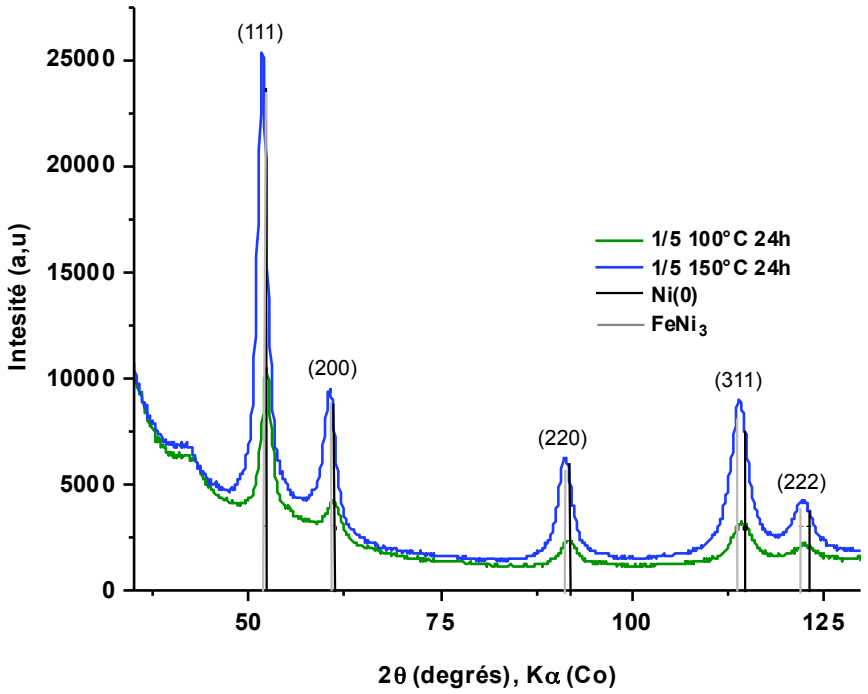


Figure 36: Superposition des diffractogrammes obtenues pour des nanoparticules synthétisées à différentes températures.

- **MEB-EDX**

L'augmentation de la température de réaction favorise la décomposition des carboxylates de fer pouvant s'être formés au cour de la réaction. Ceci expliquerait pourquoi l'on observe une augmentation de la quantité de fer, déterminée par MEB-EDX, avec l'augmentation de la température. Les valeurs sont résumées dans le tableau 8.

- **Propriétés catalytiques**

La capacité à réaliser l'HDO de l'acétophénone sous champ magnétique, des nanoparticules synthétisées à 100 et 120°C est quasiment nulle. Très peu d'acétophénone est convertie en éthylbenzène.

- **Propriétés magnétiques**

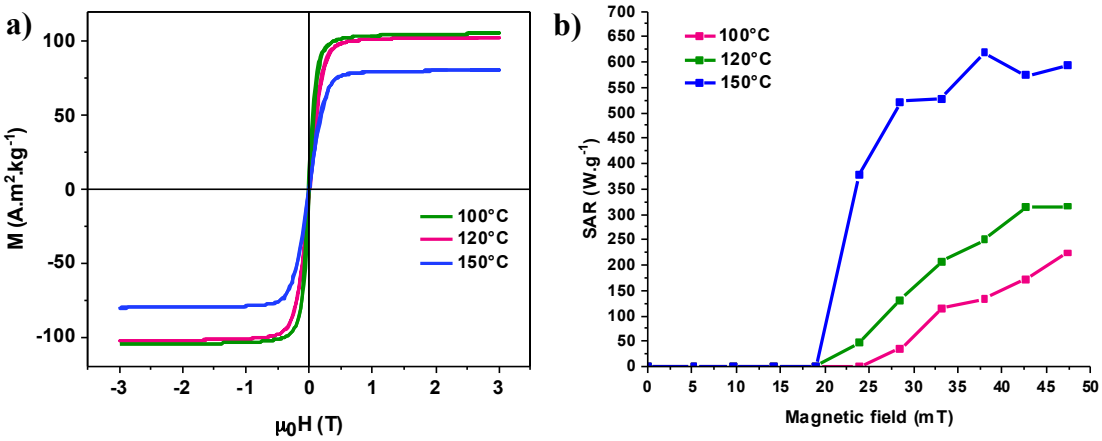


Figure 37: a) Superposition des cycles d'hystérésis mesurés pour des nanoparticules synthétisées à différentes températures. b) Superposition des courbes de SAR mesurées pour ces mêmes nanoparticules.

Les mesures d'aimantation effectuées sur ces nanoparticules présentent la même tendance observée précédemment pour les nanoparticules synthétisées à différents temps. L'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation de la proportion de fer, passant de 102 $A.m^2.kg^{-1}$ lorsque la réaction est effectuée à 100°C à 80 $A.m^2.kg^{-1}$ lorsque la réaction est effectuée à 150°C.

La tendance pour les valeurs de SAR est également similaire à la précédente. Le SAR augmente pour des nanoparticules possédant une Ms plus faible. Comme précédemment, ceci est dû à l'augmentation de la taille des NPs, favorisant un comportement ferromagnétique et donc une ouverture du cycle[13]. Ainsi, il est normal que les nanoparticules synthétisées à 150°C pendant 24h de diamètre 17,3 nm aient un SAR plus élevé que les nanoparticules synthétisées à 150°C pendant 1h ou à 100°C pendant 24h et dont le diamètre est de 14 nm. De plus, les cycles d'hystérésis à haute fréquence réalisés sur ces échantillons traduisent clairement le passage d'un état superparamagnétique à ferromagnétique (Figure 38).

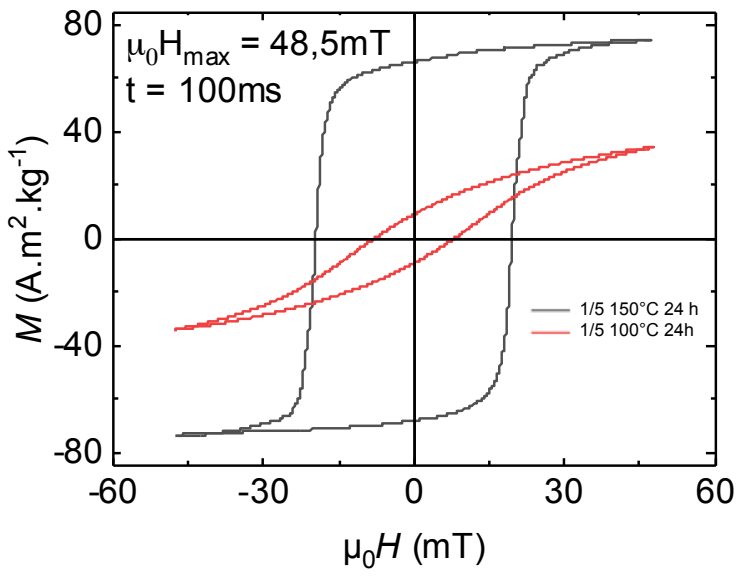


Figure 38: Cycles d'hystérésis mesurés à hautes fréquences (50 kHz) pour les nanoparticules synthétisées à 100 et 150°C pendant 24h avec un rapport Fe/Ni 1/5.

Température de réaction	Taille NPs (nm)	Taille des cristallites (nm)	MEB-EDX		Phase cristalline	Ms 300K ($A.m^2.kg^{-1}$)	Hc 5K (mT)	SAR ($W.g^{-1}$)
			%Fe	%Ni				
100	14,7 ±1,5	7	26	74	*fcc*	105	5,2	200
120	14,8 ± 2,0		21	79	*fcc*	102	2,5	300
150	17,3 ± 2,2	7,2	29	71	*fcc*	80	3,4	598

Tableau 8: Tableau récapitulatif des analyses effectuées sur les nanoparticules synthétisées à différentes températures.

3.4 Discussion des résultats

Les expériences et analyses associées ne permettent pas de déterminer avec certitude la structure des nanoparticules. Cependant, nous pouvons émettre quelques hypothèses concernant la structure en combinant les différentes analyses effectuées.

Tout d'abord, les analyses HRTEM-EDX, et les résultats catalytiques obtenus laissent penser à la formation d'une couche de fer à la surface des nanoparticules. Cette étude a été complétée par EELS confirmant une augmentation de Fe en surface des nanoparticules.

Afin de déterminer s'il y a ségrégation franche entre le Fe et Ni, c'est à dire si la structure est de type Ni@Fe, nous avons comparé les profils expérimentaux obtenus avec des profils de concentrations simulés pour deux types de structures :

- Ni@Fe: un cœur de nickel et une coquille de fer en surface
- $FeNi_3$@Fe_3Ni: un cœur composé de l'alliage $FeNi_3$ et une coquille composée de Fe_3Ni.

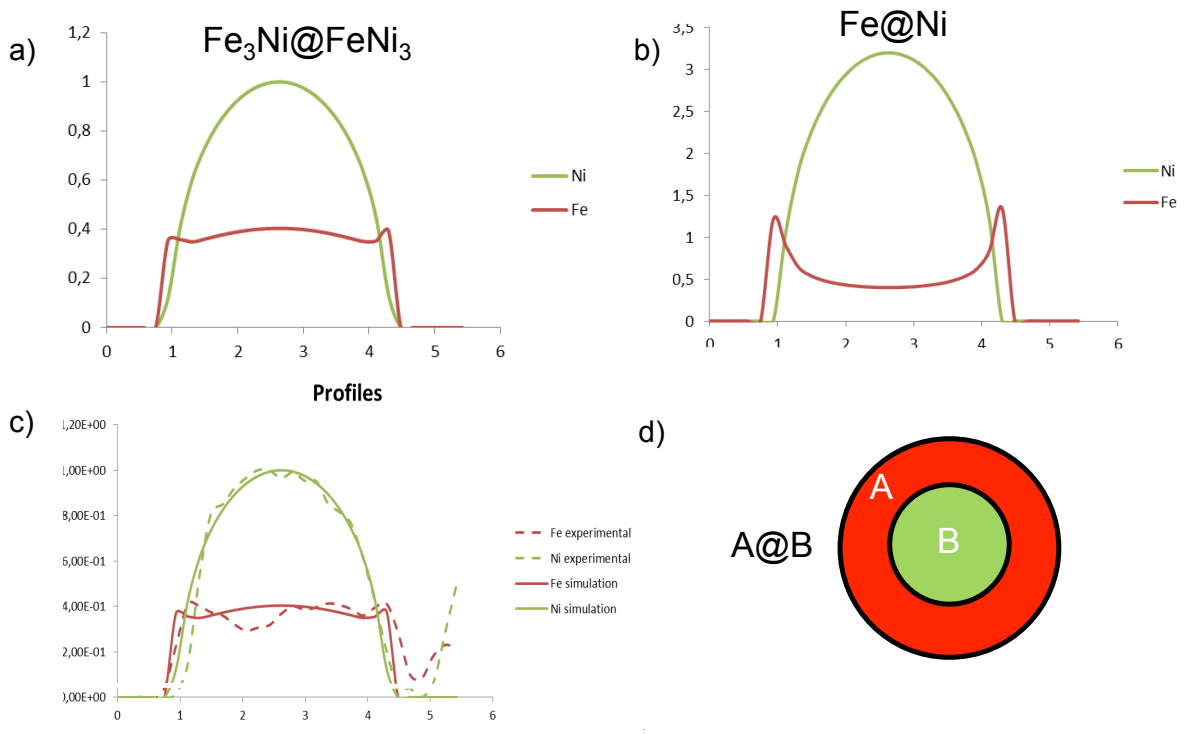


Figure 39: Comparaison entre le profil de concentration c) mesuré et les profils a) b) simulés et e) la représentation schématique de la structure de la nanoparticule.

Le profil mesuré est très bien corrélé avec le profil simulé de la structure $FeNi_3$@Fe_3Ni. Il semblerait donc que la surface soit majoritairement constituée de Fe mais que la structure n'est pas un pur cœur-coquille Ni@Fe.

Nous avons par ailleurs établi des modèles pour les mesures magnétiques. En couplant les informations de tailles des nanoparticules, obtenues par MET, et les valeurs de Ms obtenues par mesure VSM, il est possible d'estimer la taille d'une hypothétique couche de fer pour différentes structures de nanoparticules (voir annexe n°2 pour plus de détails sur le calcul). Nous avons effectué ces calculs en supposant avoir une structure cœur-coquille Ni@Fe ou $FeNi_3$@Fe. Les épaisseurs de coquille de Fe répertoriées pour les différentes synthèses effectuées ne sont pas aberrantes pour les deux structures, et sont tout à fait acceptables. Il est donc difficile de déterminer avec certitude la structure obtenue.

Synthèse	Ms 300 k (emu/g)	Diamètre (nm)	Structure	% Fe	% Ni	Diamètre du cœur (nm)	Epaisseur coquille (nm)
1/4/1,8 72 h 150°C	106	16,1	Ni@Fe	30	70	14,2	0,9
			$FeNi_3$@Fe	26	74	15,7	0,2
1/5/1,8 24 h 150°C	85	17,3	Ni@Fe	17	83	16,2	0,6
			$FeNi_3$@Fe	13	86	17,3	-
1/5/1,8 1h 150°C	96	14,4	Ni@Fe	24	75	13	0,7
			$FeNi_3$@Fe	21	79	14	0,2
1/5 24 h 120°C	102	14,8	Ni@Fe	29	71	13,1	0,9
			$FeNi_3$@Fe	25	75	14,5	0,2

Tableau 9: Diamètres du cœur et épaisseurs de coquille de Fe calculé à partir des Ms des échantillons et pour différentes potentielles structures.

Cependant, l'analyse Mössbauer montre une contribution forte en champ hyperfin de pics correspondant à un environnement chimique de type $FeNi_x$. Cette observation est donc en désaccord avec une structure de type Ni@Fe où seuls les atomes à l'interface cœur/coquille présenteraient un environnement chimique avec des atomes de Ni. On peut plutôt supposer, au vu des analyses Mössbauer que les nanoparticules seraient constituées d'un gradient de concentration allant d'un cœur riche en Ni à une surface de plus en plus riche en Fe.

De plus, l'évolution des contributions en champ hyperfin pour l'alliage $FeNi_3$, calculées à partir de l'analyse Mössbauer, augmente avec le temps et la température de réaction (Figure 40). En effet, les contribution à 28 mT correspondant à l'alliage $FeNi_3$ sont plus faibles lorsque la réaction est réalisée à 100°C pendant 24h (16%) ou à 150°C pendant 1h (25%) en comparaison aux résultats obtenus lorsque la synthèse est menée à 150°C pendant 24 h (30 %).

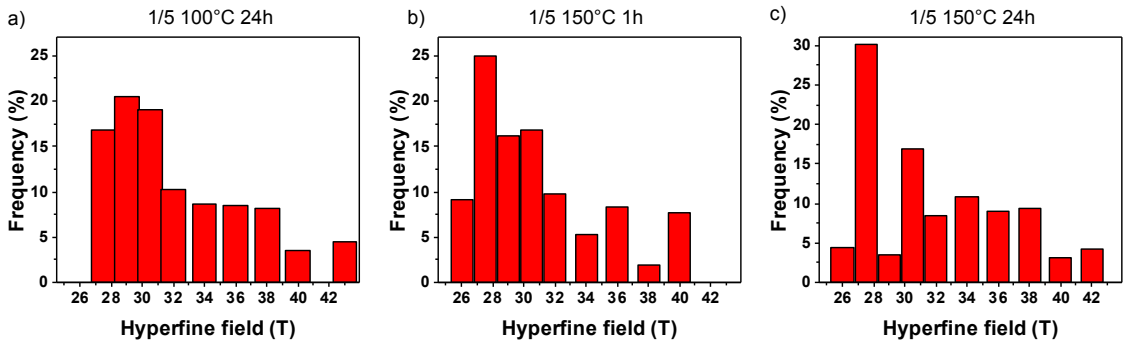


Figure 40: Contribution en champ hyperfin pour les nanoparticules synthétisées avec un rapport Fe/Ni = 1/5 et a) à 100°C pendant 24h, b) à 150°C pendant 1h et c) à 150°C pendant 24h.

Une augmentation de la quantité de fer a été détectée par MEB-EDX au cour du temps de réaction et à différentes températures de réaction. Cette augmentation de Fe s'est soldée par une diminution de l'aimantation à saturation Ms. La valeur de Ms du Fer étant plus élevée que celle du Ni, le phénomène aurait dû être inversé. Cependant, les analyses Mössbauer montrent que la formation de l'alliage

évolue avec le temps et la température de réaction, or la Ms de $FeNi_3$ est plus faible que la combinaison des Ms de Ni et Fe, il est donc normal d'observer la diminution de Ms malgré une augmentation de la quantité de Fer présente au sein des nanoparticules.

Les SAR mesurés pour les nanoparticules synthétisées à des températures inferieures à 150°C ou à des temps courts sont très faibles et pourraient expliquer leur manque d'activité pour l'HDO de l'acétophénone. Cependant, malgré une exaltation des propriétés de chauffe lorsque la synthèse est réalisée à 150°C pendant 24h, les résultats catalytiques ne sont pas concluants. Il est possible que la surface soit trop pauvre en nickel pour permettre des réactions d'HDO.

4. Modification de la surface des nanoparticules

Nous avons obtenu précédemment des nanoparticules présentant un SAR élevé par application d'une puissance de champ faible. L'un des objectifs fixé est donc atteint. Seules les propriétés catalytiques des nanoparticules doivent être améliorées. Pour ce faire, il est essentiel d'ajouter des atomes de Ni accessibles en surface de $Fe_{30}Ni_{70}$.

Le dépôt de nanoparticules à la surface de métaux nobles a été largement étudié et de nombreuse fois mis en œuvre. Il n'en est pas de même pour les métaux magnétiques tel que le fer ou encore les alliages FeNi.

Bordet *et al* ont reporté la synthèse de nanoparticules de FeC@Ni[14]. Un précurseur de Ni, le $Ni(acac)_2$ est ajouté aux nanoparticules de FeC préalablement synthétisées. Le complexe $Ni(acac)_2$ est décomposé sous 3 bars d'H_2 en présence d'acide palmitique permettant d'améliorer la solubilité des nanoparticules de FeC. Une couche fine de nickel surmontée de petits ilots de croissance est formée à la surface des nanoparticules de FeC. Le $Ni(acac)_2$ dans ces conditions, sous 3 bar H_2 à 150°C, ne se décompose pas seul, c'est la présence des nanoparticules de FeC qui permet la décomposition du précurseur.

Nous allons nous inspirer de cette synthèse réalisée par Bordet *et al* pour le dépôt de Ni à la surface des nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$. La synthèse réalisée pendant 24h de réaction avec un rapport Fe/Ni 1/5 est celle produisant des NPs alliant à la fois une valeur de SAR élevée et un temps de synthèse relativement court. Nous utiliserons donc les nanoparticules issues de cette voie de synthèse dans la suite de notre étude.

4.1 Synthèse de $Fe_{30}Ni_{70}$ @Ni

L'objectif est de synthétiser des nanoparticules de Ni à la surface de $Fe_{30}Ni_{70}$ en évitant la formation d'une coquille de Ni. Nous l'avons vu, le fer est nécessaire pour favoriser l'absorption du carbonyle à la surface des nanoparticules. Le précurseur de nickel choisi est le $Ni(AMD)_2$. Les conditions de synthèse sont simples, les nanoparticules de $FeNi_3$ sont dispersées dans le mésitylène grâce à l'ajout de

0,5 équivalent d'AP. Puis, 0,5 équivalent de $Ni(AMD)_2$ sont alors ajoutés. Après optimisation des conditions, la réaction est réalisée sous 3 bars d'H_2 à 50°C pendant 24h (figure 41).

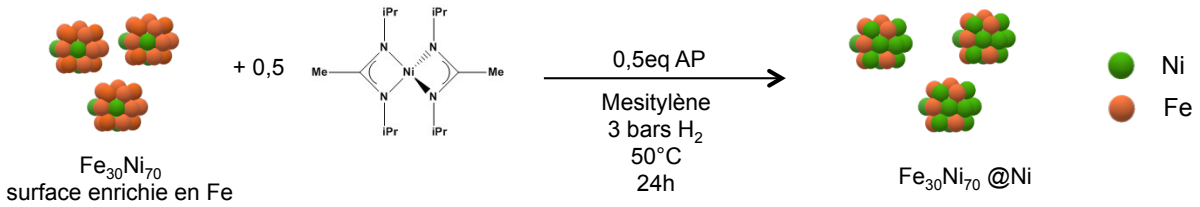


Figure 41: Voie de synthèse des nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$ @Ni.

4.2 Caractérisations des nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni

Les images MET mettent en évidence une modification de la forme des nanoparticules et la présence de nanoparticules de plus petite taille (figure 34a). Or, le même phénomène est observé lorsque les nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$ seules sont placées à 50°C pendant 24h en présence d'AP (figure 34b).

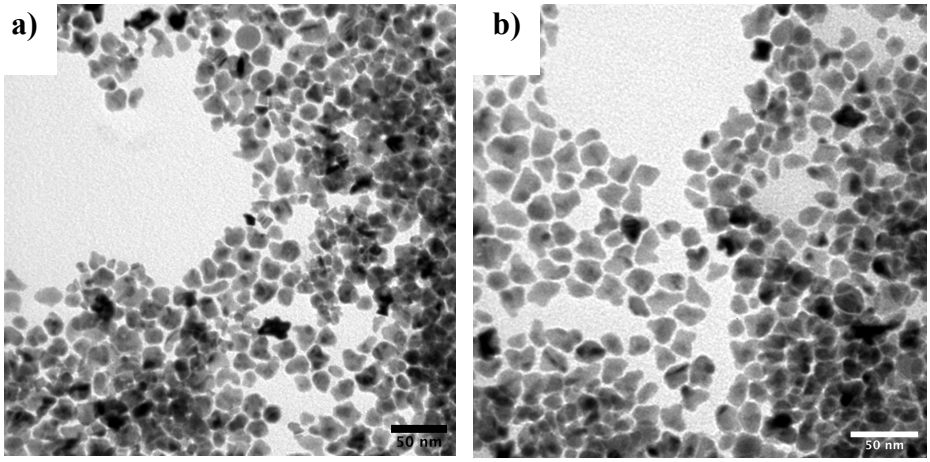


Figure 42: Images MET des nanoparticules a) de $Fe_{30}Ni_{70}$ après ajout de Ni en surface et b) de $Fe_{30}Ni_{70}$ après réaction AP.

L'acide palmitique pourrait corroder le fer présent en surface des nanoparticules et diminuer leur taille. Ainsi, il est possible que les petites nanoparticules observées après ajout de Ni en surface de $Fe_{30}Ni_{70}$ ne soient pas des nanoparticules de Ni pur, mais des nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$ recouvertes de Ni.

Les mêmes analyses que précédemment sont réalisées sur ces nanoparticules.

- **Analyse structurale**

La DRX effectuée sur les nanoparticules présente les pics obtenus pour $Fe_{30}Ni_{70}$, la structure est fcc.

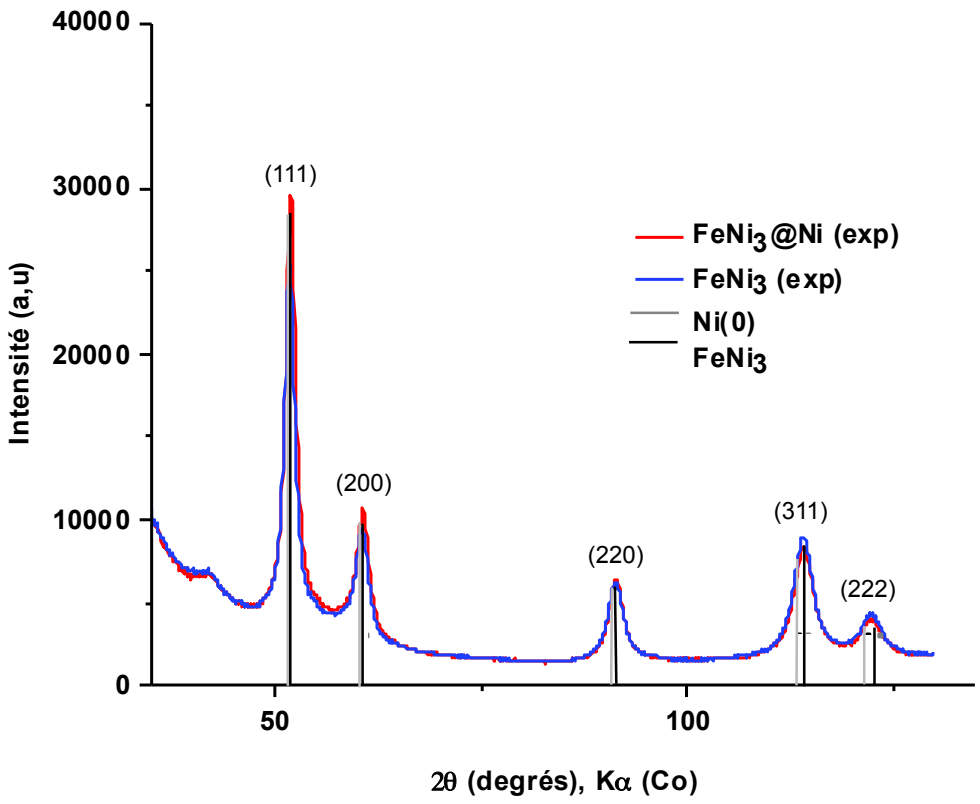


Figure 43: Superposition des diffractogrammes de $Fe_{30}Ni_{70}$et $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni.

