



HAL
open science

Etude multi-échelle de l'activation de réactions catalytiques par chauffage magnétique pour le stockage des énergies renouvelables

Julien Marbaix

► **To cite this version:**

Julien Marbaix. Etude multi-échelle de l'activation de réactions catalytiques par chauffage magnétique pour le stockage des énergies renouvelables. Catalyse. INSA de Toulouse, 2019. Français. NNT : 2019ISAT0031 . tel-02880011

HAL Id: tel-02880011

<https://theses.hal.science/tel-02880011>

Submitted on 24 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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*
Spécialité : *Chimie Organométallique et de Coordination*

Présentée et soutenue par *Julien MARBAIX*
Le *20 septembre 2019*

Titre : *Etude multi-échelle de l'activation de réactions catalytiques par chauffage magnétique pour le stockage des énergies renouvelables*

JURY

M. Philippe SERP, Président du jury
Mme Anne-Cécile ROGER, Rapporteur
M. Christophe PETIT, Rapporteur
Mme Florence GAZEAU, Examinatrice
M. Bruno CHAUDRET, Directeur de thèse
Mme Katerina SOULANTIKA, Co-directrice de thèse
M. Ludovic MONTASTRUC, Invité
M. Peter MORTENSEN, Invité

Ecole doctorale : *SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse*
Unité de recherche : *LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets*
Directeurs de Thèse : *Bruno CHAUDRET et Katerina SOULANTIKA*

*'I looked at the stripes
The monarch flies
I halt my cries
If my friend, if you can change
Perhaps then so can I'*

Delain, 2016

REMERCIEMENTS

Avant de commencer cette section avec des messages plus personnels, je tiens sincèrement à remercier l'ensemble des membres de mon jury pour avoir pris le temps d'étudier et d'évaluer mon travail.

Ces trois dernières années ont été extrêmement riches de découvertes et d'apprentissage, et ce, dans beaucoup de domaines.

Dans le domaine scientifique tout d'abord, je suis très reconnaissant de la patience, l'énergie et la passion avec lesquelles j'ai été guidé à travers cette thèse par Katerina Soulantika et Bruno Chaudret. Merci beaucoup d'avoir supervisé cette thèse qui, je l'espère, est à la hauteur de vos attentes. J'ai énormément appris à vos côtés et je vous remercie beaucoup pour ces trois dernières années. Katerina, tes questions, ton énergie et ta rigueur scientifique m'ont permis d'appréhender un domaine de la chimie qui m'était inconnu avant de démarrer cette thèse. Un grand merci pour ta disponibilité et tous tes retours, toujours très constructifs. Bruno, je vous remercie beaucoup d'avoir pris le temps malgré votre emploi du temps souvent chargé de m'expliquer, toujours calmement et avec le sourire, des notions complexes et les objectifs recherchés à travers ce beau projet qu'est la catalyse par chauffage magnétique. Merci énormément de m'avoir fait confiance, rendu autonome et permis notamment de réaliser ce travail de collaboration sur l'analyse environnementale du procédé. J'étends mes remerciements à l'ensemble des collègues sans qui rien de cette thèse n'aurait été possible : Angélique, notre caporal préférée, Simon, pour ces heures passées à refaire le monde devant le microscope, Sébastien P (malgré ton humour drôle mais assurément douteux), Lise-Marie, Simon T, Sébastien L, Adeline, Guillaume, Fabien, Céline, Piet, Julian. Un grand merci pour votre patience et votre énergie, pour votre savoir faire et votre passion. Je n'ai jamais hésité à vous solliciter pour votre expertise et pour me permettre d'avancer sereinement dans ce projet. Merci aussi à l'équipe de Toulouse Tech Transfer qui a accompagné la dernière année du projet.

Merci énormément à l'ensemble des « jeunes » du LPCNO : stagiaires, thésards et post-doctorants, et parmi eux, quelques mentions spéciales s'imposent. Angela, Donia, Ana, Arthur, Ségolène, merci pour votre bonne humeur au labo et au bureau mais aussi pour les gâteaux et pâtisseries (Thèse : 3 ans, +10kg). Luis-Mi, merci pour ce travail commun qu'on a mené entre Valencia et Toulouse. Nico, merci pour t'être penché sur l'aspect physique de nos jolies nanoparticules. Louis, c'était un plaisir de te côtoyer ces quelques mois et de polémiquer auprès des centrifugeuses. Pauline, merci pour ta patience, ton écoute, tes conseils avisés et ton énergie. Ces deux derniers chapitres sont aussi un peu les tiens. On a fait une fine équipe et je suis très fier d'avoir pu travailler, mais aussi WODer avec toi (tu veux du sucre ?). Je te souhaite de belles années à Strasbourg. Juan-Ma, je te remercie énormément pour ta pédagogie, ta patience et cet enthousiasme sans faille dont tu fais preuve. Tu

m'as énormément appris *El Jefe* et j'espère un jour t'arriver à la cheville ! C'était un réel plaisir de partager toutes ces bières, ces concerts et ces soirées ensemble. Rappelle moi aussi de te demander ta recette de tortilla. Alex... Alex... Ces deux années (eh oui, tu nous as quitté trop tôt) ont été rythmées de discussions passionnées, de débats, de soirées, de déguisements (pense à me rendre les accessoires), de pleurs (coupe du monde oblige) mais surtout d'une vraie amitié. Merci pour tout. Je suis sûr que nos chemins se recroiseront à nouveau. Et enfin, Déborah, ma BFF3. Dès le premier jour c'était évident qu'on allait bien s'entendre. Malgré tes côtés *empollona* (c'est vrai qu'on n'était pas obligé de venir voir la conférence si c'était pour parler), tu es quelqu'un de passionnée, passionnante, et sacrément à l'écoute, drôle et agréable. Entre nos concours de chant, de danse, d'escalade au petit Beaubourg aussi, on aura vécu une belle aventure pendant ces trois ans côte à côte. Tous mes followers sur Instagram peuvent en témoigner, puisqu'ils t'ont pas mal vue je crois. Merci pour ton soutien sans faille.

Ces trois années m'ont beaucoup marquées aussi d'un point de vue personnel. Un grand merci à ma famille pour son soutien depuis le début de cette thèse (et même avant !). Je tiens aussi à dire quelques mots pour clôturer ce « Julien World Tour 2016-2019 ». La musique m'a fait voyager aux quatre coins de l'Europe, pour y retrouver Steven, Silvia, Naomi, Joanna, Océane, Clément mais aussi Benoît au Canada. Merci pour ces rencontres, ces belles visites et ces bouffées d'air frais parfois nécessaires pour ponctuer la thèse. Paris aussi, avec la sainte Trinité, Julien, Dimitri, Song, Gonzague, Romain. Le reste du temps, c'est à Toulouse que j'ai pu passer mes plus agréables moments avec évidemment Alexis, Mathieu, Pauline et Quentin, mais aussi plus récemment avec Noël, Julien, Baptise, Greg. Merci à vous pour votre soutien, tout ce thé, et ces bons moments. Sportivement, enfin, j'ai vécu mes plus belles années. Bruno, grâce à toi, j'arrive finalement à hurler « Aroo Aroo » sans être totalement ridicule. Merci infiniment à la communauté Crossfit qui a rythmé mes deux dernières années de thèse. Merci à Tina, Marie, Fred et Aurel d'avoir fait grandir le bébé crossfiteur que je suis. Banoffee, Raymond, Anaïs (na-norep !), Mathieu, Sébastien, Pac, Julie, merci énormément pour votre énergie et votre bonne humeur. Et évidemment, les licornes Loïc, Tuan, Antho et Pascal. C'est un beau collectif qui mêle dramas, sorties, compétitions et bonne humeur que nous avons réussi à construire. Vous allez tous terriblement me manquer. Et promis, ce n'est pas de la ja-ja-jalousie.

Il m'a été difficile de quitter Toulouse une première fois, ça le sera tout autant la seconde ! Je vous dis à toutes et à tous merci, et à très bientôt.

INTRODUCTION GENERALE

La déplétion des ressources énergétiques fossiles et l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre ont poussé 195 pays à s'accorder lors de la COP21 sur un objectif de limitation du réchauffement climatique entre 1,5°C et 2°C d'ici 2100. Dans ce contexte, des solutions dites « durables » de production d'énergie ont émergé. On pensera notamment aux énergies renouvelables telles que le solaire photovoltaïque, l'éolien mais aussi la production par voie biologique de gaz et de biocarburants. L'intermittence de production de ces énergies impose de stocker leurs excédents afin de lisser la production et les besoins. Cependant, malgré l'essor de technologies telles que les batteries ou encore les piles à combustible, nous ne disposons pas de moyens efficaces pour stocker à grande échelle de grandes quantités d'énergie.

D'autre part, il est aujourd'hui possible de valoriser le dioxyde de carbone afin de produire des carburants synthétiques^[1]. Au travers de technologies dites de « *Power to Gas* » (P2G), l'énergie électrique peut être utilisée pour transformer le dioxyde de carbone et le dihydrogène en méthane et en eau (réaction de Sabatier)^[2-4]. En effet, le dihydrogène peut notamment être produit par électrolyse de l'eau grâce aux excédents des énergies renouvelables. Le méthane est le composant principal du gaz naturel dont les infrastructures de stockage et de transport sont déjà existantes. Par conséquent, le *Power to Gas* est un procédé permettant la valorisation du CO₂ mais constitue aussi une voie efficace de stockage des énergies renouvelables. Cependant, la catalyse de la réaction de Sabatier nécessite des températures comprises entre 300°C et 400°C, si bien que les voies traditionnelles de chauffage par voie externe imposent des durées de chauffe et de refroidissement importantes, incompatibles avec l'intermittence de production des énergies renouvelables. Il apparaît donc fondamental d'imaginer une voie plus dynamique d'activation de catalyse hétérogène, en particulier appliquée à la réaction de Sabatier pour une application de *Power to Gas*.

Depuis plusieurs années, en s'inspirant des compositions développées pour des applications biologiques de cancérothérapie, plusieurs groupes ont réussi à démontrer la possibilité d'activer des réactions organiques mais aussi catalytiques par induction magnétique^[5-7]. Il a été montré que le chauffage magnétique peut opérer par courants de Foucault au travers des matériaux macrostructurés (principalement des réacteurs en acier) mais aussi, plus récemment, par hyperthermie magnétique de nanoparticules magnétiques. Ces nanoparticules peuvent jouer à la fois de rôle d'agents chauffants mais aussi de catalyseurs. Le fort potentiel de cette technologie pour des réactions d'intérêts environnementaux devient évident^[8] (dérivés pétrochimiques, valorisation de gaz à effet de serre). De plus, elle peut aisément être couplée avec la production intermittente des énergies renouvelables.

Dans ce contexte, depuis 2013, le LPCNO a développé la catalyse activée par hyperthermie magnétique en mettant à profit son savoir faire dans la synthèse de nanoparticules métalliques magnétiques (Fe, FeC, FeCo) comme agents chauffants mais aussi de catalyseurs (Ni, Pt, Ru)^[7,9,10]. Le laboratoire fut le premier à publier des résultats d'activation des réactions de Fischer Tropsch et Sabatier ainsi qu'à déposer un brevet portant sur la technologie d'hyperthermie magnétique comme voie d'activation de catalyse hétérogène^[11]. Les résultats sont prometteurs mais certains aspects demeurent perfectibles. Le premier chapitre bibliographique de cette thèse permet d'introduire l'hyperthermie magnétique, la synthèse par approche organométallique de nanoparticules de taille et de forme contrôlées et les voies d'amélioration du procédé d'activation de réactions catalytiques par chauffage magnétique.

La reproductibilité de la synthèse des agents chauffants et l'effet d'agglomération sur leur puissance de chauffe nous ont poussé à étudier au cours du second chapitre l'influence de l'état de surface des FeC sur leurs propriétés d'échauffement par induction magnétique. On verra que le rôle des ligands est primordial afin de permettre une bonne mobilité des nanoparticules conduisant à leur organisation en aiguilles. En contrôlant la quantité et la nature des ligands introduits, on parvient à obtenir de manière reproductible des nanoparticules de FeC dont la puissance de chauffe atteint 2000 W/g à 47 mT et 100 kHz.

Par la suite, nous avons synthétisé au cours du chapitre 3 une gamme d'alliages $Fe_{1-x}Co_x$ dont la fraction atomique en Co est variable. Cela nous a ainsi permis d'obtenir des agents magnétiques chauffants dont la température de Curie (transition ferro-paramagnétique) est plus élevée que celle de FeC. De cette manière, nous avons activé par hyperthermie magnétique des réactions endothermiques (reformage à sec du méthane et du propane, déshydrogénation du propane) nécessitant de hautes températures^[12]. Cependant, nous avons fait face à des problèmes de stabilité du système catalytique liés au frittage des nanoparticules métalliques mais aussi au dépôt important de carbone sur les catalyseurs. Nous sommes parvenus à stabiliser le système en encapsulant les agents chauffants dans une coquille de carbone, tout en maintenant les performances catalytiques.

Au cours du chapitre 4, nous avons orienté notre étude sur l'optimisation de la composition du lit catalytique (support, agent chauffant, catalyseur), afin de réaliser la réaction de Sabatier de manière efficace, reproductible, facile et la moins onéreuse possible. Ces travaux ont été menés afin de pouvoir envisager l'industrialisation du procédé, en commençant par le développement d'une installation pilote. Nous avons alors étudié des compositions dites « alternatives » aux nanoparticules chauffantes, notamment par l'induction magnétique de matériaux commerciaux (poudre et paille de fer). Les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants (rendement en méthane généralement supérieur à 90%) et nous ont permis d'identifier des paramètres clés dans l'optimisation de l'efficacité énergétique du procédé. Ainsi, l'augmentation du débit des gaz

réactionnels, la configuration descendante (*downflow*) du réacteur mais aussi l'utilisation de la paille de fer nous permettent d'obtenir expérimentalement une efficacité énergétique de plus de 30%. De plus, nous pouvons raisonnablement projeter cette valeur à plus de 75% en poursuivant ces efforts de développement sur une future installation pilote.

Le dernier chapitre de cette thèse est lui consacré à l'évaluation de l'impact environnemental du procédé par analyse du cycle de vie. En considérant l'unité de méthanation par chauffage magnétique couplée à la capture du CO₂ et l'électrolyse de l'eau, nous avons pu identifier le profil environnemental de notre technologie en 2020 et à l'horizon 2050. Une analyse de sensibilité sur différents paramètres nous a permis de mettre en lumière l'importance de l'augmentation du débit des gaz réactionnels et du couplage du procédé avec une source électrique décarbonée. Ces résultats montrent le potentiel environnemental de la catalyse par chauffage magnétique (-75% d'impact entre 2020 et 2050 pour les 4 catégories d'impact retenues), mais nous confortent aussi dans la stratégie de déploiement de cette technologie (unité délocalisée de *Power to Gas* couplée à des énergies intermittentes renouvelables). A ce stade, elle est alors comparable à des procédés traditionnels de *Power to Gas* à l'horizon 2050.

Ainsi, ce travail de thèse nous a permis d'appréhender de manière multi-échelle l'activation de réactions catalytiques par chauffage magnétique. On aura en effet abordé la synthèse contrôlée et la caractérisation de nano-agents chauffants, l'ajustement de la température réactionnelle, l'optimisation du lit catalytique et le pré-dimensionnement de réacteur, mais aussi l'analyse environnementale du cycle de vie du procédé dans son ensemble.

REFERENCES

- [1] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 187–190.
- [2] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, *Catalysts* **2017**, *7*, 59.
- [3] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renew. Energy* **2016**, *85*, 1371–1390.
- [4] M. Jentsch, T. Trost, M. Sterner, *Energy Procedia* **2014**, *46*, 254–261.
- [5] J. Hartwig, S. Ceylan, L. Kupracz, L. Coutable, A. Kirschning, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 9813–9817.
- [6] M. G. Vinum, M. R. Almind, J. S. Engbaek, S. B. Vendelbo, M. F. Hansen, C. Frandsen, J. Bendix, P. M. Mortensen, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 10569–10573.
- [7] A. Bordet, L. M. Lacroix, P. F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.
- [8] M. N. Pérez-Camacho, J. Abu-Dahrieh, D. Rooney, K. Sun, *Catal. Today* **2015**, *242*, 129–138.
- [9] C. Garnero, M. Lepasant, C. Garcia-Marcelot, Y. Shin, C. Meny, P. Farger, B. Warot-Fonrose, R. Arenal, G. Viau, K. Soulantica, et al., *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1379–1386.
- [10] L. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 549–557.
- [11] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3241–3248.
- [12] P. M. Mortensen, J. S. Engbæk, S. B. Vendelbo, M. F. Hansen, M. Østberg, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 14006–14013.

ABBREVIATIONS

| Abbréviation | Signification |
|--------------|---|
| ACV | Analyse du Cycle de Vie |
| AP | Acide Palmitique |
| ATG | Analyse ThermoGravimétrique |
| bcc | Cubique centré |
| CVD | Chemical Vapor Deposition |
| DAC | Direct Air Capture |
| DLS | Dynamic Light Scattering |
| DOE | Department of Energy (US) |
| EDS | Energy Dispersive X-ray Spectrometry |
| EELS | Electron Energy Loss Spectroscopy |
| FC | Field Cooling |
| HAADF | High Annular Angle Dark Field |
| HDA | Hexadecylamine |
| HMDS | Hexamethyldisilazane |
| HR-MET | Microscope Electronique à Transmission à Haute Résolution |
| ICP | Inductive Coupling Plasma |
| MEB | Microscope Electronique à Balayage |
| MET | Microscope Electronique à Transmission |
| MS | Mass Spectrometry |
| P2G | Power to Gas |
| PCI | Pouvoir Calorifique Inférieur |
| PCS | Pouvoir Calorifique Supérieur |
| PEM | Proton Exchange Membrane |
| SOEC | Solid Oxide Electrolysis Cells |
| STEM | Scanning Transmission Electron Microscopy |
| TEM | Transmission Electronic Microscopy |
| XPS | X-ray photoelectron spectroscopy |
| ZFC | Zero Field Cooling |

GRANDEURS PHYSIQUES

| Grandeur physique | Signification | Unité | Valeur |
|-------------------|--------------------------|------------------------|----------------|
| T_c | Température de Curie | °C | |
| $\mu_0 H_c$ | Champ coercitif | T | |
| M_s | Aimantation à saturation | $A.m^2.kg^{-1}$ | x |
| M_r | Aimantation rémanente | $A.m^2.kg^{-1}$ | |
| K_{eff} | Anisotropie effective | $J.m^{-3}$ | |
| μ_0 | Perméabilité du vide | $T.m.A^{-1}$ | $4\pi 10^{-7}$ |
| k_b | Constante de Boltzmann | $m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$ | 1,3806 |

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----|
| REMERCIEMENTS | 4 |
| INTRODUCTION GENERALE | 8 |
| ABREVIATIONS ET GRANDEURS PHYSIQUES | 14 |
| I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 18 |
| II. OPTIMISATION DE LA SYNTHESE DE CARBURES DE FER | 82 |
| III. UTILISATION DE FeCo EN CATALYSE PAR HYPERTHERMIE MAGNETIQUE | 120 |
| IV. METHANATION DU CO ₂ PAR CHAUFFAGE MAGNETIQUE : VERS UNE INSTALLATION PILOTE | 184 |
| V. EVALUATION DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DE LA METHANATION DU CO ₂ PAR CHAUFFAGE MAGNETIQUE | 226 |
| CONCLUSION GENERALE | 254 |
| PARTIE EXPERIMENTALE | 258 |
| ANNEXES | 282 |

- **Chapitre 1 : Etude bibliographique**

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| 1. Considérations physiques de l'hyperthermie magnétique..... | 22 |
| 1.1. Propriétés des nanoparticules magnétiques | 22 |
| 1.1.1. Propriétés des matériaux massifs magnétiques | 22 |
| 1.1.2. Diminution de la taille d'un matériau ferromagnétique: Cas des particules monodomaines..... | 24 |
| 1.1.3. Superparamagnétisme | 27 |
| 1.2. Physique du chauffage magnétique..... | 29 |
| 1.2.1. Emission de chaleur par hyperthermie magnétique..... | 29 |
| 1.2.2. Mesure de la puissance de chauffe (SAR)..... | 31 |
| 1.2.3. Facteurs influents sur les propriétés de chauffage par hyperthermie | 32 |
| 1.2.3.1. Champ magnétique appliqué | 32 |
| 1.2.3.2. Taille des nanoparticules..... | 33 |
| 1.2.3.3. Composition..... | 33 |
| 1.2.3.4. Anisotropie..... | 34 |
| 1.2.3.5. Effet de concentration..... | 35 |
| 1.2.4. Compositions propices au chauffage par hyperthermie..... | 35 |
| 2. Synthèse par voie chimique des nanoparticules | 37 |
| 2.1. Stabilisation des Nanoparticules..... | 37 |
| 2.1.1. Stabilisation stérique | 37 |
| 2.1.2. Stabilisation Electrostatique..... | 38 |
| 2.1.3. Stabilisation Electrosterique | 38 |
| 2.2. Mécanismes de nucléation et de croissance | 40 |
| 2.2.1. Considération thermodynamique de la nucléation et de la croissance | 40 |
| 2.2.2. Mécanisme de LaMer | 41 |
| 2.2.3. Murissement d'Ostwald | 41 |
| 2.2.4. Mécanisme de Finke-Watzky..... | 42 |
| 2.3. Contrôle de la taille et de la forme des Nanoparticules | 43 |
| 2.3.1. Contrôle de la taille nanoparticules..... | 43 |
| 2.3.1.1. Influence de la température | 43 |
| 2.3.1.2. Rôle des ligands et du précurseur métallique | 44 |
| 2.3.2. Contrôle de la forme des nanoparticules | 45 |
| 2.3.2.1. Influence des ligands sur la forme des nanoparticules..... | 45 |
| 2.3.2.2. Croissance « assistée » de nanoparticules de forme contrôlée | 45 |
| 2.4. Synthèse de nanocristaux magnétiques..... | 46 |
| 2.4.1. nanostructures hybrides bimétalliques..... | 47 |
| 2.4.2. Cas de particules à base de Fer | 47 |
| 2.4.2.1. Fe(0)..... | 47 |
| 2.4.2.2. FeC | 49 |
| 2.4.2.3. FeCo..... | 50 |
| 3. Catalyse par hyperthermie magnétique..... | 52 |
| 3.1. Etat de l'art..... | 52 |
| 3.1.1. Utilisation des oxydes de fer comme agents chauffants de réactions en solution | 52 |
| 3.1.2. Catalyse hétérogène activée par chauffage magnétique | 54 |
| 3.1.2.1. Chauffage de matériaux macrostructurés par induction magnétique | 54 |
| 3.1.2.1.1. Chauffage du réacteur par induction magnétique | 55 |
| 3.1.2.1.2. Chauffage de particules micro/millimétriques par induction magnétique | 55 |
| 3.1.2.2. Chauffage de matériaux nanostructurés par hyperthermie magnétique | 56 |
| 3.1.2.2.1. Résultats catalytiques | 56 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.2.2.2. Propriétés physico-chimiques des nanoparticules utilisées comme agents chauffants par hyperthermie magnétique pour la catalyse hétérogène | 61 |
| 3.2. Perspectives et potentiel de l'hyperthermie magnétique pour application en catalyse hétérogène | 62 |
| 3.2.1. Optimisation du système catalytique à l'échelle du lit catalytique et du réacteur..... | 62 |
| 3.2.1.1. Effet de la taille, forme, composition des nanoparticules magnétiques et composition du lit catalytique | 62 |
| 3.2.1.2. Stabilité du catalyseur..... | 63 |
| 3.2.1.3. Aspect thermique et mesure locale de température..... | 64 |
| 3.2.1.4. Gestion de la chaleur suivant le type de réaction à catalyser par hyperthermie magnétique | 65 |
| 3.2.2. Intégration de la catalyse par hyperthermie magnétique au sein d'un procédé | 68 |
| 3.2.2.1. Perspectives d'intégration des énergies renouvelables : intérêt du Power to Gas..... | 68 |
| 3.2.2.2. Efficacité de l'hyperthermie magnétique sur la dynamique du système catalytique..... | 68 |
| 3.2.2.3. Discussion sur l'efficacité énergétique du système..... | 69 |
| 3.2.2.3.1. Efficacité énergétique à l'échelle du réacteur | 69 |
| 3.2.2.3.2. Impact environnemental du procédé | 71 |
| 4. Conclusion | 73 |
| Références..... | 74 |

Introduction

L'hyperthermie magnétique est une méthode d'augmentation de la température d'un milieu par induction magnétique grâce à l'utilisation de nanoparticules magnétiques (agents chauffants). Cette approche est largement étudiée depuis les années 1980 dans le domaine médical pour une application en cancérothérapie par échauffement sélectif des cellules tuméreuses^[1,2]. Le LPCNO a mis à profit sa recherche sur la synthèse des nanoparticules à base de fer pour profiter de cette émission locale de chaleur afin d'activer des réactions catalytiques. Notre équipe a en effet montré qu'il était possible de chauffer suffisamment un catalyseur par hyperthermie magnétique pour, notamment, activer la réaction de Sabatier (transformation du CO₂ en CH₄)^[3,4]. Cette technologie permet ainsi de valoriser le CO₂ tout en utilisant les énergies renouvelables intermittentes. Il apparaît donc nécessaire de faire un retour à travers ce premier chapitre de thèse sur les propriétés physiques propres aux nanoparticules magnétiques. Nous exposerons en particulier les caractéristiques qui leur permettent de s'échauffer lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique alternatif à haute fréquence. Par la suite nous nous concentrerons sur la voie de synthèse adoptée par le laboratoire, dite « *bottom-up* ». Cette technique permet d'obtenir des objets nanométriques de taille et de composition chimique contrôlées. Enfin, nous aborderons les quelques applications en catalyse qui ont été développées et le potentiel qu'elles présentent pour de futures applications à plus grande échelle. Nous tenterons d'en dégager les principaux obstacles, tant à l'échelle de la synthèse elle-même, que de l'utilisation de ces agents chauffants en catalyse.

1. CONSIDERATIONS PHYSIQUES DE L'HYPERTHERMIE MAGNETIQUE

1.1. PROPRIETES DES NANOPARTICULES MAGNETIQUES

Une nanoparticule est une particule de matière dont l'une de ses trois dimensions est située entre 1 et 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). La taille et la forme des nanoparticules affectent leurs propriétés physiques et chimiques. Il est donc nécessaire de pouvoir les synthétiser à façon, de manière contrôlée, optimisée et reproductible pour répondre aux cahiers de charge de chaque application visée. Dans notre cas, les propriétés magnétiques des nanoparticules constituent le paramètre majeur qu'il faut optimiser.

1.1.1. PROPRIETES DES MATERIAUX MASSIFS MAGNETIQUES

La structure électronique des atomes peut être décrite par les règles de remplissage des orbitales atomiques de Klechkowski, Hund et Pauli. Dans le cas des métaux de transition (comme le fer, Fe, nickel, Ni, et le cobalt, Co), les spins électroniques peuvent être non appariés car l'orbitale 3d est incomplète. Comme un électron possède un moment dipolaire magnétique (en d'autres termes il se comporte comme un petit aimant), les spins électroniques non appariés confèrent à ces atomes un moment magnétique non nul. Les matériaux constitués de tels atomes sont appelés matériaux paramagnétiques. Dans ce cas, lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué, les moments magnétiques atomiques s'alignent dans la direction du champ et le matériau acquiert une aimantation induite. A l'inverse, si aucun champ extérieur n'est appliqué, les moments magnétiques atomiques s'orientent aléatoirement dans l'espace par agitation thermique. Le matériau ne présente alors aucune aimantation.

Au dessous d'une certaine température, l'agitation thermique est réduite et ne permet plus l'orientation aléatoire des moments magnétiques atomiques. Dès lors, ils peuvent rester alignés par interaction d'échange entre moments voisins malgré l'absence de champ magnétique. On parle de caractère ferromagnétique. Cette température de transition entre le paramagnétisme et le ferromagnétisme est appelée température de Curie (T_c). Elle est caractéristique du matériau. Dans ce cas, on observe une rémanence de l'aimantation même lorsque le champ magnétique extérieur n'est plus appliqué. Le tracé de l'aimantation du système (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) présente alors une ouverture de la forme obtenue. On parle d'hystérèse. Plus l'ouverture de ce cycle (le cycle d'aimantation) est importante, plus le matériau considéré sera qualifié de dur (aimants dits permanents), opposé aux matériaux doux dont l'ouverture du cycle n'est que plus légère. Ces deux comportements sont schématisés sur la Figure 1. On observe bien l'orientation aléatoire des

moments magnétiques atomiques en l'absence de champ dans le cas du paramagnétisme alors qu'une rémanence est observée pour les matériaux ferromagnétiques grâce aux interactions entre moments magnétiques atomiques voisins.

