



HAL
open science

Utilisation de nanoparticules pour la catalyse activée par des champs magnétiques haute fréquence : étude des aspects physiques.

Nicolas Mille

► To cite this version:

Nicolas Mille. Utilisation de nanoparticules pour la catalyse activée par des champs magnétiques haute fréquence : étude des aspects physiques.. Physique [physics]. INSA de Toulouse, 2019. Français. NNT : 2019ISAT0029 . tel-02870241

HAL Id: tel-02870241

<https://theses.hal.science/tel-02870241>

Submitted on 16 Jun 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.



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de
Toulouse

Présentée et soutenue par

Nicolas MILLE

Le 19 décembre 2019

**Utilisation de nanoparticules magnétiques pour la catalyse
activée par des champs magnétiques haute fréquence : étude des
aspects physiques**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Nanophysique**

Unité de recherche :

LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Thèse dirigée par

Julian CARREY et Bruno CHAUDRET

Jury

Mme Claire WILHELM, Rapporteur
M. Olivier SANDRE, Rapporteur
Mme Myrtil KAHN, Examinatrice
M. Rachid BELKHOUCHE, Examinateur
Mme Veronique DUPUIS, Examinatrice
M. Julian CARREY, Directeur de thèse
M. Bruno CHAUDRET, Co-directeur de thèse

Titre : Utilisation de nanoparticules magnétiques pour la catalyse activée par des champs magnétiques haute fréquence : étude des aspects physiques

Résumé : Le chauffage magnétique de nanoparticules (NPs) soumises à un champ magnétique alternatif a été très étudié au cours des dernières décennies. Une application développée récemment au sein du LPCNO consiste à utiliser ce pouvoir chauffant pour permettre la catalyse à haute température de réactions chimiques. La caractérisation à haute température des nanoparticules n'a pas encore été étudiée. La température à l'échelle nanométrique de leur environnement, là où pourrait se passer la réaction chimique, reste encore méconnue. Au cours de cette thèse, des moyens de mesures ont été mis en place pour caractériser le pouvoir chauffant de NPs à haute température, la dynamique de leur assemblage en chaînes, ainsi que leur température interne. Un pyromètre ainsi qu'un calorimètre en verre ou quartz à double paroi nous ont permis de mesurer la puissance de chauffe de nanoparticules et sa variation en température jusqu'à 150 à 500°C selon les échantillons. Les NPs de Fe_2O_3 , à faible champ coercitif et/ou superparamagnétiques, ont une puissance de chauffe qui diminue avec la température. Les NPs de Co, à forte anisotropie, voient leur puissance de chauffe augmenter avec la température. Des mesures de cycles d'hystérésis haute-fréquence en fonction du temps, effectuées sur un banc développé au cours de cette thèse, ont permis de montrer que la différence drastique observée entre deux échantillons très similaires de NPs de FeC est due à leur capacité ou non à former des chaînes. Une étude plus poussée sur des NPs de FeNi ont permis d'étudier l'influence du champ appliqué et de la fréquence sur la formation de ces chaînes. Enfin, nous avons montré que la mesure de diffraction de rayon X en poudre est un bon moyen d'étudier la température interne de nanoparticules soumises à un champ magnétique alternatif et de la comparer avec celle du substrat sur lequel elles sont supportées. Des mesures effectuées sur une ligne synchrotron sur des échantillons de Fe_3O_4 n'ont pas montré de gradient de température notable entre les particules et le substrat.

Mots-clés : Magnétisme, Nanoparticules, Température, Chauffage magnétique

Discipline : Physique

Intitulé et adresse du laboratoire :

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets
Institut National des Sciences Appliquées
135 avenue de Ranguéil,
31077 TOULOUSE CEDEX 4 - FRANCE

Title: Using magnetic nanoparticles for magnetically activated catalysis: study of physics aspects

Abstract: The heating of nanoparticles (NP) under an alternative magnetic field has been widely studied during the last decades. A recently developed application in the LPCNO is to use this heating power to catalyze high temperature chemical reactions. The high temperature characterization of those nanoparticles has not been done yet. The temperature in their close vicinity at the nanoscale, where the reaction could take place, is still unknown. We have developed during this thesis setups to characterize their high temperature heating power, the dynamics of their chains formation and their internal temperature. We have used an infrared pyrometer and a double wall calorimeter made of quartz or glass to measure the heating power and its temperature variation up to 150 to 500 °C depending on the sample. Superparamagnetic Fe₂O₃ NPs have a decreasing heating power with the temperature, whereas highly anisotropic Co nanorods have an increasing one. Time dependent high frequency hysteresis cycle measurements fulfilled on a setup designed during this thesis have explained that the drastic difference observed between two similar samples of NPs of FeC is due to their ability to form chains or not. We have studied in more detail with FeNi NPs the influence of the field intensity and frequency on the chain formation. Finally, we have shown that powder X-Ray diffraction is a good way to study the internal temperature of the NPs under a high frequency magnetic field and to compare it with the substrate on which they are supported. Measurements done in a synchrotron line on Fe₃O₄ NPs supported on a mesoporous alumina-silica matrix have shown no noticeable temperature gradient between the particles and the support.

Key words: Magnetism, Nanoparticles, Temperature, Magnetic heating

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier les membres du jury qui ont évalué ces travaux. Leur intérêt manifeste, visible sur leurs rapports ainsi que lors des discussions de la soutenance, fait chaud au coeur.

Ces travaux de thèse sont évidemment le fruit d'un travail collectif. Je n'en suis que le dépositaire et ai essayé de retranscrire au mieux ce que j'ai découvert et appris avec d'autres. Il convient donc ici de remercier tous ces gens qui ont participé à l'élaboration de ce travail. Mais son bon déroulement ne tient pas qu'à l'aspect purement scientifique des relations que j'ai pu avoir au cours de ces trois années. Celles-ci ont d'ailleurs été extrêmement enrichissantes à bien des égards, et je tiens aussi à remercier les personnes (souvent les mêmes) qui ont permis mon épanouissement pendant cette période de ma vie.

Je voudrais remercier mes deux directeurs de thèse : Bruno Chaudret et Julian Carrey. Inutile de mentionner que, sans eux, ces travaux n'existeraient pas. La totale liberté dans mes choix, aussi bien scientifiques qu'organisationnels, ainsi que la confiance qu'ils m'ont accordée, sont des éléments essentiels à l'épanouissement dont j'ai parlé plus haut. Ajoutez à cela un engagement fort dans ces travaux et une réactivité impressionnante, compte-tenu de leur charge de travail, et vous avez les ingrédients d'une thèse réussie. Ce climat, insufflé autant que faire se peut à l'échelle du laboratoire par Bruno, et à l'échelle de notre équipe par Julian, est une chance pour un doctorant que je sais rare dans le monde actuel de la recherche. J'ai réellement découvert le sens critique, notamment avec Julian, au cours de nos nombreuses discussions, même hors du sujet de cette thèse. Notre recherche commune, finalement, d'une société plus juste, plus égalitaire et moins polluante, est extrêmement enrichissante. Tu es un maître exemplaire, notamment pour la joie de vivre, « avec le bouton “au taquet” toujours enfoncé ».

L'équipe *Nanomagnétisme* est une équipe avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler, mais pas que. La plupart de ses membres sont maintenant des amis, et m'ont beaucoup aidé scientifiquement. Stéphane, nos cafés du matin et nos longues discussions ont été un enrichissement intellectuel permanent, que j'espère réciproque. Nicolas, d'une gentillesse et d'une attention rare, MJ d'exception. Arnaud et ses trente ans révolus, tout le monde n'est pas prêt à son humour, mais quelle franche rigolade quand on y a droit ! Alex, chaman de la vraie vie. Thomas, dont la basse fait vibrer les foules. Benjamin, aux petites phrases toujours aussi explosives (surtout après quelques verres). Suhail et Rouzaji, mes voisins

de bureau, qui m'ont fait découvrir une autre culture. Pier-Francesco qui m'a fait confiance pour enseigner sous sa supervision. Et Sébastien P. avec qui j'ai bien rigolé. Je n'aurais pour rien au monde fait une thèse dans une autre équipe.

Parmi les soutiens forts que j'ai eus, je voudrais remercier mes deux amis ayant voulu comme moi continuer l'aventure insaisie en thèse après des études au département de physique. Pierre le montagnard, impossible de retranscrire en quelques mots toutes nos aventures, elles ont été une source constante de bonheur au cours de ces trois ans. Emmanuel, grand soldat de la physique, avec qui on peut discuter des heures. J'en profite pour remercier Marc O. aka. Marcus, avec qui j'ai pu bien rigoler pendant toutes ces années, et qui m'a beaucoup aidé pour l'électronique, la programmation, et plein d'autres trucs.

Ces travaux de thèse sont issus d'une forte collaboration avec l'équipe *Nanostructure et Chimie Organométallique*. Derrière ce nom mystérieux se cachent les mains d'or qui synthétisent les nanoparticules que nous étudions. J'ai beaucoup appris (et ri) à leur contact. Je voudrais remercier Juan-Manuel, sans qui l'équipe ne tournerait pas aussi bien, qui est un puits de connaissance avec qui il fait toujours bon boire un coup et discuter. Je remercie Déborah et Julien, les inséparables, avec qui j'ai fait ces trois ans de thèse. C'était toujours un plaisir de discuter avec vous et vos particules sont tops ! Je remercie aussi très chaleureusement Marta, qui s'est efforcée de me faire des synthèses de trois semaines pour que je crame ces échantillons en quelques minutes... Quelle patience ! Je n'oublierai jamais que je te dois ce voyage au Vietnam. Je remercie Sumeet avec qui j'ai pu bavarder longtemps. Je remercie Del Yang pour les synthèses et Katerina pour son suivi ainsi que pour l'opportunité d'aller travailler au synchrotron. J'ai également une pensée particulière pour Sébastien L., modèle d'une vie alternative et si ouvert aux autres. Il est salvateur d'avoir quelqu'un comme cela dans son entourage.

Ces travaux étant très expérimentaux, je me suis appuyé constamment sur l'équipe technique du laboratoire. Je voudrais ici les remercier très chaleureusement pour le temps et le travail fournis pour moi. Nuno, qui m'a appris à souder et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à partager l'engagement politique. Cathy, notre maman à tous. Francis et sa grande aide pour le bricolage d'expériences.

Ces années au LPCNO ont aussi été l'occasion d'une collaboration internationale avec une équipe de l'université de Madrid. Je dois présenter ici toute ma gratitude à Irene, qui est venue au laboratoire 4 mois. Notre collaboration a donné un grand coup de boost à ces travaux,

et ont été l'occasion d'une très belle rencontre qui va bien au-delà. *Muchas gracias* ! Je remercie Patricia d'avoir pris l'initiative de cette collaboration et de la faire vivre scientifiquement.

J'ai eu la chance de passer dix jours au synchrotron de Grenoble (ESRF) pendant cette thèse. En plus de nous donner un très beau résultat, cela a été une expérience très intéressante. Je remercie Wouter pour sa confiance et son accueil. Je remercie aussi beaucoup Dragos pour son investissement et les longues nuits passées avec nous.

Sans oublier tous mes autres collègues pour les bons moments passés en salle café et autour d'une bière, Simon R. et son yolo style très inspirant, Irene, Adrien, et tous les autres !

Enfin, je voudrais remercier mes proches. Mes parents pour leur soutien, mais surtout pour leur indéfectible enthousiasme face à mon caractère parfois un peu pessimiste. Mon frère grâce à qui j'ai toujours envie de me surpasser. Olivia, pour tout.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1. Chauffage magnétique de nanoparticules	11
I. Chauffage magnétique	11
I.1 - Chauffage magnétique – généralités	11
I.2 - Chauffage magnétique de nanoparticules.....	16
II. Chauffage jusqu’aux hautes températures	19
II.1 - Effet de la température sur la puissance de chauffe de nanoparticules – étude théorique.....	20
II.2 - Mesures expérimentales de la dépendance en température de la puissance de chauffe	25
III. Interactions et chaînes de nanoparticules	32
III.1 - Formation de chaînes de nanoparticules	32
III.2 - Influence des chaînes de nanoparticules sur leur puissance de chauffe	39
IV. Température à l’échelle nanométrique	43
Chapitre 2. Evolution de la puissance de chauffe avec la température	51
I. Mise en place de la mesure	51
I.1 - Description du dispositif expérimental.....	51
I.2 - Méthode de mesure	55
II. Etude expérimentale.....	63
II.1 - Echantillons types	63
II.2 - Etude d’une série d’échantillons de Fe_xCo_{1-x}	72
Chapitre 3. Mesure de cycles d’hystérésis à haute fréquence.....	85
I. Mise en place d’une mesure de l’évolution temporelle des cycles d’hystérésis à haute fréquence.....	85
II. Etude de la formation de chaîne de nanoparticules	93
II.1 - Explication de la chauffe ou non d’un échantillon de FeC	93
II.2 - Etude de la formation de chaîne de $FeNi_3$	98
III. Mesure des premiers cycles	106
III.1 - Intérêt pour la mesure de température interne des nanoparticules	106
III.2 - Dispositif expérimental	107
Chapitre 4. Mesure de la température interne de nanoparticules par diffraction de rayons X	115
I. Matériel et méthode de mesure	115
I.1 - Mise en place de l’expérience	115
I.2 - Principe de la mesure	117
II. Résultats sur la température interne de nanoparticules d’oxyde de fer	118

II.1 - Echantillon utilisé	118
II.2 - Résultats.....	120
Conclusion générale	129
Bibliographie.....	134

Introduction

A la fin du 19^{ème} siècle, les scientifiques découvrent et s'intéressent au chauffage par induction : le fait qu'un matériau dégage de la chaleur lorsqu'il est soumis à un champ électromagnétique alternatif [1]. Les premières applications ont été la fonderie et la cuisine. Cette technologie est maintenant utilisée aussi pour le traitement thermique en métallurgie, et même en médecine [1]. Elle est principalement utilisée dans l'industrie pour son aspect fiable, répétable, sûre et facilement automatisable [1]. Pour des usages domestiques, elle est commercialisée avec des arguments de vitesse de chauffe et d'économie d'énergie, mais ce dernier point est toujours controversé car il dépend beaucoup des conditions de cuisson (le volume chauffé par exemple) [2], [3]. Une application possible de ce type de chauffage est de l'utiliser pour activer une réaction chimique. Les premières publications sur ce sujet que nous avons pu trouver datent des années 1960s [4]. Chauffer une réaction chimique de cette manière présente plusieurs avantages, selon les conditions expérimentales, et notamment la taille de l'agent chauffant utilisé.

Le premier cas d'utilisation du chauffage magnétique pour la catalyse de réaction chimique, le plus simple, est de chauffer le réacteur macroscopique où se passe la réaction. Cela ne présente finalement que peu d'intérêt, et peu de groupes de recherche actuels étudient des réactions chauffées de la sorte. Un exemple similaire, ou du moins utilisant le chauffage d'un objet macroscopique pour une réaction chimique, nous vient de Leclerc et al. dans une publication datant de 2014 [5]. Ils chauffent un cylindre d'acier sur lequel a été déposé un film mince de catalyseur. Ils tirent alors profit du premier et principal avantage du chauffage magnétique : la rapidité de chauffe, et donc la rapidité de la mise en fonctionnement de la réaction. Leur application étant le traitement de gaz dangereux en sortie d'usine, cet aspect peut s'avérer très utile en cas de contamination accidentelle.

Le deuxième avantage du chauffage par induction est qu'il est sans contact. En effet, il est possible grâce à cette technique de chauffer un élément directement à l'intérieur du réacteur, sans avoir à chauffer le tout, élément par élément, depuis l'extérieur. Voilà plusieurs dizaines d'années que cela est appliqué à l'échelle millimétrique et micrométrique. La première publication sur le sujet est un brevet datant de 1963 de l'entreprise Shell [4]. Ils utilisent une pièce rotative de métal chauffée par induction et transférant sa chaleur à un fluide passant

autour, le tout à l'intérieur d'un réacteur. Les avantages mis en avant par les auteurs est la température très élevée atteignable (2500 °C en continu), ainsi que le changement très rapide de température. Cette cinétique rapide leur permet de réduire considérablement les réactions secondaires non désirées pendant la chauffe ou le refroidissement, augmentant par là-même le rendement et la sélectivité de la réaction finale. Cette augmentation de rendement est toujours mise en avant par la communauté travaillant sur ce sujet. Un autre avantage est que ce chauffage permet de dépasser les limites dues au transfert de chaleur lors de l'utilisation d'un réacteur classique [6]. Chauffer rapidement et localement est aussi possible avec du chauffage par micro-ondes, qui a été développé en parallèle [7]. Le chauffage magnétique est apparemment plus facile à fabriquer et à utiliser, comme avancé par Ceylan et al. [8].

En allant plus loin dans le chauffage sans contact, il est possible de faire du chauffage sélectif : chauffer seulement certains matériaux sensibles au champ électromagnétique dans le réacteur. Une des premières publications sur le sujet est de Bartley en 1975 [9]. Il a réussi à faire deux catalyses différentes dans un même réacteur (« *dual functional catalysis* »). Il se sert pour cela de billes de fer de 20 µm chauffées magnétiquement et de pièces millimétriques de silicate d'alumine qui ne chauffent pas, où ces deux éléments agissent comme catalyseur de plusieurs réactions différentes. Il utilise même ces différentes réactions, après calibration de leurs rendements et sélectivités, pour obtenir la différence de température entre le fer chauffé magnétiquement et le silicate d'alumine. Cette possibilité de chauffer uniquement une partie du réacteur a aussi été utilisée à l'échelle millimétrique, par exemple par Chatterjee et al. en 2015 [10]. La stratégie utilisé par les auteurs consiste à séparer le réacteur en plusieurs zones, de plusieurs dizaines de millimètres chacune. Une zone sur deux est remplie de ferrite de nickel (elle chauffe donc magnétiquement) et les autres zones sont remplies de catalyseur et activent une réaction chimique en conséquence. Les réactifs, sous forme de gaz, passent successivement d'une zone à l'autre. En faisant varier la taille des différentes zones, ils réussissent à contrôler la température tout au long du passage du gaz à travers leur réacteur. En faisant varier le catalyseur et en jouant sur une température contrôlée dans les différentes zones, ils arrivent à catalyser plusieurs réactions différentes. Ils montrent alors la possibilité de faire plusieurs réactions consécutives au sein d'un même réacteur, les produits des premières réactions servant de réactifs aux secondes.

Ce chauffage sélectif peut encore être poussé plus loin par le chauffage magnétique du catalyseur lui-même. Cela a été réalisé à l'échelle millimétrique par Koch et al. dans un brevet

datant de 1999 [11]. Pour la mise en place de leur technologie, ces industriels appliquent un champ électromagnétique alternatif sur du nickel, qui est un catalyseur de réactions de reformage d'hydrocarbures et qui a la capacité de chauffer par induction. Varsano et al. ont plus récemment combiné du nickel avec du cobalt pour ces mêmes réactions, tirant partie de l'augmentation de la chauffe magnétique apportée par le cobalt [12].

Ce chauffage sélectif a été surtout utilisé pour des nanoparticules. Le premier avantage avancé concernant les nanoparticules – et pas seulement dans la communauté du chauffage magnétique – est leur important ratio surface-volume. Cet avantage est une des raisons qui ont fait leur succès en catalyse avant même d'avoir en tête la possibilité de les chauffer magnétiquement. De plus, ces nanoparticules peuvent être adaptées en taille et composition, afin d'à la fois chauffer magnétiquement et d'agir comme catalyseur. Les premiers travaux sur le chauffage de catalyseurs nanométriques ont été réalisés par Ovenston et Walls en 1983 [13]. Pour ce faire, les auteurs ont utilisé du nickel pour le reformage d'hydrocarbures comme présenté précédemment, mais leurs particules de nickel avaient une taille de 20 nm. Un second travail pionnier est celui du groupe de Kirschning à partir de 2008 [8]. Ces scientifiques, pour de multiples publications, ont utilisé des nanoparticules d'oxyde de fer, notamment pour leur stabilité en liquide et leur bonnes propriétés magnétiques, afin de chauffer des réactions chimiques dans un réacteur micro-fluidique. Ces nanoparticules ne sont pas nécessairement des catalyseurs, mais c'est bien de leur petite taille dont ils tirent parti ici. A cette même période, une recherche très active (et qui l'est toujours) concerne la possibilité de détruire des cellules cancéreuses grâce à un échauffement localisé de nanoparticules. Ce traitement oncologique s'appelle l'hyperthermie magnétique, et utilise massivement des particules d'oxyde de fer pour provoquer cette mort par hausse de température [14]. Ces travaux du groupe de Kirschning furent donc les premiers à faire le pont entre ces deux communautés.

Un avantage plus récemment mis en avant par quelques groupes travaillant sur ces sujets vient du réchauffement climatique et de la raréfaction des ressources fossiles provenant d'une volonté toujours présente de croissance industrielle. Cela induit un fort besoin en énergies dites renouvelables et peu émettrices de gaz à effet de serre. Un des principaux problèmes connus concernant ces types d'énergie est leur aspect intermittent. Un moyen possible de stocker et de transporter l'énergie excédentaire issue de panneaux solaires ou d'éoliennes est d'utiliser une réaction chimique pour produire des hydrocarbures ou tout autre gaz emmagasinant beaucoup d'énergie (comme du H₂). Ces éléments se conservent et se transportent facilement, et les

infrastructures pour le faire sont déjà là, du moins pour les hydrocarbures. C'est la stratégie de conversion d'électricité en gaz (« *power to gas* », en anglais). Puisque les réactions en jeu ici se font à haute température (150 – 1000 °C), les scientifiques travaillent sur une manière rapide (dû à l'intermittence) et peu coûteuse énergétiquement de chauffer des réactions chimiques pour produire des hydrocarbures ou du H₂ [12], [15]–[17].

Puisque qu'il est possible de chauffer directement le catalyseur ou son environnement très proche, un gradient de température entre le catalyseur (ou son proche environnement) et le reste du réacteur pourrait apparaître. Cet effet potentiel est appelé « catalyse froide », puisque les points chauds où aurait lieu la réaction seraient localisés à l'échelle nanométrique et le reste du réacteur serait moins chaud [15]. L'idée qu'un fort gradient de température entre des nanoparticules chauffées magnétiquement et leur environnement puisse apparaître provient de travaux concernant l'hyperthermie magnétique. Des résultats de mort cellulaires sans échauffement global des cellules ont été observé par différents groupes [18]–[20]. Des méthodes de mesures indirectes de ce gradient de température ont ensuite émergées, confirmant la possibilité d'un fort gradient de température allant jusqu'à 70 K en 5 nm [21]. Ces mesures restent très indirectes, et les conditions physiques, et donc thermiques, variant d'une application à l'autre, ces résultats ne sont pas nécessairement valable dans des conditions de catalyse de réaction chimique. Il manque donc de preuves expérimentales dans de telles conditions. Par ailleurs, si l'utilisation de nanoparticules comme agent chauffant et catalyseur, ou simplement comme agent chauffant, pourrait présenter certains avantages, il ne faut pas en oublier les potentiels inconvénients, qui sont rarement mentionnés par les scientifiques qui travaillent dans ces thématiques. Ainsi, concernant les enjeux environnementaux, la plupart des scientifiques travaillant sur ces sujets ne comparent pas les potentielles économies d'énergies lors de l'utilisation des nanoparticules au coût supplémentaire de la fabrication d'objet aussi sophistiqués. Tout cela sans parler des contraintes de recyclage de ces déchets très particuliers que sont les nanoparticules, dont certaines sont faites à base d'éléments toxiques comme le cobalt.

Voilà plus de dix ans que le chauffage magnétique de nanoparticules est étudié au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets. En fort lien avec l'équipe « Nanostructure et chimie organométallique » qui synthétise les nanoparticules et l'équipe « Réceptologie et ciblage thérapeutique en cancérologie » qui les utilise pour étudier le traitement par hyperthermie, l'équipe « Nanomagnétisme » étudie les aspects physiques de ce chauffage.

Cette recherche s'articulait alors autour des applications en hyperthermie magnétique. En 2015, le laboratoire publie une première « preuve de concept » de l'utilisation de nanoparticules de fer pour la catalyse à haute température (200-500°C) de la réaction de Fischer-Tropsch [15]. Une année plus tard, l'utilisation de nanoparticules de carbure de fer (FeC) pour activer la réaction de Sabatier aux alentours de 300 °C est publiée, montrant la possibilité d'utiliser les nanoparticules synthétisées par voie organométallique au laboratoire pour faire de la catalyse hétérogène en flux continu [22]. Suite à cela, le laboratoire reçoit un financement ERC advanced grant en 2016 avec pour objet la catalyse de réactions chimiques chauffées par des nanoparticules. Ce financement enclenche alors une forte dynamique sur ce sujet dans le laboratoire, avec l'arrivée simultanée de trois thèses et deux post-doctorats. Deux thèses concernent la fabrication de nanoparticules magnétiques synthétisées par voie organométallique et leur utilisation pour chauffer des réactions chimiques. La première se concentre sur la synthèse de nanoparticules de type Fe_xCo_{1-x} , avec pour objectif d'activer des réactions chimiques à plus haute température que celles déjà étudiées au laboratoire. La seconde s'oriente entre autres vers la synthèse de nanoparticules de type FeNi pour la catalyse en solution à haute température. La présente thèse, la troisième du lot, se concentre sur l'étude des aspects physiques de ces nanoparticules et de leurs puissances de chauffe dans ces différentes conditions. Ces travaux sont donc le fruit d'une forte collaboration entre l'équipe « nanomagnétisme » et l'équipe « nanostructure et chimie organométallique ».

L'arrivée de cette nouvelle application pour la chauffe des nanoparticules, ainsi que la poursuite de l'étude concernant l'hyperthermie magnétique, nécessitent de poursuivre les recherches en physique sur ce phénomène. Le chauffage magnétique de nanoparticules proche de la température ambiante est très bien documenté. Cela a été étudié dans le cadre de l'hyperthermie magnétique depuis plusieurs dizaines d'années [14], [23]. Par contre, leur comportement à haute température a, lui, rarement été étudié, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Par ailleurs, les premières publications du laboratoire concernant la catalyse chauffée par des particules de fer [15], ou l'étude d'une série d'échantillons à base de fer [24], montrent des résultats de puissances de chauffe variables selon les conditions (en solide ou en solution) et les nanoparticules. Cette variabilité est en partie attribuée à la formation de chaînes de nanoparticules lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique alternatif. Puisque ces différentes conditions (nanoparticules supportés ou en solution) se retrouvent pour des applications en catalyse, et compte tenu du fort impact que peut avoir la formation de chaînes concernant la puissance de chauffe, cet effet mérite d'être étudié. L'effet de la formation de

chaînes de nanoparticules sur leur puissance de chauffe a été très étudié, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. La formation de chaînes en elle-même a aussi été étudiée. Néanmoins, peu d'études dynamiques de la formation de ces chaînes sous un champ magnétique ont été réalisées, et aucune à haute fréquence. L'aspect dynamique de cette formation apparaît important compte tenu des enjeux de vitesse de chauffe des réactions chimiques, liés à l'intermittence des énergies renouvelables et donc à une nécessité d'initier la réaction rapidement pour répondre aux fortes variations potentielles du réseau électrique. Enfin, l'aspect localisé de l'échauffement des nanoparticules est toujours en suspens. Il a été partiellement étudié dans le cadre de l'hyperthermie, et encore jamais à haute température pour des applications en catalyse. La littérature internationale, ainsi que l'avancement de la recherche au sein du LPCNO, nous poussent donc à nous poser certaines questions :

- Comment évolue la puissance de chauffe de nanoparticules soumises à un champ magnétique alternatif entre la température ambiante et les hautes températures ? Quels sont les paramètres importants à prendre en compte lorsque l'application voulue requière une température élevée ?
- Sous quelles conditions des chaînes de nanoparticules se forment-elles en présence d'un champ magnétique alternatif ? Quelle est la dynamique de formation de ces chaînes et quels sont les paramètres faisant varier cette dynamique ?
- Dans des conditions de catalyse de réaction chimique, existe-t-il un fort gradient de température entre les nanoparticules et le reste de l'échantillon ? Dans quelles conditions un tel gradient peut-il apparaître ?

Pour répondre à ces questions, nous avons choisi une approche très expérimentale. Nous avons opté pour la mise en place de moyens expérimentaux afin d'étudier tour à tour la puissance de chauffe à haute température, la formation de chaînes de nanoparticules, et le gradient de température entre les nanoparticules et leur environnement. Puisque la catalyse de réaction chimique est l'application principale de ce projet ERC, nous avons par la suite étudié des nanoparticules d'intérêt pour cette application, dans les conditions de cette application. Les puissances de chauffe à haute température ont concerné les nanoparticules de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ utilisées à ces fins, et la formation de chaînes a été étudié sur des nanoparticules de FeNi, puisqu'elles ont été développées afin d'effectuer de la catalyse de réaction en solution. Enfin, l'étude du gradient de température entre les nanoparticules et leur environnement s'est faite sur un échantillon typique de ceux utilisés pour faire les réactions chimiques étudiées au laboratoire. Ces travaux sont regroupés dans ce manuscrit, et articulés autour de quatre parties :

La première concerne l'état de l'art des thématiques balayées pendant ma thèse. Elle se compose naturellement de trois sous-parties, correspondant aux trois interrogations principales de ces travaux. La première sous partie présentera les études déjà réalisées sur la variation de puissance de chauffe des nanoparticules en fonction de la température, ainsi qu'une étude théorique et numérique réalisée par nos soins au cours de ces travaux. Nous verrons les expériences étudiant la puissance de chauffe de nanoparticules proches de la température ambiante à des fins oncologiques, mais aussi les études à plus haute température pour des applications de catalyse, mais ne concernant pas nécessairement des nanoparticules. La seconde sous-partie concernera les chaînes de nanoparticules. Elle présentera premièrement les études sur la formation de ces chaînes, puis sur l'influence des chaînes sur les propriétés magnétiques et la puissance de chauffe des échantillons. La dernière sous-partie discutera de la température interne des nanoparticules, en présentant les controverses théoriques sur le sujet et les différents éléments de preuve à caractère expérimental.

Pour ce qui concerne nos travaux propres, ma première tâche a été de fabriquer un dispositif expérimental permettant la mesure de l'évolution de la puissance de chauffe de nanoparticules avec la température. Nous avons pour cela dû jouer avec les différentes contraintes : les hautes températures, le champ magnétique alternatif, et l'atmosphère contrôlée nécessaire pour ne pas dégrader les échantillons. Après validation et étude des limites de la méthode de mesure, deux séries de mesures ont été réalisées. La première tentant de corréler nos prédictions théoriques et numériques à des échantillons types, la seconde étudiant les nanoparticules de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ en vue de leur utilisation en catalyse à haute température.

La seconde partie montrera donc l'étude des propriétés de chauffe de nos échantillons à haute température. Elle s'attachera à d'abord présenter le dispositif expérimental, la méthode de mesure et ses limites. Ensuite, les résultats sur des échantillons types venant se comparer avec notre étude numérique préalable seront discutés. Enfin, les résultats sur la série d'échantillons de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ seront présentés.

Ensuite, nous avons eu à cœur de mettre en place une mesure purement magnétique de l'évolution de la formation de chaînes de nanoparticules. Nous nous sommes basés sur les mesures magnétiques à haute fréquence déjà présentes au laboratoire. La très forte variabilité de chauffe pour deux échantillons issus de la même synthèse nous a permis de valider cette mesure comme pertinente pour étudier la formation de chaînes. Cette comparaison nous a de

plus permis d'en apprendre plus sur les conditions de formation de chaînes de nos échantillons. Les différents paramètres expérimentaux pouvant faire varier la dynamique des chaînes ont ensuite été testés sur un échantillon de FeNi.

La troisième partie concernera donc cette étude expérimentale des chaînes de nanoparticules sur nos échantillons. Elle présentera tout d'abord les implémentations successives du dispositif expérimental préexistant nous permettant d'étudier la formation de chaînes de nanoparticules. L'analyse des résultats sur deux échantillons de FeC très similaires sera alors présentée. L'étude des paramètres expérimentaux sur la formation de chaînes de nanoparticules de FeNi fera l'objet d'une sous-partie dédiée. Enfin, cette étude nous ouvrant les portes vers une possible mesure magnétique indirecte de la température interne des nanoparticules, nous présenterons l'implémentation d'une telle expérience.

Par la suite, nous avons profité d'un séjour de 10 jours au synchrotron de Grenoble (ESRF) pour mettre en place une mesure de la température interne des nanoparticules, comparée à celle de leur environnement, sous un champ magnétique alternatif. Nous nous sommes basés sur la diffraction de rayon X en poudre. Nous avons tenté de mesurer cette température interne dans les conditions de catalyse de réaction chimique.

La dernière partie se focalisera exclusivement sur les expériences menées au synchrotron de Grenoble. De la même manière que pour les autres études, nous détaillerons d'abord la mise en place du dispositif expérimental, dans les conditions spéciales que représente une ligne synchrotron. Nous parlerons ensuite des échantillons utilisés et des difficultés rencontrées pour mener à bien ces mesures. Puis, les premiers résultats de mesure de température interne de nanoparticules soumises à un champ magnétique alternatif seront détaillés.

Enfin, même si chaque partie aura droit à ses conclusions et perspectives propres, nous finirons avec une conclusion générale. Celle-ci reprendra les principaux résultats de ces travaux, et présentera des perspectives plus globales sur l'évolution possible de ces expériences et d'autres avancées envisageables.

Chapitre 1

Chapitre 1. Chauffage magnétique de nanoparticules

Le but de ce chapitre de bibliographie est de présenter les considérations théoriques de base sur le chauffage magnétique, ainsi que les travaux expérimentaux les plus pertinents, afin d'inscrire cette thèse dans leur continuité. La première partie présentera quelques généralités sur le chauffage magnétique, puis se concentrera sur le chauffage de nanoparticules. La deuxième partie présentera les aspects théoriques reliés au chauffage de nanoparticules jusqu'à haute température, ainsi que les mesures expérimentales de ces phénomènes. La troisième partie se concentrera sur un point essentiel du chauffage de nanoparticules : leurs interactions magnétiques, et plus particulièrement leur alignement avec le champ magnétique. La quatrième partie détaillera des travaux concernant la température des nanoparticules à l'échelle nanométrique et ses principaux résultats expérimentaux.

I. Chauffage magnétique

I.1 - Chauffage magnétique – généralités

La découverte du chauffage magnétique remonte à la fin du 19^{ème} siècle. Celui-ci a aussi bien pu être utile, pour la cuisine par exemple, que déploré, pour les pertes dans les moteurs électriques par exemple. Il prend donc dans la littérature tour à tour les noms de « chauffage magnétique » ou « pertes magnétiques ». Ces travaux faisant un usage fructueux de ce phénomène, il sera appelé « chauffage » dans le reste du manuscrit. Le concept général repose sur l'absorption par un matériau d'une énergie électromagnétique. Si cette absorption se fait de manière irréversible, quel que soit le mécanisme sous-jacent, elle induira un dégagement de chaleur dans le matériau. Comprendre le chauffage magnétique revient à comprendre comment sont produits, transmis, et absorbés les champs électromagnétiques dans la matière. Les premières lois qui le décrivent sont tirées de l'électromagnétisme classique. Les lois fondamentales pour décrire l'électromagnétisme dans la matière et les équations de Maxwell sont redonnées dans le Tableau 1-1 ci-dessous dans leur formulation locale. Nous considérons ici des champs uniformes dans un volume infinitésimal dV .

Tableau 1-1 : Les lois fondamentales pour décrire l'électromagnétisme dans la matière et équations de Maxwell

Lois constitutives de la matière	
$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ (1-1)	Loi d'Ohm \mathbf{j} (en A.m ⁻²) la densité de courant surfacique à l'intérieur du matériau et σ (in S.m ⁻¹) sa conductivité.
$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ (1-2)	\mathbf{B} (en Tesla, T) le champ d'induction magnétique, \mathbf{M} (en A.m ⁻¹) l'aimantation du matériau, et μ_0 la perméabilité du vide La seconde formule est l'approximation linéaire, avec $\mu = \mu_0 \mu_r$ la perméabilité du matériau
$\mathbf{D} = \varepsilon_0(\mathbf{E} + \mathbf{P})$ $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ (1-3)	\mathbf{D} le champ de déplacement électrique, \mathbf{P} la polarisation du matériau et ε_0 la permittivité du vide La seconde formule est l'approximation linéaire, avec $\epsilon = \varepsilon_0 \epsilon_r$ la permittivité du matériau
Equations de Maxwell	
$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f$ (1-4)	Loi de Gauss, avec ρ_f les charges libres
$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ (1-5)	Cette équation indique qu'il n'y a pas de charge magnétique
$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ (1-6)	Loi de Faraday : le champ électrique \mathbf{E} est induit par un champ magnétique variable dans le matériau
$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ (1-7)	Loi d'Ampère : un champ magnétique peut être induit par un courant ou par un champ de déplacement électrique variable

A partir de ces équations peut être dérivée la balance énergétique électromagnétique dans la matière. Celle-ci s'écrit dans le cas général [25] :

$$\frac{\mathbf{j}^2}{\sigma} + \mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \quad (1-8)$$

Puisque nous considérons ici des champs par unité de volume, chaque terme de l'équation est une énergie par unité de volume et par unité de temps (exprimée en W.m⁻³). La partie droite de l'équation est la divergence du vecteur d'énergie magnétique, dit de Poynting. Ce vecteur représente la quantité d'énergie entrant dans la matière par unité de temps à travers sa surface. La partie de gauche exprime de quelle manière est stockée cette énergie [25]. Il convient de noter que les champs \mathbf{E} et \mathbf{H} sont la somme des champs créés par les sources (souvent des bobines électriques ici) et induits dans la matière. L'énergie est donc absorbée de trois manières différentes. Nous avons ici un premier aperçu de la « séparation des pertes » : le fait que chaque mécanisme d'absorption peut être considéré indépendamment et que l'absorption totale sera la somme des différents mécanismes [25]. Le premier type d'absorption est représenté par le

terme \mathbf{j}^2/σ . Il représente l'énergie transformée sous forme de courant électrique à l'intérieur de la matière. Ces courants sont induits par la présence d'un champ électromagnétique variable dans le temps [combinaison entre la loi d'Ohm (eq. 1-1) et de Faraday (eq. 1-6)]. Ils sont appelés courants induits, ou courants de Foucault, et c'est d'eux qu'est tiré le terme chauffage par « induction ». L'apparition de courant électrique se fait de manière purement irréversible, car ceux-ci sont intégralement transformés en chaleur par effet Joule. Les deuxième et troisième termes de la partie gauche de l'équation (1-8) représentent le travail dans la matière pour obtenir une certaine configuration électromagnétique. $\mathbf{H} \cdot \partial \mathbf{B} / \partial t$ représente le travail sous forme magnétique et $\mathbf{E} \cdot \partial \mathbf{D} / \partial t$ le travail sous forme électrique. Dans les deux cas, si ce travail est effectué en partie de manière irréversible, cela conduit à un dégagement de chaleur dans le matériau.

Un petit aparté semble pertinent ici pour introduire le phénomène d'« effet de peau ». Quel que soit le mécanisme d'absorption de l'onde électromagnétique incidente, plus celle-ci pénètre dans le matériau, plus elle est absorbée, et donc plus elle décroît en intensité. Cette profondeur de pénétration, notée δ dans la plupart des cas, dépend des caractéristiques électromagnétiques du matériau, mais aussi de la fréquence de l'onde. La résolution des équations de Maxwell, et notamment de l'équation de dispersion, permet de déterminer cette épaisseur caractéristique. Ce calcul peut être lourd dans le cas général. Dans le cas d'une onde incidente sinusoïdale émise à l'intérieur d'une bobine électrique (la majorité des cas en chauffage par induction) se propageant dans une direction x , l'onde dans le matériau sera de la forme $\mathbf{H} = H_0 e^{-x/\delta} \cos(\omega t - kx) \mathbf{e}_z$. δ est donc la longueur caractéristique d'une décroissance exponentielle de l'onde dans une certaine direction. La comparaison entre δ et l'épaisseur du matériau permet de caractériser « à quel point le matériau absorbe » l'onde. Ainsi, si l'échantillon considéré est très petit comparé à sa longueur de pénétration, celui-ci n'absorbera pas ou peu l'onde incidente. Au contraire, plus le matériau est épais, plus celui-ci absorbera, et l'onde sera quasiment totalement absorbée dans une région environ égal à 5δ . Ainsi, la chaleur produite dans le matériau ne le sera pas de manière homogène et sera plus importante à proximité de sa surface. Dans l'approximation linéaire entre les champs \mathbf{B} et \mathbf{H} ainsi que \mathbf{D} et \mathbf{E} , et en ne considérant que l'absorption par courants de Foucault, la longueur de pénétration s'écrit :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\sigma \mu \omega}} \quad (1-9)$$

Cette formule est très couramment utilisée, même hors de son domaine de validité. Le Tableau 1-2 ci-dessous donne quelques valeurs d'épaisseurs de peau pour certains matériaux courants.

Tableau 1-2 : Exemples de longueurs de pénétration pour différents matériaux à 50 Hz et 100 kHz

Matériau	σ (S.m ⁻¹)	μ_r	δ (50 Hz) (mm)	δ (100 kHz) (mm)
Cuivre	$5.9 \cdot 10^7$	1	9.2	0.21
Aluminium	$3.8 \cdot 10^7$	1	11.5	0.25
Fer	10^7	5000	0.31	0.007
Acier 18/8	$1.5 \cdot 10^6$	1	58	1.29
Graphite	10^5	1	225	5.03
Ferrite MnZn	1	2500	$1.4 \cdot 10^3$	31

Les échantillons présentés dans nos travaux ne présentent pas à priori d'effet de chauffe diélectrique. Nous ne détaillerons donc ici que la partie magnétique du chauffage. Du point de vue macroscopique, les deux phénomènes peuvent être traités de manière similaire avec les équations de Maxwell.

Pour en revenir au chauffage magnétique, il a été montré que le terme de travail magnétique $\delta W = \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B}$ peut être remplacé par $\delta W = \mu_0 \mathbf{H}_a \cdot \delta \mathbf{M}$ avec \mathbf{H}_a le champ magnétique appliqué au matériau (équation 4.22 du livre de Bertotti [25]). La somme de l'énergie emmagasinée et du dégagement de chaleur dans le matériau lorsque celui-ci passe d'une aimantation \mathbf{M}_1 à \mathbf{M}_2 sous un champ \mathbf{H}_a est :

$$W = \int_{M_1}^{M_2} \mu_0 H_a \cdot dM \quad (1-10)$$

Observons avec la Figure 1-1 ci-dessous les conséquences de l'équation (1-10) sur un matériau ferro- ou ferrimagnétique sur lequel est appliqué un champ magnétique plus important que son champ coercitif (noté H_c).

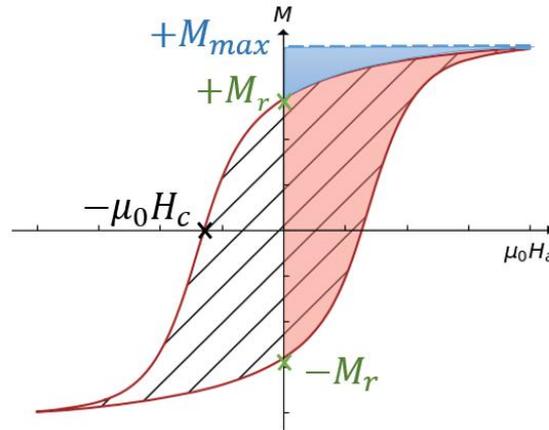


Figure 1-1 : Cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique

Partons d'un champ appliqué nul et donc du point $(0, -M_r)$, la rémanence négative du matériau. Le travail pour passer d'un état d'aimantation $-M_r$ à $+M_{max}$ (l'aimantation maximale obtenue avec le champ appliqué maximal) est l'aire entre ces points de la courbe $H(M)$ et l'axe des ordonnées (interprétation graphique de l'équation 1-10). Cette aire est représentée par la somme des aires rouges et bleues sur la Figure 1-1. Puisque la configuration magnétique du matériau a changé de manière irréversible, la réduction du champ magnétique appliqué jusqu'à sa valeur initial de zéro ne ramène pas l'aimantation du matériau dans son état initial $(0, -M_r)$ mais dans un nouvel état $(0, +M_r)$. L'énergie libérée par le matériau est représentée alors par l'aire en bleue. L'énergie qui, globalement, est dissipée sous forme de chaleur est donc ici représentée par l'aire en rouge. Donc, lorsque le champ appliqué varie d'une valeur positive donnée à une valeur négative donnée, puis positive encore, l'aimantation du matériau ferromagnétique parcourt ce cycle appelé « cycle d'hystérésis ». Le dégagement de chaleur est l'aire contenue dans ce cycle, ici représentée par la région rayée. Mathématiquement, elle s'exprime comme l'intégrale de l'aimantation sur un cycle complet :

$$W_{hyst} = \oint \mu_0 H_a \cdot dM \quad (1-11)$$

Ainsi, lorsque le champ magnétique appliqué varie entre deux maxima avec une fréquence f , la puissance dégagée sous forme de chaleur par le matériau est

$$P_{hyst} = f \cdot W_{hyst} \quad (1-12)$$

avec P_{hyst} la puissance de chauffe par unité de volume en $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$. Approximer le cycle d'hystérésis par un cycle carré donne une valeur approchée pour la chaleur dégagée dans le matériau :

$$P_{hyst} = f \cdot 4\mu_0 H_c M_{max} \quad (1-13)$$

Un cycle d'hystérésis n'étant jamais carré, cette expression donne la limite haute à la chaleur possiblement dégagée par le matériau.

I.2 - Chauffage magnétique de nanoparticules

Comme expliqué dans l'introduction, les nanoparticules ont un intérêt pour la catalyse, et ont été le sujet d'étude de ce travail de thèse. C'est pourquoi une description plus détaillée du chauffage magnétique dans des nanoparticules est fournie ici.

a. Magnétisme d'une nanoparticule unique

Dans un matériau massif, la minimisation des énergies magnétiques auxquelles celui-ci est soumis conduit à la formation de « domaines magnétiques » où les spins sont alignés les uns avec les autres, séparés par des zones où les spins sont désalignés les uns par rapport aux autres appelées « parois de domaine magnétique ». Lorsque la taille de l'échantillon considéré diminue en deçà d'un rayon appelé « rayon critique », la minimisation des énergies conduit à avoir tous les spins de l'échantillon orientés dans le même sens. De plus, si l'échantillon est suffisamment petit, le retournement d'aimantation se fait de manière cohérente. Le rayon à partir duquel apparaît ce phénomène, appelé « rayon de cohérence », est nécessairement plus petit que le rayon critique. Une nanoparticule peut être vue comme un macrospin si son rayon est plus petit que le rayon de cohérence du matériau. Cette simplification, dite « approximation macrospin » a été formulée par Stoner et Wohlfarth en 1948 [26].

Dans ce cas, les énergies magnétiques mises en jeu sont au nombre de deux : l'énergie de Zeeman et l'énergie d'anisotropie. L'énergie de Zeeman est l'énergie d'interaction entre le moment magnétique et le champ extérieur, qui tend à amener l'aimantation dans l'axe du champ extérieur. L'énergie d'anisotropie tend à aligner l'aimantation selon certains axes appelés « axes de facile aimantation ». Cette énergie peut avoir plusieurs sources, par exemple la structure cristalline du matériau (anisotropie magnétocristalline), la surface de la nanoparticule (anisotropie de surface) ou sa forme. Dans la modélisation d'une nanoparticule sous forme de macrospin, l'anisotropie est considérée uniaxiale et le plus souvent approximée à l'ordre deux. L'énergie totale s'écrit donc ici [27] :

$$E = E_a + E_Z = K_{eff}V \sin^2 \theta - \mu_0 M_s V H_a \cos(\theta - \phi) \quad (1-14)$$

avec K_{eff} la constante d'anisotropie, V le volume de la particule, et les angles θ et ϕ définis sur la Figure 1-2 (a) ci-dessous.