Les images HRTEM ne semblent pas présenter une modification de la structure des nanoparticules après ajout de Ni.

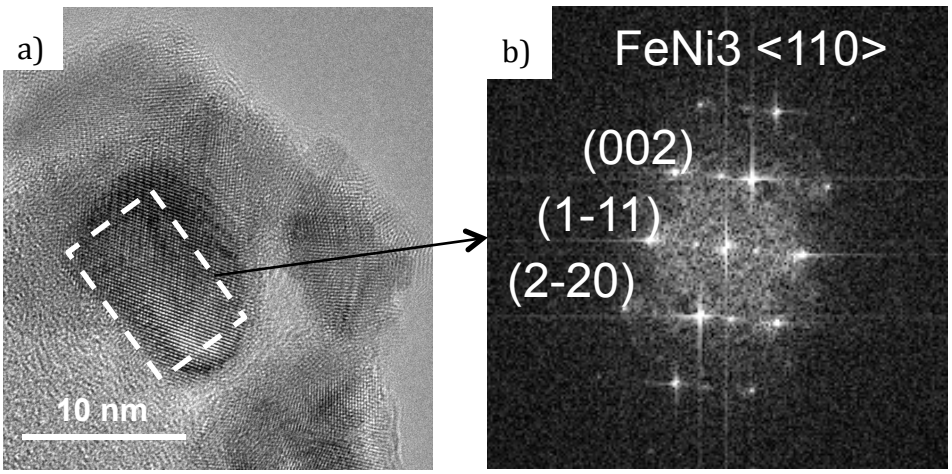


Figure 44: a) Image HRTEM des nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni et b) la transformée de Fourier indexée sur l'axe de zone <111>.

- **Analyse chimique**

Une légère augmentation de la quantité de Ni est observée par analyse MEB-EDX. La quantité de Ni passant de 71% à 78% après ajout de Ni. L'analyse chimique est poursuivie par STEM-EDX. Sur les

cartographies obtenues, il est difficile d'observer une augmentation de Ni à la surface des nanoparticules.

- **Propriétés magnétique**

Les propriétés magnétiques restent également inchangées, les valeurs de magnétisation à saturation (87 emu.g^{-1}) et du champ coercitif (80 mT) sont proches des valeurs obtenues pour $Fe_{30}Ni_{70}$ (85 emu.g^{-1} et 70 mT). Seules les capacités de chauffe des nanoparticules sont nettement diminuées, la valeur de SAR passe de 600 à 350 W/g après ajout de Ni.

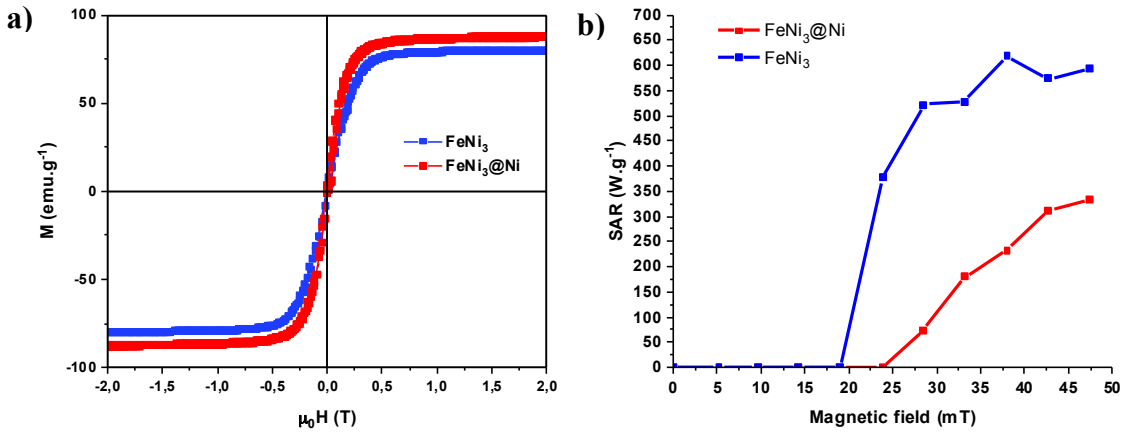


Figure 45: a) Superposition des cycles d'hystérésis mesurés pour $Fe_{30}Ni_{70}$ et $Fe_{30}Ni_{70}$ @Ni b) Superposition des courbes de SAR mesurées pour $Fe_{30}Ni_{70}$ et $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni.

- **Propriétés catalytiques**

Les analyses précédentes ne permettent pas de démontrer un enrichissement de la surface des nanoparticules en Ni. L'étude des propriétés catalytiques des nanoparticules permet d'apporter une preuve indirecte de cet enrichissement. En effet, après 3h de réaction sous 49 mT, 100% de conversion de l'acétophénone en éthylbenzène est obtenu en présence des nanoparticules enrichies en Ni.

Le tableau suivant est un résumé des propriétés de $Fe_{30}Ni_{70}$et $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni.

NPs	Taille NPs (nm)	Taille des cristallites (nm)	MEB-EDX %Fe	MEB-EDX %Ni	Phase cristalline	Ms 300K (A.m^2.kg^{-1})	Hc 5K (mT)	SAR (W.g^{-1})
$Fe_{30}Ni_{70}$	17,3	7,2	29	71	*fcc*	80	3,4	600
$Fe_{30}Ni_{70}$ @Ni	18,6	7,7	22	78	*fcc*	87	4,2	350

Tableau 10: Récapitulatif des analyses effectuées sur les nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$ et $Fe_{30}Ni_{70}$ @Ni.

- **Interprétations des résultats**

Les propriétés structurales, chimiques ou magnétiques des nanoparticules sont inchangées après décomposition de $Ni(AMD)_2$ en surface de $Fe_{30}Ni_{70}$. Les images STEM-EDX (figure 46) ne montrent aucune modification de la surface. Seules les résultats catalytiques deviennent excellents en utilisant ces nanoparticules. Il semblerait que les nanoparticules de $FeNi_3$ soient seulement dopées avec quelques nanoparticules de Ni, suffisamment pour améliorer leur activité catalytique.

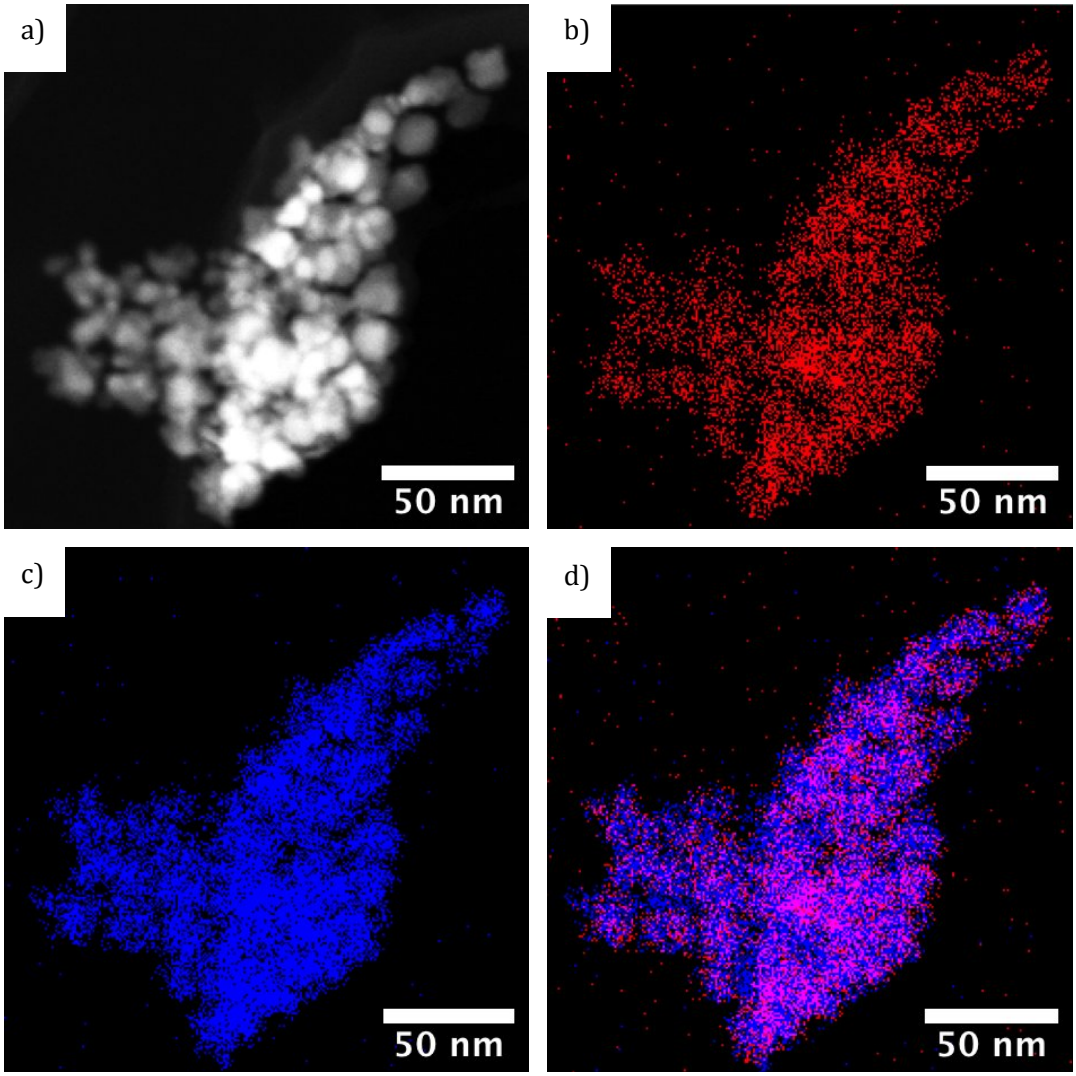


Figure 46: Cartographie STEM-EDX des nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni . a) Image STEM et cartographie EDX correspondantes pour les atomes b) de nickel, c) de fer et d) la superposition des deux.

5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la synthèse de l'alliage FeNi. L'élaboration de l'alliage dans les proportions équimolaires s'est révélée difficile, nos conditions de synthèse n'étant pas adaptées à son obtention.

La synthèse de $Fe_{30}Ni_{70}$ a été plus concluante. Cependant, un gradient de concentration en fer et nickel est observé au sein des nanoparticules, leurs surfaces semblent enrichies en fer. Malgré une valeur de SAR élevée à basse amplitude de champ, ces nanoparticules présentent une très faible activité pour catalyser la réaction d'HDO de l'acétophénone. Or, l'objectif de ce chapitre était de combiner au sein d'une même nanoparticule l'agent chauffant et le catalyseur. C'est en ajoutant du nickel en surface des nanoparticules que nous avons pu atteindre cet objectif. En effet, les propriétés catalytiques des nanoparticules ont été nettement améliorées.

Les prochains chapitres seront consacrés à l'étude du comportement de ces nanoparticules pour l'hydrogénation du CO_2 et l'HDO de molécules issues de la biomasse.

Références

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

[2] C. Garnero, M. Lepesant, C. Garcia-Marcelot, Y. Shin, C. Meny, P. Farger, B. Warot-Fonrose, R. Arenal, G. Viau, K. Soulantica, et al., *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1379–1386.

[3] E. Snoeck, C. Gatel, L. M. Lacroix, T. Blon, S. Lachaize, J. Carrey, M. Respaud, B. Chaudret, *NANO Lett.* **2008**, *8*, 4293–4298.

[4] M. D. De Los Bernardos, S. Pérez-Rodríguez, A. Gual, C. Claver, C. Godard, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7894–7897.

[5] B. S. Lim, A. Rahtu, R. G. Gordon, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 749–754.

[6] C. Barrière, K. Piettre, V. Latour, O. Margeat, C. O. Turrin, B. Chaudret, P. Fau, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2279–2285.

[7] J. Cure, Y. Coppel, T. Dammak, P. F. Fazzini, A. Mlayah, B. Chaudret, P. Fau, *Langmuir* **2015**, *31*, 1362–1367.

[8] L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 549–557.

[9] C. González, P. Marín, F. V. Díez, S. Ordóñez, *Energy and Fuels* **2015**, *29*, 8208–8215.

[10] J. M. Asensio Revert, A. B. Miguel, P.-F. Fazzini, P. W. N. M. van Leeuwen, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *131*, 11428–11432.

[11] NAEI, *UK Emiss. data Sel.* **1956**, *102*, 1413.

[12] B. D. Cullity ; C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, **2009**.

[13] B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L.-M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, M. Respaud, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4573–4581.

[14] A. Bordet, L. M. Lacroix, P. F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.

Chapitre 2 : Utilisation du chauffage magnétique pour l'hydrodésoxygénation de molécules plateformes

1. La réaction d'hydrodésoxygénation 158

2. Conditions expérimentales 158

3. Etude des paramètres influençant les résultats catalytiques 159

3.1 Etude réalisée avec l'acétophénone 160

3.2 Etude réalisée avec le furfural 164

3.2.1 Mécanisme de l'HDO du furfural 164

3.2.2 Variation des paramètres de réaction 165

3.2.3 Profil de réaction du furfural en fonction du temps 168

3.2.4 Interprétation des résultats 169

4. Etude de l'HDO de l'hydroxyméthylfurfural 170

4.1 Mécanisme de l'HDO de HMF 170

4.2 Profil de réaction de l'HDO de l'HMF en fonction du temps 170

4.3 Comparaison des résultats d'HDO de HMF et du furfural 171

5. Cyclopentanone 172

6. Conclusions 175

Références 177

Les NPs $Fe_{30}Ni_{70}$ enrichies en surface par des NPs de Ni présentent des propriétés de chauffe et catalytiques excellentes. En effet, dans le chapitre 1, l'hydrodésoxygénation (HDO) de l'acétophénone a été réalisée sous champ magnétique en présence des NPs $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni. Ces NPs se sont révélées très actives, et ont permis d'obtenir un rendement de 100 % en éthylbenzène. Dans ce chapitre, nous souhaitons tester ces NPs pour réaliser l'HDO d'autres substrats. Nous nous intéressons en particulier à l'HDO des molécules plateformes issues de la biomasse lignocellulosique. L'obtention de biocarburants via cette réaction a suscité un grand intérêt depuis quelques années auprès de la communauté scientifique. Cependant, pour que ces réactions soient viables industriellement, il est impératif de trouver un moyen de baisser les températures et pressions utilisées. En effet, ces réactions sont communément effectuées en catalyse hétérogène à haute température et haute pression. La réalisation de l'HDO sous champ magnétique serait donc une preuve de concept de la génération locale, au voisine de la NP, de très hautes températures et hautes pressions en solution.

Une preuve de concept de l'utilisation du chauffage magnétique pour activer thermiquement l'HDO de molécules d'intérêts a déjà été réalisée au sein du laboratoire. L'utilisation de nanoparticules de FeC_x@Ru a permis de réaliser l'HDO de l'acétophénone, du furfural ainsi que de l'hydroxyméthylfurfural (HMF)[1]. Dans ce chapitre, nous souhaitons étudier l'activité de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni, plus simple à synthétiser que FeC@Ru et ne présentant que des matériaux abondants. Nous étudierons plus spécifiquement 2 substrats issus de la lignocellulose, le furfural et l'HMF ainsi qu'un dérivé du furfural, la cyclopentanone.

Nous commencerons ce chapitre par un rappel des conditions de réalisation de l'HDO, en particulier de l'étude menée au laboratoire par Asensio *et al*[1]. Puis nous décrirons le montage et les conditions utilisées pour notre étude. Nous présenterons les résultats catalytiques obtenus pour les trois substrats en faisant varier les paramètres expérimentaux puis conclurons en positionnant notre catalyseur par rapport à ceux de la littérature.

1. La réaction d'hydrodésoxygénation

L'hydrodésoxygénation de groupe carbonyle est une réaction endergonique nécessitant de hautes températures et hautes pressions pour être activée. Par exemple, pour l'HDO directe du furfural en méthylfurane (MF) des températures supérieures à 280°C sont nécessaires[2].

Dans la partie bibliographique, nous avons vu que des catalyseurs bimétalliques étaient privilégiés pour réaliser ce type de réaction et permettre une bonne absorption du carbonyle à la surface du catalyseur ainsi qu'une bonne dissociation de la liaison C-O[3].

Très récemment, au sein de notre groupe, le chauffage magnétique, déjà utilisé pour des réactions de catalyse hétérogène, a été utilisé pour réaliser la réaction d'HDO en phase liquide[4]. L'utilisation de nanoparticules hybrides FeC@Ru, où FeC est l'agent chauffant et Ru le catalyseur, a permis l'HDO de l'acétophénone, du furfural ainsi que de l'hydroxyméthylfurfural. Par application d'une amplitude de champ de 58 mT et l'utilisation de 1 mol% de Ru, ils obtiennent après 15h de réaction le MF et DMF. Lors de ces expériences, Asensio *et al* ont observé la formation de chaines de nanoparticules par application du champ magnétique. Dans une précédente étude[5], ils ont montré que la formation de chaines était essentielle pour atteindre de forte puissance de chauffe. En effet, cette organisation des nanoparticules induit une anisotropie uniaxiale et donc augmente le SAR des nanoparticules. Cependant, l'assemblage des nanoparticules sous forme de chaine diminue fortement leur surface spécifique, ce qui peut altérer leurs propriétés catalytiques. En effet, seules deux ou trois chaines de nanoparticules de FeC@Ru se forment en phase liquide. Ce système présente donc quelques limitations :

- La synthèse des NPs de FeC est difficile et longue
- Le ruthénium utilisé comme catalyseur est un métal rare et cher
- L'amplitude de champ à appliquer est élevée (58 mT).

Il serait donc intéressant d'utiliser notre système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni, possédant un champ critique plus faible, pour étudier l'HDO de ces mêmes substrats.

2. Conditions expérimentales

Les expériences sont effectuées en bouteille Fischer-Porter (FP) de 120 mL fermée par un manomètre. La bouteille est placée au centre d'une bobine de fréquence 300 kHz et d'amplitude de champ variable entre 0 et 64 mT. La bobine a une hauteur de 4 cm et une largeur de 5 cm.

Les substrats sont introduits dans la FP soit directement en boite à gants (BAG) soit à l'air puis dégazés par des cycles vide-argon avant d'être rentrés en BAG. Les nanoparticules ainsi que le solvant de réaction sont alors ajoutés à la FP en BAG. La bouteille FP est ensuite chargée en H_2 à l'aide d'un hydrogénateur (pureté > 99,9999%). Les températures à la surface des nanoparticules sous champ

magnétique peuvent être très élevées. Afin d'éviter une trop forte ébullition du solvant, les réactions ont été réalisées dans le mésitylène dont la température d'ébullition est de 165°C. De plus, ce solvant permet une bonne dispersion des nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni.

La température du réacteur est mesurée à l'aide d'une caméra infrarouge (Testo 885). Cette température globale sera au plus de 165°C c'est à dire la température d'ébullition du mésitylène, mais ne reflète pas la température à la surface des nanoparticules.

Une référence interne, le dodécane ne pouvant réagir avec nos substrats, est ajoutée à notre solution pour permettre l'identification des différents produits de la réaction par analyse GC-MS. Ainsi, après réaction, quelques gouttes de la solution sont diluées dans un solvant (THF ou mésitylène) puis analysées en GC-MS. La conversion et les rendements sont calculés en comparant les signaux du réactif et des produits avec la référence de dodécane.

Figure 1: Bouteille Fischer-Porter surmontée d'un manomètre, placée au centre d'une bobine.

3. Etude des paramètres influençant les résultats catalytiques

Dans cette partie, nous souhaitons étudier l'influence des différents paramètres (la pression, l'amplitude de champ, la charge de catalyseur et le temps de réaction) sur la réaction d'HDO.

3.1 Etude réalisée avec l'acétophénone

Dans le chapitre 1, nous avons vu l'intérêt d'effectuer l'HDO de l'acétophénone, un substrat modèle de molécules issues de la biomasse lignocellulosique.

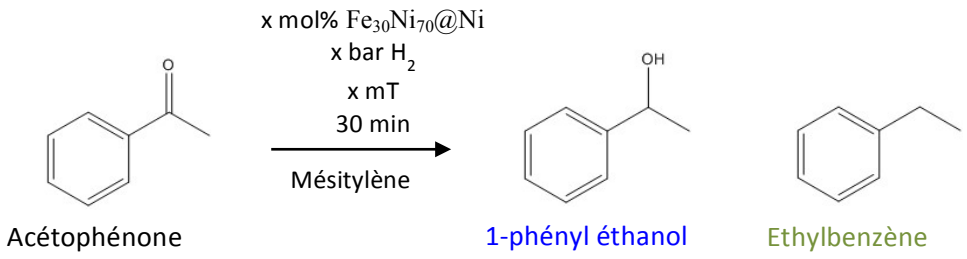


Figure 2: Conditions de réaction de l'HDO de l'acétophénone.

La réaction est tout d'abord réalisée pendant 30 min et dans 5 mL de mésitylène et en faisant varier les autres paramètres de réaction (amplitude, charge de catalyseur, pression). Cependant, à ces temps courts de réaction le système est hors équilibre. En effet une variation importante des performances est observée. A titre d'exemple, lorsque la réaction est effectuée à 49 mT pendant 30 min sous 3 bars d'H_2, nous trouvons dans un 1er cas, une conversion de 44 % et une sélectivité de 36% pour l'éthylbenzène. Lorsque cette expérience est répétée dans les mêmes conditions, 62% de conversion et une sélectivité pour l'éthylbenzène de 81% sont obtenues.

Très rapidement après l'application du champ magnétique (typiquement quelques secondes), les nanoparticules initialement bien dispersées, commencent à s'organiser en chaine, et une ébullition du solvant localisée à la surface des NPs apparait. La température moyenne s'élève pour atteindre les 165°C. Le mésitylène en ébullition projette les nanoparticules sur les parois du réacteur, en dehors de la zone d'application du champ magnétique. La projection plus ou moins importante des nanoparticules sur les parois pourrait être à l'origine de la variabilité des résultats obtenus.

Figure 3: Bouteille Fischer-Porter après catalyse de la réaction d'HDO de l'acétophénone. Les nanoparticules sont en partie sur les parois de la bouteille.

Afin d'éviter cette migration des nanoparticules sur les parois du réacteur, le volume du solvant a été augmenté. Une partie du solvant est hors du champ magnétique, sa surface moins chaude pourrait empêcher la projection des nanoparticules. Cependant, cette technique n'a pas eu l'effet escompté, les nanoparticules sont tout de même entrainées sur les parois de la FP, l'augmentation du volume n'est donc pas suffisante. Une élévation plus importante du volume de solvant (jusqu'à 15mL) n'est pas envisageable car cela entraine des pertes de chaleur énormes ainsi qu'une dilution trop importante du substrat ce qui ralentie la réaction.

Cependant, pour des temps plus long de réaction, les résultats sont reproductibles. En effet, lorsque la réaction est réalisée pendant 3 h à 49 mT sous 3 bars d'H_2 avec 10 mol% de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni, et en utilisant 5 mL de solvant, un rendement en éthylbenzène de 100% est obtenu (Figure 3).

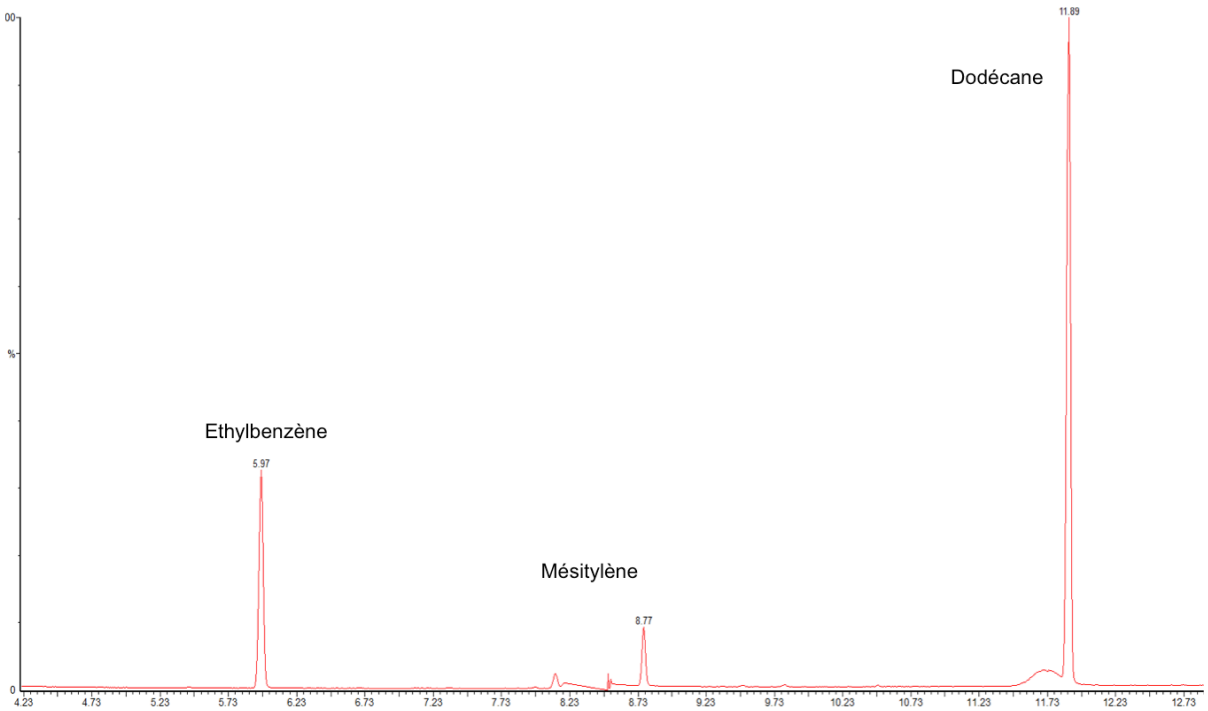


Figure 4: Spectre de masse obtenu après 3h de réaction à 49 mT.