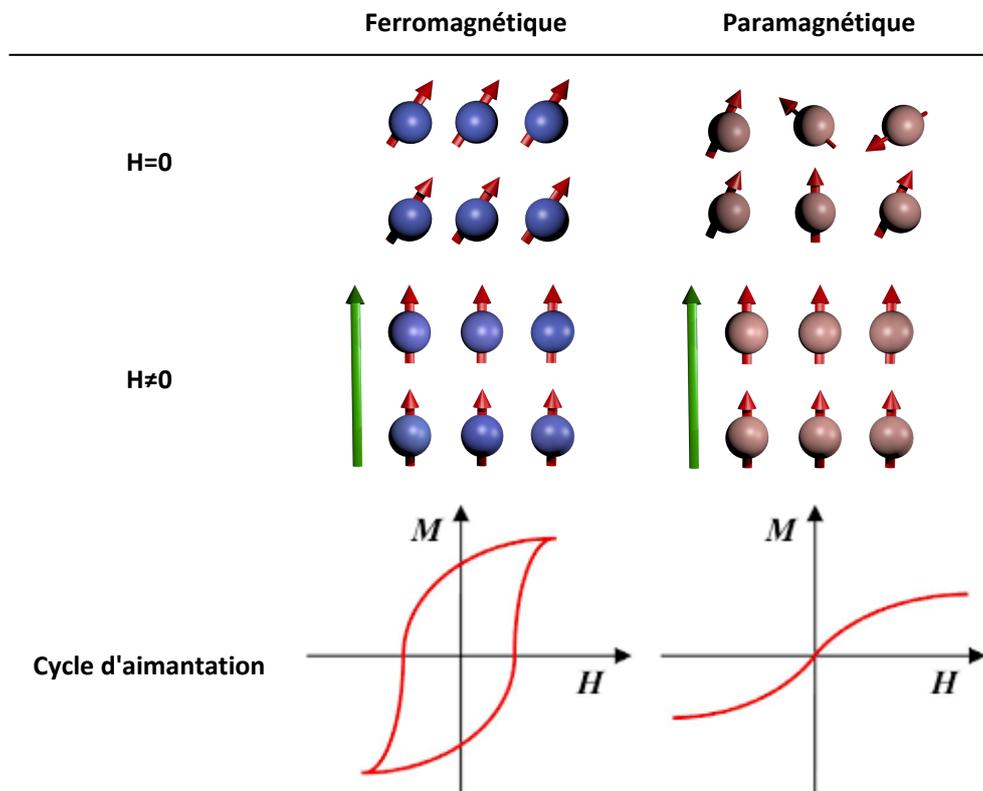


Figure 1: Propriétés magnétiques des matériaux ferro- et para-magnétiques. Les flèches rouges représentent les moments magnétiques atomiques.

Parmi les paramètres importants à noter sur le cycle d'aimantation, on retiendra les valeurs caractéristiques suivantes (Figure 2) :

- H_c , champ coercitif (T), qui correspond au champ magnétique à appliquer afin d'annuler l'aimantation
- M_s , aimantation à saturation ($A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$), qui correspond à l'aimantation maximale atteignable par le matériau pour de grandes amplitudes de champ appliqué
- M_r , aimantation rémanente ($A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$), qui correspond à l'aimantation à champ nul

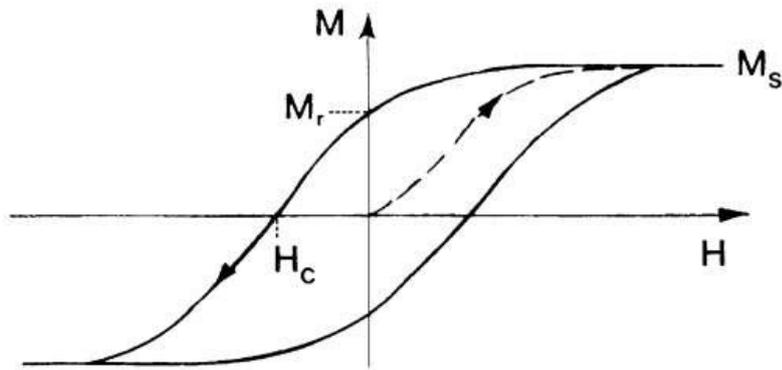


Figure 2: Cycle d'aimantation d'un matériau ferromagnétique.

Cependant, on trouve généralement les matériaux ferromagnétiques dans un état non-aimanté en absence de champ magnétique. C'est le cas du fer à température ambiante par exemple. Cela s'explique par des considérations énergétiques au sein du matériau magnétique ferromagnétique.

1.1.2. DIMINUTION DE LA TAILLE D'UN MATERIAU FERROMAGNETIQUE: CAS DES PARTICULES MONODOMAINES

L'énergie totale d'un système magnétique peut s'exprimer par le somme de différentes contributions^[5,6] :

- Energie d'échange : opérant à courte distance, tend à aligner dans le même sens les moments magnétiques atomiques voisins. Cette interaction est responsable du ferromagnétisme et est caractérisée par une constante d'échange A .
- Energie d'anisotropie magnétocristalline : énergie liée à l'orientation des moments magnétiques par rapport aux axes du cristal. Elle est caractérisée par une constante d'anisotropie K . Les axes permettant la diminution de cette énergie sont appelés axes de facile aimantation et dépendent principalement de la structure cristalline.
- Energie d'interaction dipolaire : cette interaction de longue distance permet de refermer les lignes de champ magnétique au sein d'un matériau (*closed magnetic flux configuration*).

Ces trois énergies sont représentées sur la figure 3 ci dessous, où l'on observe à courte distance l'énergie d'échange suivant la direction du champ magnétique H , l'énergie d'anisotropie magnétocristalline suivant les axes de faciles d'aimantation. A plus longue distance, les lignes de champ magnétique se referment pour minimiser l'énergie d'interaction dipolaire.

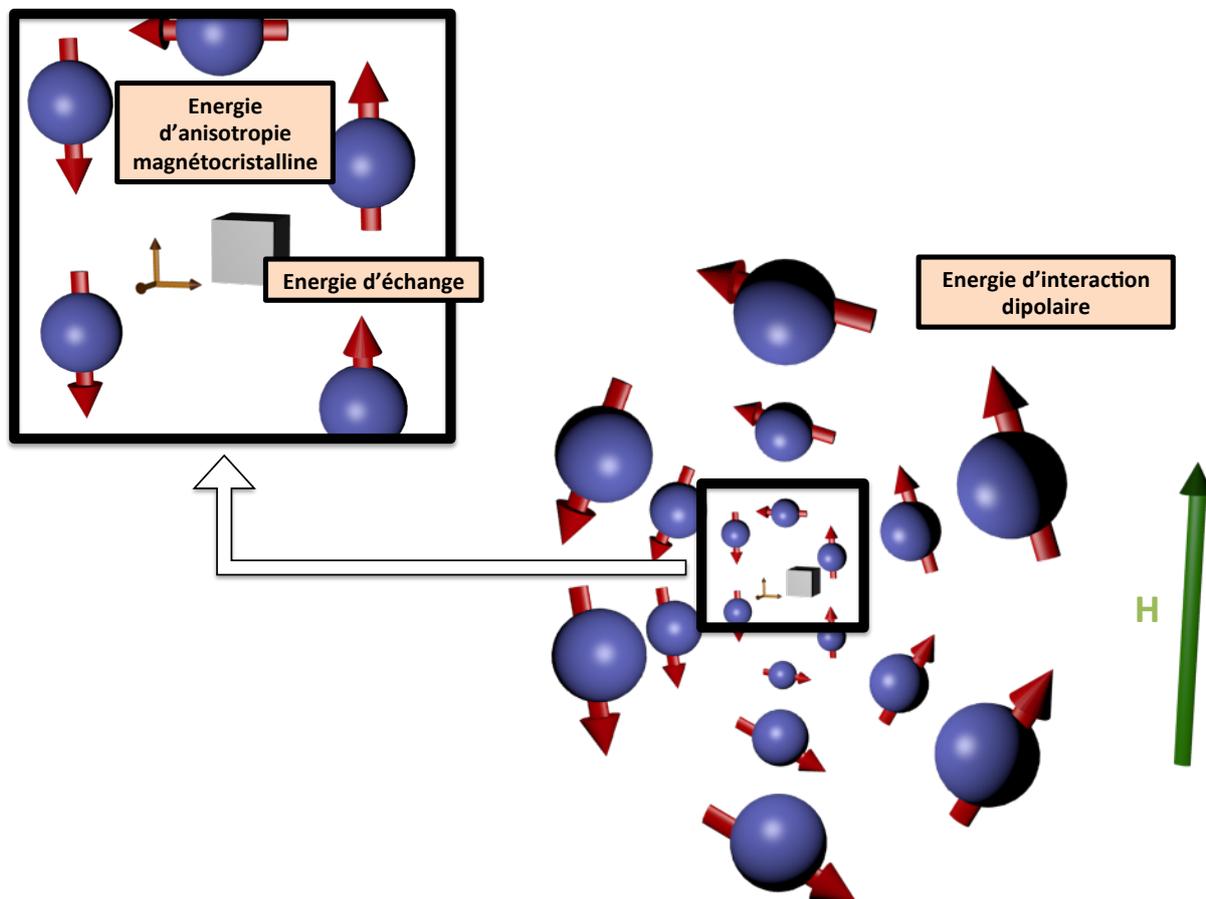


Figure 3: Représentation des énergies au sein d'un matériau magnétique de forme cubique.

Ainsi, afin de minimiser l'énergie du système, les atomes constitutifs d'un matériau magnétique s'associent en domaines magnétiques (domaines de Weiss). L'existence de ces domaines explique le caractère non-aimanté des matériaux ferromagnétiques à température ambiante en absence de champ magnétique. Chacun de ces domaines peut être compris comme un macro-moment magnétique (qu'on appellera simplement moment). Chaque moment est la résultante des moments magnétiques atomique et est orienté dans une direction de facile aimantation. Deux domaines voisins sont séparés par une couche de transition (dite paroi) à l'intérieur de laquelle l'aimantation peut tourner progressivement d'une direction de facile aimantation à une autre (Figure 4).

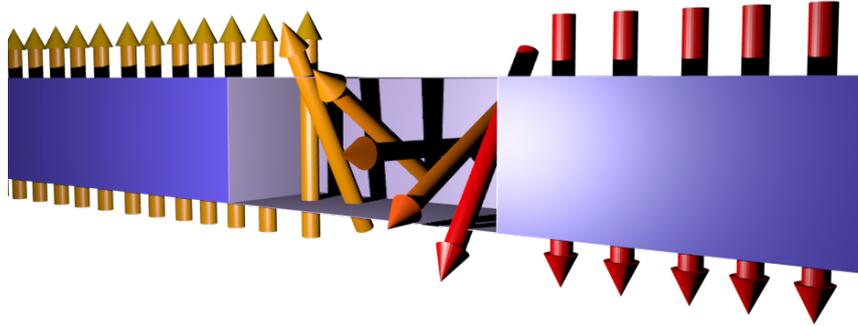


Figure 4: Représentation d'une paroi entre deux domaines de Weiss adjacents avec renversement du moment magnétique (en jaune, puis en rouge).

L'épaisseur δ de la paroi est déterminée par les constantes d'échange et d'anisotropie magnétocristalline, l'une tendant à aligner les moments magnétiques, l'autre à les orienter dans les directions de facile aimantation. Pour le fer, l'épaisseur des parois est $\delta \approx 50nm$. Dans le cas des nanoparticules magnétiques, la diminution de la taille du matériau ne permet plus de disposer de plusieurs domaines magnétiques. En effet, le coût énergétique de créer une paroi entre deux domaines est plus important que de supporter l'énergie dipolaire permettant de fermer le flux magnétique. Ainsi, pour des tailles inférieures au diamètre critique d_c , la particule ne dispose que d'un seul domaine magnétique (Figure 5). Ce diamètre critique (Equation 1) dépend du matériau considéré, des différentes anisotropies du système et est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres^[7]. On parle alors de particule monodomaine.

$$\text{Équation 1} \quad d_c \approx 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2}$$

Où μ_0 est la perméabilité du vide, M_s l'aimantation à saturation du matériau et K_{eff} l'anisotropie effective du matériau, sur laquelle nous reviendrons.

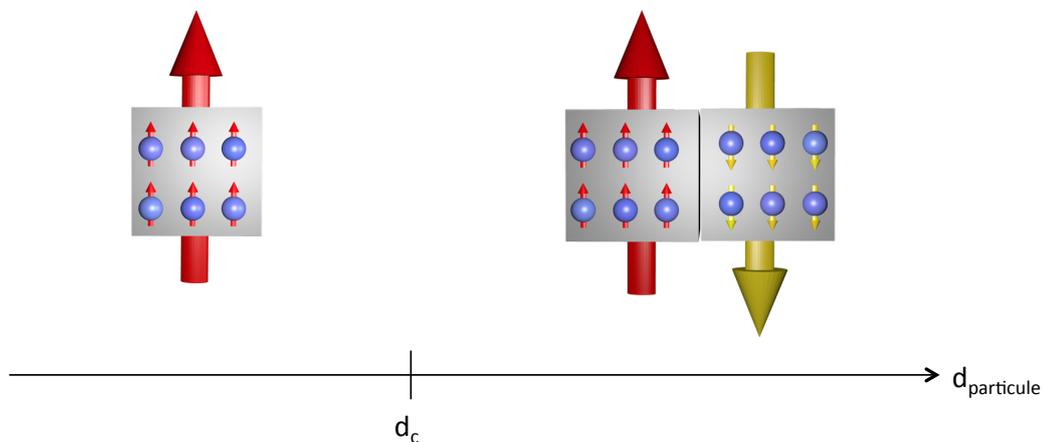


Figure 5: Représentation schématique des micro- et macro-moments magnétiques en fonction du diamètre de la particule.

1.1.3. SUPERPARAMAGNETISME

En l'absence de champ magnétique externe, le moment magnétique d'une particule monodomaine de volume V a tendance à s'aligner sur l'axe de facile d'aimantation pour minimiser l'énergie d'anisotropie magnétocristalline $E_{magnéto}(\theta)$, donnée par l'expression ci dessous (Equation 2), avec θ étant l'angle entre le moment magnétique et l'axe de facile aimantation considéré :

$$\text{Équation 2} \quad E_{magnéto}(\theta) = K_{eff}V\sin^2(\theta)$$

Ainsi, on distingue deux états de minimum énergie, pour $\theta = 0$ et π , on parle donc d'état *up* et d'état *down* respectivement. Le moment magnétique peut ainsi osciller entre ces deux états en passant par un maximum d'énergie donné pour $\theta = \frac{\pi}{2}; \frac{3\pi}{2}$. Passer de l'une à l'autre configuration nécessite de franchir une barrière énergétique ΔE proportionnelle à l'anisotropie effective du matériau K_{eff} et au volume V de la particule (Figure 6). On parle de relaxation du moment, qui peut être induit par une rotation physique de la particule (relaxation de Brown) pendant un temps caractéristique τ_B ou seulement par la rotation du moment sans mouvement de la particule (relaxation de Néel) pendant τ_N . Les expressions de τ_B et τ_N sont données ci dessous^[7,8].

$$\text{Équation 3} \quad \tau_N \approx \tau_0 \exp\left(\frac{V \cdot K_{eff}}{k_B T}\right)$$

$$\text{Équation 4} \quad \tau_B = \frac{3V_H \eta}{k_B T}$$

Avec τ_0 le temps caractéristique de relaxation qui est typiquement de $\tau_0 \approx 10^{-9} s$ ^[9]. Certaines études ont reporté des valeurs allant jusqu'à $10^{-12} s$ dans le cas de nanoparticules^[10]. k_B est la constante de Boltzmann, V_H le volume hydrodynamique de la particule et η la viscosité du liquide qui contient la particule. Le temps effectif de relaxation de la particule est lui donné par l'équation 5 ci dessous:

$$\text{Équation 5} \quad \frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}$$

On comprend donc que c'est la relaxation la plus rapide qui domine le phénomène global, même si les deux types peuvent exister. Dans le cas de l'hyperthermie magnétique pour des applications biologiques ou catalytiques, il a été démontré que la relaxation de Néel prédomine^[11].

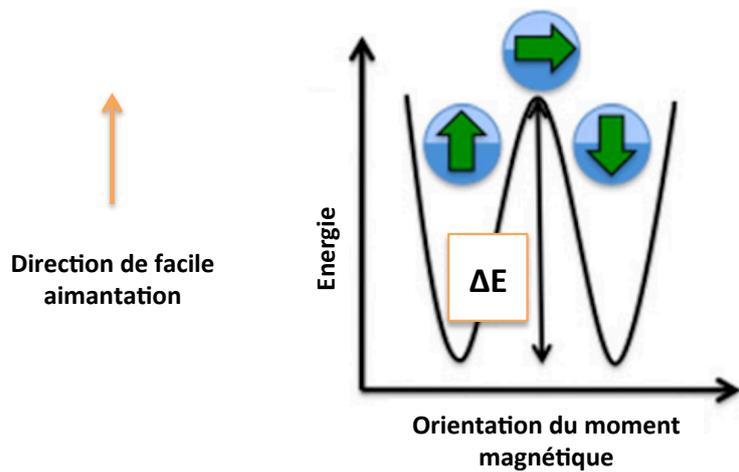


Figure 6: Modèle énergétique de la relaxation de Néel, figure adaptée de ^[12].

Ainsi, l'aimantation globale du système est statistiquement nulle si la mesure de l'aimantation du système est effectuée pendant un temps de mesure τ_m supérieur à τ_N . En effet, le moment aura eu le temps de se retourner spontanément. On parle alors d'état superparamagnétique. Si τ_m est inférieur à τ_N , le moment magnétique n'aura pas le temps de relaxer et une valeur non nulle d'aimantation est mesurée, on parle d'état bloqué. On peut, à τ_m constant, faire varier τ_N en fonction de la température de manière à identifier la transition entre l'état bloqué et le superparamagnétisme. La température, T_b , à laquelle s'opère cette transition est appelée température de blocage. Elle dépend du volume V des particules et des interactions entre plusieurs d'entre elles. On comprend aussi facilement, en d'autres termes, que pour un τ_m fixé, une température élevée permettra une relaxation facile du moment magnétique (état superparamagnétique), alors qu'à plus basse température ($<T_b$), l'agitation thermique n'est pas suffisante pour le franchissement de la barrière d'énergie nécessaire à la relaxation (état bloqué). Enfin, à T_b , l'énergie thermique kT est du même ordre de grandeur que ΔE . Ces deux états sont schématisés ci dessous, en Figure 7. On y observe l'influence du temps de mesure τ_m à une température donnée, mais aussi de la température, à un τ_m fixé, sur l'état bloqué ou superparamagnétique d'une particule monodomaine ferromagnétique.

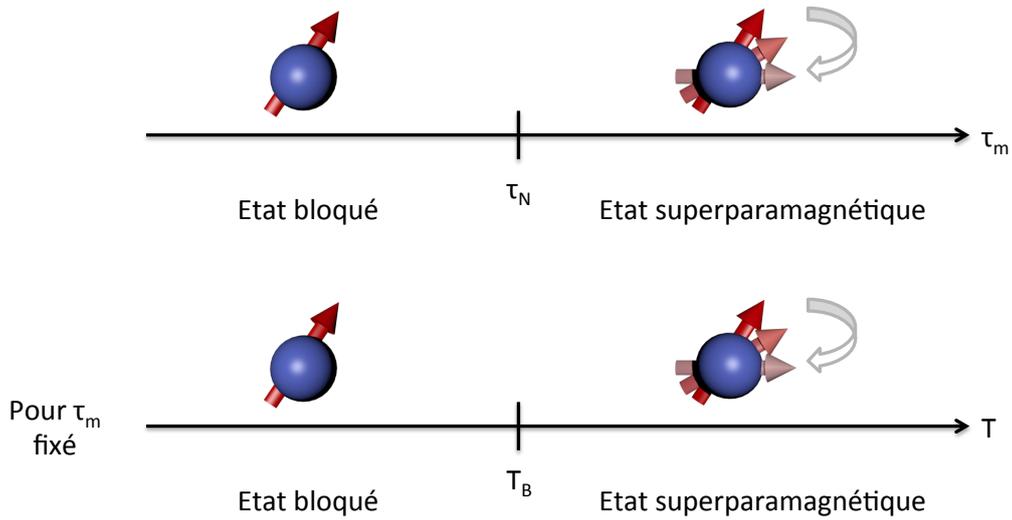


Figure 7: Phénomène de superparamagnétisme en fonction du temps de mesure et de la température.

1.2. PHYSIQUE DU CHAUFFAGE MAGNETIQUE

1.2.1. EMISSION DE CHALEUR PAR HYPERTHERMIE MAGNETIQUE

Dans le cas d'une nanoparticule magnétique monodomaine soumise à un champ magnétique alternatif, la relaxation du moment magnétique est perturbée puisqu'il tend à s'aligner suivant la direction du champ magnétique. Cette direction peut être différente de l'axe de facile aimantation. Cette perturbation est caractérisée par l'énergie E_{pert} , exprimée selon la forme suivante (Equation 6) avec φ l'angle entre le moment magnétique et la direction du champ appliqué :

$$\text{Équation 6} \quad E_{pert}(\varphi) = -\mu_0 M H \cdot V \cdot \cos(\varphi)$$

L'énergie totale du système peut alors s'écrire de la façon suivante (Equation 7) ^[13]:

$$\text{Équation 7} \quad E_{NP \text{ monodomaine sous induction}} = E_{magn\acute{e}to}(\theta) + E_{pert}(\varphi) = K_{eff} V \sin^2(\theta) - \mu_0 M H \cdot V \cdot \cos(\varphi)$$

En appliquant un champ magnétique alternatif de fréquence f , on force le moment magnétique à lui aussi osciller suivant la direction du champ magnétique appliqué à la même fréquence. Le retard entre l'oscillation du champ et celui du moment magnétique entraîne une perte d'énergie sous forme de chaleur. On notera que ce phénomène est observé pour des fréquences où la particule se trouve en état bloqué, donc pour $f > f_n = \frac{1}{\tau_N}$. Cela définit donc un régime haute fréquence pour lequel la perte de chaleur par hyperthermie magnétique est permise (Figure 8). Pour des fréquences plus faibles, la relaxation du moment magnétique est spontanée suivant l'axe de facile d'aimantation (état superparamagnétique) et n'est quasiment pas accompagnée de perte de chaleur.

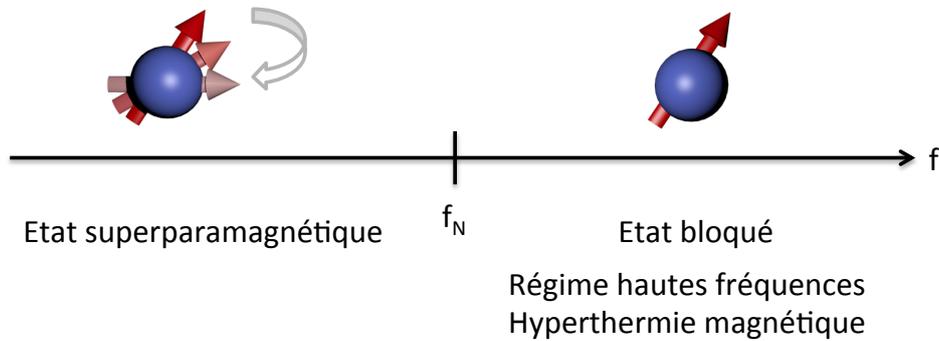


Figure 8: Phénomène de superparamagnétisme en fonction de la fréquence du champ magnétique appliqué.

Ainsi, pour une fréquence $f > f_N$, l'aimantation totale d'une assemblée de nanoparticules monodomaines en fonction de l'amplitude du champ appliqué décrit un cycle d'hystérèse de type matériau ferromagnétique (Figure 9).

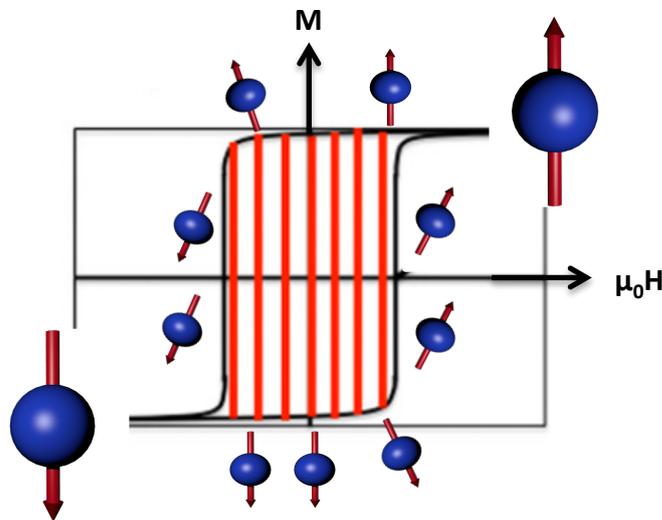


Figure 9: Cycle d'aimantation obtenu lors de la relaxation d'une assemblée de nanoparticules monodomaines (flèche en rouge). L'aire hachurée en rouge est proportionnelle au SAR.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à une assemblée de particules, son énergie interne U est égale au travail magnétique qui lui est fourni, dans le cas d'un procédé adiabatique. En d'autres termes, U représente l'aire décrite par l'ouverture du cycle d'aimantation (équation 8).

$$\text{Équation 8} \quad U = -\mu_0 \oint M dH$$

La perte de chaleur décrite par la relaxation du moment magnétique le long du champ, exprimée par l'énergie interne par unité de temps (i.e. une puissance, P), peut se décrire sur plusieurs cycles par une dépendance linéaire avec la fréquence f du champ appliqué :

$$\text{Équation 9} \quad P = Uf$$

La capacité de chauffage des nanoparticules magnétiques peut être exprimée suivant l'Equation 10, on parle de puissance spécifique absorbée (*Specific Absorption Rate* en anglais, SAR). Elle est exprimée par unité de masse du matériau magnétique en W/g :

$$\text{Équation 10} \quad SAR = \frac{P}{m_{\text{matériau magnétique}}}$$

On remarquera que d'autres phénomènes peuvent permettre l'échauffement d'un matériau magnétique comme les courants de Foucault, pour des matériaux de plus grandes dimensions.

1.2.2. MESURE DE LA PUISSANCE DE CHAUFFE (SAR)

Le SAR se mesure généralement par mesures magnétiques ou calorimétriques.

- Mesure calorimétrique

Ici, il s'agit de mesurer l'élévation de température ΔT par unité de temps Δt lorsque l'échantillon est échauffé par induction de manière adiabatique (dans un calorimètre) en appliquant la formule générale suivante (équation 11). Cette formule nécessite de prendre en considération la contribution en terme de capacité massique $\sum_i c_{p,i} m_i$ de chaque matériau présent lors de la mesure (solvant, verre...).

$$\text{Équation 11} \quad SAR = \frac{\sum_i c_{p,i} m_i}{m_{\text{matériau magnétique}}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

De manière pratique, la méthode de la rampe initiale est plus souvent utilisée (Figure 10). C'est celle que nous avons utilisée aussi dans ce travail de thèse (voir partie expérimentale). Le principal intérêt réside dans le fait que les pertes thermiques, dans un système qui n'est pas idéalement adiabatique, peuvent être négligées dans les temps courts suivant l'induction. L'expression du SAR peut donc être réécrite ainsi :

$$\text{Équation 12} \quad SAR = \frac{\sum_i c_{p,i} m_i}{m_{\text{matériau magnétique}}} \cdot \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dT}{dt}$$

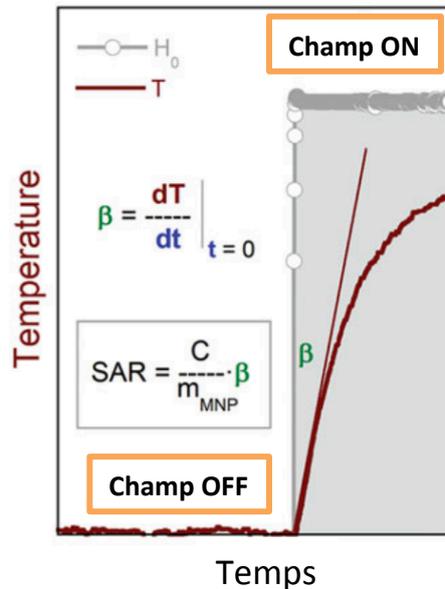


Figure 10: Mesure du SAR par la méthode de la pente initiale, figure adaptée de ^[14].