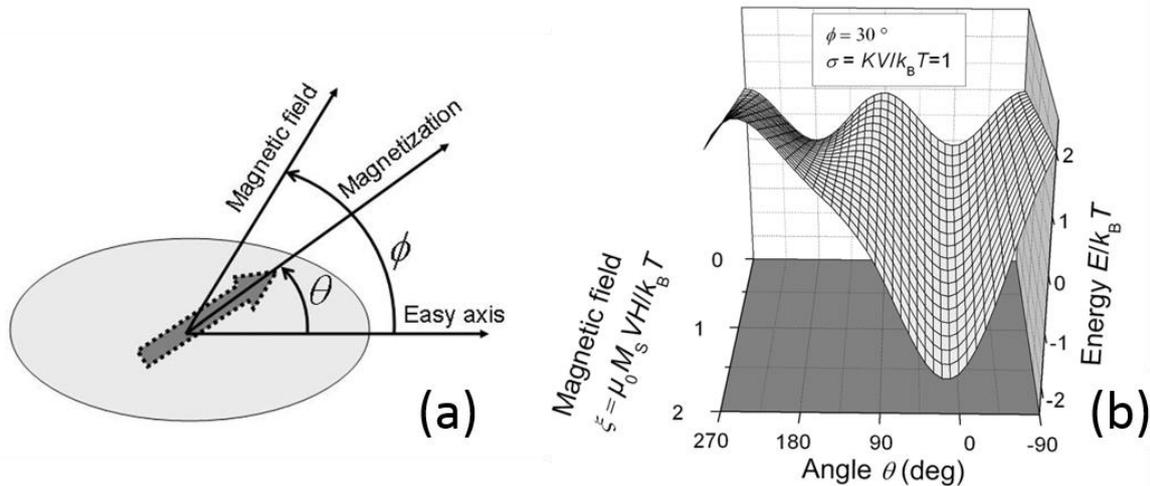


Figure 1-2 : Schématisation d'une nanoparticule isolée et potentiel énergétique associé, figure tirée de [27]

b. Modèle linéaire

Deux types de modèles existent pour détailler le chauffage magnétique d'une assemblée de nanoparticules. Le premier repose sur le modèle linéaire (la seconde forme de l'équation 1-2). En effet, une assemblée de nanoparticules peut être représentée par une aimantation globale \mathbf{M} linéaire avec le champ appliqué tant que le champ appliqué est « faible ». Ce modèle, très courant dans l'étude de matériau massif, a été transposé à l'étude d'une assemblée de nanoparticule par Rosensweig en 2002 [28]. L'échauffement provient dans ce cas d'un décalage dans le temps entre le champ appliqué et l'aimantation de l'assemblée. La fréquence du champ appliqué doit donc être comparée à un « temps de relaxation » de l'aimantation, le temps τ_r que met l'aimantation à s'aligner avec le champ magnétique à chaque changement du champ. A basse fréquence, l'aimantation arrive à suivre parfaitement le champ appliqué. L'assemblée de nanoparticules ne chauffe pas. Lorsque la fréquence du champ appliqué augmente, les nanoparticules se retournent mais avec un décalage. Cela induit un échauffement. Si la fréquence devient trop importante, l'aimantation ne suit plus du tout le champ magnétique et reste nulle, n'induisant aucun échauffement. Un moyen de le représenter mathématiquement

est de considérer un champ magnétique appliqué sinusoïdal $H = \Re(H_0 e^{i\omega t})$ avec la relation linéaire $M = \chi H$, avec $\chi = \chi' + i\chi''$. χ' est alors la partie de l'aimantation en phase avec le champ et χ'' la partie de l'aimantation déphasée de $\pi/2$, responsable de l'échauffement. La courbe d'hystérésis de l'assemblée de nanoparticule a dans ce cas une forme elliptique [27]. La description de l'augmentation puis de la diminution de l'échauffement avec la fréquence est bien représentée par la Figure 1-3 ci-dessous.

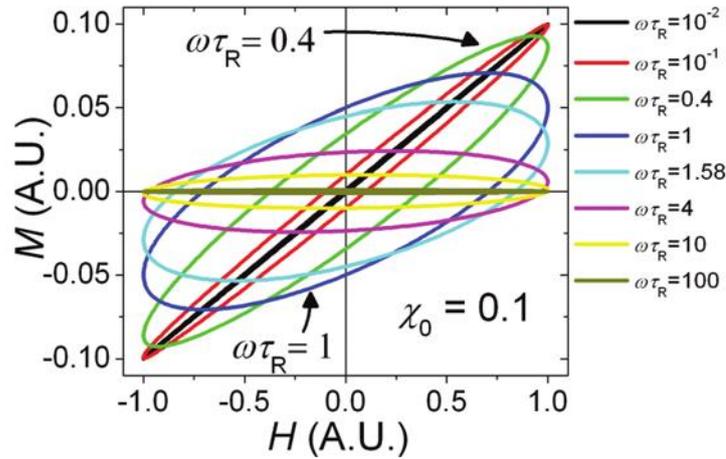


Figure 1-3 : Courbes d'hystérésis dans le modèle linéaire pour différentes fréquences, figure tirée de [27].

Dans ce modèle, la relaxation de l'aimantation est due à une relaxation de type Néel [27], c'est-à-dire que l'aimantation au sein de la particule se retourne, et non pas la particule en elle-même (qui correspond à une relaxation de type Brown). La formule donnant le temps caractéristique de relaxation est $\tau_r = \tau_0 \exp K_{eff}V/k_B T$, avec k_B la constante de Boltzmann et T la température. τ_0 est un paramètre dépendant de l'anisotropie et d'éléments plus compliqués comme le facteur gyromagnétique ou la constante de magnétostriction présents dans le modèle de Landau-Lifshitz-Gilbert. Il est le plus souvent approximé à $\tau_0 = 10^{-9} - 10^{-10}$ secondes. L'aire de l'ellipse, dans le cas de nanoparticules orientées aléatoirement, s'écrit [27] :

$$A = \frac{\pi \mu_0^2 H_{max}^2 M_s^2 V}{3k_B T} \frac{\omega \tau_r}{(1 + \omega^2 \tau_r^2)} \quad (1-15)$$

c. Modèle à deux états

Le modèle à deux états reprend la modélisation d'une nanoparticule sous la forme de macrospin comme expliqué dans le paragraphe a ci-dessus. Il est pleinement développé dans la

référence [27]. L'énergie potentielle en fonction de l'angle θ associé à une nanoparticule comporte deux minima lorsque le champ appliqué est faible ($\xi = \mu_0 M_s V H / k_B T < 1$ sur la Figure 1-2 b), que nous noterons (θ_1, E_1) et (θ_2, E_2) . Le plus faible maxima les séparant sera noté (θ_3, E_3) . Le modèle à deux états considère qu'à chaque instant l'aimantation d'une nanoparticule a une probabilité de passer de la direction θ_1 à la direction θ_2 . Cette probabilité vient de la possibilité d'un saut thermiquement activé d'un état à l'autre. Une nanoparticule passe d'un l'état à l'autre avec un taux égal à :

$$v_{1,2} = v_0 \exp\left(-\frac{E_3 - E_{1,2}}{k_B T}\right) \quad (1-16)$$

avec $v_0 = 1/2\tau_0$. Il est alors possible de déduire l'évolution temporelle de la probabilité p_1 d'avoir l'aimantation dans la direction θ_1 :

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = (1 - p_1)v_2 - p_1v_1 \quad (1-17)$$

Ainsi, à chaque instant, l'aimantation de l'assemblée de nanoparticule aura une aimantation égale à une moyenne des deux états pondérée par leurs probabilités respectives :

$$M = M_s(p_1 \cos(\phi - \theta_1) + (1 - p_1) \cos(\phi - \theta_2)) \quad (1-18)$$

La méthode de calcul consiste à intégrer numériquement la probabilité de saut, en connaissant l'évolution temporelle du champ appliqué et en recalculant le potentiel énergétique à chaque instant.

Ce modèle avec cette méthode de calcul numérique a surtout permis aux auteurs d'étudier les domaines de validité des autres modèles (comme le modèle linéaire), ainsi que les paramètres magnétiques optimisant la puissance de chauffe de NPs. Notamment, ils ont pu mettre en évidence qu'elle est maximale pour un champ appliqué légèrement supérieur au « champ d'anisotropie » H_K , défini par $\mu_0 H_K = 2K_{eff}/M_s$, mais que ce « légèrement supérieur » est différent suivant le diamètre des particules.

II. Chauffage jusqu'aux hautes températures

Le chauffage magnétique de nanoparticules à des températures proches de la température ambiante (jusqu'à 60°C) est très documenté par la communauté l'utilisant pour le traitement du cancer par hyperthermie [14], [23]. Mais leur comportement à haute température n'a pas autant été étudié. Pourtant, ce comportement est loin d'être évident. Les paramètres magnétiques comme l'aimantation ou l'anisotropie varient à haute température, pouvant influencer l'amplitude de l'échauffement. Les questions qui seront posées dans cette partie sont

: comment évolue la puissance de chauffe des nanoparticules avec la température, quels sont les paramètres influant et dans quelles conditions le sont-ils, peut-on chauffer n'importe quel matériau jusqu'à n'importe quelle température ?

II.1 - Effet de la température sur la puissance de chauffe de nanoparticules – étude théorique

Pour commencer, le modèle à deux états constitue une première étape théorique dans l'étude de la puissance de chauffe des nanoparticules. Le détail de ce modèle ainsi que les simulations numériques correspondantes ont été développées précédemment dans notre groupe [27]. Les auteurs d'alors ont présenté diverses formules permettant de calculer l'évolution de la puissance de chauffe avec la température. Néanmoins, les formules théoriques et les simulations associées ne prenaient en compte que la variation de probabilité des sauts thermiques avec la température, mais pas les variations d'aimantation à saturation ou d'anisotropie avec la température, car la plage restreinte de variation de température de l'application visée (hyperthermie magnétique) ne le nécessitait pas. Nous avons décidé de reprendre ces travaux et de les compléter en y incluant la variation de l'aimantation et de l'anisotropie avec la température, afin d'illustrer le comportement de nanoparticules à haute-température. En raison de la brièveté de cette étude, et de son intérêt essentiellement pédagogique, nous avons choisi de la présenter dans ce chapitre d'état de l'art.

Nous avons étudié deux cas typiques : le fer, avec une faible anisotropie magnétocristalline variant peu avec la température, et le cobalt, avec une forte anisotropie magnétocristalline variant fortement avec la température. Nous avons considéré l'anisotropie magnétocristalline comme seule source d'anisotropie ($K_{eff} = K_{mc}$). Les variations d'aimantation à saturation et d'anisotropie magnétocristalline du fer et du cobalt sont données dans la Figure 1-4 ci-dessous.

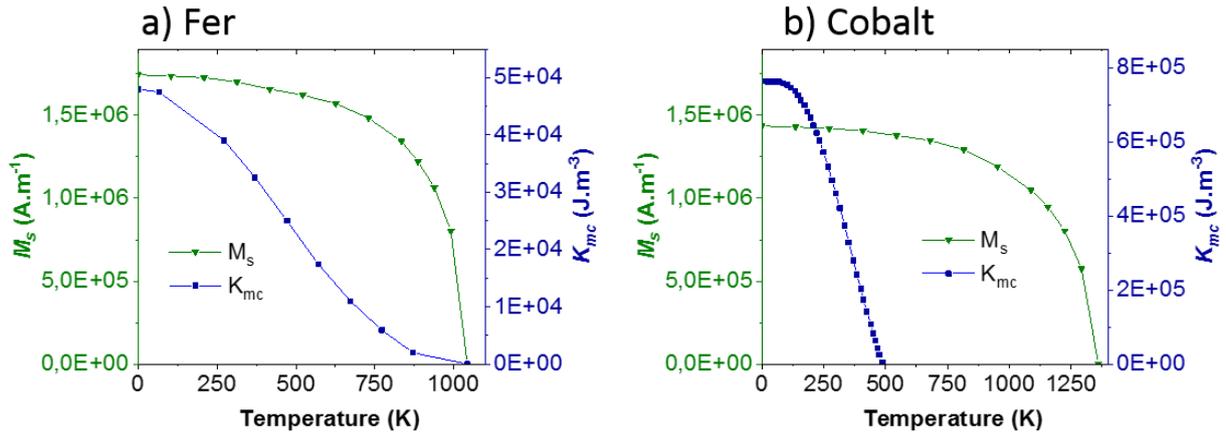


Figure 1-4 : Variation d'aimantation à saturation (triangles verts, d'après [29] p. 798-800) et d'anisotropie magnétocristalline (carrés bleus, d'après [30]) pour : a) le fer, b) le cobalt

Les formules théoriques suivantes, permettant de décrire la variation d'aimantation $M_s(T)$ et d'anisotropie magnétocristalline $K_{mc}(T)$, ont été utilisées dans ces simulations :

$$\frac{M_s(T)}{M_s(T=0K)} = \left(1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^\alpha\right)^\beta \quad (1-19)$$

$$\frac{K_{mc}(T)}{K_{mc}(T=0K)} = \left(\frac{M_s(T)}{M_s(T=0K)}\right)^\gamma \quad (1-20)$$

où T_C est la température de Curie. Les paramètres utilisés pour décrire ces variations en température sont donnés dans le Tableau 1-3 ci-dessous.

Tableau 1-3 : Paramètres utilisés pour les simulations de la puissance de chauffe en fonction de la température de nanoparticules de fer et de cobalt

Paramètre	Fer	Cobalt
Plage de température (K)	5 – 950	5 – 510
M_s (MA.m ⁻¹)	1,73978	1,435
T_C (K)	1043	1360
α	2,84	3,10
β	0,37	0,46
γ	3	10

Les paramètres α et β sont issus du meilleur ajustement des courbes issues de [29], γ est donné dans [30].

Un premier élément à remarquer est que l'anisotropie magnétocristalline décroît toujours plus rapidement que l'aimantation à saturation. Par conséquent, le champ d'anisotropie

$\mu_0 H_K = 2K_{eff}/M_s = 2K_{mc}/M_s$ décroît avec la température. Le champ coercitif est proportionnel à ce champ d'anisotropie, et cela même pour un matériau massif. Le premier effet de la température est donc, via la variation des propriétés magnétiques intrinsèques du matériau, de diminuer la coercivité de l'échantillon. De plus, l'augmentation de température favorise, dans les nanoparticules, la probabilité de saut thermique d'un état d'aimantation à l'autre, réduisant d'autant plus le champ coercitif. L'avantage de réaliser des simulations numériques sur un tel modèle est de pouvoir isoler la contribution de chacun de ces facteurs.

Pour obtenir des puissances de chauffe (appelées SAR, Specific Absorption Rate) comparables, et obtenir un effet de chaque paramètre variant avec la température, nous avons simulé des nanoparticules de fer de 15 nm de rayon et des nanoparticules de cobalt de 3 nm de rayon. Le champ appliqué est sinusoïdal et son intensité maximale est $\mu_0 H_{max} = 70$ mT à une fréquence de 100 kHz. Les résultats sont présentés dans la Figure 1-5.

Dans le cas du fer, le champ appliqué maximal est déjà supérieur à son champ d'anisotropie à basse température [Figure 1-5 (a)]. Donc la saturation est d'ores et déjà atteinte et sa décroissance avec la température, en plus de la décroissance du champ coercitif, n'a pour seul effet que de diminuer la puissance de chauffe des nanoparticules. Cet effet sur les cycles d'hystérésis obtenus, où le champ coercitif et l'aimantation à saturation décroissent, est bien visible sur la Figure 1-5 (c). Sur la Figure 1-5 (e) sont tracées les puissances de chauffe selon si l'on fait varier avec la température le M_s , le K_{mc} , les sauts thermiques, ou ces éléments ensembles. Lorsque seul le M_s varie [ronds rouges de la Figure 1-5 (e)], la puissance de chauffe est constante avec la température. En effet, la décroissance du M_s induit une augmentation du champ coercitif à un taux équivalent. Tant que ce champ coercitif est plus petit que le champ appliqué, la puissance de chauffe reste donc constante, car l'aire du cycle est proportionnelle au produit du champ coercitif par l'aimantation. Lorsqu'est appliqué un champ maximal de 40 mT [triangles bleus foncés de la Figure 1-5 (e)], à partir d'une certaine température, le coercitif devient trop important et la puissance de chauffe diminue. Ce non-effet de la variation du M_s à 70 mT se retrouve dans la superposition entre les courbes où K_{eff} varie [triangles bleus clairs de la Figure 1-5 (e)] et où K_{eff} et M_s varient [triangles roses de la Figure 1-5 (e)]. Cette dernière courbe montre bien que la diminution de la puissance de chauffe suit la diminution du champ d'anisotropie [Figure 1-5 (a)], puisque celui-ci est plus petit que le champ maximal appliqué. La prise en compte des sauts thermiques en plus du reste [losanges verts de la Figure 1-5 (e)] diminue un peu plus la puissance de chauffe. Cette diminution s'accroît à mesure que la

température augmente. Nous avons donc ici un premier cas, que nous pourrions qualifier de « magnétique doux », où la puissance de chauffe décroît de manière monotone avec la température.

Dans le cas cobalt, le champ d'anisotropie à basse température est très supérieur au champ appliqué maximal [Figure 1-5 (b)]. Ce dernier n'est donc pas suffisant pour aimanter l'échantillon. Cet effet se remarque bien sur les cycles d'hystérésis à 5 K et 233 K sur la Figure 1-5 (d). La variation du M_s seul [ronds rouges de la Figure 1-5 (f)] induit un coercitif plus grand encore, d'où la puissance de chauffe constante et nulle observée. Mais lorsque l'on prend en compte en plus du M_s la variation du K_{eff} , la puissance de chauffe en fonction de la température suit une forme de cloche. En effet, plus le champ d'anisotropie diminue et se rapproche du champ appliqué, plus ce dernier induit un retournement d'aimantation des nanoparticules et plus la puissance de chauffe augmente. Mais, le champ coercitif continuant de décroître rapidement avec la température, il finit par tendre vers 0, ainsi que la puissance de chauffe. C'est pourquoi nous observons une courbe en cloche, qui coïncide avec la plage de température où le champ d'anisotropie croise le champ appliqué maximal (entre 430 K et 510 K). La prise en compte des sauts thermiques [losanges verts de la Figure 1-5 (f)] accentue la diminution du champ coercitif avec la température, et décale cette courbe en cloche vers les plus basses températures. Le détail des cycles d'hystérésis obtenus dans ce cas est présenté avec la Figure 1-5 (d). A basse température l'aimantation reste quasi-nulle. Puis les cycles prennent une forme elliptique typique des cycles mineurs présentés avec le modèle linéaire, pour finalement prendre une forme de cycle saturé jusqu'à la fermeture des cycles avec l'annulation du champ coercitif.

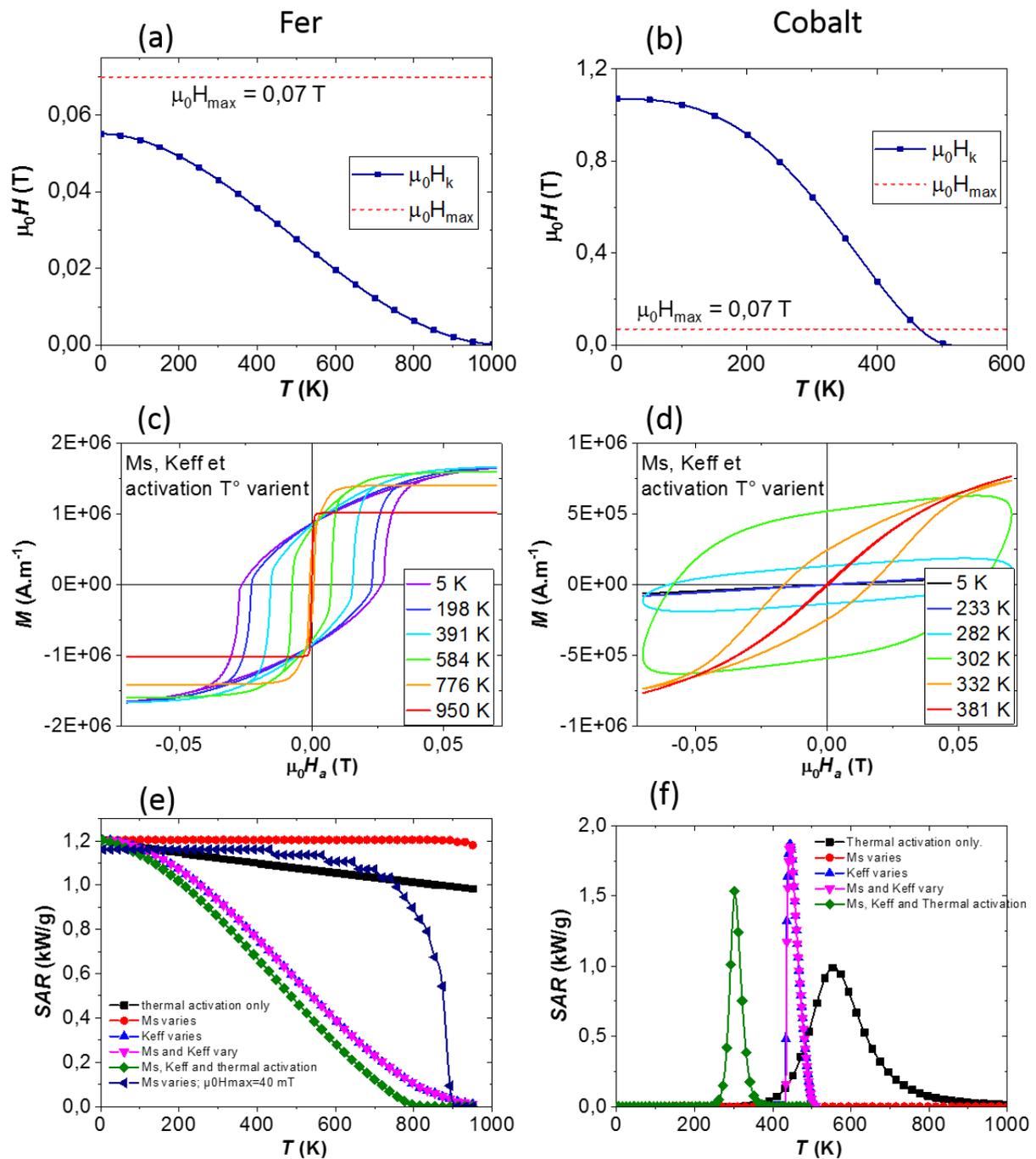


Figure 1-5 : Bilan des résultats de simulation de la puissance de chauffe de nanoparticules de fer (figures de gauche) et de cobalt (figures de droites) : a) et b) comparaison du champ d'anisotropie et du champ maximal appliqué, c) et d) cycles d'hystérésis obtenus dans le cas où l'aimantation à saturation, l'anisotropie magnétocristalline et les sauts thermiquement activés varient avec la température, e) et f) puissances de chauffe (SAR) obtenues pour plusieurs cas, en faisant varier ou non certains paramètres avec la température (voire légende)

Cette étude nous indique tout premièrement que la variation de la puissance de chauffe avec la température n'est pas nécessairement triviale – et ce, en ne prenant en compte que quelques paramètres évidents. La possibilité de chauffe d'un matériau dans une très fine plage de température pourrait être étudiée et exploitée dans le cadre de la catalyse de réactions chimiques. En effet, une réaction chimique est réalisée de manière efficace dans une plage restreinte de température et la puissance de chauffe optimisée pour cette plage peut être un avantage. Cette considération est néanmoins à prendre avec du recul. Le modèle ne décrit pas parfaitement un échantillon. Notamment, nous n'avons pris en compte que l'anisotropie magnétocristalline. Une étude plus poussée consisterait à prendre en compte l'anisotropie de forme et de surface (de contribution non négligeable dans le cas de nanoparticule).

II.2 - Mesures expérimentales de la dépendance en température de la puissance de chauffe

Nous allons donc détailler ici quelques mesures expérimentales de la variation de puissance de chauffe d'échantillons. Cette partie sera séparée en deux pour les deux méthodes expérimentales : les mesures par calorimétrie et les mesures de cycle d'hystérésis. Nous détaillerons ces deux types de mesure en plus de présenter les résultats concernant l'évolution de la puissance de chauffe en fonction de la température.

a. Mesure calorimétrique

Natividad et al., en 2011 [31], ont mesuré la puissance de chauffe par calorimétrie adiabatique de nanoparticules de magnétite entre 120 K et 250 K. Leur installation expérimentale consiste en un porte-échantillon en quartz scellé à la résine placé dans un réservoir adiabatique, le tout à l'intérieur d'une bobine magnétique [32]. Le réservoir adiabatique dans lequel est placé le porte-échantillon en quartz est constitué d'un récipient en alumine sur lequel est déposé un film mince d'un composé nickelé. Ce film est trop mince pour être chauffé par courants de Foucault, mais peut être chauffé par l'application d'un courant électrique extérieur. Cela leur permet de réguler avec un PID la différence de température entre l'échantillon et le récipient en alumine pour que sa température suive celle de l'échantillon, limitant ainsi un maximum les pertes thermiques de l'échantillon au support. Les différentes températures sont mesurées avec des thermocouples. Le tout est placé dans un support permettant de faire le vide, lui-même entouré par un circuit d'azote liquide pour atteindre 120 K dans leur cas. Ils déduisent ensuite la puissance de chauffe à partir de l'élévation de

II - Chauffage jusqu'aux hautes températures

température de l'échantillon suite à l'application d'un champ magnétique alternatif pendant un temps Δt avec la formule très courante suivante :

$$SAR(T_m) = \frac{C}{m_{NPM}} \frac{(T_2 - T_1)}{\Delta t} \quad (1-21)$$

avec T_1 et T_2 définis sur la Figure 1-6 (b), $T_m = (T_1 + T_2)/2$, C la capacité calorifique totale de ce qui est mesuré (l'échantillon, le porte échantillon en quartz), et m_{NPM} la masse de matériau chauffant (les nanoparticules magnétiques, NPM). La capacité calorifique aussi varie avec la température. Chaque application du champ magnétique permet d'atteindre la température de mesure suivante [Figure 1-6 (a)].

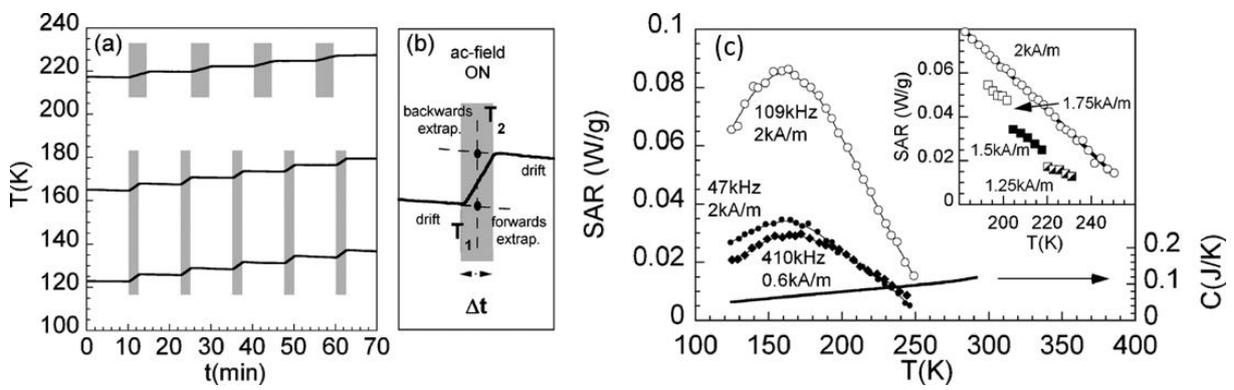


Figure 1-6 : (a) et (b) : méthode de mesure de la puissance de chauffe en fonction de la température par calorimétrie et (c) : puissance de chauffe (SAR) mesurée sur des échantillons de magnétite par Natividad et al., figure tirée de [32]

L'échantillon mesuré est composé de 17,9 mg de nanoparticules de magnétite de $10,7 \pm 0,8$ nm de diamètre plongés dans 76,6 mg résine époxy. Quelle que soit la fréquence de mesure utilisée, la puissance de chauffe en fonction de la température a une forme de cloche [Figure 1-6 (c)]. La mesure en fonction du champ à 109 kHz présentée en insert de la Figure 1-6 (c) leur a permis de corréliser ces mesures avec le modèle linéaire présenté plus haut en observant une dépendance quadratique de la puissance de chauffe avec le champ. Ils ont mis en évidence grâce à l'étude en fréquence, ainsi qu'avec des mesures de susceptibilité AC complémentaires, la présence d'interactions magnétiques dans leur échantillon. Peu d'autres détails sont donnés quant à l'interprétation des courbes de puissance de chauffe en fonction de la température.

Cette méthode calorimétrique a aussi été utilisée à haute température dans le cadre de réactions chimiques chauffées magnétiquement par Varsano et al. [12]. Leur échantillon n'est pas constitué de nanoparticules mais leur méthode de mesure s'y applique néanmoins. C'est d'ailleurs cette méthode que nous utiliserons tout au long du Chapitre 2, où elle sera bien plus détaillée. A haute température et sous champ magnétique radiofréquence, il est impossible de conserver le caractère adiabatique de la mesure calorimétrique à la manière de Natividad et al. Les pertes deviennent de plus en plus importantes à mesure que la température augmente. L'utilisation de thermocouple à haute température sous champ magnétique est complexe et prohibe la possibilité de régulation PID de la température du support. Les choses se compliquent d'autant plus si l'on veut mesurer la puissance de chauffe en « condition réelle » de réaction chimique, avec un flux de gaz par exemple. Varsano et al. ont choisi de mesurer ces pertes et de les intégrer dans leur calcul de la puissance de chauffe. Comme présenté dans la Figure 1-7 (a), ils mesurent la montée en température sous l'application du champ magnétique ainsi que la décroissance de température lorsque ce dernier est coupé. A chaque température, la pente de la décroissance $(\Delta T/\Delta t)_{down}$ (caractérisant les pertes) est retranchée à la pente de montée en température $(\Delta T/\Delta t)_{up}$. La formule utilisée pour obtenir la puissance de chauffe en fonction de la température est la suivante :

$$SAR(T) = \frac{\sum c_{p,i}(T)m_i}{m_{mag}} \left[\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{up} - \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{down} \right] \quad (1-22)$$

avec $c_{p,i}(T)$ la capacité calorifique de l'élément i présent dans l'échantillon, m_i sa masse et m_{mag} la masse totale d'agent chauffant.

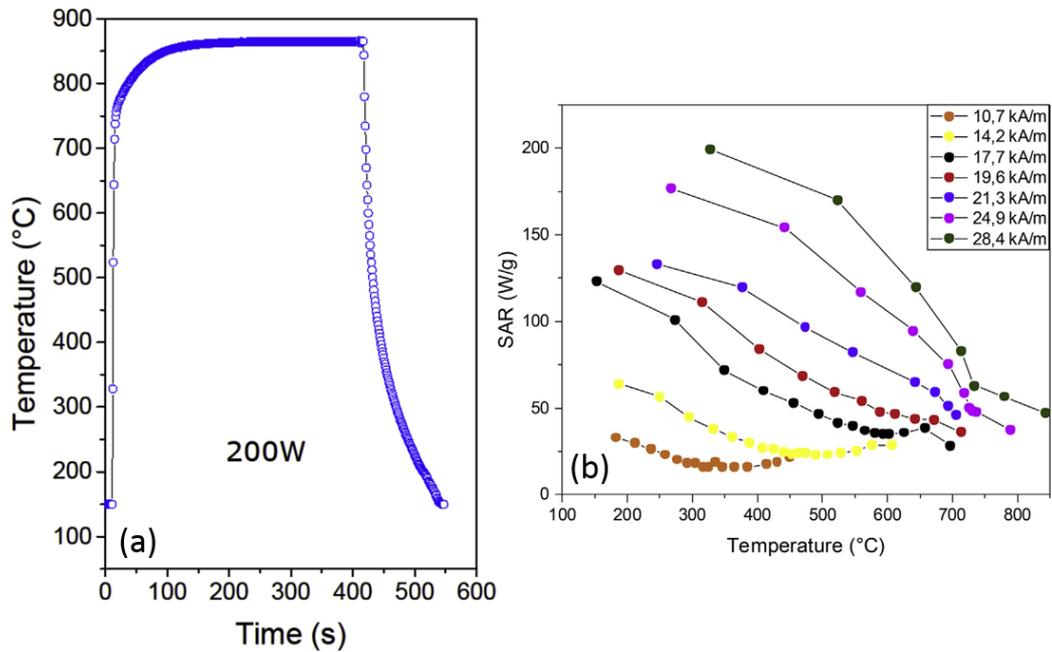


Figure 1-7 : (a) : Méthode de mesure par calorimétrie haute température, et (b) : résultats obtenus pour un échantillon micrométrique de CoNi par Varsano et al., figure tirée de [12]

Ils ont utilisé cette méthode pour mesurer la puissance de chauffe d'une poudre micrométrique de CoNi entre 150 °C et 800 °C, pour des champs appliqués maximaux variant de 10,7 kA.m⁻¹ à 28,4 kA.m⁻¹ à une fréquence de 109 kHz. Ils ont mesuré la température de l'échantillon avec un pyromètre infrarouge à travers le verre du porte-échantillon, précisant que cela leur donnait après calibration une « estimation » de la température. Leurs résultats sont présentés sur la Figure 1-7 (b) ci-dessus. La puissance de chauffe de leur échantillon décroît jusqu'à une certaine température, à partir de laquelle elle réaugmente. Cette température de transition augmente avec le champ appliqué. Leur interprétation est que la puissance de chauffe diminue comme attendu pour des pertes par hystérésis et qu'à partir de cette température de transition des courants de Foucault apparaissent et prennent le relais. Peu de détails supplémentaires sont donnés, car la publication concerne surtout la catalyse de reformage à sec du méthane.

a. Mesures par la méthode des cycles d'hystérésis

Une autre méthode expérimentale consiste à mesurer directement les cycles d'hystérésis haute-fréquence d'échantillons magnétiques en fonction de la température. La puissance de chauffe pouvant être déduite de l'aire du cycle [équations (1-11) et (1-12)], de telles mesures permettent d'obtenir naturellement la puissance de chauffe en fonction de la température. L'installation expérimentale sera détaillée dans le Chapitre 3.

Deux groupes utilisent cette méthode de mesure pour évaluer la variation de puissance de chauffe en fonction de la température de nanoparticules magnétiques [33], [34]. Beković et al., en 2013, mesurent cette variation de puissance de chauffe sur un échantillon de nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de 10,9 nm de diamètre, concentrées à 10,57 % dans de l'huile minérale. Les mesures ont été effectuées pour des champs maximaux entre 3,6 et 15 kA.m⁻¹ à 100 kHz et entre 20°C et 80°C. Les résultats sont présentés Figure 1-8 ci-dessous.

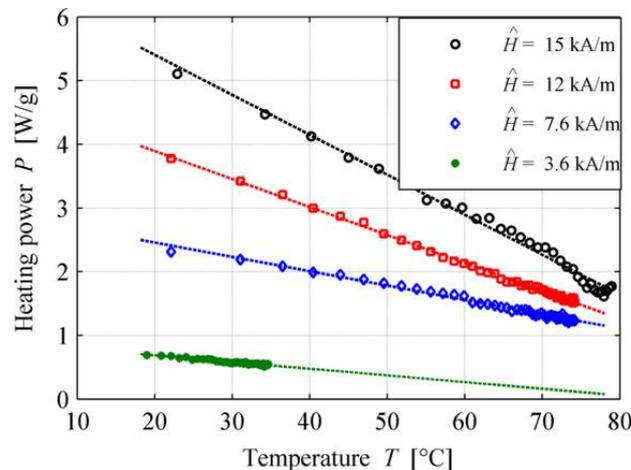


Figure 1-8 : Puissance de chauffe en fonction de la température pour plusieurs champs appliqués à 100 kHz pour un échantillon de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, figure tirée de [33].

La puissance de chauffe de leur échantillon diminue avec la température. Selon eux, deux mécanismes sont en jeu : la diminution de l'aimantation et son effet sur la puissance de chauffe dans le cadre du modèle linéaire, et la diminution de la viscosité de l'huile conduisant à moins de pertes par friction des nanoparticules. Ces hypothèses ne sont étayées par aucune mesure complémentaire.

Garaio et al. [34], en 2014, ont mesuré cette évolution sur trois échantillons de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (échantillons I, II, et III) et un échantillon commercial de Fe_3O_4 (échantillon IV). Leur étude, très détaillée, analyse la puissance de chauffe à différents champs appliqués, différentes fréquences, et relie les phénomènes observés aux deux modèles (linéaire et à deux états) selon les cas. De nombreuses mesures complémentaires (TEM, ZFC, $M_s(T)$) ont été réalisées pour en déduire les paramètres magnétiques intrinsèques de leurs échantillons, notamment la dispersion en taille et la variation d'anisotropie et d'aimantation à saturation avec la température. La Figure 1-9 ci-dessous présente les résultats expérimentaux ainsi que les courbes prévues par le modèle de réponse linéaire.

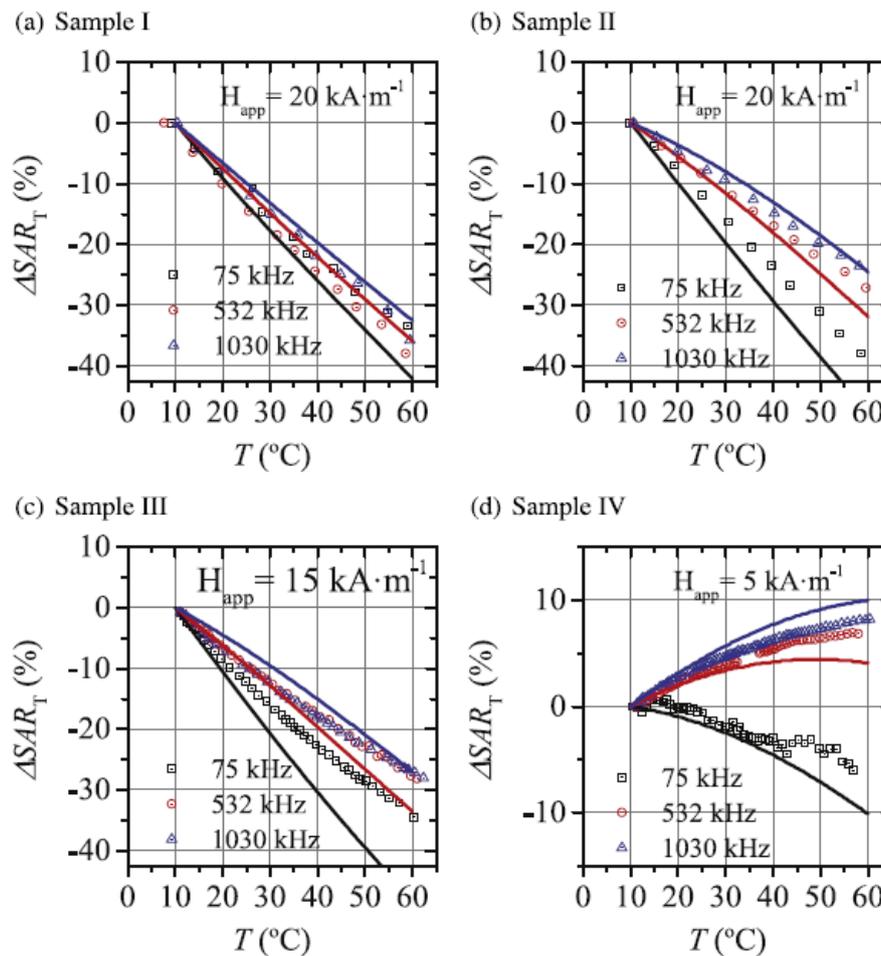


Figure 1-9 : Résultats expérimentaux (points de mesure) et prédiction par la réponse linéaire (lignes pleines) de la variation en température de la puissance de chauffe de nanoparticules de γ - Fe_2O_3 (échantillons I, II, et III) et de Fe_3O_4 (échantillon IV), figure tirée de [34]

Le modèle de la réponse linéaire est en bonne adéquation avec leurs résultats expérimentaux. La décroissance quasi linéaire pour les trois premiers échantillons se rapproche beaucoup de ce qui a été observé par Beković et al. (décrit juste au-dessus) sur des échantillons similaires.

A haute température, et dans le cadre de réactions chimiques chauffées magnétiquement, Vinum et al. [16] ont effectué une mesure de cycles d'hystérésis en fonction de la température. Ils ont mesuré les cycles d'hystérésis de nanoparticules de CoNi d'approximativement 40 nm de diamètre entre 200 °C et 950 °C pour des champs appliqués allant de 5 à 55 mT. Ils ont utilisé un PPMS pour effectuer ces mesures, ce qui implique qu'il s'agit de mesures quasi-statiques à très basse fréquence. Néanmoins, cela leur donne une bonne information sur la présence ou non de pertes par hystérésis à leur température de réaction. Leurs résultats donnent

une courbe légèrement en cloche de la puissance de chauffe en fonction de la température, la température à laquelle la puissance est maximale diminuant avec l'augmentation du champ appliqué. Sans plus de détail, ils associent la diminution de la puissance de chauffe avec la diminution d'aimantation mesurée jusqu'au point de Curie ($T_C = 892 \text{ °C}$ dans leur cas).

A noter, le travail très intéressant de Veverka et al. [35], antérieur à tous ceux présentés ici, et qui utilise les deux méthodes de mesure. Ces observations sont intéressantes car elles peuvent être directement reliées aux simulations explicatives du début de cette partie. Ils ont étudié la puissance de chauffe de nanoparticules de CoFe_2O_4 de trois diamètres différents (18, 29 et 41 nm). Ces échantillons sont tous trois dans l'état ferromagnétique à 300 K. Plus la taille est importante, plus le champ coercitif est important. En effet, la barrière d'énergie pour passer d'un état à l'autre dans le modèle à deux états est proportionnelle à l'anisotropie fois le volume. A l'aide d'un SQUID, à une fréquence donc quasi-nulle, et un champ appliqué allant jusqu'à 2 T, ils ont mesuré des champs coercitifs $\mu_0 H_c = 24 ; 57$ et 66 mT respectivement. Ils ont ensuite mesuré les cycles d'hystérésis à haute fréquence (50 kHz), avec un appareil fait maison, en fonction de la température (Figure 1-10).

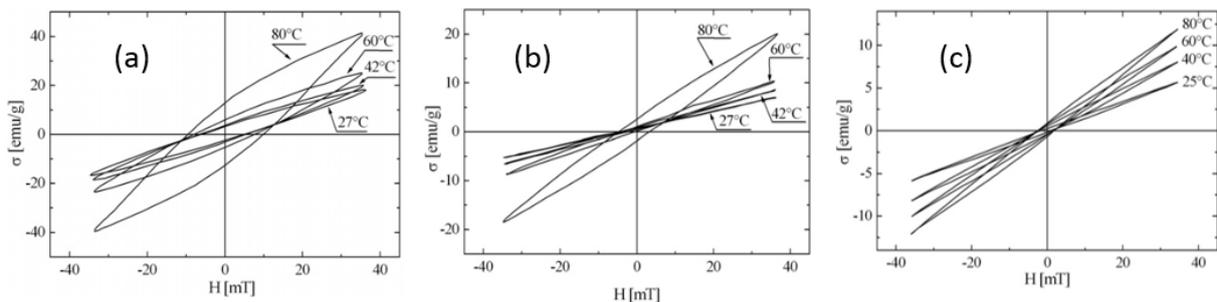


Figure 1-10 : Cycles d'hystérésis à 50 kHz en fonction de la température pour des nanoparticules de CoFe_2O_4 de différents diamètres : (a) 18 nm, (b) 29 nm et (c) 41 nm, figure tirée de [35]

Les particules les plus douces ont des cycles mineurs non saturés à température ambiante, puis, lorsque la température augmente, les cycles s'agrandissent à mesure que la température réduit le coercitif et donc que le champ appliqué arrive à retourner les nanoparticules [Figure 1-10 (a)]. L'augmentation de la puissance de chauffe avec la température va en s'amenuisant pour les particules ayant des champs coercitifs à température ambiante de plus en plus importants. Les particules de 29 nm, avec donc un plus fort champ coercitif, présentent des cycles encore plus refermés à 27 °C que celles de 18 nm, dû à un champ coercitif plus important [Figure 1-10 (b)]. L'augmentation de température réduisant le coercitif, le retournement s'effectue de mieux

en mieux à mesure que ce dernier diminue. L'augmentation de la puissance de chauffe lorsque le champ coercitif se réduit est de nouveau observable sur cet échantillon de 29 nm, mais dans une moindre mesure que celui de 18 nm puisque le champ coercitif est plus important. Pour le troisième échantillon (les particules de 41 nm), les cycles observés restent très refermés. Le champ coercitif est trop important pour observer des cycles ouverts, même si sa réduction reste visible par l'augmentation de l'aimantation maximale atteinte [Figure 1-10 (c)]. Les auteurs relient ces effets d'augmentation de puissance de chauffe à l'affaiblissement de l'anisotropie des particules avec la température, réduisant leurs champs coercitifs.

Toutes ces observations montrent qu'il est important de prendre en compte l'effet de la température sur la puissance de chauffe, à la fois pour la caractérisation des nanoparticules, mais aussi pour les potentielles applications. Un autre élément essentiel à prendre en compte est l'interaction magnétique potentielle entre les particules.

III. Interactions et chaînes de nanoparticules

Les interactions dipolaires entre les nanoparticules peuvent influencer de manière drastique leur puissance de chauffe, aussi bien positivement que négativement. Des interactions dipolaires isotropes désordonnées ont pu être responsables à la fois d'une forte ou d'une faible puissance de chauffe [36], [37], tandis que des particules ordonnées en chaînes chauffent mieux que des particules isolées si le champ appliqué est dans l'axe des chaînes [38]. Cette partie se concentrera donc sur les chaînes de nanoparticules magnétiques, montrera quelques résultats théoriques et numériques sur le sujet, ainsi que certains résultats expérimentaux sur le bénéfice des chaînes. Une littérature foisonnante concerne ce sujet, et cette partie ne sera pas exhaustive.

III.1 - Formation de chaînes de nanoparticules

Tout d'abord, notons qu'il existe des bactéries, appelées magnéto-tactiques, qui produisent naturellement des nanoparticules d'oxyde de fer alignées en chaînes. Celles-ci ont été testées pour des applications d'hyperthermie magnétique et montrent des résultats comparables voire meilleurs que des particules de synthèse [39]. Nous nous concentrerons dans le reste du paragraphe sur les particules synthétisées par l'être humain.

Une des premières études théoriques sur les conditions de formation de chaînes de nanoparticules a été réalisée par Chantrell et al. en 1982 [40]. Leur modèle 2-D considère deux types d'interactions entre particules : une interaction magnétostatique et une interaction répulsive due aux ligands à la surface des nanoparticules. L'énergie totale d'une nanoparticule est donc la somme entre ces deux énergies dues à ces deux interactions plus l'énergie Zeeman due à la présence d'un champ magnétique extérieur. Ils utilisent un calcul de type Monte-Carlo avec des probabilités thermiquement activées de déplacement de chaque particule à chaque pas de temps. Leurs sujets d'étude sont des particules de cobalt. Ils ont étudié l'effet du diamètre des particules sur leur faculté à s'arranger les unes avec les autres, diamètres allant de 5 à 15 nm, et ce à 300 K et avec des ligands de 2 nm. Ils calculent alors une réelle différence d'aimantation entre des particules de 15 nm avec interaction et sans interactions. De plus, ces interactions conduisent à la formation de chaînes de nanoparticules en présence d'un champ magnétique appliqué de $\mu_0 H_a = 60$ mT. Lorsque le diamètre des particules est plus petit, ces interactions sont moins fortes, ce qui a pour effet de raccourcir la taille des chaînes. A fortiori, pour des particules de 5 nm de diamètre, la distribution spatiale des nanoparticules avec et sans champ magnétique externe ne change pas, les interactions étant alors trop faibles et contrebalancées par l'énergie thermique. Pour caractériser cette compétition entre énergie d'attraction et énergie thermique, ils calculent un paramètre appelé E_0 qui est l'énergie d'attraction maximale entre deux particules, lorsque celles-ci sont séparées uniquement par leurs ligands respectifs. C'est la comparaison entre ce paramètre et l'énergie $k_B T$ qui définit, mathématiquement, si les particules sont susceptibles d'interagir ou pas. L'énergie E_0 est donc le plus souvent donnée en nombre de $k_B T$. Cette énergie dépend de la distance inter-particule mais aussi de leur volume (comme évoqué précédemment) et aussi de l'aimantation des particules.

Plusieurs travaux montrent l'importance de la longueur des ligands, et donc de la distance inter-particule minimale, sur leur formation en chaîne. Lalatonne et al. [41] par exemple, ont étudié cet effet sur des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 10 nm enrobées dans deux ligands différents : $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ ou $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$. La seule différence notable entre ces deux échantillons est donc la longueur de ces ligands, ce qui ne change pas les propriétés magnétiques intrinsèques des nanoparticules. Ils ont observé le résultat final une fois la solution contenant les particules évaporée petit à petit et les particules déposées sur une grille TEM placée au fond du porte échantillon. Ils ont étudié deux cas : avec ou sans champ magnétique statique appliqué. La Figure 1-11 présente leurs résultats. En l'absence de champ, la comparaison entre la Figure

1-11 (a) (ligands courts) et la Figure 1-11 (d) (ligands longs) montrent que les premiers forment des agrégats tandis que les particules plus éloignées les unes des autres restent bien dispersées. Lors de l'application d'un champ magnétique statique $\mu_0 H_a = 0,59$ T, les particules aux ligands courts forment alors des chaînes. Ils notent que ce n'est pas la totalité des nanoparticules qui s'alignent les unes avec les autres, car certaines sont toujours dispersées entre les chaînes [Figure 1-11 (c)]. Les particules aux ligands plus longs, quant à elles, sont totalement dispersées sur la grille TEM, à part quelques agrégats résiduels [Figure 1-11 (e) et (f)]. Cette étude montre bien l'importance capitale de la distance minimale inter-particule, surtout compte tenu de la différence minime entre ces deux échantillons ($\sim 0,3$ nm de différence de longueur entre les deux ligands).