La même expérience a été réalisée en chauffant la solution en bain d'huile à 180 °C pendant 3h. Les résultats sont présentés ci-dessous :

Entrée	Amplitude de champ (mT)	Pression (bar)	Charge de catalyseur (mol%)	Temps (h)	Conversion (%)	Selectivité (%)	
						A	B
1	49	3	10	3	100	0	100
2	Bain d'huile 180°C	3	10	3	64	38	26

Tableau 1: Comparaison des résultats catalytiques obtenus par chauffage classique et par chauffage magnétique.

La conversion et la sélectivité pour l'éthylbenzène sont nettement améliorées lorsque la réaction est effectuée par application d'un champ magnétique. Cette différence nous indique que la température à la surface des nanoparticules doit être bien plus élevée que la température mesurée par caméra infrarouge (165°C). En effet, la température autour des nanoparticules doit dépasser la température d'ébullition du solvant, créant des points chauds dans un environnement régulé par le point d'ébullition du solvant. Ainsi, contrairement au chauffage classique en bain d'huile, l'ébullition du solvant est localisée à la surface des NPs. C'est pourquoi, le delta de pression par chauffage classique est de 3 bars contre seulement 0,4 bars lorsque la solution est chauffée magnétiquement.

Cependant, l'élévation importante de la température autour des particules peut détériorer fortement leur surface et donc leurs propriétés catalytiques. Le recyclage des nanoparticules a donc été testé en réalisant 3 fois la réaction d'HDO de l'acétophénone à 49 mT pendant 3h, avec les mêmes nanoparticules.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Entrée	Amplitude de champ (mT)	Pression (bar)	Charge de catalyseur (mol%)	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
						A	B
1	49	3	10	3	100	0	100
2	49	3	10	3	100	0	100
3	49	3	10	3	82	34	66

Tableau 2: Recyclage des nanoparticules pour l'HDO de l'acétophénone.

Après 3 réactions catalytiques avec les mêmes nanoparticules, la conversion et la sélectivité pour l'éthylbenzène chutent à, respectivement, 82 et 66%. Sur les images MET après catalyse, les nanoparticules ont coalescé. La coalescence des nanoparticules réduit la formation de chaine et donc le dégagement de chaleur. De plus, leur surface spécifique est diminuée, c'est pourquoi leur activité catalytique n'est pas optimale.

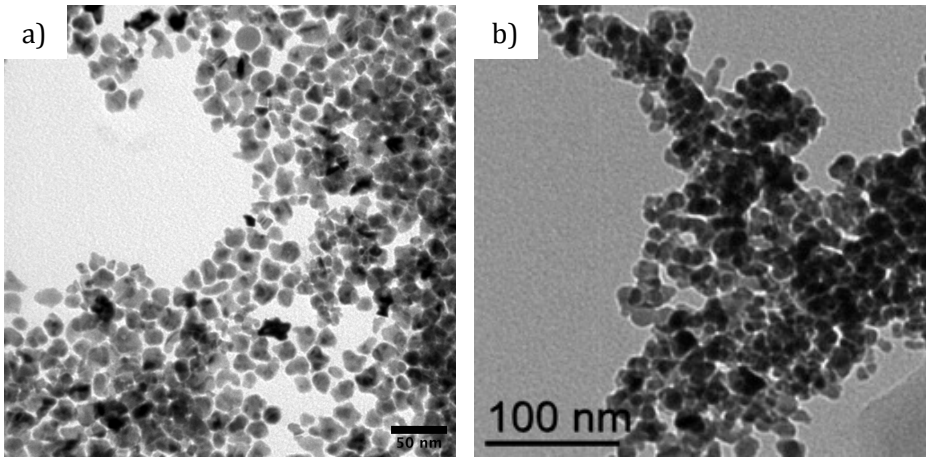


Figure 5: Image MET des nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni a) avant et b) après avoir réalisé 3 expériences de catalyse.

3.2 Etude réalisée avec le furfural

La même étude est effectuée avec un autre substrat, le furfural. Le temps de réaction (1h) et le volume de mésitylène (5 mL) sont gardés constant durant toute l'étude.

3.2.1 Mécanisme de l'HDO du furfural

L'hydrogénation du furfural peut conduire à l'obtention de plusieurs produits, l'alcool furfurylique (AF), le furane ou le méthyle furane (MF).

La décarbonylation du furfural en furane est favorisée à la surface de métaux du groupe 10, comme le palladium, le platine, ou le nickel.

L'obtention de MF peut s'effectuer en deux étapes. Dans un 1er temps, l'hydrogénation du furfural conduit à la formation de l'alcool furfurylique. Puis le MF est obtenu par activation de la liaison C-O (Figure 6). Cette réaction est favorisée pour des NPs bimétalliques. En effet, la différence d'électronégativité de deux métaux peut engendrer la rupture hétérolytique de la liaison C-O et conduire à l'obtention du MF.

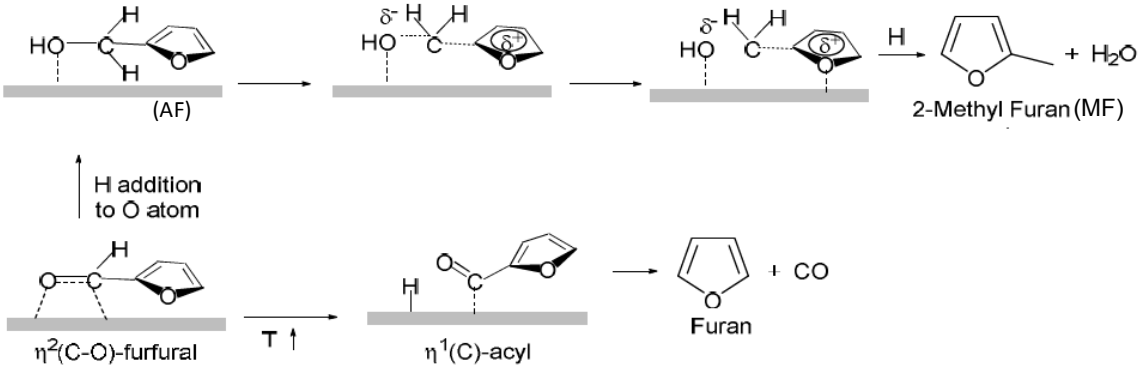
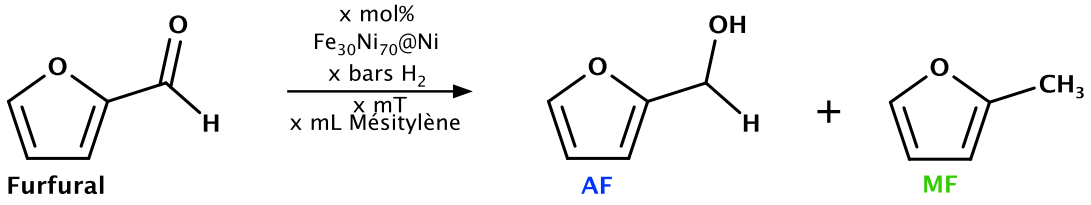


Figure 6: Mécanismes d'hydrogénation du furfural. Image modifiée de [6].

Le taux de recouvrement du catalyseur en H_2 a un rôle décisif sur les produits de réaction obtenus. Selon M . Taylor *et al*[7] et S. Wang *et al*[8] l'absorption du furfural sur des nanoparticules de Pt peut être différente selon la présence plus ou moins importante de H_2 à la surface des NPs de Pt. Ainsi, lorsque H_2 est déjà coordonné à la surface de Pt, l'alcool furfurylique (AF) puis le 2-méthylfurane (MF) sont privilégiés. Une concentration trop élevée accélèrerait l'hydrogénation de l'alcoolate en AF et limiterait sa dissociation[9]. Si la surface des nanoparticules n'est pas recouverte de molécules d'H_2, alors le cycle aromatique va se coordonner préférentiellement à la surface de Pt, favorisant la formation du furane.

La température de réaction a également un rôle très important. Des températures inférieures à 200°C vont favoriser la formation de l'alcool, alors que des températures plus élevées vont permettre l'obtention de haut rendement en MF[10,11][12].

3.2.2 Variation des paramètres de réaction



- **Influence de la pression en H_2**

La réaction est effectuée en présence de 10 mol% de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni, à 49 mT pendant 1h.

Entrée	Pression (bar)	Conversion (%)	Sélectivité	
			AF	MF
1	1	42	88	12
2	3	64	80	20
3	5	74	83	17

Tableau 3: Résultats catalytiques de l'HDO du furfural en fonction de la pression en H_2.

L'augmentation de la pression en H_2 entraine une augmentation de la conversion de 42% à 1 bar à 74% à 5 bars. Ces observations sont en accord avec la littérature, Wang et Luo ont montré qu'une augmentation de la pression en H_2 favorisait l'obtention de l'alcool et de MF. Ils ont également montré qu'une élévation trop importante de la pression en H_2 pouvait entrainer l'hydrogénation du cycle aromatique. Après analyse GC-MS, nous avons observé seulement la formation de deux produits, l'alcool furfurylique et le MF. Notre système n'étant pas adapté à des pressions plus élevées, nous n'avons pas pu continuer notre étude à plus hautes pressions et ainsi confirmer les résultats obtenus par Wang et Luo. Nous pouvons cependant noter que l'augmentation de la pression a une très faible influence sur la sélectivité pour le MF, qui reste relativement stable autour de 16 +/- 4%.

- **Influence de l'amplitude de champ magnétique**

La réaction est effectuée en présence de 10 mol% de $FeNi_3$@Ni, sous 3 bars d'H_2 pendant 1h.

Entrée	Amplitude de champ (mT)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
			AF	MF
1	33	49	86	14
2	49	64	80	20
3	60	60	83	17

Tableau 4: Résultats catalytiques de l'HDO du furfural en fonction l'amplitude de champ magnétique.

L'augmentation de l'amplitude de champ et donc de la température permet une élévation de la conversion du furfural et de la sélectivité pour MF. En effet, de nombreuses études ont montré que la température était le facteur déterminant pour la transformation de l'alcool furfurylique en MF[9–11]. Cependant, à des amplitudes de champ supérieures à 49 mT, la réaction n'évolue plus, la conversion et les rendements ne sont pas améliorés. Il est possible que la température maximale pouvant être dégagée par les NPs soit atteinte, c'est à dire que la température de Curie soit atteinte.

- **Influence de la charge de catalyseur**

La réaction est effectuée en présence à 49 mT, sous 3 bars d'H_2 pendant 1h.

Entrée	Charge de catalyseur (mol%)	Conversion (%)	Sélectivité	
			AF	MF
1	5	10	86	14
2	10	64	80	20
3	20	79	72	28

Tableau 5: Résultats catalytiques de l'HDO du furfural en fonction de la charge de catalyseur.

L'augmentation de la charge de $FeNi_3$@Ni se solde par une augmentation du rendement en MF. Passant de 1,4 % de MF avec 5 mol% de $FeNi_3$@Ni à 22% de MF avec 20 mol% de nanoparticules. L'augmentation de $FeNi_3$@Ni a, dans notre cas, une double fonction. En effet, elle permet d'augmenter la charge de catalyseur et de l'agent chauffant. Car l'augmentation de la charge de

nanoparticules va augmenter le nombre d'aiguilles formées et donc l'augmentation de la surface accessible pour effectuer la réaction.

J. Asensio *et al.* ont observé la même évolution avec leur catalyseur. Ils obtiennent 38% de conversion du furfural et 28% de rendement en MF après 15 h de réaction sous 58 mT et avec 0,25 mol% de Ru. En augmentant la quantité de Ru à 1 mol%, 100 % de rendement en MF sont obtenus.

- **Comparaison au chauffage classique**

Entrée	Amplitude de champ (mT)	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
				AF	MF
1	49	3	97	63	37
2	Chauffage classique 180°C	3	60	92	8

Tableau 6: Comparaison des résultats catalytiques obtenus par chauffage classique et par chauffage magnétique.

Après 3h de réaction sous champ magnétique 97% de furfural sont convertis, la sélectivité pour le MF est améliorée atteignant 37%. En chauffant classiquement notre réacteur en bain d'huile à 180°C, la conversion du furfural est plus faible ainsi que le rendement en MF. On peut également noter une élévation importante de la pression lorsque la réaction est effectuée par chauffage classique.

Les nanoparticules après catalyse par chauffage classique n'ont pas coalescé, à l'inverse des particules après catalyse par chauffage magnétique, où l'on observe quelques nanoparticules coalescées. La température très élevée et locale du chauffage magnétique explique ces différences car les ligands stabilisant les particules sont dégradés sous l'effet de la chaleur.

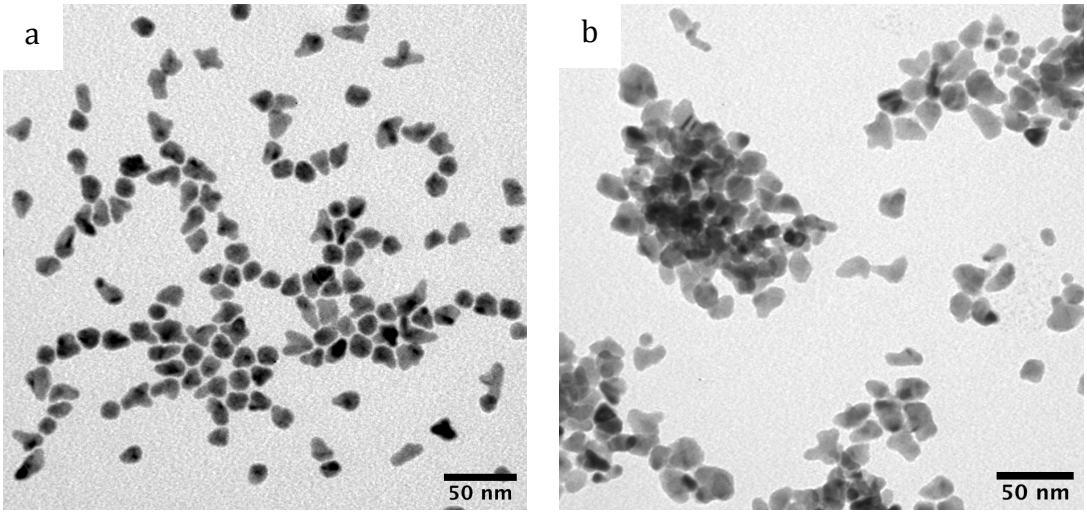


Figure 7: Image MET des nanoparticules après catalyse par a) chauffage classique et b) par chauffage magnétique.

3.2.3 Profil de réaction du furfural en fonction du temps

Après avoir fixé les conditions de réaction pour effectuer les réactions d'HDO, nous avons étudié l'évolution de la conversion et des rendements en produit d'HDO de différents substrats : le furfural, l'HMF et la cyclopentanone.

La réaction est effectuée en présence de 10 mol% de $FeNi_3$@Ni dans une bouteille FP chargée avec 3 bars d'H_2, et en appliquant une amplitude de champ de 49 mT.
Les nanoparticules ne sont pas recyclées c'est à dire que pour chaque temps de réaction un nouveau lot est utilisé afin d'éviter des problèmes de reproductibilité.

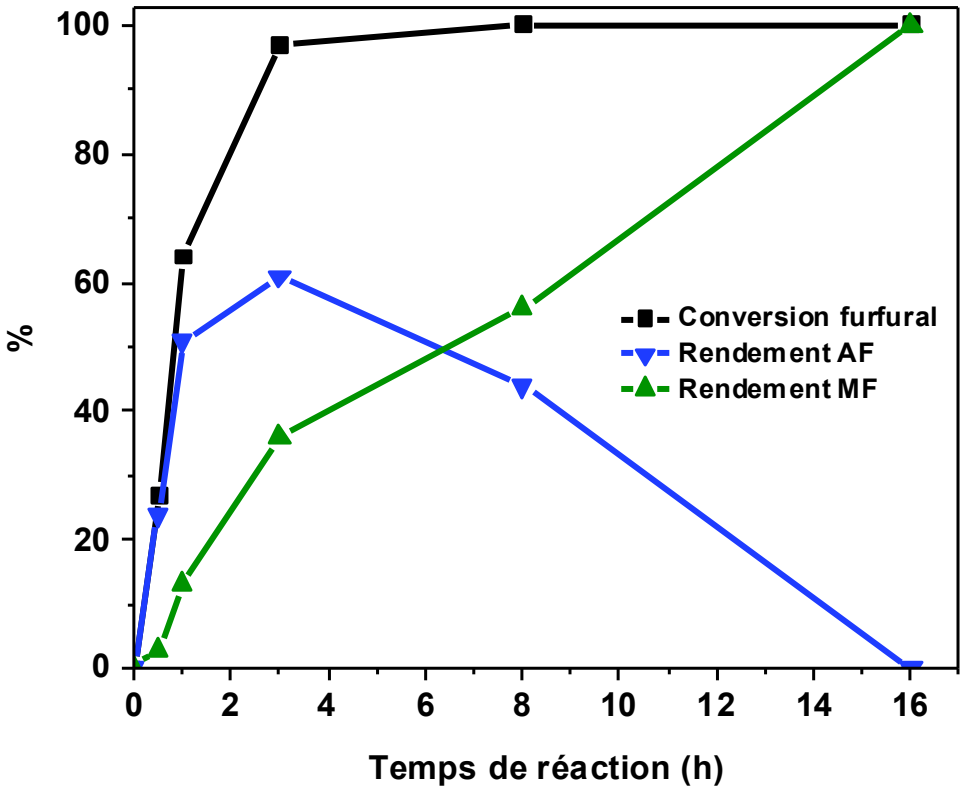


Figure 8: Résultat catalytique de l'HDO du furfural en fonction du temps, en présence de 10 mol% de $FeNi_3$@Ni sous 3 bars d'H_2 à 49 mT

La conversion du furfural augmente avec le temps de réaction. Après 3h, 100% du furfural est converti en AF et MF. Le produit majoritaire en début de réaction est l'AF. En effet, après 3h de réaction 61% de AF sont obtenus.

C'est après 8 h de réaction que la tendance s'inverse, 56% de rendement en MF sont obtenus. De nouveau, cela nous confirme que l'étape lente de réaction est la déshydratation de l'alcool en MF. Enfin, après 16h de réaction un rendement en MF de 100% est obtenu.

3.2.4 Interprétation des résultats

Nous avons étudié dans cette partie l'impact des différents paramètres de réaction sur les résultats catalytiques. L'étude menée avec l'acétophénone, met en avant un problème non observé par J. Asensio *et al.* Nos nanoparticules sont très solubles dans ce substrat, lorsque le solvant est en ébullition, elles sont entrainées sur les parois du réacteur, conduisant à un important problème de reproductibilité.

La variation de la pression, de l'amplitude et de la charge de catalyseur pour l'HDO du furfural a donné des résultats reproductibles. Après 1h de réaction dans différentes conditions, seul l'AF et le MF sont obtenus, les produits d'hydrogénation du cycle n'ont pas été observés.

Le mécanisme réactionnel se fait donc en deux étapes passant par la formation de l'alcool furfurylique. La variation de ces trois paramètres a un effet positif sur la conversion du furfural. Cependant, le rendement en MF n'est que faiblement amélioré. Il semblerait que la conversion de AF en MF soit une étape lente. En effet, dans la littérature, il a été montré que la transformation de l'AF en MF était une réaction avec une barrière énergétique plus haute que la conversion du furfural en AF. Cette réaction est très dépendante de la température et du temps de réaction[6,13]. Nous pouvons alors fixer les conditions optimales, permettant un usage modéré du catalyseur et de l'énergie utilisée, à une charge en catalyseur de 10 mol%, 3 bars d'H_2 et 49 mT d'amplitude de champ.

4. Etude de l'HDO de l'hydroxyméthylfurfural

4.1 Mécanisme de l'HDO de HMF

L'HDO de HMF est réalisée en deux étapes. L'hydrogénation du groupe aldéhyde a une barrière énergétique plus faible que l'hydrogénolyse de l'alcool[6], le 1er produit intermédiaire obtenu est donc le 2,5-bis hydroxyméthyle furane (BHMF), puis le 5-méthyle furfuryle alcool (HMMF), et enfin le diméthyle furane (DMF). Comme pour le furfural, d'autres réactions peuvent avoir lieu, comme l'hydrogénation et l'ouverture du cycle du furane. L'HDO de HMF en DMF va dépendre des mêmes facteurs que l'HDO du furfural à savoir le taux de couverture en H_2 et la température de réaction.

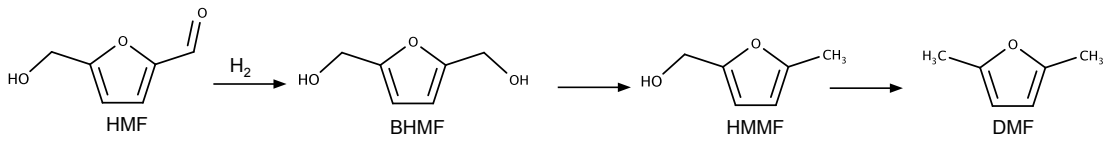


Figure 9: Mécanisme de l'HDO de HMF.

4.2 Profil de réaction de l'HDO de l'HMF en fonction du temps

Les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour le furfural, ont été appliquées pour étudier la transformation de HMF en MF au cours du temps.

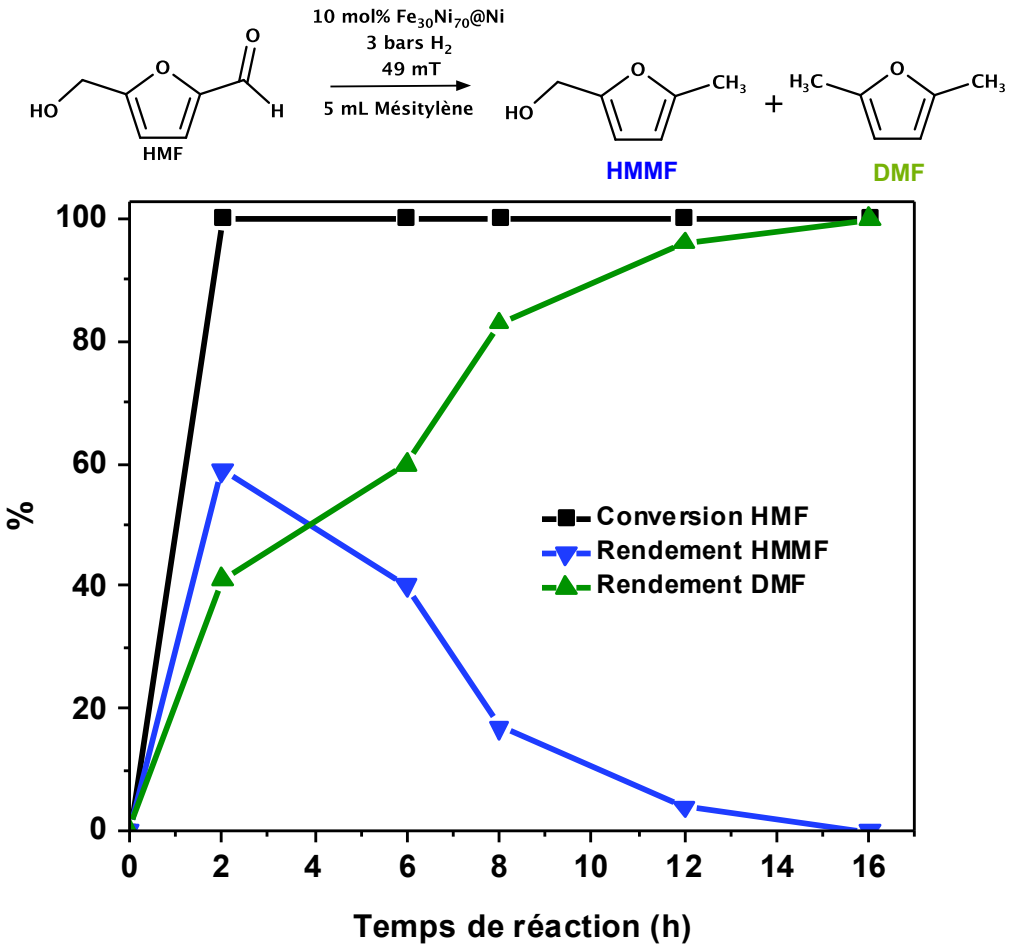


Figure 10: Conditions de réaction pour l'HDO de l'HMF et résultat catalytique de l'HDO de l'HMF en fonction du temps, en présence de 10 mol% de $FeNi_3$@Ni sous 3 bars d'H_2, à 49 mT.