D'autres méthodes de caractérisation de SAR par mesure calorimétriques, comme la méthode du ΔT_{max} ou encore le chauffage par pulse peuvent être utilisées mais on trouve le plus régulièrement dans la littérature la méthode de la pente initiale^[15].

- Mesure magnétique

Une autre manière de déterminer le SAR d'un échantillon est de mesurer l'aire de son cycle d'aimantation à haute fréquence. On accède alors à la valeur du SAR (Equations 8, 9, 10). C'est la méthode de mesure par cycle d'hystérèse.

1.2.3. FACTEURS INFLUENTS SUR LES PROPRIETES DE CHAUFFAGE PAR HYPERTHERMIE

1.2.3.1. Champ magnétique appliqué

Grâce aux considérations théoriques exposées précédemment, on s'aperçoit que la fréquence du champ magnétique appliqué a une conséquence directe sur l'ouverture du cycle d'aimantation, donc de son aire et du SAR de l'échantillon. L'amplitude du champ appliqué doit être au moins égale au champ coercitif de l'échantillon pour permettre la relaxation du moment magnétique à haute fréquence et l'émission de chaleur.

1.2.3.2. Taille des nanoparticules

Pour une composition chimique donnée, on peut déterminer une gamme de taille pour laquelle les propriétés magnétiques sont optimisées. Si la taille des nanoparticules est trop importante, cela mène à la formation de domaines magnétiques et une diminution des propriétés magnétiques et de chauffage. A l'inverse, si les particules considérées sont monodomaines mais trop petites, alors l'énergie d'agitation thermique kT est bien supérieure à l'énergie totale du système (diminution de V dans l'équation 7). Dès lors, les particules sont dans un état superparamagnétique et les propriétés d'échauffement s'effondrent. Dans le cas de particules de Fe(0) et FeCo, la gamme de taille optimale est entre 10 nm et 19 nm^{[16][17]}. Ces phénomènes sont représentés sur la figure ci dessous (Figure 11).

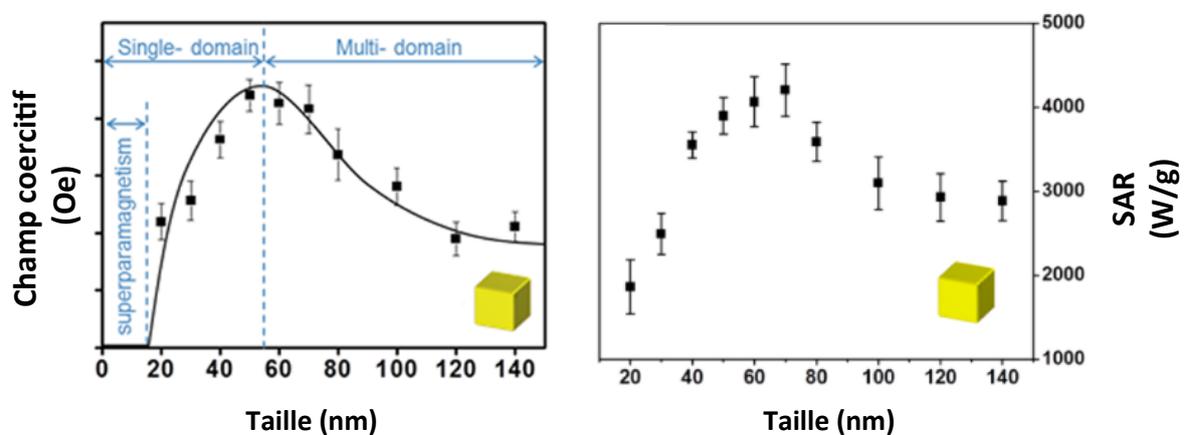


Figure 11 : Effet de la taille sur le champ coercitif et le SAR de particules magnétiques (cas de cubes de Fe/Zn). Figure adaptée de ^[18].

1.2.3.3. Composition

La variation de la composition des nanoparticules magnétiques joue notamment un rôle sur leur température de Curie. Il a été reporté que cette température est un excellent paramètre à contrôler dans le cas de l'hyperthermie magnétique pour des applications biologiques pour deux raisons :

- Il n'y a aucun phénomène de surchauffe : les particules n'émettent plus de chaleur pour des températures supérieures à la T_c (perte du caractère ferromagnétique). La température maximale est alors plafonnée à la T_c ^[19].
- L'hyperthermie est « autocontrôlée » autour d'une valeur consigne (T_c)^[20].

Ces propriétés sous entendent que $T_b > T_c$ et sont particulièrement intéressantes, notamment lorsqu'il s'agit d'opérer une réaction catalytique à une température donnée. Cette piste sera étudiée au cours du chapitre 3 de cette thèse.

1.2.3.4. Anisotropie

On l'a vu, l'anisotropie effective d'une particule est un paramètre important que l'on retrouve dans les considérations énergétiques d'une nanoparticule monodomaine magnétique soumise à un champ alternatif. Ainsi, elle joue un rôle important dans le phénomène d'émission de chaleur par induction magnétique. De manière générale, l'augmentation de l'anisotropie effective rend plus difficile la relaxation du moment magnétique (augmentation de ΔE et τ_N). Cela a pour conséquence de favoriser l'état bloqué de la nanoparticule.

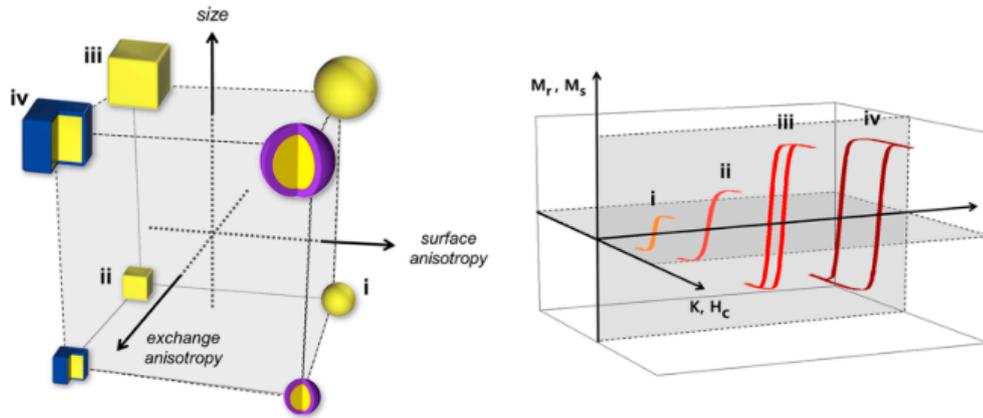
L'anisotropie effective d'un matériau magnétique est la somme de plusieurs contributions, principalement liées à la cristallinité et la forme de la particule :

- Anisotropie magnétocristalline : directement liée à l'énergie du même nom qui tend à aligner le moment magnétique suivant des axes faciles d'aimantation, liés à la cristallinité du matériau
- Anisotropie de surface : pour des tailles nanométriques, le nombre d'atomes de surface est très important devant ceux du cœur. Ainsi, les effets de surface (transferts de charges, oxydation, couche amorphe, « dead layer » notamment) sont à considérer. Pour une particule de diamètre D , l'effet sur la contribution surfacique de l'anisotropie K_s contre celle du cœur K_v peut être quantifiée suivant la relation empirique suivante^[21] :

$$\text{Équation 13} \quad K = K_v + \frac{6K_s}{D}$$

- Anisotropie de forme : suivant la forme des particules considérées (sphériques, bâtonnets, étoiles...)

Noh et al. ont étudié l'effet de l'anisotropie sur l'aire du cycle d'aimantation de l'échantillon^[18]. Brièvement, dans le cas d'oxydes de fer, les auteurs ont montré qu'une forme cubique présente une anisotropie de surface plus faible qu'une sphère de même volume et de même composition. Cela s'explique par la faible énergie des facettes plates exposées. Cet effet de forme permet d'obtenir une aimantation à saturation plus élevée dans le cas de la forme cubique. En conservant le caractère monodomaine de la particule, l'aimantation à saturation et le champ coercitif augmentent avec la taille de la particule (augmentation du volume et du terme $K_{eff}V$). Enfin, les auteurs ont montré qu'en fonctionnalisant la particule d'oxyde de fer aux propriétés magnétiques douces par une coquille de nature différente (oxyde plus dur, composé de Fe et Co), les interactions à l'interface permettent d'augmenter l'anisotropie d'échange. De cette manière, le champ coercitif et l'aimantation à saturation du matériau sont plus élevés. Ainsi, l'anisotropie des nanoparticules magnétiques peut être optimisée pour augmenter leur pouvoir de chauffage en jouant sur leur taille, leur forme, et leur composition. Ces effets sont représentés en Figure 12.



- **Figure 12: Evolution du cycle d'aimantation de nanoparticules magnétiques en fonction de leur anisotropie et de leur taille. Figure tirée de ^[18].**

1.2.3.5. Effet de concentration

Les modèles d'étude de l'hyperthermie magnétique considèrent généralement des particules individuelles ou isolées, n'interagissant pas entre elles. En réalité, pour mieux comprendre l'effet sur les propriétés de chauffage il faut prendre en considération les effets collectifs qui existent dans des échantillons composés de nanoparticules. Il s'agit principalement des interactions dipolaires entre moments magnétiques et donc des capacités des particules à interagir sur leur capacité à relaxer le long du champ magnétique. De récents résultats montrent que l'organisation en chaînes (ou en aiguilles) de nanoparticules magnétiques de faibles anisotropies permet d'améliorer les propriétés de chauffage pour des amplitudes peu élevées de champ magnétique^[22,23]. A l'inverse, de trop fortes interactions dipolaires entre particules (cas d'une forte concentration ou d'une agglomération dense) figent les moments magnétiques de manière à fermer le flux magnétique (*closed magnetic flux configuration*) et donc provoquent une chute du SAR^[24].

1.2.4. COMPOSITIONS PROPICES AU CHAUFFAGE PAR HYPERTHERMIE

Le SAR des nanoparticules magnétiques évalue leur puissance de chauffe par induction magnétique. Des compositions très différentes de nanoparticules magnétiques ont été étudiées depuis le début des années 1980 et plusieurs points de rupture ont marqué l'évolution de la recherche vers des SAR plus élevés. Ces différentes données sont répertoriées de manière non exhaustive dans le Tableau 1. La majeure partie des résultats publiés concerne les nanoparticules d'oxydes de fer à cause de leur biocompatibilité et de la facilité de leur synthèse. Elles présentent une aimantation à saturation de l'ordre de $70 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ et un SAR (normalisé à 100kHz) de quelques centaines de W/g. Une première

étape majeure d'évolution a été d'explorer des compositions de type ferrites de cobalt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ou encore certaines compositions de type cœur-coquille. Enfin, plus récemment, l'utilisation de particules de fer pur (Fe(0)), de carbure de fer (Fe_xC_y) ou encore d'alliages (FeCo, FeNi) a permis d'obtenir des SAR de plus de 1000 W/g jusqu'à des valeurs exceptionnellement hautes (3200 W/g dans le cas de FeC). Une étude approfondie de la cristallinité des nanoparticules a même permis dans le cas des carbures de fer d'identifier les phases responsables des propriétés chauffantes du matériau afin d'en dégager des points clés de reproductibilité de synthèse. Cela constituera le chapitre suivant de cette thèse.

Tableau 1: Principaux systèmes étudiés pour une application en hyperthermie magnétique.

| Types de NPs | Taille (nm) | M_s ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$) | Solvant | f (kHz) | Amp. (mT) | SAR (W/g) | SAR 100kHz (W/g) | Ref. |
|--|-------------|---|----------------------|---------|-----------|-----------|------------------|----------------------------|
| Fe_xO_y | 30 | 63 | H_2O | 410 | 12,5 | 960 | 234 | Hergt ^[25] |
| γ Fe ₂ O ₃ | 16,5 | 53 | H_2O | 700 | 31 | 1650 | 236 | Gazeau ^[26] |
| Fe_xO_y | 11 | 75 | H_2O | 400 | 21 | 447 | 112 | Krishnan ^[27] |
| Fe_xO_y | 19 | 80 | H_2O | 520 | 36,5 | 2452 | 472 | Pellegrino ^[26] |
| ZnCoFe ₂ O ₄ @ZnMnFe ₂ O ₄ | 15 | x | Toluène | 500 | 47 | 3800 | 760 | Cheon ^[28] |
| Zn _{0,4} Fe _{2,6} O ₄ @CoFe ₂ O ₄ | 60 | 190 | Toluène | 500 | 47 | 9960 | 2000 | Cheon ^[18] |
| $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ | 16 | 60 | H_2O | 105 | 40 | 900 | 857 | Pellegrino ^[29] |
| Fe(0) | 16 | 200 | Mesitylène | 300 | 66 | 1690 | 563 | Mehdaoui ^[30] |
| Fe(0)@FeC | 13,5 | 198 | Mesitylène | 54 | 47 | 350 | 648 | Meffre ^[31] |
| FeC | 15 | 170 | Mesitylène | 100 | 47 | 3200 | 3200 | Bordet ^[4] |
| FeC@Ni | 15 | x | Mesitylene | 100 | 47 | 2000 | 2000 | Niether ^[32] |
| FeNi ₃ | 16 | 150 | Mesitylène | 100 | 47 | 800 | 800 | De Masi |
| FeCo | 11 | 225 | Mesitylène | 100 | 47 | x | 1600 | Garnero ^[33] |

Cette première partie nous a permis d'aborder les mécanismes physiques responsables de l'échauffement par hyperthermie magnétique de nanoparticules monodomaines. Nous avons ainsi pu mettre en avant certains paramètres qui sont d'une grande importance pour maximiser la puissance de chauffe sous induction. Il apparaît donc fondamental de maîtriser la synthèse de ces nanoparticules afin d'obtenir de manière fiable, contrôlée et reproductible des agents chauffants

efficaces pour pouvoir les utiliser en hyperthermie magnétique. Nous allons donc nous intéresser maintenant aux mécanismes et voies de contrôle de synthèse par voie chimique de nanoparticules.

2. SYNTHÈSE PAR VOIE CHIMIQUE DES NANOPARTICULES

La forme, la composition et la taille des nanoparticules ont une grande influence sur leurs propriétés magnétiques. La voie de synthèse est donc déterminante pour le contrôle de ces caractéristiques. Un objectif général dans la synthèse de nanoparticules est d'obtenir de manière reproductible des particules monodisperses et de forme contrôlée. Ainsi, de nombreuses voies de synthèse ont été développées : des voies physiques pour des applications en électronique principalement (ball-milling, déposition par plasma, lithographie...) mais aussi des voies de synthèse chimiques en phase liquide (co-précipitation, microémulsion, voie hydrothermale, polyol, sol-gel). Le LPCNO développe la synthèse de différentes nanoparticules par voie organométallique. Cela consiste à la décomposition/réduction de molécules contenant les atomes métalliques voulus (on parle de précurseurs métalliques) en présence d'espèces stabilisatrices (les ligands). Il apparaît donc important de présenter les grands principes de synthèse comme la stabilisation de nanoparticules en solution dite colloïdale, mais aussi leur mécanisme de nucléation et de croissance. On évoquera aussi les principaux leviers de contrôle des caractéristiques structurales des nanoparticules.

2.1. STABILISATION DES NANOPARTICULES

Les nanoparticules en solution sont soumises à différentes forces tendant à les disperser (agitation thermique) ou à les faire précipiter et coalescer (gravité). De plus, les interactions attractives de type Van der Waals et magnétiques ont tendance à spontanément attirer les particules les unes avec les autres afin de les faire coalescer et s'agréger pour minimiser l'énergie du système. Ce sont donc des entités thermodynamiquement instables. Pour stabiliser une solution colloïdale, il est donc indispensable d'introduire en solution un agent stabilisant (ligand) qui permet de maintenir les particules stables en solution. La nature de ce ligand détermine si la stabilisation résulte d'un encombrement stérique, d'une répulsion électrique (stabilisation électrostatique) ou d'une combinaison des deux (stabilisation électrostérique). Ces méthodes sont brièvement présentées ci-dessous mais sont détaillées de manière plus exhaustive dans les articles suivants^[34,35].

2.1.1. STABILISATION STÉRIQUE

La stabilisation stérique consiste en l'adsorption de ligands volumineux (par exemple des polymères) en surface des nanoparticules. Ces ligands créent alors une barrière physique empêchant l'approche

et la coalescence d'autres nanoparticules (figure 13.a)^[36]. La taille mais aussi la nature chimique des ligands choisis déterminent le degré de stabilisation des colloïdes en solution.

2.1.2. STABILISATION ELECTROSTATIQUE

Les nanoparticules peuvent aussi être stabilisées en solution par ajout d'une force répulsive électrostatique en surface des particules. Pour ce faire, des composés ioniques peuvent être adsorbés en surface des nanoparticules. La stabilité des nanoparticules en solution dépend dans ce cas de l'équilibre entre forces attractives de Van der Waals et forces électrostatiques répulsives introduites (figure 13.b). Ce procédé de stabilisation a été étudié par Derjaguin, Landau, Verney et Overbeck (théorie DLVO)^[37]. Cette méthode de stabilisation est privilégiée dans les solvants à hautes constantes diélectriques (polaires) tels qu'un milieu aqueux (mais aussi THF, alcools...). Dans le cas des solvants peu polaires (toluène, alcanes, benzène...), on préférera la stabilisation stérique ou électrostérique.

2.1.3. STABILISATION ELECTROSTERIQUE

Il est possible de combiner les effets de la répulsion électrostatique et de la stabilisation stérique par stabilisation électrostérique en utilisant de ligands volumineux et chargés. Il peut s'agir typiquement d'un tensioactif composé d'une tête chargée (hydrophile) et d'une longue queue volumineuse (hydrophobe) (figure 13.c).

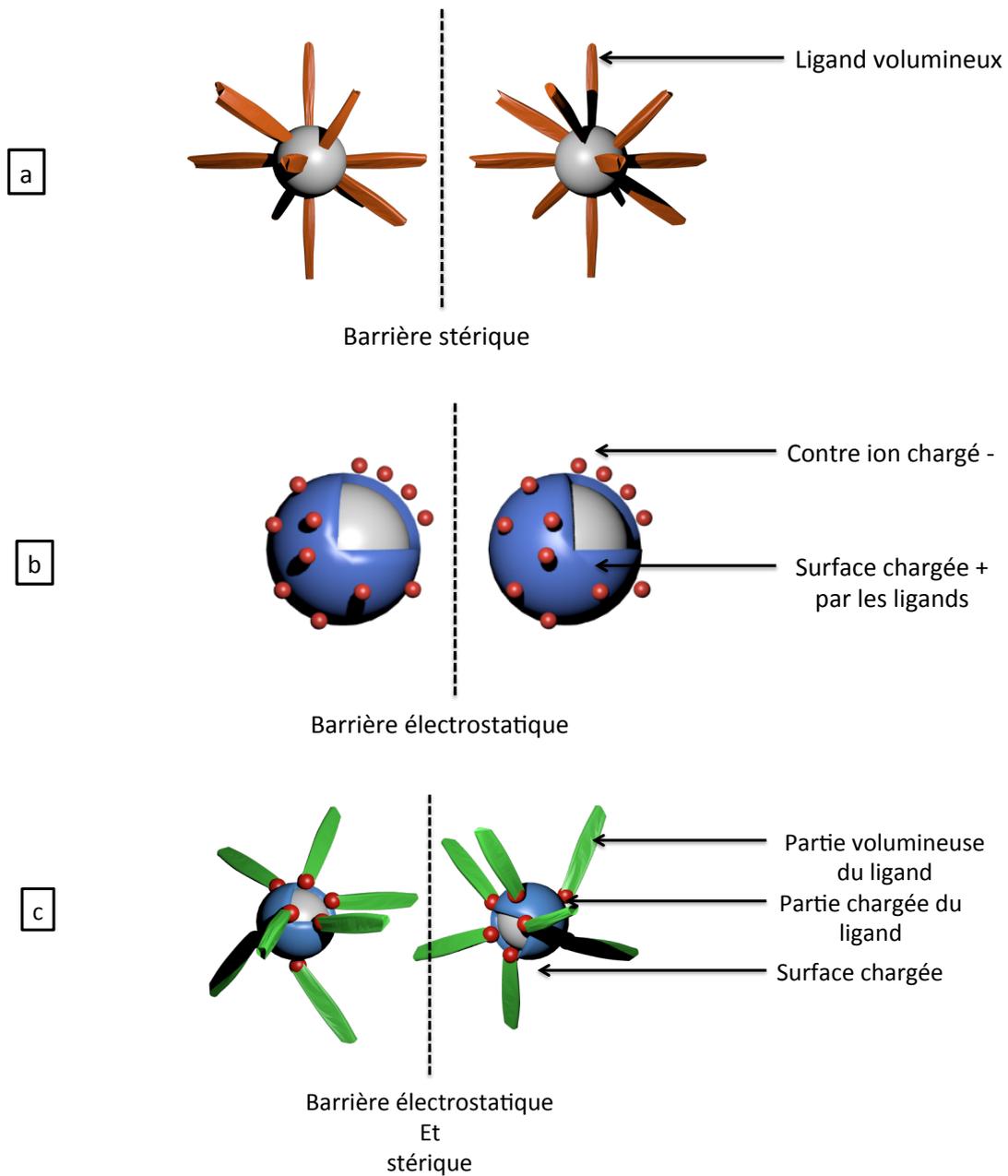


Figure 13: Représentation schématique des voies de stabilisation de nanoparticules en solution: (a) Stérique, (b) Electrostatique, (c) Electrosterique.

Après avoir compris comment une solution de nanoparticules peut être stabilisée, il est important de passer en revue les grandes étapes de synthèse de ces nano-objets. Au LPCNO, les nanoparticules sont synthétisées par voie organométallique, c'est à dire en décomposant de manière contrôlée des complexes métalliques (un précurseur) pour former des germes (nucléi). Ces derniers peuvent ensuite croître pour donner des nanoparticules.

2.2. MECANISMES DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE

L'étape de la nucléation correspond à la formation d'une phase solide à partir des atomes qui se trouvent dans une autre phase, gaz ou liquide. Dans notre cas, il s'agit de la synthèse de nanoparticules par voie colloïdale en solution. La nucléation correspond donc à un passage d'un matériau de la phase liquide à la phase solide. Les nucléi se forment à partir des atomes présents au sein de précurseurs en solution. Ces nucléi constituent les premières entités solides à partir desquelles les nanoparticules finales vont croître pendant l'étape de croissance par accumulation d'atomes métalliques supplémentaires. Différents modèles ont été considérés pour comprendre ces étapes de nucléation et de croissance.

2.2.1. CONSIDERATION THERMODYNAMIQUE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE

L'approche thermodynamique considère l'enthalpie libre d'un système de petite taille. Elle permet de comprendre la formation de germes lors de l'étape de nucléation mais aussi leur croissance par addition de monomères supplémentaires lors de la croissance. Thermodynamiquement, lors de la nucléation, la formation d'un nucléus sphérique de rayon r comprend la contribution de l'enthalpie libre de surface γ (toujours positive) et celle de volume ΔG_v (toujours négative) (Equation 14).

$$\text{Équation 14} \quad \Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

Ainsi, il apparaît un rayon critique r_c au-delà duquel le nucléus ne sera pas re-dissout et pour lequel le coût surfacique est balancé par la contribution volumique. En d'autres termes, on a :

$$\text{Équation 15} \quad \frac{d\Delta G}{dr} = 0$$

Cette théorie classique de nucléation met donc en évidence l'existence d'un rayon critique permettant la formation d'un nucléus stable en solution qui constitue le germe sur lesquels les monomères viennent s'ajouter jusqu'à former la particule. L'étape de la croissance correspond à cette addition de monomères sur la surface des nucléi, et leur diffusion à travers le volume du nucléus. Cette diffusion peut être modélisée par une diffusion de Fick de coefficient de diffusion k sur la surface et D à travers le volume^[38]. Le taux de croissance peut ainsi être exprimé suivant l'équation 16. Elle dépend de C_b (concentration en précurseurs) et C_r (concentration en particules), où v est le volume molaire d'une particule.

$$\text{Équation 16} \quad \frac{dr}{dt} = \frac{Dv(C_b - C_r)}{r + \frac{D}{k}}$$

2.2.2. MECANISME DE LAMER

LaMer a décomposé le processus de synthèse en deux phases successives en identifiant d'abord la nucléation de nanoparticules colloïdales, suivie de l'étape de croissance :

- Nucléation :
 - Augmentation rapide de la quantité de monomères métalliques actifs en solution jusqu'à atteindre un point de supersaturation à une concentration C_{super} .
 - Formation d'un nombre importante de nucléi de petites tailles en solution. A la fin de cette étape, la concentration des monomères libres en solution ne permet plus la formation de nouveaux nucléi.
- Croissance :
 - Croissance limitée par la diffusion et incorporation des monomères libres restants en solution sur les nucléi.

La figure 14 ci dessous représente la concentration en monomères libres en solution où l'on peut observer qualitativement les trois étapes mentionnées.

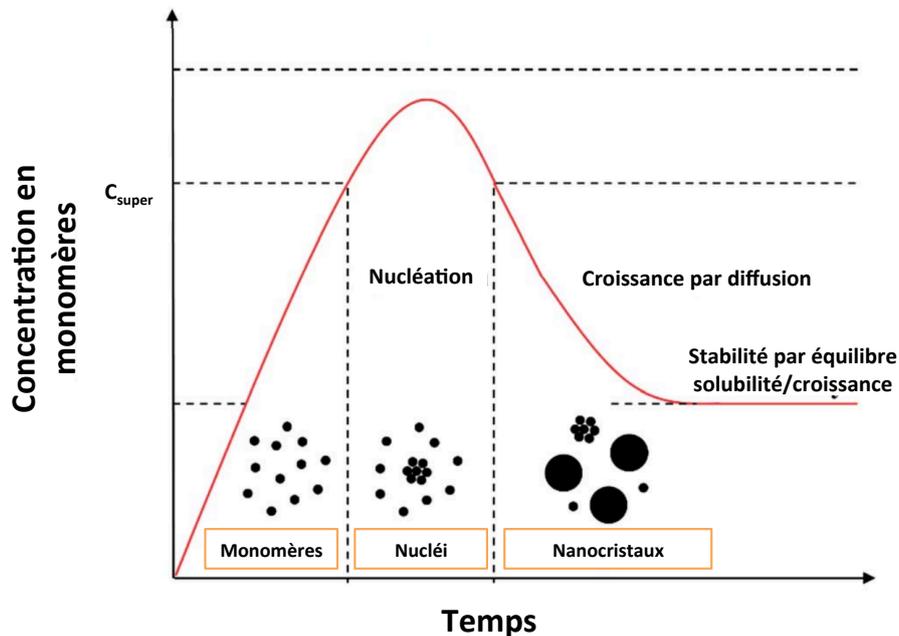


Figure 14: Modèle de LaMer. Figure adaptée de ^[39].

2.2.3. MURISSEMENT D'OSTWALD

Le murissement d'Ostwald a été décrit au début des années 1900. Ce mécanisme se base sur la différence de solubilité des nanoparticules en fonction de leur taille. Ainsi, pour des raisons de coût

énergétique élevé lié à la surface et leur grande solubilité, les petites particules ont tendance à se redissoudre pour former des monomères. Ces monomères permettent ensuite de faire croître les grosses particules (Figure 15)^[40].

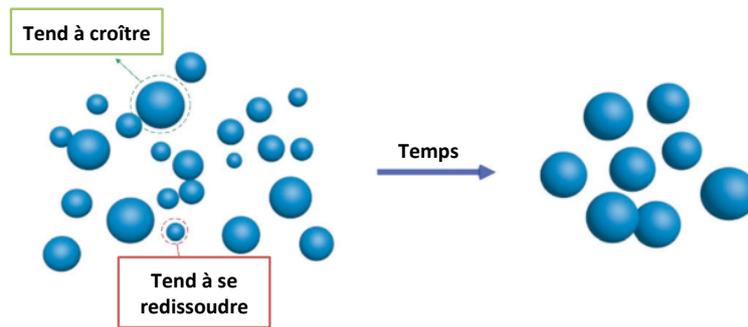


Figure 15: Mûrissement d'Ostwald. Figure adaptée de ^[41].