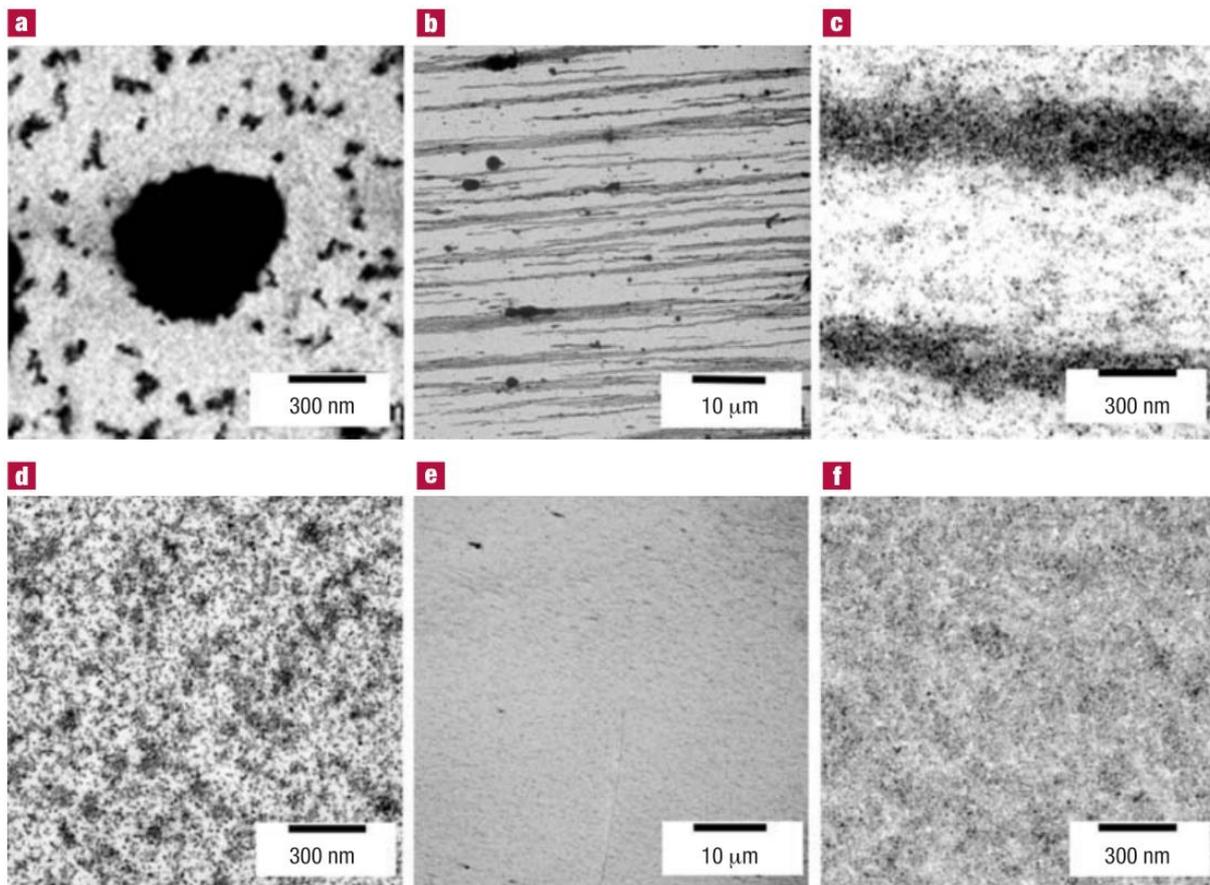


Figure 1-11 : images TEM de nanoparticules de γ -Fe₂O₃ de 10 nm : (a) nanoparticules enrobées dans du C₇H₁₅COOH déposées sans champ magnétique, (b) même échantillon mais sous champ magnétique de 0,59 T, (c) zoom sur les chaînes formées par cet échantillon sous champ magnétique, (d) nanoparticules enrobées dans du C₁₁H₂₃COOH déposées sans champ magnétique, (e) même échantillon mais sous champ magnétique de 0,59 T, (f) même condition mais image à plus fort grossissement.

Le modèle théorique qu'ils utilisent ensuite pour décrire le phénomène est semblable à celui de Chantrell et al., mais ils ajoutent une attraction de type Van der Waals entre les particules, responsable de leur agrégation à courte distance. Ils précisent que le comportement observé est en grande partie dû au processus d'évaporation sur le substrat.

Un exemple similaire d'observation de chaînes de nanoparticules en fonction de la longueur des ligands, mais plus proche de nos systèmes d'études (pour l'hyperthermie dans ce cas) est présenté par Saville et al. [42] en 2014. Leur technique d'observation consiste à placer les échantillons dans un solvant d'éthylène glycol méthyl méthacrylate contenant de l'AIBN, le tout chauffé à 70 °C sous champ magnétique haute fréquence (150 kHz, 48 kA.m⁻¹). A 70 °C, l'AIBN polymérise et fige la configuration spatiale des nanoparticules. Ils observent ensuite cet arrangement spatial en coupant le polymère obtenu dans le sens du champ et en le plaçant dans un microscope optique. Ils comparent alors des échantillons de nanoparticules de magnétite (Fe₃O₄) de 20 nm de diamètre pour différentes tailles de ligands, avec ou sans champ magnétique alternatif. Les ligands utilisés sont des molécules de poly(éthylène glycol), ou PEG, très courants en hyperthermie car ils permettent la stabilité des nanoparticules dans l'eau. Ils peuvent être de tailles variables, caractérisées par leurs poids moléculaires (M_w). Leurs résultats sont présentés en Figure 1-12.

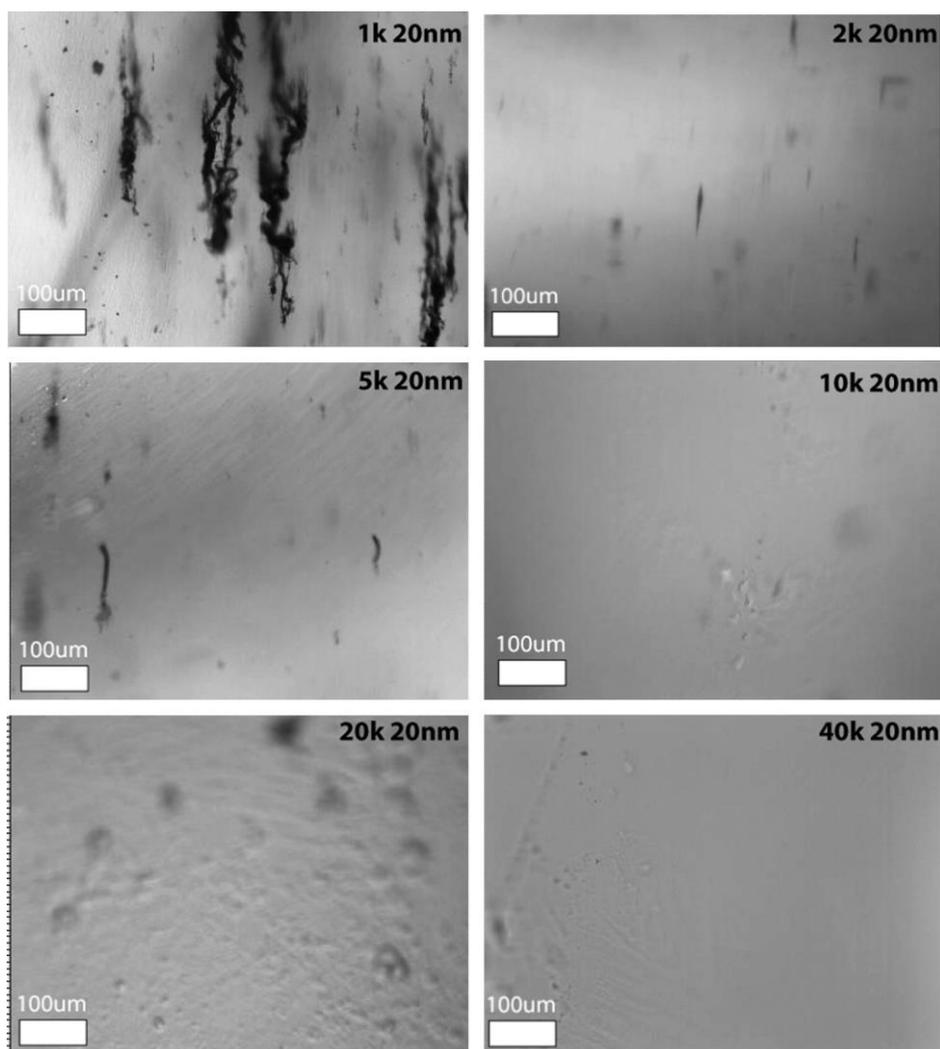


Figure 1-12 : Observation au microscope optique (lentille x10) de la formation ou non de chaînes de nanoparticules de 20 nm de Fe₃O₄ en solution polymérisée par de l'AIBN à 70 °C pour différentes tailles de ligands, figure tirée de [42]

Pour des poids moléculaires variant de 1000 à 5000 g.mol⁻¹ (notés 1k, 2k et 5k sur la Figure 1-12), les particules forment des chaînes. Pour des poids moléculaires plus importants, entre 10 000 et 40 000 g.mol⁻¹, les particules sont trop éloignées pour interagir magnétiquement et ne forment plus de chaînes, observations confirmées par TEM, avec donc une meilleure résolution (image non montrée ici). Ces résultats sont importants car ils montrent premièrement que, même si le champ appliqué est alternatif (150 kHz), les nanoparticules forment des chaînes, mais aussi que ces observations sont valables en solution, et ne sont donc pas uniquement dues à l'évaporation sur un substrat. De plus, l'influence de la taille des ligands est à nouveau démontrée.

Les études précédentes ont été réalisées à une valeur de champ maximum. L'influence de l'intensité du champ, statique ici, a été étudiée expérimentalement par Mousavi et al. [43] en 2015. Ils ont observé par cryo-TEM des images de nanoparticules déposées sur une grille typique de cuivre enrobé de carbone. Cette méthode avait déjà été utilisée par Butter et al. [44] en 2003 pour une des premières observations imagées d'auto-assemblage en chaînes de nanoparticules magnétiques en solution. La technique cryo-TEM permet en effet de figer une solution dans un état par un refroidissement très rapide (à l'éthanol liquide dans le cas de Mousavi et al.). Pour des nanoparticules de magnétite commerciales d'un diamètre de 10 nm, différentes images pour différents champs magnétiques (0,02 ; 0,2 et 0,42 T) et différentes concentrations de nanoparticules (0,15 ; 0,48 ; 0,59 g/ml%) ont été prises. Ils ont observé la formation de chaînes dans tous les cas étudiés. L'augmentation de la concentration a pour effet d'augmenter la taille des chaînes, quel que soit le champ appliqué. Leur étude, très détaillée, montre qu'en augmentant le champ magnétique, les chaînes sont d'abord fines, puis ont tendance à s'allonger ou à se placer les unes devant les autres (dans le sens du champ), puis les particules forment des cylindres plus épais. Ces effets vont s'accroissant en augmentant la concentration de nanoparticules dans l'échantillon. Ils corrélerent cela à une barrière d'énergie entre deux chaînes parallèles qui doit être surmontée, ce qui se produit à un certain champ et une certaine température. Une fois cette barrière d'énergie dépassée, les cylindres tiennent de manière robuste grâce à l'énergie de Van der Waals entre les particules.

De telles observations ont été confirmées grâce à des mesures SANS (Small Angle Neutron Scattering) par Fu et al. [45] en 2016. Cette technique expérimentale, très puissante, a été utilisée ici pour déduire le type d'arrangement en superstructure des chaînes de nanoparticules. Leur méthode expérimentale consiste à placer leur solution contenant les nanoparticules dans un porte-échantillon en quartz, le tout entre deux aimants permanents et à travers duquel passent des neutrons. Leur observation, pour des nanoparticules d'oxyde de fer (principalement $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de 17 nm enrobées dans une couche d'acide oléique de 1,5 nm, montrent que les particules s'arrangent d'abord en chaînes (à partir de 0,02 T) puis ces chaînes forment une structure cubique faces centrées (à partir de 0,1 T). Ces deux derniers résultats font donc état de l'assemblage en structure de taille importante et en trois dimensions des nanoparticules pour des champs magnétiques dépassant les 100 mT. Les champs utilisés couramment en hyperthermie et en catalyse de réaction chimique ne dépassent souvent pas les 80 mT. Cela ne veut pas non plus dire qu'il sera impossible d'observer de tels phénomènes lors

d'expérience de chauffage magnétique, car la présence de ces assemblages dépend aussi de la concentration, de l'aimantation des particules à ces champs-là, de la taille des ligands, etc.

Un autre paramètre intéressant est le temps de formation des chaînes. Saville et al. [46] ont étudié cela en solution sous champ statique. Leur synthèse de nanoparticules de Fe_3O_4 a fait apparaître deux populations différentes, une de taille moyenne de 17 nm et l'autre de 24 nm. Les nanoparticules sont dispersées dans l'eau avec des ligands PEG de différentes tailles, pareillement à l'étude précédemment détaillée de la même équipe. Ils ont réalisé des vidéos de microscopie optique en champ sombre d'une goutte de solution de nanoparticules soumise à un champ statique de $\mu_0 H_a = 0,27$ T à l'aide d'aimants permanents. Pour des ligands aux poids moléculaires de 2000 et 5000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (les plus courts), les chaînes se forment sans même l'application d'un champ magnétique extérieur. La présence d'un tel champ augmente la taille des chaînes. Elles continuent de grandir jusqu'à leur dernière image après 300 s d'application du champ. Cette dernière observation reste valable quelle que soit la taille des ligands, allant de 2000 à 40 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Malgré tout, les chaînes formées sont plus grande lorsque les ligands sont plus petits. Les particules enrobées par des ligands de 2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ forment des chaînes de 31 ± 15 μm au bout de 300 s tandis que celles formées par les particules enrobées par des ligands de 40 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ font $3,1 \pm 0,2$ μm . Le temps caractéristique de formation des chaînes est la dizaine voire la centaine de secondes dans le cas de longs ligands. Ce processus est donc loin d'être instantané.

Ces travaux montrent tout d'abord que l'assemblage privilégié de nanoparticules sous champ magnétique est la chaîne. Les paramètres influents sur la formation en chaîne de nanoparticules sont donc évidemment l'intensité du champ magnétique appliqué, qui conduit à la formation de chaînes 1-D puis 3-D, la taille des ligands, qui contrôle l'intensité de l'interaction inter-particules, la taille des particules, et leur aimantation. Les travaux concernant des particules soumises à un champ alternatif sont moins nombreux (si ce n'est ceux de Saville et al. présentés ci-dessus) et se concentrent sur l'effet des chaînes sur la puissance de chauffe, et non sur leurs conditions de formation.

III.2 - Influence des chaînes de nanoparticules sur leur puissance de chauffe

Des travaux ont été précédemment réalisés dans le groupe concernant l'influence des chaînes sur la réponse magnétique à haute-fréquence des nanoparticules [24]. Ces travaux se séparent en deux parties : une première étude expérimentale des cycles d'hystérésis à haute fréquence de plusieurs échantillons, et une étude théorique sur l'influence des chaînes sur le cycle d'hystérésis de nanoparticules. La première partie a deux buts : premièrement comparer les cycles d'hystérésis à haute fréquence, et donc la puissance de chauffe, d'échantillons similaires en taille mais présentant différentes propriétés magnétiques ; et deuxièmement montrer que les modèles ne prenant en compte que des particules isolées ne permettent pas de rendre compte de la diversité des réponses à un champ magnétique haute fréquence observées. Leurs échantillons se différencient par leurs anisotropies (différentes compositions et formes) et par leurs aimantations à saturation. Pour tous leurs échantillons, les chaînes sont considérées comme étant déjà formées. Une image TEM vient appuyer ce propos, même si les auteurs précisent que ce n'est pas une preuve directe. Cela leur permet donc d'observer les effets de ces deux paramètres (anisotropie et aimantation à saturation) sur l'influence qu'ont les chaînes sur la puissance de chauffe. Bien que tous leurs échantillons forment des chaînes, leurs réponses magnétiques à haute fréquence (54 kHz) ne sont absolument pas similaires. Plusieurs explications sont données mais cela reste partiellement non-élucidé. La principale remarque reste que ces résultats ne peuvent pas être expliqués par des modèles de nanoparticules sans interaction, ou même avec des interactions isotropes. Ils complètent ces observations par une étude théorique et des calculs numériques. Leur étude théorique montre l'effet de l'anisotropie individuelle des nanoparticules sur leurs réponses à un champ magnétique alternatif lorsqu'elles sont alignées. Si les particules sont fortement anisotropes, leur alignement ou non n'a pas d'influence, c'est le comportement individuel qui prédomine. Par contre, pour des particules de plus faible anisotropie, la réponse magnétique varie si celles-ci forment des chaînes ou pas. Ces résultats sont bien représentés par trois paramètres : le ratio saturation/rémanence (M_r/M_s), la pente au champ coercitif (slope) et l'« équerrage » (squareness) des cycles d'hystérésis à haute fréquence. Tous trois sont tracés en fonction de l'anisotropie individuelle des nanoparticules pour des configurations de chaînes de plus en plus longue sur la Figure 1-13, avec Z la longueur des chaînes en nombre de particules. Ces résultats ont été obtenus par une résolution numérique de l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) à $T=0K$ pour chaque particule, en considérant

un champ appliqué comme la somme de trois contributions : le champ extérieur, le champ d'anisotropie, et le champ dipolaire causé par la contribution de toutes les autres particules.

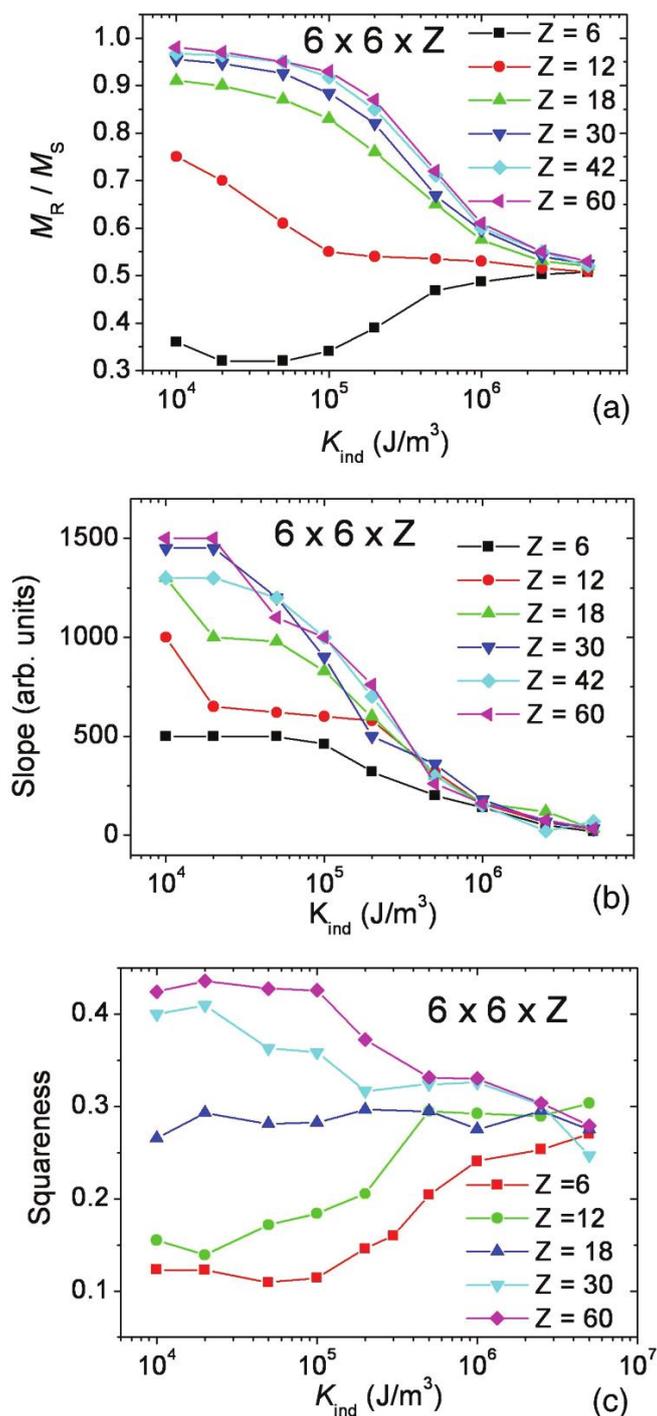


Figure 1-13 : Paramètres caractérisant la réponse magnétique à haute-fréquence de particules de 13 nm et d'aimantation à saturation de 2×10^6 $A \cdot m^{-1}$ pour des configurations en chaîne (avec Z la longueur des chaînes, en nombre de particules) en fonction de l'anisotropie individuelle des nanoparticules calculés numériquement à partir d'un modèle de type LLG à $T=0K$, figure tirée de [24].

La formation de chaînes de particules peu anisotropes est donc caractérisée par une augmentation de ces trois paramètres, tendant à rendre le cycle d'hystérésis des particules plus carré. L'influence directe est une augmentation de la puissance de chauffe due aux chaînes, si celles-ci sont peu anisotropes. Ces simulations sont similaires qualitativement aux résultats obtenus sur certains de leurs échantillons. Ces résultats montrent bien que l'étude des cycles d'hystérésis de nanoparticules constitue un bon moyen de caractériser la formation de ces chaînes, si les paramètres intrinsèques des particules sont connus.

Serantes et al. [38] publient en 2014 une étude théorique similaire. Ils étudient avec un autre algorithme, basé sur une résolution Monte Carlo du modèle à deux états, l'influence de la taille de chaînes de nanoparticules en faisant varier l'angle possible entre la direction d'anisotropie individuelle des nanoparticules et la direction de la chaîne. Pour un angle possible relativement petit (demi-angle de 20°), les résultats obtenus sont similaires à ceux de Mehdaoui et al. : augmentation du coercitif, de la pente au coercitif, de la rémanence, et donc de la puissance de chauffe avec la longueur de la chaîne. Plus cet angle d'étude augmente (plus les particules peuvent se désaligner de la chaîne), moins cet effet se fait ressentir, jusqu'à presque disparaître pour un demi-angle de 90° (pour des particules pouvant tourner complètement). Ils précisent qu'en pratique, les particules au sein d'une chaîne ont tendance à avoir leurs axes d'anisotropie alignés avec celle-ci. Leur étude numérique va ensuite plus loin en comparant différentes configurations spatiales de huit particules avec des demi-angles possibles de 90° : cube, hexagone, cercle, et chaîne. Il apparaît que la seule configuration amenant un gain de puissance de chauffe par rapport au cas sans interaction est la configuration en chaîne. Les auteurs cherchent ensuite à vérifier expérimentalement les résultats de leurs simulations, en étudiant l'influence sur la puissance de chauffe de l'angle entre les chaînes et le champ appliqué. Pour ce faire, ils ont synthétisé des nanoparticules de Fe_3O_4 et les ont plongés dans une solution d'agar, le tout refroidi sous champ magnétique statique, afin de les assembler en chaîne. En fonction de la quantité d'agar, ils ont observé une variation dans la longueur des chaînes. En effet, plus la viscosité du milieu est importante, moins les particules ont tendance à former de longues chaînes. Les résultats pour un champ magnétique maximal de $300 \text{ Oe} \approx 23,9 \text{ kA.m}^{-1}$ et une fréquence de 765 kHz sont présentés en Figure 1-14. Le paramètre HL (hysteresis losses) est l'aire de la courbe d'hystérésis et est normalisé par l'anisotropie des particules individuelles.

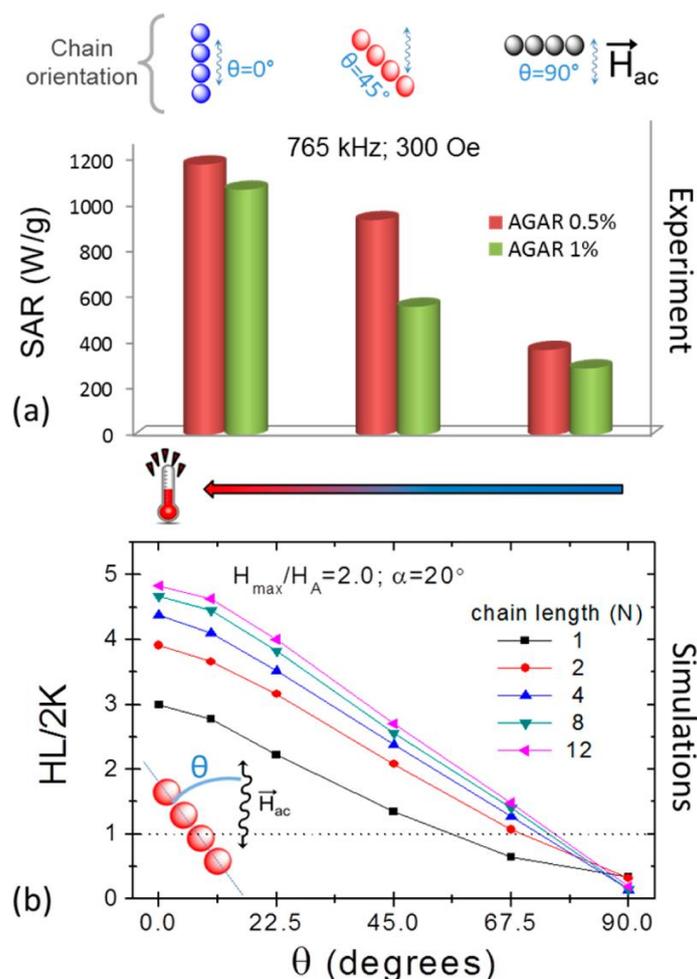


Figure 1-14 : Résultats expérimentaux et numériques de la puissance de chauffe de nanoparticules assemblées en chaîne en fonction de l'angle entre ces chaînes et le champ appliqué : (a) puissances de chauffe mesurées pour des nanoparticules de Fe_3O_4 de 44 nm figées sous forme chaînes dans l'agar suite à l'application d'un champ statique, pour deux concentrations d'agar, correspondant à deux tailles de chaînes différentes, (b) simulations numériques pour des chaînes de différentes tailles, les pointillés montrent la courbe sans interaction, figure tirée de [38]

Ces résultats montrent que la puissance de chauffe se voit augmentée par la présence de chaînes plus longues, même lorsque celles-ci sont perpendiculaires au champ appliqué. Hormis ce point, leur modèle montre une bonne concordance qualitative avec les mesures. Plus la direction des chaînes coïncide avec la direction du champ, plus elles chauffent. Plus les chaînes sont longues, plus elles chauffent. Ils précisent que cet effet va en s'atténuant, puisque l'intensité des interactions dipolaires décroît avec le cube de la distance inter-particules, et donc qu'au bout d'une certaine longueur, les particules ne « sentent » plus l'effet de celles en bout de chaîne.

Ces deux études théoriques, couplées à leurs observations expérimentales, montrent bien que les chaînes ont une influence sur la puissance de chauffe de nanoparticules, et qu'elle est dans la plupart des cas positive. C'est d'autant plus le cas si les particules sont peu anisotropes et si les chaînes sont alignées avec le champ. Comme précisé par les auteurs, ces deux cas de figure sont en général favorisés dans le cas du chauffage de nanoparticules, en particulier pour des applications d'hyperthermie.

IV. Température à l'échelle nanométrique

Un avantage très souvent mis en avant, que ce soit dans la communauté de l'hyperthermie ou dans celle de la catalyse de réaction chimique, est l'aspect localisé de l'apport de chaleur. Pour l'hyperthermie, cela pourrait être l'origine d'observations de mort cellulaire sans échauffement global des cellules elles-mêmes [18]–[20]. Cela présenterait le bénéfice d'un traitement extrêmement localisé qui n'affecterait que les cellules visées. Pour les réactions chimiques, cela permettrait d'effectuer des réactions chimiques au cours desquelles la chaleur serait plus bien importante à la surface des nanoparticules, permettant ainsi d'économiser de l'énergie [15]. Mais aucune preuve expérimentale de température plus élevée proche des nanoparticules dans un réacteur chimique n'a été montrée. Les questions qui se posent sont alors : à quel point et dans quelles conditions ce chauffage est-il localisé ?

Les premières études sur le sujet restent sceptiques sur la possibilité d'un tel phénomène. Premièrement, la masse des particules est souvent très faible comparée à celle des autres éléments présents dans l'échantillon (liquide ou solide d'ailleurs). Les lois de la thermodynamique classique prédisent que leur température est à peu près la même que les autres éléments environnants (différence inférieure au K), quand bien même elles seraient la source de chaleur. Une étude théorique concernant des nanoparticules chauffées par micro-ondes (phénomène diélectriques et non magnétique) pour la catalyse de réaction chimique a été effectuée par Thomas en 1997 [47] puis complétée par ce même Thomas et Fucher en 2000 [48]. Cette étude modélise des nanoparticules de platine fixées sur un support en céramique (deux types d'alumine) avec un fluide passant autour. L'étude concernant les transferts thermiques, elle, reste valable pour une chauffe d'origine magnétique. Il suffit simplement de remplacer le terme d'apport de chaleur diélectrique par un terme magnétique. La principale différence est qu'un des deux supports étudiés chauffe aussi. De plus, les supports jouent un rôle sur le champ électrique présent au niveau des particules. La seule condition pour laquelle

ils observent une différence de température entre les particules et le support et le gaz (de 70 K) est lorsque le support ne chauffe pas et que le champ électrique est pulsé, avec un pulse de 1 μs et un champ $E_{rms} = 5 \times 10^6 \text{ V.m}^{-1}$, qu'ils précisent être proche de celui du claquage de l'air. Ils en concluent qu'il est improbable qu'un tel phénomène apparaisse lors d'une réaction chimique chauffée par des nanoparticules placées dans un champ électromagnétique, puisqu'aucun travail à l'époque ne le montre et que leur étude théorique semble indiquer le contraire. Malgré tout, ils restent ouverts sur la possibilité d'un tel phénomène. Un élément qu'ils négligent dans leur étude est la surface de contact nanoparticule-support, car il existe trop peu de renseignement sur la nature de cette surface et son coefficient de transfert thermique. Celle-ci joue néanmoins un rôle essentiel dans le transfert de chaleur à ces échelles-là [49]. De plus, les lois utilisées par Thomas et Fucher sont issues de la théorie classique de transfert de chaleur : les lois dites de Fourier. Mais une telle utilisation n'est plus si évidente à l'échelle nanométrique, lorsque les longueurs de propagations de phonons et d'électrons se rapprochent de la taille des objets étudiés [50]. Plus tard, Koblinski et al. [51], avec un modèle prenant en compte des nanoparticules plongées dans un liquide, en arrivent à des conclusions similaires. Ils justifient leur utilisation des lois de Fourier pour le transfert thermique entre les nanoparticules et le liquide car le libre parcours moyen des phonons est de l'ordre de quelques distances atomiques. Leur conclusion est que le chauffage en continu de nanoparticules (quelle que soit la méthode de chauffe) ne peut pas produire de gradient de température entre les nanoparticules et le liquide, sauf si « la puissance de chauffe est extrêmement élevée ». Un cas où ce gradient pourrait apparaître concerne des nanoparticules très diluées, mais ils précisent alors qu'en pratique, la chauffe ne serait pas suffisante pour être observée. Ils en concluent que seul un champ fort et pulsé avec un faible rapport cyclique peut faire apparaître un tel gradient, conclusion similaire à Thomas et Fucher.

Malgré ces réticences théoriques, des résultats expérimentaux apparaissent, principalement dans la communauté de l'hyperthermie, dans lesquels des résultats de mort cellulaire ou perméabilisation de paroi cellulaire sans échauffement global sont observés depuis 2010 [52]. Les premiers résultats probants permettant d'indiquer la présence d'un gradient de température entre la particule et son milieu viennent du groupe de Teresa Pellegrino, dans une publication de Riedinger et al. en 2013 [21]. Ils ont utilisé la décomposition thermique d'une molécule (« azo molecule »). Leur composition consiste en quatre éléments fixés les uns à la suite des autres : la nanoparticule, un « spacer », autrement dit une molécule organique de taille variable, ici le poly(éthylène glycol), ou PEG, déjà évoqué dans la partie précédente concernant

les chaînes, leur molécule thermosensible, et une molécule fluorescente, la fluoresceine. Leur molécule azo se dégrade au court du temps, libérant petit à petit les molécules fluorescentes, dont le nombre augmente dans la solution. Ce processus est thermiquement activé : plus la température est importante, plus il y aura de molécules fluorescentes dans la solution après un même temps. Le nombre de molécules fluorescentes est mesuré par fluorescence après centrifugation moléculaire. Ils ont mesuré une croissance exponentielle de la fluorescence en fonction de la température pour une heure d'incubation avec une température homogène dans leur solution. Cela constitue une calibration de la fluorescence en fonction de la température pour ce temps d'application. Ensuite, en appliquant un champ magnétique pendant une heure, en mesurant d'une part la température de la solution avec un thermomètre à fibre optique et d'autre part la fluorescence, ils en déduisent la différence de température entre l'endroit où se trouvent les molécules thermosensibles et la température globale de la solution. Ils considèrent donc qu'ils mesurent la température à l'équilibre puisque c'est après une heure de chauffe. En faisant varier d'échantillon en échantillon la taille du poly(éthylène glycol), ils ont mesuré ce gradient de température en fonction de la distance entre la particule et la molécule thermosensible. Un schéma explicatif est donné en Figure 1-15 (a).

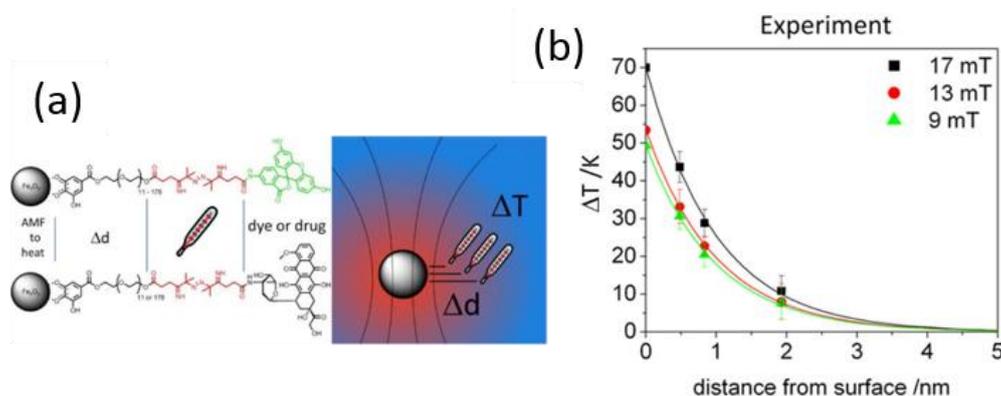


Figure 1-15 : (a) Principe de mesure de la température en fonction de la distance à l'aide de ligands organiques fluorescents et thermosensibles et (b) résultats obtenus pour des particules d'oxyde de fer de 15 nm par Riedinger et al. Figure tirée de [21].

Ils ont effectué ces mesures sur des particules d'oxyde de fer de 15 nm très diluées dans de l'eau (5 nmol.L^{-1}). Leur résultat est très surprenant puisqu'ils mesurent une différence de température de 44 K à une distance de 0,47 nm, et de 10 K à une distance de 1,9 nm pour un champ appliqué $\mu_0 H = 17 \text{ mT}$. Ils montrent que le meilleur ajustement de leurs trois points de mesure est une courbe exponentielle décroissante. En l'extrapolant, ils en déduisent un gradient de température de 70 K entre la surface de la nanoparticule et l'eau environnante. Le cas d'étude ici peut correspondre au cas « irréaliste expérimentalement » évoqué dans la conclusion de

Keblinski et al. [51], où les particules sont très diluées. Mais les auteurs de l'étude expérimentale vont plus loin en comparant leurs mesures à une diffusion thermique de type Fourier, et observent une différence significative avec leurs points expérimentaux. Ils produisent alors succinctement un modèle de type balistique qui semble mieux correspondre.

Par la suite, Piñol et al. [53] présentent en 2016 une autre étude montrant un gradient de température important entre des nanoparticules et leur environnement. Ces travaux font suite au développement d'une méthode de mesure par luminescence en 2010 (Brites et al. [54]) et qui est améliorée pour leur seconde publication. Cette méthode consiste à analyser la luminescence d'ions lanthanides (Er^{3+} et Tb^{3+}) placés à proximité des nanoparticules. L'ion Tb^{3+} a une luminescence qui varie avec la température contrairement à l'ion Er^{3+} . La différence entre ces deux luminescences donne donc une température absolue de l'endroit où ils sont placés. Les auteurs ont réussi à synthétiser une nanoparticule complexe composée de plusieurs cœurs de maghémite de 10 nm fonctionnalisés par des complexes de $\text{Er}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, le tout dans une matrice de copolymère P4VP-b-P(PMEGA-co-PEGA) [Figure 1-16 (a)]. Ces nanoparticules de 48 nm sont alors dispersées dans l'eau, dont la température est mesurée par un thermomètre à semi-conducteur. Ils peuvent alors mesurer la différence de température entre l'eau et leurs nanoparticules. Ils n'ont plus la résolution spatiale de Riedinger et al., mais leur mesure peut se faire à intervalles de 250 ms, leur offrant une résolution temporelle que n'avaient pas les autres groupes. L'application d'un champ magnétique haute-fréquence révèle alors deux courbes différentes d'évolution de température en fonction du temps, selon les thermomètres. Le thermomètre local (la luminescence) montre une élévation rapide de température dès les temps courts tandis que le thermomètre extérieur a une latence d'environ 10 s à mesurer le moindre échauffement [Figure 1-16 (b)]. Cette différence se retrouve pour la diminution de la température lors de l'arrêt du champ. C'est selon eux « la signature d'un thermomètre [celui par fluorescence] réellement couplé à la source de chaleur ». Par ailleurs, le gradient de température mesuré augmente avec le temps d'application du champ, même si celui-ci reste faible (< 3 K après 10 min d'application du champ magnétique). Les auteurs corrèlent leurs données expérimentales à un modèle de transfert thermique prenant en compte les interfaces entre les différents éléments de leurs échantillons (modèle des « lumped capacitances » déjà utilisé par Thomas et Fucher [48]).

Dong et Zink [55] ont utilisé en 2014 une méthode similaire, basée sur un cristal de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ ainsi qu'une nanoparticule de Fe_3O_4 de 20 nm dans une matrice mésoporeuse

de silicium. Cette approche, qualifiée de « dual-particle approach » par Piñol et al. en comparaison de leur « single particle approach » [Figure 1-16 (a) et (c)], utilise malgré tout la même technique de mesure différentielle de luminescence des ions Yb^{3+} et Er^{3+} . Les courbes de température entre la mesure proche des nanoparticules et la mesure de l'environnement est semblable à celle mesurée par Piñol et al., [Figure 1-16 (b) et (d)] si ce n'est que la dynamique aux temps court n'est pas reproduite, ce qui est caractéristique d'un thermomètre sans contact direct avec l'élément chauffant. Le gradient de température augmente au court du temps et est dans leur cas de 20 K au maximum, après 5 min d'application du champ magnétique.

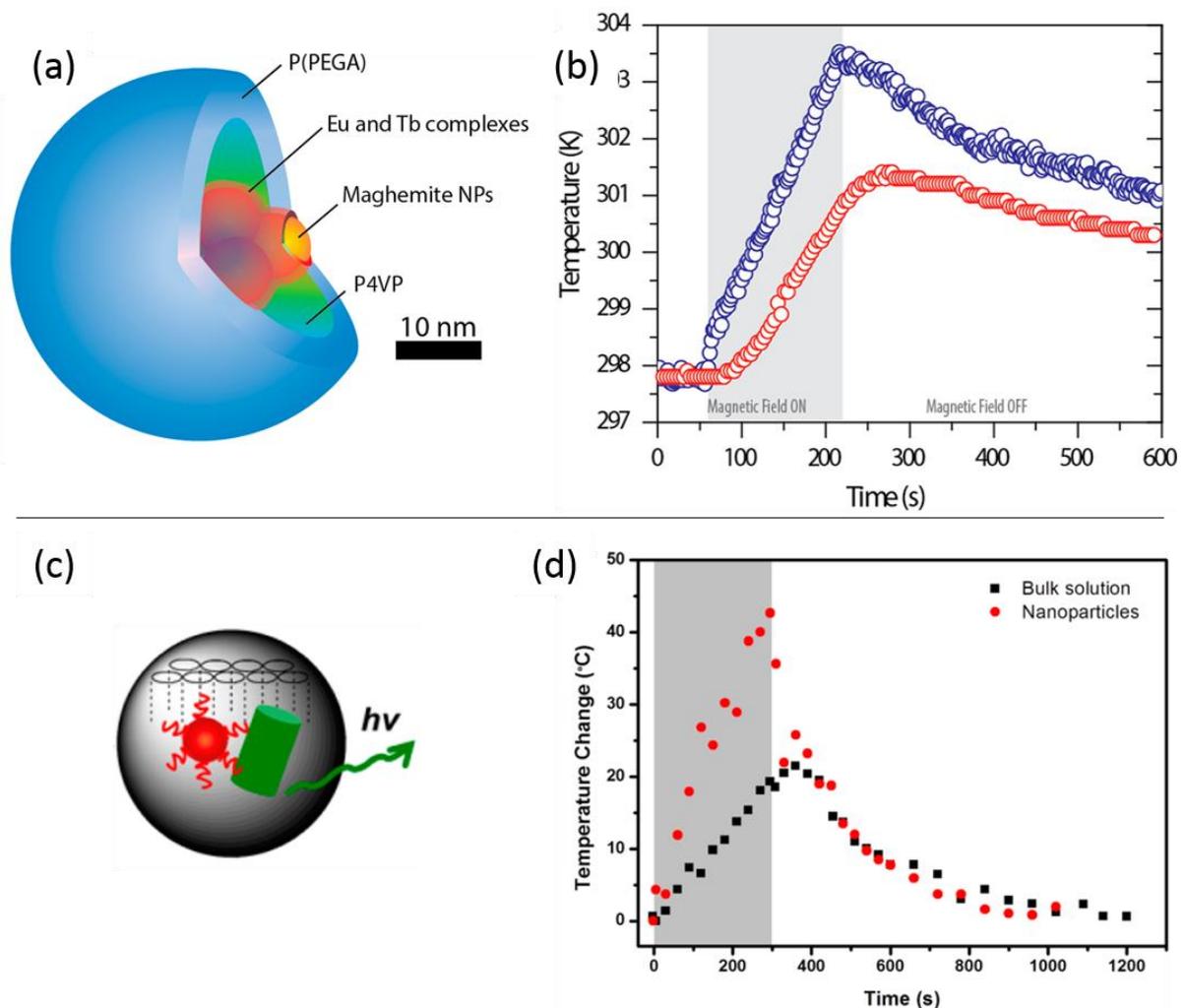


Figure 1-16 : Mesures de la température locale par luminescence avec deux approches différentes : (a) représentation schématique d'un échantillon suivant l'approche « single particule », (b) résultats obtenus sur un tel échantillon par Pinol et al. de la différence entre la température mesurée par luminescence et par thermométrie classique, figures tirées de [53], (c) représentation schématique d'un échantillon pour la mesure de température à l'échelle nanométrique suivant l'approche « dual particule », (d) résultats obtenus sur un tel échantillon par Dong et Zink de la différence entre la température mesurée par luminescence et par thermométrie classique, figures tirées de [55].

La diversité des mesures, que ce soient les méthodes utilisées, très spécifiques à leurs échantillons d'études, les différentes conditions (environnement local des particules différents, tailles et nombres de particules, champs appliqués, temps d'application), ne permet pas de conclure quantitativement sur les gradients de température entre les particules et leur environnement dans des cas « réels » de chauffage cellulaire ou de réactions chimiques. Malgré

tout, des gradients de température non négligeables entre les différents éléments peuvent exister, et les modèles de diffusion de la chaleur classiques ne les prennent pas en compte. La nécessité de se référer à des modèles plus complexes, faisant apparaître le transfert thermique de type balistique, semble importante dans la prévision des températures de travail. Et cet effet n'est pas à négliger pour de potentielles applications, en hyperthermie ou en chauffage de réaction chimique.

Chapitre 2

Chapitre 2. Evolution de la puissance de chauffe avec la température

Comme expliqué dans le chapitre précédent, la puissance de chauffe de nanoparticules peut varier en fonction de la température. Ainsi, on s'attend à ce que des variations apparaissent lorsqu'elles se chauffent elles-mêmes. Nous avons voulu mesurer cet effet et le caractériser pour plusieurs échantillons. De plus, au vu des simulations présentées plus haut sur le fer et le cobalt, nous nous attendons à deux types de comportement, selon si le champ coercitif à température ambiante des nanoparticules est inférieur ou supérieur au champ appliqué. Nous avons donc mis en place un dispositif de mesure adapté à ces études. La première partie de ce chapitre se concentrera sur les détails de l'expérience. La deuxième présentera les résultats expérimentaux obtenus grâce à ce dispositif pour différents échantillons.

I. Mise en place de la mesure

I.1 - Description du dispositif expérimental

Le but du dispositif expérimental est de mesurer jusqu'aux hautes températures la puissance de chauffe des nanoparticules. La température maximale pour la catalyse de réactions chimiques d'intérêt pour le laboratoire est de 800 °C. Le principal problème expérimental ici est la mesure de température en présence d'un champ magnétique alternatif relativement important (jusqu'à 92 mT à 300 kHz). L'utilisation de thermocouples classiques est donc prohibée car ceux-ci sont victimes de courants de Foucault. Le seul moyen de s'affranchir de ces courants est de réduire la taille des thermocouples, mais cela a pour conséquence directe de réduire la température maximale mesurable, qui est alors en dessous des 800 °C souhaités. Les sondes utilisées jusqu'alors au laboratoire (Neoptics, Reflex 4) fonctionnent différemment. Un semi-conducteur (très souvent du GaAsN) est placé en bout d'une fibre optique. Un dispositif mesure la variation du coefficient de réflexion de ce semi-conducteur et en déduit une température après calibration. L'avantage est que ce processus est insensible au champ magnétique, au moins au premier ordre, et cela a été validé plusieurs fois en ne mesurant aucune différence de température avec ou sans champ magnétique en l'absence de tout échantillon. Le désavantage est la faible température maximale de mesure : 280 °C. De plus, le temps nécessaire à chaque acquisition est de l'ordre de la seconde. Nous devons donc trouver tout

premièrement un thermomètre insensible au champ magnétique et qui mesure jusqu'aux hautes températures. C'est pourquoi la pyrométrie infrarouge a été choisie. Cette technique mesure l'intensité de radiation d'un corps chaud et en déduit sa température, en se basant sur la loi d'émission des corps noirs. L'avantage premier est la plage de mesure, allant de la température ambiante aux très hautes températures (jusqu'à 3000 °C). Le second avantage est la rapidité de la mesure par rapport à la précédente : une centaine de millisecondes. Un autre aspect de cette mesure, qui peut être à la fois un avantage et un inconvénient, est son aspect « sans contact ». En effet, le dispositif de mesure pouvant être placé à une distance décimétrique de l'échantillon, il n'est plus affecté par le champ magnétique à haute fréquence. Par contre, la mesure ne donnera d'information que sur la température de surface de l'échantillon. Celle-ci peut ne pas être représentative de la température de tout l'échantillon, notamment lorsqu'on considère la chauffe possiblement très locale des nanoparticules. De plus, cela peut poser problème si la surface de l'échantillon n'est pas bien contrôlée ou évolue au cours de l'expérience, comme nous allons le voir plus bas.

a. Description de la méthode initiale de mesure de SAR

La plupart des mesures de SAR sont réalisées au laboratoire par une méthode calorimétrique. L'échantillon est placé dans une tube en verre, le tout dans un certain volume d'eau (5 mL en général). Deux sondes à semi-conducteur décrites ci-dessus sont placées à deux hauteurs différentes dans l'eau. Le tout est alors soumis au champ magnétique alternatif. Les sondes mesurent une élévation de température de l'eau. A la coupure du champ magnétique, les deux sondes présentent en général deux températures différentes, dû à la convection et aux possibles inhomogénéités de la chauffe. Elles sont alors secouées jusqu'à ce qu'elles donnent une même température, qui est la température final à laquelle l'échantillon à chauffé le tout (lui-même, le possible solvant, le verre, et l'eau). La puissance de chauffe est alors calculée à partir de cette élévation de température, des masses et des capacités calorifiques des éléments présents. Une mesure se fait avec un échauffement inférieur à 20 °C dans un temps de chauffe ne dépassant pas les 60 s, afin de rester le plus proche possible des conditions adiabatiques. Aucune variation en température de la puissance de chauffe n'est considérée avec cette méthode.

b. Méthode de mesure de SAR en fonction de la température

Le montage expérimental se compose principalement d'un porte échantillon et d'un pyromètre (voir Figure 2-2).

Le porte échantillon est en verre (borosilicate) ou en quartz. L'utilisation du quartz peut être utile pour des nanoparticules avec un fort pouvoir chauffant, puisqu'il supporte de plus forts gradients de température et de plus hautes températures. Ce porte échantillon est à double paroi, avec une sortie équipée d'une vanne pour chacun des compartiments. L'échantillon est placé dans le compartiment intérieur, qui peut être fermé par un système de bride. Le but est premièrement de pouvoir conserver l'atmosphère inerte dans ce compartiment. En effet, la plupart de nos échantillons s'oxydent facilement (fer, cobalt). Ils sont donc synthétisés en boîte à gant, et placés dans ce calorimètre en boîte à gant, sous atmosphère contrôlée d'argon. Deuxièmement, cela permet de maintenir éventuellement sous vide l'échantillon afin de réduire les pertes thermiques par convection. Ce système de fermeture est une vitre en ZnSe encastrée dans une bride de type KF 16. La vitre est en ZnSe pour laisser au mieux passer le rayonnement infrarouge. Le ZnSe a un facteur de transmission de 0.7 sur toute la plage 8-14 μm , qui est la plage de mesure du pyromètre. Le compartiment extérieur est aussi équipé d'une vanne, uniquement pour faire le vide, afin de réduire les pertes par convection. Ce calorimètre est appelé « double paroi », en comparaison à un autre calorimètre qui ne dispose que d'un seul compartiment, sans vanne, mais avec la vitre en ZnSe. Ce deuxième calorimètre a été fabriqué suite aux observations d'un effet très marginal de la réduction des pertes par convection (qui sera détaillé plus tard), et pour des raisons pratiques d'insertion dans une boîte à gant. Le but étant d'obtenir un calorimètre le plus adiabatique possible, un dernier modèle de calorimètre a été testé : celui à deux compartiments avec une fine couche d'aluminium sur la paroi entre les deux compartiments. Le but était de limiter les pertes par rayonnement. Malheureusement, et malgré le très bon travail du verrier, l'aluminium n'était pas assez fin pour ne pas s'échauffer dans le champ magnétique alternatif.