La conversion de HMF est rapide, après 2h il est totalement converti en 5-méthylfurfuryl alcool et en DMF. La formation du diol BHMF n'est pas observée, sa transformation semble donc être immédiate. Il aurait fallu arrêter la réaction a des temps plus courts pour peut-être observer la formation de ce produit. Après 2h de réaction, le produit majoritaire est le DMF, 60% de rendement sont obtenus. Le rendement en DMF augmente avec le temps de réaction. Après 16h de réaction la totalité de HMF est transformée en DMF.

4.3 Comparaison des résultats d'HDO de HMF et du furfural

L'hydrogénation du furfural et de l'HMF catalysé par $FeNi_3$@Ni est très sélective pour les produits d'HDO. Aucun produit de réactions secondaires n'a été observé, comme l'hydrogénation du cycle furane, ou la décarbonylation. C'est en accord avec le modèle proposé par D. Resasco *et al.*[14]. Dans son étude, il montre que la différence d'électronégativité entre le fer et le nickel favorise la rupture de la liaison C-O. En effet, selon ce modèle, l'oxygène est absorbé préférentiellement par le fer et le carbone par le nickel ce qui engendre une élongation de la liaison et conduit à sa rupture. De plus, nos

conditions de synthèse sont également très favorables à l'obtention de ces produits. En effet, des températures ou pressions trop faibles ou au contraire trop élevées peuvent favoriser les réactions d'hydrogénation du cycle ou la polymérisation de la molécule.

Les profils de réaction de furfural et de l'HMF sont très différents malgré une similarité de leur structure. En effet, la conversion de HMF en diol puis en HMMF est rapide. Après 2h de réaction, la conversion de HMF est totale. La conversion de HMMF en DMF est également bien plus rapide que la conversion de AF en MF. Dans la littérature, les réactions d'HDO du furfural sont effectuées en phase gazeuse, car sa pression de vapeur saturante est très élevée (2 mmHg à 25°C), il est alors très facile de l'utiliser en phase vapeur, contrairement à l'HMF ($8{,}9.10^{-3}$ mmHg à 25°C) pour lequel les réactions sont effectuées en phase liquide. Lors de la réaction sous champ magnétique, la surface du catalyseur est très chaude. Lorsqu'un substrat très volatil approche, il est rapidement transformé en gaz. L'agitation des molécules augmente alors avec la température, leur fixation à la surface du catalyseur devient difficile, la réaction est donc ralentie. Cette hypothèse est intéressante pour expliquer la différence de réactivité des deux substrats mais elle n'est, cependant, pas en accord avec les températures d'ébullition de ces deux molécules. En effet, la température d'ébullition de l'hydroxyméthylfurfural est plus basse (116°C) que celle du furfural (161°C). Une étude plus approfondie pour expliquer ces résultats est donc nécessaire.

5. Cyclopentanone

En 2012 M. Hronec *et al.*[15] ont montré qu'il était possible de réaliser la réaction de Piancatelli du furfural pour l'obtention en une étape de la cyclopentanone. Des catalyseurs à base de métaux nobles Pt, Pd, ou Ru peuvent être utilisés ainsi que des métaux moins couteux comme le Ni ou le Cu. Dans plusieurs études, A. Corma *et al.* ont montré la capacité des groupes carbonyle à former des liaisons C-C avec d'autres molécules organiques[16,17]. En effet, la cyclopentanone est une molécule très intéressante pouvant être transformée en de multiples autres molécules notamment des biocarburants de haute densité (figure 12). W. Wang *et al.*[18] ont récemment synthétisé un polycycloalcane C_{20} par la condensation aldolique de la cyclopentanone.

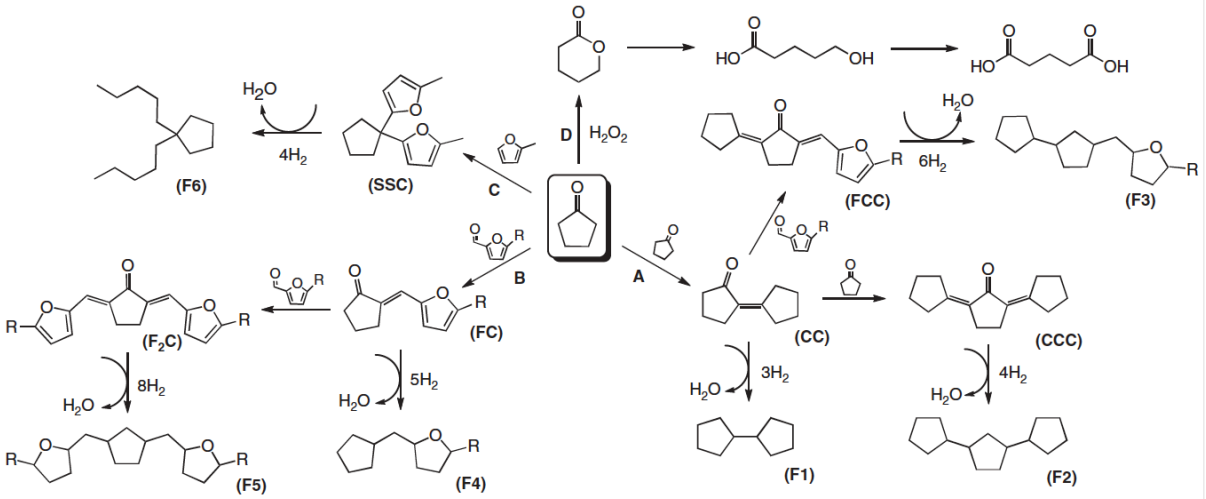


Figure 11: Différentes réactions à partir de la cyclopentanone. Images extraite de [19].

La densité de ce produit est de 0,943 g/mL, cette haute valeur est très intéressante, notamment pour l'utilisation de ce produit comme biocarburant. Cette réaction s'effectue en 3 étapes et en présence de cobalt de Raney et de potasse.

La valorisation des molécules issues de la biomasse fait appel à de nombreuses transformations chimiques. Nous avons vu que notre catalyseur $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni était très efficace pour l'HDO du furfural et de l'HMF, il serait intéressant de le tester pour d'autre type de réaction comme la condensation aldolique de la cyclopentanone.

Pour cela, nous choisissons de rester dans les mêmes conditions utilisées pour la conversion du furfural et de HMF, à savoir 10 mol% de catalyseur, 5 mL de mésitylène et 49 mT.

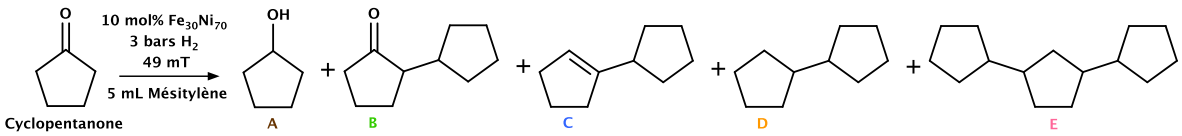


Figure 12: Condition de couplage de la cyclopentanone.

Entrée	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
			A	B	C	D	E
1	8	100		7	8	79	6
2	16	100				72	28

Tableau 7: Résultats catalytiques de la condensation aldolique de la cyclopentanone.

Après 8 h de réaction, la conversion de la cyclopentanone est totale, mais un mélange de produit est obtenu. Cependant, le produit d'HDO du carbonyle n'est pas observé. Le produit majoritaire est le dimère (79% de rendements sont obtenus). En poursuivant la réaction 16h dans les mêmes conditions, seul le dimère (72%) et le trimère (28%) sont obtenus. La réaction est donc terminée, le produit de départ est totalement converti, il ne peut réagir avec le dimère et le trimère.

Les très hautes températures générées par les nanoparticules permettent de réaliser cette réaction sans l'usage de base contrairement aux études menées par W. Wang[18] ou P. Yang[20].

Après catalyse, il est encore possible d'observer les chaines formées par les nanoparticules sous champ magnétique (figure 14), la solubilité des nanoparticules étant moins importante dans ce substrat.

Figure 13: Chaines de nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni après catalyse sous champ magnétique.

6. Conclusions

Substrat	Catalyseur	Solvant	Pression H_2 (bar)	T (°C)	t (h)	Conversion (%)	Rendement (%)	Référence
Furfural	$CuO/CuFe_2O_4$	n-octane	90	220	14	99	51	Yan[10]
Furfural	Ru/Co_3O_4	THF	10	170	24	100	93	Wang[21]
Furfural	Pt/C	n-butanol	80	175	0,5	99	40	Hronec[15]
Furfural	$Cu\text{-}Co/al_2O_3$	2-propanol	40	220	4	100	78	Srivastava[11]
Furfural	$Pd\text{-}Fe/SiO_2$	Décaline	1	250		92,7	83,3	Pino[22]
Fructose	Ru/Co_3O_4	THF	7	130	24	99	94	Zu[23]
HMF	Ni/Co_3O_4	THF	10	130	24	99	76	Yang[24]
HMF	PtCo@C	1-butanol	10	180	2	100	98	Wang[25]
HMF	CuCo@C	Ethanol	50	180	8	100	99,4	Chen[26]

Tableau 8: Récapitulatif des catalyseurs utilisés dans la littérature

l'HDO du furfural en MF et de l'HMF en DMF.

Des catalyseurs bimétalliques à base de Co, Ru, Pd ou Fe sont utilisés pour réaliser l'HDO du furfural en MF. Cependant, les pressions et températures sont très élevées. En effet, de très bons rendements ont été obtenus par Wang *et al*. mais dans des conditions sévères de réactions (10 bars, 170°C).

La transformation de l'HMF donne également de très bons rendements en DMF avec des catalyseurs bimétalliques à base de Co, associé à Cu, Pt ou du Ru. Les pressions utilisées sont très élevées sauf pour le Ru/Co_3O_4 où elle n'est que de 7 bars. Cependant, notre système donne de meilleurs rendements en DMF et dans des conditions plus douces que celles utilisées dans la littérature. En effet, les catalyseurs bimétalliques à base de cobalt, associés à Cu, Pt ou Ru, donnent également de très bons

rendements, mais les pressions utilisées sont très élevées, et nécessitent l'utilisation de métaux nobles, rares et couteux. L'étude menée par P. Yang avec Ni déposé sur Co_3O_4, ne permet pas d'obtenir d'aussi bons rendements que notre catalyseur.

Comparons maintenant, nos résultats aux résultats de J. Asensio *et al*. Après 15h de réaction par application d'une amplitude de champ de 58 mT, FeC@Ru a permis la conversion totale du furfural en MF et de HMF en DMF. La quantité de Ru utilisée est faible, 0,5 mol% par comparaison à la quantité de $FeNi_3$@Ni utilisée (10 mol%). Cependant le Ru est un métal cher, et FeC sont des nanoparticules nécessitant 2 semaines de synthèse. De plus, notre système est performant à une amplitude de champ plus faible.

Les nanoparticules permettent la conversion totale de ces molécules en biocarburant, MF et DMF dans des conditions bien plus douces que celles utilisées dans la littérature, seulement 3 bars d'H_2 sont nécessaire, contre 10 à 50 bars utilisées dans la littérature.

De plus, ce même système a été utilisé pour réaliser une autre réaction d'intérêt, la condensation aldolique de la cyclopentanone. Cette réaction nécessite normalement un milieu basique, or les très hautes températures à la surface des nanoparticules permettent de réaliser cette réaction sans l'ajout de NaOH ou de potasse.

Les premières preuves de concept de l'utilisation de NPs $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni pour l'activation de réactions en solution ont été apportées. Ce système pourrait cependant être encore amélioré. L'augmentation de Ni en surface de $Fe_{30}Ni_{70}$ pourrait réduire le temps nécessaire à la conversion des substrats étudiés. Ensuite le montage utilisé pourrait être optimisé pour augmenter le contact entre les aiguilles de nanoparticules et le substrat en utilisant, par exemple, des réacteurs présentant un diamètre plus faible.

Références

[1] J. M. Asensio Revert, A. B. Miguel, P.-F. Fazzini, P. W. N. M. van Leeuwen, B. Chaudret, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, 1–6.

[2] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 5412–5452.

[3] S. Sitthisa, D. E. Resasco, *Catal. Letters* **2011**, *141*, 784–791.

[4] J. M. Asensio, A. B. Miguel, P. Fazzini, P. W. N. M. Van Leeuwen, B. Chaudret, L. De Physique, N. Insa, U. De Toulouse, **n.d.**, 1–22.

[5] J. M. Asensio, J. Marbaix, N. Mille, L. Lacroix, K. Soulantica, P. Fazzini, J. Carrey, B. Chaudret, **2019**, 5402–5411.

[6] R. Mariscal, M. Ojeda, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144–1189.

[7] M. J. Taylor, L. Jiang, J. Reichert, A. C. Papageorgiou, S. K. Beaumont, K. Wilson, A. F. Lee, J. V. Barth, G. Kyriakou, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 8490–8497.

[8] S. Wang, V. Vorotnikov, D. G. Vlachos, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 104–112.

[9] M. Audemar, **2016**.

[10] K. Yan, A. Chen, *Fuel* **2014**, *115*, 101–108.

[11] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1649–1658.

[12] V. V. Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5196–5201.

[13] V. Vorotnikov, G. Mpourmpakis, D. G. Vlachos, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2496–2504.

[14] S. Sitthisa, W. An, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2011**, *284*, 90–101.

[15] M. Hronec, K. Fulajtarová, *Catal. Commun.* **2012**, *24*, 100–104.

[16] A. Corma, O. Delatorre, M. Renz, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1574–1577.

[17] A. Corma, O. De La Torre, M. Renz, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6328–6344.

[18] W. Wang, N. Li, G. Li, S. Li, W. Wang, A. Wang, Y. Cong, X. Wang, T. Zhang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 1812–1817.

[19] T. V. Bui, S. Crossley, D. E. Resasco, *Chem. Fuels from Bio-Based Build. Blocks* **2016**, 431–494.

[20] Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1932–1940.

[21] J. Wang, X. Liu, B. Hu, G. Lu, Y. Wang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31101–31107.

[22] N. Pino, S. Sitthisa, Q. Tan, T. Souza, D. López, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2017**, *350*, 30–40.

[23] Y. Zu, P. Yang, J. Wang, X. Liu, J. Ren, G. Lu, Y. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *146*, 244–248.

[24] P. Yang, Q. Cui, Y. Zu, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, *Catal. Commun.* **2015**, *66*, 55–59.

[25] G. H. Wang, J. Hilgert, F. H. Richter, F. Wang, H. J. Bongard, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, F. Schüth, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 293–300.

[26] B. Chen, F. Li, Z. Huang, G. Yuan, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *200*, 192–199.

Chapitre 3 : Etude de l'alliage $Fe_{30}Ni_{70}$ pour catalyser la réaction de Sabatier sous champ magnétique

1. Rappel sur la réaction de Sabatier 184

1.1 Influence des paramètres expérimentaux – étude bibliographique 184

1.2 Rappel sur les systèmes mis en place au laboratoire 186

2. Réacteur à flux continu : montage expérimental et conditions opératoires . 188

3. Catalyse en flux continu : comparaison de trois systèmes catalytiques 189

3.1 Système 1 : $Fe_{30}Ni_{70}$-Ni-Siralox 190

3.2 Système $Fe_{30}Ni_{70}$-Siralox 192

3.3 Système 3: $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox 194

3.4 Comparaisons des 3 systèmes étudiés 195

4. Amélioration du système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox 196

4.1 Augmentation du temps de résidence 196

4.2 Etude à des amplitudes de champ faibles 198

4.3 Amélioration du montage 200

4.4 Comparaisons avec la littérature 203

Les nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$ enrichies en surface par du nickel ($Fe_{30}Ni_{70}$@Ni) présentent des propriétés de chauffe et catalytiques excellentes. En effet, leur utilisation sous champ magnétique alternatif pour réaliser l'hydrodésoxygénation de molécules plateformes de la biomasse a permis d'atteindre des rendements en MF et DMF de 100 %. Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, le Ni est un excellent catalyseur de la réaction de Sabatier. Il serait donc intéressant d'utiliser ces mêmes nanoparticules pour la méthanation du CO_2 sous champ magnétique. La combinaison de l'agent chauffant et du catalyseur au sein d'une même nanoparticule pourrait permettre d'atteindre des rendements en CH_4 très élevés et ainsi améliorer les systèmes mis au point par A. Bordet[1,2] et S. Kale[3].

L'étude sera menée pour l'hydrogénation du CO_2 en flux continu avec le même montage que celui développé et utilisé par A. Bordet. Nous décrirons, dans un premier temps, ce montage et nous rappellerons les paramètres pouvant influencer les résultats d'hydrogénation du CO_2. Nous comparerons ensuite les résultats obtenus avec 3 systèmes catalytiques à base de $Fe_{30}Ni_{70}$ et les mettrons en perspective des résultats obtenus dans la littérature.

1. Rappel sur la réaction de Sabatier

1.1 Influence des paramètres expérimentaux – étude bibliographique

La réaction de Sabatier est une réaction fortement exothermique. Lors de la mise en œuvre de la réaction d'hydrogénation du CO_2, plusieurs réactions peuvent se produire entre les réactifs et/ou les produits de la réaction.

$$CO_2 + 4H_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} CH_4 + 2H_2O \quad (\Delta_r H°_{298K} = -165 \text{ kJ/mol})$$

Selon les conditions de réaction et le type de catalyseur utilisé, l'hydrogénation du CO_2 peut engendrer d'autres types de réactions.

Ainsi, un rapport H_2/CO_2 de 4 va privilégier la formation de CH_4 au dépend des réactions de Boudouard ou de Fischer-Tropsch.

La température de réaction va avoir également une grande influence sur la réaction. L'équation de Van't Hoff permet de calculer la constante d'équilibre K reliée à la température.

$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta H_R^{\circ}}{RT^2} \quad \text{Equation (1)}$$

Avec ΔH_R° l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température T et R la constante des gaz parfait.

Or la réaction de Sabatier est une réaction exothermique, d(ln(K))/dT est négatif. La constante d'équilibre K diminue donc avec l'augmentation de la température, comme on peut le voir sur la figure 1. Le logarithme de la constante d'équilibre y est représenté en fonction de la température pour les différentes réactions possibles lors de l'hydrogénation du CO_2.

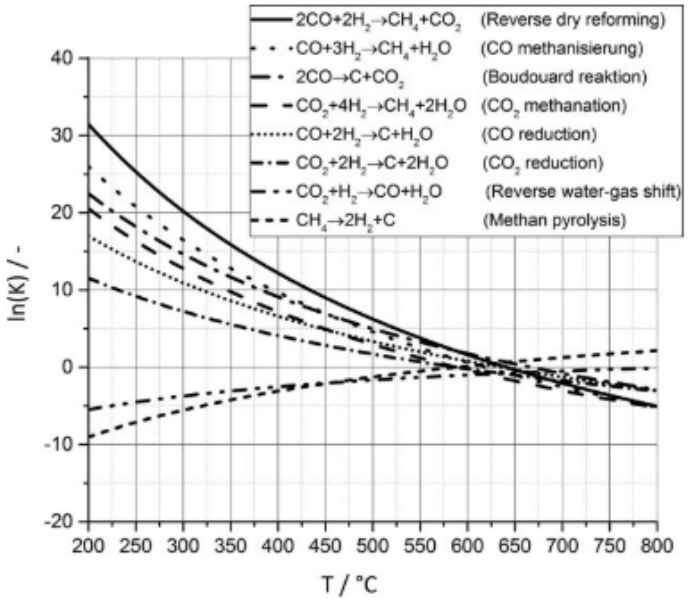


Figure 1: Courbes du logarithme de la constante d'équilibre pour différentes réactions lors de l'hydrogénation du CO_2 en fonction de la température. Image extraite de [4].

Pour un rapport H_2/CO_2 de 4, l'obtention de méthane est favorisée à des températures inférieures à 500°C. De plus, d'après l'étude effectuée par Gao *et al.*[5], pour combiner une bonne conversion de CO_2 et une bonne sélectivité pour CH_4, des températures comprises entre 320 et 430 °C sont préférables (Figure 2). On peut noter que l'augmentation de la pression, de 1 à 20 bars n'a qu'un très faible impact sur l'augmentation de la conversion du CO_2. C'est pourquoi, il est tout à fait envisageable de réaliser cette réaction à pression atmosphérique, permettant ainsi d'éviter l'utilisation d'un système plus complexe et plus couteux.

La réaction de Sabatier est une réaction équilibrée. Pour déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens direct et ainsi optimiser les rendements en méthane, il est crucial d'éliminer l'eau produite au cours de la réaction. Cependant, il est très difficile d'élaborer un moyen efficace d'élimination rapide de l'eau, la majorité des systèmes répertoriés dans la littérature ne permettent pas de déplacer l'équilibre thermodynamique.

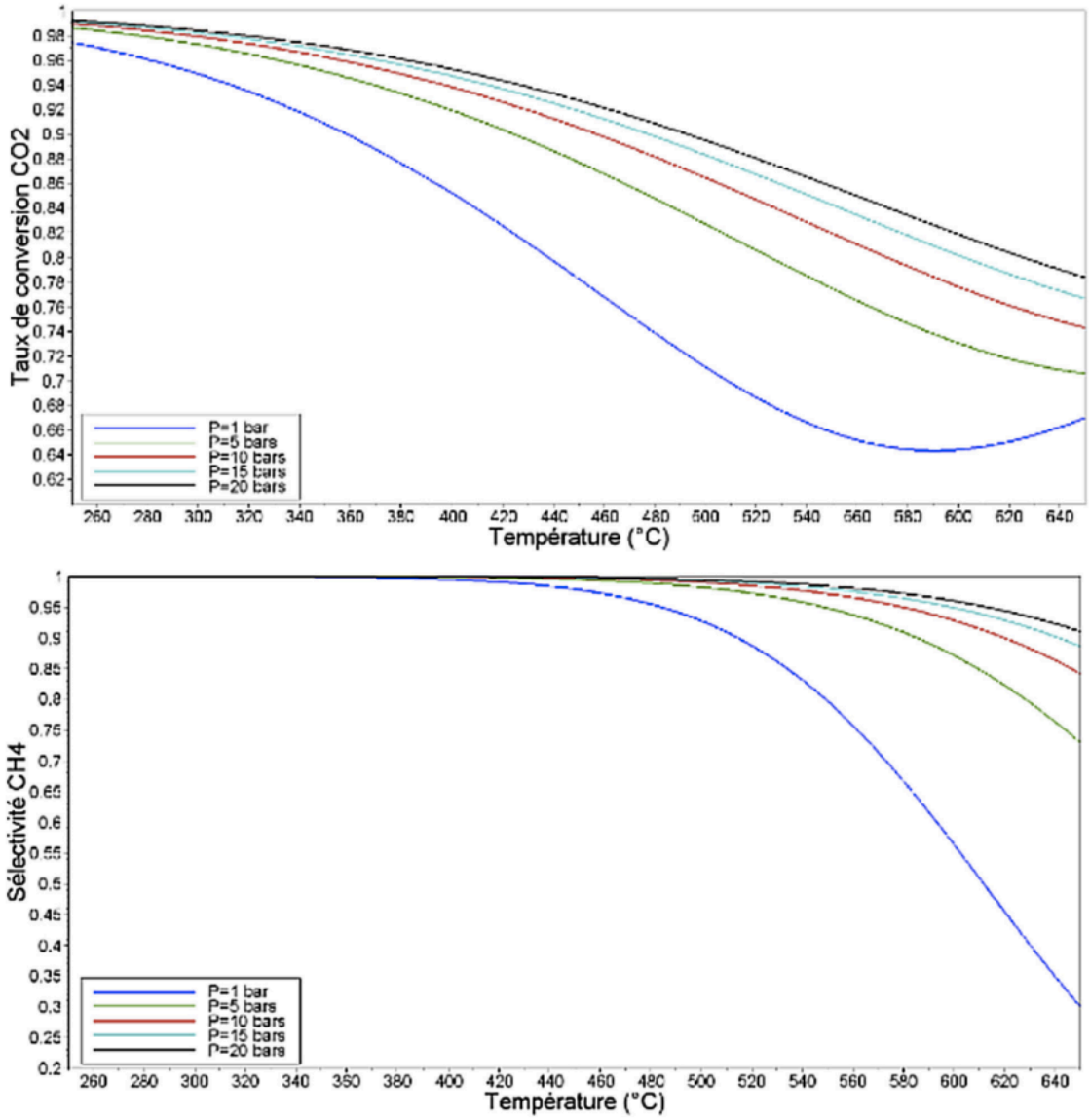


Figure 2: Evolution a) de la conversion en CO_2 et b) de la sélectivité en CH_4 à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et à différentes pressions (H_2/CO_2=4). Figure reprise de [5].

1.2 Rappel sur les systèmes mis en place au laboratoire

Les catalyseurs les plus utilisés pour la réaction de Sabatier sont le ruthénium et le nickel. Malgré une optimisation des paramètres et une multitude de catalyseurs recensés dans la littérature, il est rare que l'équilibre soit déplacé pour atteindre 100% de rendement en méthane[6,7].