Ce mécanisme ne doit pas être confondu avec le mûrissement de type digestion au cours duquel ce sont les grosses particules qui vont être re-dissoutes pour permettre aux petites de croître afin de diminuer leur contribution surfacique d'enthalpie libre^[42].

2.2.4. MECANISME DE FINKE-WATZKY

A la fin des années 1990, Finke et Watzky ont proposé un mécanisme considérant simultanément les phases de nucléation et de croissance en présence de H_2 comme réducteur de précurseurs métalliques^[43]. En reprenant les notations de la figure 16 ci-dessous, la nucléation de germes (B) est modélisée par un phénomène lent et continu (constante de vitesse k_1) d'agglomération de monomères (A). La croissance n'est pas contrôlée par la diffusion des monomères, mais se déroule de manière rapide et auto-catalytique sur la surface des germes nucléés avec une constante de vitesse k_2 , avec $k_2 \gg k_1$. Ainsi, ce mécanisme considère que la nucléation est plus difficile que la croissance. De fait, si la croissance est bien plus rapide que le phénomène de nucléation ($k_2 \gg k_1$), la consommation de monomères en solution se fait au profit de la croissance des germes nucléés plutôt que de la formation de nouveaux nucléi. Ce mécanisme a permis d'expliquer la synthèse de particules monodisperses en taille sans nécessairement séparer les étapes de nucléation et de croissance dans le temps.

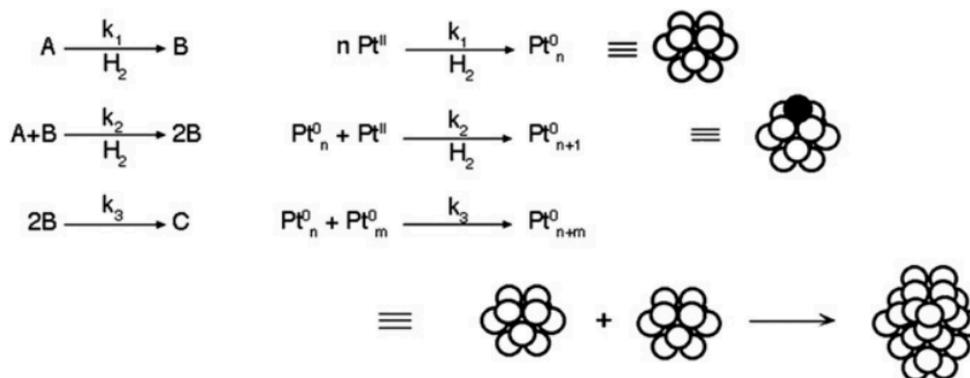


Figure 16: Modélisation du mécanisme de Finke-Watzky de nucléation et de croissance de nanoparticules métalliques (cas du Pt). Figure tirée de [44].

Cependant, les auteurs ont aussi reporté que les germes peuvent également s'agglomérer par mûrissement d'Ostwald pour permettre la croissance des particules (C) lors d'une troisième étape de constante k_3 . Ainsi, le type de croissance influence grandement la dispersité en taille des nanoparticules obtenues. Une croissance homogène par ajout successifs d'atomes permet d'obtenir une faible dispersion en taille ($k_2 \gg k_3$). A l'inverse, une croissance dominée par le mûrissement d'Ostwald mène à des particules plus polydisperses en taille ($k_3 \gg k_2$). Cette dispersité en taille est discutée plus en détail dans les document suivants [44,45]. Dès lors, il apparaît important de contrôler les vitesses des différentes étapes. Une nucléation rapide de germes monodisperses ainsi qu'une croissance contrôlée par ajout successif d'atomes permet de contrôler de manière fine la taille des nanoparticules obtenues.

Nous pouvons alors répertorier quelques paramètres modulables lors de la synthèse afin de contrôler au mieux la taille, mais aussi la forme des nano objets obtenus pour répondre au cahier des charges de l'application visée.

2.3. CONTROLE DE LA TAILLE ET DE LA FORME DES NANOPARTICULES

2.3.1. CONTROLE DE LA TAILLE NANOPARTICULES

2.3.1.1. Influence de la température

On l'a vu dans le modèle de Finke Watzky, l'étape de nucléation peut être l'étape cinétiquement déterminante dans la synthèse par voie organométallique de nanoparticules. En diminuant la vitesse de nucléation, on dispose en solution d'un réservoir plus important de monomères disponibles pour la croissance des germes. Cela permet donc d'obtenir des particules de plus grandes tailles. A l'inverse, augmenter la vitesse de nucléation permet la formation plus importante de germes, mais il

y aura moins de monomères disponibles pour la croissance et les particules obtenues seront donc plus petites. Cette première voie de contrôle peut simplement être obtenue en ajustant la température de réaction. Il a ainsi été observé dans le cas de la synthèse de particules de CoPt_3 par exemple qu'une plus faible température diminue la vitesse de nucléation et permet d'obtenir des particules de plus grandes tailles. A l'inverse, une température plus élevée produit l'effet inverse^[46]. Cet effet est schématisé en figure 17 ci dessous.

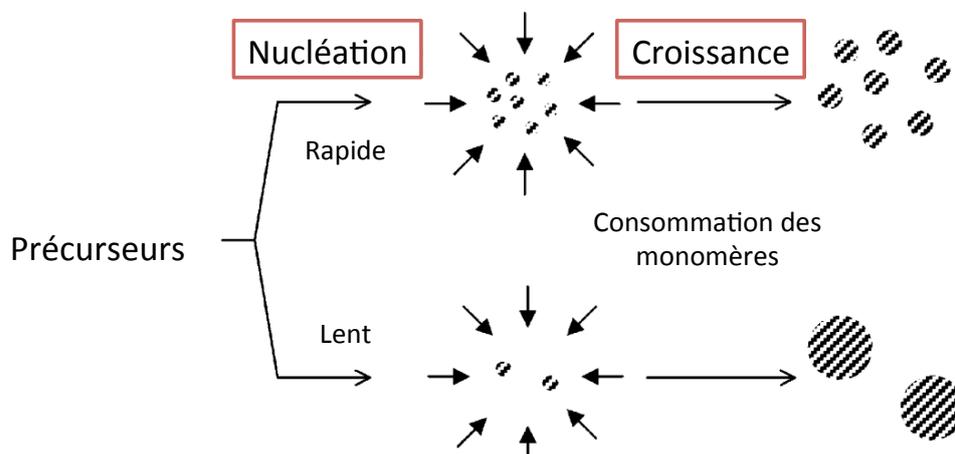


Figure 17: Effet de la vitesse de nucléation sur la taille des nanoparticules synthétisées par voie organométallique, figure adaptée de ^[46].

2.3.1.2. Rôle des ligands et du précurseur métallique

On l'a vu, les ligands influencent la taille des particules obtenues en empêchant leur coalescence.

De plus, ils modulent la réactivité du précurseur en réagissant avec lui pour donner des espèces moléculaires plus ou moins stables en solution. Cela a une conséquence sur la vitesse de l'étape de nucléation, qui peut être très fortement ralentie. En effet, en rendant moins sensible le précurseur métallique à la décomposition, il en résulte une plus faible quantité de nucléi, et donc une croissance privilégiée, menant à de plus grosses particules^[46]. Toujours concernant le rôle des agents stabilisants, une étude poussée du rôle des ligands dans le mécanisme de croissance de nanoparticules de fer a pu être menée dans notre équipe ^[47].

D'autre part, il a été reporté que la nature du précurseur métallique a un impact sur la taille des particules obtenues. Sa stabilité, sa température de décomposition, sa réactivité envers les stabilisants, mais aussi sa symétrie sont des paramètres d'influence^[48]. L'effet de concentration des précurseurs métalliques et du ratio précurseur / ligands introduits ont aussi été observés, comme dans le cas de synthèse de nanoparticules de Pt et Pd pour une application en catalyse^[49].

On a pu voir succinctement que certains paramètres de réactions influencent grandement la taille des nanoparticules, notamment par contrôle de l'étape de nucléation et de décomposition du

précurseur métallique. Même s'il n'en est que peu question dans ce travail de thèse, la forme des nanoparticules est elle aussi un paramètre important de contrôle sur lequel nous pouvons nous arrêter brièvement.

2.3.2. CONTROLE DE LA FORME DES NANOPARTICULES

2.3.2.1. Influence des ligands sur la forme des nanoparticules

Les ligands présentent la capacité de se lier plus ou moins fortement sur certaines faces d'un cristal afin de réduire leur énergie de surface en les stabilisant. Dès lors, les faces libres des nano cristaux sont plus réactives et susceptibles de croître par accumulation de monomères supplémentaires pour permettre à la structure finale d'exposer principalement les faces stabilisées. Autrement dit, le taux d'addition de monomères sur les faces stabilisées est plus lent et celles ci prendront donc une plus grande place dans l'état final (Figure 18). Cette méthode a notamment été employée pour synthétiser des nanoparticules d'or et de nickel de forme contrôlée^[50,51]. Notre groupe a aussi développé une méthode de synthèse de nano bâtonnets de Co en décrivant l'influence des différents ligands utilisés sur la forme des particules obtenues^[52].

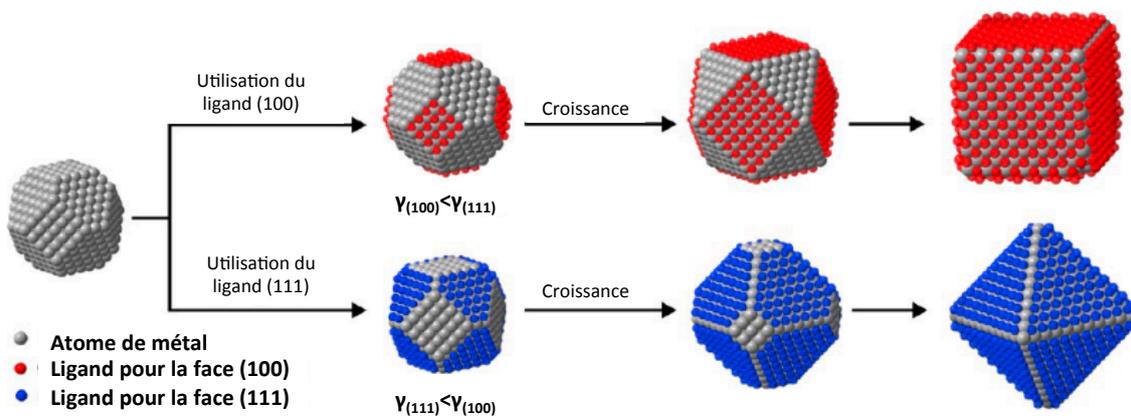


Figure 18: Influence du ligand sur la croissance sélective de nanoparticules, figure adaptée de ^[53].

2.3.2.2. Croissance « assistée » de nanoparticules de forme contrôlée

Dans la littérature, on peut trouver de nombreux exemples de synthèse contrôlée en forme de nanoparticules grâce à différents moyens physico-chimiques (on parle de synthèse « assistée »). Les références indiquées permettent d'obtenir plus d'informations sur les méthodes exposées, schématisées en figure 19:

- Dans une matrice poreuse, qui sert de gabarit^[50], la forme des nanoparticules est guidée par le moule dans lequel elles se situent. On retrouve principalement des matrices de type alumine, membranes polycarbonates, nanotubes de carbone et des structures micellaires.
- Croissance promue par catalyseur pour permettre une croissance unidirectionnelle dans le cas de bâtonnets ou de fils par exemple. Le catalyseur (aussi appelé promoteur) permet la croissance d'un cristal par précipitation des monomères en solution^[54].
- Croissance anisotrope par voie physique : il a été montré qu'une croissance orientée pouvait être induite par voie magnétique^[55] ou électrique.

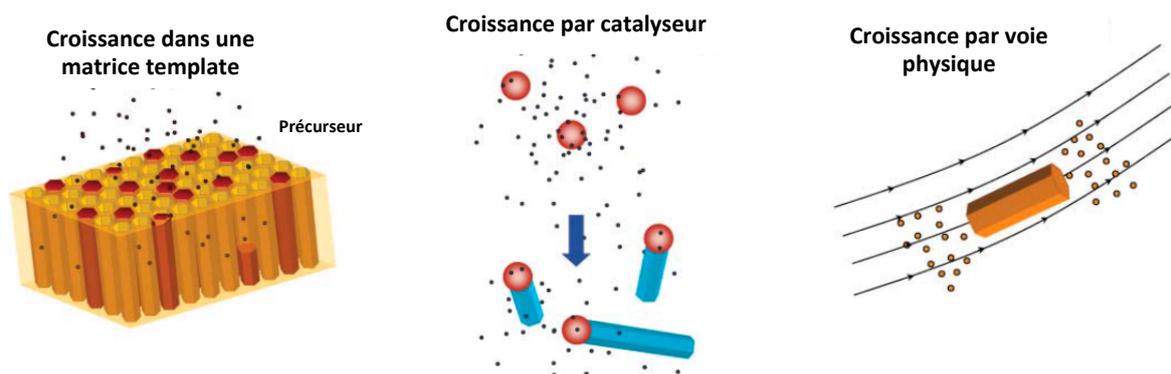


Figure 19: Exemples de synthèses d'objets anisotropes, figure adaptée de ^[56].

Nous avons ainsi pu voir succinctement différentes manières de contrôler la taille mais aussi la forme des nanoparticules. Dans notre cas, les particules utilisées en chauffage par hyperthermie magnétique sont généralement toutes sphériques et/ou cubiques et ne présentent donc pas d'anisotropie de forme. Dès lors, c'est la taille (et donc le volume) qui seront d'une grande importance. La composition est elle aussi un facteur clé, puisque les nanoparticules doivent être ferromagnétiques pour permettre de chauffer sous induction. Il est par conséquent intéressant de se pencher sur les détails de synthèse de nanoparticules magnétiques (bi) métalliques.

2.4. SYNTHÈSE DE NANOCRISTAUX MAGNÉTIQUES

Dans ce travail de thèse, on cherche principalement à synthétiser des nanoparticules magnétiques pour les utiliser comme agents chauffant par hyperthermie. On l'a vu, les trois principaux candidats sont le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni), dont les températures de Curie sont respectivement de 770°C, 1100°C et 350°C^[57]. Notre application nécessite d'échauffer les nanoparticules à des températures assez élevées. Ainsi, les oxydes ne présentent que peu d'intérêt devant les compositions dérivées du fer pur (Fe(0)), dont les capacités de chauffage sont les plus élevées. Le LPCNO a développé les synthèses par approche organométallique de nanoparticules de Fe(0), de fer

carbure (FeC) et de fer cobalt (FeCo) sur lesquelles nous nous appuierons dans la suite de ce travail. C'est la raison pour laquelle nous restreindrons notre étude bibliographique à ces cas-ci.

On va s'intéresser d'abord au détail de structures bimétalliques nanocristallines, avant d'exposer les compositions développées au laboratoire.

2.4.1. NANOSTRUCTURES HYBRIDES BIMÉTALLIQUES

L'organisation générale d'une nanoparticule bimétallique peut être de nature très différente et on référencera les structures suivantes:

- Cœur-coquille (« *core-shell* » en anglais) dans lequel les atomes A sont au centre et forment un cœur métallique pur autour duquel viennent croître les atomes B (Figure 20.a).
- Janus (atomes ségrégués aux pôles opposés) où seule une interface avec peu de liaisons A-B est partagée après deux nucléations/croissances (A d'une part, B d'une autre) indépendantes (Figure 20.b).
- Alliage organisé ou désordonné (Figure 20.c)
- Structure de type oignon (Figure 20.d)

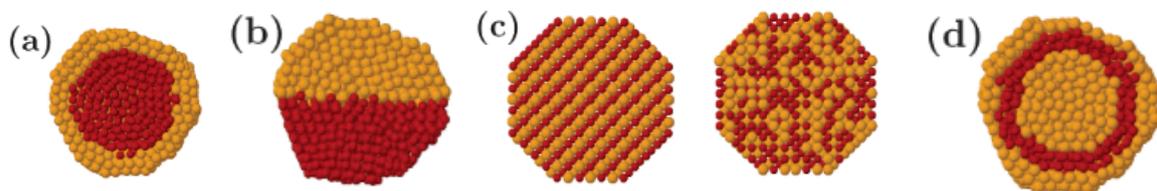


Figure 20: Structures hybrides bimétalliques nanocristallines, figure tirée de ^[58].

2.4.2. CAS DE PARTICULES A BASE DE FER

2.4.2.1. Fe(0)

Les nanoparticules de Fe(0) sont moins étudiées que celles d'oxydes de fer. Ceci est dû à la réactivité du métal vis à vis de l'oxydation qui impose des conditions anaérobies de synthèse et de manipulation^[59]. Cependant, depuis le début des années 2000, notre équipe a travaillé sur la synthèse par voie organométallique de nanoparticules de Fe(0). Ainsi, Dumestre et al.^[60] ont montré que la décomposition de $\{\text{Fe}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2\}_2$ sous hydrogène à 150°C en présence d'acide oléique (AO) et d'hexadécylamine (HDA) permettait d'obtenir des nanocubes monodisperses de fer de 8 nm. Quelques années plus tard, en 2009, Lacroix et al. ont poursuivi cette étude avec les ligands HDA et

acide palmitique (AP). Il a ainsi été possible de contrôler la taille (de 1,5 à 27 nm) et la forme (sphères, cubes, étoiles) des nanoparticules obtenues (Figure 21)^[47]. Les étapes de nucléation (sphères) puis de croissance (menant aux sphères ou cubes) ont aussi été identifiées. Enfin, en 2011, Meffre et al.^[61] ont montré que cette synthèse pouvait s'effectuer sans hydrogène en utilisant une amine à longue chaîne (HDA, ou hexadécylamonium HDAHCl). Dans ce cas, le ligand joue le rôle d'agent stabilisant mais aussi d'agent réducteur.

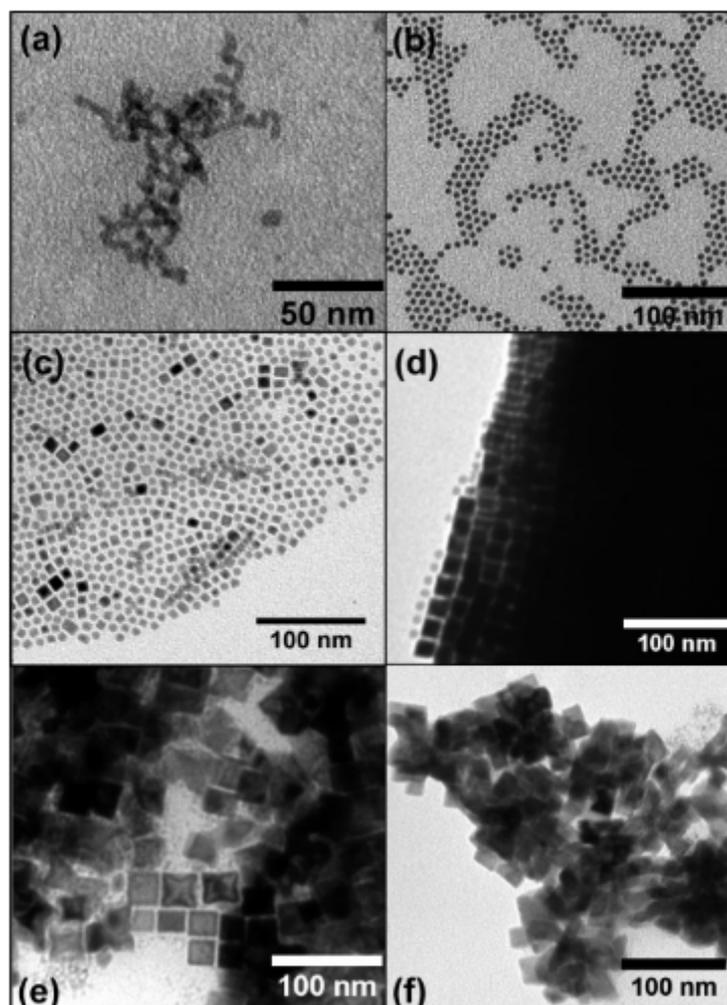


Figure 21: Images MET de particules de Fe obtenues après décomposition à 150°C, 48h et en présence de 2 équivalents de HDA mais quantité variable de AP (a : 0, b : 1, c : 1,2, d : 1,4, e : 1,6, f : 1,8). Figure tirée de ^[47].

Dans le présent travail, les particules de Fe(0) utilisées ont été synthétisées suivant le protocole développé par Bordet et al. (Figure 22)^[62].

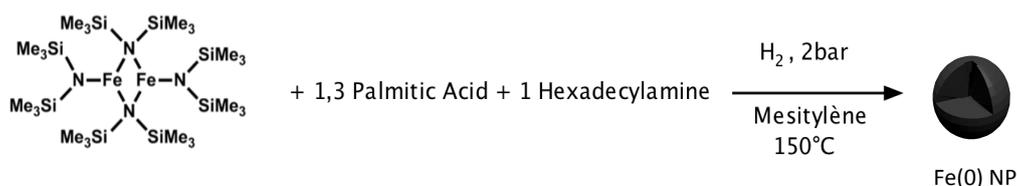


Figure 22: Synthèse des nanoparticules de Fe(0) développée par Bordet et al. ^[62].

Le produit de cette réaction correspond à un mélange de cubes et de sphères monodisperses de 12,5 nm ($\pm 0,6$ nm). L'image MET, le diffractogramme des rayons X (DRX) et le cycle d'hystérésis correspondants sont présentés en Figure 23 ci-dessous.

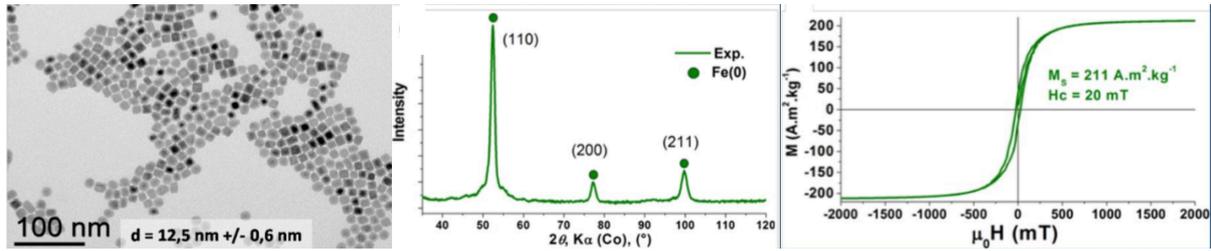


Figure 23: Particules de Fe(0) de 12,5nm obtenues par voie organométallique, avec (de gauche à droite) image MET, DRX et mesure VSM à 300K. Figure adaptée de [62].

2.4.2.2. FeC

Plus récemment, les particules de carbure de fer (carbone incorporé dans le réseau cristallin du fer) ont attiré l'attention grâce à leur stabilité envers l'oxydation, à leurs bonnes propriétés magnétiques ($M_s = 135 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à 300K), et à leur réactivité catalytique pour la réaction de Fischer-Tropsch [63,64]. En 2012, Meffre et al. ont publié des études sur la synthèse de nanoparticules de carbures de fer à composition uniforme et de particules du type cœur-coquille avec un cœur de fer et une coquille de carbure de fer. Il a été montré que les carbures présentent à la fois les phases $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ et Fe_5C_2 [31]. L'aimantation à saturation obtenue est plus faible que celle du Fe(0) ($132 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ contre $211 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à 300K). Cela est dû à l'anisotropie plus faible de la phase carburée. Plus récemment, Bordet et al. ont montré qu'en présence de H_2 et CO, il est possible de carburer des nanoparticules préformées de Fe(0) sans changer leur monodispersité. Les nanoparticules de FeC obtenues sont alors composées de 82,3% $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ (phase chauffante) et 17,7% Fe_5C_2 (phase non chauffante) après 140h de carburation [4]. Dans une publication plus récente, ce temps a été réduit à 40h en piégeant l'eau produite lors de la synthèse. Il a été observé que les propriétés magnétiques et structurales des FeC synthétisés de cette manière sont maintenues [65].

Dans le cadre de cette thèse, la synthèse des nanoparticules de FeC est tirée de ces derniers travaux. Elle est schématisée en figure 24 ci dessous.

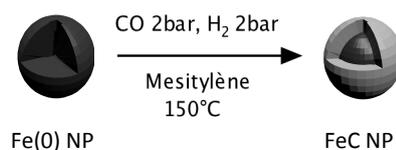


Figure 24: Synthèse des nanoparticules de FeC développée par Bordet et al. [4,65].

L'image MET, le diffractogramme des rayons X et le cycle d'aimantation des nanoparticules de FeC obtenues sont présentés en Figure 25 ci dessous. La reproductibilité des propriétés de chauffage résultantes de cette synthèse constitue le premier chapitre de cette thèse.

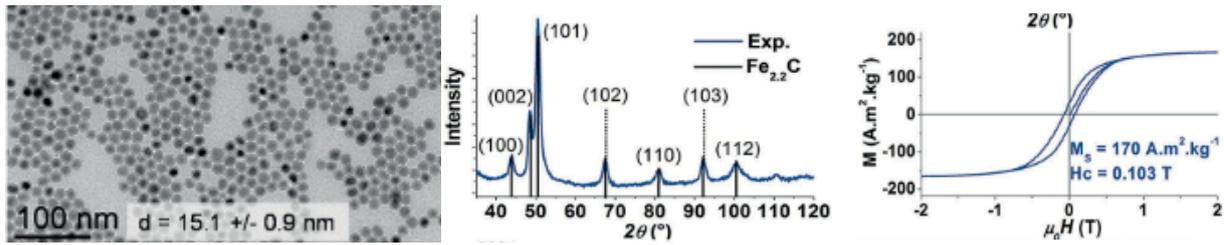


Figure 25: Particules de FeC obtenues après 140h de carburation, avec (de gauche à droite) image MET, DRX et mesure VSM à 300K. Figure adaptée de ^[62].

2.4.2.3. FeCo

En 2009, Desvaux et al. ont développé la synthèse par voie organométallique de nanoparticules de FeCo par décomposition de $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$, $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, $\{\text{Fe}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2\}_2$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en présence de HDA, dodécylamine, AP, acide stéarique et OA^[66]. L'aimantation à saturation est d'environ $170 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ contre $245 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à 300K pour le matériau massif. Cet écart est dû à la structure des nanoparticules dans laquelle les atomes sont distribués en couches de différents teneurs en Co et Fe et non en alliage. La valeur du M_s a pour autant été rehaussée à 90% de celle du matériau massif par traitement thermique. Ce traitement a provoqué l'insertion de carbone au cœur de la particule entre 200 et 400°C puis sa ségrégation en une coquille de graphène en surface pour des températures de traitement de plus de 400°C^[67]. Plus récemment, Cyril Garnero a dédié une partie de sa thèse à la synthèse des particules de FeCo en décomposant $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$ et $\{\text{Fe}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2\}_2$ en présence de HDA et HDAHCl sous atmosphère de H_2 ^[68]. Cette synthèse permet d'obtenir, sans traitement thermique post-synthétique, des particules sphériques, monodisperses, de $11,4 \pm 0,7 \text{ nm}$ qui présentent une phase cristalline bcc. Les structures observées sont de type oignon ou cœur coquille avec un cœur riche en Co. Leur aimantation à saturation s'élève à $225 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à 300 K^[33].

La synthèse est schématisée ci dessous en figure 26 et a constitué la base pour la synthèse des nanoparticules Fe_xCo_y préparées dans le cadre de cette thèse.

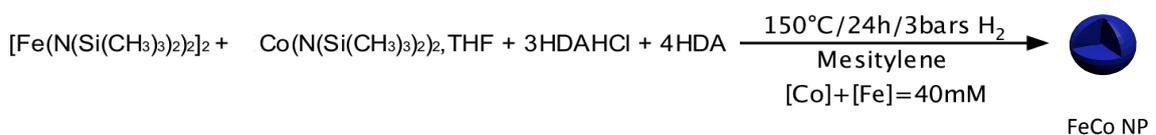


Figure 26: Synthèse des nanoparticules de FeCo développée par Garnero et al. ^[33].

L'image MET, le diffractogramme X et le cycle d'hystérésis des ces nanoparticules sont présentés en Figure 27.