Le deuxième élément nécessaire à notre expérience est le pyromètre. Il s'agit d'un pyromètre infrarouge IN-5-plus (LumaSense) mesurant sur une plage de longueur d'onde de 8 à 14 μm . Sa plage de mesure est de -32°C à 900°C . Il était important pour nous de pouvoir mesurer à partir de la température ambiante pour obtenir toute la courbe de puissance de chauffe en fonction de la température, et également pour pouvoir comparer les données à température ambiante avec les autres types de mesure. Le pyromètre est équipé d'une lentille faisant pénétrer

I - Mise en place de la mesure

uniquement les rayons lumineux contenu dans un cône dont le sommet, le point focal de la lentille, est le point de mesure le plus petit possible (voir Figure 2-1). Deux focales de mesures ont été utilisées. Une focale courte : 130 mm entre la sortie du pyromètre et le point focal avec un point de mesure de 2,4 mm de diamètre au point focal, et une focale longue : 300 mm avec un point de mesure de 3 mm au point focal.

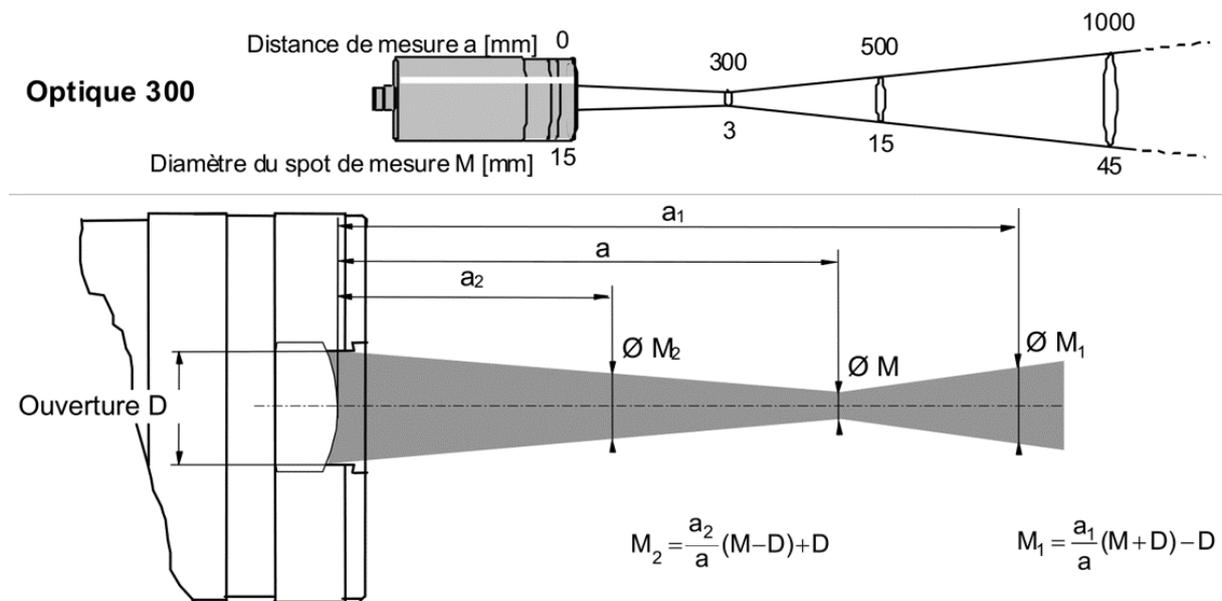


Figure 2-1 : Schéma de l'optique du pyromètre, avec l'exemple de l'optique 300 mm, tirée de la data-sheet du pyromètre.

Le pyromètre à la focale courte vient s'insérer dans le support de la vitre ZnSe avec la bride KF 16. Il est donc fixé mécaniquement au calorimètre. L'avantage est que l'alignement optique n'a pas à être réalisé. Mais ce mode ne permet pas de régler la focale : si la hauteur de l'échantillon ne correspond pas au point focal, la mesure peut perdre en précision. De plus, approcher le pyromètre de l'échantillon le rapproche aussi de la bobine et peut donc lui faire ressentir le champ magnétique haute fréquence, dont les conséquences seraient dommageables pour la mesure et l'électronique du pyromètre.

L'avantage de la focale longue et d'une disposition lointaine du pyromètre est que celui-ci peut être réglé en hauteur afin de s'adapter à chaque échantillon en étant suffisamment loin du champ pour ne pas en être inquiété. Ce pyromètre est aussi utile avec un autre type d'expérience : les expériences de catalyse, avec flux de gaz et un réacteur de 30 cm de haut (où l'élément chauffant est placé au centre). Son désavantage est que l'alignement optique doit être refait à chaque fois que le porte échantillon bouge, avec une reproductibilité imparfaite, même

si un pointeur laser facilite la visée. Sachant que pour certaines expériences l'échantillon doit être secoué entre chaque mesure, cela peut vite rendre le tout long et pénible à réaliser proprement. Ce pyromètre a une précision de 0,6 % entre 0 et 300°C et de 1% entre 300 et 900 °C, comme nous l'indique sa « data-sheet ». La conversion radiation – température est directement faite par le pyromètre. Celui-ci est relié à un ordinateur par un câble RS-232, et l'acquisition de température se fait par un logiciel que nous avons développé en langage Python. Le facteur d'émissivité peut être changé via l'ordinateur.

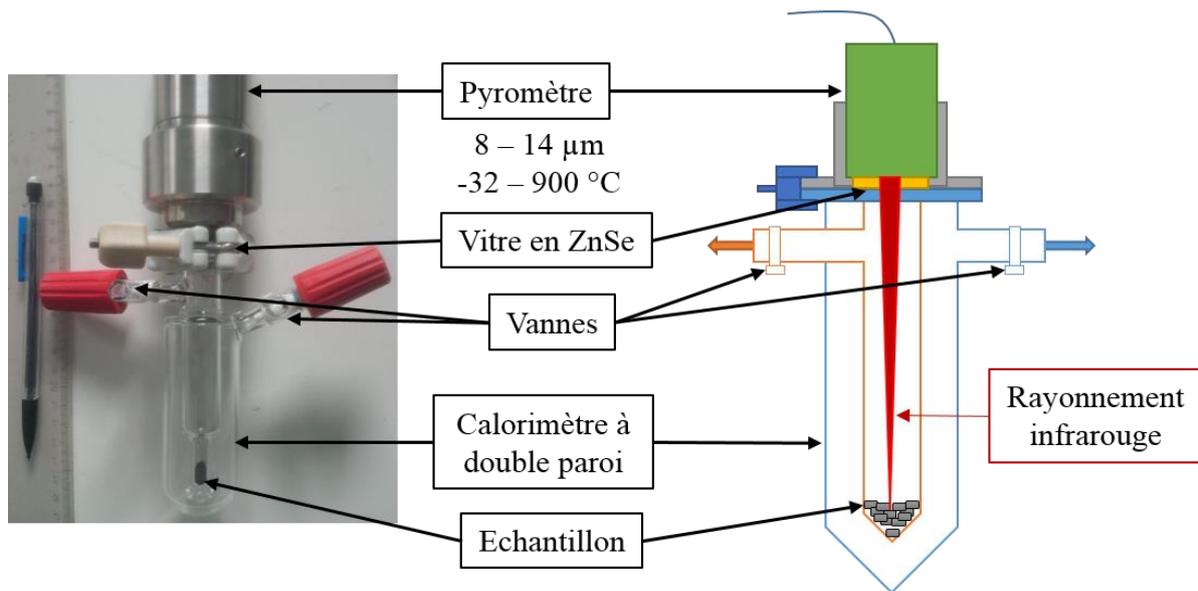


Figure 2-2 : Matériel utilisé pour la mesure de la variation de SAR en fonction de la température.

I.2 - Méthode de mesure

a. Présentation de la méthode

La méthode de mesure est une méthode par calorimétrie, consistant à mesurer l'augmentation de température due à un apport de chaleur. Cette méthode se base sur l'équation de la chaleur, qui, appliquée à notre échantillon chauffé magnétiquement, s'écrit :

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = P_{em} - P_{cond} - P_{conv} - P_{rad,out} + P_{rad,in} \quad (2-1)$$

avec ici ρ la masse volumique de l'échantillon, V son volume, C_p sa capacité calorifique totale (en $J.g^{-1}.K^{-1}$), P_{em} la puissance calorifique (la quantité de chaleur transmise par unité de temps, en W) apportée à l'échantillon par son chauffage électromagnétique, P_{cond} la puissance

calorifique transférée par conduction de l'échantillon à son support, P_{conv} la puissance calorifique transmise aux gaz environnant l'échantillon par convection, $P_{rad,out}$ la puissance calorifique transmise au milieu extérieur par radiation, $P_{rad,in}$ la puissance calorifique transmise à l'échantillon par radiation. Les différents transferts de chaleurs sont décrits plus en détail dans le Tableau 2-1 ci-dessous.

Tableau 2-1 : Transferts thermiques entre l'échantillon et les différentes parties du calorimètre

Type de transfert thermique	Equation	Explications
Conduction	$P_{cond} = -k \overline{\Delta T} S_{ech-verre} \quad (2-2)$	avec k le coefficient de conduction (en $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$), $\overline{\Delta T}$ le gradient spatial de température dans la direction de conduction (en K.m^{-1}) et $S_{ech-verre}$ la surface de conduction, la surface de contact entre l'échantillon et son support dans notre cas
Convection	$P_{conv} = h(T - T_{ext})S_{ech-gaz} \quad (2-3)$	avec h le coefficient de transfert convectif (en $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), T la température de l'échantillon, T_{ext} la température extérieur (en K), celle du gaz présent dans le compartiment dans notre cas, et $S_{ech-gaz}$ la surface entre l'échantillon et le reste du compartiment
Radiation	$P_{rad,out} = \sigma_{Ste} \epsilon_{emi} T^4 S_{ech-gaz} \quad (2-4)$ $P_{rad,in} = \sigma_{Ste} \alpha T_{ext}^4 S_{ech-gaz} \quad (2-5)$	avec $\sigma_{Ste} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ la constante de Stefan-Boltzmann, ϵ_{emi} l'émissivité du matériau, et α son coefficient d'absorption

La méthode de mesure, que nous appelons « par compensation des pertes », consiste à acquérir la température lors de l'application du champ magnétique extérieur (courbe rose, Figure 2-3) ainsi que la température après avoir coupé ce champ jusqu'au retour de l'échantillon à

température ambiante (courbe bleue ciel, Figure 2-3). La dérivée de la température lorsque le champ extérieur est présent répond à chaque instant à l'équation (2-1) ci-dessus, que nous pouvons réécrire pour chaque température T de l'échantillon sous la forme :

$$\rho V C_p \left. \frac{dT}{dt} (T) \right|_{H-ON} = P_{em}(T) - P_{cond}(T) - P_{conv}(T) - P_{rad,out}(T) + P_{rad,in}(T) \quad (2-6)$$

La dérivée de la température sans champs répond à la même équation, mais où le terme P_{em} est nul :

$$\rho V C_p \left. \frac{dT}{dt} (T) \right|_{H-OFF} = -P_{cond}(T) - P_{conv}(T) - P_{rad,out}(T) + P_{rad,in}(T) \quad (2-7)$$

Si l'on soustrait l'équation (2-6) à l'équation (2-7), et en considérant que les différents transferts thermiques se compensent pour une même température T de l'échantillon, on obtient :

$$\rho V C_p \left[\left. \frac{dT}{dt} (T) \right|_{H-ON} - \left. \frac{dT}{dt} (T) \right|_{H-OFF} \right] = P_{em}(T) \quad (2-8)$$

L'échantillon est composé à la fois de nanoparticules mais aussi du support, des ligands, et potentiellement d'autres éléments. Le pré-facteur comportant la capacité calorifique s'écrit donc comme suit :

$$\rho V C_p = \sum_i m_i C_{p,i}(T) \quad (2-9)$$

avec m_i la masse de l'élément i présent dans l'échantillon et $C_{p,i}(T)$ sa capacité calorifique, qui varie avec la température dans la plupart des cas.

La variation de puissance de chauffe en fonction de la température est, comme habituellement pour le chauffage magnétique de nanoparticules, normalisée par la masse de matériaux chauffant :

$$SAR(T) = \frac{P_{em}(T)}{m_{mag}} \quad (2-10)$$

La formule finale pour calculer la SAR de l'échantillon est donc :

$$SAR(T) = \frac{\sum_i m_i C_{p,i}(T)}{m_{mag}} \left[\left. \frac{dT}{dt} (T) \right|_{H-ON} - \left. \frac{dT}{dt} (T) \right|_{H-OFF} \right] \quad (2-11)$$

L'implémentation informatique de la méthode se fait concrètement comme suit :

- acquisition de la courbe de montée et de descente en température (Figure 2-3)

I - Mise en place de la mesure

- lissage numérique des courbes, les paramètres de ce lissage pouvant varier au cas par cas
- dérivation des courbes par rapport au temps
- interpolation des courbes pour associer une température à un point de la courbe de dérivée, et pour reconstruire ces courbes avec un pas de température bien défini
- soustraction de la courbe de refroidissement à la courbe de chauffe pour chaque température (d'où la nécessité d'un même pas de température)
- multiplication par le pré-facteur de capacité calorifique [équation (2-11)]

Le lissage de la courbe peut s'effectuer avant ou après la dérivation numérique. Cela n'a pas d'incidence notable sur le résultat. Un exemple est présenté sur la Figure 2-3 ci-dessous.

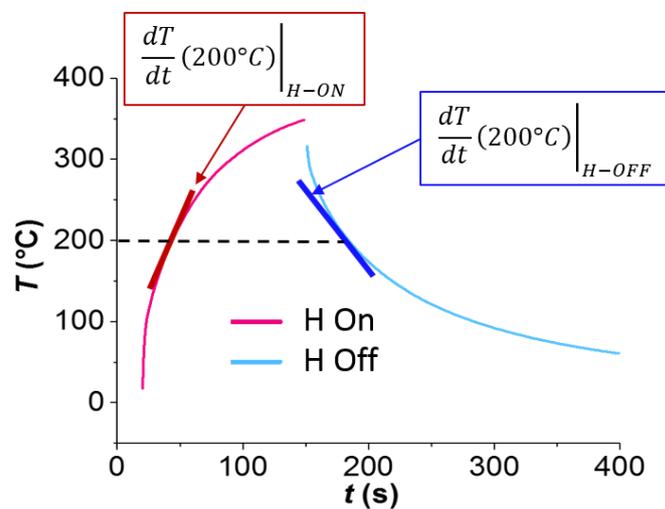


Figure 2-3 : Méthode de la compensation par les pertes – courbes de température typique.

Avec cette méthode de mesure, les températures maximales atteintes dépendent de l'échantillon et du champ. Le paragraphe suivant discutera des limites d'une telle méthode.

b. Discussions et limites de la méthode

La discussion concernera d'abord la mesure en elle-même. Nous mesurons ici avec un pyromètre le rayonnement émis par la surface haute de l'échantillon. Cela peut amener plusieurs biais. Le premier est que la température à la surface peut ne pas être la même que dans le reste de l'échantillon, alors que nous modélisons l'échantillon comme étant uniformément à la même température. Deuxièmement, la mesure via la pyrométrie infrarouge implique de connaître l'émissivité du matériau en question. Les mesures d'émissivité sont très complexes à réaliser en pratique, d'autant plus sur des nanoparticules encapsulées dans un support, le tout se dégradant à l'air. Il est donc conseillé dans ce cas de calibrer l'échantillon, en mesurant la

température à l'aide d'un autre moyen de mesure en plus du pyromètre, pour différentes températures, dans un four, afin de régler l'émissivité du matériau et retrouver la même valeur de température avec les deux moyens de mesure. Puisque chaque échantillon est différent, il faut le faire pour chacun. Mais la chauffe de l'échantillon lors de la calibration peut le dégrader et le modifier, changeant potentiellement sa puissance de chauffe par rapport à un échantillon fraîchement synthétisé, sans compter l'aspect extrêmement coûteux en temps d'une telle calibration pour chaque échantillon. De fait, la calibration de l'émissivité sur toute la plage de mesure n'a pas été faite systématiquement. L'échantillon a le plus souvent été placé pendant au moins une heure dans la bobine de mesure avec une température d'équilibre connue (18,5 °C, due au refroidissement de la bobine avec un circuit d'eau), puis l'émissivité a été réglée avec ce point de température. C'est avec ce compromis temps-faisabilité/qualité de mesure qu'ont été réalisées les expériences présentées plus bas. Ce choix est discutable, et augmente l'incertitude sur la mesure.

Concernant le modèle en lui-même, une première question est : pour une température donnée, les pertes se compensent-elles entre le moment avec le champ magnétique extérieur et sans ce dernier ? La réponse n'est pas si évidente, et est au premier abord : non. Prenons l'exemple des pertes par conduction entre l'échantillon et le verre [équation (2-2)] avec la courbe typique présentée sur la Figure 2-4 ci-dessous. Si nous considérons que le verre a une inertie thermique plus importante que l'échantillon, des différences de températures apparaissent alors entre ces deux éléments qui peuvent varier au cours de l'expérience. Lorsque l'échantillon débute sa chauffe, aux temps courts après le lancement du champ représentés par le point A sur la Figure 2-4, la température de l'échantillon monte très rapidement, et celle du verre probablement moins vite. Les deux éléments sont donc à des températures bien différentes. Par contre, lorsque l'on regarde la température aux temps long après la coupure du champ, représentés par le point D sur la Figure 2-4, les deux éléments sont quasiment à l'équilibre thermique puisque la descente en température se fait lentement. Mais c'est bien la pente au point D que nous soustrayions à la pente au point A. Le même raisonnement peut s'appliquer aux hautes températures. Le point B sur la Figure 2-4 représente un moment où l'échantillon chauffe depuis longtemps, se rapprochant de sa température d'équilibre ; sa température tend à se rapprocher de celle du verre. Mais lorsque le champ est coupé, le verre refroidi plus vite que l'échantillon, et une différence de température est alors de nouveau apparente entre ces deux éléments. Les pertes associées pourront donc être différentes. Tout cela manque de quantification, faute d'une bonne connaissance sur l'interface échantillon-verre

ou de possibilité de mesurer la température du verre. Le même raisonnement s'applique aux pertes par convection et la température de l'atmosphère environnante. L'hypothèse que nous faisons implicitement dans notre analyse est que le verre est toujours à la même température, autrement dit que la chaleur qu'il reçoit est instantanément transmise au reste du système, mais nous venons de voir que cette hypothèse ne peut être qu'une approximation, et ne représente pas strictement la réalité.

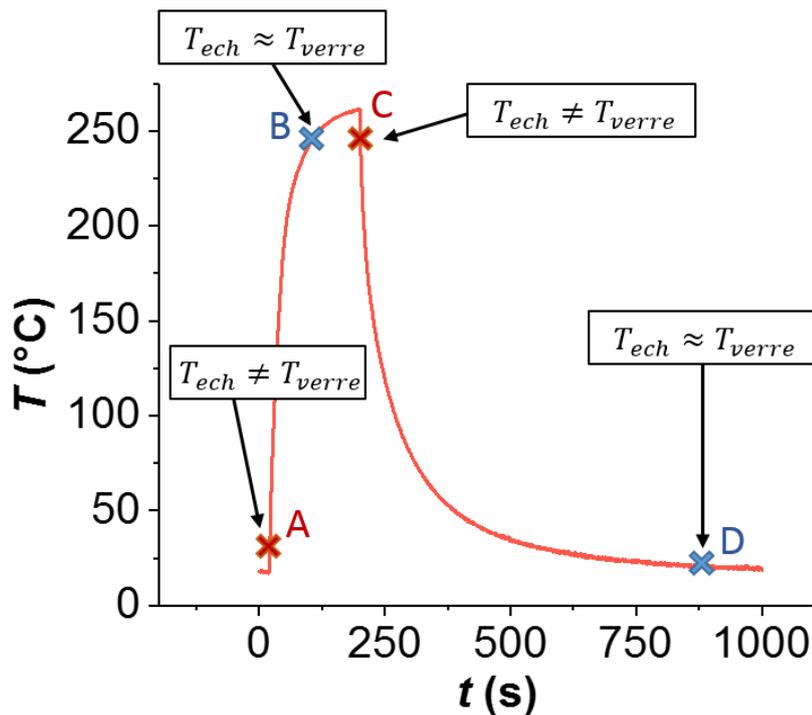


Figure 2-4 : Courbe typique de température en fonction du temps mesuré sur une expérience de SAR(T), et présentation des considérations concernant les différences de température entre l'échantillon et le verre

Un deuxième problème est observé lorsque le champ vient juste d'être coupé, ou juste d'être lancé. Nous illustrons ce problème avec la mesure d'un échantillon de graphite naturel expansé (GNE), présenté Figure 2-5. Sur cette figure est représentée la dérivée de la température par rapport au temps en fonction de la température après la coupure du champ magnétique extérieur. A un facteur de capacité calorifique près, ces courbes équivalent aux pertes de l'échantillon vers l'extérieur (calorimètre, air ambiant). Ces pertes sont censées, selon nos équations, être indépendantes du champ magnétique qui a été appliqué avant la coupure. La seule différence que nous serions supposés observer est la température maximale atteinte lors de l'expérience, qui elle, est plus importante si le champ appliqué est plus important (si

l'échantillon chauffe plus, ce qui est à priori le cas). Nous observons sur cette Figure 2-5 que, comme attendu, les pertes sont similaires pour les trois expériences, sauf pour les régions entourées en noir. Ces dernières correspondent aux températures proches des températures maximales atteintes. Dans le cas présenté sur la Figure 2-5, cela correspond à chaque fois à 4s après l'extinction du champ extérieur. Ce phénomène se reproduit avec la même échelle temporelle lors de l'allumage du champ extérieur.

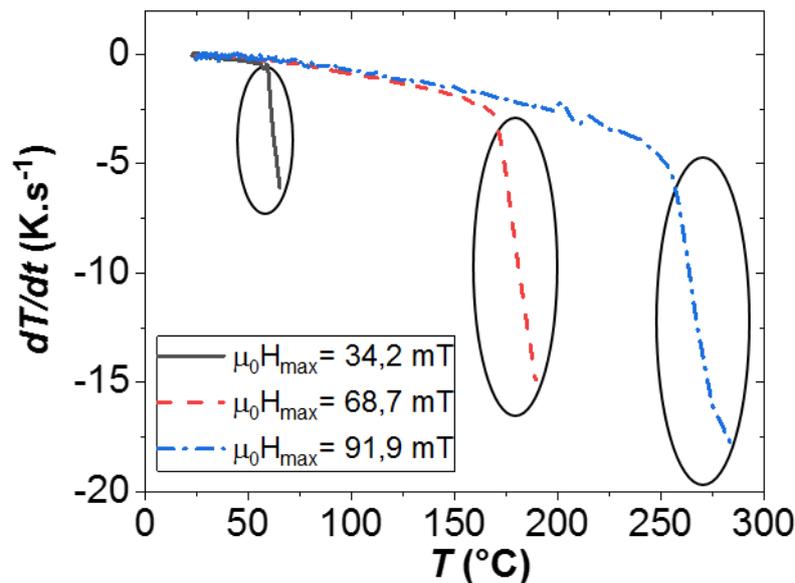


Figure 2-5 : Dérivée de la température par rapport au temps en fonction de la température après la coupure du champ magnétique extérieur pour un échantillon de graphite naturel expansé (GNE) mesuré avec le calorimètre à double paroi à pression atmosphérique pour trois champs magnétiques extérieurs différents

Dans le doute, nous ne traiterons avec ce modèle que les plages de temps et de températures hors des équilibres thermiques, en sacrifiant les premières secondes des courbes de chauffe et de refroidissement.

c. Influence du vide sur les pertes du calorimètre

Nous avons la possibilité, grâce aux vannes, de faire le vide primaire dans le compartiment dans lequel se trouve l'échantillon (compartiment intérieur) et l'autre (compartiment extérieur). Pour observer l'influence de ce vide sur les pertes du calorimètre, nous avons utilisé du graphite naturel expansé, et répété les expériences avec ou sans le vide

dans les différents compartiments, pour un même échantillon et un même champ magnétique. Les résultats sont présentés sur la Figure 2-6 ci-dessous.

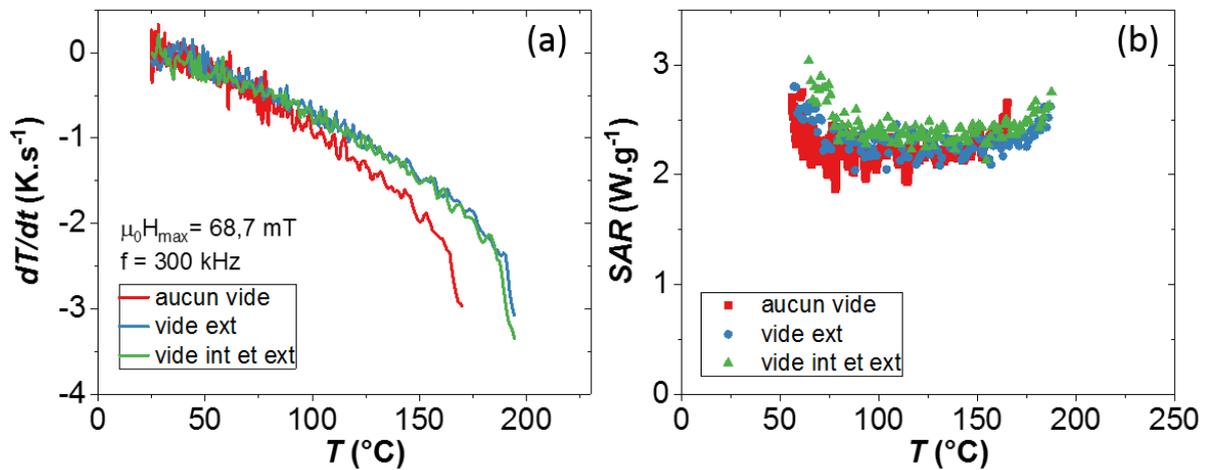


Figure 2-6 : (a) Comparaison des pertes du calorimètre selon trois conditions : à la pression atmosphérique (aucun vide), avec le vide dans le compartiment extérieur (vide ext) et avec le vide dans les deux compartiments (vide int et ext) mesurées après l'échauffement d'un échantillon de graphite naturel expansé sous un champ magnétique à 300 kHz d'intensité $\mu_0 H_{max} = 68,7$ mT, (b) Puissance de chauffe (SAR) en fonction de la température déduite des trois expériences.

La différence de pertes pour le calorimètre entre la présence d'air [Figure 2-6 (a), courbe rouge] et le vide dans le compartiment extérieur [Figure 2-6 (a), courbe bleue] est notable surtout lorsque la température est supérieure à 150 °C. A cette température, les pertes thermiques en présence d'air sont de 1,87 K.s⁻¹ tandis qu'elles sont de 1,47 K.s⁻¹ avec le vide extérieur. Nous n'avons pas pu aller beaucoup plus haut dans les mesures avec ce champ magnétique. Faire le vide à l'intérieur n'a aucune incidence sur les pertes, comme on le voit par le parfait recouvrement des pertes pour les deux situations [Figure 2-6 (a), courbe bleue et verte]. Cela nous renseigne sur le fait que la convection directe entre l'échantillon et son atmosphère n'est pas la source principale des pertes, à ces températures du moins. Par contre, la présence d'un gain lorsque le vide est fait dans le compartiment extérieur semble nous indiquer que le transfert thermique entre la paroi en verre et l'air extérieur a une incidence, incidence qui découle d'un changement dans le transfert thermique par conduction entre l'échantillon et la paroi en verre. Donc le mécanisme de perte par conduction entre l'échantillon et le verre a plus d'importance que la convection entre l'échantillon et son atmosphère directe. Comme expliqué plus haut,

nous n'avons pas pu observer l'influence des pertes par radiation à cause de la contrainte du champ magnétique alternatif.

Sur la Figure 2-6 (b) sont présentés les résultats de puissance de chauffe obtenus lors de ces expériences. La principale différence est la température maximale atteinte, qui avec le vide est de 186 °C et de 165 °C en présence d'air. Il est possible d'observer une différence entre ces trois courbes : plus on vide le calorimètre de son air, plus le SAR mesuré est important. Cette légère différence tend à confirmer que les pertes à une température donnée avec et sans champ magnétique ne se compensent pas totalement, puisqu'un changement dans les pertes induit un changement dans le résultat. Cela nous donne donc une indication de l'erreur potentielle que nous faisons à considérer les pertes par convection identiques entre la chauffe et le refroidissement de l'échantillon. La différence observée ici est de 0,5 W.g⁻¹, sachant que l'incertitude de mesure, principalement due à celle du pyromètre, est d'environ 1,5 W.g⁻¹ dans ce cas, et que le bruit sur la mesure est d'environ 0,5 W.g⁻¹. Ainsi, elle reste relativement faible comparée à la mesure et à son incertitude.

II. Etude expérimentale

Notre étude expérimentale est séparée en deux parties. La première consiste à observer des échantillons dont la variation de la SAR avec la température est attendue, et à faire le lien avec ce qui a été énoncé au paragraphe sur la variation théorique de la SAR (Chapitre 1.II.1 -). La partie suivante s'est attachée à mesurer une série d'échantillons à base de fer, dans l'optique d'étudier le meilleur candidat pour des expériences de catalyse. Les nanoparticules sont toutes synthétisées par la méthode phare du laboratoire : la décomposition thermique de précurseurs organométalliques dans un milieu acide, suivit de la croissance contrôlée des nanoparticules et l'ajout de ligand afin de les stabiliser.

II.1 - Echantillons types

a. Faible variation avec la température : Graphite Naturel Expandé

Nous disposons au laboratoire de Graphite Naturel Expandé [Figure 2-7 (a)]. Ce matériau est surtout utilisé pour sa grande conductivité thermique [56], [57]. Ce matériau est diamagnétique et est un bon conducteur électrique. Il chauffera donc uniquement par courants de Foucault. Il est compliqué de trouver des données sur la résistance électrique de ce matériau,

et encore plus sur la variation en température de cette résistance. De plus, sa résistance est anisotrope, hors, nous avons placé l'échantillon de manière aléatoire dans le champ magnétique. Nous avons estimé que sur notre plage de mesure (20 – 250 °C), la variation de résistance serait suffisamment faible pour observer une SAR variant faiblement en fonction de la température. De plus, une variation de résistance n'a pas d'effet direct sur la chauffe d'un matériau par courant de Foucault pour un matériau diamagnétique. Si sa résistance augmente, il y a moins de courant induit mais les courants induits provoquent plus de dégagement de chaleur. Ces deux effets sont d'ordre 1 et, tant que nous n'allons pas vers des extrêmes qui feraient du matériau un isolant, ils se compensent. L'influence du changement de résistance électrique se retrouve sur la longueur de pénétration, ce qui peut induire des variations spatiales de chauffe. Nous avons effectué une mesure 4 pointes de la résistivité de notre échantillon de graphite en fonction de la température entre 30 et 165 °C. La valeur que nous mesurons en moyenne sur cet intervalle est de $7,2 \times 10^{-4} \Omega.m^{-1}$. Sa variation en température est trop faible pour la considérer significative avec nos moyens de mesure. En considérant cette résistivité moyenne, nous arrivons à une longueur de pénétration de 28 μm . Or, notre échantillon fait plusieurs millimètres. Donc toute l'onde incidente est donc d'ores et déjà absorbée à température ambiante. De plus, le matériau conduit très bien la chaleur, amenuisant beaucoup les potentielles inhomogénéités de chauffe pouvant apparaître suite à un changement de résistivité. Les résultats pour trois champs magnétiques différents ($\mu_0 H_{max} = 34,2 ; 68,7 ; 91,9$ mT) à 300 kHz sont donnés Figure 2-7.

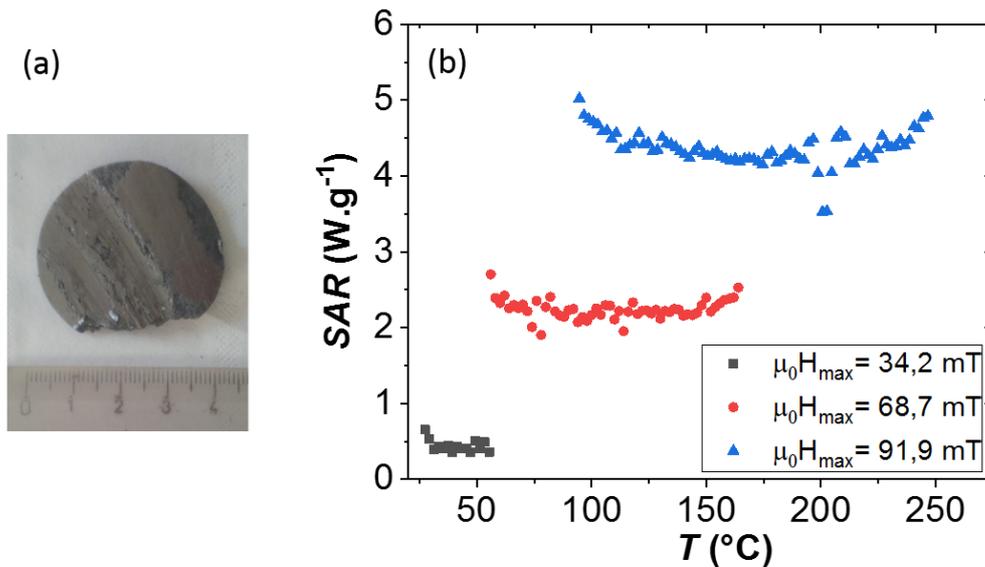


Figure 2-7 : (a) photo de graphite naturel expansé (GNE), (b) SAR d'un échantillon de GNE en fonction de la température pour trois champs magnétiques appliqués différents à 300 kHz.

Nous observons bien ici une variation très faible du SAR en fonction de la température.

b. Deux comportements types du chauffage par hystérésis

Dans le chapitre 1, nous avons donné une explication concernant la variation en température théorique de nanoparticules ferro- ou ferrimagnétique (Chapitre 1.II.1 -). Cette étude a présenté deux comportements différents pour deux types d'échantillons : les échantillons doux, avec une puissance de chauffe diminuant avec la température, et les échantillons durs avec un SAR augmentant puis diminuant avec la température. Nous avons donc utilisé deux échantillons présentant ces caractéristiques disponibles au laboratoire, dans l'objectif de chercher à observer ces effets.

Le premier échantillon est constitué de nanoparticules cœur-coquille de $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$, avec plusieurs cœurs par nanoparticule [Figure 2-8 (a)]. Ces nanoparticules nous ont été fournies par l'équipe d'Angel Milan, travaillant à l'Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA). Les nanoparticules de Fe_2O_3 ont un diamètre de $10,4 \pm 2,1$ nm. Les nanoparticules finales de $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ contiennent en moyenne 6 nanoparticules de Fe_2O_3 et ont un diamètre hydrodynamique de 115 nm mesuré par DLS. L'échantillon final est sous la forme d'une poudre

compacte de 60 mg de couleur ocre foncé, composé d'une masse de Fe_2O_3 de $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)=3,9$ mg et d'une masse de SiO_2 de $m(\text{SiO}_2) = 56,1$ mg.

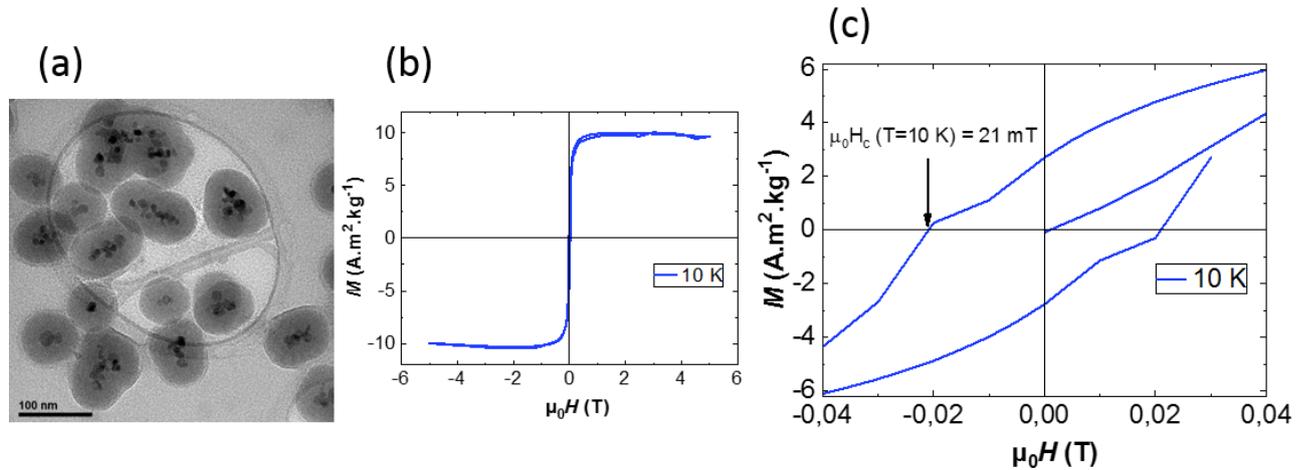


Figure 2-8 : (a) Images TEM de nanoparticules de $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ synthétisées à l'Institut de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), (b) cycle d'hystérésis DC à $T = 10$ K mesuré au SQUID, (c) Zoom sur le cycle d'hystérésis DC à 10 K pour observer un champ coercitif des nanoparticules à 10 K de $\mu_0 H_c(T = 10 \text{ K}) = 21 \text{ mT}$.

La donnée qui nous intéresse le plus ici est le champ coercitif. Celui-ci a été mesuré au SQUID en DC à $T = 10$ K [Figure 2-8 (b) et (c)]. A cette température, le champ coercitif est de $\mu_0 H_c(T = 10 \text{ K}) = 21 \text{ mT}$. Même s'il n'a pas été mesuré à température ambiante, celui-ci est nécessairement inférieur à ces 21 mT. Nous avons mesuré ensuite l'échauffement de cet échantillon à une fréquence de 300 kHz pour un champ maximal appliqué de $\mu_0 H_{max} = 91,9$ mT. Son champ coercitif à température ambiante est bien plus faible que le champ appliqué, mais celui-ci augmente avec la fréquence. Le résultat est donc difficilement prévisible sans plus d'information. Malgré tout, la variation en température du champ coercitif est plus importante que sa variation en fréquence [27]. Nous nous attendons donc potentiellement à une décroissance de la puissance de chauffe en fonction de la température. Le résultat de la mesure est montré Figure 2-9.

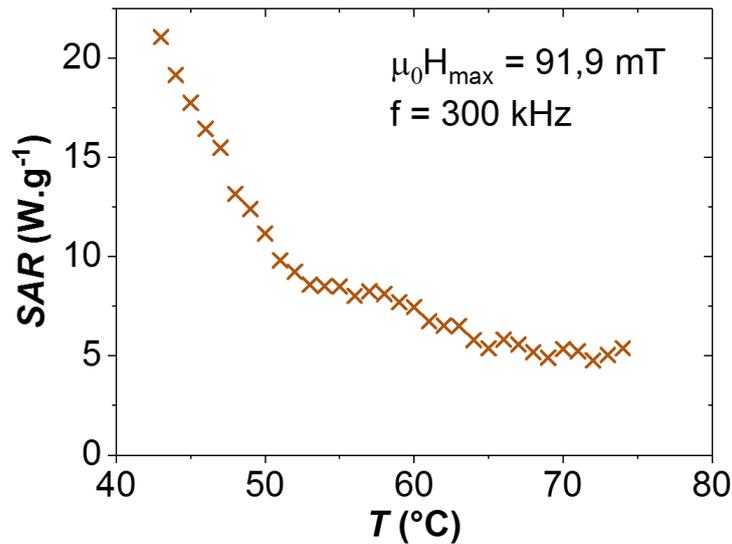


Figure 2-9 : Variation du SAR en fonction de la température d'un échantillon de Fe₂O₃@SiO₂ mesuré dans le calorimètre à double paroi dans lequel a été fait le vide pour un champ $\mu_0 H_{max} = 91,9$ mT à 300 kHz.

Nous observons bien ici une décroissance de la puissance de chauffe avec la température. Le SAR décroît de 21 ± 8 W.g⁻¹ à $T = 43$ °C jusqu'à 5 ± 8 W.g⁻¹ à $T = 73$ °C. Malgré l'incertitude sur ce résultat, la tendance décroissante de la puissance de chauffe reste significative. Cela nous indique qu'effectivement, le champ coercitif à température ambiante et pour un champ appliqué à 300 kHz est plus faible que l'intensité du champ appliqué de 91,9 mT.

Le deuxième échantillon disponible pour ces expériences de « comportement type » est composé de nano-bâtonnets de cobalt. Ceux-ci font 90 nm de long et ont un diamètre de 5 nm. Une image TEM d'un échantillon fraîchement synthétisé est présentée en Figure 2-10 (a). Ils sont cristallisés dans la phase hexagonal compact (hcp) dont l'axe c (le grand axe de la maille) est parallèle à l'axe des bâtonnets.

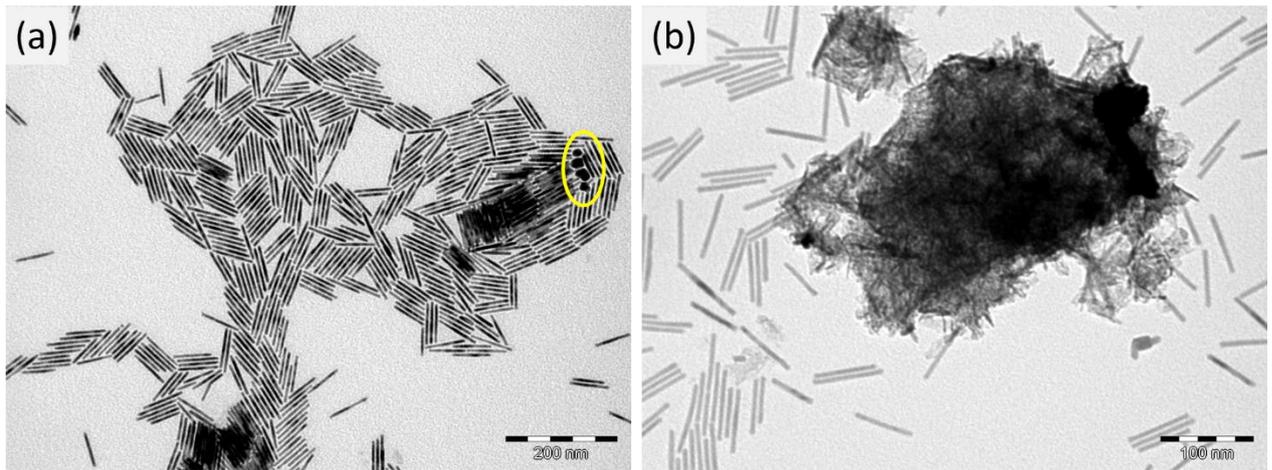


Figure 2-10 : (a) image TEM de nano-bâtonnets de cobalt fraîchement synthétisés au LPCNO, des nanoparticules sphériques présentes sous forme de résidus sont entourées en jaune (b) image TEM de nano-bâtonnets de cobalt supporté sur du siralox (particule poreuse de SiO_2 et Al_2O_3).

Ces nano-bâtonnets ont été caractérisés magnétiquement avec un VSM (Vibrating Sample Magnetometry) à $T = 5 \text{ K}$ et $T = 300 \text{ K}$ (Figure 2-11). Le zoom présenté en Figure 2-11 (b) nous permet d'observer leur champ coercitif, qui vaut $\mu_0 H_c(T = 300 \text{ K}) = 553 \text{ mT}$. Ces particules sont donc encore ferromagnétiques à température ambiante avec un très fort champ coercitif comparé au champ maximal qui peut être appliqué lors de nos mesures de puissance de chauffe (91,9 mT).

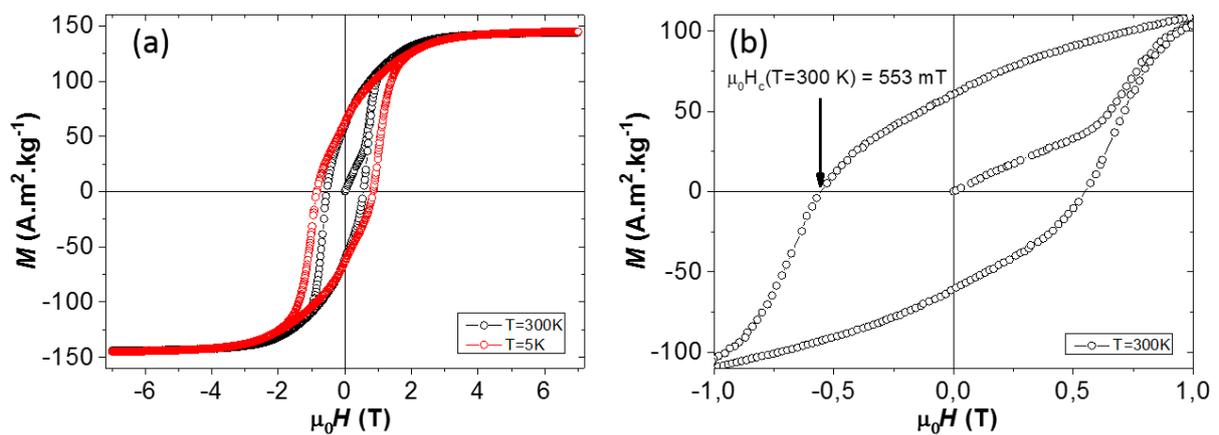


Figure 2-11 : (a) cycle d'hystérésis DC d'un échantillon de nano-bâtonnets de cobalt mesuré au VSM à $T = 5 \text{ K}$ et $T = 300 \text{ K}$, (b) Zoom du cycle d'hystérésis à $T = 300 \text{ K}$; le champ coercitif de cet échantillon de $\mu_0 H_c(T = 300 \text{ K}) = 553 \text{ mT}$.

Nous avons effectué des mesures de puissance de chauffe en fonction de la température. Nous nous sommes alors heurtés au problème de la stabilité de l'échantillon à haute température. La Figure 2-12 présente les résultats de trois mesures de température consécutives.

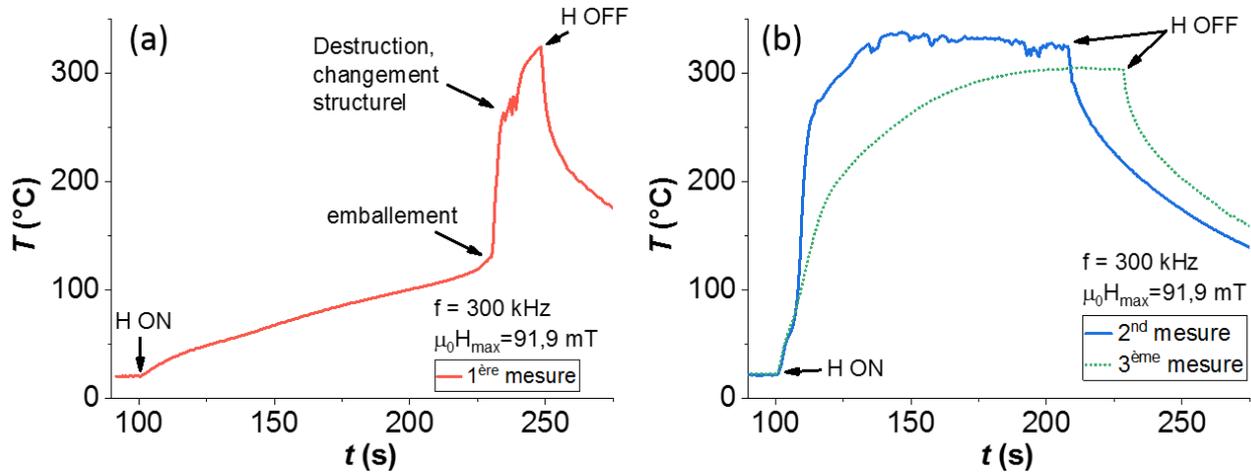


Figure 2-12 : Température en fonction du temps pour un échantillon de nano-bâtonnets de cobalt de 5x90 nm mesuré sous un champ magnétique à 300 kHz d'intensité $\mu_0 H_{max} = 91,9$ mT, (a) première mesure d'un échantillon frais, (b) mesures suivantes après la dégradation de l'échantillon lors de la première mesure.

Sur la Figure 2-12 (a), nous observons tout d'abord une montée progressive en température entre $t = 100$ s et $t = 225$ s. Le traitement de données nous indique que le SAR augmente en fonction de la température sur cette plage de données [Figure 2-13 (b)]. A $t = 225$ s, et pour une température $T = 120$ °C la température s'emballe et grimpe en flèche jusqu'à $T = 260$ °C en seulement 9 s. La température est alors instable autour de cette dernière valeur, puis réaugmente jusqu'à $T = 322$ °C, température à laquelle le champ a été coupé. Les mesures suivantes [Figure 2-12 (b)] montrent des comportements très différents, indiquant un changement dans l'échantillon. Nous retrouvons sur la seconde mesure [Figure 2-12 (b), courbe bleue pleine] le comportement instable de la température autour de 300 °C. Les mesures suivantes, dont un exemple est donné en Figure 2-12 (b) sur la courbe pointillée verte, sont alors répétables. Ces mesures nous indiquent un changement structurel de l'échantillon, qui n'est pas ce que nous voulions observer à la base. Ces observations ont été observées trois fois de suite, sur trois échantillons fraîchement synthétisés avec les mêmes valeurs de temps et de températures de déclenchement de l'instabilité en température (environ 120 s après l'application du champ pour une température d'environ 120 °C). Plusieurs éléments viennent compléter ces observations. Premièrement, la synthèse de ces nano-bâtonnets se fait à 150 °C.