Récemment, l'utilisation du chauffage magnétique a été étudiée dans l'équipe pour activer thermiquement et localement le catalyseur de la réaction de Sabatier en flux continu (cf Tableau 1). La preuve de concept fut tout d'abord apportée par A. Bordet *et al*[2]. Dans cette étude, les agents chauffants utilisés sont des NPs de FeC_x, qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre

bibliographique, présentent de très bonnes propriétés de chauffe mais nécessitent l'application de champs magnétiques élevés. Les catalyseurs sont séparés spatialement et consistent en des nanoparticules de Ru déposées sur un support, le Siralox (un mélange de silice et d'alumine), préalablement à l'imprégnation des NPs de FeC_x. Ce système FeC_x + Ru s'est révélé très performant. En effet, un rendement en CH_4 de 93% a été obtenu pour une amplitude de champ magnétique réduite à 28 mT. Pour remplacer le Ru, métal rare et cher, S. Kale *et al.* ont déposé sur Siralox des petites NPs de Ni comme agent catalyseur. Combinées aux particules FeC_x, elles ont permis d'obtenir 73% de rendement en CH_4. Dans ce cas, un champ magnétique plus important a été nécessaire (48 mT). Une amélioration du système FeC+Ni a consisté à rajouter des nanobâtonnets de Co pour augmenter les propriétés de chauffe du système, ils obtiennent 90 % de rendement en CH_4 à une amplitude de champ de 16 mT, après avoir initié la réaction à 32 mT. Cependant, pour ces deux systèmes utilisant des petites particules de Ni comme catalyseurs, une phase d'activation, consistant en l'application d'un fort champ magnétique pendant 1h, est nécessaire pour permettre d'atteindre les rendements reportés. Une étude par microscopie électronique a montré que, sous l'effet de l'élévation de température durant cette phase d'activation, les petites NPs de Ni déposées (2-3 nm) sur le Siralox subissaient un phénomène de coalescence, conduisant à une augmentation significative de leur taille (5-50 nm).
Les différents systèmes présentant une séparation spatiale des agents chauffants et des catalyseurs ont permis de déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction dans le sens direct. Or, malgré une optimisation des conditions expérimentales, un rendement en CH_4 de 100% n'a pu être atteint. Afin d'améliorer les rendements en CH_4, A. Bordet a combiné au sein d'une même NP, agent chauffant et catalyseur. Les NPs de FeC_x ont alors été recouvertes d'une coquille de nickel (FeC_x@Ni). Cependant, l'activité catalytique de ces NPs est très faible. En effet, en appliquant un champ magnétique de 40 mT, un rendement en CH_4 de seulement 15% est obtenu.

Critères	**FeC+Ru-Siralox**	**FeC+Ni-Siralox**	**Co+FeC+Ni-Siralox**	**FeC@Ni-Siralox**
Synthèse	>2semaines	>2semaines	>2semaines	>2semaines
SAR	3000	1100	1100	2000
Etape d'activation	Non	Oui	Oui	Non
Rendement CH_4	93	73	90	15
Sélectivité CH_4	100	100	100	29
μ_0H max (mT)	28	48	32 puis 16	40

Tableau 1: Comparaison selon différents critères des systèmes synthétisés par Bordet et Kale.

2. Réacteur à flux continu : montage expérimental et conditions opératoires

Le réacteur à flux continu a été conçu par l'équipe en collaboration avec Avitec et la société iBEAM (Figure 3). Un réacteur entièrement en verre est placé au centre d'une bobine permettant de générer un champ magnétique à une fréquence de 300 kHz et d'amplitude comprise entre 0 et 64 mT. Le choix du verre pour le réacteur n'est pas anodin, il permet ainsi d'éviter tout échauffement parasite sous champ magnétique. Un 1er fritté placé à l'entrée des gaz, est utilisé pour supporter le catalyseur. A la sortie des gaz, un 2ème fritté est quant à lui utilisé pour retenir l'eau formée au cour de la réaction. Des bouteilles commerciales de gaz (H_2, CO_2 de pureté >99,9999 %) sont reliées au système par des électrovannes qui permettent de contrôler précisément le débit par ordinateur. Le flux de gaz est ascendant et après réaction les gaz sont analysés par un spectromètre de masse couplé à un chromatographe en phase gazeuse (GC-MS). Les données sont traitées par le logiciel TurboMass.

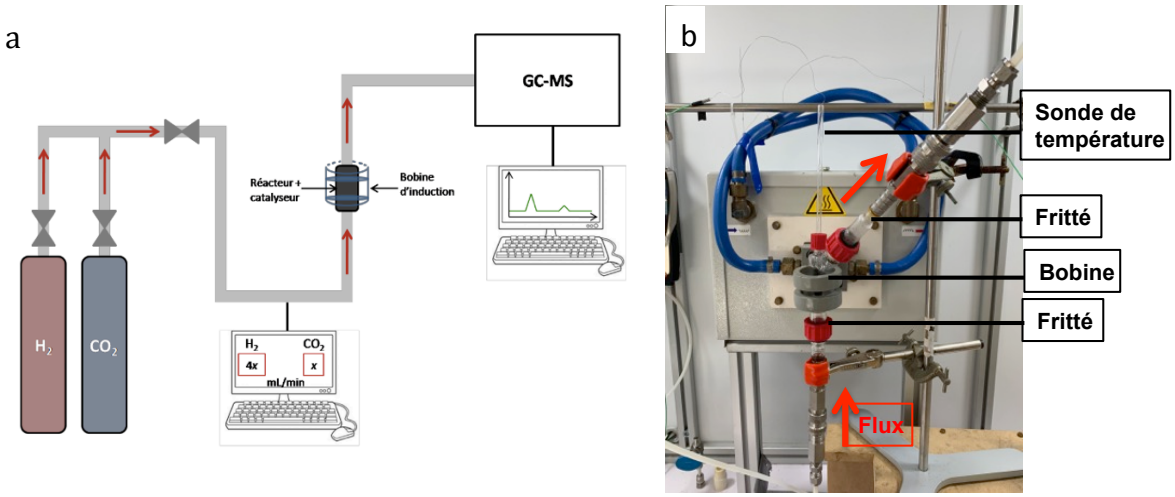


Figure 3: a) Représentation schématique du procédé de méthanation en flux continu sous champ magnétique (Image extraite de [[1]]) et b) Réacteur à flux continu placé au centre de la bobine.

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions opératoires ont une grande influence sur la conversion du CO_2 et la sélectivité de la réaction en méthane. Nous fixerons un rapport H_2/CO_2 de 4 et le débit de gaz à 25 mL/min. Cette valeur de débit a été préalablement optimisée par A. Bordet lors de sa thèse. Pour une quantité de poudre catalytique de 400 mg, il a montré que l'augmentation du débit n'avait qu'une faible influence sur la conversion du CO_2 mais pouvait être défavorable pour la sélectivité en CH_4. Un mécanisme réactionnel en deux étapes (CO_2->CO->CH_4) avait été avancé pour expliquer cette observation. L'augmentation du débit entraine un temps de résidence des gaz plus court avec le catalyseur. L'hydrogénation du CO_2 produirait du CO, lors d'une première étape, mais le CO n'aurait pas le temps d'être converti en CH_4. En revanche, pour un débit faible, le temps de résidence est plus important, permettant ainsi aux deux étapes de s'effectuer, à savoir la conversion du CO_2 en CO puis celle du CO en CH_4.

Comme nous l'avons vu dans la partie 1 de ce chapitre, le contrôle de la température est également un paramètre clé pour cette réaction. C'est pourquoi, un thermocouple est placé au sein même du catalyseur permettant un relevé en continu. Il est important de noter que cette température mesurée est une température globale du système, la température en surface des nanoparticules doit être bien plus élevée, comme cela a été déjà évoqué en hyperthermie magnétique[8].

3. Catalyse en flux continu : comparaison de trois systèmes catalytiques

Trois systèmes catalytiques à base de NPs de $Fe_{30}Ni_{70}$ seront testés pour la réaction de Sabatier (Figure 4):

- $Fe_{30}Ni_{70}$ + Ni, par analogie avec le système FeC+Ni développé par S. Kale *et al.*,
- $Fe_{30}Ni_{70}$ seul pour voir si ces NPs combinent effet chauffant et catalytique
- et enfin $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni, qui d'après le chapitre 2 présente des propriétés catalytiques supérieures et pourrait ainsi répondre à notre objectif.

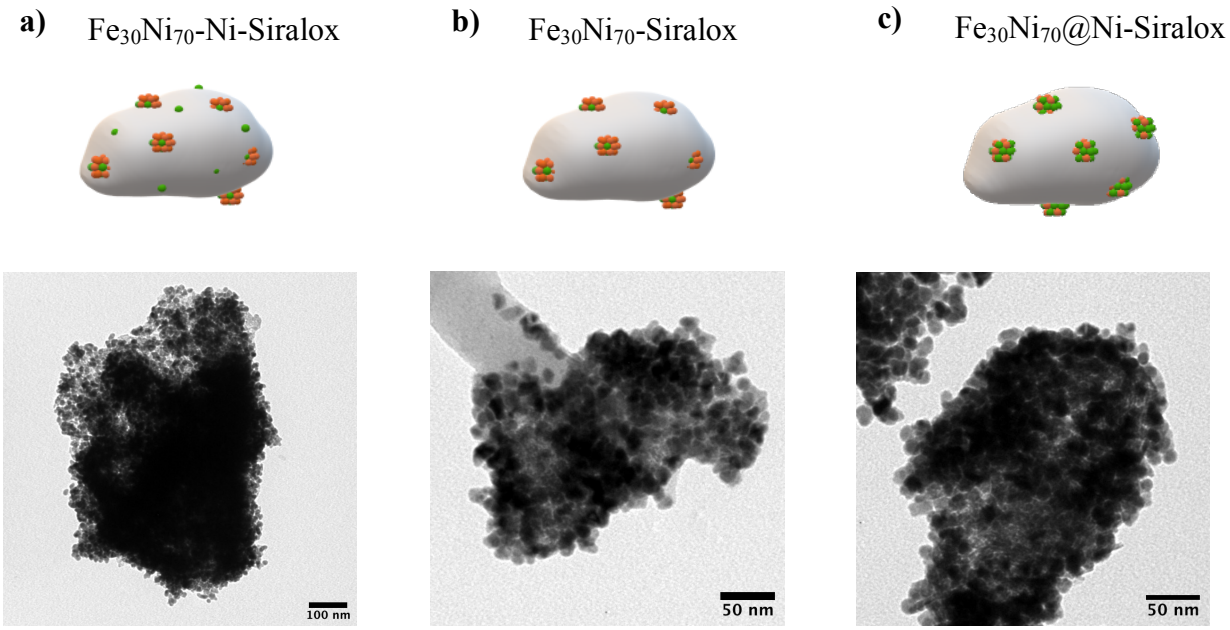


Figure 4: Représentations schématiques et images MET des trois systèmes catalytiques étudiés sur SiRAlOx et composés de nanoparticules de a) $Fe_{30}Ni_{70}$ + Ni, b) $Fe_{30}Ni_{70}$, et c) $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni .

Pour le 1er système, $Fe_{30}Ni_{70}$+Ni-Siralox, des petites particules de Ni sont obtenues par décomposition directe de $Ni(COD)_2$ sur Siralox, dans le THF sous 3 bar d'H_2 pendant 1h. Il est difficile de mesurer la taille des nanoparticules de Ni sur Siralox avec précision, on l'estime à 2 nm. Les nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$ dont la teneur métallique est de 92% avec un rapport Fe/Ni effectif de 0,43, sont ensuite ajoutées au système par imprégnation dans le toluène. La poudre est alors séchée sous vide. La proportion massique visée de $Fe_{30}Ni_{70}$ et de Ni est de 10 % (notée ci-après wt % pour weight percent,

incluant les ligands), soit une teneur de 2,8% en Fe et 16,4% en Ni. Cependant, l'analyse chimique de cette poudre catalytique par ICP-MS révèle une teneur en Fe de seulement 1,6 % et en Ni de 13 %.
De la même manière, 20 wt% de $Fe_{30}Ni_{70}$ sont imprégnés sur Siralox, la teneur attendue en Fe est de 5,5% et en Ni de 13%, or les valeurs obtenues par analyse ICP-MS sont plus faibles, 2% de Fe et 5,6% de Ni. Il en est de même pour le 3ème système constitué théoriquement de 20 wt% de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni sur Siralox, les valeurs attendues sont de 4% en Fe et 14,5% en Ni, les résultats après analyse ne sont que de 1,8% de Fe et 6,1% de Ni. Lors des lavages effectués après imprégnation des NPs sur Siralox, des NPs peuvent être redispersées dans le solvant. C'est pourquoi, nous observons des différences entre les proportions massiques visées et celles réellement obtenues.

3.1 Système 1 : $Fe_{30}Ni_{70}$-Ni-Siralox

Nous étudions dans un premier temps la poudre catalytique présentant une séparation spatiale entre agent chauffant (NPs FeNi) et agent catalytique (NPs Ni), analogue à celle préparée par S. Kale *et al*. La poudre est placée en boite à gant au sein du réacteur en verre et le thermocouple, inséré via une canule en verre, est positionné en son centre. La mise en place du montage en boite à gant permet d'éviter l'oxydation des NPs. Le système est purgé avec un flux de H_2/CO_2 pour éliminer toute trace d'air avant d'appliquer le champ. La qualité des gaz et l'absence d'oxygène néfaste aux catalyseurs sont vérifiées par GC-MS. L'ensemble de l'étude a été réalisée sur la même poudre catalytique et les résultats ont été reproduits systématiquement sur au moins 1 autre lot. L'amplitude du champ est fixée manuellement, nous la faisons varier de manière croissante jusqu'à 53 mT en effectuant à chaque amplitude un palier de 1h, ce qui permet ainsi d'obtenir plusieurs chromatogrammes.

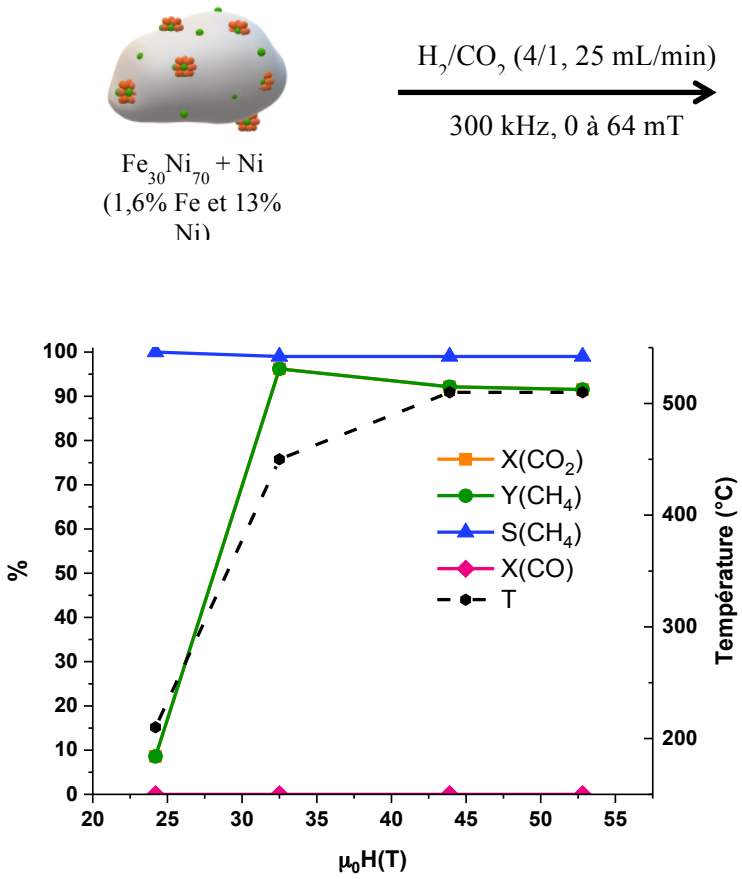


Figure 9: Schéma réactionnel et résultats de catalyse en fonction de la puissance de champ appliquée pour le système NPs $Fe_{30}Ni_{70}$ + NPs Ni (1,6% Fe et 13% Ni) sur Siralox (400 mg). X(CO_2) : Conversion de CO_2 ; Y(CH_4) : rendement en CH_4 ; Y(CO) : rendement en CO et S(CH_4) : sélectivité en CH_4.

A 24 mT, la température moyenne induite par l'échauffement des NPs de $Fe_{30}Ni_{70}$ est limitée à 210°C. Cette température n'est pas assez élevée pour activer la réaction de Sabatier c'est pourquoi une faible conversion en CO_2 est obtenue (9%). En revanche, en augmentant l'amplitude de champ à 33 mT, une température moyenne de 450°C est relevée par le thermocouple. On peut noter que la conversion en CO_2 et la sélectivité pour le CH_4 sont excellentes, 96 % de CO_2 sont ainsi convertis en CH_4. De plus, la sélectivité en CH_4 est très bonne sur l'ensemble de l'étude car les conditions opératoires ont permis de s'affranchir de la production de CO ou de carbone. On peut cependant noter que seule la conversion en CO_2 tend à diminuer légèrement lorsque l'amplitude de champ augmente, passant ainsi de 96% à 33 mT à 92% à 53 mT.

Afin d'évaluer la stabilité de notre système catalytique, les conditions optimales de champ de 33 mT ont été reprises et maintenues pendant plus de 2h. La sélectivité en CH_4 reste excellente (100 %), seule la conversion en CO_2 tend à diminuer (86 %).

Une étude par MET de la poudre catalytique après réaction montre la présence de nombreux agglomérats (Figure 11b). Les fortes températures générées ont provoqué la coalescence des nanoparticules initialement déposées conduisant à une modification irréversible du système catalytique, et donc de ses performances comme le montre l'étude de stabilité.

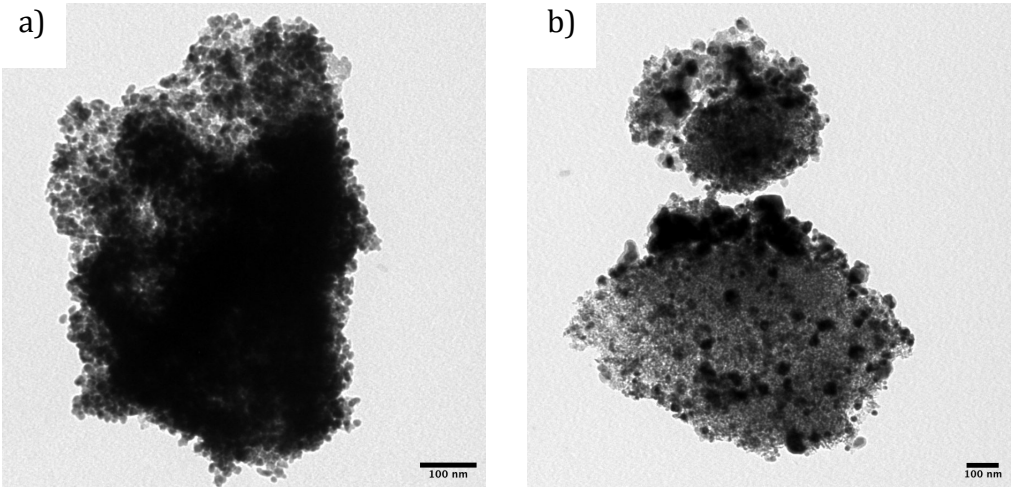


Figure 3: Images MET de $Fe_{30}Ni_{70}$-Ni-Siralox a) avant et b) après catalyse.

Cette étude nous a permis de tester les propriétés de chauffe des nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$. Les températures atteintes sont très élevées et permettent d'activer les NPs de Ni.

Contrairement à l'étude effectuée par S. Kale *et al*[3], il n'est pas nécessaire de réaliser une étape d'activation des nanoparticules de Ni en appliquant une amplitude de champ de 80 mT pendant 1h. Il se pourrait que la combinaison entre le caractère oxophile des $Fe_{30}Ni_{70}$ (surface enrichie en Fe) et la bonne activité du Ni pour la dissociation de la molécule de CO permette d'atteindre des rendements et sélectivités excellentes. De plus, malgré une valeur de SAR bien plus faible que celle des nanoparticules de FeC_x (350 $W.g^{-1}$ contre 2000s $W.g^{-1}$ comme présenté au chapitre 1), les nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$ permettent de générer de fortes températures à des amplitudes de champ magnétique relativement faibles. Ainsi une amplitude de seulement 33 mT est nécessaire pour le système $Fe_{30}Ni_{70}$+Ni contre 48 mT pour le système FeC_x +Ni.

$Fe_{30}Ni_{70}$+Ni présente donc de nombreux avantages, cependant, il semble difficile d'atteindre une conversion totale de CO_2 avec ce type de système.

3.2 Système $Fe_{30}Ni_{70}$-Siralox

La combinaison d'un catalyseur et d'un agent chauffant au sein d'une même NP a pour objectif d'améliorer l'efficacité énergétique du système. Dans cette optique nous testons dans un 1er temps les nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$ seules à un taux de chargement visé de 20 wt% en métal. Les analyses ICP-MS conduisent à un rapport de 2% en Ni et 5,6% en Fe soit une teneur de 7,6 wt%.

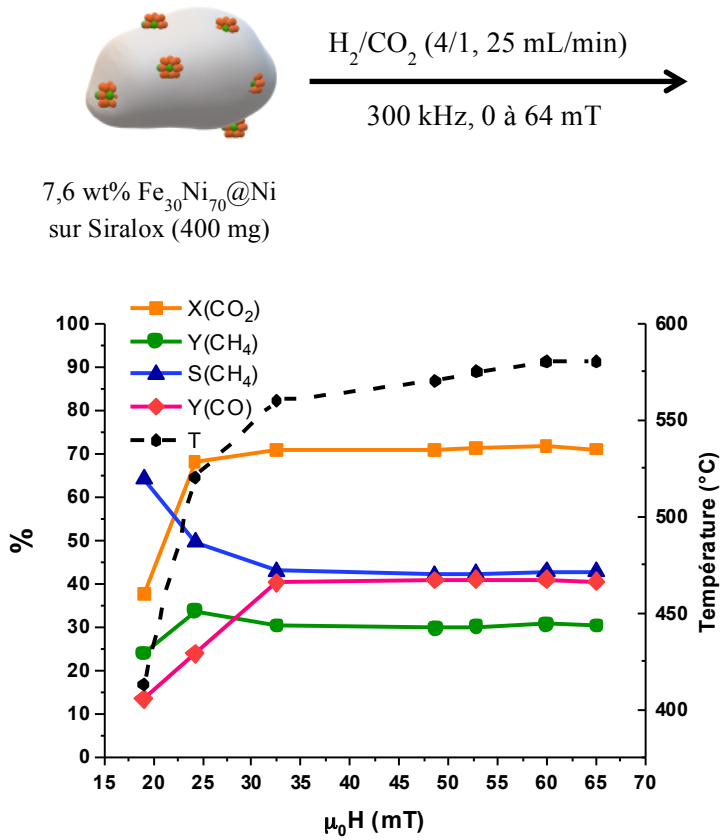


Figure 4: Résultats de catalyse en fonction de la puissance de champ appliquée pour le système $Fe_{30}Ni_{70}$-Siralox 7,6 wt%. $X(CO_2)$: Conversion de CO_2 ; $Y(CH_4)$: rendement en CH_4 ; Y(CO) : rendement en CO et $S(CH_4)$: sélectivité CH_4.

A 19 mT, la température atteinte est de 410 °C, et permet la conversion de 38% de CO_2. A cette même amplitude de champ, la sélectivité pour CH_4 est de 64%. En augmentant l'amplitude de champ et donc la température, la conversion augmente. En effet, au delà de 24 mT les températures sont supérieures à 525°C et 71% de CO_2 sont convertis. De manière intéressante, la sélectivité en CH_4 est meilleure à bas champ, passant de 64% à 19 mT à 43% au-delà. Cette observation est en accord avec la littérature, des températures inférieures à 450°C favorisent la formation de CH_4 plutôt que CO. Toutefois, l'activité catalytique des nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$ n'est pas assez élevée pour réaliser la réaction de Sabatier. Ces résultats étaient prévisibles. En effet, ces mêmes nanoparticules se sont révélées inactives pour l'HDO de l'acétophénone (cf chapitre 1). L'enrichissement de leur surface par du Ni ($Fe_{30}Ni_{70}$@Ni) a permis d'augmenter considérablement leur activité catalytique et d'atteindre des rendements en éthylbenzène de 100%.

3.3 Système 3: $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox

Les NPs $Fe_{30}Ni_{70}$ enrichies en surface par du nickel ($Fe_{30}Ni_{70}$@Ni) devraient donc permettre d'atteindre des rendements en CH_4 supérieurs à ceux obtenus avec $Fe_{30}Ni_{70}$. Le taux de chargement en $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni visé est de 20 wt% sur Siralox, l'analyse ICP-MS a cependant révélé des valeurs inférieures, 1,8% de Fe, 6,1 % de Ni pour un total de 7,9% de métal.