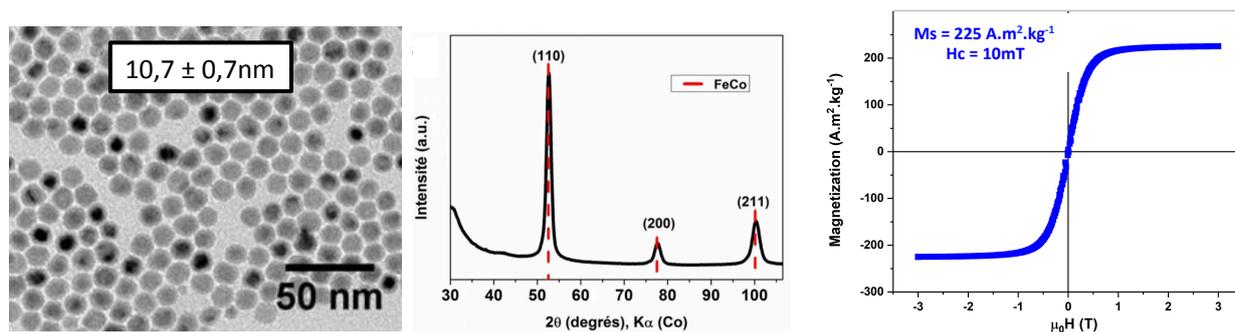


Figure 27: Particules de FeCo de 11nm obtenues par voie organométallique, avec (de gauche à droite) l'image MET, le diffractogramme DRX et la mesure VSM à 300K. Figure tirée de la thèse de Cyril Garnero^[68].

Le tableau 2 ci dessous récapitule les principales caractéristiques des synthèses de Fe, FeC et FeCo développées au laboratoire depuis 2004.

Tableau 2: Synthèses par voie organométallique de nanoparticules à base de Fer développées au LPCNO.

| Types de NPs | Précurseur | Ligands | Taille (nm) | $M_s, 300K$ ($A.m^2.kg^{-1}$) | Référence | Année |
|--------------|--|-------------------------|-------------|------------------------------------|--------------------------|-------|
| Fe(0) | $\{Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2\}_2$ | OA, HDA | 8 | 212 | Dumestre ^[60] | 2004 |
| Fe(0) | $\{Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2\}_2$ | AP, HDA | 1,5-27 | 210 | Lacroix ^[47] | 2009 |
| Fe(0) | $\{Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2\}_2$ | HDA, HDAHCl | 3-10 | 202 | Meffre ^[61] | 2011 |
| FeC | $\{Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2\}_2$ $Fe(CO)_5$ | HDA, HDAHCl | 13,1 | 132 | Meffre ^[31] | 2012 |
| Fe@FeC | $\{Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2\}_2$ $Fe(CO)_5$ | HDA, HDAHCl | 13,6 | 195 | Meffre ^[31] | 2012 |
| FeC | $\{Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2\}_2$ | AP, HDA | 15 | 149 | Bordet ^[4] | 2016 |
| FeCo | $\{Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2\}_2$ $Fe(CO)_5$ $Co(\eta^3-C_8H_{13})(\eta^4-C_8H_{12})$ $Co(N(SiMe_3)_2)_2$ | HDA, DDA, PA, SA, OA | 10-20 | 170 | Desvaux ^[66] | 2009 |
| FeCo | $Fe(CO)_5$ $Co(\eta^3-C_8H_{13})(\eta^4-C_8H_{12})$ | HDA, OA | 10-20 | 235 | Desvaux ^[67] | 2010 |
| FeCo | $\{Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2\}_2$ $Co(N(SiMe_3)_2)_2$ | HDA, HDAHCl | 11 | 225 | Garnero ^[68] | 2016 |

Cette partie nous a ainsi permis de présenter un aperçu plus détaillé des nanoparticules magnétiques à base de fer développées au LPCNO. Ces compositions ont été utilisées dans la suite de ce travail de thèse comme agents chauffants de catalyse par hyperthermie magnétique.

Nous pouvons maintenant établir l'état de l'art de la catalyse par hyperthermie magnétique. Puisque les études et les applications sont aujourd'hui relativement succinctes, il est aussi intéressant de présenter les perspectives d'évolution de cette technologie. Ces dernières concerneront l'optimisation du matériau mais aussi son intégration à plus grande échelle.

3. CATALYSE PAR HYPERTHERMIE MAGNETIQUE

3.1. ETAT DE L'ART

3.1.1. UTILISATION DES OXYDES DE FER COMME AGENTS CHAUFFANTS DE REACTIONS EN SOLUTION

En 2008, Ceylan et al. du groupe d'Andreas Kirschning ont été les premiers à publier des résultats d'activation de réactions en solution par induction magnétique^[69]. Ils sont parvenus à activer une large variété de réactions organiques en solution par induction magnétique à 25kHz en utilisant comme agents chauffants des nanoparticules d'oxydes de fer de quelques dizaines de nanomètres enrobées dans une coquille de silice. Leur montage expérimental permet d'injecter six différents réactifs en flux continu dans un réacteur disposé dans un inducteur magnétique. Les produits de la réaction sont injectés en fin de ligne dans un chromatographe liquide qui permet leur analyse (Figure 28). Ils ont ainsi pu montrer que la température du système peut atteindre 220°C à forte amplitude de champ (exprimé en partie pour mille, mais pas en amplitude absolue). La couche de silice n'influence que peu ces propriétés tout en conférant une bonne résistance mécanique. Elle offre aussi la possibilité d'être fonctionnalisée par un catalyseur à base de palladium (Pd).

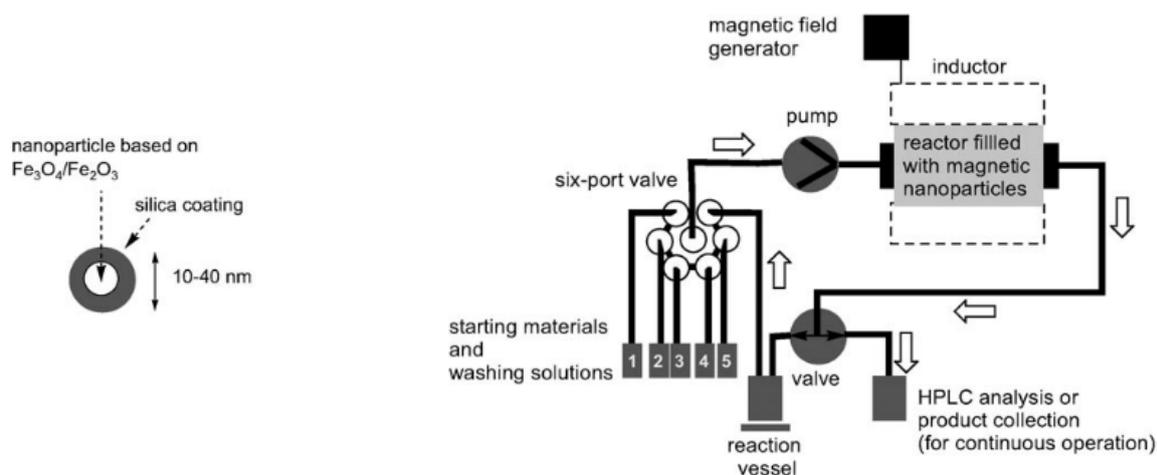


Figure 28: Nanoparticules d'oxydes de fer enrobées dans une couche de silice utilisées par l'équipe de Kirschning (gauche). Montage expérimental en flux continu d'activation de réactions organiques (à droite). Figures tirées de ^[69].

En travaillant dans une gamme de températures de 60 à 170°C, ils ont montré la faisabilité de réactions telles que la transesterification, la condensation, le réarrangement de Claisen, les réactions

de Wittig ou encore de Suzuki et le couplage de Heck avec différents substrats. Dans le cas du réarrangement de Claisen et de l'amination de Hartwig-Buchwald, les auteurs sont même parvenus à obtenir un meilleur rendement de réaction par hyperthermie magnétique que par chauffage traditionnel grâce à la chaleur générée directement dans le réacteur, et non fournie par source extérieure. Les auteurs ont suggéré que ce meilleur rendement est dû au fort gradient de température généré par les agents chauffants^[69].

En 2011, les auteurs ont poursuivi leur travail^[70] en incluant dans le panel d'agents chauffants des billes d'acier de différentes tailles (0,8-4,8 mm). Ces billes présentent l'avantage supplémentaire de pouvoir constituer un matériau microstructuré utilisable avec un réacteur de type lit fixe. Il apparaît alors que plus le diamètre des billes est grand, plus la réponse au champ magnétique est importante. Les auteurs ont pu atteindre des températures de plus de 350°C sous induction dans le cas des billes de 2mm de diamètre. Ils ont alors effectué des réactions de type hydrogénation par transfert, condensations hétérocycliques, réactions péricycliques, réactions multicomposants ou encore couplages C-C ou C-X. Enfin, ils ont pu comparer l'efficacité de la source de chauffage entre un bain d'huile traditionnel, un chauffage par micro-ondes et un chauffage par induction magnétique dans le cas du réarrangement de Claisen de l'éther allyl aryl en phénol. Pour les mêmes raisons que précédemment, ils ont pu montrer que l'hyperthermie et le chauffage par micro-ondes présentent les meilleurs rendements (39% et 38% respectivement) contre 17% par chauffage traditionnel. L'induction en flux continu est cependant, selon les auteurs, plus facile à mettre en place que le chauffage par micro-ondes.

Enfin, en 2013, les mêmes auteurs ont travaillé à plus haute fréquence (jusqu'à 800 kHz). Ils ont montré que leurs particules d'oxydes enrobées d'une coquille de silice (alors commercialisées sous le nom MagSilica) pouvaient chauffer jusqu'à 300°C sous induction^[71]. Les billes d'acier, elles, permettent d'atteindre 400°C. Cela leur a permis d'étendre le spectre de comparaison des méthodes de chauffage dans le cas du réarrangement des allylary éthers. Ils sont ainsi parvenus à atteindre jusqu'à 89% de rendement à haute fréquence. Dans ces conditions, la température du système est de 205°C. A 225°C cependant, les auteurs signalent une dégradation des performances catalytiques en raison d'une température en surface des agents chauffants trop élevée. Ils ont finalement implémenté cette technologie dans un procédé multi-étapes pour la production d'un neuroleptique. De cette manière, le temps de réaction et la quantité de réactifs nécessaires ont été réduits. Il n'y a à ce jour pas de littérature supplémentaire sur la catalyse en solution par induction magnétique.

Le Tableau 3 présente les principales réactions étudiées par le groupe de Kirschning. On retrouve notamment l'utilisation de MagSilica mais aussi des billes d'acier comme agents chauffants, la fonctionnalisation par Pd⁰, la comparaison avec des méthodes de chauffage plus traditionnelle (bain

d'huile et micro-ondes) et enfin la gamme de température de travail allant de 60 à 225°C ainsi que les rendements de réaction.

Tableau 3: Réactions en solution opérées par hyperthermie magnétique par Ceylan et al.

| Agent Chauffant | Catalyseur | Fréquence du champ (kHz) | Réaction | T (°C) | Rendement (%) | Réf. | Année |
|--|-----------------|--------------------------|--|--------|---------------|------------------------|-------|
| Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ @Silice | x | 25 | Transesterification | 60 | 88 | | |
| Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ @Silice | x | 25 | Amination de Buchwald-Hartwig | 90 | 75 | Ceylan ^[69] | 2008 |
| Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ @Silice | Pd ⁰ | 25 | Suzuki-Miyaura / couplage de Heck | 120 | Up to 84 | | |
| Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ @Silice | x | 25 | Hydrogénation par transfert | 70 | Up to 92 | | |
| Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ @Silice | x | 25 | Réactions péricycliques | 120 | 52 | Ceylan ^[70] | 2011 |
| Billes d'acier | x | | | | 64 | | |
| Billes d'acier | x | 25 | Mannich | 65 | 88 | | |
| Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ @Silice | x | 25 | | 200 | 39 | | |
| Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ @Silice | x | 800 | | 205 | 89 | | |
| Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ @Silice | x | 800 | Réarrangement de Claisen Allyl aryl ether | 225 | Decomp. | Ceylan ^[71] | 2013 |
| Bain d'huile | x | x | | 200 | 17 | | |
| Micro-ondes | x | x | | 200 | 38 | | |

3.1.2. CATALYSE HETEROGENE ACTIVEE PAR CHAUFFAGE MAGNETIQUE

3.1.2.1. Chauffage de matériaux macrostructurés par induction magnétique

Il est possible d'activer des réactions catalytiques hétérogènes par échauffement du réacteur ou de grosses particules. Il ne s'agit donc pas à proprement parler de chauffage par hyperthermie magnétique d'agents nanostructurés mais de chauffage par induction magnétique. L'application d'un champ magnétique alternatif produit en effet des boucles électriques dans les matériaux métalliques provoquant leur échauffement. Ce sont les courants de Foucault (*Eddy currents* en anglais).

3.1.2.1.1. *Chauffage du réacteur par induction magnétique*

Pérez-Camacho et al. ont décrit le chauffage du réacteur par induction magnétique dans le cas du reformage à sec du méthane^[72]. Afin d'activer cette réaction catalytique, un inducteur permet l'échauffement rapide (>100°C/min) d'un réacteur à lit fixe en acier jusqu'à sa température de Curie ($T_{c, \text{acier}} = 900^\circ\text{C}$) dans lequel se trouve un catalyseur à base de nickel. La réaction est activée de manière efficace puisque près de 90% du méthane est converti en CO. La température du système est mesurée de deux manières : une sonde infrarouge permet de relever la température en surface du réacteur (550°C) et un thermocouple permet d'obtenir la température au sein du lit catalytique (860°C). Les auteurs ont aussi montré la compatibilité de cette technologie avec un couplage électrique de type énergie intermittente (éolienne) en matière de réactivité et de performances catalytiques du système. Cette étude soutient notre travail puisque l'induction magnétique est aussi envisagée dans notre cas comme voie de stockage des énergies renouvelables intermittentes.

L'induction magnétique comme voie d'activation de réactions catalytiques a aussi été étudiée dans le milieu industriel. En effet, quelques brevets ont été déposés. Dès 2015, l'entreprise canadienne Advanced Technology Emission Solution Inc. a déposé une dizaine de brevets portant sur une technologie de filtre à particules automobile activé par induction magnétique^[73]. Dans leur système, le filtre est composé de parties métalliques chauffées par induction à près de 300°C. Cela permet alors d'activer des particules de catalyseurs chargées de réduire la quantité de CO et de NOx contenue dans les fumées d'échappement du moteur. Un autre brevet concerne la production de HCN par chauffage d'un réacteur cylindrique composé d'un matériau dérivé du fer. Dans ce cas, la gamme de température va de 950°C à 1400°C et les fréquences de champ magnétique varient de 50Hz à 3kHz^[74]. Dans un autre brevet, cette réaction est activée par l'échauffement d'un matériau microstructuré plutôt que par celle du réacteur. Ce matériau peut être en forme de pastilles, d'anneaux ou de bâtonnets et permet de chauffer un support sur lequel le catalyseur est déposé^[75].

Ce dernier brevet nous permet donc de présenter le chauffage par induction magnétique de matériaux microstructurés pour l'activation de réactions catalytiques.

3.1.2.1.2. *Chauffage de particules micro/millimétriques par induction magnétique*

Chatterjee et al. ont publié en 2015 leurs résultats sur l'activation magnétique de la réaction d'hydrogénation du citronellol en menthol. Dans ce cas, la réaction est catalysée par des nanoparticules de palladium supportées sur oxyde de titane Pd/TiO₂ grâce au chauffage de particules micrométriques de ferrite de nickel^[76].

Varsano et al. ont publié en 2019 l'activation du reformage à sec du méthane grâce à des particules micrométriques de $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$ ^[77]. A 190kHz, les auteurs sont parvenus à atteindre des températures allant jusqu'à 950°C (mesure effectuée par pyrométrie) avec une élévation très rapide de la température (200°C/min). Les auteurs ont obtenu près de 75% de rendement en CO. Le SAR des particules de NiCo a été mesuré en fonction de la température du système. Il a été observé que la puissance de chauffe diminue pour des températures supérieures à 800°C. Il est ainsi intéressant de souligner la modification des propriétés de chauffage à l'approche de la transition ferro-paramagnétique du matériau aux alentours de la T_c (estimée autour de 900-1000°C). Nous reviendrons sur cette mesure dans le chapitre traitant des alliages FeCo pour effectuer des réactions catalytiques à hautes températures.

Enfin, également en 2019, Wang et al. ont utilisé des particules de Ni (5nm) supportées sur des supports carbonés pour activer la réaction de Sabatier^[78]. Ainsi, la chaleur émise par courants de Foucault du support permet d'activer les particules de Ni et d'obtenir 74% de conversions du CO_2 avec près de 97% de sélectivité pour le méthane. Les auteurs ont reporté une excellente stabilité (>80 h) ainsi qu'un bon maintien des performances catalytiques lors de l'enchaînement de cycles marche/arrêt.

Dans ces différentes études, le chauffage magnétique n'opère pas sur des nanocatalyseurs magnétiques. C'est à partir de 2013 que de tels résultats ont été publiés.

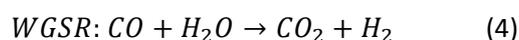
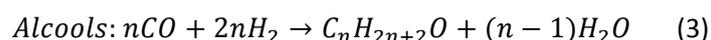
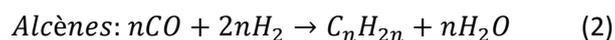
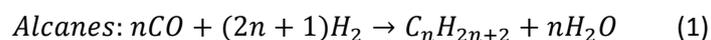
3.1.2.2. Chauffage de matériaux nanostructurés par hyperthermie magnétique

Par souci de clarté dans cette partie, nous exposerons dans un premier temps les résultats catalytiques obtenus par hyperthermie magnétique ainsi que les conditions expérimentales (composition du lit catalytique, champ et débits utilisés). Dans un second temps, nous évoquerons plus en détails les propriétés physico-chimiques des particules magnétiques utilisées.

3.1.2.2.1. Résultats catalytiques

- Fischer Tropsch & Sabatier

La réaction de Fischer Tropsch est une réaction de polymérisation très exothermique ($\Delta H_{300K,alcanes} = -206\text{kJ/mol}$) qui permet de convertir du *syngas* (mélange CO et H_2) en hydrocarbures et en eau. La chaîne réactionnelle est décrite ci-dessous. On y retrouve les produits de réactions parallèles (alcanes, alcènes et espèces oxygénées de type alcools) mais aussi la réaction secondaire de déplacement du gaz à l'eau ($\Delta H_{300K} = -41\text{kJ/mol}$), en anglais *Water Gas Shift Reaction* WGS^[79].



En 2015, Meffre et al. ont activé la réaction de Fischer Tropsch par induction magnétique de particules de Fe(0) enrobées dans une coquille de ruthénium ou de FeCo^{[80][81]}. En configuration batch, à 54kHz et à 50mT, les particules magnétiques ont activé la réaction grâce à des températures locales supposées à plus de 200°C. Le suivi par RMN du ¹³C en phase gaz et par spectrométrie de masse ont permis de mettre en évidence la formation d’alcanes légers (C1-C6) et d’oléfines. Le fer peut alors jouer le double rôle d’agent chauffant et de catalyseur ou simplement de cœur chauffant la coquille de catalyseur. Il a été observé que les nanoparticules de Fe(0) décorées par du Ru en surface présentent la meilleure activité et robustesse (conversion complète du CO en alcanes).

Plus récemment, Bordet et al. ont utilisé des nanoparticules de FeC pour activer la réaction de Sabatier. Ces particules ont été fonctionnalisées par une coquille de Ni, ou disposées sur un support aluminosilicate (Siralox) sur lequel des particules de Ru avaient été préalablement imprégnées. Dans ce dernier cas, les particules de FeC jouent donc le rôle d’agent chauffant, et sont « topologiquement » éloignées des particules de catalyseur (Ru). La réaction de Sabatier peut s’effectuer suivant le catalyseur utilisé en une étape directe ($\Delta H_{300K} = -165\text{kJ/mol}$) ou en deux étapes successives (WGSR suivie de Fischer Tropsch)^[82].



Il a été montré qu’à 300kHz la réaction peut être activée en flux continu avec des débits de 125 mL/min d’un mélange 4/1 de H₂/CO₂. Le rendement en méthane est de 15% (cas de FeC@Ni) à 40 mT et de 93% (cas de FeC sur Ru-Siralox) à 28 mT. Les particules de FeC seules, grâce à leur propre activité catalytique permettent de convertir 5% du réactif à 64 mT. Ceci témoigne donc de l’intérêt d’ajouter un catalyseur spécifique de la réaction de Sabatier (Ni ou Ru) mais qu’il n’est pas nécessaire de le disposer en surface de l’agent chauffant. Dans ces conditions, le découplage entre les fonctions catalyseur et chauffage des nanomatériaux permet d’atteindre de très bonnes performances (nous reviendrons sur ce point). La température du système a été suivie par caméra infrarouge et montre une dynamique du système très rapide, de 25 à 350°C en 30 secondes.

Très récemment, la réaction de Sabatier a pu être activée grâce à l’utilisation de FeC mais aussi de nano bâtonnets de Co. Il a ainsi été montré qu’un matériau magnétique dur peut être activé dans des conditions modérées de champ magnétique grâce au préchauffage du système par un matériau magnétique doux^[83]. Les auteurs ont ainsi pu profiter de la haute T_c du Co pour opérer la catalyse à

plus faible amplitude qu'en utilisant seulement FeC. Nous reviendrons sur l'importance de la T_c sur l'activation de réactions catalytique par chauffage magnétique. De plus, l'étude a montré que la catalyse de la réaction de Sabatier nécessite une étape d'activation à haute température (400°C) pour permettre le frittage des particules de catalyseur (Ni) et l'augmentation des performances catalytiques.

- Reformage du méthane

La réaction de reformage (humide) du méthane est, contrairement aux réactions précédentes, endothermique ($\Delta H_{300K} = 206 \text{ kJ/mol}$). Elle requiert une haute température, et s'accompagne généralement de la WGSR utilisant le CO produit.



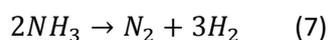
En 2017, Mortensen et al. (entreprise Haldor Topsoe) ont étudié la catalyse magnéto-induite du reformage du méthane à haute température (>780°C) en utilisant un alliage de CoNi^[84]. Dans ce cas, les nanoparticules de CoNi jouent à la fois le rôle d'agent chauffant et de catalyseur. En travaillant en flux continu (avec un débit d'au moins 300 mL/min) à 68kHz et 40mT, 98% du méthane est converti avec une sélectivité pour le CO de 70,2%.

Les auteurs ont poursuivi leurs travaux en fonctionnalisant leur alliage NiCo par du cuivre^[85]. La conversion du méthane est toujours excellente (>95%), même à des amplitudes de champ relativement faibles (24 mT). Ils ont aussi montré que les performances catalytiques diminuaient (<80%) lors d'une augmentation du débit (850 à 2500 mL/min). Ceci est expliqué par un temps de résidence du réactif dans la zone réactionnelle trop faible.

Leur travail sur l'activation de réactions catalytiques par induction magnétique a donné lieu à deux brevets. D'abord pour une application sur les nitriles grâce au chauffage par courants de Foucault du réacteur^[86]. Ensuite pour le chauffage de nanocatalyseurs pour l'activation de réactions endothermiques nécessitant des températures allant de 400 à 950°C (typiquement reformage du méthane). Les auteurs ont aussi souligné l'importance de la température de Curie du matériau magnétique à échauffer^[87]. Enfin, ils ont publié leur travail sur un réacteur à lit fixe où les pertes thermiques sont minimisées^[88]. Ce réacteur maximise la conversion de l'énergie électrique en énergie magnétique.

- Dissociation de l'ammoniac

En 2017, Topsoe a breveté un procédé de catalyse par magnéto-induction de la dissociation d'ammoniac pour la production locale d'hydrogène et le stockage chimique des énergies. Cette réaction, endothermique ($\Delta H_{300K} = 46 \text{ kJ/mol}$), requiert une température d'environ 500°C et s'écrit selon la forme suivante :



Dans ce brevet, ils proposent de travailler dans des gammes de fréquences allant de 100 kHz à 500 kHz grâce à l'échauffement de particules de Fe(0), ou de FeCo^[89].

- Application en électrochimie

Plus récemment, dans le domaine de l'électrocatalyse, Niether et al. ont utilisé les nanoparticules de FeC@Ni développées par Bordet et al. pour optimiser le procédé d'électrolyse de l'eau à 300 kHz et 48 mT^[32]. Le potentiel requis pour la production de l'oxygène a été diminué de 200 mV (*Oxygen Evolution Reaction*) et de 100 mV pour celle d'hydrogène (*Hydrogen Evolution Reaction*). Une hausse de température équivalente pour atteindre ces performances serait de 200°C par voie traditionnelle, contre seulement 5°C par hyperthermie. L'intérêt de cette technologie en matière de prévention de dégradation des électrodes mais aussi d'efficacité énergétique est important.

En résumé, les réactions catalysées par chauffage de nanomatériaux par hyperthermie magnétique ainsi que la composition du lit catalytique utilisée (agent chauffant, catalyseur, support) sont répertoriées dans le tableau 4. Les valeurs de champ magnétique sont données ainsi que les températures mesurées. Les performances catalytiques sont elles aussi renseignées, lorsqu'elles sont disponibles dans la littérature.

Tableau 4: Etat de l'art des résultats catalytiques obtenus par hyperthermie magnétique.

| Réaction | ΔH_{300K} (kJ/mol) | Nature de l'agent chauffant | Chargement en agent chauffant (wt%) | Support | Fréquence du champ (kHz) | Amplitude du champ (mT) | Débit (mL/min) | Température (°C) | Conversion (%) | Réf. | Année |
|---|-------------------------------|--------------------------------|--|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-----------|-------|
| $nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ | -206 | Fe(0) | | | | | | | x | | |
| | | Fischer Tropsch | x | x | 54 | 50 | Batch | >200 | x | Meffre | 2015 |
| | | Fe(0)@FeCo | | | | | | | | | |
| $nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ | | Fe(0)@Ru | | | | | | | | | |
| | | Totale | | | | | | | | | |
| $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ | -165 | FeC | | | | 64 | | | 5 | | |
| | | Sabatier | 10 | SiRAlOx | 300 | 40 | 100 | 350 | 50 | Bordet | 2016 |
| Reformage du méthane $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ | 206 | FeC, Ru-Siralox | | | | 28 | | | 98 | | |
| | | NiCo | 21,6 | MgAl ₂ O ₄ | | 40 | 330 | | 98 | Mortensen | 2017 |
| | | NiCo | | | 68 | 27 | 850 | 780 | 95 | | |
| Décomposition de l'ammoniac $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ | 46 | NiCo@Cu | 15 | Al ₂ O ₃ | | 24 | 850 | | 95 | Vinum | 2018 |
| | | NiCo@Cu | | | | 24 | 2500 | | <60 | | |
| Décomposition de l'ammoniac $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ | | Fe | x | Al ₂ O ₃ | 100-500 | x | x | 360-550 | x | Nielsen | 2017 |
| | | FeCo | | | | | | 400-700 | x | | |

On a vu dans la première partie bibliographique de cette étude une liste non exhaustive de nanoparticules magnétiques candidates au chauffage par hyperthermie. Certaines compositions comme le Fe(0) et ses alliages ont récemment suscité l'intérêt grâce à leurs excellentes propriétés magnétiques. Nous avons vu les différentes réactions qui ont alors été catalysées, parfois à haute température (>500°C). Il est intéressant de détailler la caractérisation des agents magnétiques qui ont été utilisés.

3.1.2.2.2. *Propriétés physico-chimiques des nanoparticules utilisées comme agents chauffants par hyperthermie magnétique pour la catalyse hétérogène*

- Fe(0)

La synthèse de particules de Fe(0) utilisées par Meffre et al. pour activer la réaction de Fischer Tropsch a été présentée précédemment^[60,90]. Le SAR en solution dans le mésitylène à 100 kHz et 50 mT est de 560 W/g. L'enrobage dans une coquille de FeCo permet d'améliorer les propriétés magnétiques ($M_s = 206 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ RT, 3T) en conservant un SAR équivalent. A l'inverse, la fonctionnalisation par un enrobage de ruthénium (6,7 atom%) provoque une diminution de l'aimantation à saturation de 20% ($M_s = 165 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ RT, 3T). Le SAR est alors plus faible (380 W/g). Les auteurs ont pu montrer que dans le cas des particules de Fe(0) et Fe@FeCo en solution, l'échauffement commence pour des amplitudes supérieures à 20 mT. L'enrobage par du ruthénium permet de chauffer dès 8mT^[81]. En conditions catalytiques, les particules magnétiques sont imprégnées sur support et séchées. Cela réduit leurs interactions et leur mobilité. Une fois supportées, le SAR mesuré n'est donc plus aussi important (respectivement 128 W/g et 58 W/g pour Fe@FeCo et Fe@Ru).