II - Etude expérimentale

Ils sont donc stables au moins jusqu'à cette température, mais rien n'est garanti au-delà. Ils sont stabilisés par des ligands organiques, qui se détériorent au-dessus d'une température d'environ 200 °C, comme montré par des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG). De plus, des échantillons synthétisés à partir de ces nano-bâtonnets, avec un enrobage de nickel au bout des bâtonnets, aux propriétés de chauffe similaires, ont été utilisés pour des expériences de catalyse de la réaction de Sabatier (hydrogénation du CO₂). Ils sont restés à une température entre 300 et 345 °C pendant 2 heures. Les images TEM prises après montrent de gros blocs et plus du tout de nanoparticules.

Nous pouvons malgré tout en déduire la variation de puissance de chauffe avec la température sur la plage de mesure où l'échantillon ne se dégrade pas. Les résultats sont présentés sur la Figure 2-13. La courbe complète est donnée en Figure 2-13 (a), et le zoom sur la partie où l'échantillon ne se dégrade pas est donnée en Figure 2-13 (b).

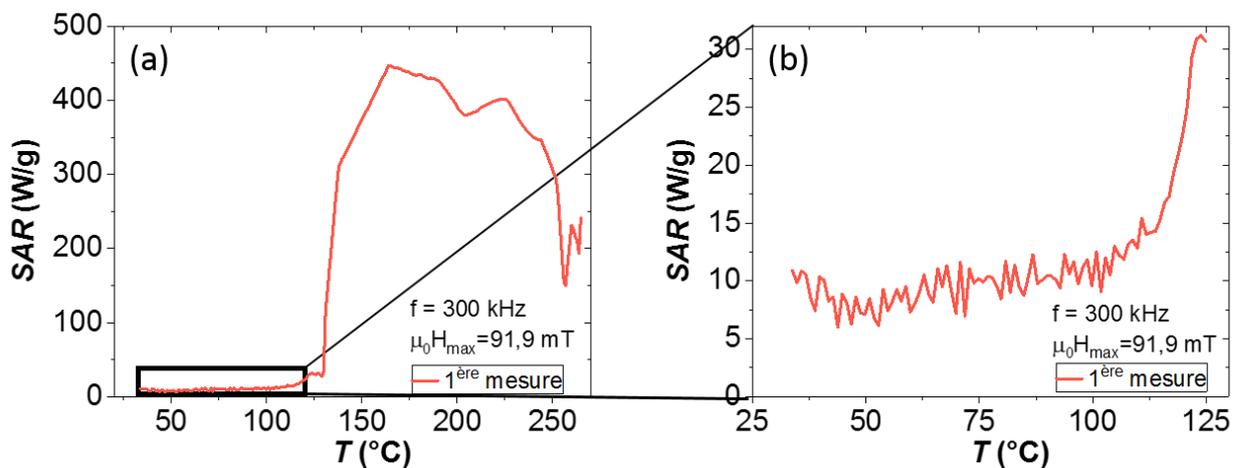


Figure 2-13 : (a) SAR en fonction de la température pour un échantillon de nano-bâtonnets de cobalt fraîchement synthétisé sous un champ magnétique à 300 kHz d'intensité $\mu_0 H_{max} = 91,9$ mT, (b) Zoom de cette même courbe entre 25 et 125 °C.

Nous observons donc dans la plage de mesure où l'échantillon est stable une augmentation de la puissance de chauffe en fonction de la température. Celle-ci passe de $8,6 \pm 6 \text{ W.g}^{-1}$ pour une température de 42 °C à $30 \pm 7 \text{ W.g}^{-1}$ pour une température de 122 °C. Encore une fois, l'incertitude est élevée mais l'augmentation est significative. La première remarque est que ce résultat contraste avec l'échantillon précédent de nanoparticules de maghémite. L'augmentation de puissance de chauffe pourrait être due à la diminution d'énergie

magnétocristalline du cobalt, comme expliqué dans le chapitre 1. Nous serions supposés observer une courbe en cloche de la puissance de chauffe, mais les changements structuraux irréversibles – probablement le frittage des nano-bâtonnets – ne nous permettent pas cette observation. Nous n'avons pas de mesures complémentaires pour évaluer l'anisotropie des nano-bâtonnets, sa variation en température, ni même la variation du champ coercitif avec la température. Cette anisotropie est ici complémentaire d'une forte anisotropie de forme, compte tenu du fort rapport d'aspect des nano-bâtonnets (90 nm de long pour 5 nm de diamètre) orientée dans la même direction que l'anisotropie magnétocristalline, puisque l'axe des nano-bâtonnets est le même que le grand axe de la maille hcp du cobalt. Nous pouvons observer sur la Figure 1-5 du chapitre 1 que l'augmentation de la puissance de chauffe pour le cobalt, en ne prenant en compte que l'anisotropie magnétocristalline, se fait entre 157 et 171 °C (430 et 445 K sur la figure). Lorsqu'est pris en plus en compte l'activation thermique, l'augmentation de la puissance de chauffe se fait entre 0 et 28 °C (273 et 301 K sur la figure). A noter que les particules simulées au chapitre 1 font 3 nm de diamètre, ce qui correspond à un volume de 113 nm³, tandis que nos bâtonnets de 90 x 5 nm ont un volume de 7069 nm³. L'activation thermique a donc une influence bien moindre sur notre échantillon que sur les particules simulées, et l'augmentation de la puissance de chauffe attendue doit se trouver entre les deux intervalles évoqués juste au-dessus. Y ajouter un terme constant d'anisotropie de forme aura pour effet de décaler ce pic vers les plus hautes températures. Nous observons une augmentation de cette puissance de chauffe pour des températures entre 50 et 120°C, sans possibilité d'interpréter la courbe à plus haute température. Cela ne constitue pas une preuve mais ne semble pas en désaccord à priori avec le modèle. Il est également possible que la présence de nanoparticules résiduelles [Figure 2-10 (a)] soit initiateur de cet emballement. Elles constituent un système plus proche de notre modèle et leur taille plus importante (~ 20 nm comparée aux 3 nm du modèle) explique aussi bien le décalage vers les hautes températures du pic, en plus d'une anisotropie de forme toujours à prendre en compte.

La très forte augmentation de la puissance de chauffe avec la température des échantillons de cobalt était bien ce à quoi nous pouvions nous attendre. En l'absence de mesures magnétiques complémentaires ou de mesures sur des échantillons ne présentant pas ces nanoparticules résiduelles, il est difficile d'attribuer avec certitude l'origine du phénomène observé à nos prédictions théoriques. Il n'est pas à exclure que l'augmentation très abrupte de la température soit due à une modification structurale des échantillons, même si nous pensons que la température à laquelle cela arrive est un peu faible pour cela. Nous pouvons malgré tout

insister sur le fait que deux échantillons différents (nanoparticules de maghémite et nanobâtonnets de cobalt) ont des comportements différents en température. Cela mérite d'être étudié si ces nanoparticules ont pour vocation à être utilisées pour du chauffage à haute température.

II.2 - Etude d'une série d'échantillons de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$

Pour pouvoir chauffer magnétiquement des nanoparticules jusqu'à des températures élevées, une condition nécessaire (mais pas suffisante) est d'avoir une température de Curie supérieure à la température voulue. Typiquement, pour une expérience de catalyse de la réaction de Sabatier, la température à atteindre est d'environ 300 °C, tandis que pour faire du reformage de propane à sec, la température voulue est de l'ordre de 600 °C, et une encore plus haute est nécessaire au reformage à sec du méthane. Dans le laboratoire ont été développées des particules de carbure de fer ($\text{Fe}_{2,2}\text{C}$), qui seront détaillées dans le chapitre suivant, et qui ont une très forte puissance de chauffe, du moins en solution : 2000 $\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$ pour un champ magnétique $\mu_0 H_{max} = 68 \text{ mT}$ à 93 kHz. Elles ont montrées de très bon résultats pour la catalyse de la réaction de Sabatier [22]. Leur température de Curie a été évaluée entre 400 et 450 °C à partir de celles des différentes phases de FeC contenues dans les nanoparticules. Cette température de Curie est suffisante pour chauffer les particules jusqu'aux 350 °C nécessaires à la réaction chimique. Pour réaliser les autres réactions chimiques à plus haute température, elles ne sont pas adaptées. Une thèse de chimie a donc été financée pour fabriquer des nanoparticules pouvant chauffer jusqu'à ces hautes températures [58]. Nos collègues ont donc eu l'idée d'étudier systématiquement différents alliages de fer et de cobalt avec des concentrations atomiques différentes, plus spécifiquement des particules de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ avec $x = [0,5 - 0,3 - 0,2 - 0,1]$. Cette différence de composition change leurs propriétés magnétiques, et nous donne l'occasion d'observer si ces différences se répercutent sur les mesures de puissance de chauffe.

Ces nanoparticules sont synthétisées par la décomposition simultanée d'un précurseur organométallique de fer et d'un de cobalt, en présence d'acide et d'hexadécylamine. Leurs tailles ont été déterminées par TEM, et leurs tailles de cristallite ont été déterminées par DRX en utilisant le modèle de Scherrer. Elles ont été analysées par spectroscopie des pertes d'énergie (EELS, en anglais), et par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, en anglais). Les particules obtenues ont effectivement une composition proche de celles attendues (Tableau 2-2), preuve que la synthèse est bien maîtrisée. Elles présentent néanmoins un aspect

cœur-coquille, qui se retrouve aussi sur les images de microscopie électronique en transmission à balayage aux grands angles en champ sombre annulaire (STEM-HAADF, en anglais) (Figure 2-14).

Tableau 2-2 : Tailles et compositions des nanoparticules de Fe_xCo_{1-x}

Nom	Taille TEM (nm)	Taille de cristallite (nm)	Structure	Composition expérimentale (EELS)	Micro-analyse (ICP-MS)
$Fe_{0,5}Co_{0,5}$	$10,2 \pm 0,7$	7,2	Cœur-coquille	$(Fe_{0,2}Co_{0,8})@ (Fe_{0,8}Co_{0,2})$	$Fe_{0,49}Co_{0,51}$
			Uniforme	$Fe_{0,45}Co_{0,55}$	
$Fe_{0,7}Co_{0,3}$	$17 \pm 2,8$	12,2	Cœur-coquille	$(Fe_{0,65}Co_{0,35})@ (Fe_{0,92}Co_{0,08})$	$Fe_{0,74}Co_{0,26}$
			Uniforme	$Fe_{0,77}Co_{0,23}$	
			Janus	$Fe_{0,8}Co_{0,2} / Fe_{0,63}Co_{0,27}$	
$Fe_{0,8}Co_{0,2}$	$17,8 \pm 1,8$	16,9	Cœur-coquille	$(Fe_{0,7}Co_{0,3})@ (Fe_{0,95}Co_{0,05})$	$Fe_{0,79}Co_{0,21}$
			Uniforme	$Fe_{0,9}Co_{0,1}$	
			Janus	$Fe_{0,95}Co_{0,05} / Fe_{0,8}Co_{0,2}$	
$Fe_{0,9}Co_{0,1}$	$22,9 \pm 2,5$	20,2	Cœur-coquille	$(Fe_{0,85}Co_{0,15})@Fe$	$Fe_{0,93}Co_{0,07}$
			Uniforme	$Fe_{0,92}Co_{0,08}$	

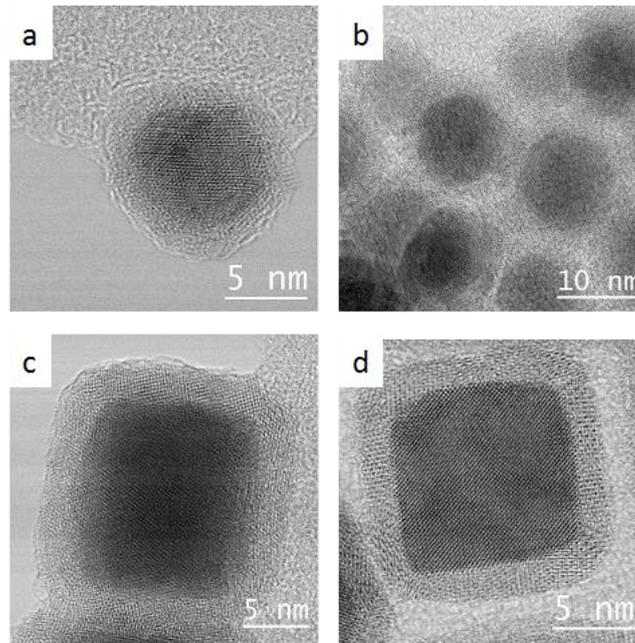


Figure 2-14 : Images STEM-HAADF de nanoparticules de Fe_xCo_{1-x} , (a) $x = 0,5$ (b) $x = 0,3$ (c) $x = 0,2$ (d) $x = 0,1$ (attention à l'échelle qui est différente sur l'image b).

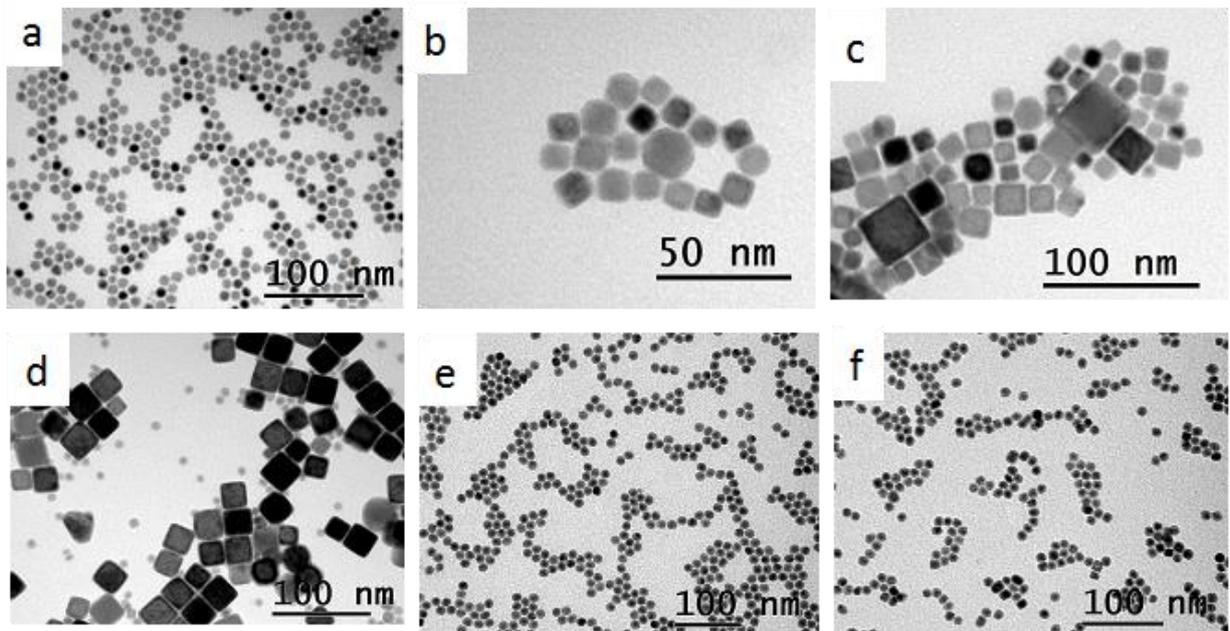


Figure 2-15 : images TEM des nanoparticules étudiées : (a)-(e) Fe_xCo_{1-x} avec (a) $x = 0,5$ (b) $x = 0,3$ (c) $x = 0,2$ (d) $x = 0,1$ (e) $x = 0$ (f) $Fe_{2,2}C$ (attentions aux échelles différentes sur les images).

Comme on peut le voir sur les images de la Figure 2-14 et la Figure 2-15 (en faisant attention aux échelles différentes) ainsi que dans le Tableau 2-2, la différence de composition s'accompagne d'une différence de taille et de forme. Les particules $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ sont sphériques,

les particules $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ sont « sphérico-cubiques » et les autres sont cubiques. Plus la concentration de cobalt diminue, plus les particules sont grosses. Leurs tailles (diamètre pour les sphériques, arrête pour les cubiques) varient de $10,2 \pm 0,7$ nm pour les $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ à $22,9 \pm 2,5$ pour les $\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$. Les différences alors observées sur leurs propriétés magnétiques et leurs propriétés de chauffe ne seront donc pas uniquement dues à un simple changement de composition.

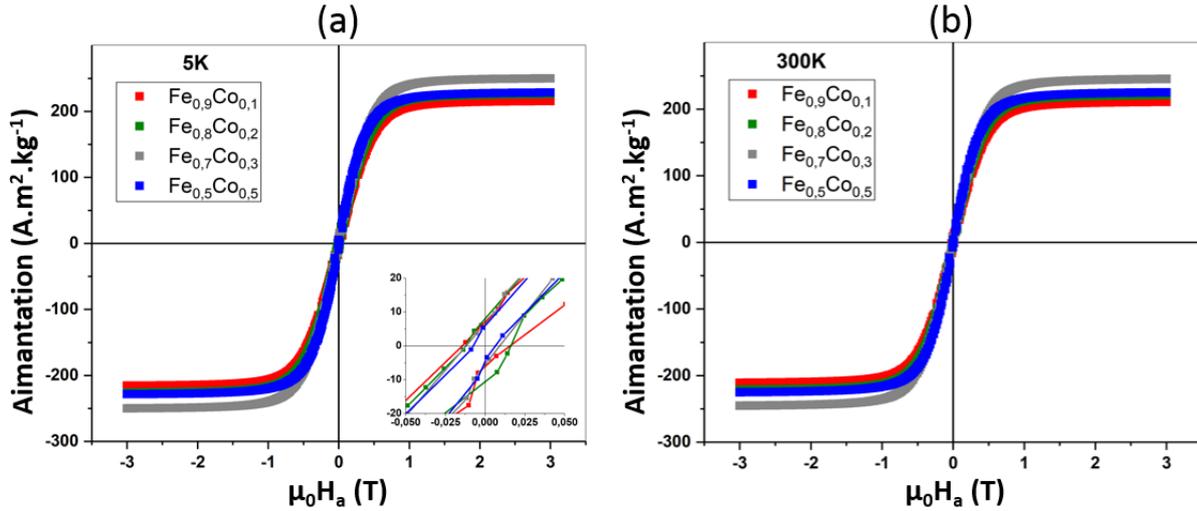


Figure 2-16 : Mesures VSM des nanoparticules de FeCo (a) à $T = 5$ K (en insert est présent un zoom sur les champs appliqués faibles) (b) à $T = 300$ K.

Tableau 2-3 : Propriétés magnétiques des échantillons de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ mesurées au VSM et comparaison avec les données interpolées à partir de celles du livre de Jiles [59] pour des valeurs de pourcentage atomique de cobalt tirées des mesures ICP-MS

Nom	$\mu_0 H_c(T = 5 \text{ K})$ (mT)	$M_s^{exp}(T = 300 \text{ K})$ ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$)	$M_s^{lit}(T = 300 \text{ K})$ ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$)	K_1 (kJ.m^{-3})
$\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$	$10 \pm 1,5$	225 ± 5	229,3	- 22,6
$\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$	$12 \pm 1,5$	240 ± 5	239,7	37,8
$\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$	$14 \pm 1,5$	221 ± 5	238,2	42,3
$\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$	$17,5 \pm 1,5$	211 ± 5	224,6	47,4

Ces nanoparticules ont été caractérisées magnétiquement par VSM à $T = 5$ K et $T = 300$ K (Figure 2-16 et Tableau 2-3). Plus il y a de cobalt dans l'alliage, plus le coercitif à 5 K est faible. Cela correspond bien avec la diminution de l'anisotropie magnétocristalline du premier ordre (K_1), étant donné que, à 5 K, la taille des particules influe a priori pas ou peu sur le champ coercitif. L'aimantation à saturation a une forme de cloche avec un maximum pour l'alliage $\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26}$ (correspondant à l'échantillon $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$). Ces données sont semblables à la littérature, et nous indiquent une très bonne cristallinité, corroborée par les images STEM-HAADF et la faible différence entre la taille des particules et leurs tailles de cristallite. Ces nanoparticules ont ensuite été supportées sur du Siralox, à des proportions proches de 10% massique, et des masses totales (particules+Siralox) d'environ 90 mg. Le but est de connaître leur puissance de chauffe dans des conditions proches des celles de catalyse. Nous avons mesuré la variation de puissance de chauffe en fonction de la température de ces échantillons, ainsi que des NPs de FeC, qui étaient jusqu'alors utilisées en catalyse. Pour obtenir la variation de la capacité calorifique des échantillons, nous avons utilisé les données des références [60] pour le fer et le cobalt. Nous avons ensuite calculé la capacité calorifique des nanoparticules en prenant à chaque température une pondération des deux éléments en fonction de leurs proportions atomiques.

Nous nous sommes alors heurtés à un problème similaire à celui rencontré lors des mesures de nano-bâtonnets de cobalt, à savoir la modification irréversible de l'échantillon au-dessus d'une certaine température. Par exemple, la Figure 2-17 montre les données obtenues pour un échantillon de $\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$. Nous l'avons mesuré une première fois pour des champs d'intensité croissante, puis une seconde fois de la même manière.

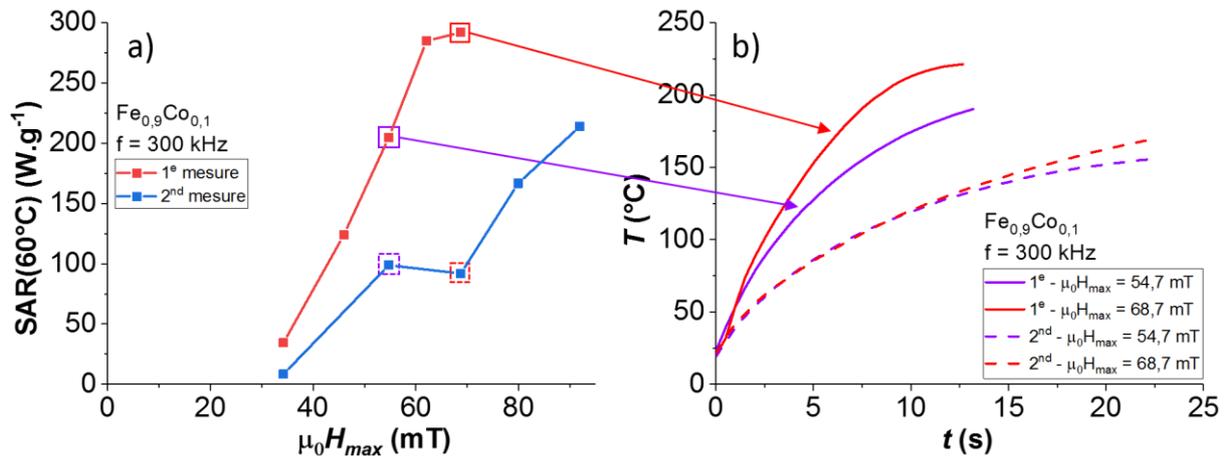


Figure 2-17 : Présentation de deux séries d'expérience pour un échantillon de $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$, (a) SAR à 60°C en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué, (b) courbe de température brute mesurée pour différents champs magnétiques lors de deux séries d'expérience consécutives.

La première série de mesure montre des puissances de chauffe supérieures à la seconde après avoir atteint 220°C (Figure 2-17 (b), courbe pleine rouge). Ce phénomène est parfois observé au cours d'une série de mesure. Un exemple est montré en Figure 2-18 pour l'échantillon de $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$.

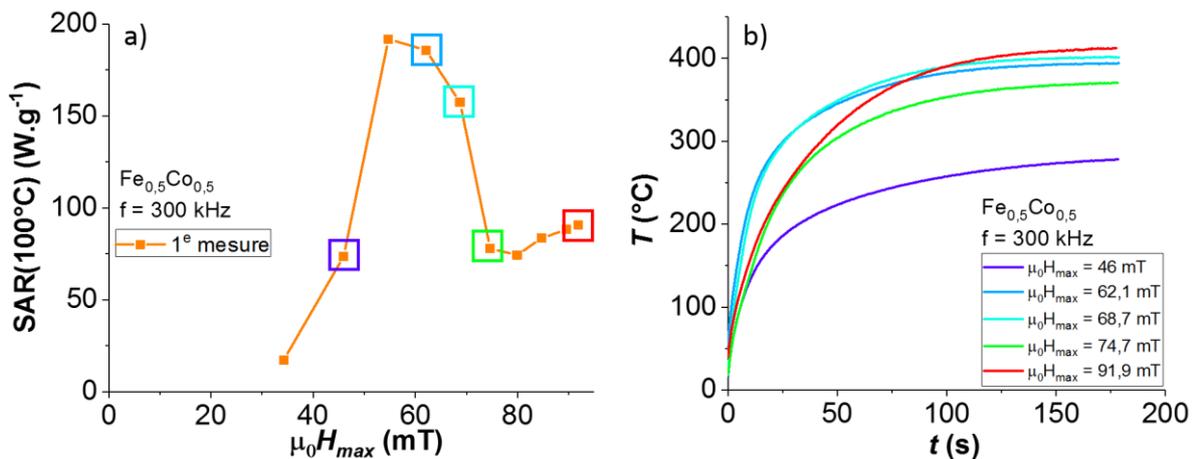


Figure 2-18 : Présentation d'une série de mesure de la puissance de chauffe en fonction de la température pour différentes intensités de champ magnétique pour l'échantillon de FeCo , (a) SAR à $T = 100^\circ\text{C}$ en fonction du champ maximal appliqué, (b) Mesures brutes de température associées à ces SAR.

Nous voyons ici qu'après avoir passé la barre des 350°C sous un champ $\mu_0 H_{\text{max}} = 62,1 \text{ mT}$ (Figure 2-18 (b), courbe bleue royale), l'échantillon chauffe moins vite, quand bien même il atteint finalement de plus hautes températures. Cela pourrait s'expliquer par l'agrégation ou par

le frittage de l'échantillon, comme observé au TEM suite aux expériences en catalyse. En effet, la température a moins d'influence sur de plus gros objets. La puissance de chauffe diminuerait moins avec la température sur des échantillons frittés. Ces changements sont irréversibles. Nous les avons associés à un changement structural de l'échantillon, une dégradation et un frittage des nanoparticules entre elles. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2-19. Ce sont les résultats obtenus après la modification de leur puissance de chauffe, puisque ce sont les mesures au champ appliqué le plus fort et donc le dernier de la série de mesure.

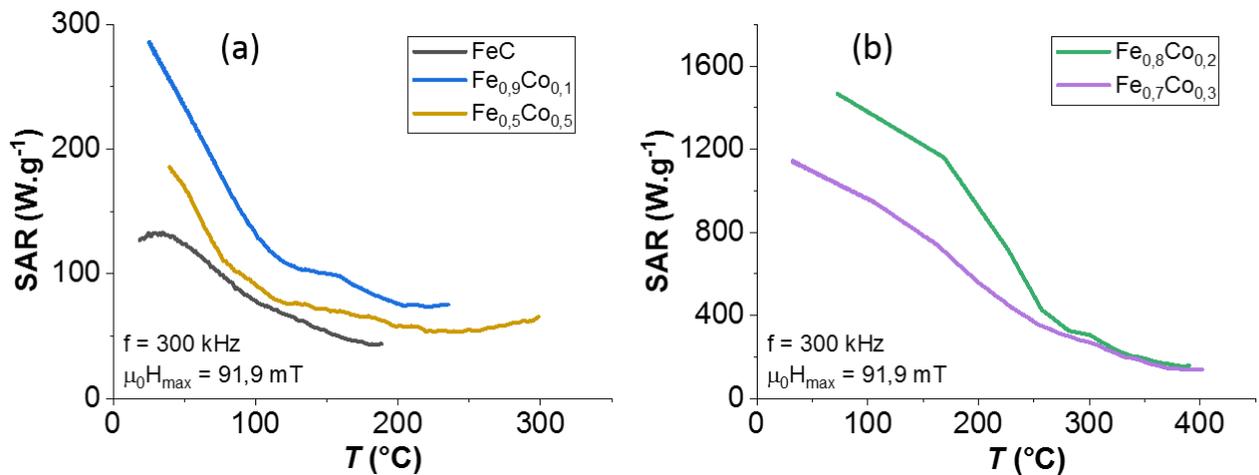


Figure 2-19 : Evolution de la puissance de chauffe avec la température pour différents échantillons de Fe_xCo_{1-x} et de FeC sous un champ magnétique à 300 kHz d'intensité $\mu_0 H_{max} = 91,9$ mT, (a) échantillon ne formant pas de chaîne, (b) échantillon formant des chaînes.

Tout d'abord, comme nous pouvions nous y attendre, tous ces échantillons présentent une puissance de chauffe qui diminue avec la température. En effet, elles présentent toutes (même le FeC, dont les mesures VSM n'ont pas été présentées ici) un champ coercitif – même à $T = 5$ K – bien inférieur aux 91,9 mT appliqués ici (c.f. Tableau 2-3 ci-dessus). Le frittage des échantillons concernés ne semble pas avoir modifié cette caractéristique au point que leurs comportements soient différents. La fréquence de 300 kHz ne semble également pas avoir augmenté les champs coercitifs des échantillons au point que ceux-ci excèdent 91,9 mT.

Nous pouvons alors distinguer deux types de comportement. Les échantillons de FeC, Fe_{0,9}Co_{0,1} et Fe_{0,5}Co_{0,5} ont des puissances de chauffe, à 75 °C par exemple, de 100, 116, et 181 W.g⁻¹ respectivement [Figure 2-19 (a)]. Les échantillons de Fe_{0,7}Co_{0,3} et Fe_{0,8}Co_{0,2} ont, à la même température, des puissance de chauffe de 1027 et 1458,5 W.g⁻¹ respectivement [Figure

2-19 (b)]. Un ordre de grandeur sépare ces puissances de chauffe. Cela vient du fait que ces deux derniers échantillons forment des chaînes une fois plongés dans le champ magnétique alternatif. Ces chaînes sont visibles à l'œil nu et deviennent incandescentes en quelques secondes à partir d'un champ appliqué $\mu_0 H_{max} = 54,7$ mT. Une photo magnifiquement cadrée est donnée en Figure 2-20. Comme vu dans le chapitre 1, l'agencement en chaîne augmente beaucoup la puissance de chauffe des nanoparticules.

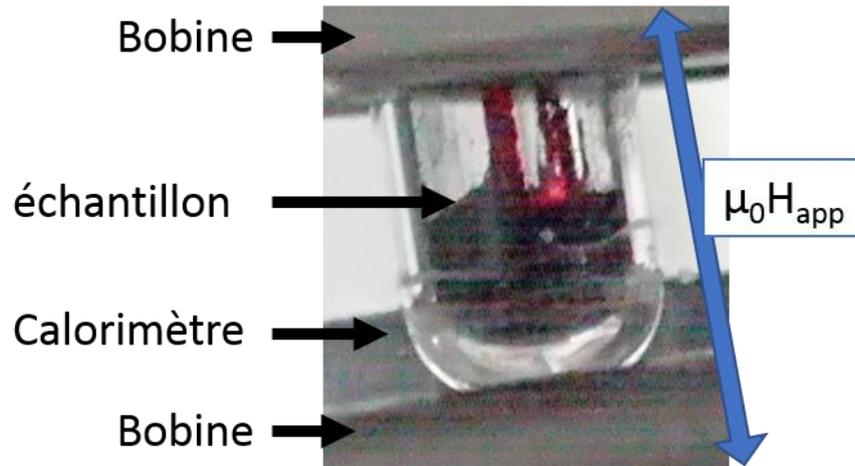


Figure 2-20 : Photo de l'échantillon de $Fe_{0,8}Co_{0,2}$ formant des chaînes incandescentes alignées avec le champ magnétique appliqué d'une intensité $\mu_0 H_{max} = 54,7$ mT.

Puisque les chaînes apparaissent spatialement de manière aléatoire sur l'échantillon, et que nous mesurons la température à sa surface, celles-ci ont une grande influence sur la mesure.

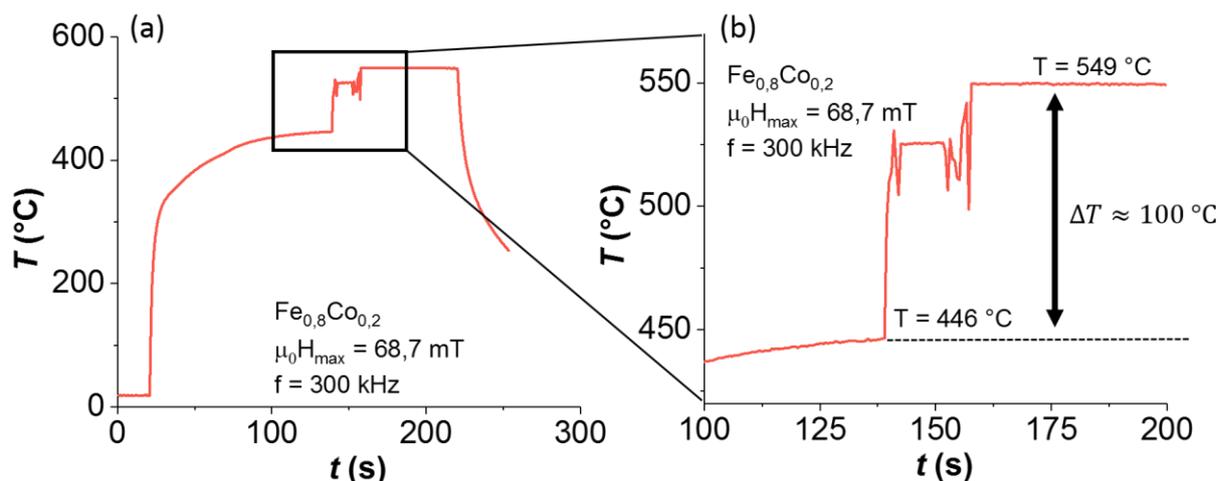


Figure 2-21 : Illustration de l'effet des chaînes sur la mesure de température de l'échantillon de $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, avec le déplacement du point de mesure à sa surface d'un endroit où il n'y a pas de chaîne à un endroit où il y en a : (a) courbe de température brute, (b) zoom sur le moment où le point de mesure a été déplacé.

Pour l'illustrer, la présence d'un laser de pointage sur le pyromètre ainsi qu'un léger jeu de notre système de fixation du pyromètre nous a permis de faire bouger le point de mesure d'un endroit où il n'y a pas de chaîne à un endroit où il y en a. La différence de mesure est alors d'une centaine de degrés, comme le montre la Figure 2-21 (b). Une telle différence a été observée sur les deux échantillons concernés. Les mesures de puissances de chauffe sont donc victime d'une grande variabilité lorsque des chaînes sont présentes. Celles présentées plus haut sur la Figure 2-19 (b) ne peuvent donc témoigner que d'un ordre de grandeur de la puissance de chauffe des nanoparticules. L'origine de la formation de chaînes pour ces deux échantillons en particulier n'a pas encore été élucidée. Leurs propriétés magnétiques ne sont pas drastiquement différentes de celles des autres échantillons. Cela pourrait provenir d'une moins grande proportion de nanoparticules effectivement supportées sur le Siralox que pour les autres échantillons.

Nous pouvons remarquer que les puissances de chauffe des échantillons de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ sont plus élevées que celle de l'échantillon de FeC. Ils sont donc utilisables pour la catalyse de la réaction de Sabatier, qui était jusqu'alors réalisée avec du FeC à une température comprise entre 300 et 350 °C. De plus, leur plus grande température de Curie peut à priori les destiner également à des réactions à plus haute température. Cependant, les pertes du calorimètre et la faible quantité de nanoparticules utilisées dans ces expériences ne nous ont pas permis de l'illustrer avec ces mesures.

Les particules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ ont été utilisées pour des expériences de catalyse par J. Marbaix, lors de sa thèse réalisée en parallèle avec la mienne. Elles montrent de très bons résultats pour la catalyse de la réaction de Sabatier, similaires à ceux obtenus avec les FeC, et ont permis de réduire la fréquence du champ de 300 kHz à 100 kHz. De plus, elles montrent de bons résultats pour les réactions de reformage à sec du propane et du méthane. Mais lors de ces réactions, soit la température était en dessous de 410 °C, soit l'échantillon s'emballait et la température augmentait de manière incontrôlée jusqu'à destruction de l'échantillon et du réacteur [58].

En conclusion de ce chapitre, nous avons mis au point un système permettant de mesurer la température d'échantillons de nanoparticules sous forme solide, sous vide ou sous atmosphère contrôlée, sous un champ magnétique alternatif allant jusqu'à $\mu_0 H_{max} = 91,9$ mT à 300 kHz. Nous avons mis au point une méthode de mesure permettant de déduire la variation de puissance de chauffe de ces échantillons en fonction de la température. Celle-ci semble valable si l'on ne prend en compte qu'une partie de la courbe brute de température, au vu des mesures sur un échantillon de graphite au comportement connu. Les précautions à prendre ont été explicitées. Cette méthode nous a permis d'étudier dans un premier temps deux échantillons aux comportements « types ». Le premier, des nanoparticules de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, montrent une puissance de chauffe qui diminue avec la température. Le second, des nano-bâtonnets de cobalt, voient leur puissance de chauffe augmenter avec la température. Ces comportements ont pu être reliés à leurs propriétés magnétiques différentes (état super-paramagnétique ou ferromagnétique) comme expliqué dans le chapitre 1. Nous avons ensuite étudié une série d'échantillons de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ afin d'en déterminer le potentiel pour des expériences de catalyse, et d'observer comment une évolution progressive des propriétés magnétiques changent leurs propriétés de chauffe. Leur grande disparité en tailles et en formes, ainsi que la dégradation ou la formation de chaînes pour certains échantillons, ne nous permettent pas de conclure sur l'influence des propriétés purement magnétiques. Malgré tout, les résultats obtenus sont explicables, et la diminution de leur puissance de chauffe avec la température correspond bien aux propriétés magnétiques mesurées. Nous avons pu observer qualitativement des mesures qui correspondent bien à la théorie. Nous pouvons résumer nos réalisations de la manière suivante :

- Une fois les temps courts à l'allumage et à l'extinction du champ retirés, la mesure semble donner des résultats cohérents. Cela nous est indiqué par les mesures sur le graphite.

- Nous ne mesurons que la surface de l'échantillon, qui peut être différente de l'intérieur de ce dernier. Cette disparité peut être importante puisque nous travaillons avec des nanoparticules. De plus, cela s'éloigne légèrement des conditions de notre application principale : la catalyse de réaction chimique. Cette dernière se fait dans le volume de l'échantillon. A cela vient s'ajouter une incertitude parfois élevée sur les mesures, due à la technologie infrarouge.
- Les mesures sur des « échantillons types », montrent une bonne corrélation avec ce qui était attendu. Nous avons montré cela avec des particules de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ et des nano-bâtonnets de cobalt.
- Certains échantillons subissent des changements structuraux irréversibles importants, et notre méthode permet indirectement de les mesurer. La modification reproductible des nano-bâtonnets de cobalt en est un bon exemple.
- Les mesures sur les chaînes de nanoparticules – inattendues puisque nos particules sont supportées – ne peuvent pas être interprétées quantitativement.

Des améliorations sont possibles pour renforcer les résultats et pousser plus loin les observations. La stabilité des échantillons en température est un premier axe. Cela fait déjà l'objet de recherche chez nos collègues chimistes. Par exemple, l'encapsulation des nanoparticules (notamment celle de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$) dans une matrice de carbone est déjà opérationnelle. Du point de vue de la mesure, les pertes thermiques restent le point important d'amélioration. En effet, notre stratégie de réduction des pertes par convection (vide dans les différents compartiments) nous ont montré que ce n'était pas la bonne stratégie. La majorité des pertes se font par conduction ou radiation. Concernant ce dernier mode de perte, il pourrait être intéressant de retravailler avec le verrier à un système réfléchissant suffisamment fin pour être insensible au champ. Cela représente malgré tout un défi technique. C'est bien sur les pertes par conduction qu'il est le plus facile de travailler, et celles-ci sont probablement les plus importantes. Remplacer notre calorimètre à double paroi par un simple tube entouré d'une couche de laine de roche ou de sable pourrait s'avérer d'une grande efficacité. Ce travail est en cours, mais présente une fragilité qui ne nous a pas permis de le concrétiser jusqu'à présent. Enfin, il pourrait être intéressant de fabriquer un système chauffant mettant l'échantillon à une certaine température d'équilibre et de mesurer la puissance de chauffe une fois l'échantillon chauffé de cette manière. Cela permettrait de ne plus être tributaire de l'échantillon pour se chauffer lui-même. Cela pourrait être fait avec un pistolet chauffant (comme pour les expériences présentées au chapitre 4).

Chapitre 3

Chapitre 3. Mesure de cycles d'hystérésis à haute fréquence

La mesure de cycles d'hystérésis à haute fréquence est un des moyens qui a été avancé pour mesurer la puissance de chauffe de nanoparticules. Comme expliqué dans le chapitre 1, la puissance de chauffe des nanoparticules est directement proportionnelle à l'aire du cycle d'hystérésis. Mesurer ces cycles apporte d'autres informations, puisqu'ils donnent en même temps les caractéristiques magnétiques de nos échantillons lorsqu'ils sont soumis aux champs que nous appliquons. Par exemple, des travaux publiés dans le groupe [24] ont montré une variabilité de cycles obtenus pour différents échantillons et ce malgré des puissances de chauffe mesurées par calorimétrie parfois similaires. Notamment, ils ont montré que la forme du cycle est très impactée par la présence ou non de chaînes de nanoparticules. Des particules formant des chaînes ont des cycles plus carrés, ce qui se traduit par une augmentation de trois paramètres : le ratio M_r/M_s , la susceptibilité au champ coercitif, et naturellement l'équerrage (squareness) des cycles. Pour faire suite à ces résultats, nous avons mis en place une mesure de l'évolution temporelle des cycles d'hystérésis à haute fréquence d'échantillons magnétiques, afin de suivre cette formation de chaînes dans nos échantillons. La première partie de ce chapitre expliquera la mise en place de l'expérience. Cela nous a permis dans un premier temps d'expliquer la différence drastique de la puissance de chauffe entre deux échantillons très similaires de FeC, l'un pouvant former des chaînes et l'autre non. Par la suite, une étude plus poussée sur des nanoparticules de FeNi₃ formant des chaînes nous a permis d'observer l'influence de l'intensité et de la fréquence du champ appliqué sur ce phénomène. La deuxième partie du chapitre présentera donc tous ces résultats. Enfin, l'amélioration de cette expérience jusqu'à la possibilité de mesurer les tous premiers cycles d'hystérésis des nanoparticules a un intérêt expérimental. La méthode pour mettre en place une telle expérience sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre.

I. Mise en place d'une mesure de l'évolution temporelle des cycles d'hystérésis à haute fréquence

Nous ne sommes pas partis de rien pour mettre en place la mesure de l'évolution temporelle des cycles d'hystérésis. Une installation déjà en place au laboratoire permettait de

I - Mise en place d'une mesure de l'évolution temporelle des cycles d'hystérésis à haute fréquence

mesurer ces cycles à 50 kHz. Cela a été publié en 2014 [61], et est très similaire à une installation publiée par Garaio et al. [62]. Le principe de la mesure de l'aimantation est, lui, très courant et n'est pas spécifique aux mesures de cycle d'hystérésis à haute fréquence. Un échantillon soumis à un champ magnétique extérieur variable génère à son tour un champ magnétique variable. Si l'échantillon est placé dans une petite bobine, son champ magnétique variable provoque l'apparition d'une tension électrique variable aux bornes de la bobine, proportionnelle au champ produit par l'échantillon. Mais le champ extérieur, lui aussi, induit une tension aux bornes de cette bobine, noyant le signal généré par l'échantillon. La technique utilisée pour n'obtenir que le signal de l'échantillon est de placer deux bobines dans le champ magnétique, enroulées dans des sens contraires. Celles-ci sont appelées « bobines pick-up ». Si ces deux bobines ressentent le même champ magnétique, la tension aux bornes des deux sera nulle : les deux bobines se compensent. L'échantillon venant se placer dans une des deux bobines induit alors un champ supplémentaire dans cette bobine-là. La tension aux bornes des deux bobines sera alors proportionnelle uniquement au champ généré par l'échantillon. La compensation réelle du signal du champ par la présence des deux bobines est compliquée à obtenir en pratique. Le champ doit être exactement le même et les deux bobines doivent être exactement les mêmes. Ces éléments étant tous réalisés à la main par nos soins, la compensation n'est jamais parfaite. Plusieurs méthodes sont utilisées pour palier à ce problème. Par exemple, Lenox et al. [63] utilisent une troisième bobine pouvant se déplacer verticalement pour « capter » plus ou moins du champ émis par la bobine extérieure et ajouter ce signal aux deux autres bobines pour compenser le tout. La méthode utilisée au laboratoire se fait en deux étapes. La première est l'ajustement en hauteur des bobines pick-up afin de minimiser le signal à leurs bornes en présence du courant alternatif dans la bobine principale. Cette méthode utilise le fait que le champ à l'intérieur de la bobine n'est pas parfaitement homogène et varie en fonction de la hauteur. La seconde, également utilisée par Garaio et al. [62], consiste à mesurer un « blanc » : un signal sans échantillon, et de venir le soustraire au signal obtenu en présence de l'échantillon. La particularité de notre méthode est de mesurer à la fois la tension aux bornes des deux bobines pick-up pour obtenir le champ de l'échantillon et la tension aux bornes d'une des deux bobines pour obtenir le champ appliqué. Le traitement de données se fait ensuite en partant de la loi de Lenz, à savoir que la tension aux bornes d'une bobine est proportionnelle à la dérivée temporelle du flux du champ magnétique à travers cette bobine. Si l'on appelle $e_1(t)$ la tension variable mesurée aux bornes d'une bobine, et $e_2(t)$ la tension variable mesurée aux

bornes des deux bobines [Figure 3-1 (a), (b) et (c)], les formules mathématiques utilisées pour retrouver le champ appliqué et l'aimantation de l'échantillon sont [61] :

$$\mu_0 H(t) = \frac{\int e_1(t) dt}{n S_{bob}} \quad (3-1)$$

$$M(t) = \frac{\int [e_2^{ech}(t) - e_2^b(t)] dt}{\mu_0 n S_{ech} \phi \rho} \quad (3-2)$$

$$M_V(t) = \frac{\int [e_2^{ech}(t) - e_2^b(t)] dt}{\mu_0 n S_{ech} \phi} \quad (3-3)$$

avec M l'aimantation massique (en $A.m^2.kg^{-1}$), M_V l'aimantation volumique (en $A.m^{-1}$), S_{bob} la surface d'une spire de la bobine pick-up, n le nombre de spires de la bobine pick-up, S_{ech} la surface de l'échantillon, autrement dit la surface interne du porte échantillon, ϕ la fraction volumique de matériau magnétique dans l'échantillon, et ρ la masse volumique du matériau magnétique. Dans la pratique cette intégration est faite numériquement par la méthode des trapèzes sur un temps correspondant à une période du champ. Il est alors possible de tracer M en fonction de $\mu_0 H$ pour une période afin d'obtenir le cycle d'hystérésis de l'échantillon [Figure 3-1 (d)].

I - Mise en place d'une mesure de l'évolution temporelle des cycles d'hystérésis à haute fréquence

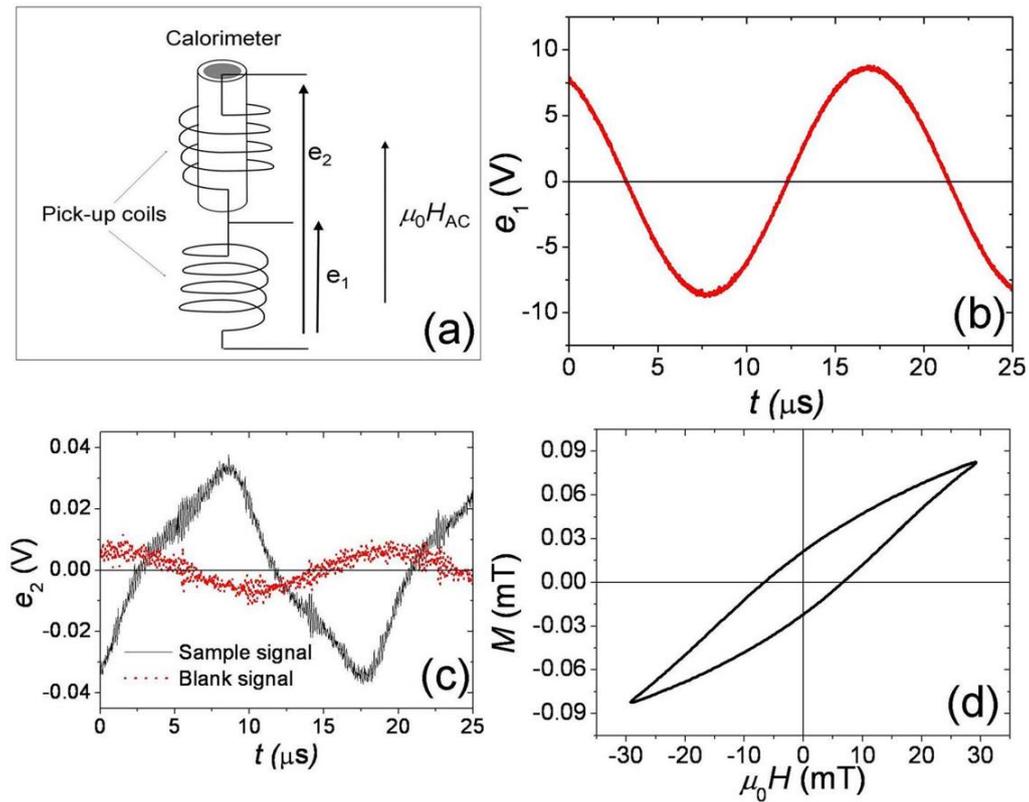


Figure 3-1 : (a) schéma illustrant la mesure par les deux bobines "pick-up", (b) signal typique mesuré aux bornes d'une bobine, proportionnel au champ appliqué, (c) signaux mesurés aux bornes des deux bobines "pick-up" en présence de l'échantillon (courbe noire) et sans échantillon (points rouges), (d) Cycle d'hystérésis obtenu après la soustraction du blanc au signal de l'échantillon et l'intégration numérique. Figure tirée de [61].