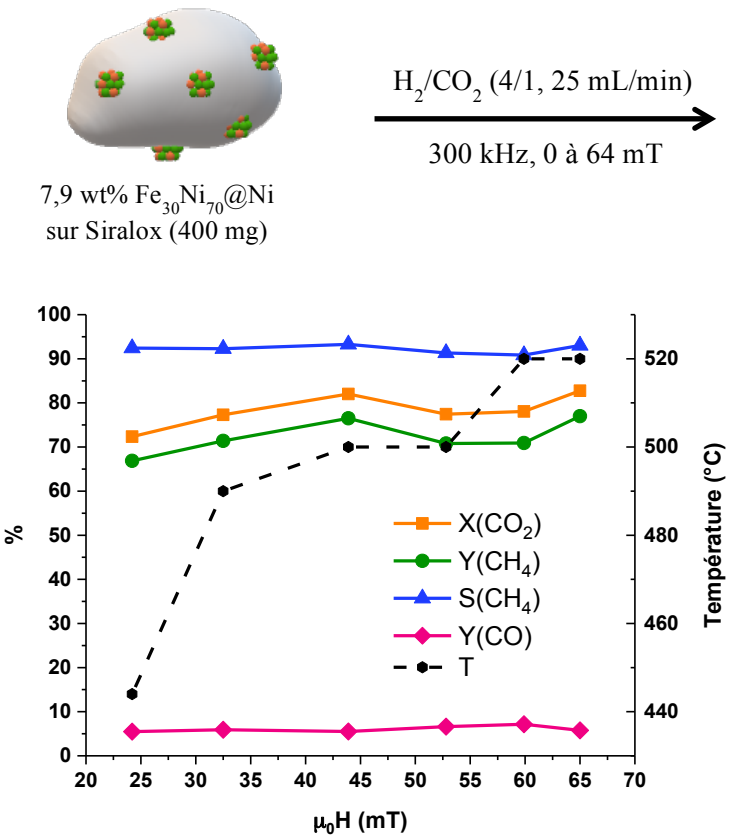


Figure 5: Résultats de catalyse en fonction de la puissance de champ appliquée pour le système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni 7,9 wt% sur Siralox (400 mg). X(CO_2) : Conversion de CO_2 ; Y(CH_4) : rendement en CH_4 ; Y(CO) : rendement en CO et S(CH_4) : sélectivité CH_4.

A 24 mT, la température est de 444 °C et permet d'obtenir 72 % de conversion du CO_2 et une sélectivité en CH_4 de 92%. L'augmentation de l'amplitude de champ conduit à une augmentation de la température et de la conversion en CO_2. En effet, à 44 mT, la température est de 500°C et la conversion en CO_2 de 82%, la sélectivité en CH_4 reste inchangée (91%). En augmentant l'amplitude jusqu'a 65 mT, la température atteinte est de 520 °C mais les valeurs de conversion et de sélectivité restent inchangées. Il est évident que l'ajout de Ni en surface de $Fe_{30}Ni_{70}$ améliore l'activité catalytique et la sélectivité des NPs. Cependant, il semble impossible d'obtenir plus de 83 % de

conversion et ce malgré une amplitude de champ très élevée. Une étude plus poussée pour améliorer les performances de ce système est nécessaire.

3.4 Comparaisons des 3 systèmes étudiés

Il serait intéressant de comparer les points forts et points faibles des 3 systèmes étudiés.

La figure 6 représente les rendements en CH_4 obtenus pour ces 3 systèmes.

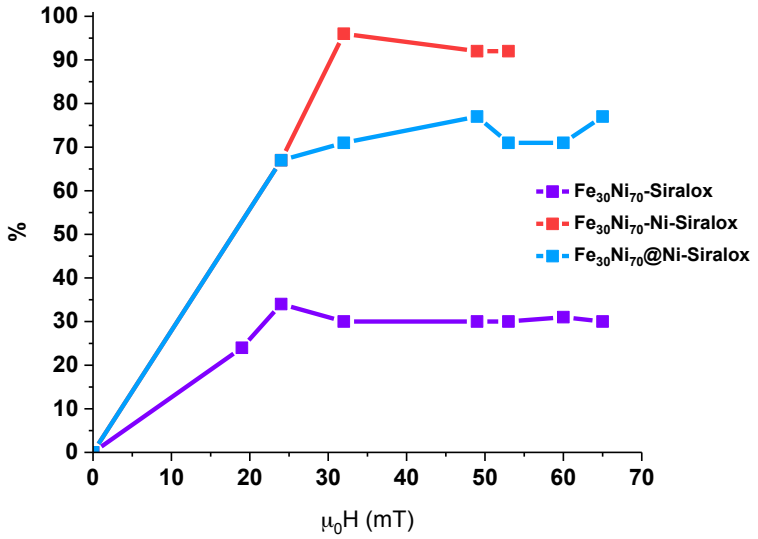


Figure 6: Courbes comparatives des rendements en CH_4 obtenus en fonction du champ magnétique appliqué pour les 3 systèmes étudiés

Field (mT)	$Fe_{30}Ni_{70}$-Ni-Siralox			$Fe_{30}Ni_{70}$-Siralox			$Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox		
	$X(CO_2)$	$Y(CH_4)$	$S(CH_4)$	$X(CO_2)$	$Y(CH_4)$	$S(CH_4)$	$X(CO_2)$	$Y(CH_4)$	$S(CH_4)$
19				38	24	64			
24	9	9	100	68	34	49	72	67	92
32	96	96	100	71	30	42	77	71	92
49	92	92	100	71	30	42	82	77	93
53	92	92	100	71	30	42	77	71	91
60	-	-	-	72	31	43	78	71	91
65	-	-	-	71	30	43	83	77	93

Tableau 2: Tableau comparatif des résultats catalytiques obtenus en fonction de la puissance de champ appliquée aux 3 systèmes étudiés.

Le premier système étudié, $Fe_{30}Ni_{70}$ + Ni sur Siralox, a donné d'excellents résultats. En effet, la sélectivité et le rendement en CH_4 sont très bons. Avec ce catalyseur, à 32 mT, un rendement en méthane de 96% a été obtenu. Cependant, à même amplitude pendant 2 h (32 mT), la conversion en CO_2 diminue.

En combinant l'agent chauffant et le catalyseur au sein d'une même nanoparticule ($Fe_{30}Ni_{70}$), les températures atteintes sont plus élevées. En effet, à 19 mT avec $Fe_{30}Ni_{70}$-Siralox, la température mesurée est de 410°C. Cependant, ce catalyseur n'est pas suffisamment actif, et les rendements en CH_4 obtenus sont faibles (30%). En ajoutant à la surface de $Fe_{30}Ni_{70}$ des NPs de Ni, les résultats sont bien meilleurs. A 32 mT, un rendement en CH_4 de 71% est obtenu. De plus, la teneur en Ni de ce catalyseur est très faible, 6,1% en comparaison au 13% de Ni contenus dans le système $Fe_{30}Ni_{70}$ + Ni – Siralox. L'utilisation de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox pourrait se révéler très prometteuse et permettrait de combiner le catalyseur et l'agent chauffant. Mais il est nécessaire d'optimiser les conditions de catalyse pour augmenter les rendements en CH_4.

4. Amélioration du système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox

4.1 Augmentation du temps de résidence

Un débit de gaz trop important ou un volume de poudre catalytique trop faible n'est pas favorable à la transformation du CO en CH_4. C'est pourquoi, nous avons décidé de doubler la quantité de poudre utilisée pour améliorer les résultats obtenus précédemment avec 400 mg de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox. Ainsi, le temps de résidence augmentera et pourra peut-être permettre d'augmenter le rendement en CH_4.

Nous préparons donc 800 mg de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox avec la même teneur métallique que précédemment.

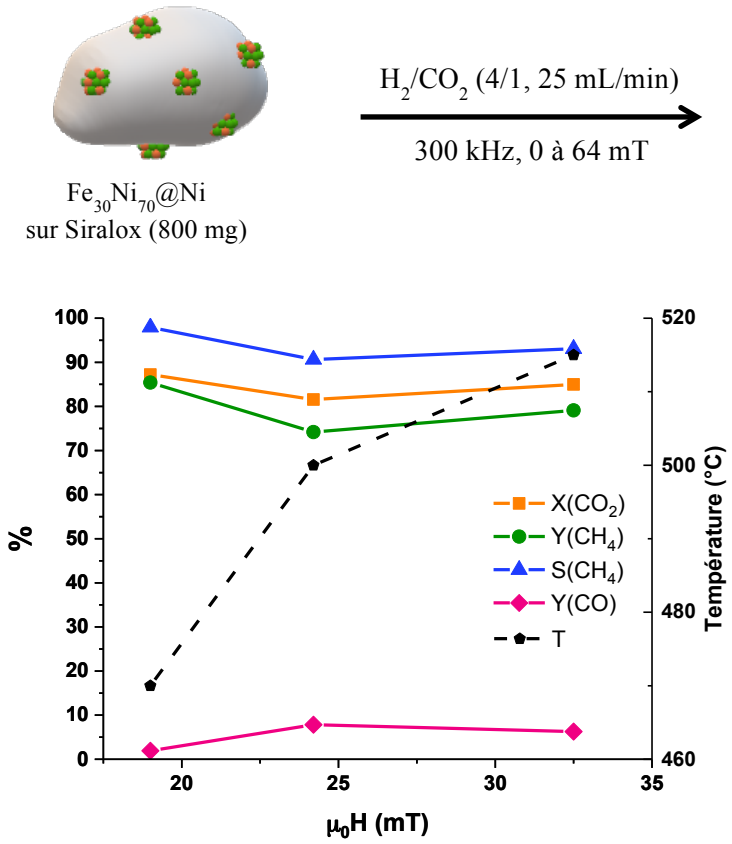


Figure 7: Résultats de catalyse en fonction de la puissance de champ appliquée pour le système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni sur Siralox (800 mg). X(CO_2) : Conversion de CO_2 ; Y(CH_4) : rendement en CH_4 ; Y(CO) : rendement en CO et S(CH_4) : sélectivité CH_4.

L'augmentation de la quantité de poudre se traduit par une augmentation de la quantité de chaleur dégagée, la température globale est donc plus élevée à plus basse amplitude de champ, 470°C à 19 mT par comparaison aux températures atteintes avec 400 mg de poudre.

En augmentant le temps de résidence, nous obtenons le résultat attendu. En effet, à 19 mT, la conversion du CO_2 est augmentée (87 %) ainsi que la sélectivité pour CH_4 (98%). Cependant, pour des amplitudes de champ supérieures à 19 mT, des températures supérieures à 500°C sont atteintes et l'activité du système tend à diminuer. En effet, à 24 mT, la conversion du CO_2 est de 82 % et la sélectivité pour CH_4 est également moins bonne (74%).

Afin de tester la stabilité du catalyseur, nous avons, après l'étude à différentes amplitudes, appliqué un champ de 19 mT pendant 5h. 86% de conversion en CO_2 avec une sélectivité pour CH_4 de 93% sont obtenus, les valeurs restent inchangées, le catalyseur semble donc être très stable.

4.2 Etude à des amplitudes de champ faibles

Au vu des résultats obtenus ci-dessus, il semblerait qu'une amplitude de champ plus faible soit préférable pour augmenter le rendement en CH_4. Afin de mieux comprendre l'influence du champ, deux études ont été effectuées, la première en commençant à forte amplitude de champ et en la diminuant, la deuxième en suivant le protocole inverse.

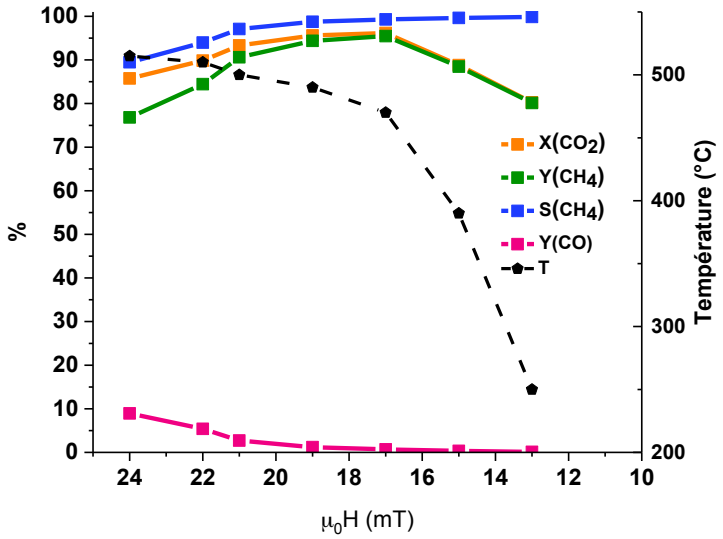


Figure 8: Résultats de catalyse en fonction de la puissance de champ appliquée (de haute à faible amplitude) pour le système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni 20 wt% sur Siralox (800 mg). X(CO_2) : Conversion de CO_2 ; Y(CH_4) : rendement en CH_4 ; Y(CO) : rendement en CO et S(CH_4) : sélectivité CH_4.

Nous débutons l'étude à 24 mT. A cette amplitude, la température du réacteur est supérieure à 500°C. La conversion du CO_2 est de 90% et un rendement en méthane de 77% a été obtenu. L'amplitude de champ est ensuite diminuée. Cette diminution entraine, dans un premier temps, une diminution douce de la température, atteignant 480 °C à 17 mT et une augmentation des rendements en méthane (95% à 17 mT) ainsi que de la sélectivité en CH_4 (99%). Cependant, lorsque l'amplitude de champ est encore diminuée, de 17 à 13 mT, la température du réacteur chute brutalement, atteignant, 250 °C à 13 mT. Cette température n'est pas suffisante pour activer le CO_2, c'est pourquoi les rendements en CH_4 sont plus faibles, 80% à 13 mT. De plus, lors de la réaction lorsque les températures sont très élevées, la vapeur d'eau générée à la surface du catalyseur est rapidement entrainée à la sortie du réacteur. En revanche, à basse amplitude, les parois du réacteur sont plus froides, l'eau peut alors retomber sur le lit catalytique et altérer ses propriétés.

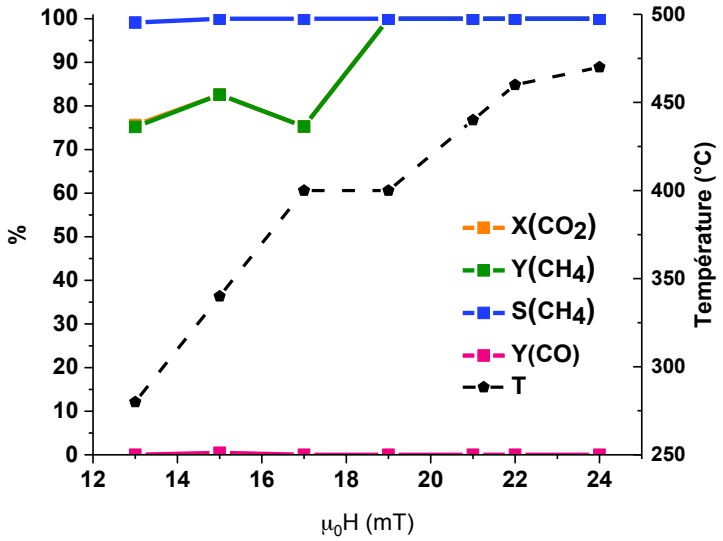


Figure 9: Résultats de catalyse en fonction de la puissance de champ appliquée (de faible à haute amplitude) pour le système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni 20 wt% sur Siralox (800 mg). X(CO_2) : Conversion de CO_2 ; Y(CH_4) : rendement en CH_4 ; Y(CO) : rendement en CO et S(CH_4) : sélectivité CH_4.

Dans cette deuxième étude, l'amplitude du champ est d'abord fixée à 13 mT. A cette amplitude, la température du réacteur est de 280°C, et un rendement en CH_4 de 75% est obtenu. A 15 mT, la température augmente (340°C) ainsi que le rendement en CH_4 (83%). De plus, la sélectivité pour CH_4 reste excellente (99,9%). Cependant, en augmentant de nouveau l'amplitude de champ, à 17 mT, une légère baisse de l'activité catalytique est à noter. En effet, les rendements en CH_4 diminuent, passant de 83 à 75%. En poursuivant l'étude, les rendements en CH_4 sont de nouveau en hausse. En effet, pour des amplitudes de champ supérieures à 19 mT, une conversion totale de CO_2 en CH_4 est obtenue. Ce résultat est très intéressant d'un point de vue énergétique car l'amplitude de champ à appliquer est relativement faible.

Comme précédemment, la baisse soudaine de la conversion du CO_2, de 15 à 17 mT, peut provenir du montage. En effet, l'eau peut retomber sur le lit catalytique et altérer l'efficacité du catalyseur.

Le système catalytique a été analysé avant et après catalyse par STEM-EDX. Les températures très élevées atteintes localement en surface des nanoparticules entrainent leur coalescence et donc la formation de gros agglomérats après catalyse (figure 18b).

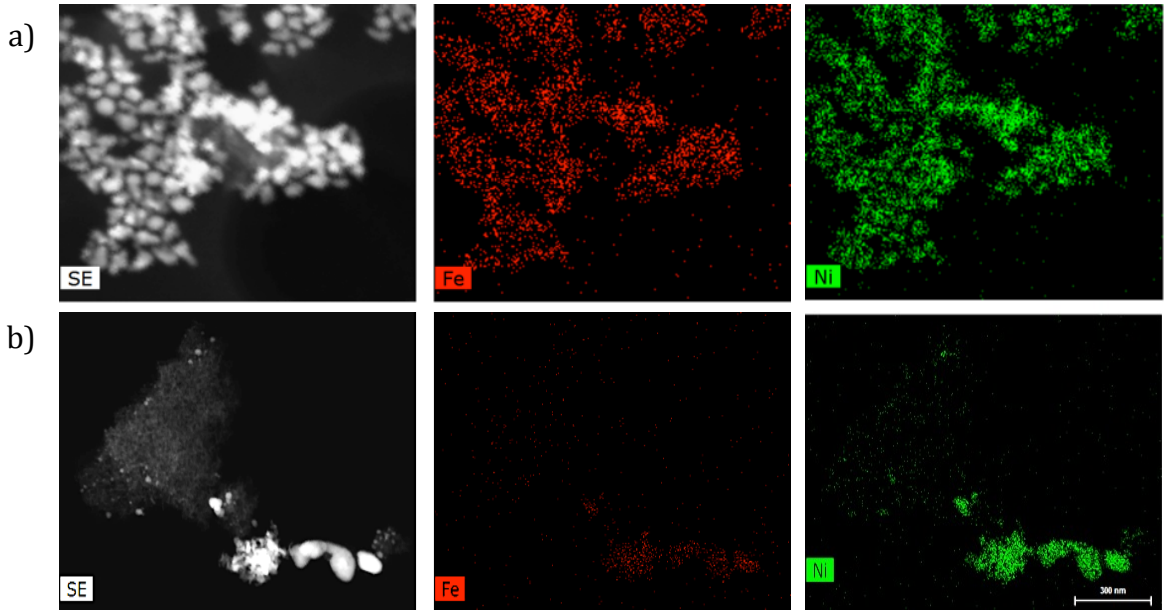


Figure 10: a) Images HAADF et cartographie du Fe et du Ni avant a) et après b) catalyse sur $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni.

4.3 Amélioration du montage

Les deux études réalisées dans la partie précédente (4.2) ont permis de mettre en évidence les limitations de notre montage. En effet, il est crucial d'élaborer un système permettant l'élimination rapide de l'eau afin d'éviter qu'elle ne retombe sur la poudre catalytique. Pour remédier à ce problème, inhérent au montage en flux ascendant de gaz, le montage est adapté pour permettre un flux descendant de gaz, l'eau produite est alors collectée dans un ballon en aval du catalyseur. Les deux systèmes sont comparés en Figure 11.

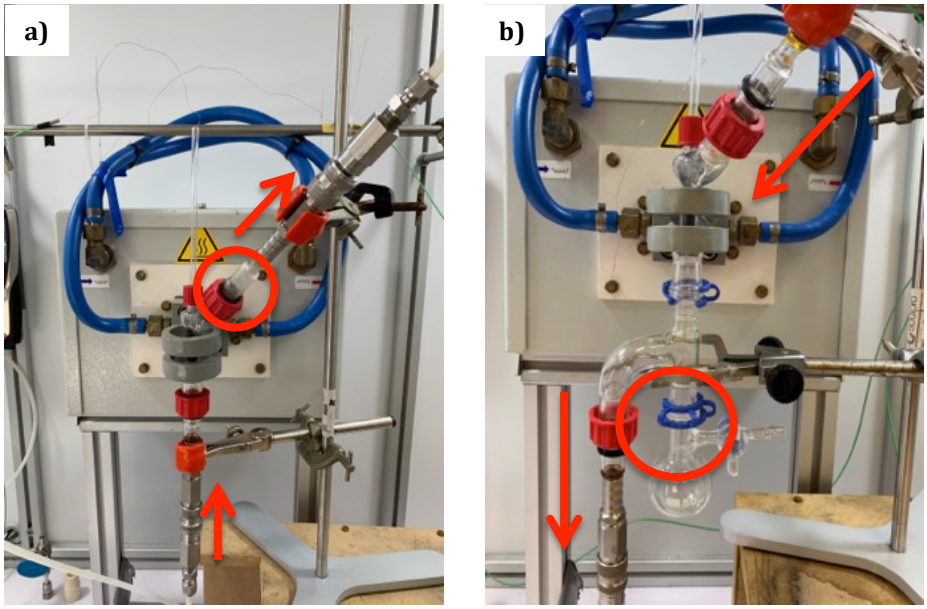


Figure 11: Photo des montages utilisés. a) flux de gaz ascendant, accumulation d'eau au cours de la réaction (cercle rouge). b) Flux de gaz descendant.

Nous répétons la même étude que précédemment. Cependant, le flux descendant peut entrainer la formation de chemin préférentiel du gaz au travers du catalyseur. C'est pourquoi nous ajoutons à notre catalyseur des particules micrométriques inertes de carbures de silicium (SiC), communément utilisées en catalyse hétérogène.

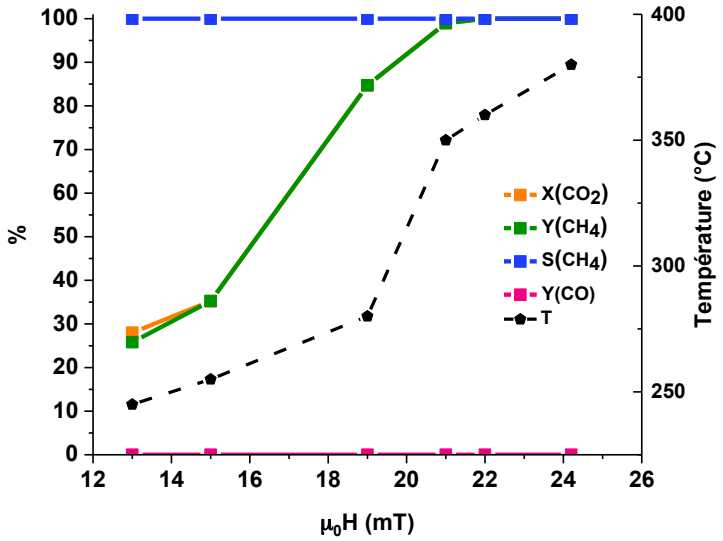


Figure 12: Résultats de catalyse en fonction de la puissance de champ appliquée (de faible à haute amplitude) pour le système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni 20 wt% sur Siralox (800 mg) avec utilisation du nouveau montage (flux de gaz inversé). $X(CO_2)$: Conversion de CO_2 ; $Y(CH_4)$: rendement en CH_4 ; Y(CO) : rendement en CO et $S(CH_4)$: sélectivité CH_4.

Field (mT)	T (°C)	$X(CO_2)$	$Y(CH_4)$	$S(CH_4)$	Y(CO)

13	245	28	28	100	0
15	255	35	35	100	0
19	280	85	85	100	0
21	344	99	99	100	0
22	360	100	100	100	0

Tableau 3: Tableau récapitulatif des résultats de catalyse en fonction de la puissance de champ appliquée (de faible à haute amplitude) pour le système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni 20 wt% sur Siralox (800 mg) avec utilisation du nouveau montage (flux de gaz inversé), ainsi que la température mesurée au cours de la réaction.

La température globale mesurée est plus faible que celle mesurée avec le montage précédent. L'ajout de SiC dilue notre système chauffant dans une matrice isolante. Malgré des températures plus faibles, les résultats catalytiques sont excellents, une conversion totale du CO_2 en CH_4 est obtenue en appliquant une amplitude de champ de 22 mT seulement. Ce résultat confirme bien que la température globale observée n'est pas la température réelle vue par les gaz, en effet 250°C est une température trop faible pour activer la réaction d'hydrogénation du CO_2 [4].

Le système catalytique a été analysé avant et après catalyse par microscopie électronique.