- FeC

La synthèse de particules utilisées par Bordet et al. pour réaliser la réaction de Sabatier a été détaillée précédemment^[4]. Elles présentent un SAR très élevé en solution dans le mésitylène, de l'ordre de 3200 W/g à 47 mT et 100 kHz et chauffent dès 15 mT à 100 kHz. Leur fonctionnalisation par des îlots de nickel en surface réduit légèrement leur aimantation à saturation tout en maintenant un SAR important (2000 W/g en solution à 47 mT, 100 kHz).

- CoNi

La taille des agents chauffants utilisés par Mortensen, Vinum et al. est plus importante (40 nm pour CoNi et 50 nm pour CoNi@Cu) et l'aimantation à saturation mesurée à 200°C et 0,5T est de l'ordre de $35 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ ^[84]. Le Ni abaisse en effet beaucoup l'aimantation à saturation du matériau ($M_{s, \text{Ni bulk}} = 58,7 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$). Sans avoir une mesure de SAR de ces matériaux, les auteurs avancent une

puissance de chauffe en conditions catalytiques (supportées) de l'ordre de 3-20W/g, ce qui les rend comparables avec Fe@Ru utilisées par Meffre et al. Le groupe de Mortensen a étudié les propriétés magnétiques à haute température de leur système. Les auteurs ont déterminé la transition ferro-paramagnétiques de CoNi et CoNi@Cu en mesurant l'évolution de l'aimantation à saturation ou encore de l'aire du cycle d'hystérèse entre 200 et 950°C^[85]. Les températures de Curie ainsi déterminées sont respectivement 892°C et 875°C. Les auteurs justifient alors l'utilisation de tels matériaux comme agents chauffants grâce à la conservation de leur caractère ferromagnétique jusqu'à ces hautes températures. C'est une réflexion qui s'ajoute à celles de l'hyperthermie « auto régulée » autour de la T_c observée par Varsano et al.^[77]. Cette perspective constituera l'axe de travail présenté au 3^{ème} chapitre de cette thèse. On peut en effet adapter le matériau chauffant en considérant sa température de Curie suivant la température requise par la réaction à catalyser.

A travers cette étude bibliographique, nous avons pu dresser la liste des réactions catalysées par hyperthermie magnétique. La gamme de température atteinte est large et permet a priori d'activer une grande variété de réactions (exothermiques mais aussi endothermiques). Cependant, la technologie présente encore des voies d'amélioration, tant au niveau de la composition du lit catalytique que du réacteur et de son intégration dans un procédé. La dernière partie de ce chapitre oriente la réflexion sur les possibles voies d'optimisation de la catalyse par hyperthermie magnétique. Ces voies sont exposées par échelle : de la plus petite (composition du lit catalytique) à la plus grande (intégration dans un procédé).

3.2. PERSPECTIVES ET POTENTIEL DE L'HYPERTHERMIE MAGNETIQUE POUR APPLICATION EN CATALYSE HETEROGENE

3.2.1. OPTIMISATION DU SYSTEME CATALYTIQUE A L'ECHELLE DU LIT CATALYTIQUE ET DU REACTEUR

3.2.1.1. Effet de la taille, forme, composition des nanoparticules magnétiques et composition du lit catalytique

- Effet de taille, de forme et de composition des nanoparticules magnétiques sur les propriétés de chauffage

On a pu voir lors de la première partie de ce chapitre que plusieurs paramètres, la taille, la forme, la composition et l'anisotropie des nanoparticules notamment, ont une grande influence sur leurs propriétés magnétiques. Il est en effet possible d'ajuster ces paramètres afin de maximiser le SAR des agents chauffants, mais aussi la température qu'ils peuvent atteindre par induction magnétique.

- Effet de la composition du lit catalytique

L'appellation « lit catalytique » se réfère au support, à l'agent chauffant et au catalyseur. Suivant les auteurs et les applications, on a pu voir que l'agent chauffant peut être dissocié du catalyseur mais nous avons aussi parcouru des exemples où il joue aussi le rôle de catalyseur.

Comme décrit par Bordet et al. en 2016 sur la réaction de Sabatier, les nanoparticules de FeC ont été utilisées uniquement comme excellents agents chauffants. Dans ce cas, elles sont associées à des nanoparticules de Ru comme catalyseurs sur support aluminosilicate (Siralox). FeC seul est inactif en catalyse (5% de conversion du CO₂) mais permet de convertir 98% du CO₂ sur support quand il est dopé au Ru (1wt%). Mortensen et al. ont, eux, conservé l'alliage bimétallique NiCo pour à la fois chauffer et profiter des excellentes performances catalytiques de l'alliage dans le cas du reformage du méthane.

Cette possibilité d'utiliser des nanoparticules à la fois comme agent chauffant et comme catalyseur ou bien de dissocier ces deux fonctions peut être une liberté appréciable vis à vis du cahier des charges de l'application visée (Figure 29).

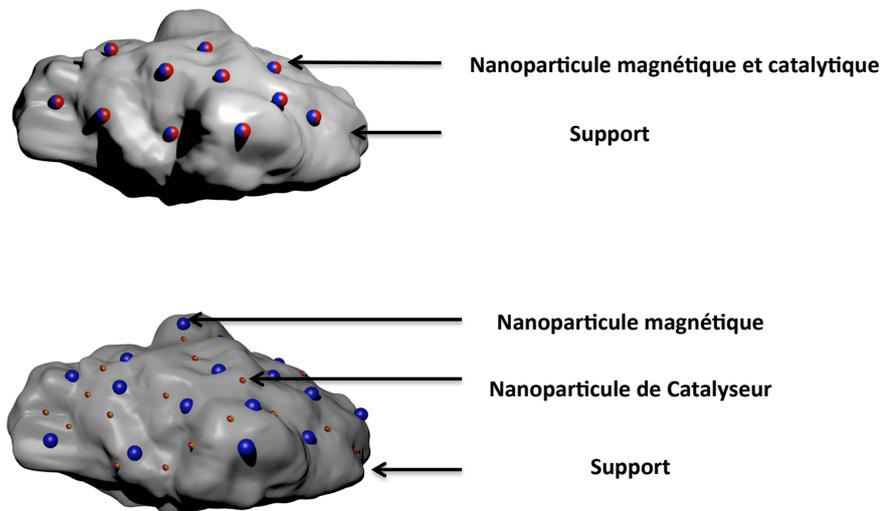


Figure 29: Compositions de lits catalytiques utilisées en hyperthermie magnétique.

3.2.1.2. Stabilité du catalyseur

La stabilité du lit catalytique en conditions réactionnelles est un paramètre important pour évaluer les performances d'un catalyseur. Bordet et al. sont parvenus à maintenir les propriétés catalytiques des particules de Ru malgré un léger frittage lorsqu'elles sont chauffées par FeC sur 150 heures de réaction à 28 mT (350°C)^[4]. Une faible augmentation du rendement en méthane a même été observée suite au frittage. Le frittage est aussi observé par Mortensen et al. à 800°C sur les particules de CoNi^[85]. Leur taille augmente de 12 nm avant catalyse à 32 nm après 24 h de réaction. Enfin,

Meffre et al. ont aussi noté la légère augmentation en taille des particules magnétiques et la formation d'une couche de carbone et de carbure en surface des nanoparticules. Ainsi, dans chacune de ces études, et suivant la réaction catalysée, le frittage des nanoparticules et/ou le dépôt de carbone ont pu être observés. Même si les performances catalytiques n'ont pas significativement été diminuées dans ces travaux, on verra au cours du 3^{ème} chapitre de cette thèse que ces phénomènes peuvent mener à la désactivation du catalyseur.

3.2.1.3. Aspect thermique et mesure locale de température

Les auteurs des différents travaux sur la catalyse par hyperthermie s'accordent sur le fait que l'avantage majeur de cette technologie réside dans l'émission de chaleur directement par l'agent chauffant, au sein du matériau, et non par une source extérieure (four). Cela permet alors de diminuer drastiquement les pertes énergétiques mais aussi de parler, selon Meffre et al., de « catalyse à froid ». En d'autres termes, la catalyse est activée par points chauds locaux. Un autre argument avancé par les auteurs est celui de meilleurs résultats catalytiques grâce à une vitesse de réaction uniquement limitée par la cinétique de réaction et non par le transfert de chaleur à travers le catalyseur.

De plus, dans un réacteur traditionnel de catalyse hétérogène chauffé par source extérieure, on peut mesurer une homogénéité de température en son sein même si localement, la surface du catalyseur est légèrement plus froide (respectivement chaude) par consommation de chaleur lors d'une réaction endothermique (respectivement exothermique). Dans le cas de l'hyperthermie magnétique, les points chauds génèrent une hétérogénéité de température non discutable. Il relève alors d'un vrai défi technologique de parvenir à montrer l'existence d'un gradient de température à l'échelle nanométrique et de son influence sur les performances catalytiques. Dans le cas de la réaction de Sabatier effectuée par Bordet et al., il a été montré que le rendement en méthane pouvait s'élever à 93,7% alors que traditionnellement pour cette réaction, le rendement est limité à 86%^[91]. Les raisons de ce rendement restent encore à expliquer précisément. On peut penser que l'hétérogénéité de température au sein du réacteur permet de condenser rapidement l'eau hors de la zone réactionnelle et tirer l'équilibre dans le sens des produits.

La mesure directe de température à l'échelle nanométrique reste une voie de recherche qui suscite beaucoup d'intérêt de la part de la communauté scientifique. Il a en effet été montré par exemple qu'à la surface de points chauds de nanoparticules plasmoniques d'or, un important gradient de température peut s'établir sur quelques nanomètres^[92]. Différentes méthodes basées sur la thermographie infrarouge, l'utilisation de micro-thermocouple ou encore d'étude par IRM permettent d'estimer la température à la surface de tels agents chauffants pour des domaines de

températures modérés (<500°C)^[93,94]. De nouveaux matériaux luminescents (les *Quantum Dots*) ou encore la microscopie thermique permettent d'obtenir une résolution spatiale de température de l'ordre du micromètre^[95]. Cependant, aucun moyen de détermination de la température à la surface des nanoparticules chauffantes n'a été développé jusqu'à aujourd'hui. Ainsi, mesurer précisément la température locale à la surface d'agents chauffant nanostructurés utilisés en catalyse par chauffage magnétique reste encore une difficulté technique majeure.

3.2.1.4. Gestion de la chaleur suivant le type de réaction à catalyser par hyperthermie magnétique

On a pu voir au cours des parties précédentes que l'hyperthermie magnétique offre la possibilité d'activer des réactions catalytiques nécessitant des températures jusqu'à 800°C. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques. La considération des flux thermiques est donc fondamentale et il est nécessaire d'adapter le réacteur d'hyperthermie à la réaction voulue.

- Cas d'une réaction endothermique

Dans le cas d'une réaction endothermique, on cherchera à limiter les pertes de chaleur. Ainsi, l'entreprise Haldor Topsoe a développé un réacteur adapté au reformage du méthane à haute température (>780°C) pour lequel l'efficacité de transfert d'énergie magnétique au gaz réactionnel par hyperthermie est de 95% (Figure 30)^[88]. Ce réacteur consiste en l'imbrication d'un tube étroit isolé thermiquement dans un tube plus large à travers lesquels le gaz réactionnel circule dans un sens défini (du plus large au plus étroit). Le tube étroit contient le lit catalytique, entouré d'un inducteur. L'isolation thermique et le plus petit diamètre permettent de concentrer la chaleur pour procéder à la catalyse endothermique tout en limitant les pertes. Le rendement énergétique est alors maximisé.

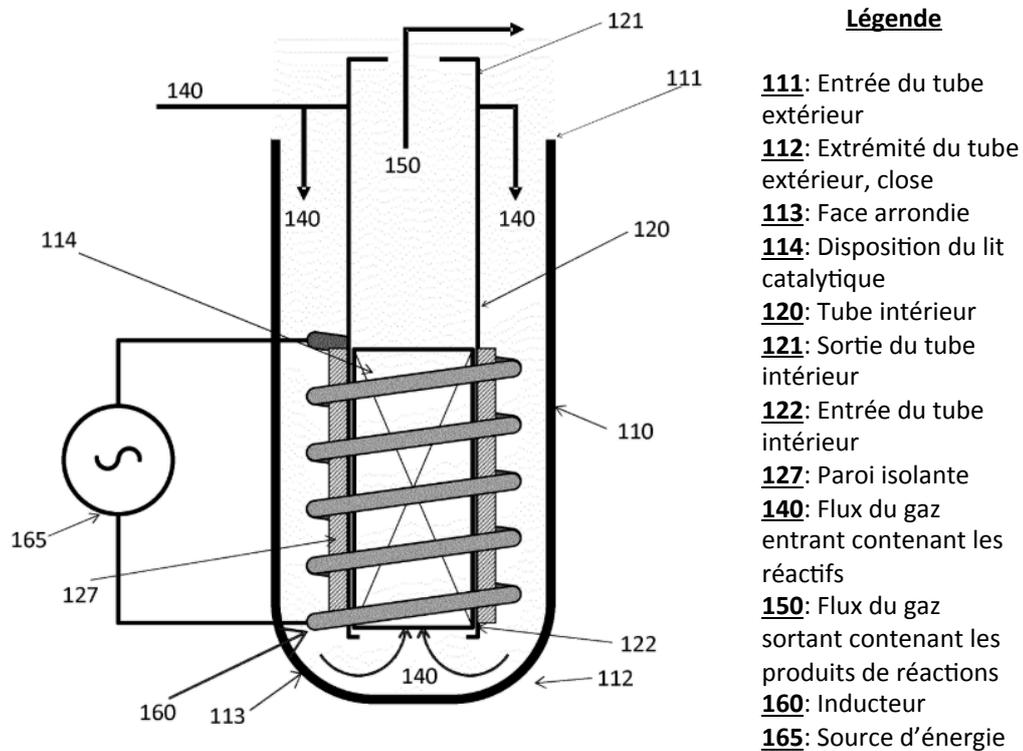


Figure 30: Réacteur de catalyse endothermique par hyperthermie magnétique breveté par l'entreprise Topsoe. Figure adaptée de ^[88].

- Cas d'une réaction exothermique

Dans le cas d'une réaction exothermique, la gestion de la chaleur est plus problématique. En effet, la réaction, une fois activée, émet d'elle même de la chaleur qu'il est nécessaire d'évacuer pour conserver une température adéquate. Dans le cas contraire, un phénomène d'emballement pourrait se produire et mènerait à la diminution des performances catalytiques, voire la destruction du système.

En génie des procédés de catalyse hétérogène traditionnelle (par source externe de chaleur), l'exothermicité d'une réaction est facilement quantifiable en terme de flux de chaleur à évacuer. Ce flux est proportionnel à l'enthalpie de réaction et au débit du fluide vecteur. Dès lors, une manière simple d'évacuer la chaleur est d'apposer un réfrigérant au réacteur dont le flux de fluide froid permet d'égaliser le flux de chaleur à évacuer. Seulement pour des tailles importantes de réacteur et des questions d'inhomogénéité de températures dans le lit catalytique, il est intéressant d'avoir recourt à des structures plus complexes de réacteurs. Les ingénieurs se ramènent à des tronçons dont les flux sont quantifiables et modélisables plus facilement de deux manières:

- Subdivision en parallèle : il s'agit d'une subdivision d'un réacteur massif en microcanaux (Figure 31). Ces microcanaux possèdent un diamètre de 10 à quelques centaines de microns et permettent un transfert de chaleur et de masse très important entre le fluide réactionnel et les parois des canaux. Le contrôle précis de la température par refroidissement est donc

facilité. Les principaux obstacles techniques concernent la disposition du lit catalytique au sein du réacteur, la différence de pression engendrée par le passage du gaz réactionnel ou encore la conception des microcanaux eux même. Une solution efficace est l'utilisation de microcanaux à parois catalytiques^[96]. Un exemple de ce type de réacteur appliqué à la réaction de Sabatier est présenté ci dessous^[97]. Dans ce cas, le réacteur est stabilisé autour de 350°C avec une variation maximale de 50°C.

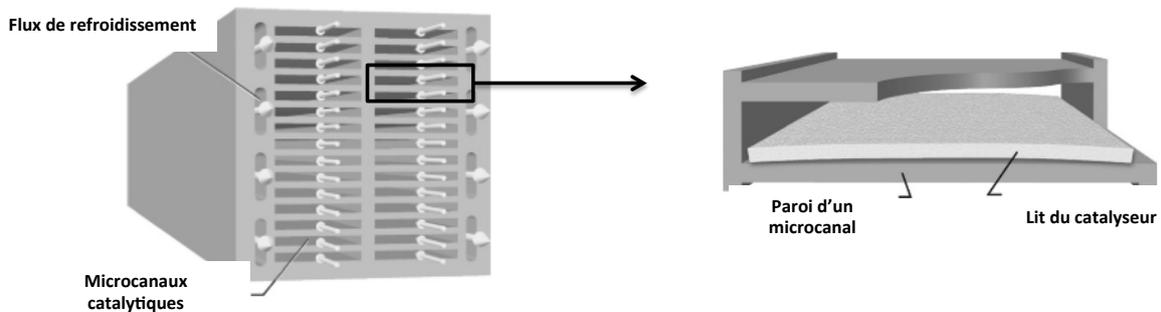


Figure 31: Structure d'un réacteur à microcanaux, figure tirée de ^[97].

- Subdivision en série : en sortie de tronçon n , le gaz réactionnel est ramené à la température de réaction avant de le faire pénétrer dans le tronçon $n+1$ (Figure 32). Le temps de résidence du gaz réactionnel est cependant impacté. Une variation de ce type de subdivision permet d'introduire/extraire progressivement dans différents étages différents réactifs/produits de réaction.

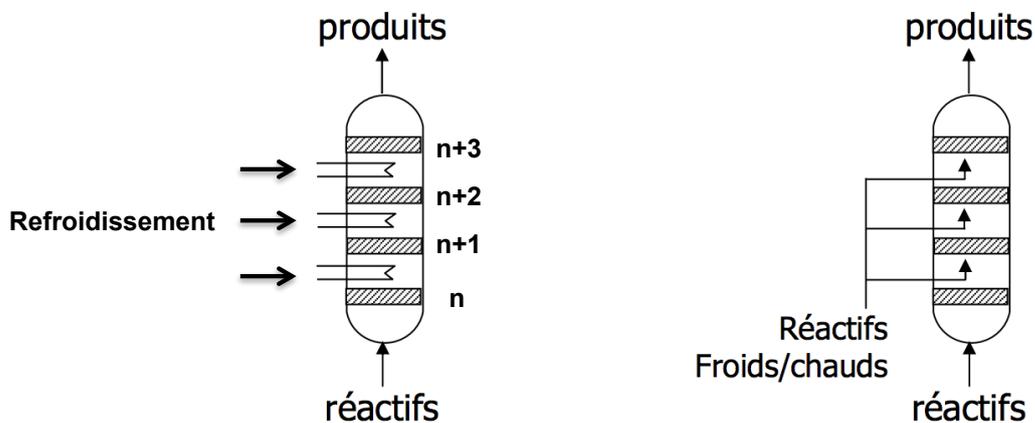


Figure 32: Organisation en série d'étages réactionnels d'un réacteur de réactions exothermiques.

Dans le cas de l'hyperthermie magnétique, le chauffage local par points chauds rend le problème plus difficile, mais néanmoins modélisable. Le dimensionnement d'un réacteur pourra tenir compte des stratégies communément adoptées en génie des procédés. Cette thématique n'a à ce jour pas été explorée et constitue une voie de recherche et d'optimisation majeure.

3.2.2. INTEGRATION DE LA CATALYSE PAR HYPERTHERMIE MAGNETIQUE AU SEIN D'UN PROCÉDE

3.2.2.1. Perspectives d'intégration des énergies renouvelables : intérêt du Power to Gas

Parmi les perspectives de développement durable envisagées par la politique mondiale actuelle, un déploiement efficace et massif des énergies renouvelables est sérieusement considéré. Leur intermittence et leur stockage reste cependant un grand problème. A ce jour, aucun moyen efficace de stockage de l'excédent énergétique n'a été mis en place pendant les périodes de surproduction pour palier les périodes de moindre production. De nombreuses pistes sont étudiées comme le stockage sous forme électrochimique (batteries, hydrogène et piles à combustible), mais elles ne sont pas adaptées à la quantité d'énergie à stocker. Une solution de grande échelle est la transformation du surplus électrique sous forme de gaz comme vecteur énergétique, on parle de *Power-To-Gas*. Ce procédé permet de stocker un quantité importante d'énergie par production de méthane « renouvelable » mais aussi de valoriser le CO₂. La catalyse par hyperthermie magnétique peut être implémentée à différentes étapes de ce procédé (Figure 33).

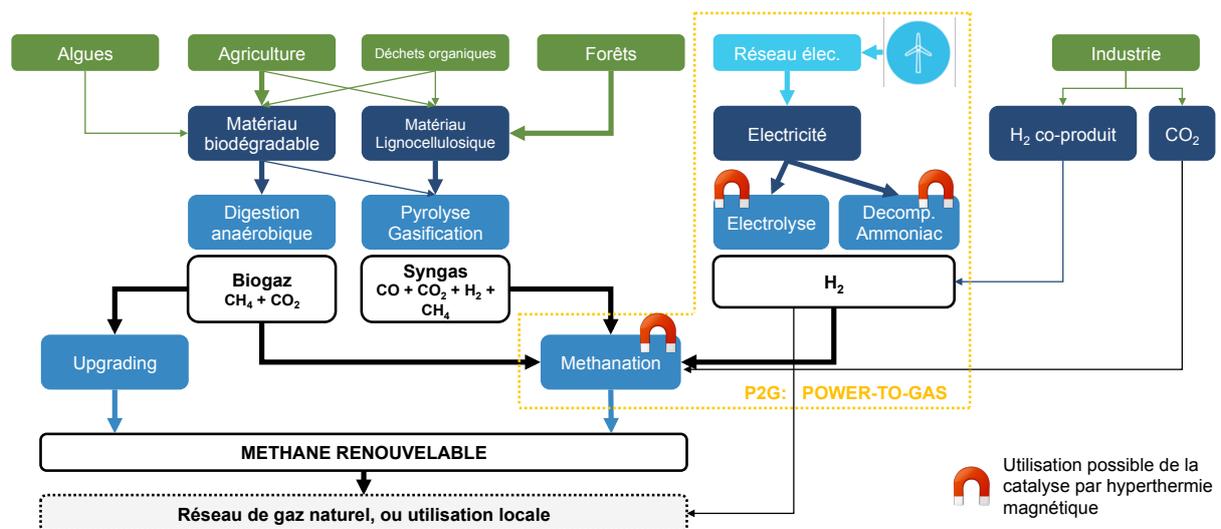


Figure 33: Power To Gas et implémentation de l'hyperthermie magnétique.

3.2.2.2. Efficacité de l'hyperthermie magnétique sur la dynamique du système catalytique

L'hyperthermie magnétique est une méthode de chauffage originale comparée à la catalyse hétérogène traditionnelle. Elle offre notamment une dynamique exceptionnelle au système catalytique. Comme signalé par Bordet et al. en 2016, le système FeC-RuSiralox a pu atteindre 350°C en moins de 30 secondes après l'activation du champ magnétique. La surface des agents chauffants

atteignent, on le suppose, une température très élevée bien plus tôt (de l'ordre de l'échelle du temps de la relaxation du moment magnétique). Ainsi, alors que l'utilisation d'une source externe de chaleur implique de longs délais de chauffe (mais aussi de refroidissement) jusqu'au régime permanent, l'hyperthermie magnétique offre une mise en opération très rapide, assimilable à un interrupteur de type *on/off*. Cette caractéristique est compatible avec la réaction de Sabatier. En effet, de récentes études ont montré que cette réaction peut être opérée avec d'excellents rendements, même dans un contexte de forte intermittence^{[98][99]}.

Enfin, cette très forte réactivité du système est compatible avec l'intermittence des énergies renouvelables. En effet, en utilisant l'échauffement par induction magnétique, Pérez-Camacho et al. ont montré la compatibilité du système catalytique avec la discontinuité de production électrique éolienne dans le cas du reformage à sec du méthane^[72].

Il est alors possible d'envisager l'hyperthermie magnétique comme voie efficace d'activation du procédé *Power to Gas* afin de stocker les énergies renouvelables intermittentes.

3.2.2.3. Discussion sur l'efficacité énergétique du système

3.2.2.3.1. Efficacité énergétique à l'échelle du réacteur

Comme pour tout procédé, l'évaluation de l'efficacité énergétique est fondamentale.

Dans notre cas, il s'agit d'évaluer dans un premier temps l'efficacité $\eta_{magn-therm}$ du transfert de l'énergie magnétique sous forme de chaleur par l'excitation des nanoparticules. La puissance électrique pour générer le champ magnétique à la fréquence et amplitude de travail est notée $P_{champ}(f, \mu_0 H)$. L'énergie thermique émise par les nanoparticules est une fonction de leur SAR et de la masse utilisée $SAR(f, \mu_0 H) \cdot m_{NPmagn}$ (Figure 36). $\eta_{magn-therm}$ peut s'évaluer de la manière suivante^[62]:

$$\text{Équation 17} \quad \eta_{magn-therm} = \frac{SAR(f, \mu_0 H) \cdot m_{NPmagn}}{P_{champ}(f, \mu_0 H)}$$

Ce transfert est d'autant plus efficace que le SAR et la masse totale de l'échantillon magnétique est élevé et la puissance du champ faible. Afin de maximiser $\eta_{magn-therm}$, on cherchera aussi à utiliser des nanoparticules dont le SAR est élevé pour une fréquence et une amplitude faibles de champ magnétique. Le SAR des particules magnétiques est donc un levier important d'optimisation. Dans le cas de la catalyse de la réaction de Sabatier par Bordet et al. avec des nanoparticules de FeC supportés sur Ru-Siralox, 100 mg de FeC (75% en métal) à 30 mT et 300 kHz, on a $\eta_{magn-therm} = 19,5\%$ ^[62].

Dans un second temps, il s'agit d'évaluer l'efficacité de réaction. L'énergie thermique émise permet d'atteindre un certain rendement de réaction $Y_{réaction}$. Ce rendement est quantifiable en énergie si le produit de réaction possède un pouvoir calorifique supérieur $PCS_{produit\ énergétique}$ (correspondant à l'énergie libérée par sa combustion). Cette énergie est alors proportionnelle au débit massique du produit $D_{m,produit\ énergétique}$. En calculant l'énergie portée par les réactifs, on obtient une efficacité de conversion d'énergie thermique en énergie chimique $\eta_{therm-NRJ}$ exprimée ci dessous (Equation 18) et sur la Figure 35:

$$\text{Équation 18} \quad \eta_{therm-NRJ} = \frac{\sum_i Y_{réaction,i} \cdot D_{m,produit\ énergétique,i} \cdot PCS_{produit\ énergétique,i}}{\sum_j D_{m,réactif\ énergétique,j} \cdot PCS_{réactif\ énergétique,j}}$$

Dans le cas de la réaction de Sabatier effectuée par Bordet et al., on a un débit en sortie de 25mL/min*93,7%, soit 21,7mL/min, pour 100mL/min de H₂ en entrée, ce qui donne $\eta_{therm-NRJ} = 78,1\%$.

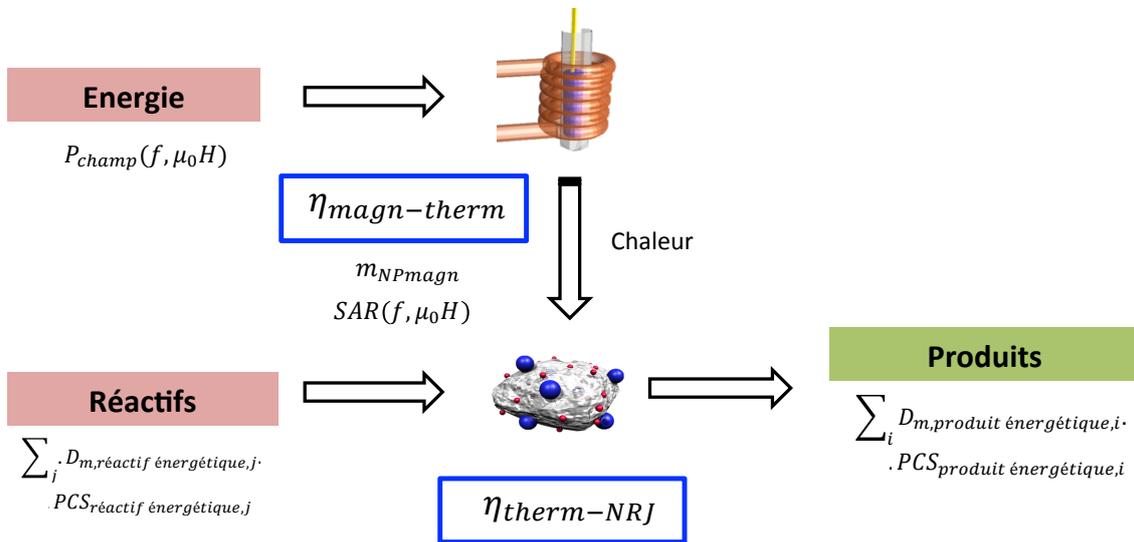


Figure 34: Considérations énergétiques dans un système de catalyse par hyperthermie magnétique.