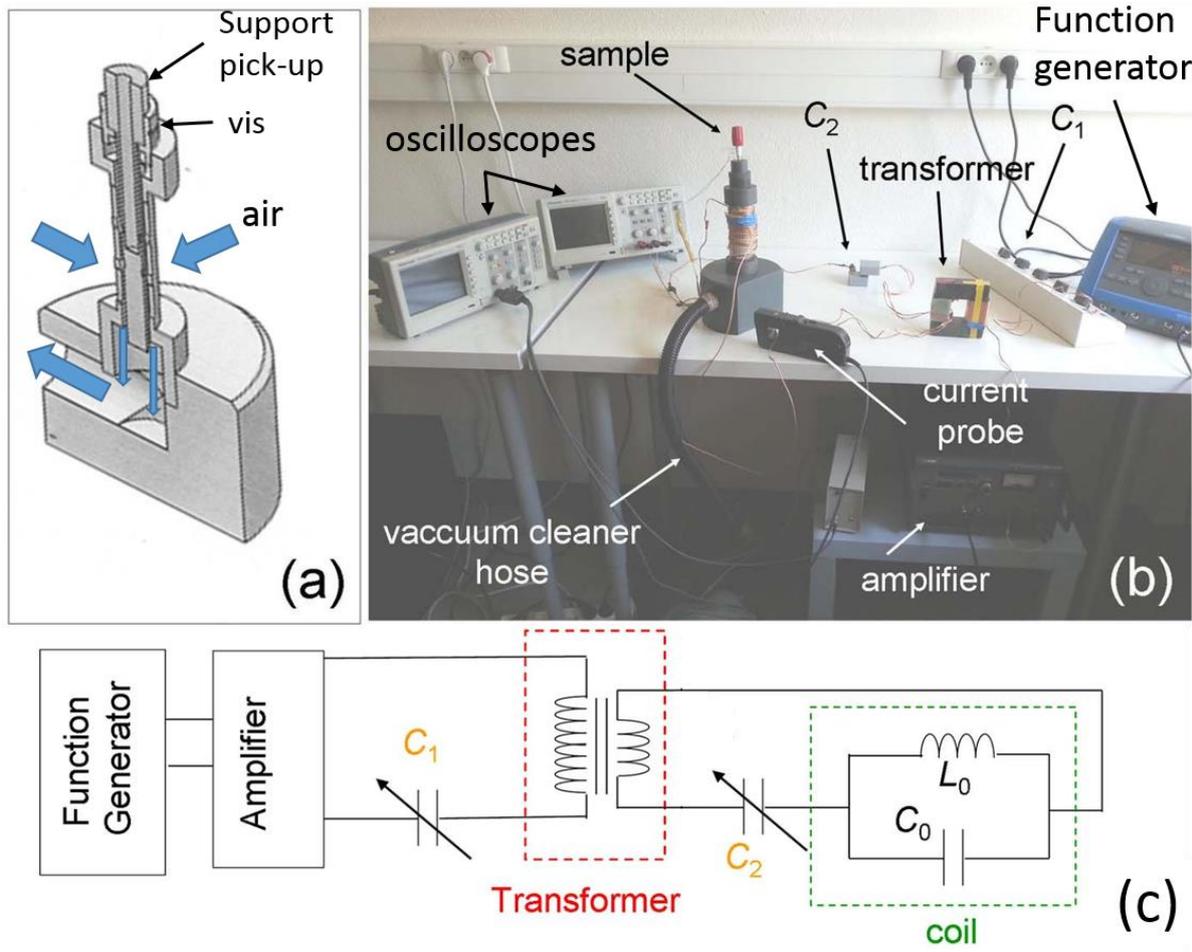


Figure 3-2 : Installation expérimentale initiale de mesure de cycle d'hystérésis haute fréquence : (a) schéma du support en PVC de la bobine et du porte échantillon, (b) photo de l'installation, (c) schéma électrique de la génération du champ magnétique alternatif, figures tirées de [61].

Le matériel utilisé est présenté sur la Figure 3-2 ci-dessus. La bobine principale est faite à partir d'un support cylindrique en PVC réalisé à l'atelier mécanique de l'INSA qui, depuis, n'existe plus. Ce support est troué afin de laisser passer l'air. Il est placé sur un socle dans lequel peut être inséré un tuyau d'aspirateur. L'air est ainsi aspiré depuis l'extérieur de la bobine, entraînant son refroidissement [Figure 3-2 (a)]. Du fil de Litz est utilisé pour faire la bobine. Ce fil est constitué d'une multitude de fils de cuivre très fins (480 fils de 0,071 mm dans notre cas) isolés et tressés les uns avec les autres. Le but est de limiter l'effet de peau, en forçant le courant à passer par toute la section du câble ainsi formé. Ces fils sont couramment utilisés pour le transport de courant sur les grosses installations électriques utilisant du courant alternatif. Cette bobine est constituée de 5 couches successives de 38 spires, séparées par un filet de type filet de pêche pour éliminer le claquage diélectrique entre les couches tout en permettant la circulation de l'air. Le courant dans la bobine principale est généré par une amplification de la tension

I - Mise en place d'une mesure de l'évolution temporelle des cycles d'hystérésis à haute fréquence

délivrée par un générateur de fonction (circuit primaire) suivit par un transformateur qui délivre le courant dans un circuit RLC série (circuit secondaire) [Figure 3-2 (c)]. La bobine principale peut être représentée par une inductance en parallèle avec une capacitance. Les deux condensateurs C1 et C2 sont variables pour pouvoir ajuster l'impédance du circuit à la fréquence du signal délivré par le générateur de fonction. Cela permet de faire varier facilement la fréquence entre différentes expériences. Pour vérifier que le circuit est à la bonne impédance, le courant dans le circuit secondaire est mesuré avec une pince ampèremétrique et comparé sur un oscilloscope avec la tension délivrée par l'amplificateur. Lorsque les deux signaux sont en phase, l'impédance du circuit est adaptée. Les bobines pick-up sont fabriquées sur un support en PVC inséré dans la bobine principale sur une vis. Cette dernière permet de régler la hauteur des bobines pick-up dans la bobine principale afin de compenser efficacement le signal du champ appliqué [Figure 3-2 (a)]. Les signaux $e_1(t)$ et $e_2(t)$ sont envoyés sur deux voies d'un oscilloscope branché à un ordinateur. Un programme en langage Python enregistre les signaux et traite les données.

La première méthode pour obtenir l'évolution temporelle des cycles d'hystérésis se base sur le déclenchement de la mesure par l'oscilloscope (le trigger). C'était la méthode utilisée avant mon arrivée et que nous avons améliorée avant de faire les études présentées ici. Pour les temps courts, inférieurs à 50 ms après l'application du champ magnétique extérieur, le signal du champ (e_1) constitue le trigger et l'oscilloscope est programmé pour déclencher l'acquisition après x millisecondes, x pouvant être choisi entre 1 et 50. Pour les temps supérieurs à 50 ms, on ne peut pas utiliser le trigger de l'oscilloscope et l'arrêt se fait à la main en appuyant sur le bouton d'acquisition (Run/Stop) à l'aide d'un chronomètre. Le temps minimal d'application du champ avant ce type de déclenchement à la main est d'une seconde. Les deux désavantages évidents de cette technique est le manque de précision sur le temps, et l'absence de mesure entre 50 ms et 1s. Pourtant, nous allons voir plus loin que cette période temporelle est importante. Un autre désavantage est que la mesure en fonction du temps se fait point par point, contrairement à une acquisition en continu. En effet, pour obtenir un cycle à un temps t , il faut attendre jusqu'à déclencher le trigger à ce temps précis sans possibilité de récupérer les données avant ou après. Nous sommes obligés de recommencer la mesure de zéro pour acquérir le cycle au temps $t+1$. Il faut donc replacer l'échantillon dans son état initial entre chaque mesure. Cela était fait en plaçant l'échantillon dans un bain à ultrasons pendant plusieurs minutes puis en le refroidissant

dans de l'eau à température ambiante. Cette méthode amène un facteur de non répétabilité et est très longue.

La première amélioration que nous avons mise en place est un interrupteur sur le circuit secondaire piloté par un arduino. L'interrupteur en question est constitué de deux transistors MOSFET de puissance en carbure de silicium, pouvant supporter une tension de 1200 V et un courant de 62 A avec un temps de montée de 52 ns (C2M0040120D de chez Wolfspeed). Un transistor de ce type faisant apparaître par construction une diode entre la source et le drain, il ne peut pas à lui tout seul bloquer un courant alternatif. Nous avons donc opté pour deux transistors dont les deux sources sont connectées. Le drain du premier est connecté à une borne du transformateur et le drain de l'autre est connecté à une borne du condensateur C2 (Figure 3-3 ci-dessous). Leurs deux grilles sont connectées pour un déclenchement simultané. Ces transistors fonctionnent avec une tension grille-source de 14 V. L'arduino ne peut délivrer que du 0-5 V. Nous avons donc utilisé un optocoupleur et une alimentation continue pour amener une tension de 14 V entre la source et la grille. En effet, l'optocoupleur permet d'amener une tension voulue entre deux bornes et de piloter cette tension par du 0-5 V. L'autre avantage de l'optocoupleur est qu'il isole l'arduino en cas de mauvaise manipulation, puisque le courant à travers la source peut monter jusqu'à 25 A. Nous avons donc ainsi un interrupteur haute fréquence haute puissance pilotable par arduino dont le schéma complet ainsi qu'un schéma équivalent sont donnés Figure 3-3 ci-dessous. Cette solution peut paraître complexe, mais un interrupteur mécanique est toujours victime de l'effet rebond. La mise en place du signal ne se fait pas d'un coup, l'interrupteur rebondi sur le contact lors du déclenchement, et cela vient perturber l'application du champ dans les premières millisecondes. L'interrupteur que nous utilisons ici étant à base de transistor, il n'est pas victime de cet effet. Par ailleurs, il est pilotable par arduino. Nous avons donc la possibilité de déclencher le champ, puis de déclencher l'acquisition après un certain temps. En effet, il est possible de brancher une sortie de l'arduino sur l'entrée « trigger » de l'oscilloscope. L'arduino peut donc déclencher l'interrupteur, attendre un certain temps, et déclencher l'acquisition. Cette solution règle donc les problèmes liés au manque de précision sur le temps et sur l'absence de mesure entre 50 ms et 1 s, puisque ce temps est maintenant géré électroniquement. C'est avec cette version de l'installation que nous avons réalisé l'étude sur les échantillons de FeC qui est présentée plus bas (Chapitre 3 – II.1).

I - Mise en place d'une mesure de l'évolution temporelle des cycles d'hystérésis à haute fréquence

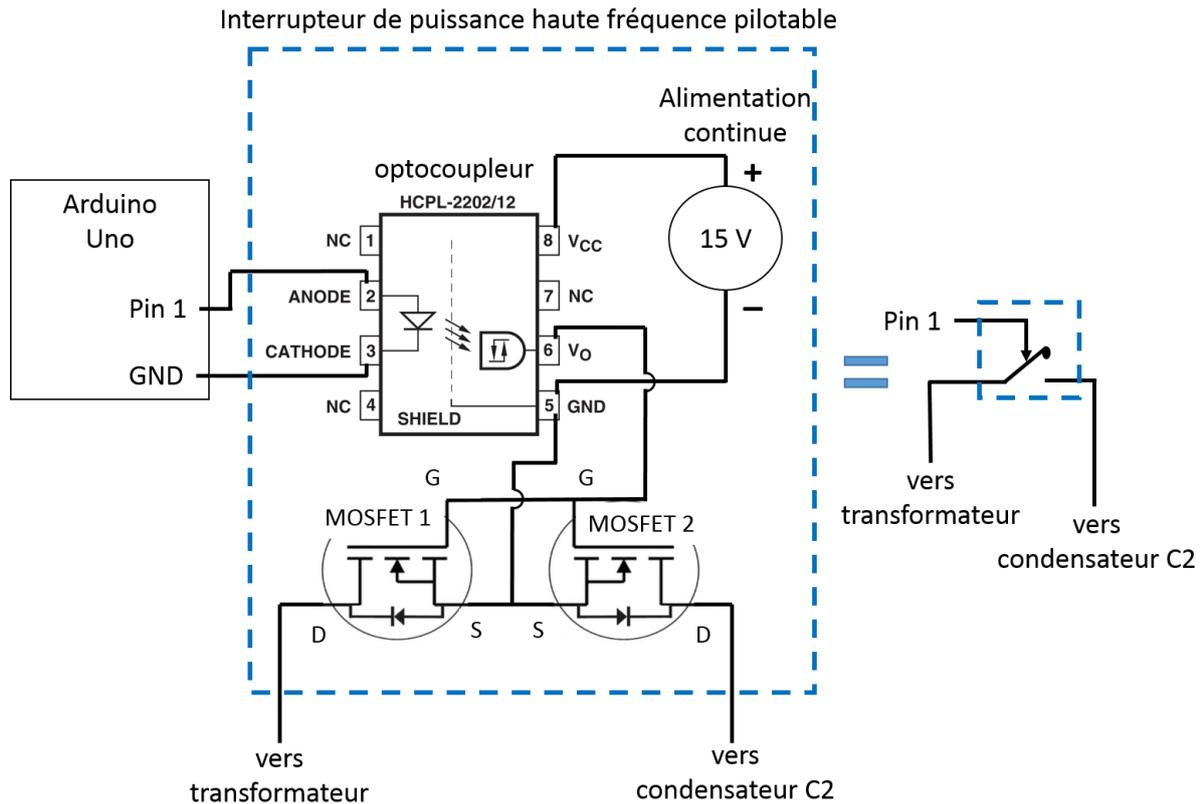


Figure 3-3 : schéma électrique de l'interrupteur de puissance haute fréquence pilotable par arduino, et représentation schématique équivalente.

Ces mesures restent néanmoins soumises au fait de devoir repartir de zéro entre chaque acquisition d'un cycle à un temps donné. Pour pallier à cela, il faut un système dont l'acquisition se fait en un temps très court, voire un système qui acquière en continu les signaux des bobines pick-up. L'oscilloscope utilisé jusqu'alors, le Tektronix2000 [Figure 3-1 (b)] branché à l'ordinateur par un câble usb, prend au mieux 4 s entre deux acquisitions. Il est impensable de vouloir mesurer les cycles en fonction du temps avec un point toutes les 4 s. Nous avons donc changé de matériel d'acquisition et opté pour une carte oscilloscope intégrée dans un châssis connecté à l'ordinateur, afin de raccourcir énormément ce délai. L'oscilloscope est une carte NI-5114 et le châssis est un PXIe-1073 branché à l'ordinateur via une carte PCIe. Cela nous permet d'avoir un temps entre deux acquisitions de 1 ms. L'acquisition n'est donc pas continue mais un cycle peut être mesuré toutes les millisecondes, ce qui est amplement suffisant pour l'étude que nous avons réalisée avec, à savoir celle concernant les échantillons FeNi présentée plus bas (Chapitre 3 – II.II). Le déclenchement de l'acquisition ne se fait plus via l'arduino mais informatiquement via un logiciel réalisé en langage LabVIEW. L'acquisition des premiers

cycles se fait par un trigger sur le signal du champ (e_1). Cette amélioration nous permet d'acquérir en une fois tous les cycles à différents temps. Le traitement des données est effectué par un programme écrit, lui, en langage Python.

II. Etude de la formation de chaîne de nanoparticules

II.1 - Explication de la chauffe ou non d'un échantillon de FeC

La première étude montrant le potentiel de ces mesures concerne des nanoparticules de FeC, utilisées au laboratoire depuis 2012 [64]. Celles-ci ont notamment fait l'objet de publications montrant une puissance de chauffe en solution extrêmement élevée comparée au reste de la littérature et de très bons résultats en catalyse de réactions chimiques [22], [65], [66]. L'étude plus détaillée de leurs caractéristiques et du mécanisme de chauffe de ces nanoparticules a été publiée au cours de cette thèse [67]. Cette étude est présentée plus bas, et plus de détails pourront être trouvés dans la publication originale.

Les particules de FeC sont synthétisées à partir de particules de Fe, elles-mêmes synthétisées par la décomposition d'un précurseur organométallique en présence d'hexadécylamine et d'acide palmitique. Les particules subissent ensuite une décantation et un lavage, pour obtenir un échantillon avec une certaine quantité de fer. Cette quantité a été déterminée par des analyses thermogravimétriques (ATG) comme valant 78 wt%. Elles subissent alors une étape de carburation, sous CO à 2 bar et H₂ à 2 bar dans du mésitylène à 150 °C pendant plusieurs jours. Deux échantillons différents ont été obtenus selon le temps de carburation. Le premier a été carburé pendant 96 h, et le second pendant 48 h. Ces deux échantillons montrent des SAR drastiquement différents. Le premier (FeC-1) ne chauffe pas du tout, tandis que l'autre (FeC-2) a un SAR d'environ 1260 W.g⁻¹ sous un champ $\mu_0 H_{max} = 66,5$ mT à 93 kHz, déterminés par des mesures calorimétriques en solution. Pourtant, leurs propriétés magnétiques mesurées par VSM sont très similaires, comme le montrent les mesures résumées dans le Tableau 3-1. La différence entre ces deux populations de particules vient de leur capacité à se mouvoir dans la solution. En effet, les FeC-1 sont entourés d'une très fine couche de silice, apparue à cause de présence de Si dans le précurseur de fer utilisé pour la synthèse. Celle-ci rend impossible la dispersion des particules dans la solution et les fait précipiter au fond du porte échantillon instantanément.

Tableau 3-1 : Caractérisation des particules FeC-1 et FeC-2 obtenues après deux temps de carburation différents. Tableau tirée de [67]

^a mesures ATG, ^b mesures calorimétriques sous un champ $\mu_0 H_{max} = 66,5 \text{ mT}$ à 93 kHz, ^c mesures VSM à 300 K, ^d mesures à 4 K.

Processus de carburation

	NPs FeC-1 (this work, 96 h carburation)	NPs FeC-2 (this work, 48 h carburation)
Size (nm)	$13.3 \pm 1.6 \text{ nm}$	$14.4 \pm 1.3 \text{ nm}$
ΔP after reaction (bar)	>2	0.8
Starting Fe(0) NPs (Fe wt%^a)	Fe-1 (78%)	Fe-1 (78%)
Dispersible in Mesitylene	No	Yes
SAR ($\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$)^b	0	1260
Magnetic properties ^c	$M_s = 170 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ $M_r = 23 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ $\mu_0 H_c = 0.051 \text{ T}$ $\chi_m = 0.043$	$M_s = 168 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ $M_r = 28 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ $\mu_0 H_c = 0.055 \text{ T}$ $\chi_m = 0.043$
Mössbauer spectroscopy ^d	$\text{Fe}_{2.2}\text{C}$ (60 %) Fe_5C_2 (28%) Fe(0) (8%)	$\text{Fe}_{2.2}\text{C}$ (52%) Fe_5C_2 (32%) Fe(0) (12%)

Pour pallier à ce problème, les particules de FeC-1 ont été dispersées dans du mésitylène en présence d'acide palmitique à 150 °C. Les particules récupérées ensuite, les FeC-3, peuvent se disperser dans le mésitylène pendant une heure environ. La couche de silice a complètement disparue. Les propriétés magnétiques des deux échantillons (FeC-2 et FeC-3) sont de nouveaux similaires [Figure 3-4 (a) et (b)]. De fortes interactions inter-particules sont présentes : elles sont d'abord visibles au TEM, par l'agrégation des nanoparticules, mais également au VSM avec un coercitif assez important pour des nanoparticules d'une dizaine de nanomètres de diamètre et avec des cycles d'hystérésis cintrés (Figure 3-4).

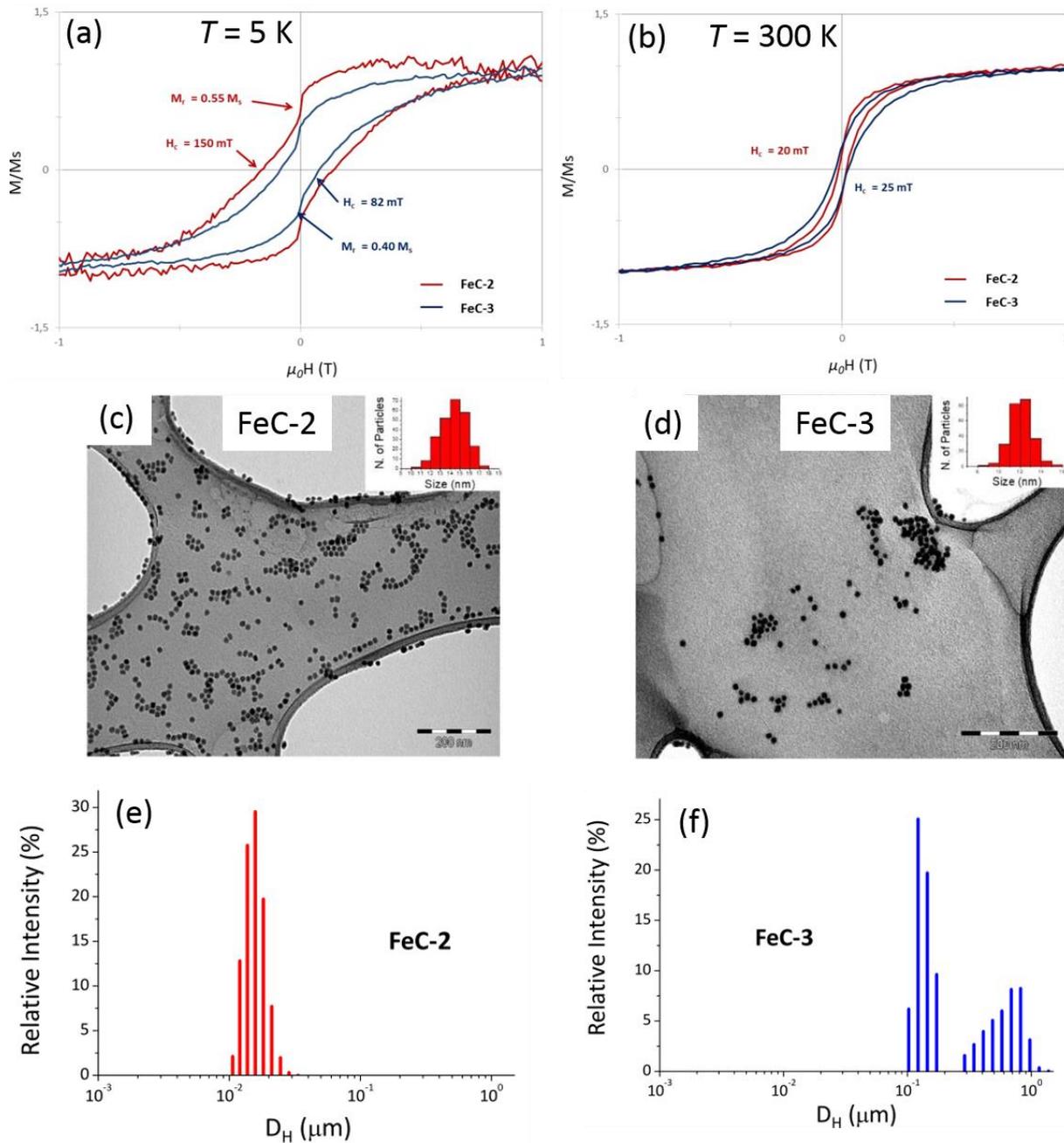


Figure 3-4 : Mesures au VSM des cycles d'hystérésis des échantillons de FeC-2 et FeC-3 dispersés dans du tetracosane (dont la composante diamagnétique a été retirée mathématiquement) : (a) $T = 5\text{ K}$, (b) $T = 300\text{ K}$, images TEM des échantillons : (c) FeC-2, et (d) FeC-3, mesures du diamètre hydrodynamique par DLS des échantillons : (e) FeC-2, et (f) FeC-3.

C'est bien la DLS (Diffusion dynamique de la lumière, Dynamic Light Scattering en anglais) qui différencie ces deux échantillons [Figure 3-4 (e) et (f)]. Le diamètre hydrodynamique des particules de FeC-2 est de $14,3 \pm 1,0\text{ nm}$ pour des tailles mesurées au TEM de $14,4 \pm 1,3\text{ nm}$. Cela montre des particules particulièrement bien dispersées. A l'inverse,

la mesure DLS des nanoparticules de FeC-3 présente deux populations différentes : une au diamètre hydrodynamique de 121 ± 40 nm (62 % en nombre) et l'autre au diamètre hydrodynamique de 590 ± 380 nm (38 % en nombre). Ces nanoparticules sont donc agrégées. Les unes chauffent : les FeC-2 ont une SAR de 1260 W.g^{-1} à 93 kHz et pour un champ appliqué $\mu_0 H_{max} = 66,5$ mT ; les autres ne chauffent pas : les FeC-3 ont une SAR de 20 W.g^{-1} dans les mêmes conditions. Mais cela ne transparait absolument pas dans les mesures magnétiques statiques des échantillons.

La mesure des cycles d'hystérésis à haute fréquence nous donne l'information supplémentaire pour expliquer la chauffe ou non de ces échantillons. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-5 ci-dessus. Les mesures de cycles à 50 kHz et $\mu_0 H_{max} = 47$ mT présentées sur la Figure 3-5 (a) et (b) montrent que les deux échantillons ont des cycles très similaires à $t = 5$ ms (le premier point de mesure). Les cycles du FeC-2 s'ouvrent au cours du temps tandis que ceux du FeC-3 ne changent pas. C'est bien que les FeC-2 s'organisent en présence du champ et que les FeC-3 n'ont pas cette possibilité. L'augmentation du champ coercitif, de l'aimantation maximale atteinte, mais surtout de la susceptibilité (ici, la pente au champ coercitif), est typique de la formation de chaînes de nanoparticules. Les deux échantillons ont été déposés sur une grille TEM et laissés évaporés en présence d'un champ magnétique $\mu_0 H_{max} = 47$ mT à 93 kHz. Même si, comme évoqué dans la partie III du chapitre 1, l'évaporation sur une surface peut avoir une influence sur l'organisation des nanoparticules, nous observons ici des chaînes de nanoparticules bien distinctes et dans le sens du champ appliqué pour le FeC-2, et des agrégats pour le FeC-3. Toutes ces mesures laissent peu de doute sur le fait que les FeC-2 forment des chaînes en présence du champ magnétique alternatif et que les FeC-3 n'en forment pas. Cela se répercute sur l'aire des cycles [Figure 3-5 (e)]. A $t = 5$ ms, les FeC-2 ont une aire de $0,42 \text{ mJ.g}^{-1}$ et les FeC-3 une de $0,14 \text{ mJ.g}^{-1}$. Nous retrouvons bien ici la similarité de l'état initial des nanoparticules. Par contre, à $t = 60$ s, les FeC-2 ont une aire de $7,23 \text{ mJ.g}^{-1}$ et les FeC-3 en ont toujours une de $0,14 \text{ mJ.g}^{-1}$. Il est intéressant de noter que ces chaînes se forment en un temps de l'ordre de la dizaine de secondes, ce qui corrobore bien les observations de Saville et al. [46] présentées dans le chapitre 1.

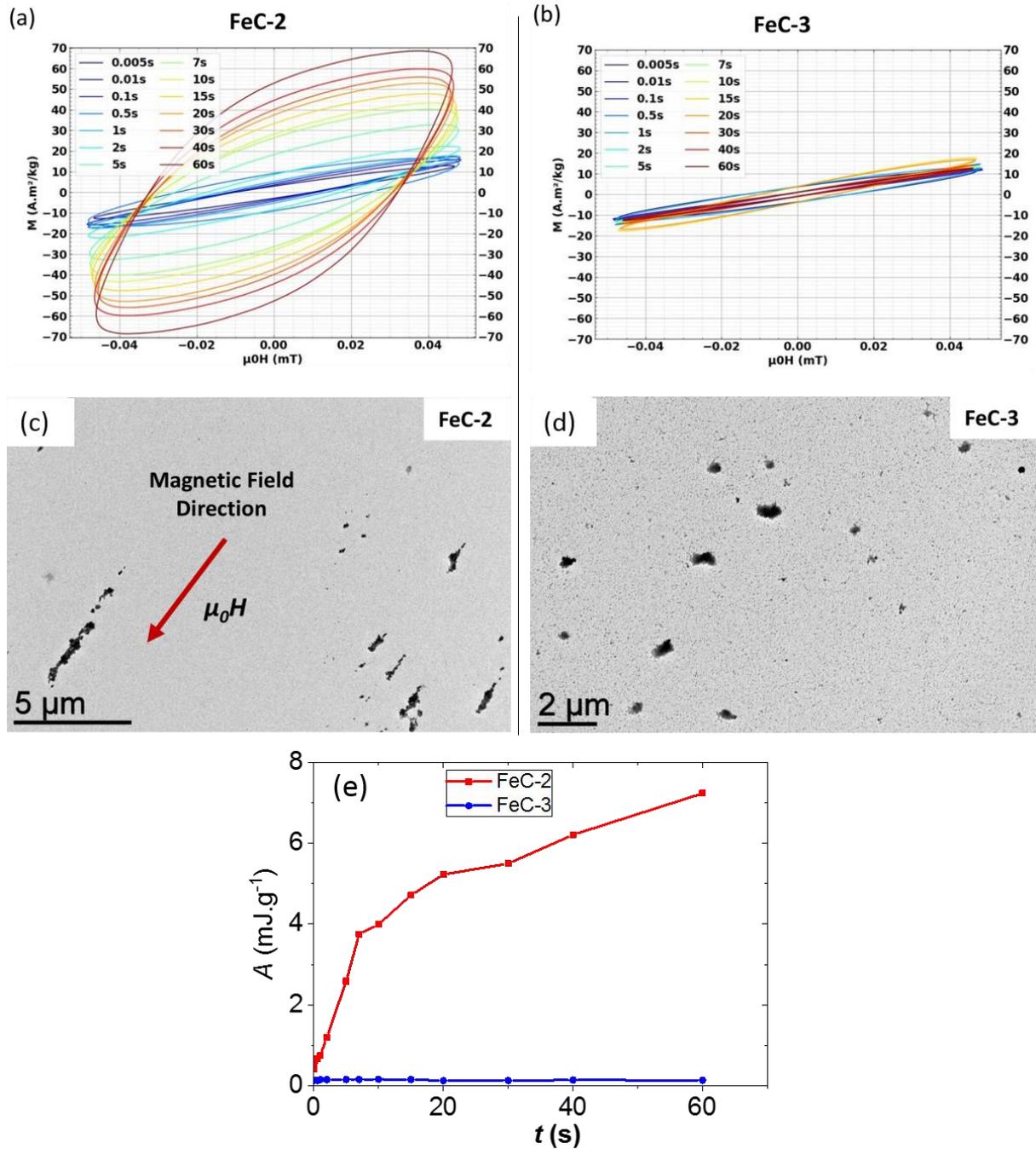


Figure 3-5 : Cycles d'hystérésis pour un champ appliqué $\mu_0 H_{max} = 47$ mT, $f = 50$ kHz mesurés à plusieurs temps : (a) FeC-2, (b) FeC-3, images TEM des échantillons évaporés sur la grille TEM dans la bobine sous un champ $\mu_0 H_{max} = 47$ mT, $f = 93$ kHz : (c) FeC-2, (d) FeC-3 (attention aux différentes échelles sur les deux images), (e) Aire des cycles d'hystérésis en fonction du temps pour les deux échantillons, calculés numériquement par la méthode des trapèzes.

II.2 - Etude de la formation de chaînes de FeNi₃

La deuxième étude que nous avons réalisée concerne des particules de FeNi₃, qui sont le cœur des travaux de la thèse de D. De Masi, réalisée parallèlement à la mienne. C'est avec l'aide de la deuxième version de l'installation expérimentale que nous avons étudié cet échantillon, à savoir celle avec le châssis connecté à l'ordinateur nous permettant d'acquérir les cycles en fonction du temps pour un champ donné en une seule fois.

a. Synthèse et caractérisation basique des nanoparticules

Comme toutes les nanoparticules du laboratoire, elles ont été synthétisées par la décomposition de précurseurs organométalliques en présence d'acide dans du mésitylène. Le précurseur de fer est du bis(bis(triméthylsilylamido) Fer (II) et le précurseur de nickel est du bis(N,N'-diisopropylacetamidinato) Nickel (II), le but étant d'obtenir du FeNi₃. Plusieurs températures de synthèse ainsi que plusieurs ratio Fe/Ni ont été testés, et cela est bien détaillé dans la thèse de ma collègue [68]. La synthèse qui nous intéresse ici a été réalisée à 150 °C, pendant 24 h, avec un ratio Fe/Ni de 1/5, et comme couple de ligands l'hexadécylamine et l'acide palmitique. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par TEM [Figure 3-6 (a)].

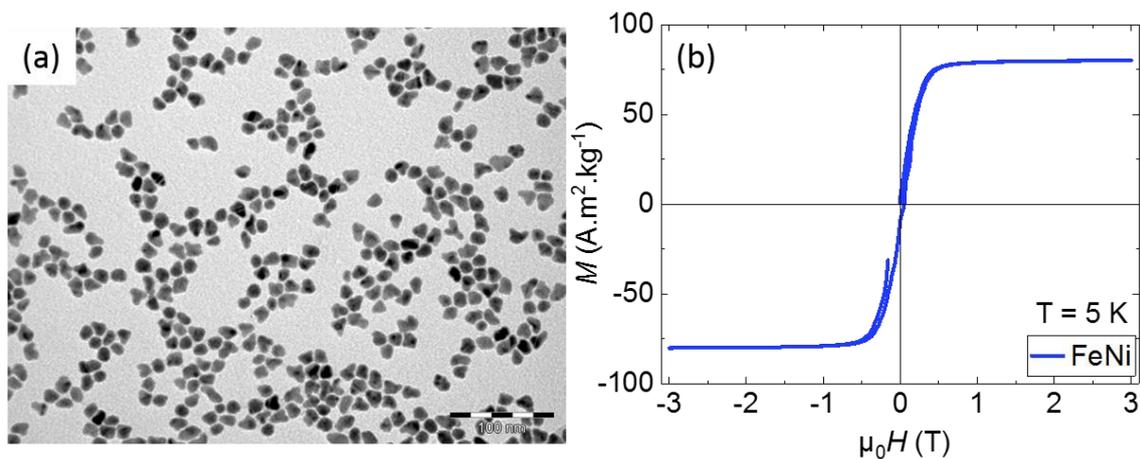


Figure 3-6 : (a) image TEM des nanoparticules de FeNi₃, (b) mesure VSM à $T = 5$ K pour ce même échantillon.

Leur forme n'est pas parfaitement sphérique, ni même parfaitement définie. Leur diamètre équivalent est de $17,3 \pm 2,2$ nm. Pour connaître leur composition, des analyses en diffraction X avec un microscope électronique à haute résolution (HRTEM-EDX) ont été réalisées ainsi que

des expériences d'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Les mesures magnétiques au VSM ont aussi participé à cette analyse. Les résultats montrent une particule cœur-coquille de type FeNi₃@Fe. Cette coquille de fer est très fine et sa taille n'a pas pu être déterminée. Ces particules ont été caractérisées magnétiquement par des mesures VSM [Figure 3-6 (b)]. Elles présentent un champ coercitif relativement faible : $\mu_0 H_c(T = 5 \text{ K}) = 5 \text{ mT}$, l'alliage de FeNi étant connu pour être un matériau ferromagnétique doux. Le Tableau 3-2 ci-dessous résume les principales caractéristiques de cet échantillon.

Tableau 3-2 : propriétés structurales et magnétique des nanoparticules de FeNi₃

Composition	Taille (nm)	Taille de cristallites (nm)	MEB-EDX		Phase cristalline	M_s (300 K) (A.m ² .kg ⁻¹)	$\mu_0 H_c$ (5 K) (mT)
			wt% Fe	wt% Ni			
FeNi ₃ @Fe	17,3 ± 2,2	7,2	14	86	<i>fcc</i>	80	5

b. Cycles d'hystérésis haute fréquence – étude paramétrique de la formation des chaînes

Nous avons effectué des mesures de cycles en fonction du temps sur cet échantillon. Le premier résultat nous montre que cet échantillon forme des chaînes sous les conditions standard d'utilisation de notre installation expérimentale : un champ $\mu_0 H_{max} = 35 \text{ mT}$ à 50 kHz (Figure 3-7). Plusieurs minutes dans un bain à ultrasons et plusieurs minutes dans un bain à température ambiante suffisent à replacer l'échantillon dans son état initial sans chaîne.

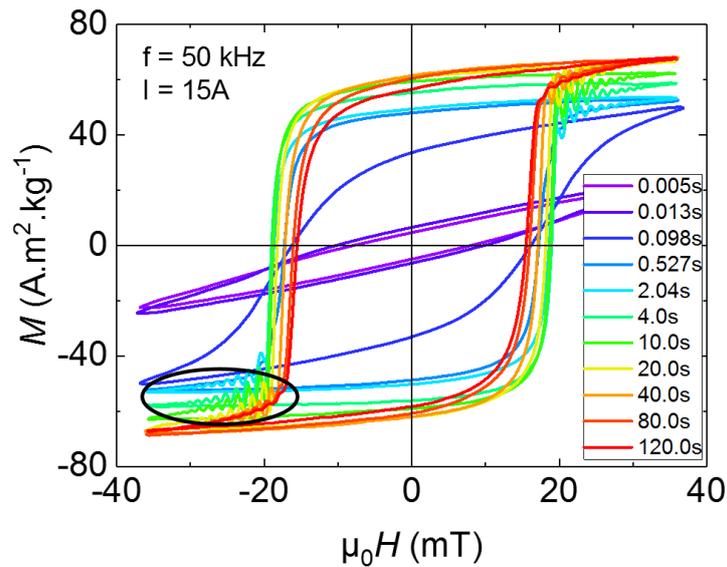


Figure 3-7 : cycles d'hystérésis à haute fréquence mesurés pour différents temps après l'allumage du champ magnétique extérieur à 50 kHz de $\mu_0 H_{max} = 35$ mT correspondant à un courant de 15 A dans la bobine de champ.

Nous pouvons observer sur cette figure un artefact de mesure : les oscillations à l'approche du champ maximal (partie entourée en noir). Cela vient de la résonance de la bobine pick-up elle-même. En effet, une bobine pick-up peut être représentée électriquement par une inductance en parallèle avec une capacitance. Elle a une fréquence de résonance, et si la fréquence du signal s'approche de cette fréquence de résonance, des oscillations amorties apparaissent. Ces oscillations ont été observées de manière très nette sur des micro-fils de ferrite de cobalt dont le cycle était parfaitement carré (résultats non montrés dans cette thèse). Elles sont reproductibles et ont une fréquence de 5,2 MHz. Nous n'avons pas de générateur de signal allant à de telles fréquences, et nous n'avons donc pas pu la mesurer directement. Ces oscillations n'ont pas d'influence sur la mesure de l'aimantation maximale, du champ coercitif ou de la susceptibilité.

Nous pouvons voir sur cette figure que pour $\mu_0 H_{max} = 35$ mT et $f = 50$ kHz, les chaînes se forment en 2 s environ. Après ces deux secondes, le champ coercitif diminue avec le temps, puisqu'il varie de $\mu_0 H_c(t = 4 \text{ s}) = 19$ mT à $\mu_0 H_c(t = 120 \text{ s}) = 15,5$ mT. Cela n'est à priori pas une conséquence de la formation de chaînes, c'est du moins ce que montre les mesures complémentaires que nous avons faites et qui sont présentées plus bas. L'aimantation au champ maximal, elle, augmente de $M_{max}(t = 4 \text{ s}) = 58,8$ A.m².kg⁻¹ à $M_{max}(t = 120 \text{ s}) = 68$ A.m².kg⁻¹. Nous avons donc fait une étude en fonction du champ et de la fréquence sur la formation de ces chaînes, et tenté de comprendre cette variation du champ coercitif.

Notre première étude concerne l'influence du champ maximal appliqué sur la formation de chaînes. Les résultats à une fréquence de 50 kHz sont présentés Figure 3-8.

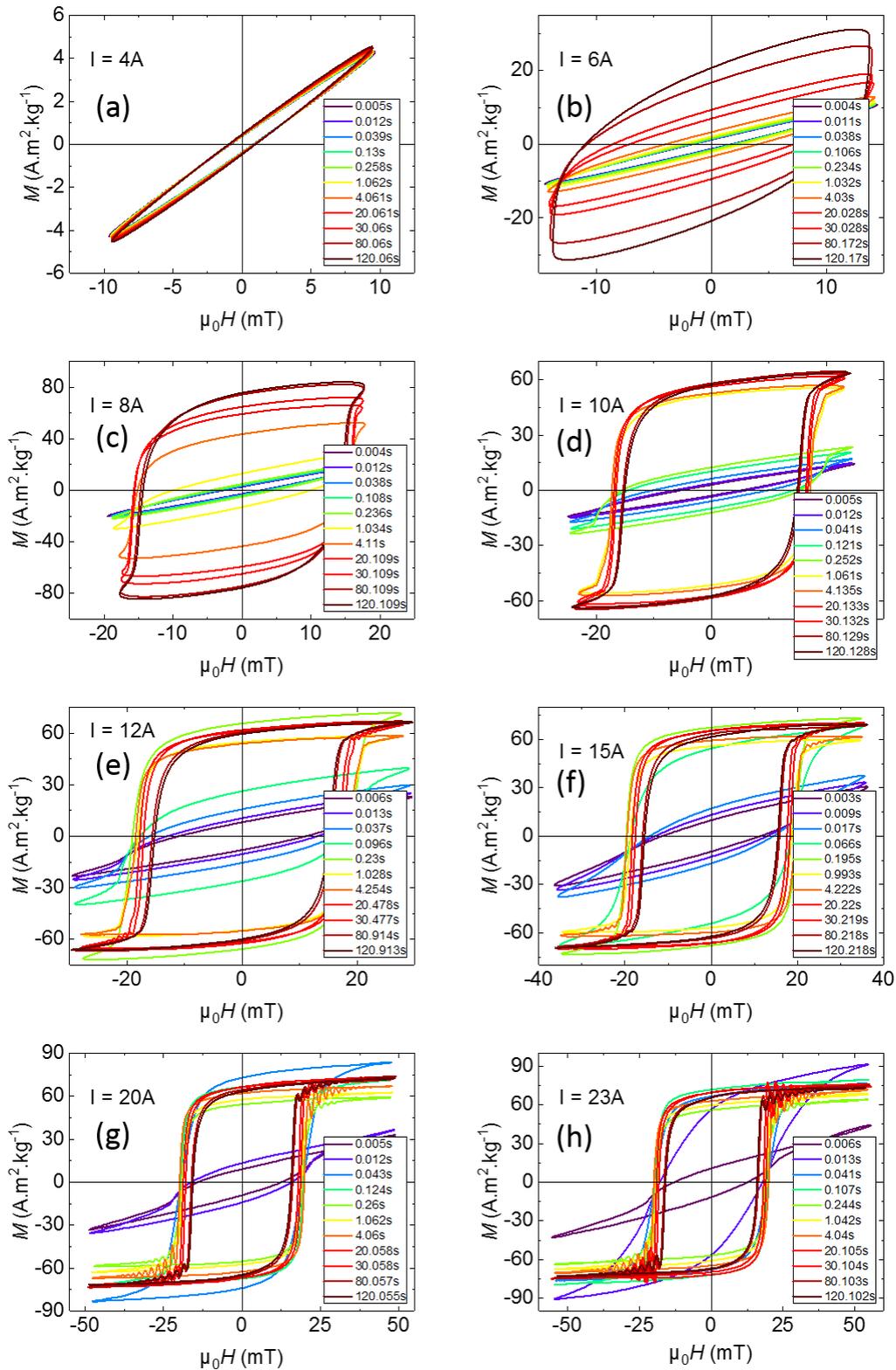


Figure 3-8 : cycles d'hystérésis pour différents temps après l'allumage du champ et pour différents champs appliqués à une fréquence de 50 kHz (attention aux échelles différentes sur les différents graphes).

II - Etude de la formation de chaîne de nanoparticules

Nous pouvons observer sur la Figure 3-8 ci-dessus que les chaînes ne se forment pas pour un champ de $\mu_0 H_{max} = 9,4$ mT. Ensuite, plus le champ augmente, plus les chaînes se forment vite. Un paramètre intéressant pour mieux représenter cela est la susceptibilité magnétique χ , mesurée au champ coercitif :

$$\chi = \left. \frac{dM_V}{dH} \right|_{H=H_c} \quad (3-4)$$

avec $M_V = M/\rho$ l'aimantation volumique en $A.m^{-1}$ et H aussi en $A.m^{-1}$. La Figure 3-9 (a) montre la variation de la susceptibilité en fonction du temps pour ces différents champs appliqués. Plus cette susceptibilité augmente vite, plus les chaînes se forment rapidement.

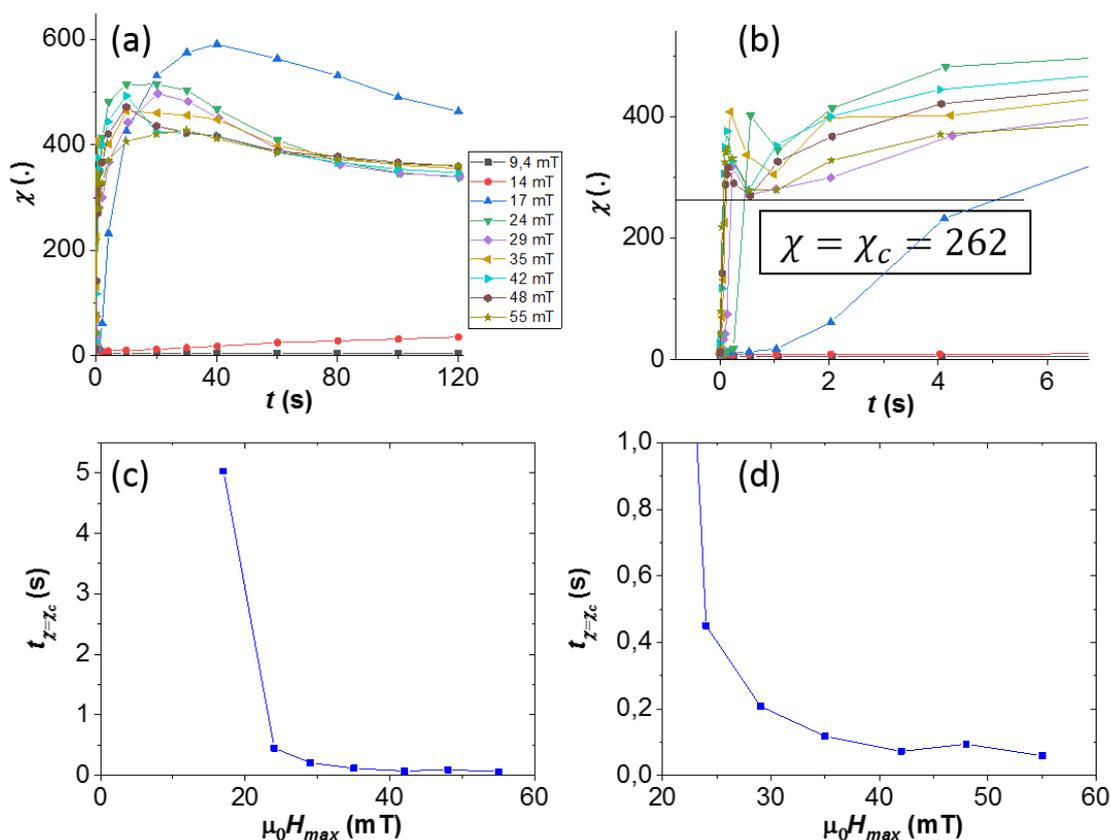


Figure 3-9 : (a) $\chi = f(t)$ issues des cycles d'hystérésis à haute fréquence de l'échantillon de FeNi₃ pour différents champs magnétiques $\mu_0 H_{max}$ appliqués (voir légende), (b) zoom de cette même courbe, (c) temps à partir duquel $\chi = \chi_c$, (d) Zoom de cette même courbe.

Nous avons donc choisi une susceptibilité de manière arbitraire, $\chi_c = 262$ [Figure 3-9 (b)], et tracé le temps à partir duquel la susceptibilité dépasse cette valeur, afin d'observer la variation du temps de formation des chaînes en fonction du champ appliqué [Figure 3-9 (c) et (d)]. Nous observons sur ces figures que plus le champ appliqué augmente, plus les chaînes se forment

rapidement. En effet, plus le champ appliqué est important, plus le champ dipolaire d'une particule sur une autre est important, et plus la formation de chaîne est rapide. Cela est bien en accord avec la littérature évoquée dans le chapitre 1.

L'étude suivante concerne l'influence de la fréquence sur la formation des chaînes. Nous avons analysé cela pour deux champs différents, un champ relativement faible $\mu_0 H_{max} = 14$ mT où les chaînes se forment lentement [Figure 3-8 (b)], et un champ relativement fort $\mu_0 H_{max} = 28$ mT où les chaînes se forment rapidement [Figure 3-8 (e)]. La Figure 3-10 ci-dessous présente les résultats de l'évolution de la susceptibilité avec le temps pour ces deux champs appliqués.