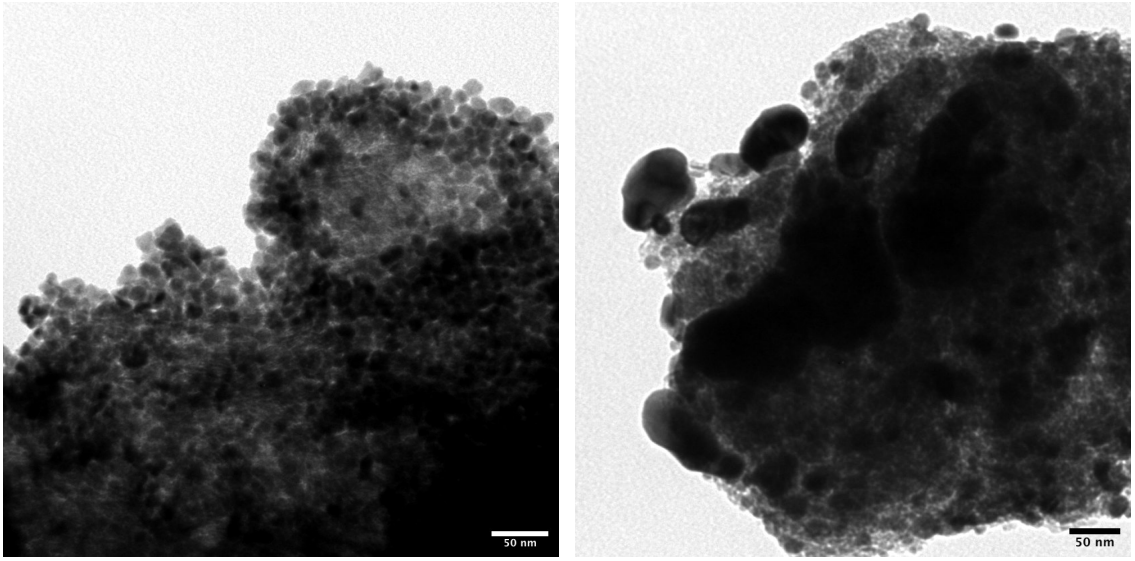


Figure 13: Images MET de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox mélangé à des SiC avant (à gauche) et après (à droite) catalyse.

Malgré la présence des SiC, la stabilité des nanoparticules n'est pas améliorée. La génération de chaleur très locale entraine leur coalescence.

Nous venons d'étudier l'influence du champ magnétique sur les résultats catalytiques. Il apparaît qu'une augmentation rapide de l'amplitude et donc de la température, entraine une diminution de

l'activité catalytique des nanoparticules. En effet, dans la bibliographie, nous avons vu qu'une température trop élevée favorisait la formation de CO.

4.4 Comparaisons avec la littérature

Le système $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox est donc très performant pour l'hydrogénation du CO_2. Il serait intéressant maintenant de le comparer à la littérature et plus particulièrement aux études utilisant le chauffage magnétique comme source d'activation. La comparaison du chauffage magnétique au chauffage classique a déjà été réalisée dans la thèse d'Alexis Bordet. Il a montré que son système, FeC-Ru-Siralox, était capable de concurrencer les meilleurs catalyseurs à base de ruthénium utilisés dans la littérature. De plus, l'élévation rapide de la température sous champ magnétique est un très bon moyen pour s'adapter à l'intermittence des énergies alternatives contrairement aux systèmes de chauffage classique demandant plus de temps pour atteindre des températures nécessaires à l'activation de la réaction de Sabatier.

Nous comparerons donc les systèmes suivant selon plusieurs points résumés dans la figure 15:

- FeC@Ni-Siralox (10 wt% Fe + Ni)
- FeC-Ru-Siralox (10 wt% Fe +Ru)
- Co-FeC-Ni-Siralox (7,31 wt% Fe + Co + Ni)
- $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox (7,9 wt% $Fe_{30}Ni_{70}$)

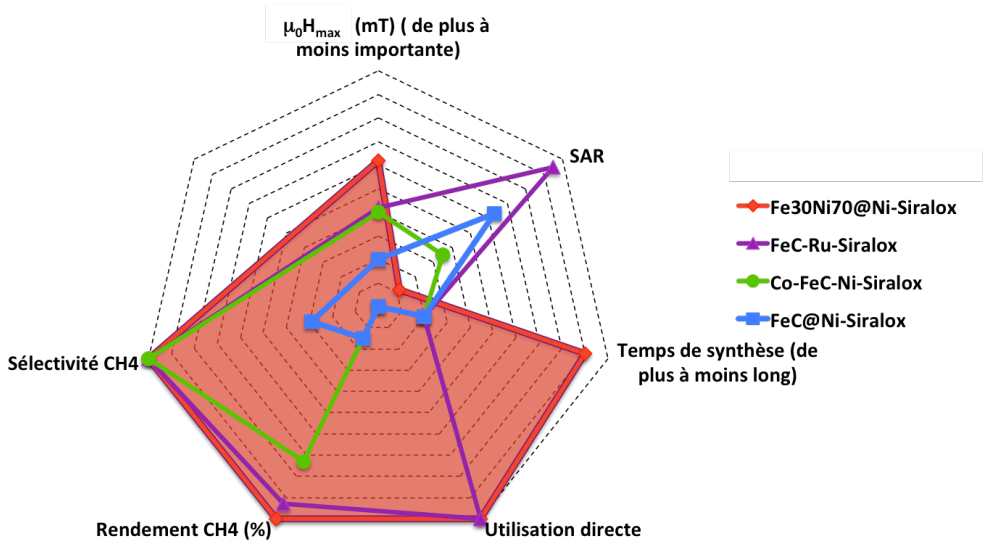


Figure 14: Comparaison de notre système avec les autres systèmes élaborés précédemment au laboratoire selon plusieurs critères : le temps de synthèse des NPs, le besoin d'une étape d'activation (utilisation directe), les propriétés catalytiques (rendement et sélectivité en CH_4), les propriétés magnétiques (l'amplitude de champ à fournir pour activer la réaction, et les valeurs de SAR).

Au vu de la comparaison de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni-Siralox avec les systèmes élaborés par A. Bordet et S. Kale, il est clair que notre système est très performant. La combinaison de l'agent chauffant et du catalyseur a permis l'obtention d'une conversion totale du CO_2 en CH_4. La température très élevée au sein du catalyseur permet l'élimination rapide de la molécule d'H_2O et donc de déplacer l'équilibre thermodynamique vers la droite. De plus, ce système requiert une amplitude de champ magnétique faible, et est donc énergétiquement plus performant que les systèmes élaborés précédemment au LPCNO.

Références

[1] A. Bordet, Une Nouvelle Génération de Nano-Catalyseurs à Base de Carbure de Fer Pour Le Stockage Chimique de l'énergie, **2015**.

[2] A. Bordet, L. M. Lacroix, P. F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.

[3] S. S. Kale, J. M. Asensio, M. Estrader, M. Werner, A. Bordet, P. Fazzini, D. Yi, J. Marbaix, K. Soulantica, B. Chaudret, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2601–2607.

[4] Y. Liu, P. Gao, N. Cherkasov, E. V Rebrov, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 100997–101007.

[5] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechete, P. Turek, F. Garin, *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21*, 427–469.

[6] W. Li, X. Nie, X. Jiang, A. Zhang, F. Ding, M. Liu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 397–408.

[7] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, S. M. Sidik, *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *486*, 115–122.

[8] A. Riedinger, P. Guardia, A. Curcio, M. A. Garcia, R. Cingolani, L. Manna, T. Pellegrino, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2399–2406.

Conclusion générale et perspectives

Dans les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit nous avons exploité les propriétés physiques et catalytiques de nanoparticules bimétalliques. Les objectifs étaient de synthétiser des nanoparticules combinant des propriétés de chauffe sous stimuli physiques (plasmoniques ou magnétiques) et des propriétés catalytiques pour l'activation de la réaction de Sabatier ou de l'hydrodésoxygénation de molécules plateformes issues de la biomasse lignocellulosique. Ce chauffage très local du catalyseur avait pour but un abaissement des conditions nécessaires pour effectuer ces réactions et ainsi les rendre énergétiquement plus viables.

Dans une première étude, nous avons mis en place la synthèse en deux étapes de nanoparticules bimétalliques or-ruthénium. Des études par analyses chimiques locales ont montré que ces nanoparticules étaient constituées d'un cœur d'or et d'ilots de ruthénium. Les propriétés plasmoniques et catalytiques de ces nanoparticules ont été comparées à celles de nanoparticules de ruthénium seules, et à un système composé de nanoparticules monométalliques d'or et de ruthénium déposées sur substrat solide. Sous irradiation lumineuse, les propriétés plasmoniques ne sont pas suffisantes et ne permettent pas d'activer dans ces conditions la réaction de Sabatier. Cependant grâce à un couplage entre chauffage classique et irradiation lumineuse, nous avons pu mettre en évidence un effet synergique pour des nanoparticules monométalliques d'or et de ruthénium déposées sur Siralox.
Si l'objectif initiale visant à combiner au sein d'une même particule des propriétés plasmoniques et catalytiques n'a pas été atteint, des voies d'amélioration sont possibles notamment pour augmenter les températures locales atteintes :

- Utiliser des nanoparticules présentant un cœur d'or de taille supérieure.
- Contrôler la forme des nanoparticules, ainsi des formes complexes, comme des nano-étoiles, pourraient permettre de générer des points chauds.

Le deuxième objectif de cette thèse était la synthèse de nanoparticules bimétalliques combinant propriétés magnétiques et catalytiques. Une nouvelle synthèse de nanoparticules bimétalliques de fer-nickel a été développée par co-décomposition de précurseur de fer (FeNSi) et de nickel ($Ni(AMD)_2$). L'alliage de structure $FeNi_3$, s'est révélé accessible dans nos conditions de synthèse, et a pu être stabilisé pour des concentrations variables entre $Fe_{40}Ni_{60}$ et $Fe_{30}Ni_{70}$. L'analyse des nanoparticules a permis d'identifier l'alliage présentant les meilleurs propriétés de chauffe. Ainsi, l'alliage de composition $Fe_{30}Ni_{70}$ présente un SAR maximal de 600 $W.g^{-1}$ (à 47 mT, 100 kHz). De plus, le champ critique à partir duquel une élévation importante est observée est relativement bas de l'ordre, de 20 mT. Cependant, si les nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$ présentent d'excellentes propriétés de chauffe, leurs propriétés catalytiques ne sont pas satisfaisantes. Les caractérisations effectuées ont révélé une

répartition inhomogène des atomes de fer et de nickel au sein des nanoparticules. En effet, le cœur est riche en nickel et la surface riche en fer, ce dernier étant un mauvais catalyseur des réactions étudiées. L'ajout de nickel à la surface de ces nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$ a permis d'améliorer leurs propriétés catalytiques. Pour cela, le même complexe de nickel, $Ni(AMD)_2$ a été décomposé en présence des nanoparticules, permettant d'améliorer grandement l'activité catalytique des nanoparticules bimétalliques.

En termes d'applications nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'activation de réactions catalytiques en solution sous champ magnétique alternatif, en particulier à la réaction d'hydrodésoxygénation de molécules plateformes, le furfural et l'hydroxyméthylfurfural, issues la biomasse lignocellulosique. Après optimisation des conditions de réaction (pression d'hydrogène, charge de catalyseur, amplitude de champ magnétique), les profils de réaction pour le furfural et l'hydroxyméthylfurfural ont pu être réalisés. Ainsi, pour des pressions faibles d'hydrogène (3 bars), par application d'un champ magnétique de 47 mT, il a été possible de transformer la totalité du furfural en méthylfurane après 16 h de réaction. Dans les mêmes conditions la conversion totale de l'hydroxyméthylfurfural en diméthylfurane a été obtenue. L'activité des nanoparticules est donc excellente et permet d'obtenir des rendements de 100% dans des conditions très douces. A notre connaissance de tels rendements n'ont jamais été décrits dans la littérature dans ces conditions de réactions,.
Ce même système a été utilisé pour réaliser la condensation aldolique de la cyclopentanone. Cette molécule peut être obtenue en une étape à partir du furfural et sa condensation conduit à l'obtention de biocarburants de densité très élevée. Les très hautes températures générées par les nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni sous champ magnétique alternatif, ont permis de transformer la totalité de la cyclopentanone en dimère et trimère en 16 h de réaction.
Ces résultats constituent donc une première preuve de concept de l'intérêt de l'utilisation d'une activation par chauffage magnétique pour la réalisation de réactions en solution. Nous pouvons donc envisager d'utiliser ces nanoparticules pour catalyser d'autres réactions nécessitant des températures élevées. L'hydrodésoxygénation de molécules modèles de la lignine sont notamment en cour de réalisation et les premiers résultats sont prometteurs. De plus, le montage actuel pour réaliser ces expériences peut être optimisé. En effet, la taille du réacteur pourrait être réduite pour favoriser le contact entre les substrats et les aiguilles formées par les nanoparticules sous l'effet du champ magnétique.

Les nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni ont ensuite été testées pour catalyser la réaction de Sabatier. Les puissances de chauffe des nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni combinées à leur grande activité catalytique ont permis la conversion totale de CO_2 en CH_4 par application d'un champ magnétique de faible amplitude (19 mT). De plus, le montage a été amélioré pour éliminer efficacement l'eau produite au

cours de la réaction et ainsi éviter la détérioration du catalyseur : un montage avec un flux de gaz descendant a ainsi été mis en place. Dans ces conditions, un rendement total en CH_4 a été obtenu pour un champ de 22 mT. Aucun autre système à ce jour n'a permis d'atteindre, dans des conditions douces, une conversion totale de CO_2 en CH_4. La combinaison des propriétés de chauffe et catalytiques au sein d'une même nanoparticule semble être la clé pour l'obtention d'excellents rendements en CH_4 tout en appliquant un champ magnétique alternatif de faible amplitude.
Afin d'évaluer la stabilité de notre catalyseur et sa compatibilité avec une utilisation en intermittence, il sera intéressant d'effectuer la réaction dans les mêmes conditions mais pour des temps plus longs.
Un programme de maturation est en cours de réalisation avec Toulouse Tech Transfer pour mettre en place un pilote avec des débit de gaz plus élevés (0,2 m^3/h) pour se rapprocher d'un procédé industriellement attractif. Pour cela, la taille de la bobine, le design du réacteur et la gestion des flux thermiques seront optimisés.

Ainsi, ces travaux de thèse ont permis le contrôle précis de la synthèse de nanoparticules complexes pour l'activation originale sous champ magnétique de réactions importantes en phase gazeuse et liquide. Cette réactivité résulte de la maitrise à la fois des propriétés physiques et des propriétés catalytiques de ce nanoparticules. En phase liquide, l'échauffement très local du catalyseur sous champ magnétique des nanoparticules permet de réaliser des réactions catalytiques normalement effectuées dans des conditions hétérogènes beaucoup plus sévères.

Partie expérimentale

1. Généralités 213
1.1 Méthode de synthèse 213
1.2 Produits utilisés 213
1.2.1 Solvants 213
1.2.2 Précurseurs métalliques 214
1.2.3 Ligands 215
1.2.4 Substrats 217
1.2.5 Gaz 218
2. Techniques de caractérisations 218
2.1 Microscopie électronique 218
2.1.1 Appareillages 218
2.1.2 Préparation des échantillons 218
2.2 Caractérisations structurales 219
2.2.1 Diffraction des rayons X 219
2.2.2 Spectroscopie Mössbauer 219
2.3 Analyse thermogravimétriques 219
2.4 Mesures magnétiques 220
2.5 Analyses post-catalyse 220
2.5.1 Analyses GC-MS 220
2.5.2 RMN en phase gazeuse 223
3. Protocoles de synthèse 223
3.1 Synthèse des nanoparticules d'or 223
3.2 Synthèse de nanoparticules bimétallique Au@Ru 223
3.3 Synthèse du système Ru-siralox (5wt%) 224
3.4 Synthèse du complexe chloro(tétrahydrothiophène) d'or (1) 224
3.5 Décomposition de AuClTHT sur Siralox 224
3.6 Protocole générale pour la synthèse de nanoparticules de FeNi 224
3.7 Synthèse de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni 225
3.8 Dépôt de nanoparticules sur Siralox 226

1. Généralités

1.1 Méthode de synthèse

Les précurseurs organométalliques sont sensibles à l'air et à l'eau, leur manipulation est réalisée en boite à gants ou sous rampe à vide. La synthèse de nanoparticules est effectuée dans des bouteilles Fischer-Porter préalablement lavées dans un bain de HCl puis de KOH afin d'éliminer toutes traces de composés métalliques et organiques, elles sont ensuite séchées toute une nuit à l'étuve à 100°C.

1.2 Produits utilisés

1.2.1 Solvants

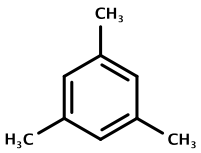
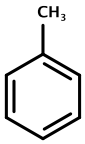
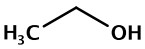
Nom	Structure	Fournisseur	T Ebullition (°C)	Pureté (%)
Mésitylène		Fluka	165	>99
Toluène		Fischer Chemical	111	>99
Tétrahydrofurane (THF)		Fluka	67	>99
Ethanol (EtOH)		Sigma Aldrich	78	>99

Tableau 1: Provenance et caractéristiques des solvants utilises

Les solvants sont prélevés via un purificateur de solvant puis dégazés par bullage d'argon et stockés en boite à gants.

1.2.2 Précurseurs métalliques

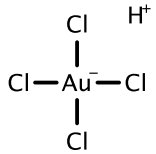
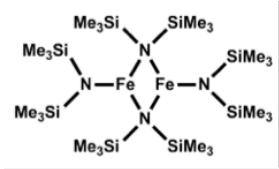
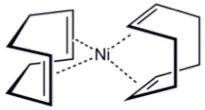
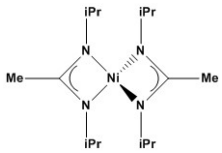
Nom	Formule	Structure	Fournisseur	Mw (g.mol^{-1})
Acide tétrachloroaurique (III) trihydraté	$HAuCl_4.3H_2O$		Alfa Aesar	393,8
Bis(bistrimethylsilylamido) Fer (II)	$\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$		Nanomeps	753,2
(1,5-cyclooctadiene)(1,3,5- cyclooctatriene) Ruthénium (0)	$Ru(\eta_4\text{-}C_8H_{12})(\eta_6\text{-}C_8H_{10})$		Nanomeps	315,4
Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)	$Ni(C_8H_{12})_2$		Sigma Aldrich	275,1
bis(N,N'-diisopropylacetamidinato) Nickel (II)	$Ni(iPr\text{-}Me\text{-}AMD)_2$		Nanomeps	341,2

Tableau 1: Provenance et caractéristiques des précurseurs utilisés

1.2.3 Ligands

Les ligands sont achetés et utilisés sans purification. L'hexadécylamine et l'acide palmitique sont conservés en boîte à gants à l'abris de l'air

Nom	Formule	Structure	Fournisseur	Pureté (%)	Mw (g.mol^{-1})
Oleylamine	$C_{18}H_{37}N$		Sigma Aldrich	70	267,49
Hexadecylamine	$CH_3(CH_2)_{15}NH_2$		Sigma Aldrich	>99	241,5
Octylamine	$C_8H_{19}N$		Sigma Aldrich		129,1
Dodécylamine	$C_{12}H_{27}N$		Sigma Aldrich		185,2
Acide palmitique	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$		Sigma Aldrich	>99	256,4

Tableau 2: Provenance et caractéristiques des ligands utilisés

1.2.4 Substrats

Nom	Formule	Structure	Fournisseur	Pureté (%)	Mw ($g.mol^{-1}$)	T Ebullition (°C)
Acétophénone	C_8H_8O		Sigma Aldrich	>99%	120	202
Dodécane	$C_{12}H_{26}$		Sigma Aldrich	>99%	170,3	216
Furfural	$C_5H_4O_2$		Sigma Aldrich	>99%	96,1	162
Hydroxyméthylfurfural	$C_6H_6O_3$		Sigma Aldrich	>99%	126,1	114
Cyclopentanone	C_5H_8O		Sigma Aldrich	>99%	84,1	131

Tableau 3: Provenance et caractéristiques des substrats utilisés.

Les substrats étudiés sont achetés puis dégazés avant d'être stockés en boite à gants.

1.2.5 Gaz

Le dihydrogène utilisé pour les synthèses ou les catalyses en bouteille Fischer-Porter est généré via un hydrogénateur (Dominick Hunter, pureté > 99,999%). Le monoxyde de carbone marqué au carbone 13 provient de bouteilles Eurisotop d'une pureté supérieure à 99%. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène utilisé pour les catalyse en flux continu proviennent de bouteilles Air liquide d'une pureté supérieure à 99,9999%.

2. Techniques de caractérisations

2.2 Microscopie électronique

2.2.1 Appareillages

Les analyses de microscopie à transmission (MET) ont été réalisées au centre de microscopie Castaing et les analyses de microscopie à balayage (MEB) ont été effectuées à l'Atelier Inter-universitaire de Micro-Electronique (AIME) en collaboration avec Pier-Francesco Fazzini et Simon Cayez.

Technique	Appareillage	Tension accélératrice	Cathode
MET	JEOL JEM 1011	100 kV	Tungstène
	JEOL JEM 1400	120 kV	Tungstène
HRMET/STEM-EDX	JEOL-2100F	200 kV	Tungstène
EELS	JEOL JEM ARM	200 kV	Cold-FEG
MEB	JEOL 7800F	15 kV	FEG

Tableau 1: Caractéristiques techniques des microscopes électroniques utilisés.

2.2.2 Préparation des échantillons

Après lavage, les nanoparticules sont dispersées dans le toluène grâce aux ultrasons. Une goutte de la solution diluée est ensuite déposée sur une grille de microscopie en cuivre recouverte d'une couche de carbone. Les grilles sont ensuite séchées sous vide secondaire (~ 10-5 mbar, pompe turbomoléculaire) pendant une demi-journée afin d'éliminer les espèces volatiles.

La préparation des grilles pour des analyses HRTEM est effectuée en boite à gants et séchée sous vide secondaire dans un dispositif étanche évitant leur exposition à l'air.

Les échantillons MEB sont préparés en déposant directement les nanoparticules sous forme de poudre sur un feutre de carbone.

2.3Caractérisations structurales

2.3.1 Diffraction des rayons X

Pour éviter l'oxydation des nanoparticules, les échantillons sont préparés en boite à gants. La poudre de nanoparticules est déposée entre deux feuilles de Kapton, enserrées dans un cercle métallique. Le diffractomètre utilisé est un Empyrean Panalytical avec une source au Co (Kα : 1,789 Å et 6,9 keV). La tension de travail est de 45 kV et le courant de 35 mA.

La taille moyenne des cristallites correspond à la taille moyenne des domaines cristallins suivant une direction cristallographique. La taille des cristallite des nanoparticules (L) de FeNi a pu être estimée en appliquant la formule de Scherer sur le pic (111) :

$$L = \frac{0{,}9\lambda}{B_{cor}\ \cos\theta} \quad (1)$$

Avec L la taille moyenne des cristallites, λ la longueur d'onde des rayons X utilisés, θ la moitié de la position du pic de diffraction et B_{cor} la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction corrigée. La correction est réalisée en déduisant l'élargissement des pics dû au dispositif instrumental par la méthode des moindres carrés.

2.3.2 Spectroscopie Mössbauer

Les mesures sont réalisées sur un spectromètre conventionnel WISSEL au Laboratoire de Chimie des Coordination (LCC) en collaboration avec Jean-François Meunier. La source est constituée de ^{57}Co dans une matrice de rhodium.

En boite à gants, 80 à 100 mg de poudre sont introduites dans une pastille. Afin de facilité la répartition homogène de la poudre sur l'ensemble de la pastille, une goutte de THF est ajouté au centre. L'étanchéité est assurée par de la graisse.

2.4Analyse thermogravimétriques

Les mesures thermogravimétriques sont réalisées sur une balance de la marque Metler Toledo. En boite à gant, 10 mg de poudre sont prélevés et placés dans un pilulier pour le transport. La poudre est ensuite placée dans un creuset en alumine. La mesure est lancée directement après fermeture de la chambre, afin que la poudre soit exposée moins de 30 secondes à l'air.

2.5Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques à 300 et 5 K ont été réalisées sur un PPMS (Physical Properties Measurment System) de la marque Quantum Design en utilisant le mode VSM (Vibrating Sample Magnometer).
La préparation des échantillons est effectuée en boite à gants. 5 à 10 mg de poudre sont placés dans une capsule VSM, fermée par un point de graisse pour assurer l'étanchéité.
L'aimantation à saturation (Ms) des nanoparticules est déterminée par les mesures VSM et les teneurs métalliques issues des mesures ATG :

$$Ms\left(A.m^2.kg_{FeNi}^{-1}\right) = \frac{Ms(VSM)}{masse \times \%métallique}$$

2.6Analyses post-catalyse

2.6.1 Analyses GC-MS

2.6.1.1 Réactions catalytiques en phase gaz

Pour les réactions catalytiques réalisées en flux continu, les analyses GC-MS sont réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse PerkinElmer équipé d'un détecteur TCD couplé à un spectromètre de masse Clarus SQ8T équipé d'un détecteur quadripolaire à temps de vol.
Les gaz issus de la réaction sont séparés via 2 colonnes capillaires de type ShinCarbon ST packed column placées en série. La méthode de séparation est la suivante :

0 – 2 min : 35°C
2 – 10 min : rampe de température de 35 à 180°C
10 – 14 min : constant à 180°C

Les gaz mis en jeu ont des facteurs de réponse différents vis à vis du détecteur TCD. Le calcul des facteurs de réponse de ces gaz a été effectué en utilisant une bouteille de gaz contenant 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). L'aire du pic correspondant au CO_2 a le facteur de réponse le plus grand, il sera donc la référence pour calculer les autres facteurs de réponse.
Les calculs effectués sont les suivants :

$$FC(CH_4) = \frac{\%_{CH_4} \times A(CO_2)}{\%_{CO_2} \times A(CH_4)} = \frac{0{,}15 \times A(CO_2)}{0{,}15 \times A(CH_4)}$$

$$FC(CO) = \frac{\%_{CO} \times A(CO_2)}{\%_{CO_2} \times A(CO)} = \frac{0{,}05 \times A(CO_2)}{0{,}15 \times A(CO)}$$

$$FC(H_2) = \frac{\%_{H_2} \times A(CO_2)}{\%_{CO_2} \times A(H_2)} = \frac{0{,}65 \times A(CO_2)}{0{,}15 \times A(H_2)}$$

Le gaz étalon a été injecté plusieurs fois afin d'avoir des valeurs plus précises.