D'un point de vue global, en considérant l'énergie portée par le produit de réaction sur l'énergie requise pour effectuer la réaction, on obtient l'efficacité énergétique globale de réaction $\eta_{reaction,hyperthermie}$ à la fréquence et amplitude de travail, exprimée par :

$$\text{Équation 19} \quad \eta_{reaction,hyperthermie} = \frac{\sum_i Y_{réaction,i} \cdot D_{m,produit\ énergétique,i} \cdot PCS_{produit\ énergétique,i}}{\sum_j D_{m,réactif\ énergétique,j} \cdot PCS_{réactif\ énergétique,j} + P_{champ}(f, \mu_0 H)}$$

Toujours dans le même cas d'étude, on convertit à 28mT, 300kHz, 16,1W (portés par H₂) en 12,6W (portés par CH₄) en utilisant 1,82kW pour la génération du champ magnétique ; $\eta_{reaction,hyperthermie} = 0,7\%$. Meffre et al. avancent dans leur cas un rendement énergétique de 0,5% alors que Mortensen et al. n'évoquent pas cette donnée ni les puissances utilisées. Ces rendements, très faibles, ne tiennent pas compte de l'optimisation du système, qu'il s'agisse de

$\eta_{therm-NRJ}$ et surtout de $\eta_{magn-therm}$ (Figure 36). $\eta_{reaction,hyperthermie}$ sera étudié au cours du chapitre 4 de cette thèse.

3.2.2.3.2. Impact environnemental du procédé

Les considérations précédentes se réduisent au système catalytique mais ne prennent pas en compte l'énergie nécessaire à la production des réactifs (H_2 , CH_4), ni leur impact environnemental. Si on considère le méthane d'origine fossile, ou l'hydrogène issu de son reformage, on perd l'intérêt de la catalyse par hyperthermie magnétique comme procédé propre de stockage des énergies renouvelables. En effet, afin de substituer efficacement les énergies fossiles, l'évaluation environnementale multicritères de chaque étape d'un procédé doit être considérée. Cette évaluation prend en compte l'extraction des ressources primaires, la mise en opération du procédé, et éventuellement son recyclage (Figure 36). Il s'agit de l'analyse du cycle de vie d'une technologie, d'un procédé, d'un produit (norme ISO 14040.2)^[100].

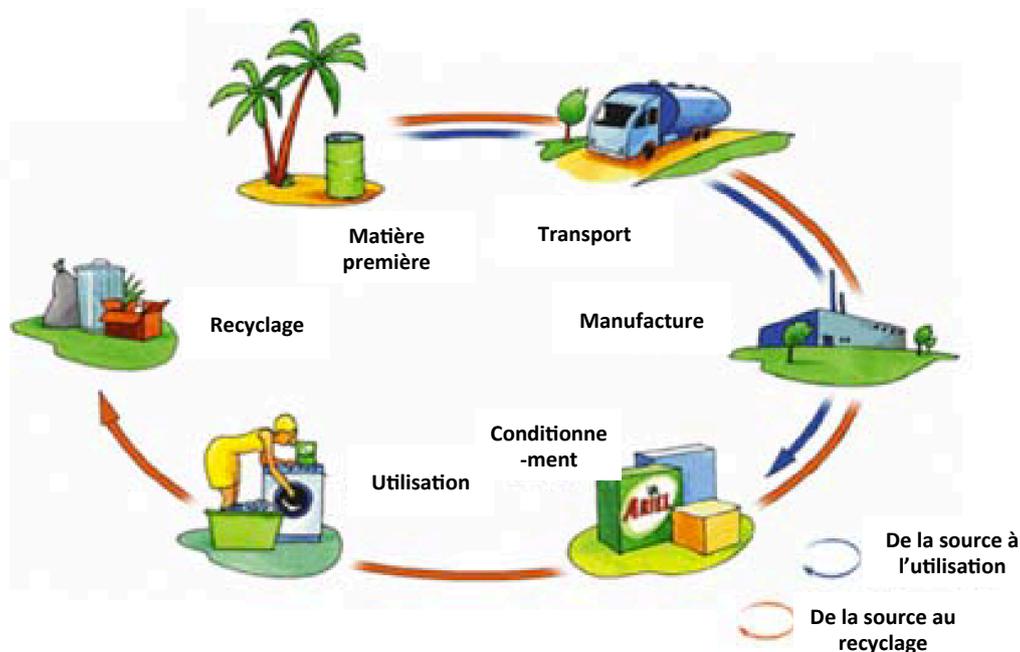


Figure 35: Etapes prises en compte dans l'analyse du cycle de vie d'un produit, figure adaptée de ^[101].

Par des méthodes traditionnelles de catalyse hétérogène, de telles analyses ont été conduites et opposées aux énergies fossiles. Ces études concernent la production d'hydrogène^[102], la capture du CO_2 ^[103,104], la synthèse de méthane par voie thermochimique et biologique^{[105],[106,107]} et de carburants synthétiques^[108-110]. Dans le cas de l'hyperthermie magnétique, aucune étude de ce genre n'a été menée mais il apparaît clair que pour considérer le *Power to Gas* activé par chauffage magnétique comme technologie viable écologiquement, son analyse de cycle de vie doit être effectuée. Les leviers d'amélioration technologiques peuvent aussi y être implémentés (Figure 37). Enfin, cette analyse environnementale peut être comparée à celles des technologies de *Power to Gas* plus traditionnelles. Il s'agira du chapitre final de cette thèse.

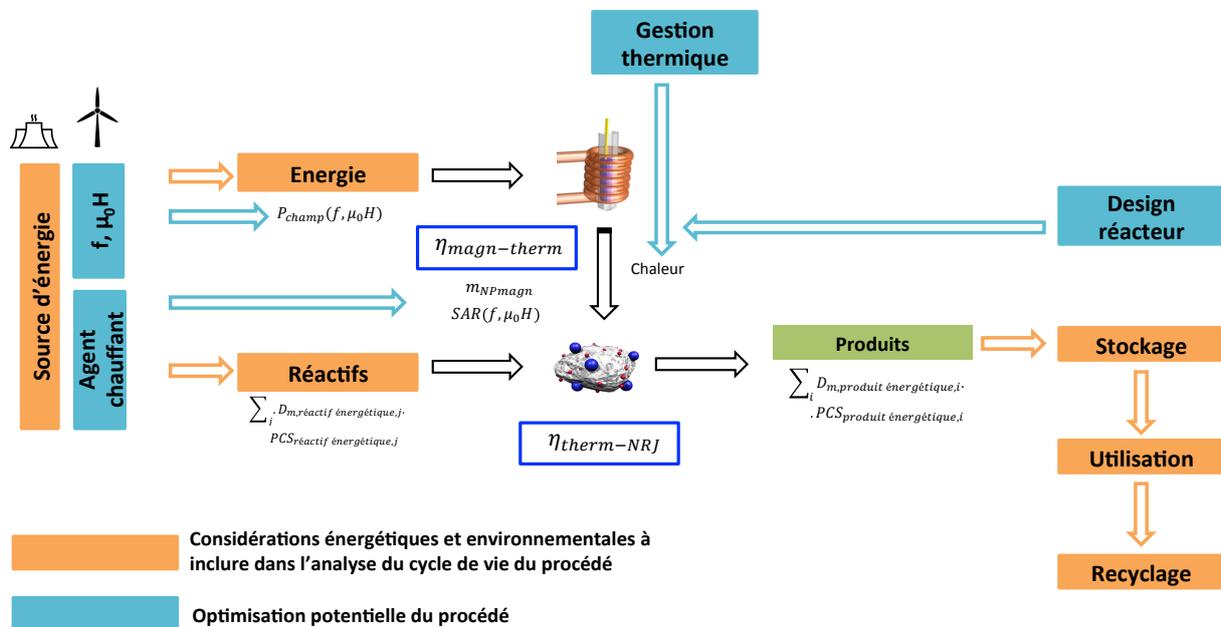


Figure 36: Vision globale de la technologie de catalyse par hyperthermie magnétique et principaux leviers d'optimisation du procédé.

4. CONCLUSION

Au cours de ce premier chapitre, nous avons pu nous familiariser avec la physique du magnétisme qui permet aux nanoparticules de chauffer localement par hyperthermie puis nous avons présenté les principaux mécanismes de synthèse de tels agents chauffants. Nous avons dès lors pu dresser une liste de candidats susceptibles d'activer des réactions catalytiques par induction magnétique. Nous nous sommes arrêtés sur les compositions des nanoparticules adaptées, en particulier celles de métaux à base de fer développées au laboratoire. Cela nous a permis d'étudier plus longuement les exemples de catalyse hétérogène magnéto-induite en phase gazeuse mais aussi en solution jusqu'alors reportés dans la littérature. Nous avons enfin mis en lumière le grand potentiel de cette technologie ainsi que ses principales voies d'amélioration.

On retiendra que ces axes de travail portent notamment sur le développement des agents chauffants et de la composition du lit catalytique, mais aussi sur le génie chimique (design de réacteurs appropriés et évaluation de l'impact environnemental du procédé par analyse du cycle de vie). Chacune de ces perspectives constitueront un chapitre de cette thèse. Cela nous permettra d'aborder d'un point de vue multi-échelle l'utilisation des énergies renouvelables intermittentes dans un procédé catalytique activé par chauffage magnétique:

- Influence des propriétés structurales et morphologiques des particules de FeC sur leurs propriétés de chauffage
- Catalyse par hyperthermie magnétique à haute température activée par des alliages bimétalliques de FeCo
- Etude de compositions alternatives de lits catalytiques pour l'activation de la réaction de Sabatier : vers une installation pilote
- Etude environnementale de la catalyse par hyperthermie magnétique de la méthanation du CO₂ par analyse du cycle de vie

RÉFÉRENCES

- [1] J. R. Oleson, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **1984**, *BME-31*, 91–97.
- [2] J. Beik, Z. Abed, F. S. Ghoreishi, S. Hosseini-Nami, S. Mehrzadi, A. Shakeri-Zadeh, S. K. Kamrava, *J. Control. Release* **2016**, *235*, 205–221.
- [3] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3241–3248.
- [4] A. Bordet, L. M. Lacroix, P. F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.
- [5] P. Brissonneau, *Rev. Phys. Appliquée* **1974**, *9*, 783–792.
- [6] J. DEGAUQUE, *Le J. Phys. IV* **1992**, *02*, C3-1-C3-13.
- [7] A. B. Salunkhe, V. M. Khot, S. H. Pawar, *Curr. Top. Med. Chem.* **2014**, *14*, 572–594.
- [8] I. Obaidat, B. Issa, Y. Haik, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 63–89.
- [9] R. Hergt, S. Dutz, M. Zeisberger, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 015706.
- [10] F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, S. Mørup, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 6826–6838.
- [11] A. E. Deatsch, B. A. Evans, *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, *354*, 163–172.
- [12] A. Figuerola, R. Di Corato, L. Manna, T. Pellegrino, *Pharmacol. Res.* **2010**, *62*, 126–143.
- [13] J. L. Dormann, *Rev. Phys. Appliquée* **1981**, *16*, 275–301.
- [14] I. Andreu, E. Natividad, *Int. J. Hyperth.* **2013**, *29*, 739–751.
- [15] P. Lemal, C. Geers, B. Rothen-Rutishauser, M. Lattuada, A. Petri-Fink, *Mater. Today Proc.* **2017**, *4*, S107–S117.
- [16] L. M. Lacroix, *Thèse: Nanoparticules de Fer de Taille Contrôlée Pour l'hyperthermie : Synthèse Par Voie Organométallique, Caractérisations Magnétiques et Mesures de Puissance Dissipée*, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, **2008**.
- [17] B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L. M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, M. Respaud, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4573–4581.
- [18] S. H. Noh, W. Na, J. T. Jang, J. H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J. S. Shin, J. Cheon, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3716–3721.

- [19] F. Grasset, E. Duguet, S. Mornet, S. Vasseur, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2161–2175.
- [20] E. Pollert, K. Knížek, M. Maryško, P. Kašpar, S. Vasseur, E. Duguet, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *316*, 122–125.
- [21] C. Chen, O. Kitakami, Y. Shimada, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 2184–2188.
- [22] B. Mehdaoui, R. P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudret, M. Respaud, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 1–10.
- [23] I. Andreu, E. Natividad, L. Solozábal, O. Roubeau, *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *380*, 341–346.
- [24] M. E. Sadat, R. Patel, J. Sookoor, S. L. Bud'Ko, R. C. Ewing, J. Zhang, H. Xu, Y. Wang, G. M. Pauletti, D. B. Mast, et al., *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *42*, 52–63.
- [25] R. Hergt, R. Hiergeist, M. Zeisberger, D. Schüler, U. Heyen, I. Hilger, W. A. Kaiser, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *293*, 80–86.
- [26] P. Guardia, R. Di Corato, L. Lartigue, C. Wilhelm, A. Espinosa, M. Garcia-, F. Gazeau, L. Manna, T. Pellegrino, *Statistics (Ber)*. **2012**, 3080–3091.
- [27] M. Gonzales-Weimuller, M. Zeisberger, K. M. Krishnan, *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 1947–1950.
- [28] J. H. Lee, J. T. Jang, J. S. Choi, S. H. Moon, S. H. Noh, J. W. Kim, J. G. Kim, I. S. Kim, K. I. Park, J. Cheon, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 418–422.
- [29] A. Sathya, P. Guardia, R. Brescia, N. Silvestri, G. Pugliese, S. Nitti, L. Manna, T. Pellegrino, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1769–1780.
- [30] B. Mehdaoui, A. Meffre, L.-M. Lacroix, J. Carrey, S. Lachaize, M. Respaud, M. Gougeon, B. Chaudret, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 09A324.
- [31] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Kelsen, P. F. Fazzini, J. Carrey, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4722–4728.
- [32] C. Niether, S. Faure, A. Bordet, J. Deseure, M. Chatenet, J. Carrey, B. Chaudret, A. Rouet, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 476–483.
- [33] C. Garnero, M. Lepasant, C. Garcia-Marcelot, Y. Shin, C. Meny, P. Farger, B. Warot-Fonrose, R. Arenal, G. Viau, K. Soulantica, et al., *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1379–1386.
- [34] D. H. Napper, in *Colloid Sci.*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, **1966**, pp. 36–49.
- [35] A. Kraynov, T. E., in *Appl. Ion. Liq. Sci. Technol.*, InTech, **2011**.

- [36] W. Heller, T. L. Pugh, *J. Polym. Sci.* **1960**, *47*, 203–217.
- [37] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, V. M. Muller, *Surf. Forces* **1987**, 293–310.
- [38] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- [39] J. Chang, E. R. Waclawik, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 23505–23527.
- [40] Peter W Voorhees, *J. Stat. Phys.* **1985**, *38*, 231–252.
- [41] Z. Wu, S. Yang, W. Wu, *Nanoscale* **2016**, *8*, 1237–1259.
- [42] D. K. Lee, S. Il Park, J. K. Lee, N. M. Hwang, *Acta Mater.* **2007**, *55*, 5281–5288.
- [43] M. A. Watzky, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10382–10400.
- [44] E. E. Finney, R. G. Finke, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 351–374.
- [45] D. V Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278–12285.
- [46] E. V Shevchenko, D. V Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Ö. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090–9101.
- [47] L. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 549–557.
- [48] D. A. J. Herman, S. Cheong-Tilley, A. J. McGrath, B. F. P. McVey, M. Lein, R. D. Tilley, *Nanoscale* **2015**, *7*, 5951–5954.
- [49] S. Cheong, J. D. Watt, R. D. Tilley, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2045–2053.
- [50] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1389–1393.
- [51] J. S. Bradley, B. Tesche, W. Busser, M. Maase, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4631–4636.
- [52] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 4286–4289.
- [53] Y. Xia, X. Xia, H. C. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7947–7966.
- [54] K. A. Dick, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2008**, *54*, 138–173.
- [55] J. Wang, Q. Chen, C. Zeng, B. Hou, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 137–140.
- [56] P. D. Cozzoli, T. Pellegrino, L. Manna, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1195–1208.
- [57] F. Pfeiffer, C. Radloff, *J. Magn. Magn. Mater.* **1980**, *19*, 190–207.
- [58] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.

- [59] D. L. Huber, *Small* **2005**, *1*, 482–501.
- [60] F. Dumestre, *Science*, **2004**, *303*, 821–823.
- [61] A. Meffre, S. Lachaize, C. Gatel, M. Respaud, B. Chaudret, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13464–13469.
- [62] A. Bordet, *Thèse: Une Nouvelle Génération de Nano-Catalyseurs à Base de Carbure de Fer Pour Le Stockage Chimique de l'énergie*, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, **2016**.
- [63] S. I. Nikitenko, Y. Kolytyn, O. Palchik, I. Felner, X. N. Xu, A. Gedanken, *Angew. Chemie-International Ed.* **2001**, *40*, 4447-+.
- [64] B. H. Davis, *Catal. Today* **2009**, *141*, 25–33.
- [65] A. Bordet, J. M. Asensio, K. Soulantica, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4047–4051.
- [66] C. Desvaux, F. Dumestre, C. Amiens, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, P. Fejes, P. Renaud, B. Chaudret, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3268–3275.
- [67] C. Desvaux, P. Lecante, M. Respaud, B. Chaudret, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 103.
- [68] C. Garnerio, *Thèse: Synthèse Organométallique de Nanoparticules de FeCo Pour l'intégration Sur Inductance*, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, **2016**.
- [69] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, A. Kirschning, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 8950–8953.
- [70] S. Ceylan, L. Coutable, J. Wegner, A. Kirschning, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 1884–1893.
- [71] J. Hartwig, S. Ceylan, L. Kupracz, L. Coutable, A. Kirschning, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 9813–9817.
- [72] M. N. Pérez-Camacho, J. Abu-Dahrieh, D. Rooney, K. Sun, *Catal. Today* **2015**, *242*, 129–138.
- [73] R. Crawford, J. Douglas, *Catalytic Converter Structures with Induction Heating*, **2015**, US 2015/0075137 A1.
- [74] B. Blackwell, *Induction-Heated Reactors for Gas Phase Catalyzed Reactions*, **2003**, WO 03/078054 A1.
- [75] M. Mehdizadeh, T. Koch, *Gas Phase Catalyzed Reactions*, **2001**, US006315972B1.
- [76] S. Chatterjee, V. Degirmenci, E. V. Rebrov, *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 884–891.
- [77] F. Varsano, M. Bellusci, A. La Barbera, M. Petrecca, M. Albino, C. Sangregorio, *Int. J.*

- Hydrogen Energy* **2019**, DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.02.055.
- [78] W. Wang, C. Duong-Viet, Z. Xu, H. Ba, G. Tuci, G. Giambastiani, Y. Liu, T. Truong-Huu, J.-M. Nhut, C. Pham-Huu, *Catal. Today* **2019**, DOI 10.1016/j.cattod.2019.02.050.
- [79] R. Rauch, A. Kiennemann, A. Sauciu, *Fischer-Tropsch Synthesis to Biofuels (BtL Process)*, Elsevier, **2013**.
- [80] B. Chaudret, J. Carrey, P. F. Fazzini, V. Kelsen, S. Lachaize, A. Meffre, B. Mehdaoui, M. Respaud, *Procédé Chimique Catalysé Par Des Nanoparticules Ferromagnétiques*, **2013**, FR 3003 774.
- [81] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3241–3248.
- [82] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, S. M. Sidik, *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *486*, 115–122.
- [83] S. S. Kale, J. M. Asensio, M. Estrader, M. Werner, A. Bordet, D. Yi, J. Marbaix, P.-F. Fazzini, K. Soulantica, B. Chaudret, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2601–2607.
- [84] P. M. Mortensen, J. S. Engbæk, S. B. Vendelbo, M. F. Hansen, M. Østberg, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 14006–14013.
- [85] M. G. Vinum, M. R. Almind, J. S. Engbaek, S. B. Vendelbo, M. F. Hansen, C. Frandsen, J. Bendix, P. M. Mortensen, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 10569–10573.
- [86] P. E. Nielsen Hojlund, *A Process for the Synthesis of Nitriles*, **2017**, WO 2017/186615 A1.
- [87] P. M. Mortensen, *Induction Heating of Endothermic Reactions*, **2017**, WO 2017/036794 A1.
- [88] P. M. Mortensen, *Induction Heated Reator*, **2017**, WO 2017/186437 A1.
- [89] P. E. Nielsen Hojlund, *Energy Storage Employing Ammonia Dissociation by Use of Inductive Heating and Synthesis*, **2017**, WO2017/186614 A1.
- [90] L. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 549–557.
- [91] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 9171–9182.
- [92] Z. Fang, Y. Zhen, O. Neumann, A. Polman, F. J. García de Abajo, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1736–1742.
- [93] S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli, M. Mahmoudi, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *166*, 8–23.
- [94] R. Sharma, C. J. Chen, *J. Nanoparticle Res.* **2009**, *11*, 671–689.

- [95] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Mill, V. S. Amaral, D. Carlos, **2012**, 4799–4829.
- [96] L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Catal. Today* **2005**, *110*, 2–14.
- [97] K. P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R. J. Kee, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 1161–1170.
- [98] A. Fache, F. Marias, V. Guerré, S. Palmade, *Waste and Biomass Valorization* **2018**, DOI 10.1007/s12649-018-0507-3.
- [99] A. Fache, F. Marias, V. Guerré, S. Palmade, *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *192*, 1124–1137.
- [100] International Organization for Standardization, *ISO 14040 - Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework*, **1997**.
- [101] B Corporation, *B Resource Guide : Conducting a Life Cycle Assessment (LCA)*, **2008**.
- [102] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today* **2009**, *139*, 244–260.
- [103] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281.
- [104] R. M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, *J. CO2 Util.* **2015**, *9*, 82–102.
- [105] National Technical University of Athens, Sunfire, Karlsruhe Institute of Technology, *Helmeth, Deliverable 5.2, Final LCA Report*, **2017**.
- [106] F. D. Meylan, F. P. Piguet, S. Erkman, *J. Energy Storage* **2017**, *11*, 16–24.
- [107] P. Collet, E. Flottes, A. Favre, L. Raynal, H. Pierre, S. Capela, C. Peregrina, *Appl. Energy* **2017**, *192*, 282–295.
- [108] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498.
- [109] C. Graves, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, K. S. Lackner, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1–23.
- [110] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 578–597.

- **Chapitre 2 : Optimisation de la synthèse de carbures de fer**

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|------------|
| Introduction..... | 84 |
| 1. Synthèse des particules de carbures de fer..... | 85 |
| 1.1. Etat de l'art..... | 85 |
| 1.1.1. Synthèse des particules de fer | 85 |
| 1.1.2. Synthèse des particules de Carbure de Fer | 85 |
| 1.2. Reproductibilité de la synthèse | 87 |
| 1.2.1. Importance de la teneur en ligands | 87 |
| 1.2.2. Caractérisation des FeC obtenus après carburation de particules de Fe(0) à haute teneur en métal..... | 88 |
| 1.2.2.1. Analyses morphologiques, structurales et magnétiques | 88 |
| 1.2.2.2. Analyse des phases cristallines de FeC par spectroscopie Mössbauer | 91 |
| 1.2.2.3. Conclusion | 92 |
| 2. Etude de l'état d'agglomération des particules de FeC..... | 94 |
| 2.1. Étude structurale des carbures de fer | 94 |
| 2.1.1. Couche de Silice en surface..... | 94 |
| 2.1.2. Importance de l'agglomération sur la puissance de chauffe..... | 95 |
| 2.2. Tentative de dispersion..... | 95 |
| 2.2.1. Destruction de la couche de silice | 95 |
| 2.2.2. Mesure de l'état d'agglomération par diffusion dynamique de la lumière..... | 97 |
| 2.2.3. Observation de l'organisation des particules sous champ | 98 |
| 2.2.4. Conclusion | 99 |
| 3. Etude des propriétés magnétiques intrinsèques des carbures de fer | 100 |
| 3.1. Etude des courbes ZFC/FC | 100 |
| 3.1.1. Mesure des cycles d'aimantation des échantillons dilués..... | 100 |
| 3.1.2. Mesure des courbes ZFC/FC | 102 |
| 3.2. Mesure des cycles d'aimantation à champ hautes fréquences..... | 104 |
| 3.3. Conclusion sur l'importance des interactions sur les propriétés de chauffage .. | 107 |
| 4. Effet des ligands sur la carburation | 107 |
| 4.1. Effet de la teneur en métal des particules de Fe(0) utilisées..... | 107 |
| 4.1.1. Retour sur les particules de Fe(0) utilisées | 107 |
| 4.1.2. Variation de la quantité de ligands utilisée | 108 |
| 4.2. Effet de la nature des ligands utilisés | 111 |
| 4.3. Conclusion sur l'influence des ligands sur la carburation..... | 113 |
| 5. Conclusion sur l'étude de la carburation des particules de Fe(0)..... | 114 |
| Références..... | 117 |

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, les particules de fer (Fe(0)) et de carbures de fer (FeC) développées par notre équipe vont davantage attirer notre attention. Après avoir revu leurs principales propriétés, nous exposerons le problème de reproductibilité de leurs propriétés magnétiques macroscopiques auquel nous nous sommes heurtés. Cela nous a permis d'étudier différents paramètres physico-chimiques des particules de FeC de manière à rendre leur préparation plus robuste. L'objectif principal est d'obtenir des FeC présentant d'excellentes propriétés de chauffage pour en faire un agent de choix en catalyse par hyperthermie magnétique.

1. SYNTHÈSE DES PARTICULES DE CARBURES DE FER

1.1. ETAT DE L'ART

1.1.1. SYNTHÈSE DES PARTICULES DE FER

On a vu au cours du chapitre bibliographique les différentes synthèses par voie organométallique de nanoparticules de Fe(0) développées par notre équipe^[1-3]. La synthèse retenue consiste en la décomposition du précurseur de fer $\{\text{Fe}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2\}_2$ en présence de 1,3 équivalents d'acide palmitique et de 1 équivalent d'hexadécylamine en solution dans le mésitylène en présence de 2 bars d'hydrogène, à 150°C pendant 72 heures (Figure 1a). Les nanoparticules obtenues sont sphériques et monodisperses de $12,5 \pm 0,6$ nm. Elles sont généralement riches en métal à hauteur de 50%. L'analyse par diffraction des rayons X montre que les nanoparticules sont composées de fer métallique pur de structure cubique centré (bcc). Les propriétés magnétiques sont proches de celles du matériau massif (bulk) ($M_s, 12,5\text{nm}, 300\text{K} = 211 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$, $H_c, 12,5\text{nm}, 300\text{K} = 20 \text{ mT}$, $M_s, \text{bulk}, 300\text{K} = 212 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$) (Figure 1b).

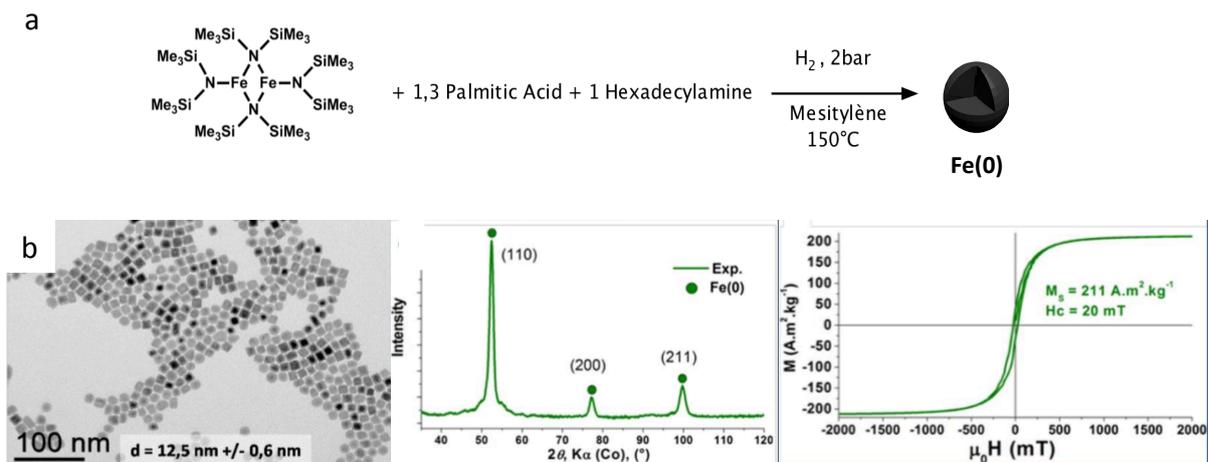


Figure 1: Particules de Fe(0) de 12,5nm obtenues par voie organométallique, avec (de gauche à droite) l'image MET, le diffractogramme X et la mesure VSM à 300K. Figure tirée de la thèse de Alexis Bordet (2016)^[4].