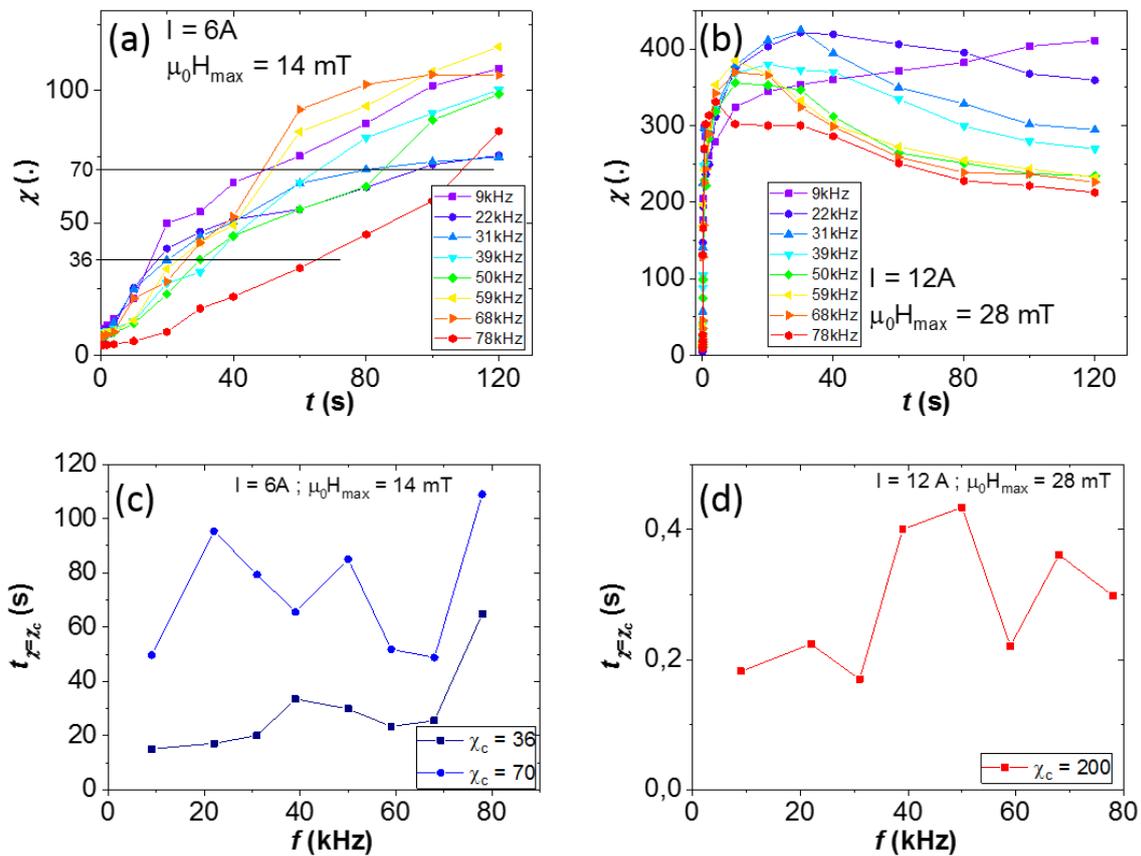


Figure 3-10 : susceptibilités des cycles d'hystérésis haute fréquence de l'échantillon de FeNi₃ en fonction du temps pour différentes fréquences : (a) pour un champ appliqué $\mu_0 H_{max} = 14$ mT, (b) pour un champ appliqué $\mu_0 H_{max} = 28$ mT, temps de formation des chaînes : (a) $\mu_0 H_{max} = 14$ mT, (b) $\mu_0 H_{max} = 28$ mT.

Pour le champ $\mu_0 H_{max} = 14$ mT, nous pouvons observer une légère tendance aux temps courts. La mise en forme des chaînes semble être ralentie par une augmentation de la fréquence, comme nous pouvons le voir sur la courbe $\chi_c = 36$ pour le champ $\mu_0 H_{max} = 14$ mT [Figure 3-10 (c)].

II - Etude de la formation de chaîne de nanoparticules

Cette tendance disparaît ensuite pour les temps suivants. Pour $\mu_0 H_{max} = 28$ mT, le temps à partir duquel la susceptibilité dépasse une certaine valeur ($\chi_c = 200$) ne présente pas de tendance particulière [Figure 3-10 (d)]. En tout état de cause, l'influence de la fréquence sur le temps de formation des chaînes n'est pas très forte.

Enfin, notre dernière étude concerne cette diminution du champ coercitif évoquée précédemment. La Figure 3-11 ci-dessous présente l'évolution du champ coercitif en fonction du temps ainsi qu'en fonction du nombre de cycles.

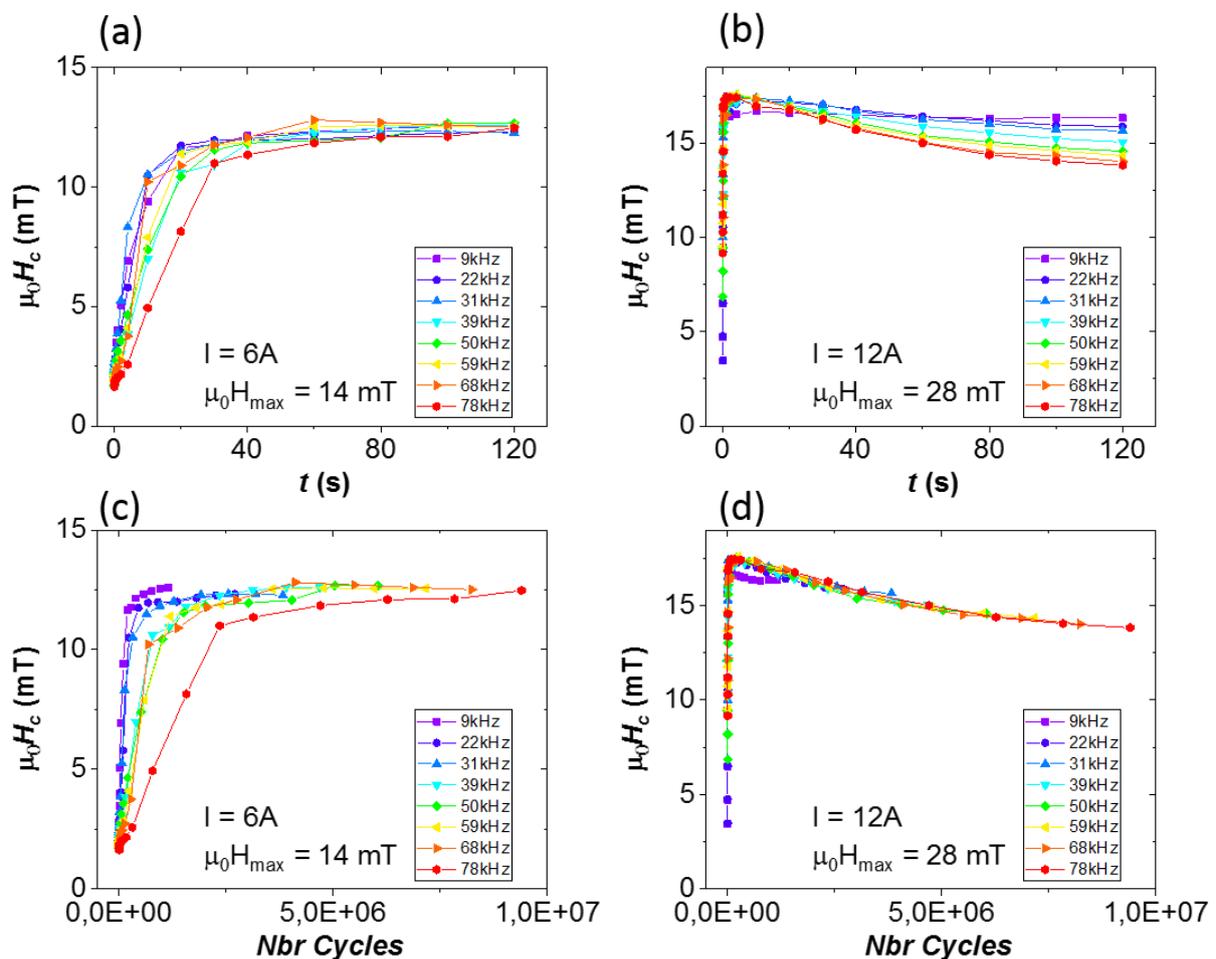


Figure 3-11 : champ coercitif $\mu_0 H_c$ en fonction du temps de l'échantillon de FeNi mesuré sur les cycles d'hystérésis à haute fréquence pour différentes fréquences et pour un champ appliqué de :
(a) $\mu_0 H_{max} = 14$ mT, (b) $\mu_0 H_{max} = 28$ mT, champ coercitif $\mu_0 H_c$ en fonction du nombre de cycles pour un champ appliqué de : (c) $\mu_0 H_{max} = 14$ mT, (d) $\mu_0 H_{max} = 28$ mT.

Pour le champ important, lorsque les chaînes se forment rapidement, le champ coercitif diminue avec le temps [Figure 3-11 (b)]. Plus la fréquence est élevée, plus cette diminution est importante. Rapportées au nombre de cycles parcourus, toutes les courbes (sauf celle à 9 kHz)

se fondent en une [Figure 3-11 (d)]. Cet effet est très intéressant et nous l'appelons la « courbe universelle du coercitif ». Cet effet nous semble être un effet de la température. En effet, une fois les chaînes formées, chaque retournement d'aimantation apporte une certaine quantité de chaleur aux particules δQ , augmentant leur température d'une certaine quantité δT . Le champ coercitif diminuant avec la température, il sera alors réduit à chaque cycle d'une certaine valeur δH_c . Dans la gamme de fréquence où nous l'observons (22-78 kHz), cet effet est plus important que la modification du champ coercitif par la fréquence, pour ces particules de 17 nm.

Afin de tester un peu plus cette hypothèse, nous pouvons utiliser les mesures de température que nous avons effectuées lors de ces expériences, avec une sonde à semi-conducteur déjà décrite dans le chapitre 2, scotchée à la paroi. La Figure 3-12 (a) présente l'augmentation de température ΔT mesurée en fonction du temps.

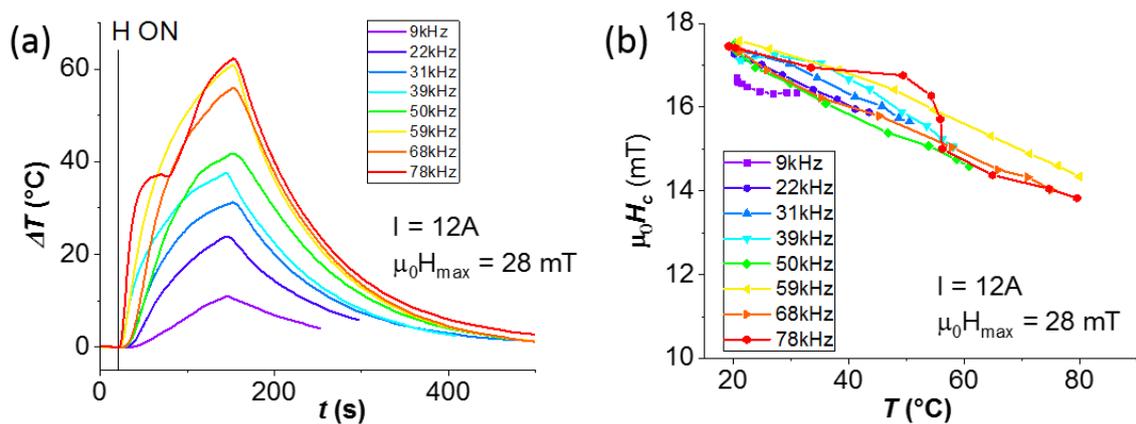


Figure 3-12 : (a) Variation de température ΔT en fonction du temps de l'échantillon de FeNi₃ mesurée lors des expériences de cycles à haute fréquence sous un champ appliqué $\mu_0 H_{max} = 28$ mT, (b) Correspondance entre le champ coercitif des nanoparticules et la température mesurée lors de ces mêmes expériences, tracée à partir du moment où les chaînes sont formées.

Nous avons ainsi tracé sur la Figure 3-12 (b) le champ coercitif des nanoparticules en fonction de la température, en associant une température à un temps donné et en regardant le champ coercitif à ce même temps. Nous observons bien une tendance générale du champ coercitif à diminuer de manière linéaire avec la température (sauf, encore une fois, celle à 9 kHz). Les différentes courbes ne se superposent pas parfaitement. Cela peut provenir de notre sonde de température qui est à l'extérieur du porte-échantillon. Il faut donc prendre en compte la diffusion à travers le mésitylène ainsi qu'à travers le verre, ainsi que les pertes thermiques vers l'extérieur. Nous pouvons d'ailleurs observer, notamment sur la courbe correspondant à $f =$

III - Mesure des premiers cycles

78 kHz (courbe rouge), que ces effets ne sont pas parfaitement reproductibles. Malgré cela, notre mesure tend à confirmer que nous avons bel et bien affaire à une réduction du champ coercitif avec la température.

Cet effet ne se retrouve pas lorsque le champ est plus faible et que les chaînes se forment dans le même intervalle de temps que le temps de mesure total, correspondant à nos mesures pour un champ appliqué $\mu_0 H_{max} = 14$ mT [Figure 3-11 (c)]. Nous observons sur cette figure la formation progressive des chaînes qui a un effet bien plus important que la température sur le champ coercitif. On peut également noter qu'à ce champ-là, la température augmente moins.

Nous avons donc pu observer grâce à ces mesures de cycles à haute fréquence en fonction du temps l'influence du champ et de la fréquence sur la formation des chaînes dans ces conditions. Plus le champ augmente, plus les chaînes se forment rapidement. La fréquence n'a pas d'effet visible sur la vitesse de formation des chaînes. Enfin, la variation du champ coercitif une fois les chaînes formées a été imputée à l'augmentation de la température.

III. Mesure des premiers cycles

III.1 - Intérêt pour la mesure de température interne des nanoparticules

Cette dernière étude nous pousse à penser que les propriétés magnétiques peuvent être un moyen de mesure de la température des nanoparticules. Par exemple, Garaio et al. [69] montrent que les propriétés magnétiques de leurs nanoparticules – en l'occurrence le déphasage des différentes harmoniques de l'aimantation avec le champ – sont un bon moyen de connaître la température. Ils précisent même qu'il serait intéressant de mettre en place un tel système pour suivre la température lors d'expériences d'hyperthermie magnétique. Ils précisent même que cette méthode peut être utile pour étudier le transfert thermique entre les nanoparticules et le milieu environnant. Malgré cela, ils montrent une très bonne concordance entre la température mesurée par une sonde à fibre optique et la température issue des mesures magnétiques. Ces mesures ne présentent donc pas de différences entre la température des nanoparticules et celle de leur milieu.

Nous voulons ici aussi utiliser les mesures magnétiques pour en déduire une température, mais en orientant la recherche vers une étude du transfert thermique entre les nanoparticules et leur environnement, et ce aux hautes températures nécessaire à nos réactions chimiques. Pour cela, le dispositif à mettre en place s'appuie fortement sur notre installation de mesure de cycles d'hystérésis à haute fréquence. Le but serait de mesurer un cycle complet d'un échantillon préalablement chauffé à différentes températures d'équilibre. Cela nous donnerait une courbe des propriétés magnétique en fonction de la température, par exemple $\mu_0 H_C = f(T)$. Ensuite, une mesure des cycles en fonction du temps avec un thermomètre nous donnerait ce $\mu_0 H_C$ ainsi que la température globale du milieu lors du chauffage magnétique. La comparaison entre la température récupérée par la calibration du champ coercitif et la température mesurée par le thermomètre nous indiquerait une potentielle différence entre la température interne des nanoparticules et celle de leur environnement.

Pour cela, il faut pouvoir mesurer un cycle unique à chaque pallier de température lors de la calibration, afin de ne pas échauffer les nanoparticules. Il faut aussi pouvoir mesurer les cycles dès que le champ est appliqué, pour connaître l'état initial des particules lors de l'expérience sous champ magnétique. Il faut aussi un champ important pour échauffer les particules et obtenir un champ coercitif qui varie dans la gamme de température atteinte sous champ magnétique. Et ultimement, il nous faudra un échantillon avec un champ coercitif variant suffisamment avec la température. Nous nous sommes tout premièrement penchés sur le problème des premiers cycles, donc du déclenchement du champ dans la bobine, comme expliqué dans le paragraphe suivant.

III.2 - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental jusqu'alors utilisé est un circuit RLC série, avec L la bobine de champ. Comme tout circuit RLC, il est sujet à un temps de montée du courant dans le circuit. La Figure 3-13 (a) présente une mesure du courant (courbe bleue) dans le circuit. Le temps que met le courant à atteindre l'intensité maximale est d'environ 2 ms, ce qui correspond à 100 cycles environs à une fréquence de 50 kHz. Notre but est de faire en sorte que le courant soit maximal dès le premier cycle, comme présenté en Figure 3-13 (b).

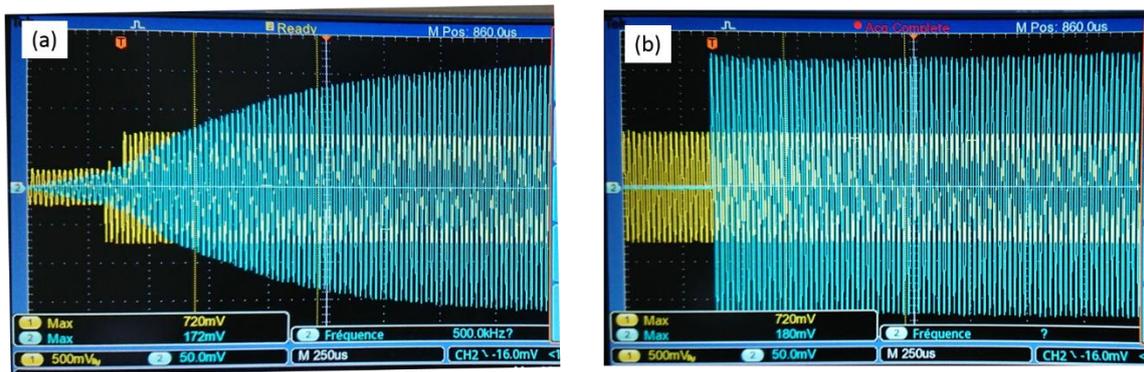


Figure 3-13 : Face avant de l'oscilloscope de mesure du courant dans la bobine (courbe bleue) : (a) avant la mise en place de la mesure des premiers cycles, (b) après la mise en place de la mesure des premiers cycles.

Pour ce faire, nous avons opté pour une solution bien connue de nos voisins du LNCMI (Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses) : pré-charger le condensateur C_2 du circuit secondaire avant l'application du courant dans ce circuit, puis le faire se décharger dans le circuit en libérant l'énergie ainsi emmagasinée. Nous avons donc réalisé un circuit électronique permettant de charger le condensateur, puis d'injecter le courant dans le circuit. Le schéma complet du circuit est donné en Figure 3-14 ci-dessous. Ce système se base sur l'interrupteur présenté en Figure 3-3 (encadré en bleu) et sur un arduino uno. La manipulation à faire au commencement de l'expérience est la suivante : allumer l'amplificateur, allumer la tension V_1 , fermer l'interrupteur K_1 et K_2 et ouvrir l'interrupteur K_3 . Le condensateur se charge sans qu'aucun courant venant du circuit principal ne passe à travers. Le déclenchement de l'expérience se fait en ouvrant K_1 et K_2 et en fermant K_3 de manière synchronisé. Le condensateur va alors se décharger dans le circuit en envoyant la puissance emmagasiné au préalable.

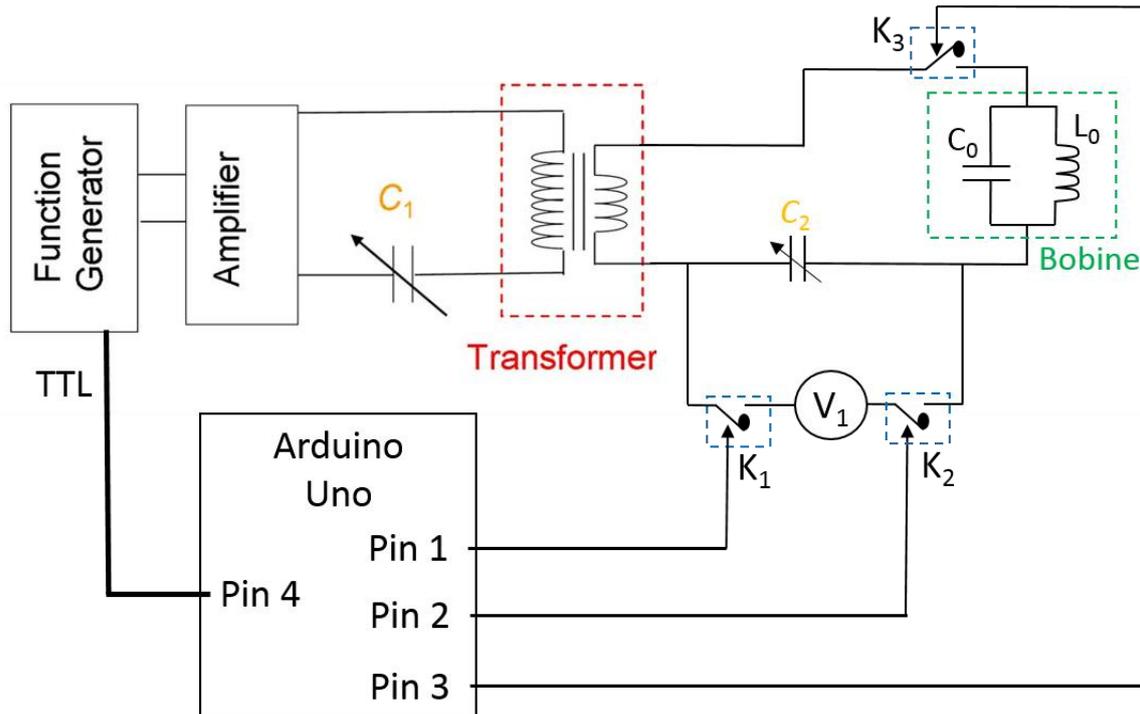


Figure 3-14 : Schéma électrique de l'expérience de mesure des premiers cycles d'hystérésis à haute fréquence.

La subtilité à prendre en compte si nous voulons réaliser une expérience qui dure plus longtemps que quelques cycles est qu'il faut synchroniser la décharge du condensateur avec le moment dans le cycle qui correspond à cette décharge. Pour ce faire, il faut que le déclenchement venant de l'arduino (la mise à 0 V des Pin 1 et 2, et la mise à 5 V de la Pin 3) soit fait de manière synchronisée avec le cycle. Nous avons donc utilisé la ligne TTL du générateur de fonction. Cette ligne alterne entre 0 et 5 V à la fréquence du signal envoyé par le générateur. Il est alors possible de récupérer ce signal via l'arduino pour qu'il envoie l'ordre de déclenchement au début du cycle. Cela se fait nécessairement avec un certain décalage, dû à l'électronique de l'arduino et aux temps de montée et de descente de nos différents composants. La Figure 3-15 ci-dessous présente des simulations réalisées grâce au logiciel LT Spice du courant dans la bobine principale (courbe verte) pour une fréquence de 50 kHz. Ces simulations ont été faites pour deux types de décalages temporels. Le premier entre l'ouverture de K_1 et K_2 et la fermeture de K_3 . Le second entre l'ouverture et la fermeture synchronisée des transistors et le moment du cycle où le condensateur C_2 se décharge. Ces simulations ont été réalisées avec un temps de montée et de descente des interrupteurs de 300 ns, correspondant à la somme des temps de montée ou de descente des différents composants utilisés dans notre interrupteur.

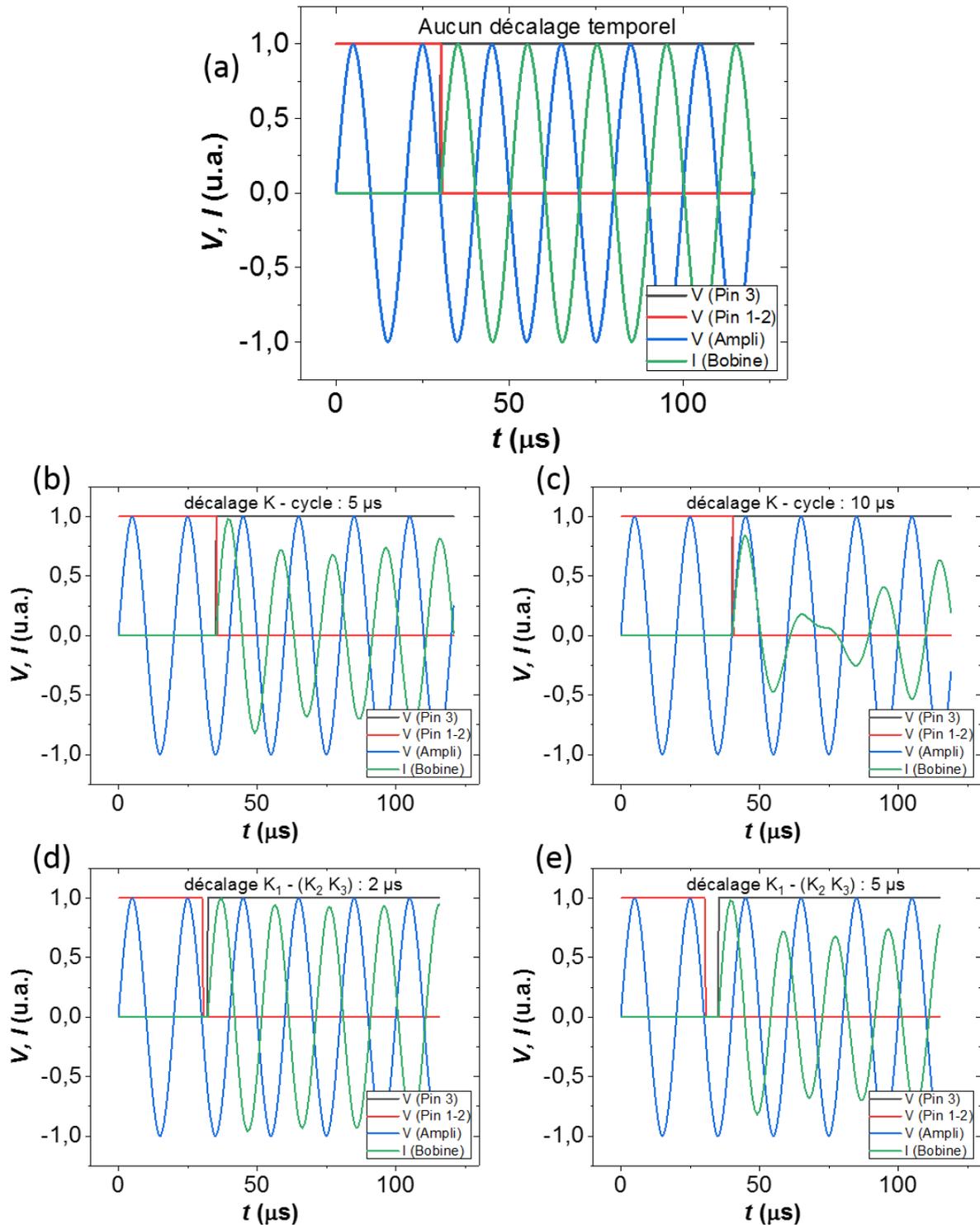


Figure 3-15 : résultats de simulations du circuit électrique des premiers cycles à une fréquence de 50 kHz pour différents décalages temporels : (a) aucun décalage temporel. (b)(c) Décalage temporel entre la fermeture et l'ouverture des interrupteur et le cycle de (b) 5 µs, (c) 10 µs. (d)(e) Décalage temporel entre la fermeture et l'ouverture des interrupteurs : (d) 2 µs, (e) 5 µs.

Sur le graphe (a) de cette figure, nous voyons que la parfaite synchronisation entre les interrupteurs et le cycle permet, même avec un temps de montée des composants de 300 ns,

d'avoir les premiers cycles et que le courant dans la bobine continue d'osciller parfaitement. Le moment du cycle qui correspond à la décharge du condensateur correspond à un zéro descendant de la tension délivrée par le générateur. Si le signal de déclenchement est décalé de $5 \mu\text{s}$ (un quart de cycle) [Figure 3-15 (b)] ou de $10 \mu\text{s}$ (un demi-cycle) [Figure 3-15 (c)], les premiers cycles sont atténués et le courant dans la bobine prend un certain temps à revenir à son intensité maximale. De même, si le décalage entre l'ouverture de K_1 et K_2 et la fermeture de K_3 est de $5 \mu\text{s}$, les premiers cycles sont perturbés [Figure 3-15 (e)]. Un décalage de $2 \mu\text{s}$ [Figure 3-15 (d)] est encore acceptable pour réaliser l'expérience. Comme le montre la Figure 3-13 (b), notre circuit électrique, avec la synchronisation par la ligne TTL, nous permet d'obtenir les premiers cycles ainsi que les suivants. Nous avons donc résolu le premier défi concernant l'obtention de ces premiers cycles.

Nous avons alors un autre défi : atteindre de forts champs. Pour cela, il faut envoyer un courant important dans la bobine. Nous sommes alors limités par le matériel utilisé. Plus le courant voulu dans la bobine est fort, plus la tension à ses bornes doit être élevée. Mais cette tension doit être inférieure à la tension de claquage des transistors MOSFET utilisés dans les interrupteurs hautes fréquences, qui est de 1200 V . C'est un compromis à faire avec le temps de montée et de descente des transistors, ainsi qu'avec le courant maximal pouvant les traverser. Par ailleurs, le condensateur doit être pré-chargé à une tension égale à celle qu'il côtoie en fonctionnement. La tension maximale V_1 que nous pouvons fournir actuellement est de 1200 V . Nous l'avons choisi ainsi suite au choix des transistors. Notre tension est donc limitée, ce qui limite le courant dans la bobine. Avec ces 1200 V , nous sommes limités à un courant $I_{max} = 20 \text{ A}$ dans notre bobine, ce qui correspond à un champ $\mu_0 H_{max} = 50 \text{ mT}$. Ce courant peut malgré tout être optimisé et le champ fourni par la bobine peut aussi l'être. Par exemple, la réduction des pertes ohmiques dans le circuit permettrait d'atteindre un courant plus important. De plus, en se basant sur des modèles mathématiques, il est possible de calculer une géométrie optimale pour la bobine [70], et donc d'optimiser le champ obtenu et son homogénéité pour un courant donné. Le courant dans la bobine implique aussi un échauffement de celle-ci. Notre méthode actuelle de refroidissement (air forcé aspiré depuis l'intérieur) implique un espace entre les fils et les couches. Ce n'est pas la méthode la plus optimale pour refroidir la bobine et obtenir un fort champ homogène. La méthode développée au LNCMI consiste à serrer au maximum les fils et les couches et à recouvrir chaque couche d'un enduit isolant électrique et conducteur thermique. Le refroidissement peut alors se faire par l'extérieur avec une soufflerie,

et le champ magnétique est alors meilleur. Tout cela reste à tester, ce n'est plus qu'une question de temps et de moyen.

Pour conclure ce chapitre, nous avons mis en place un moyen de mesure permettant de mesurer l'évolution temporelle des cycles d'hystérésis. Cela nous a permis dans un premier temps de déterminer l'origine de la chauffe ou non de deux échantillons très similaires de carbure de fer. Un des échantillons a la possibilité de former des chaînes et il chauffe tandis que l'autre n'a pas cette possibilité dû à un manque de mobilité ou à des particules trop agrégées. Ce moyen de mesure permet donc d'observer en direct la formation de chaînes de nanoparticules sous champ magnétique haute fréquence. Sachant cela, nous avons étudié sur un échantillon de FeNi_3 l'influence de plusieurs paramètres sur la formation de ces chaînes. Plus le champ appliqué est important, plus les chaînes se forment vite. La fréquence, elle, n'a pas d'influence forte sur la formation des chaînes. L'évolution du champ coercitif en fonction du nombre de cycles parcourus par le champ évolue de manière intéressante lorsque les chaînes sont formées : il diminue, et ce de la même quantité à chaque cycle quelle que soit la fréquence. Nous y voyons ici un effet de la température, qui augmente d'une valeur constante à chaque cycle et fait diminuer le champ coercitif. Partant de là, il apparaît alors possible d'utiliser ces propriétés magnétiques comme mesure indirecte de la température interne des nanoparticules. Nous avons amélioré le dispositif en place pour pouvoir mesurer les premiers cycles d'une assemblée de nanoparticules. La mesure est fonctionnelle mais nous n'avons pas eu le temps d'effectuer des expériences. Il faut encore réfléchir au meilleur moyen de mesurer la température globale de l'échantillon. Comme nous l'avons vu, le simple placement d'une sonde scotchée au porte-échantillon peut présenter des artefacts importants. Les améliorations possibles sont aussi l'optimisation du courant dans le circuit et du champ dans la bobine, qui sera profitable pour les mesures de cycles en fonction du temps avec ou sans les premiers cycles. Enfin, pour diminuer le courant nécessaire à l'obtention d'un champ donné, il est possible de jouer sur l'homogénéité du champ. Il faut donc réduire l'espace pris par les bobines pick-up tout en conservant la compensation du signal du champ appliqué. Il est possible de placer différemment ces bobines : non plus l'une au-dessus de l'autre, mais l'une à l'intérieur de l'autre. La compensation est alors plus compliquée à réaliser, mais une experte de cette problématique vient d'arriver dans l'équipe !

Chapitre 4

Chapitre 4. Mesure de la température interne de nanoparticules par diffraction de rayons X

La mesure de température à l'échelle nanométrique est un défi dans la communauté des nanoparticules magnétiques. Comme expliqué au chapitre 1, les prédictions théoriques sont mitigées sur la possibilité de voir un gradient de température important entre les particules et leur environnement, tandis que les quelques mesures existantes sont indirectes et spécifiques à certains échantillons. Nous avons profité d'un séjour à l'ESRF, le synchrotron basé à Grenoble, pour tenter de mesurer une différence de température entre les nanoparticules et leur environnement. Nous sommes allés sur la ligne BM 31 (Swiss-Norwegian Beamline). L'objectif de ce séjour était à la base de mesurer l'évolution de la structure de catalyseurs lorsque la réaction de Sabatier a lieu sous chauffage magnétique, grâce à l'absorption de rayons X. Des mesures de diffraction de rayons X (DRX) et d'EXAFS ont donc été réalisées. Nous avons donc effectué ces mesures de température des nanoparticules dans des conditions de catalyse de réaction chimique. La première tâche a donc été de fabriquer un moyen de placer les échantillons à la fois sous champ magnétique alternatif et sous lumière synchrotron. Puis, nous avons réalisé ces mesures sur nos échantillons. Nous n'avons pas été exempts de difficultés expérimentales. Nous avons malgré tout réussi à mesurer la température interne de nanoparticules de Fe_3O_4 sous champ magnétique et pu la comparer à celle d'autres éléments non magnétiques de l'échantillon. La première partie de ce chapitre présentera le matériel utilisé ainsi que le principe de mesure, et la seconde partie discutera des résultats obtenus.

I. Matériel et méthode de mesure

I.1 - Mise en place de l'expérience

Nous avons fabriqué pour l'occasion un dispositif adapté aux conditions de mesures au synchrotron : un électro-aimant permettant d'appliquer un champ magnétique similaire à celui que nous utilisons au laboratoire lors d'expérience de catalyse, à savoir $\mu_0 H_{max} > 30$ mT, une fréquence de l'ordre de la centaine de kHz, et une géométrie permettant de laisser passer le faisceau de lumière. Les échantillons sont placés dans des capillaires en quartz de 1 à 2 mm de diamètre et de 60 mm de long. Nous avons donc opté pour un électro-aimant à base de ferrite dont le gap fait 3 mm grâce à une scie à diamant, pour que l'échantillon s'insère dedans. Pour

obtenir un champ suffisant, nous avons opté pour une ferrite toroïdale de type 3C95 de chez ferroxcube, aux dimensions suivantes : 80 mm de diamètre extérieur, 40 mm de diamètre intérieur et 15 mm d'épaisseur [Figure 4-1 (b)]. Pour permettre la mesure de l'angle de diffraction le plus grand possible, nous avons biseauté ce morceau de ferrite avec un angle de 38° , encore une fois à l'aide d'une scie à diamant. Cela permet d'avoir l'extrémité du gap parallèle à l'échantillon, tout en ayant le reste de l'électro-aimant hors du passage des rayons X [Figure 4-1 (a) et (b)].

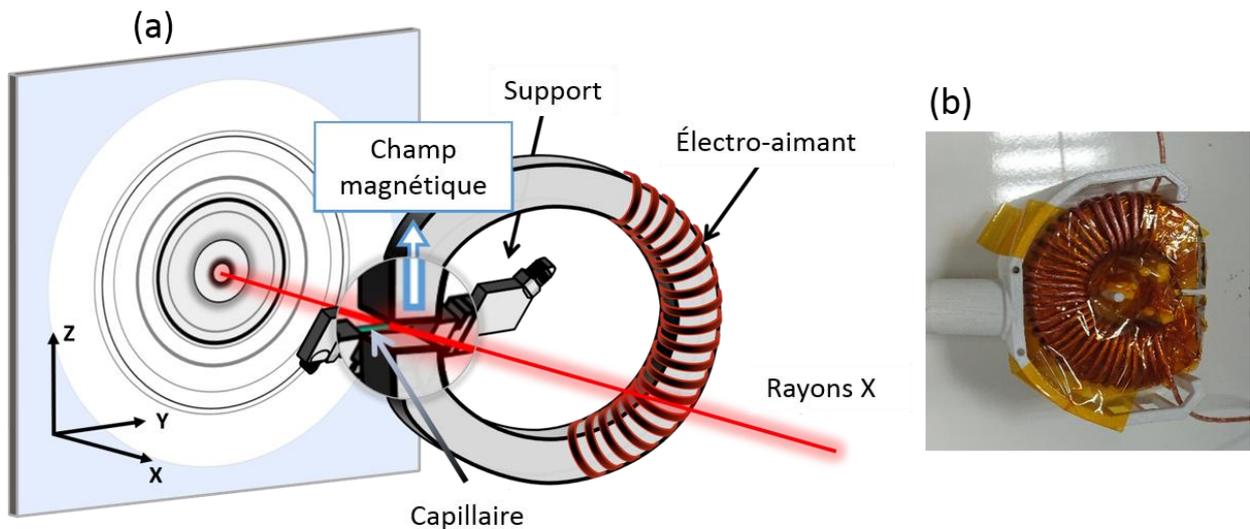


Figure 4-1 : (a) Schéma du montage expérimental de mesure de diffraction X sous champ magnétique, (b) photo de l'électro-aimant.

Nous avons enroulé du fil de Litz (Rupalit Safety V155 480x0,071) couramment utilisé sur nos montages expérimentaux autour de la ferrite. Les 29 tours de fils avec un courant $I_{max} = 3,5 \text{ A}$ nous permettent l'application d'un champ magnétique $\mu_0 H_{max} = 45 \text{ mT}$. Pour amener un tel courant dans cette bobine, nous utilisons un circuit RLC dont la fréquence de résonance correspond à la fréquence voulue. Nous utilisons pour cela un générateur de fonction couplé à un amplificateur de tension (CENTRAD Function Generator GF467F, High speed bipolar amplifieur HSA 4052) pour créer une tension sinusoïdale $V_{max} = 56 \text{ V}$ et un condensateur variable à air pour adapter l'impédance du circuit à une fréquence de 270 kHz. Pour refroidir l'électro-aimant, celui-ci est placé dans une boîte avec des ouvertures et à l'extrémité tubulaire d'où l'air est aspiré [Figure 4-1 (b)]. Un pistolet à air chaud nous a permis de chauffer l'échantillon de manière homogène pour la calibration.

Pour mesurer l'angle de diffraction, nous avons au début utilisé un détecteur à base de CMOS, mais celui-ci se retrouvait perturbé par le champ magnétique alternatif. Un exemple est donné sur le diffractogramme du Siralox, la courbe noire de la Figure 4-3. Nous avons par la suite utilisé un détecteur optique de type MAR 345. La longueur d'onde des rayons X utilisés est de $\lambda = 0,14917 \text{ \AA}$. Tout cela nous a permis d'appliquer un champ magnétique alternatif sur des nanoparticules insérées dans un capillaire lors d'une expérience de diffraction X.

I.2 - Principe de la mesure

Cette mesure se base sur la dilatation du paramètre de maille lorsqu'un solide cristallin voit sa température augmenter. Ce phénomène est déjà connu depuis longtemps ; il s'agit ici de l'utiliser pour mesurer la température, et non le paramètre de dilatation thermique. La dilatation de la maille augmente ou diminue la distance entre les plans cristallins, modifiant ainsi l'angle de diffraction de cette famille de plan. Cet angle est donné par la formule de Bragg :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (4-1)$$

avec θ l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, (h, k, l) les indices de Miller et a le paramètre de maille. Ce paramètre de maille varie avec la température selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta a}{a} = \alpha_a \Delta T \quad (4-2)$$

Le coefficient de dilatation thermique α_a est dans la gamme $[1 - 5] 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour les matériaux que nous avons mesurés (le nitrure de bore et la magnétite).

Le principe consiste donc à calibrer la variation thermique du paramètre de maille de nos différents éléments présents dans l'échantillon via le décalage du pic de diffraction de certaines familles de plan atomique. Ensuite, l'application du champ magnétique chauffe l'échantillon et décale de nouveaux ces pics d'un certain angle. A partir de la calibration, nous pouvons alors remonter à la température de chaque espèce en présence.

II. Résultats sur la température interne de nanoparticules d'oxyde de fer

II.1 - Echantillon utilisé

Nous avons voulu mesurer cette température interne sur les échantillons typiques utilisés en catalyse. Nos échantillons sont donc constitués de particules à base de fer (Fe_0 ou FeC), supportés sur Siralox (Figure 4-2).

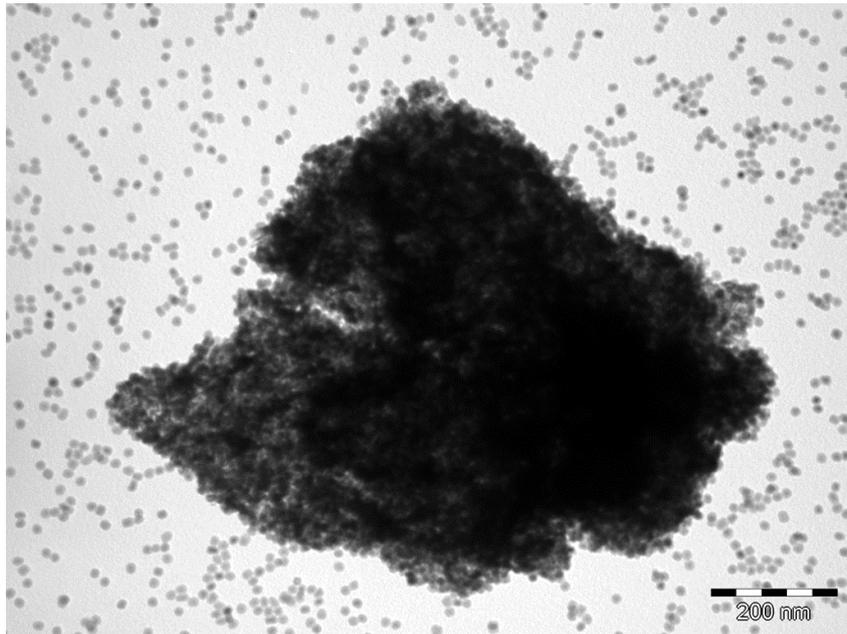


Figure 4-2 : Image TEM d'un échantillon de FeC supporté sur Siralox.

De plus, nous avons ajouté du nitrure de bore h-BN (BNhcp Alfa Aesar 99.5% CAS: 10043- 11- 5). Cet élément, sous forme de micro billes, est très bien cristallisé, et le grand axe de sa maille hexagonale (axe c) a un coefficient de dilatation thermique important ($\alpha_c = 37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, selon [71]). Il aura donc à priori des pics de diffractions bien résolus et une grande sensibilité de mesure pourra en être tirée. Cela en fait un candidat approprié pour nous donner la température d'un élément non magnétique, chauffé donc par le transfert thermique entre les nanoparticules et le reste de l'échantillon. La Figure 4-3 donne les diffractogrammes obtenus pour ce type d'échantillons. Les ajustements des courbes ont été faits grâce au logiciel MAUD.

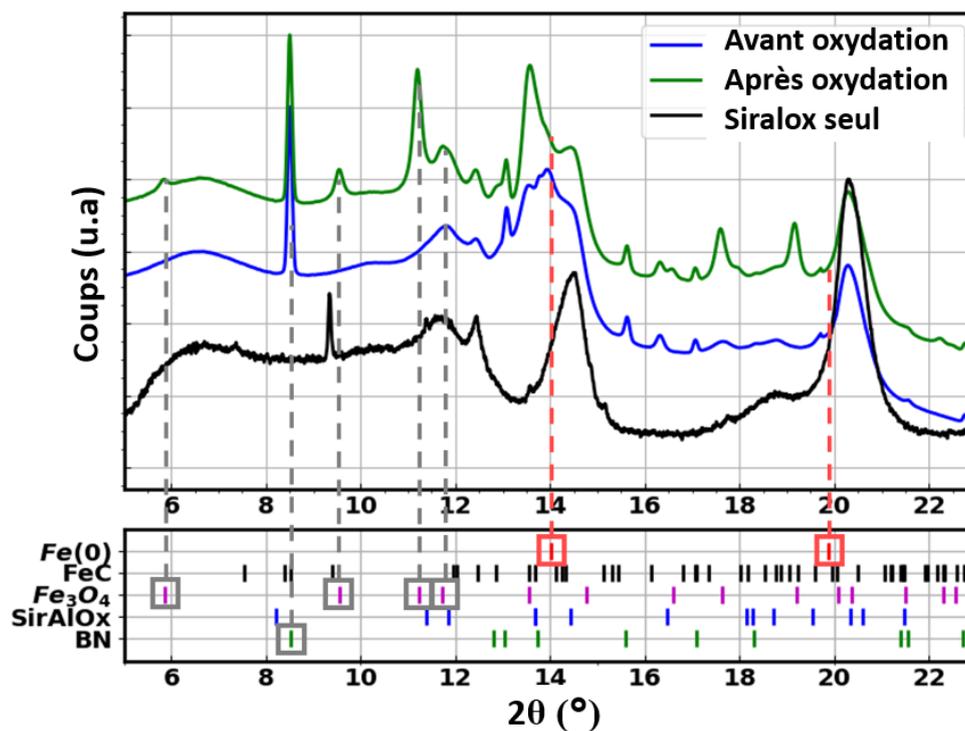


Figure 4-3 : Diffractogrammes obtenus pour le Siralox seul (courbe noire), un échantillon de FeC (courbe bleue) et ce même échantillon après oxydation (courbe verte). Les pics détectés grâce au logiciel MAUD sont donnés dessous.

La première difficulté à laquelle nous avons dû faire face, et qui se voit rapidement sur ces courbes, est que les pics de diffraction sont en grande partie noyés dans le fond continu que représente le Siralox (courbe noire). Cela est bien représenté par les pics du fer, en pointillé rouge (et dont le diffractogramme n'est pas représenté ici). Ils sont trop proches des énormes pics du Siralox à $2\theta \approx 14,5^\circ$ et $2\theta \approx 20,5^\circ$ et sont donc inutilisables pour notre analyse. Nous avons réussi à faire correspondre le diffractogramme du Siralox avec une phase trigonale de type R-3c:H de l'alumine (Al_2O_3). Cette phase a été réutilisée pour les meilleurs ajustements suivants, ceux de la courbe verte et bleue. Nous avons déduit de ces ajustements les différentes phases présentes dans notre échantillon. Le h-BN correspond à une phase P-6 hexagonale, et le FeC à une phase Pnma orthorhombique.

Nous avons tout d'abord testé notre échantillon composé de FeC et de h-BN afin de voir si celui-ci chauffe sous champ magnétique. Une caméra thermique a recueilli une température de surface du capillaire de 121°C , qui nous sert ici à titre indicatif et comparatif. Ensuite, la calibration a été lancée pendant la nuit avec le pistolet à air chaud jusqu'à une température de

225 °C avant de revenir à température ambiante. Le diffractogramme d'après calibration (courbe verte) montre des signes clairs d'oxydation du FeC en Fe₃O₄ (magnétite). Ceci n'était pas prévu, et peut provenir d'une micro-fuite lors du scellage des échantillons ou de la colle époxy utilisée pour sceller l'échantillon sur le trajet de l'échantillon entre la salle de chimie et la salle où le capillaire était scellé. La phase correspondant à la magnétite a été trouvée grâce à la littérature [72] et correspond à une phase cubique Fd-3m:1. Les pics correspondants au FeC ont disparu, du moins en dessous de la limite détectable sous le fond continu de Siralox. Cette oxydation apparaît aux alentours de 190 °C. C'est avec cet échantillon oxydé que nous avons effectué les mesures de température sous champ magnétique. La résolution des différents pics est grandement affectée par le fond continu du Siralox, et seuls les pics bien résolus des plans cristallins du Fe₃O₄ et h-BN peuvent être utilisés à des fins de déduction de la température. Nous nous sommes donc concentrés sur la région $2\theta = [4,5 - 12,5]^\circ$. Les pics du Fe₃O₄ et du h-BN de cette région sont mis en avant par des pointillés gris sur la Figure 4-3.