Gaz	Composition mélange étalon	Facteur correctif
Dihydrogène	65%	123,9
Dioxyde de carbone	15%	1,0
Monoxyde de carbone	5%	1,6
Méthane	15%	1,7

Tableau 2: Facteurs correctif des différents gaz.

La conversion du CO_2, la sélectivité et le rendement en CH_4 ont été déterminés à partir des intégrations des pics obtenus en GC et calculées de la façon suivante :

$$Conversion\ CO_2 = X(CO_2) = \frac{FC(CO) \times A(CO) + FC(CH_4) \times A(CH_4)}{FC(CO) \times A(CO) + FC(CH_4) \times A(CH_4) + A(CO_2)}$$

$$Rendement\ CH_4 = Y(CH_4) = \frac{FC(CH_4) \times A(CH_4)}{FC(CO) \times A(CO) + FC(CH_4) \times A(CH_4) + A(CO_2)}$$

$$Sélectivité\ CH_4 = S(CH_4) = \frac{FC(CH_4) \times A(CH_4)}{FC(CO) \times A(CO) + FC(CH_4) \times A(CH_4)}$$

2.6.1.2 Réactions catalytiques en phase liquide

Les produits issus de l'HDO des molécules issues de la biomasse sont analysés par chromatographie gazeuse PerkinElmer 580 couplée à un spectromètre de masse Clarus SQ8T.

Après catalyse, les nanoparticules sont attirées magnétiquement, 3 gouttes de la solution sont prélevées et diluées dans 1 mL de solvant (THF ou mésitylène pour le furfural). Après agitation, 1 µL de la solution est injecté dans la GC-MS.

La méthode de séparation est la suivante :

0– 6 min : rampe de température de 50 à 80 °C
6– 14 min : rampe de température de 80 à 200 °C

Les facteurs correctifs sont déterminés en injectant un mélange équimolaire de dodécane et du substrat considéré. Les aires du pic de la référence, la dodécane, et du pic étudié sont intégrées, les facteurs correctifs sont calculés de la façon suivante :

$$FC(Substrat) = \frac{A(substrat)}{A(dodécane)}$$

Après plusieurs injection les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

Substrat	Facteur correctif
Acétophénone	0,4400
Furfural	0,1024
Hydroxyméthylfurfural	0,0920
Cyclopentanone	0,4083

Tableau 3: Facteurs correctif des différents substrats.

La conversion est calculée de la façon suivante :

$$X(substrat) = \frac{A(substrat)}{A(dodécane) \times FC(substrat)}$$

Les produits commerciaux issus de l'HDO de ces substrats étant difficilement accessibles, les sélectivités sont calculés en considérant que le facteur correctif des produits est le même que celui du substrat de départ.

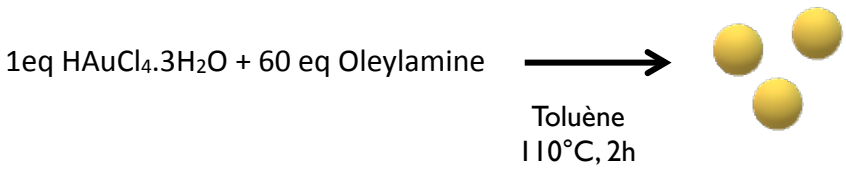
$$S(Produit\ 1) = \frac{A(Produit\ 1)}{A(Produit\ 1) + \mathrm{A(Produit\ 2)}}$$

2.6.2 RMN en phase gazeuse

Les analyses après catalyse par irradiation laser sont effectuées par RMN en phase gazeuse. L'équipement utilisé est une RMN Bruker Avance 500 MHz. Les mesures ont été réalisées au LCC en collaboration avec C. Bijani. Les spectres sont analysés avec le logiciel MestReNova.

3. Protocoles de synthèse

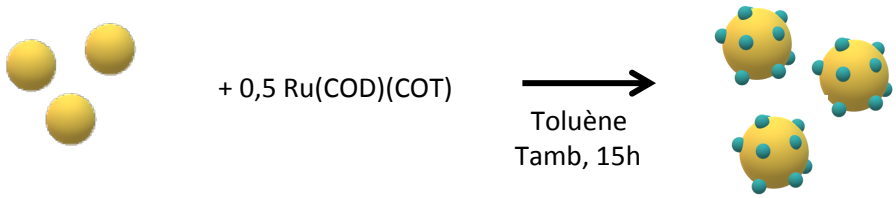
3.2Synthèse des nanoparticules d'or



Dans un pilulier de 15 mL, 100 mg de $HAuCl_4.3H_2O$ (0,30 mmol) sont dissous dans 2 mL de toluène contenant 2,8 mL (7,4 mmol) d'oleylamine. La solution orange est rapidement injectée, à l'aide d'une seringue, dans un ballon bicol de 100 mL contenant 5,8 mL (12,8 mmol) d'oleylamine dilués dans 98 mL de toluène et chauffé à reflux (110°C). La réaction est maintenue à 110 °C pendant 2h. Après 15 min, la solution orangée devient jaune claire, puis rouge.

Afin de retirer l'excès d'oleylamine, la solution de nanoparticules est répartie dans 4 tubes de centrifugation dans lesquels sont ajoutés 20 mL d'éthanol. Les nanoparticules précipitent sur les parois des tubes après centrifugation (5000 RPM pendant 5 min) et sont ensuite redispersées dans 5 mL de toluène.

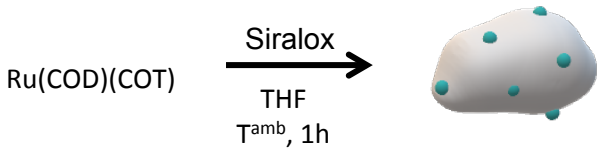
3.3Synthèse de nanoparticules bimétallique Au@Ru



En boite à gants (BAG), 55 mg (0,18 mmol) de Ru(COD)(COT) sont ajoutés à 60 mL de toluène contenant environ 29,5 mg des nanoparticules d'or précédemment synthétisées. La couleur rouge de la solution d'or reste inchangée. La bouteille Fischer-Porter est ensuite pressurisée sous 3 bars d'H_2. Après 5 minutes de réaction, la couleur de la solution devient marron. La solution est laissée sous agitation magnétique et à température ambiante pendant 12h avant d'évacuer la surpression d'H_2.

Après réaction, les nanoparticules sont récupérées par centrifugation à 8000 RPM pendant 10 min, puis redispersées dans le toluène. L'opération est renouveler sur le surnageant, afin de récupérer les nanoparticules restées en solution.

3.4Synthèse du système Ru-siralox (5wt%)

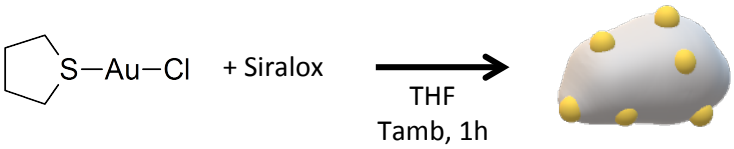


En BAG, 100 mg de Siralox sont ajoutés à une solution orange de Ru(COD)(COT) (75 mg, 0,24 mmol) dans le mesitylène (5 mL). Le mélange obtenu est agité sous argon à température ambiante pendant 1h, puis mis sous pression de 3 bars dihydrogène et agité pendant 24h. Ru-Siralox est récupéré par décantation et lavé 3 fois avec 5 mL de toluène. La poudre est ensuite séchées sous vide.

3.5Synthèse du complexe chloro(tétrahydrothiophène) d'or (1)

1 g (2,5 mol) de $HAuCl_4.3H_20$ sont dissous dans 20 mL d'éthanol absolu contenus dans un ballon de 250 mL. Sous forte agitation, 4,5 mL de tétrahydrothiophène sont ajoutés goutte à goutte à la solution jusqu'à disparition de la couleur orange et l'apparition d'un solide blanc. Après décantation, le surnageant est retiré, et le solide est lavé avec de l'éthanol absolu, pour obtenir un solide parfaitement blanc.

3.6Décomposition de AuClTHT sur Siralox

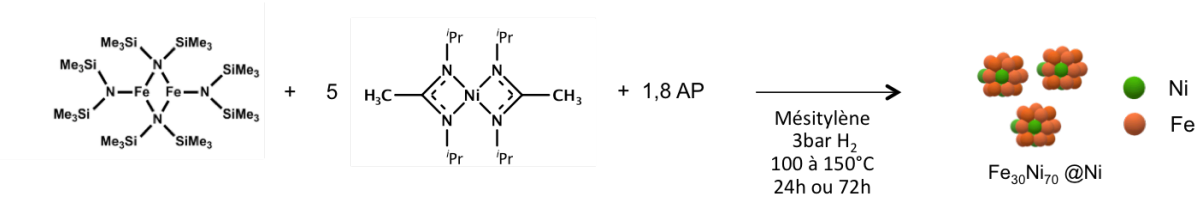


300 mg de Siralox sont dispersés dans 10 mL de THF. 55 mg de AuClTHT sont dissous dans 5 mL de THF avant d'être ajouté au mélange précèdent. Après 10 min, le Siralox devient violet. Après 1 h sous agitation, le surnageant est retiré, la poudre lavée 3 fois avec 5 mL de THF puis séchée sous rampe à vide.

3.7Protocole générale pour la synthèse de nanoparticules de FeNi

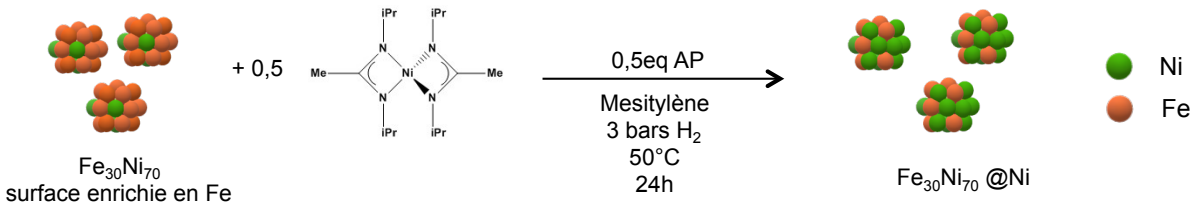
En BAG, le précurseur de fer, $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$, de nickel $(Ni(COD)_2$ ou $Ni(AMD)_2$, l'acide palmitique et l'héxadécylamine sont pesées séparément dans des piluliers de 15 mL et solubilisés dans du mésitylène. Pour éviter toute contamination, la bouteille Ficher-Porter est lavée avec 3 fois 5 mL de mésitylène. La solution verte contenant le précurseur de fer est alors introduite dans la bouteille. Sous forte agitation magnétique, la solution de Ni est rapidement ajoutée, suivie de l'acide palmitique et l'hexadécylamine. La Fischer-Porter est pressurisée sous 3 bars d'H_2 sous agitation magnétique (450 RPM) pendant quelques minutes puis immergée dans un bain d'huile à 150°C.

Après réaction, la bouteille Fischer-Porter est entrée en BAG, les nanoparticules sont lavées trois fois sous attraction magnétique avec 5 mL de toluène, puis séchées sous rampe à vide. Synthèse des nanoparticules de $Fe_{30}Ni_{70}$



En BAG, 300,4 mg (0,4 mmol) de $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$, 680 mg (2 mmol) de $Ni(AMD)_2$ et 184 mg (0,72 mmol) d'acide palmitique sont pesées dans des piluliers de 15 mL et solubilisés dans, respectivement, 4, 8 et 8 mL de mésitylène. La solution contenant le précurseur de fer est d'abord ajoutée à la Fischer-Porter, puis sous forte agitation la solution de Ni et enfin l'acide palmitique sont ajoutés. La bouteille Fischer-Porter est mise sous pression de 3 bars d'H_2, puis placée dans un bain d'huile à 150°C pendant 24h. Après réaction, les nanoparticules sont lavées 3 fois avec 5 mL de toluène avant d'être séchées sous rampe à vide. En moyenne 130 mg de poudre sont récupérés.

3.8Synthèse de $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni



En BAG, 128,4 mg (0,5 mmol) d'acide palmitique sont dissous dans 10 mL de mésitylène contenus dans une bouteille Fischer-Porter. Sous agitation, 80 mg de nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$ sont ajoutés à la solution. Dans un pilulier de 15 mL, 172,5 mg (0,5 mmol) de $Ni(AMD)_2$ sont dissous dans 5 mL de mésitylène avant d'être ajoutés à la solution. La Fischer-Porter est mise sous pression de H_2 (3bars) puis placés dans un bain d'huile à 50°C pendant 24h. Le solide noir est récupéré par attraction magnétique puis lavé 5 fois avec 5 mL de toluène. Les nanoparticules sont ensuite séchées sous rampe à vide. En moyenne 90 mg de poudre sont récupérés.

3.9Dépôt de nanoparticules sur Siralox

Dans une expérience standard, en BAG, le Siralox est placé dans une Fischer-Porter avec du mésitylène, puis les nanoparticules (Au, $Fe_{30}Ni_{70}$, $Fe_{30}Ni_{70}$@Ni) sont ajoutées au mélange. La Fischer-Porter est sortie de BAG et placée dans le bac à ultrason pendant 20 min. Après décantation, le surnageant est retiré et les nanoparticules supportées sur Siralox sont séchées sous rampe à vide.

Annexe 1 : Grandeurs fondamentales

Conversion :

		Système International	Système CGS	Conversion
Induction magnétique	B, $\mu_0 H$	Tesla	Gauss	$1T = 10^4 G$
Champ magnétique	H	Ampère/mètre	Oersted	$1A.m^{-1} = 4\pi \times 10^{-3}$ Oe
Aimantation	M	Ampère.mètre^2/kg	emu/gramme	$1A.m^2.kg^{-1} = 1emu.g^{-1}$
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ $H.m^{-1}$	1	

Pour passer d'une aimantation en $A.m^{-1}$ en une aimantation en $A.m^2.kg^{-1}$ il faut prendre en compte la masse volumique du matériau :

$$M(A.m^{-1}) = M(A.m^2.kg^{-1}) * M_V(kg.m^{-3})$$

Pratiquement $1Oe = 10^{-4}T$

Annexe 2 : Les mesures d'échauffement

La mesure de SAR (Specific Absorption Rate) est effectuée par calorimétrie et consiste en la mesure de l'élévation de température d'un échantillon exposé à un champ magnétique alternatif.

La bobine utilisée pour effectuer ces mesures permet de générer un champ alternatif de fréquence fixe 100 kHz, et d'amplitude ajustable entre 0 et 47 mT.

Le calorimètre a été réalisé au laboratoire, une pièce de téflon percée d'un trou de 3 cm de hauteur et 1 cm de diamètre pouvant accueillir l'échantillon est placée au centre de la bobine d'induction (Figure 1). Deux sondes optiques sont plongées dans le trou contenant l'échantillon. Elles sont reliées à un module de température lui-même connecté à un ordinateur permettant d'enregistrer les variations de température via un programme Labview.

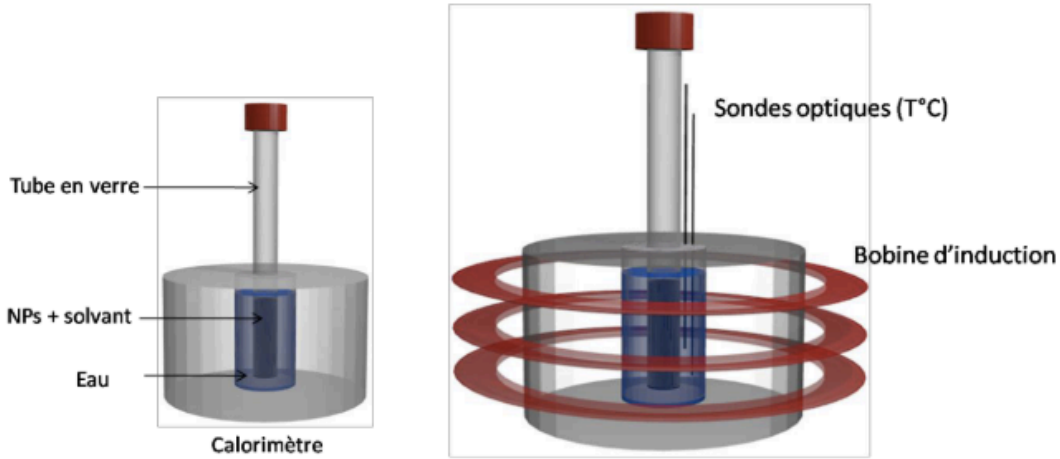


Figure 1: Représentation schématique du montage de mesure de SAR par calorimétrie. Image extraite de[1].

Les nanoparticules (10 mg) sont placées dans un tube en verre de type rotaflow et dispersées dans le mésitylène (0,5 mL) par ultrasons (2min). Le tube est ensuite placé dans le calorimètre remplis avec 2 mL d'eau. Les deux sondes sont placées dans le calorimètre, respectivement au fond et au centre du tube.

Les températures mesurées sont visualisées en temps réel grâce au programme Labview. Le champ magnétique, d'amplitude choisie, est appliqué pendant un temps Δt compris entre 20 et 40 s. Après ce temps Δt, le champ magnétique est arrêté, le tube est agité afin d'homogénéiser la température de l'eau du calorimètre. La valeur de la température ΔT est relevée après agitation.

La vitesse d'échauffement $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ déterminée expérimentalement permet de calculer le SAR de la façon suivante :

$$SAR = \frac{\Sigma_i Cp_i m_i}{m_{magn}} \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

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 de matériau magnétique.

Les valeurs des capacités calorifiques sont les suivantes :

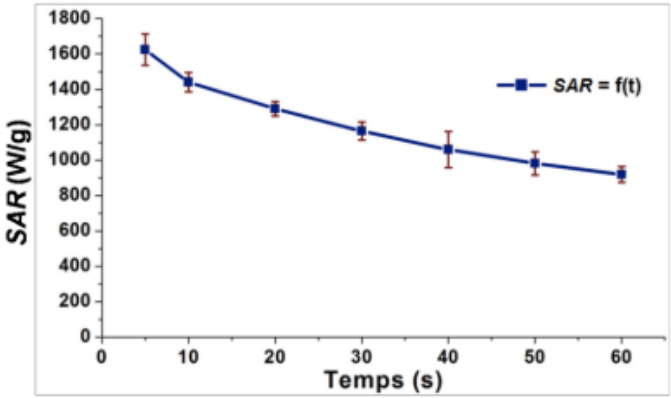
Cp = 449 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ pour les nanoparticules.

Cp = 1750 $J.kg^{-1}.K^{-1}$pour le mésitylène.

Cp = 4186 $J.kg^{-1}.K^{-1}$pour l'eau.

Cp = 720 $J.kg^{-1}.K^{-1}$pour le verre

Le calorimètre utilisé n'est pas parfait, il y a donc des pertes calorifiques durant la mesure. Lors de sa thèse, A. Bordet a étalonné ces pertes en mesurant un échantillon à 47 mT pour différents temps d'application. Les valeurs obtenues sont présentées sur la figure 2. Les SAR mesurés sont corrigées avec ces valeurs.



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: Etalonnage du calorimètre, détermination des facteurs correctifs associés aux temps de mesure.

Annexe 3 : Modèle utilisé pour l'estimation de la taille d'une coquille de fer à la surface d'un cœur de nickel

En couplant les valeurs d'aimantation à saturation (M_S) obtenues par mesure VSM et les tailles des nanoparticules obtenues par MET nous avons pu estimer la taille d'une hypothétique couche de fer pour différentes structure de nanoparticules. Nous avons effectué ces calculs en supposant avoir une structure cœur-coquille Ni@Fe ou $FeNi_3$@Fe.

Dans un premier temps, les teneurs massiques de Ni et de Fe ont été calculé pour chaque structure, en utilisant les valeurs d'aimantation expérimentes et les valeurs relevées dans les matériaux massifs pour le Ni, le Fe et l'alliage $FeNi_3$.[2]

Teneur massique	
Ni@Fe	$FeNi_3$@Fe
$w_{Ni} = \frac{Ms_{exp} - Ms_{Fe}}{Ms_{Ni} - Ms_{Fe}}$	$w_{Ni} = \frac{Ms_{exp} - Ms_{Fe}}{Ms_{FeNi_{0,8}} - Ms_{Fe}} \times 0{,}8$
$w_{Fe} = 1 - w_{Fe}$	$w_{Fe} = 1 - w_{Ni}$
Teneur molaire	
$x_{Ni} = \frac{w_{Ni}/M_{Ni}}{\frac{w_{Ni}}{M_{Ni}} + \frac{w_{Fe}}{M_{Fe}}}$	
$x_{Fe} = 1 - x_{Ni}$	
Pourcentage volumique	
$V_{Ni} = \frac{w_{Ni}/d_{Ni}}{\frac{w_{Ni}}{d_{Ni}} + \frac{w_{Fe}}{d_{Fe}}}$	
$V_{Fe} = 1 - V_{Ni}$	
Diamètre de cœur	

$$\emptyset coeur = \sqrt[3]{V_{Ni} \times R_{NPs}} \times 2$$

Epaisseur de la coquille

$$E_{coquille} = \frac{\emptyset_{NPs} - \emptyset_{coeur}}{2}$$

$Ms_{Fe} = 210\ emu/g$

$Ms_{Ni} = 60\ emu/g$

$Ms_{FeNi_{0,8}} = 95\ emu/g$

[1] A. Bordet, **2015**, 118.

[2] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, **n.d.**

Bimetallic nanoparticles combining catalytic and physical properties for CO_2 and biomass valorization

Heterogeneous catalytic reactions require often very harsh conditions, i.e. high temperature and high pressure in the overall system. An original way to lower these reaction conditions consists in generating a local heating directly at the surface of the catalysts by the means of physical stimuli (magnetic or plasmonics). However, up to now, the catalytic sites and the heating agents were spatially separated, reducing the efficiency of the heat transfer. The aim of this thesis is thus to elaborate complex bimetallic nanoparticles combining physical properties and catalytic properties in the very same object. Two types of nanoparticles have been synthesized, iron-nickel nanoparticles for magnetic heating and gold-ruthenium nanoparticles for plasmonic heating. In the current context of sustainable development and storage of renewable energies, we studied two catalytic reactions: the Sabatier reaction, to valorize CO_2 gas and the hydrodeoxygenation of platforms molecules from lignocellulosic biomass to yield biofuel. Under alternating magnetic field, iron-nickel nanoparticles generate high temperatures creating a heterogeneous environment at their surface. Thanks to these peculiar conditions, the furfural and the hydroxymethylfurfural could be totally converted, in liquid phase, into biofuels (methylfurane and dimethylfurane) under mild conditions. Moreover, heat properties of iron-nickel nanoparticles combining with their catalytic properties have made possible the total conversion of carbon dioxide into methane. Similarly, plasmonic and catalytic properties of gold-ruthenium nanoparticles were studied for the Sabatier reaction. By coupling classical heating and light irradiation a synergetic effect between ruthenium and gold was observed leading to the efficient activation of the reaction.

Key words: Nanoparticles – Catalysis – Magnetic heating – Plasmonic heating – Methanation –Energy storage - Biomass

Nanoparticules bimétalliques combinant propriétés catalytiques et physiques pour la valorisation du CO_2 et de la biomasse

Les réactions réalisées en catalyse hétérogène nécessitent des températures et pressions élevées. Une façon originale pour améliorer ces conditions de réaction est de générer des températures élevées directement à la surface des catalyseurs par des stimuli physiques (magnétiques ou plasmoniques). L'objectif de cette thèse a été la mise en place de la synthèse de nanoparticules complexes combinant des propriétés physiques optimisées à des propriétés catalytiques. Ainsi, deux types de nanoparticules ont été synthétisés, des nanoparticules de fer-nickel pour le chauffage magnétique et des nanoparticules bimétalliques or-ruthénium pour le chauffage plasmonique. Dans le contexte actuel de développement durable et de stockage des énergies renouvelables, nous avons étudié deux réactions catalytiques : la réaction de Sabatier et l'hydrodésoxygénation de molécules plateformes issues de la biomasse lignocellulosique. Sous champ magnétique, la génération au voisinage des nanoparticules de fer-nickel de très hautes températures a permis de créer un environnement hétérogène à la surface des nanoparticules. Ainsi, la conversion totale du furfural et de l'hydroxyméthylfurfural en biocarburants (le méthylfurane et le diméthylfurane) a pu être réalisée en solution dans des conditions très douces. De plus, les propriétés de chauffe des nanoparticules de fer-nickel combinées à leurs propriétés catalytiques ont permis d'activer la réaction de Sabatier, et d'atteindre pour la première fois des rendements en méthane de 100 %. Dans la même optique, les propriétés plasmoniques et catalytiques des nanoparticules d'or-ruthénium ont été étudiées pour la réaction de Sabatier. Un couplage entre chauffage classique et irradiation lumineuse a permis de mettre en évidence un effet synergique entre le ruthénium et l'or pour l'activation de la réaction.

Mots clés : Nanoparticules – Catalyse – Chauffage magnétique – Chauffage plasmonique – Méthanation –Stockage de l'énergie - Biomasse