II.2 - Résultats

Les résultats de la calibration sont donnés en Figure 4-4. Cette calibration correspond à la descente en température jusqu'à température ambiante, après chauffage via le pistolet à air chaud et l'oxydation de l'échantillon. Nous pouvons voir sur cette figure le diffractogramme complet à différentes températures dans l'intervalle $T = [26 - 189]^\circ\text{C}$. Un zoom sur les différents pics d'intérêt est aussi présenté, avec les indices de Miller des plans cristallins auxquels ils correspondent.

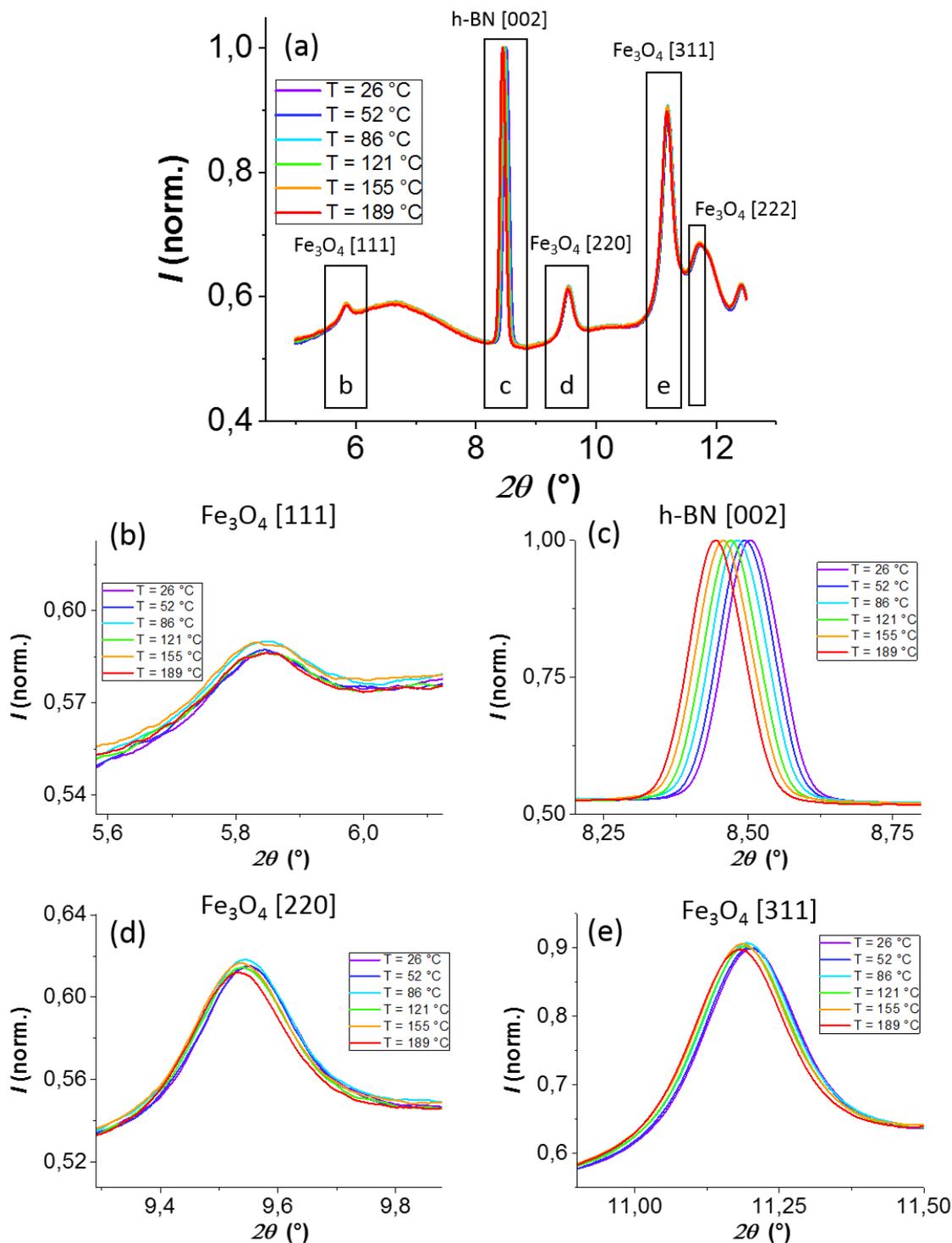


Figure 4-4 : (a) Diffractogrammes de l'échantillon de Fe_3O_4 à différentes températures sur la plage de mesure considérée $2\theta = [4,5 - 12,5]^\circ$, (b) (c) (d) (e) zoom sur les quatre premiers pics encadrés en noir, avec les plans cristallins correspondant donnés par leurs indices de Miller.

Nous pouvons remarquer sur cette figure que le pic du h-BN [002] ($2\theta = 8,5^\circ$) est celui qui est le mieux résolu. A l'inverse, le pic du Fe_3O_4 [222] ($2\theta = 11,8^\circ$) se confond avec le pic du Siralox (voir aussi la Figure 4-3) et n'a donc même pas droit à son encart. Ces courbes, dans

II - Résultats sur la température interne de nanoparticules d'oxyde de fer

cet intervalle $2\theta = [4,5 - 12,5]^\circ$, ont été sujettes à un ajustement via un programme en langage Python, considérant chaque pic comme une gaussienne et un fond continu donné par un polynôme d'ordre 2. Cela nous a permis d'en déduire la courbe de calibration $\Delta(2\theta) = \text{cste} \times \Delta T$ pour chaque pic. Nous avons ensuite procédé à une régression linéaire de ces courbes afin d'en déduire le coefficient de dilatation thermiques des différents paramètres de mailles. Pour faire cela en prenant en compte les incertitudes de mesure et d'ajustement préalablement obtenus depuis les courbes brutes, nous avons utilisé une régression orthogonale grâce à une librairie déjà implémentée en python. Plus précisément, l'incertitude de la position de chaque pic nous est donnée par la variance du paramètre correspondant au centre de la gaussienne considérée. C'est un calcul mathématique de la matrice de covariance effectué par l'algorithme d'ajustement qui nous le donne. Un exemple d'un tel calcul pour une gaussienne unique est donnée par Hagen et al. [73]. Nous avons négligé l'incertitude de mesure du détecteur optique MAR 345. Quant à l'incertitude de mesure sur la température, elle a été estimée à une valeur haute de 2°C . Nous appliquons ensuite une régression linéaire se basant sur une minimisation des moindres carrés prenant en compte ces incertitudes, par la méthode de la régression orthogonale. L'incertitude sur chaque valeur vient pondérer cette valeur dans la minimisation des moindres carrés. Les résultats, ainsi que les paramètres R^2 , correspondant à la variance des régressions orthogonales obtenues, sont présentés en Figure 4-5.

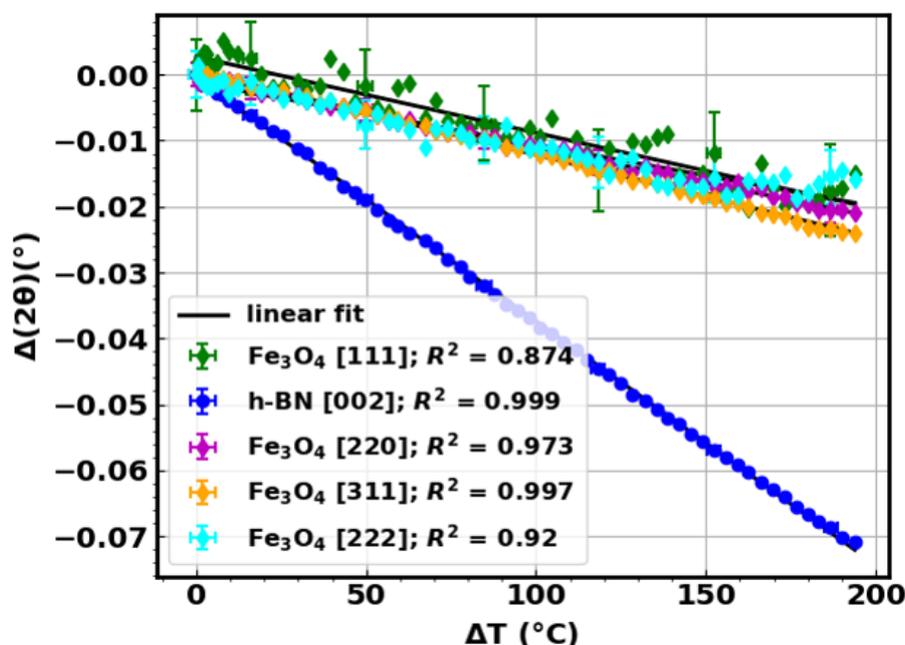


Figure 4-5 : Courbes de l'évolution du décalage en angle des différents pics de diffraction en fonction de la température pour l'échantillon Fe_3O_4 avec h-BN obtenues grâce à la calibration.

Nous retrouvons bien ici la plus grande sensibilité du pic h-BN [002], ainsi qu'une meilleure précision sur le coefficient de calibration obtenu, avec un R^2 de la régression linéaire supérieur à 0,99. Les pics de l'oxyde de fer ont des sensibilités très proches les unes des autres. Néanmoins, le seul pic ayant un R^2 aussi important que celui du h-BN est le Fe_3O_4 [311] ($2\theta = 11,2^\circ$). C'est à partir de ces deux pics que nous allons continuer notre analyse, puisque ce sont ces pics qui sont les mieux résolus. A partir de ces courbes, nous pouvons déduire le coefficient de dilatation thermique α_c de l'axe c du h-BN et α_a de l'axe a du Fe_3O_4 . Ceux-ci sont en bon accord avec la littérature, comme le montre le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Paramètres de maille et coefficients d'expansion thermique du h-BN et du Fe_3O_4 obtenus expérimentalement et comparaison avec des données de la littérature

	h-BN		Fe_3O_4	
	Expérience	Littérature [71]	Expérience	Littérature [74]
a, c ($T = 25^\circ\text{C}$)	c = 6.6626 Å	c = 6.66 Å	a = 8.3991 Å	a = 8.397 Å
α_a, α_c	$44 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$10.94 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Une fois cette calibration obtenue, le pistolet à air chaud a été remplacé par l'électroaimant, sans bouger l'échantillon. Nous avons alors appliqué un courant de $I_{max} = 3,5 \text{ A}$ correspondant donc à un champ magnétique $\mu_0 H_{max} = 47 \text{ mT}$. Les diffractogrammes, avec le détecteur MAR 345, sont obtenus toutes les 3 min 49 s. Nous avons fait trois acquisitions avant d'allumer le champ, trois acquisitions après avoir allumé le champ, puis deux acquisitions après l'avoir coupé. Les diffractogrammes bruts sont présentés Figure 4-6, zoomés sur les pics d'intérêt.

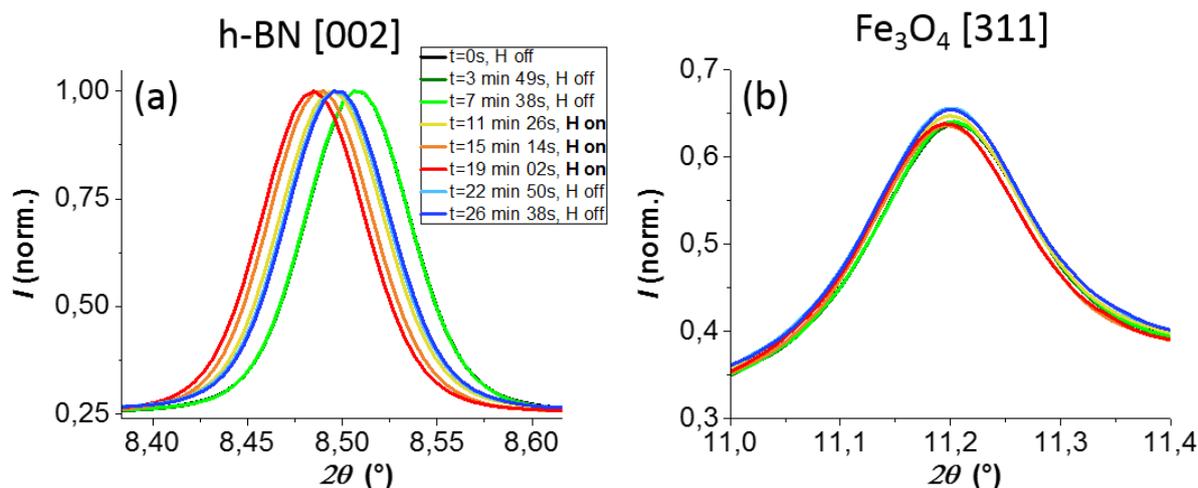


Figure 4-6 : Diffractogrammes obtenus lors de l'application du champ magnétique $\mu_0 H_{max} = 47$ mT à 270 kHz sur l'échantillon de Fe_3O_4 , (a) : Zoom sur le pic h-BN [002], (b) : Zoom sur le pic Fe_3O_4 [311].

Nous remarquons sur ces courbes que l'échantillon a chauffé, puisque les pics se décalent. A partir de l'ajustement de ces courbes brutes par des gaussiennes dans l'intervalle considéré $2\theta = [4,5 - 12,5]^\circ$, nous obtenons les positions des pics et l'incertitude relative qui en découle. A partir de la calibration établie préalablement, et de son incertitude, nous pouvons alors en déduire l'augmentation de température effective de chacune de ces deux espèces présentes dans l'échantillon, ainsi que son incertitude, relative à chaque pic. Les valeurs déduites pour tous les pics de l'oxyde de fer sont données Figure 4-7 et Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Augmentation de température maximale au cours de la mesure sous champ magnétique de l'échantillon de Fe_3O_4 , et écart-type sur cette augmentation de température

	h-BN [002]	Fe_3O_4 [111]	Fe_3O_4 [220]	Fe_3O_4 [311]	Fe_3O_4 [222]
ΔT (°C)	62.70	114.18	57.52	63.68	60.59
σ (°C)	0.35	76.56	19.36	4.62	37.98

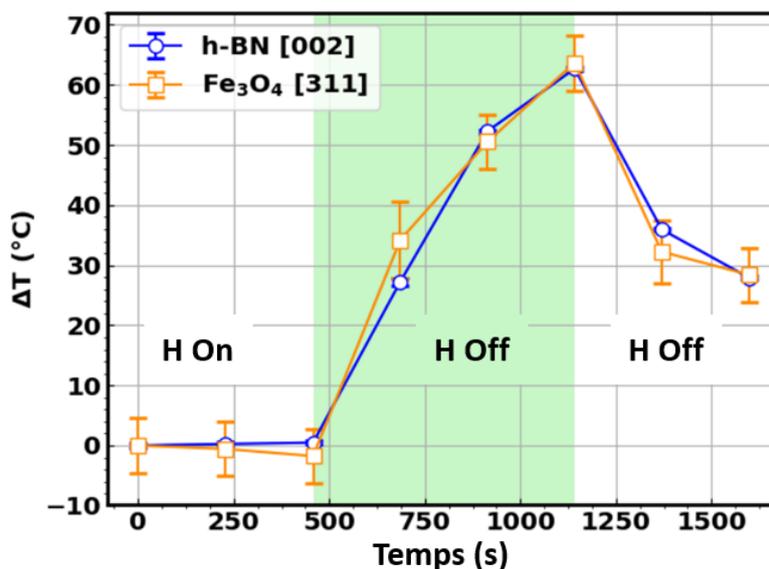


Figure 4-7 : Variation de température sous champ magnétique mesurée sur l'échantillon de Fe₃O₄ à partir des données sur le pic h-BN [002] (bleu) et sur le pic Fe₃O₄ [311] (violet), les barres d'incertitudes correspondent aux écarts-type donnés dans le Tableau 4-2.

Nous mesurons donc, en ne prenant en compte que les deux pics les mieux résolus, une élévation de température de $\Delta T = 62,7 \pm 0,4$ °C (avec un intervalle de confiance de 67%) pour le h-BN et de $\Delta T = 63,7 \pm 4,6$ °C pour les nanoparticules d'oxyde de fer. Il est intéressant d'observer sur le Tableau 4-2 que, malgré de fortes incertitudes sur certains pics du Fe₃O₄, les températures mesurées à partir des différents pics sont similaires. Le fait de ne pas revenir à la température ambiante vient de la chauffe et de l'inertie thermique de l'électro-aimant lui-même.

Ces résultats nous indiquent donc qu'aucune différence détectable n'a été mesurée entre la température d'un élément non magnétique, le h-BN, et la température de l'élément chauffant, à savoir les nanoparticules magnétiques de Fe₃O₄. Puisque la théorie classique sur le chauffage de nanoparticules ne semble pas prédire de gradient, ce résultat peut paraître cohérent. Malgré tout, ce résultat semble surprenant au vue de la littérature expérimentale. Comme détaillé dans le chapitre 1, les mesures effectuées dans le cadre d'applications en biologie montrent une différence de température allant de 5 jusqu'à 70 K entre les nanoparticules et les autres éléments. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer un tel désaccord.

Premièrement, nous ne mesurons finalement pas la même chose que ces groupes. En effet, nous mesurons directement le paramètre de maille des nanoparticules, tandis que toutes les mesures précédentes mesurent l'échauffement d'un élément en plus, présent à proximité de la nanoparticule. Par exemple, Riedinger et al. [21] mesurent la dégradation thermique d'un

ligand, et Dong et Zink [55] ainsi que Piñol et al. [53] mesurent la fluorescence d'un complexe de lanthanide placé à proximité de la particule. Serait-il possible que ces éléments absorbent des phonons émis par les nanoparticules, s'échauffent à une certaine température, alors que la particule et le milieu sont à une température différente ?

De plus, notre mesure est une moyenne temporelle du décalage des pics, puisque l'acquisition se fait par l'accumulation de photons pendant plusieurs dizaines de secondes. Cela diffère du principe de mesure de Riedinger et al. [21], pour qui un échauffement bref mais intense (à l'allumage du champ par exemple) pourrait potentiellement induire la dégradation des ligands de surface. Cette moyenne temporelle se retrouve néanmoins chez nos collègues utilisant la fluorescence.

La deuxième grosse différence entre notre mesure et celles de la littérature est que nous sommes en présence d'une interface solide-solide entre la nanoparticule et son environnement alors qu'elle est dans leur cas systématiquement de type solide-liquide. Cela peut avoir un fort impact sur le transfert thermique. La transmission de phonons, qui est probablement le mécanisme principal à l'œuvre ici, ne se fait pas de la même manière. Par exemple, l'interface nanoparticule-eau peut faire apparaître deux comportements différents selon le type de phonons. Des phonons longitudinaux seraient bien transmis tandis que des phonons transverses auraient du mal à se propager à cette interface. Plus de travaux théoriques sur ce sujet seraient nécessaires.

Un autre effet peut émerger du fait que les mesures de la littérature sont en liquide : la potentielle formation de chaînes. Les auteurs de ces articles ne l'évoquent pas, mais cette possibilité n'est pas à exclure pour autant. Si les particules forment des chaînes, cela a un impact sur le transfert thermique. Des travaux récemment publiés par le LPCNO concernant la catalyse en solution par des nanoparticules chauffées magnétiquement et formant des chaînes évoquent cet effet [75]. La surface d'échange de chaleur entre des nanoparticules dispersées dans le solvant est bien supérieure à celle de chaînes micrométriques voire millimétriques. Ainsi, le transfert thermique vers le solvant est fortement réduit si ces nanoparticules forment des chaînes, conduisant à une température des nanoparticules bien supérieure. Si cette formation de chaînes est finalement à l'origine d'un tel échauffement, il ne serait alors plus nécessaire de faire appel à de nouvelles théories spécifiques à l'échelle nanométrique pour expliquer l'apparition de ces gradients.

Tous ces éléments ne sont que des pistes de réflexions et méritent d'être étoffés par la suite.

Pour conclure cette partie, nous avons mis en place un moyen et un protocole de mesure de la température interne des nanoparticules, avec la possibilité de mesurer simultanément la température des autres éléments présents dans l'échantillon. Cette méthode se base sur la diffraction de rayon X en poudre. La dilatation thermique de nos éléments implique un décalage de leurs pics de diffractions. Si ces pics ainsi que ce décalage sont mesurables, il est possible, moyennant calibration, de remonter à la température interne de ces éléments. Cela nous a permis d'étudier la température interne de nanoparticules de Fe_3O_4 , issues de l'oxydation in-situ de nanoparticules de FeC. Nous avons comparé cette température à celle de microbilles de nitrure de bore (h-BN). Nous avons voulu nous placer au plus près des conditions de catalyse de réaction chimique, les particules ont donc été supportées sur Siralox, et le h-BN ajouté ensuite. La réussite de cette mesure et notre capacité à en déduire les températures respectives du h-BN et des nanoparticules de magnétite montrent bien la faisabilité d'une telle mesure. Dans ces conditions, nous n'avons pas mesuré de différence de température entre les nanoparticules et le h-BN.

Plus d'investigations sont nécessaires, à la fois pour mieux comprendre ce résultat, mais aussi pour aller plus loin. Cette mesure, du fait des difficultés rencontrées lors de ces expériences, est trop unique et partielle pour pousser l'analyse.

Premièrement, et évidemment, il conviendrait d'utiliser des échantillons dont les diffractogrammes ne sont pas noyés dans des éléments amorphes comme le Siralox. Le traitement de données serait grandement facilité et l'incertitude sur la position des pics réduite.

Deuxièmement, il serait intéressant d'étudier le transfert thermique entre des nanoparticules chauffées magnétiquement et différents environnements. Par exemple, il est possible de varier les supports, voire de changer l'interface solide-solide que nous avons ici, et de faire ces expériences avec une interface nanoparticule-liquide.

Troisièmement, il serait intéressant d'obtenir ces diffractogrammes à des échelles temporelles bien plus réduite, dans l'idéal inférieures à la période du champ appliqué. Cela permettrait de voir à quelle vitesse la particule chauffe et à quelle vitesse elle transmet cette chaleur à ce qui l'entoure. C'est là où nous recoupons avec les perspectives du chapitre précédent, où nous avons présenté une potentielle mesure de cette température interne à l'échelle de temps de la période du champ appliqué via les mesures magnétiques. Ces mesures sont néanmoins aussi possible par la diffraction de rayons X, dont l'intervalle de temps entre deux mesures peut aller jusqu'à la fs sur certaines installations.

De plus, peut-être serait-il intéressant de tenter d'implémenter cette technique de mesure sélective par élément à la spectroscopie Raman, qui vient directement sonder les phonons produits dans les matériaux. C'est finalement ces phénomènes qui sont au cœur de cette problématique : comment se crée et se propage un phonon dans et hors d'une particule magnétique lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique haute fréquence.

Enfin, le synchrotron offre de nombreuses techniques de spectroscopie qui pourraient permettre de sonder l'effet d'un champ magnétique haute fréquence sur les nanoparticules soumises à un champ haute fréquence.

Conclusion générale

Les questions que nous nous étions posées concernaient la chauffe jusqu'aux hautes températures de nanoparticules magnétiques, les conditions de formation des chaînes sous un champ magnétique haute-fréquence, l'influence des caractéristiques de ce champ (intensité, fréquence) sur ce processus, et la température résultant du chauffage à l'échelle nanométrique. Au cours de ces trois années, de nouveaux moyens de mesure et d'analyse permettant d'étudier toutes ces questions ont été mis en place. Les mesures qui ont été faites grâce à eux nous ont permis d'apporter des éléments de réponses concernant les aspects physiques de la chauffe de ces nanoparticules.

Premièrement, le comportement à haute température de la chauffe de nanoparticules soumises à un champ magnétique alternatif peut maintenant être étudié de manière routinière au laboratoire. L'expérience mise en place a dû être un compromis entre les hautes températures, le champ magnétique à haute fréquence, et l'atmosphère contrôlée nécessaire aux échantillons. Le pyromètre infrarouge, malgré le fait qu'il ne mesure que la surface des échantillons et présente une incertitude de mesure de 1 à 3 °C, est insensible au champ magnétique, et permet des mesures jusqu'à 900 °C. Le calorimètre en verre ou en quartz est victime de pertes importantes par radiation ou conduction mais permet d'isoler l'échantillon dans une atmosphère inerte, voire de le placer sous vide primaire, et est également insensible au champ magnétique. Les premières mesures sur un échantillon de graphite naturel expansé, dont la puissance de chauffe ne varie pas significativement avec la température, confirme la validité de notre méthode de mesure tout en présentant ses limites. Les temps courts à l'allumage et à l'arrêt du champ sont inexploitable, et une légère erreur est faite en considérant les pertes thermiques du calorimètre équivalentes entre la chauffe et le refroidissement de l'échantillon. Les pertes thermiques par convection, sur lesquels nous nous sommes principalement concentrées, n'ont finalement que peu d'incidence sur les pertes totales du calorimètre. Les résultats obtenus sur des échantillons types sont en accord avec une étude théorique et numérique réalisée préalablement. Des échantillons de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, d'un cœur de 6 nanoparticules de Fe_2O_3 faisant chacune 10,4 nm, ont une puissance de chauffe qui diminue avec la température. Leur champ coercitif dans nos conditions est donc inférieur au champ appliqué. A l'inverse, le champ coercitif de nano-bâtonnets de cobalt de 90 nm de long pour 5

nm de diamètre est supérieur au champ appliqué, mais diminue beaucoup avec la température. Sa puissance de chauffe augmente donc à mesure que son champ coercitif se rapproche du champ appliqué. Le manque de stabilité de cet échantillon ainsi que la présence de nanoparticules sphériques résiduelles nous empêche néanmoins de conclure avec certitude sur l'origine magnétique de ce comportement. Des échantillons de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ faisant entre 10 et 22 nm ont été étudiés pour déterminer leurs capacités à activer la catalyse à haute température de réactions de reformage d'hydrocarbure. Tous ont une puissance de chauffe qui diminue avec la température, et tous ont une meilleure puissance de chauffe sur toute la plage de mesure que l'échantillon phare utilisé jusqu'alors : le FeC. Les échantillons de $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ et de $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$ forment des chaînes, même supportés sur Siralox, les autres se dégradent après l'application du champ et la forte augmentation de température. La formation des chaînes a des conséquences non négligeables sur le résultat de la mesure : les chaînes augmentent drastiquement la puissance de chauffe là où elles se forment, amenant à la fois une variabilité possible de 100 °C sur la mesure de la température de surface, et une instabilité du système pour la catalyse. Les dégradations des échantillons, attribuées à du frittage, diminuent la puissance de chauffe sur toute la gamme de température. Un de ces échantillons, le $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, a été utilisé lors d'expérience de catalyse avec de bons résultats. Des améliorations sont en cours et concernent à la fois l'installation expérimentale et les échantillons. On cherche ainsi à améliorer la stabilité à haute température des échantillons en les recouvrant d'une couche empêchant leur coalescence. Les pertes thermiques du réacteur, d'importance capitale pour les mesures de puissance de chauffe comme pour la catalyse, vont être améliorées, notamment les pertes par conduction, qui sont à la fois non négligeables et facilement réductibles. De plus, il pourrait être intéressant d'avoir une mesure jusqu'aux hautes températures des propriétés magnétiques, statiques ou dynamique, des échantillons. Malheureusement, il est plus facile de les évoquer que de les réaliser, et les tentatives déjà faites doivent être poursuivies.

Deuxièmement, des mesures de cycles d'hystérésis à haute fréquence en fonction du temps ont été mises en place. Celles-ci permettent d'obtenir des informations complémentaires sur nos échantillons en plus des mesures magnétiques statiques ou des mesures de puissance de chauffe par calorimétrie. En particulier, elles se révèlent efficaces pour observer la formation de chaînes de nanoparticules dans nos échantillons lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique alternatif. Ces mesures sur deux échantillons de FeC de 14 nm très similaires nous ont permis d'élucider la raison pour laquelle l'un chauffe et l'autre pas : l'un a la faculté de former des chaînes en solution et l'autre non. Nous avons pu observer pour la première fois, en

utilisant une méthode complètement magnétique, la dynamique de formation de ces chaînes. Une étude sur un échantillon de nanoparticules de FeNi_3 de 17,3 nm dans du mésitylène nous a permis d'observer l'influence de l'intensité du champ magnétique appliqué et de sa fréquence sur la formation de chaînes. Plus le champ appliqué est important, plus les chaînes se forment vite. La fréquence n'a pas d'influence notable sur la vitesse de formation de chaînes. De plus, une fois les chaînes formées, le champ coercitif de cet échantillon diminue avec le nombre de cycles effectués par le champ, et ce de la même manière quelle que soit la fréquence. Nous en avons déduit qu'il s'agit là d'un effet de la température sur le champ coercitif. Cela fait premièrement le lien avec la première partie, à savoir que la puissance de chauffe diminue avec la température dans ce cas-là, mais nous informe aussi sur la possibilité de faire de cette mesure magnétique une mesure indirecte de la température interne des nanoparticules.

L'installation expérimentale a donc encore été améliorée afin de mesurer les premiers cycles d'hystérésis à haute fréquence. Cela constitue la première étape vers ces mesures. Il reste encore quelques détails expérimentaux à régler. La mesure de la température globale, ainsi que la méthode de calibration, doivent être déterminées. Une simple sonde scotchée sur l'extérieur du calorimètre, pourrait, après calibration du calorimètre lui-même, donner une valeur de la température de la solution à l'intérieur, mais est sujette à une importante variabilité, comme le montrent nos résultats. Il pourrait être intéressant de se pencher sur la mise en œuvre d'un moyen de chauffer l'échantillon alors qu'il est dans la bobine, sans que ce moyen ne soit affecté par le champ, à des fins de calibrations. Par ailleurs, l'effet de la température que nous avons observé ici l'a été grâce à la formation de chaînes de nanoparticules. Tous nos échantillons n'ont pas cette chance, et de fait chauffent moins. Il s'avère donc nécessaire de prévoir la possibilité de faire cette mesure avec un champ important et une fréquence importante pour mesurer des effets significatifs. L'amélioration du circuit électrique, de la bobine et de son refroidissement, et de la sensibilité de la mesure apparaissent donc comme des leviers sur lesquels travailler. Ceux-ci sont interconnectés et devront être traités globalement. Par exemple, fabriquer deux bobines pick-up l'une dans l'autre pour la compensation, au lieu de l'une au-dessus l'autre, permettrait de réduire le besoin en homogénéité du champ, et augmenterait donc le champ magnétique maximal à courant équivalent, via une bobine alors plus petite. Cela pourrait néanmoins affecter la sensibilité de la mesure. Enfin, il s'agira de réaliser ces mesures, qui pourront donner accès à la température interne des nanoparticules aux temps courts (dès les premiers cycles d'aimantation), contrairement à la mesure que nous avons réalisée à l'aide de rayon X.

Nous avons mis au point, pour finir, cette mesure par les rayons X de la température interne des nanoparticules avec la possibilité de la comparer avec celle des éléments environnants. Cette méthode se base sur la dilatation du paramètre de maille des solides lorsque leur température augmente. Le paramètre de maille peut être mesuré grâce à la diffraction de rayons X. L'implémentation de cette mesure s'est faite à l'ESRF, le synchrotron situé à Grenoble. Nous y étions afin de mesurer cette température interne dans les conditions de catalyse de réaction chimique, mais aussi pour suivre l'état des éléments présents en fonction de l'avancement de la réaction par absorption X. Nous avons donc un échantillon peu optimal pour les mesures de température interne, car le signal de diffraction était pollué par la présence du support. De plus, nous avons essuyé une vague d'oxydation de nos échantillons. Nous avons malgré tout pu faire une mesure sur un échantillon oxydé de Fe_3O_4 . La comparaison entre le décalage des pics de diffractions de cet élément et le décalage de ceux de microbilles de nitrure de bore ne font pas apparaître de différence de température entre ces deux éléments : cette différence est inférieure à l'incertitude de notre mesure. Ce résultat n'est valable que dans les conditions qui sont les nôtres (particules isolées les unes des autres sur un support amorphe d'alumine et d'oxyde de silicium dans un capillaire de 2 mm), et sème le doute quant à la possibilité de faire de la « catalyse froide » sur des échantillons de ce type. La méthode de mesure est, quant à elle, validée : il est possible de mesurer la température interne de nanoparticules soumises à un champ magnétique haute fréquence en utilisant la diffraction X. Il serait très intéressant de poursuivre ces études sur des échantillons dédiés, sans éléments polluant le signal de diffraction X, et dans différentes conditions : comparaison de l'interface solide-solide et solide-liquide, champ magnétique appliqué perpendiculairement ou parallèlement au porte échantillon, présence de chaînes de nanoparticules ou non, entre autres. De plus, il existe des mesures de rayon X avec une bien meilleure dynamique temporelle que celle-ci. Par exemple, des mesures de diffraction X avec la méthode pompe-sonde permettent d'accéder à des temps extrêmement courts, de l'ordre de la fs. Même si de telles dynamiques semblent disproportionnées pour notre cas, il apparaît possible de mesurer grâce à cette méthode aussi le comportement des particules aux temps courts, dès les premiers cycles d'aimantation.

Ces travaux, très expérimentaux, sont concluants quant à la mise en place de moyens de mesures diverses pour étudier les aspects physiques des nanoparticules : leur comportement à haute température, la formation de chaînes, leur température interne. Des premiers résultats dans tous ces domaines ont été étudiés, nous donnant des pistes pour comprendre les aspects influençant leur puissance de chauffe pour des applications à haute température comme à

température ambiante. Plus de travail peut maintenant être fait pour mieux cerner le lien entre les propriétés magnétiques et structurales des échantillons, leur puissance de chauffe et leur température interne.

Bibliographie

- [1] O. Lucia, P. Maussion, E. J. Dede, and J. M. Burdio, 'Induction Heating Technology and Its Applications: Past Developments, Current Technology, and Future Challenges', *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 61, no. 5, pp. 2509–2520, May 2014.
- [2] Department of Energy, 'Energy Conservation Program: Test Procedures for Conventional Cooking Products', *Fed. Regist.*, vol. 79, no. 232, p. Docket No. EERE–2012–BT–TP–0013, 2013.
- [3] M. Sweeney, J. Dols, B. Fortenbery, and F. Sharp, 'Induction Cooking Technology Design and Assessment', presented at the ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Buildings, 2014.
- [4] Y. Schaafsma, 'Improvements in or relating to supplying heat to fluids', GB925025A, 01-May-1963.
- [5] J. Leclercq, F. Giraud, D. Bianchi, K. Fiaty, and F. Gaillard, 'Novel inductively-heated catalytic system for fast VOCs abatement, application to IPA in air', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, pp. 131–137, Mar. 2014.
- [6] P. M. Mortensen, J. S. Engbæk, S. B. Vendelbo, M. F. Hansen, and M. Østberg, 'Direct Hysteresis Heating of Catalytically Active Ni–Co Nanoparticles as Steam Reforming Catalyst', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 47, pp. 14006–14013, Nov. 2017.
- [7] I. R. Baxendale, C. M. Griffiths-Jones, S. V. Ley, and G. K. Tranmer, 'Microwave-assisted Suzuki coupling reactions with an encapsulated palladium catalyst for batch and continuous-flow transformations', *Chem.-Eur. J.*, vol. 12, no. 16, pp. 4407–4416, May 2006.
- [8] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, and A. Kirschning, 'Inductive Heating for Organic Synthesis by Using Functionalized Magnetic Nanoparticles Inside Microreactors', *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, no. 46, pp. 8950–8953, Nov. 2008.
- [9] B. H. Bartley, 'Dual function catalysis with the metal at a higher temperature than the support', *J. Catal.*, vol. 40, no. 1, pp. 86–93, Oct. 1975.
- [10] S. Chatterjee, V. Degirmenci, and E. V. Rebrov, 'Design and operation of a radio-frequency heated micro-trickle bed reactor for consecutive catalytic reactions', *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 884–891, Dec. 2015.
- [11] T. Koch, M. Mehdizadeh, J. Ashmead, B. Blackwell, G. Kirby, and S. Sengupta, 'Inductively Heated Catalytic Reactor', WO/1999/001212, 15-Jan-1999.

-
- [12] F. Varsano, M. Bellusci, A. La Barbera, M. Petrecca, M. Albino, and C. Sangregorio, ‘Dry reforming of methane powered by magnetic induction’, *Int. J. Hydrog. Energy*, Mar. 2019.
- [13] A. Ovenston and J. R. Walls, ‘Generation of heat in a single catalyst pellet placed in an electromagnetic field for endothermic reforming of hydrocarbons’, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 79, no. 5, pp. 1073–1084, Jan. 1983.
- [14] E. A. Périgo *et al.*, ‘Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia’, *Appl. Phys. Rev.*, vol. 2, no. 4, p. 041302, Dec. 2015.
- [15] A. Meffre *et al.*, ‘Complex Nano-objects Displaying Both Magnetic and Catalytic Properties: A Proof of Concept for Magnetically Induced Heterogeneous Catalysis’, *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 3241–3248, May 2015.
- [16] M. G. Vinum *et al.*, ‘Dual-Function Cobalt–Nickel Nanoparticles Tailored for High-Temperature Induction-Heated Steam Methane Reforming’, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, no. 33, pp. 10569–10573, Aug. 2018.
- [17] W. Wang *et al.*, ‘CO₂ methanation under dynamic operational mode using nickel nanoparticles decorated carbon felt (Ni/OCF) combined with inductive heating’, *Catal. Today*, Feb. 2019.
- [18] L. Asín, M. R. Ibarra, A. Tres, and G. F. Goya, ‘Controlled Cell Death by Magnetic Hyperthermia: Effects of Exposure Time, Field Amplitude, and Nanoparticle Concentration’, *Pharm. Res.*, vol. 29, no. 5, pp. 1319–1327, May 2012.
- [19] N. Iovino, A. C. Bohorquez, and C. Rinaldi, ‘Magnetic nanoparticle targeting of lysosomes: a viable method of overcoming tumor resistance?’, *Nanomed.*, vol. 9, no. 7, pp. 937–939, May 2014.
- [20] C. Sanchez *et al.*, ‘Targeting a G-protein-coupled receptor overexpressed in endocrine tumors by magnetic nanoparticles to induce cell death’, *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1350–1363, 2014.
- [21] A. Riedinger *et al.*, ‘Subnanometer Local Temperature Probing and Remotely Controlled Drug Release Based on Azo-Functionalized Iron Oxide Nanoparticles’, *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2399–2406, Jun. 2013.
- [22] A. Bordet, L.-M. Lacroix, P.-F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, and B. Chaudret, ‘Magnetically Induced Continuous CO₂ Hydrogenation Using Composite Iron Carbide Nanoparticles of Exceptionally High Heating Power’, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, no. 51, pp. 15894–15898, Dec. 2016.

- [23] A. Chiu-Lam and C. Rinaldi, ‘Nanoscale Thermal Phenomena in the Vicinity of Magnetic Nanoparticles in Alternating Magnetic Fields’, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 22, pp. 3933–3941, Jun. 2016.
- [24] B. Mehdaoui *et al.*, ‘Increase of magnetic hyperthermia efficiency due to dipolar interactions in low-anisotropy magnetic nanoparticles: Theoretical and experimental results’, *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 17, May 2013.
- [25] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*. Elsevier, 1998.
- [26] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, ‘A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys’, *Phil Trans R Soc Lond A*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- [27] J. Carrey, B. Mehdaoui, and M. Respaud, ‘Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization’, *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 8, p. 083921, 2011.
- [28] R. E. Rosensweig, ‘Heating magnetic fluid with alternating magnetic field’, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252, pp. 370–374, Nov. 2002.
- [29] Dwight E. Gray (Ed.), *American Institute of Physics Handbook*. .
- [30] W. J. Carr, ‘Temperature Dependence of Ferromagnetic Anisotropy’, *Phys. Rev.*, vol. 109, no. 6, pp. 1971–1976, Mar. 1958.
- [31] E. Natividad, M. Castro, and A. Mediano, ‘Adiabatic magnetothermia makes possible the study of the temperature dependence of the heat dissipated by magnetic nanoparticles under alternating magnetic fields’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 24, p. 243119, Jun. 2011.
- [32] E. Natividad, M. Castro, and A. Mediano, ‘Accurate measurement of the specific absorption rate using a suitable adiabatic magnetothermal setup’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 9, p. 093116, Mar. 2008.
- [33] M. Beković, M. Trlep, M. Jesenik, V. Goričan, and A. Hamler, ‘An experimental study of magnetic-field and temperature dependence on magnetic fluid’s heating power’, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 331, pp. 264–268, Apr. 2013.
- [34] E. Garaio, O. Sandre, J.-M. Collantes, J. A. Garcia, S. Mornet, and F. Plazaola, ‘Specific absorption rate dependence on temperature in magnetic field hyperthermia measured by dynamic hysteresis losses (ac magnetometry)’, *Nanotechnology*, vol. 26, no. 1, p. 015704, Dec. 2014.
- [35] M. Veverka *et al.*, ‘Magnetic heating by cobalt ferrite nanoparticles’, *Nanotechnology*, vol. 18, no. 34, p. 345704, Jul. 2007.

- [36] L. Lartigue *et al.*, ‘Cooperative Organization in Iron Oxide Multi-Core Nanoparticles Potentiates Their Efficiency as Heating Mediators and MRI Contrast Agents’, *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, pp. 10935–10949, Dec. 2012.
- [37] I. Andreu, E. Natividad, L. Solozábal, and O. Roubeau, ‘Nano-objects for Addressing the Control of Nanoparticle Arrangement and Performance in Magnetic Hyperthermia’, *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1408–1419, Feb. 2015.
- [38] D. Serantes *et al.*, ‘Multiplying Magnetic Hyperthermia Response by Nanoparticle Assembling’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 11, pp. 5927–5934, Mar. 2014.
- [39] E. Alphandéry, S. Faure, O. Seksek, F. Guyot, and I. Chebbi, ‘Chains of Magnetosomes Extracted from AMB-1 Magnetotactic Bacteria for Application in Alternative Magnetic Field Cancer Therapy’, *ACS Nano*, vol. 5, no. 8, pp. 6279–6296, Aug. 2011.
- [40] R. W. Chantrell, A. Bradbury, J. Popplewell, and S. W. Charles, ‘Agglomerate formation in a magnetic fluid’, *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 2742–2744, Mar. 1982.
- [41] Y. Lalatonne, J. Richardi, and M. P. Pileni, ‘Van der Waals versus dipolar forces controlling mesoscopic organizations of magnetic nanocrystals’, *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 121–125, Feb. 2004.
- [42] S. L. Saville *et al.*, ‘The formation of linear aggregates in magnetic hyperthermia: Implications on specific absorption rate and magnetic anisotropy’, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 424, pp. 141–151, Jun. 2014.
- [43] N. S. S. Mousavi, S. D. Khapli, and S. Kumar, ‘Direct observations of field-induced assemblies in magnetite ferrofluids’, *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 10, p. 103907, Mar. 2015.
- [44] K. Butter, P. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, and A. P. Philipse, ‘Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy’, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 15, pp. S1451–S1470, Apr. 2003.
- [45] Z. Fu *et al.*, ‘Field-induced self-assembly of iron oxide nanoparticles investigated using small-angle neutron scattering’, *Nanoscale*, vol. 8, no. 43, pp. 18541–18550, Nov. 2016.
- [46] S. L. Saville *et al.*, ‘The effect of magnetically induced linear aggregates on proton transverse relaxation rates of aqueous suspensions of polymer coated magnetic nanoparticles’, *Nanoscale*, vol. 5, no. 5, pp. 2152–2163, Feb. 2013.
- [47] J. R. Thomas, ‘Particle size effect in microwave-enhanced catalysis’, *Catal. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 137–141, Dec. 1997.

- [48] J. R. Thomas and F. Fucher, 'Thermal Modeling of Microwave Heated Packed and Fluidized Bed Catalytic Reactors', *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 165–174, Jan. 2000.
- [49] D. G. Cahill *et al.*, 'Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012', *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, no. 1, p. 011305, Mar. 2014.
- [50] G. Chen, 'Nonlocal and Nonequilibrium Heat Conduction in the Vicinity of Nanoparticles', *J. Heat Transf.*, vol. 118, no. 3, pp. 539–545, Aug. 1996.
- [51] P. Keblinski, D. G. Cahill, A. Bodapati, C. R. Sullivan, and T. A. Taton, 'Limits of localized heating by electromagnetically excited nanoparticles', *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, p. 054305, Sep. 2006.
- [52] A. Villanueva *et al.*, 'Hyperthermia HeLa Cell Treatment with Silica-Coated Manganese Oxide Nanoparticles', *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 5, pp. 1976–1981, Feb. 2010.
- [53] R. Piñol *et al.*, 'Joining Time-Resolved Thermometry and Magnetic-Induced Heating in a Single Nanoparticle Unveils Intriguing Thermal Properties', *ACS Nano*, vol. 9, no. 3, pp. 3134–3142, Mar. 2015.
- [54] C. D. S. Brites *et al.*, 'A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale', *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 40, pp. 4499–4504, 2010.
- [55] J. Dong and J. I. Zink, 'Taking the Temperature of the Interiors of Magnetically Heated Nanoparticles', *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 5199–5207, May 2014.
- [56] M. Bonnissel, L. Luo, and D. Tondeur, 'Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium', *Carbon*, vol. 39, no. 14, pp. 2151–2161, Nov. 2001.
- [57] Z. Acem, 'Nouveaux composites graphite/sel destinés au stockage de l'énergie thermique à haute température : De l'élaboration au développement de méthodes de caractérisation thermique de matériaux conducteurs orthotropes.', 2007.
- [58] J. Marbaix, 'Etude multi-échelle de l'activation de réactions catalytiques par chauffage magnétique pour le stockage des énergies renouvelables', 2019.
- [59] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, 1st ed. London ; New York: Chapman and Hall, 1991.
- [60] Y. S. Touloukian and E. H. Buyco, 'Thermophysical Properties of Matter - The TPRC Data Series. Volume 4. Specific Heat - Metallic Elements and Alloys', THERMOPHYSICAL AND ELECTRONIC PROPERTIES INFORMATION ANALYSIS CENTER LAFAYETTE IN, Jan. 1971.

- [61] V. Connord, B. Mehdaoui, R. P. Tan, J. Carrey, and M. Respaud, ‘An air-cooled Litz wire coil for measuring the high frequency hysteresis loops of magnetic samples—A useful setup for magnetic hyperthermia applications’, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, no. 9, p. 093904, Sep. 2014.
- [62] E. Garaio *et al.*, ‘A wide-frequency range AC magnetometer to measure the specific absorption rate in nanoparticles for magnetic hyperthermia’, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 368, pp. 432–437, Nov. 2014.
- [63] P. Lenox, L. K. Plummer, P. Paul, J. E. Hutchison, A. Jander, and P. Dhagat, ‘High-Frequency and High-Field Hysteresis Loop Tracer for Magnetic Nanoparticle Characterization’, *IEEE Magn. Lett.*, vol. 9, pp. 1–5, Nov. 2017.
- [64] A. Meffre *et al.*, ‘A Simple Chemical Route toward Monodisperse Iron Carbide Nanoparticles Displaying Tunable Magnetic and Unprecedented Hyperthermia Properties’, *Nano Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 4722–4728, Sep. 2012.
- [65] A. Bordet, J. M. Asensio, K. Soulantica, and B. Chaudret, ‘Enhancement of Carbon Oxides Hydrogenation on Iron-Based Nanoparticles by In-Situ Water Removal’, *ChemCatChem*, vol. 10, no. 18, pp. 4047–4051, 2018.
- [66] S. S. Kale *et al.*, ‘Iron carbide or iron carbide/cobalt nanoparticles for magnetically-induced CO₂ hydrogenation over Ni/SiRAlO_x catalysts’, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 10, pp. 2601–2607, 2019.
- [67] J. M. Asensio *et al.*, ‘To heat or not to heat: a study of the performances of iron carbide nanoparticles in magnetic heating’, *Nanoscale*, vol. 11, no. 12, pp. 5402–5411, Mar. 2019.
- [68] D. De Masi, ‘Nanoparticules bimétalliques combinant propriétés catalytiques et physiques pour la valorisation du CO₂ et de la biomasse’, 2019.
- [69] E. Garaio, J.-M. Collantes, J. A. Garcia, F. Plazaola, and O. Sandre, ‘Harmonic phases of the nanoparticle magnetization: An intrinsic temperature probe’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 12, p. 123103, Sep. 2015.
- [70] M. Basharat, M. Ding, H. Cai, Y. Li, and J. Fang, ‘Design and Analysis of Multilayer Solenoid Coil for Faraday Modulator’, *MATEC Web Conf.*, vol. 114, p. 04004, 2017.
- [71] I. Hamdi and N. Meskini, ‘Ab initio study of the structural, elastic, vibrational and thermodynamic properties of the hexagonal boron nitride: Performance of LDA and GGA’, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 13, pp. 2785–2794, Jul. 2010.

- [72] H. El Ghandoor, H. M. Zidan, M. M. Khalil, and M. I. M. Ismail, 'Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles', *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, no. 6, pp. 5734–5745, 2012.
- [73] N. Hagen, M. Kupinski, and E. L. Dereniak, 'Gaussian profile estimation in one dimension', *Appl. Opt.*, vol. 46, no. 22, pp. 5374–5383, Aug. 2007.
- [74] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, E. R. Taylor, and T. Y. R. Lee, 'Thermophysical Properties of Matter - the TPRC Data Series. Volume 13. Thermal Expansion - Nonmetallic Solids', THERMOPHYSICAL AND ELECTRONIC PROPERTIES INFORMATION ANALYSIS CENTER LAFAYETTE IN, Jan. 1977.
- [75] J. M. Asensio, A. B. Miguel, P.-F. Fazzini, P. W. N. M. van Leeuwen, and B. Chaudret, 'Hydrodeoxygenation Using Magnetic Induction: High-Temperature Heterogeneous Catalysis in Solution', *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 58, no. 33, pp. 11306–11310, 2019.