1.1.2. SYNTHÈSE DES PARTICULES DE CARBURE DE FER

La synthèse de particules de carbures de fer (FeC) a été développée par Alexis Bordet^[4]. Cette synthèse repose sur la carburation de particules de Fe(0) préformées sous atmosphère de syngaz (mélange 1:1 CO : H₂) pendant 140h de à 150°C. Les particules obtenues sont entièrement carburées. La Figure 2 montre l'évolution morphologique, cristalline et magnétique au cours de la synthèse de FeC. Brièvement, on peut observer l'augmentation en taille avec la durée de réaction ainsi que la diminution progressive des pics cristallographiques du Fe(0). Après 140h de carburation,

les particules sont toujours sphériques et monodisperses mais légèrement plus grosses qu'en début de réaction ($15,1 \pm 0,9$ nm). Elles présentent d'excellentes propriétés magnétiques : $M_s, 300K=170$ $A.m^2.kg^{-1}$, $H_{c, 300K}=100$ mT.

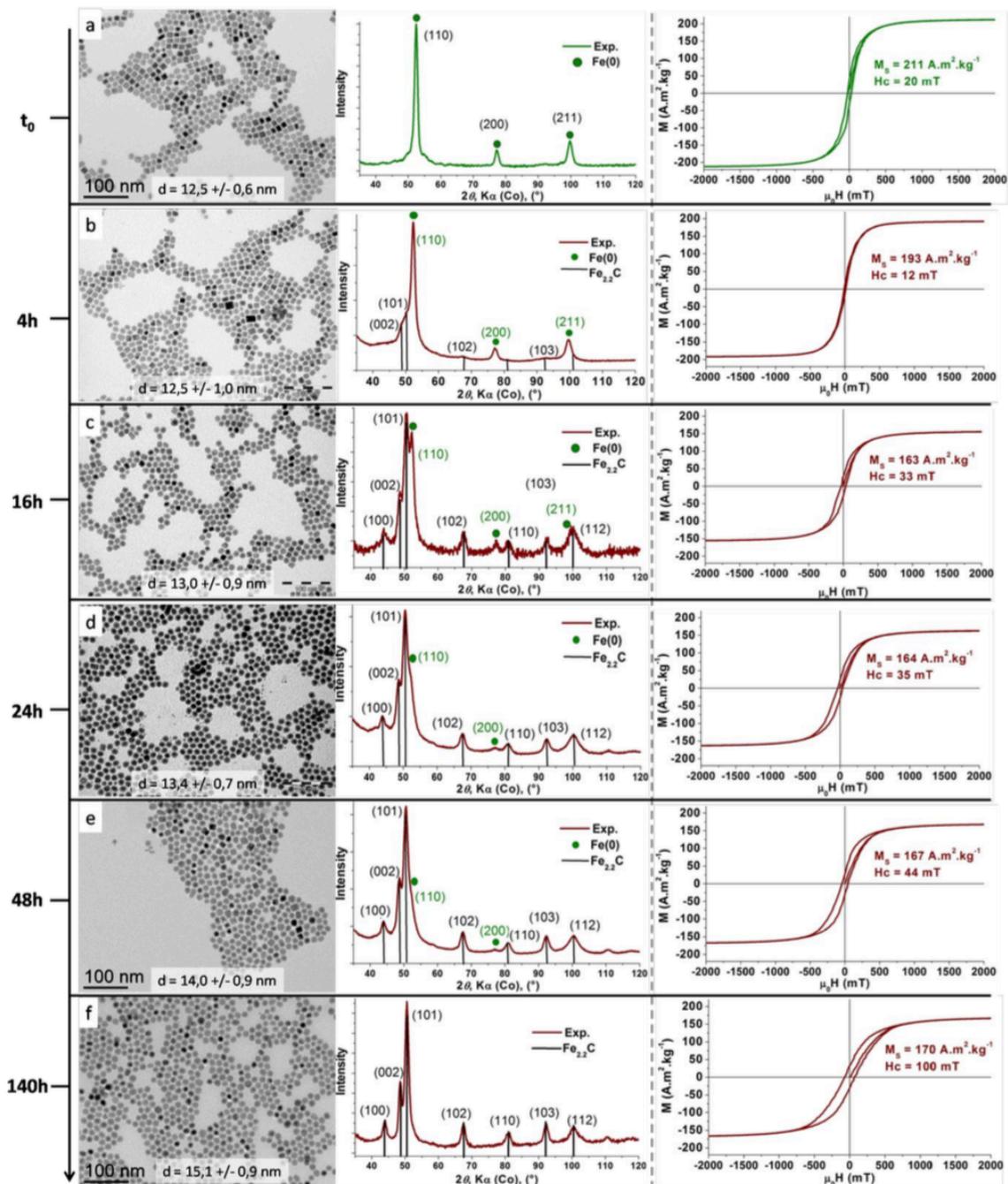
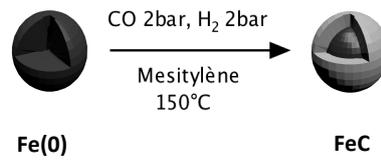


Figure 2: Suivi de la carburation en fonction du temps par MET, DRX et VSM. (a) NPs de Fe(0), FeC obtenus (b) après 4h de carburation, (c) après 16h de carburation, (d) après 24h de carburation, (e) après 48h de carburation, (f) après 140h de carburation. (échelles : 100 nm). Figure tirée de la thèse de Alexis Bordet (2016) ^[4].

Les propriétés de chauffage des FeC obtenus après 140h de carburation ont été étudiées par calorimétrie en solution dans le mésitylène. Leur SAR a été estimé à 3200 W/g, à 47 mT et 100 kHz. Le SAR est donc exceptionnellement haut et a fait de cet échantillon le matériau magnétique connu le plus efficace en hyperthermie magnétique. Les particules de FeC obtenues sont composées à 82,3% de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, identifiée comme la phase chauffante, et 17,7% de Fe_5C_2 . Il a été mentionné que la carburation s'effectue d'abord par la formation de la phase Fe_5C_2 , puis de $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$, plus riche en carbone^[5]. Plus récemment, Bordet al. ont optimisé la synthèse de FeC par piégeage *in situ* de l'eau produite lors de la carburation par tamis moléculaire. Cela permet une réduction du temps de carburation à 40h avec un bon maintien des propriétés morphologiques, structurales, magnétiques et de chauffage (Figure 3)^[6]. Le SAR mesuré à 47 mT et 100 kHz est alors de 2700 W/g.

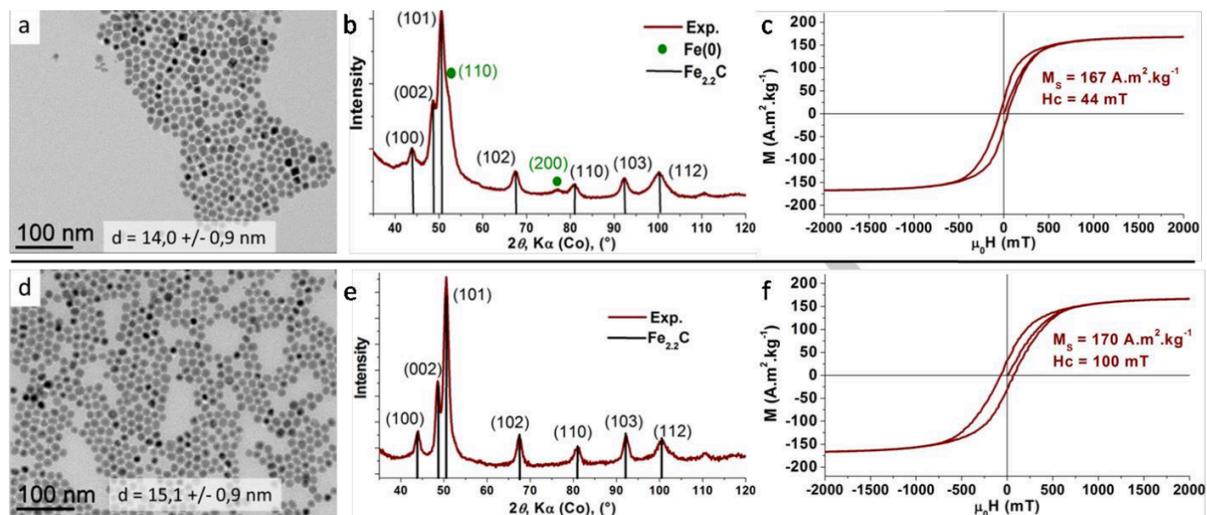


Figure 3: DRX, MET et VSM des nanoparticules de FeC obtenues après 40h de carburation sans tamis moléculaire (a, b, c) et avec tamis moléculaire (d, e, f), figure tirée de ^[6].

Ces études ont ainsi permis d'obtenir des particules de FeC dont la morphologie, la structure et la composition sont contrôlées. Les propriétés magnétiques mesurées justifient leur efficacité en catalyse par hyperthermie.

1.2. REPRODUCTIBILITE DE LA SYNTHESE

1.2.1. IMPORTANCE DE LA TENEUR EN LIGANDS

Grâce à leurs propriétés chauffantes exceptionnelles, les particules de FeC sont un bon agent chauffant pour la catalyse par hyperthermie magnétique. Nous avons donc poursuivi l'optimisation de la synthèse.

En procédant à un lavage au THF apparemment plus efficace des particules de Fe(0) utilisées pour la carburation, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a pu montrer qu'elles étaient plus riches en métal (jusqu'à 80 wt%) que celles utilisées par Bordet et al. (50 wt%). Néanmoins, en suivant le protocole exposé précédemment, la carburation de ces particules mène après 96 heures de réaction à une

solution très agglomérée de nanoparticules dont le SAR mesuré par calorimétrie avoisine les 0 W/g à 47 mT à 100kHz. Cette valeur est très surprenante quand on la compare à celle obtenue par Bordet et al. dans les mêmes conditions (2000 W/g). De plus, il est très difficile (si ce n'est impossible) de redisperser les particules séchées et isolées dans le mésitylène. L'ajout de ligands supplémentaires (AP et/ou HDA) et la sonication ne résout pas ce problème. La MET a permis d'observer l'augmentation de la taille des particules de FeC obtenues, de $12,5 \pm 1,3$ nm (Fe(0)) à $13,7 \pm 1,6$ nm (FeC). Les FeC obtenus par Bordet et al. présentent une taille d'environ 15 nm. Dans un premier temps, nous avons donc pensé que la carburation était moins efficace que celle reportée précédemment. Laisser la carburation durer plus longtemps (8 jours) ne permet pas d'obtenir des particules similaires à celles de Bordet et al. On observe de très gros agglomérats (200 nm), et ceux-ci ne chauffent toujours pas. La teneur en métal des particules de Fe(0) utilisées pour la carburation (soit la quantité de ligands restants après lavage) semble donc jouer un rôle crucial dans la synthèse des FeC. Cela nécessite donc une étude plus approfondie pour comprendre le rôle des ligands résiduels.

1.2.2. CARACTERISATION DES FEC OBTENUS APRES CARBURATION DE PARTICULES DE FE(0) A HAUTE TENEUR EN METAL

Les particules de FeC obtenues après 96 heures de réaction, qui ne chauffent pas, seront notées **FeC-1** et sont comparées aux particules de référence obtenues par Alexis Bordet, notées **FeC-ref**. L'objectif est de caractériser ces deux échantillons afin d'identifier des différences majeures justifiant l'absence de chauffage par induction magnétique du **FeC-1**.

1.2.2.1. Analyses morphologiques, structurales et magnétiques

L'observation de l'échantillon **FeC-1** au MET montre, comme mentionné dans le premier constat, de larges agglomérats de particules sphériques et monodisperses ($13,7 \pm 1,6$ nm) (Figure 4a). L'analyse du diffractogramme de rayons X montre la présence de la phase cristalline carburée $Fe_{2,2}C$, labélisée en bleu sur la Figure 4b, et témoigne donc de la carburation de l'échantillon. Les propriétés magnétiques ont été mesurées par VSM à 300K et 5K à 3T et présentent les mêmes valeurs d'aimantation à saturation que les **FeC-ref** ($M_{s, 300K} = 170 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$, $M_{s, 5K} = 190 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$) alors que le champ coercitif est lui légèrement plus faible ($H_{c, 300K} = 51\text{mT}$, $H_{c, 5K} = 90\text{mT}$) (Figure 4c).

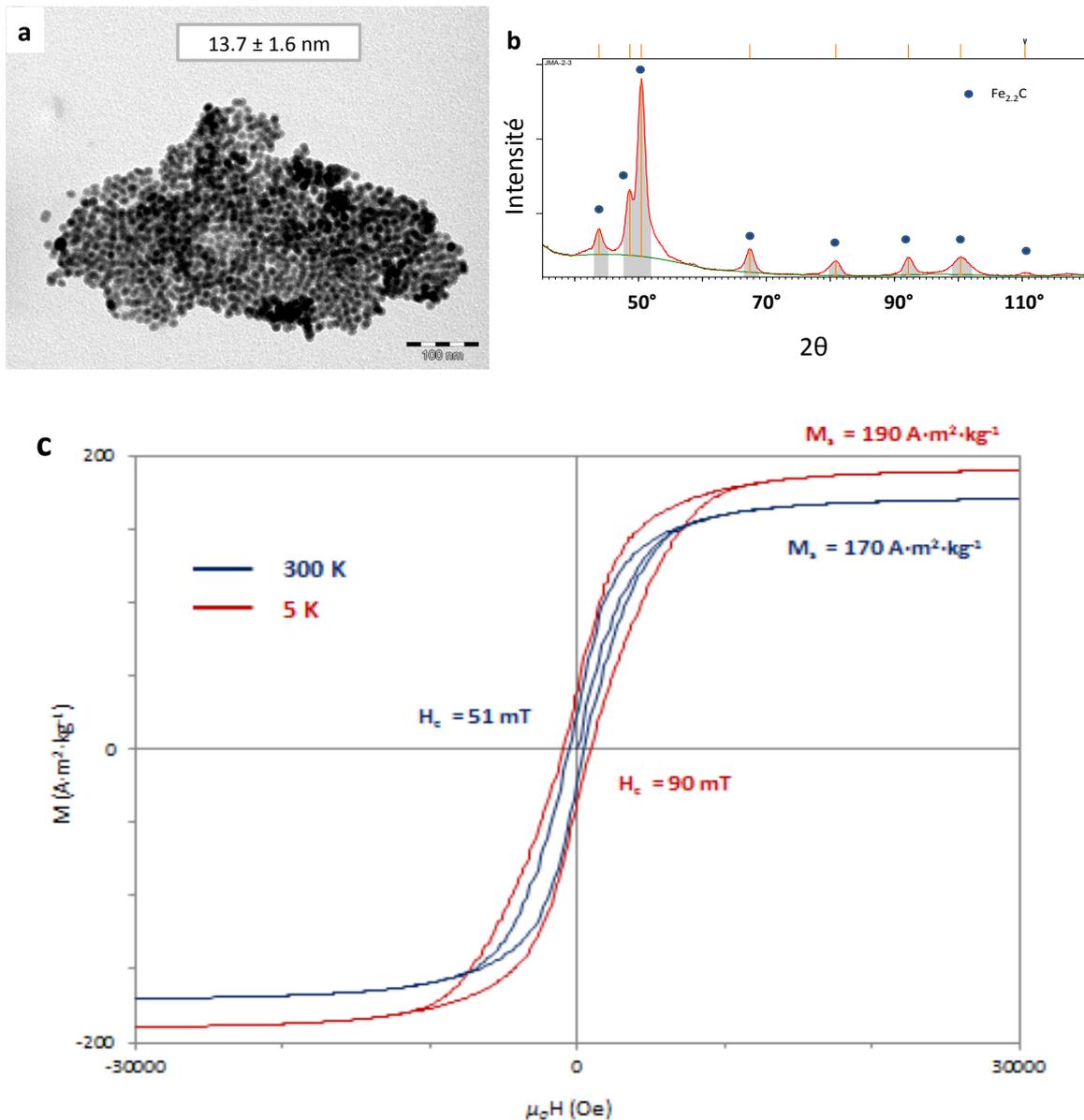


Figure 4: Analyses MET (a), DRX (b) et VSM (c) des nanoparticules de FeC-1 obtenues après 96h de carburation.

Après 96 heures de carburation, la consommation du mélange CO :H₂ a été mesurée à 2 bars. Dans les mêmes conditions, la synthèse du **FeC-ref** présente une chute de pression de 0,8 bars. Cette consommation plus importante peut être due à la teneur plus importante en métal des particules de Fe(0) utilisées dans le cas du **FeC-1** (80 wt%) que du **FeC-ref** (50 wt%). En effet, l'échantillon **FeC-1** dispose de moins de ligands en surface ce qui rend la surface des nanoparticules **FeC-1** plus accessible. Cela est donc susceptible d'accélérer l'incorporation de carbone dans le réseau cristallin.

La synthèse du **FeC-1** a donc été arrêtée après 48h de réaction, lorsque la consommation du mélange CO :H₂ a été observée à 0,8 bars. Les particules de FeC obtenues sont notées **FeC-2**. Cet échantillon a été caractérisé par MET, DRX, VSM (Figure 5). Les particules ne semblent pas agglomérées. Elles sont sphériques et monodisperses (14,4 ± 1.3 nm) (Figure 5a). Le diffractogramme de rayons X montre la

présence de la phase $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ mais aussi de fer non carburé ($\text{Fe}(0)$) (Figure 5b). Enfin, les propriétés magnétiques sont presque aussi bonnes que celles obtenues pour les **FeC-1** et **FeC-ref** ($M_{s,300\text{K}} = 168 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, $M_{s,5\text{K}} = 187 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, $H_{c,300\text{K}} = 55 \text{ mT}$, $H_{c,5\text{K}} = 92 \text{ mT}$) (Figure 5c). Le SAR mesuré en solution par calorimétrie est de 1260 W/g à 47 mT et 100 kHz . Cela valide donc l'hypothèse d'un procédé de carburation plus rapide dans notre cas puisque la valeur obtenue par Alexis Bordet pour le **FeC-ref** dans les mêmes conditions n'était que de 250 W/g .

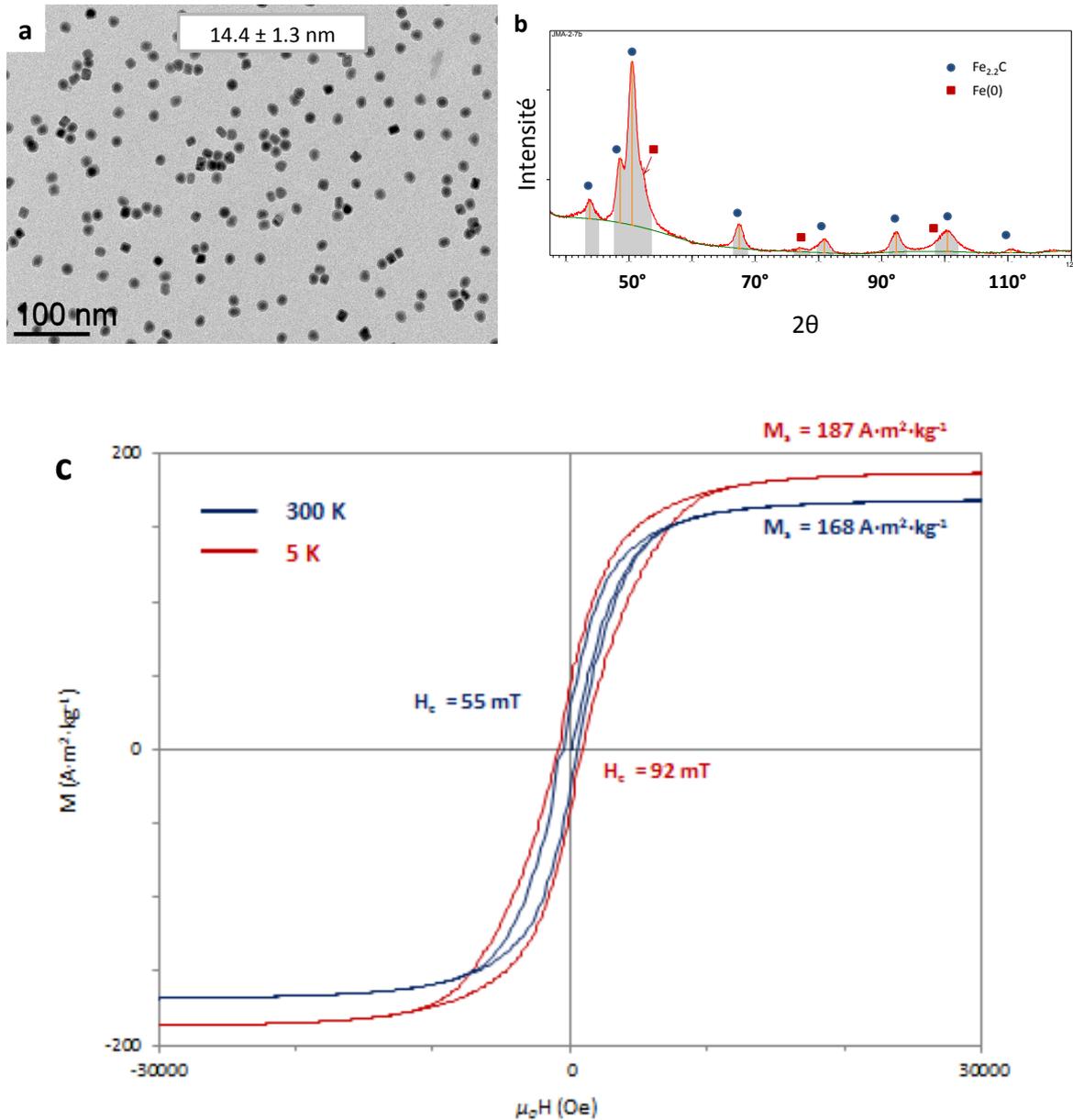


Figure 5: Analyses MET (a), DRX (b), VSM (c) des nanoparticules de FeC-2 obtenues après 48h de carburation.

1.2.2.2. Analyse des phases cristallines de FeC par spectroscopie Mössbauer

On a pu voir précédemment que les **FeC-1** et **FeC-2** présentaient une morphologie similaire, des propriétés magnétiques sous champ statique et un diffractogramme des rayons X équivalents mais une puissance de chauffe très différente (respectivement 0 et 1260 W/g). La diffraction des rayons X permet d'identifier la phase $\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ mais ne permet pas de déterminer la présence ni la proportion de la phase Fe_5C_2 . Une détermination plus fine des différentes phases cristallines de carbures de fer a été menée par spectroscopie Mössbauer du fer à 4K des **FeC-1** et **FeC-2**. La spectroscopie Mössbauer est détaillée en Annexe.

Les spectres des **FeC-1** et **FeC-2** et l'analyse des paramètres d'ajustement des interactions hyperfines sont présentés ci-dessous en Figures 6 et Tableau 1 respectivement.

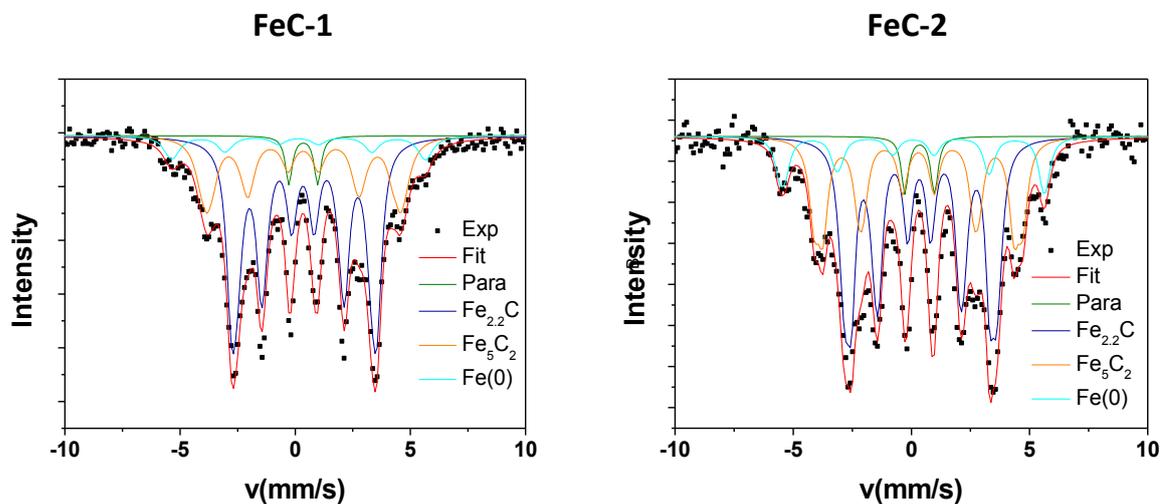


Figure 6: Spectres Mössbauer du fer à 4K des particules de FeC-1 et FeC-2.

Tableau 1 : Paramètres d'ajustement et composition des nanoparticules FeC-1 et FeC-2. Les données de l'échantillon FeC-ref sont tirées de la thèse d'Alexis Bordet ^[4].

| Echantillon | Phases | δ (mm/s) | Q (mm/s) | $\mu_0 H_{hyp}$ (T) | W (mm/s) | % | | |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------|---------------------|----------|-------|------|------|
| FeC-1 | Espèces paramagnétiques | 0,35 | 1,25 | | 0,18 | 4 | 4 | |
| | Fe _{2,2} C | 0,37 | 0,03 | 18,1 | 0,3 | 26,8 | 59,6 | |
| | | 0,36 | 0,03 | 19,6 | 0,25 | 32,8 | | |
| | | 0,34 | | 27 | 0,4 | 16,9 | | |
| | Fe ₅ C ₂ | 0,33 | | 24,3 | 0,3 | 7,5 | 28,1 | |
| | | 0,37 | | 25,9 | 0,2 | 3,7 | | |
| | | 0,08 | | 35 | 0,25 | 0,5 | | |
| | Fe(0) | 0,15 | | 34 | 0,4 | 7,8 | 8,3 | |
| | | | | | | | | |
| | FeC-2 | Espèces paramagnétiques | 0,35 | 1,25 | | 0,18 | 4 | 4 |
| Fe _{2,2} C | | 0,36 | 0,03 | 18,1 | 0,2 | 20 | 51,8 | |
| | | 0,37 | 0,03 | 19,8 | 0,25 | 25,6 | | |
| | | 0,35 | 0,03 | 20,7 | 0,25 | 6,2 | | |
| Fe ₅ C ₂ | | 0,3 | | 25,1 | 0,25 | 17 | 32 | |
| | | 0,3 | | 27,3 | 0,25 | 15 | | |
| Fe(0) | | 0 | | 34,5 | 0,25 | 6,6 | 12,2 | |
| | | 0,18 | | 34,2 | 0,25 | 5,6 | | |
| FeC-ref | | Fe _{2,2} C | 0,35 | 0,03 | 18 | 0,097 | 28,1 | 71,2 |
| | | | 0,35 | 0,03 | 19,1 | 0,097 | 22,5 | |
| | 0,35 | | 0,03 | 20,3 | 0,097 | 20,6 | | |
| | Fe ₅ C ₂ | 0,37 | 0 | 26,1 | 0,097 | 9,4 | 24,4 | |
| | | 0,37 | 0 | 27,5 | 0,097 | 6,6 | | |
| | | 0,37 | 0 | 25 | 0,097 | 8,4 | | |
| | Fe(0) | 0,11 | 0 | 34 | 0,097 | 4,3 | 4,3 | |

Dans le cas de l'échantillon **FeC-1**, on montre donc la présence de Fe_{2,2}C (59,6%), mais aussi de Fe₅C₂ (28,1%) et de fer non carburé (8,3%). De la même manière, les proportions relatives de Fe_{2,2}C (51,8%), Fe₅C₂ (32%) et de fer non carburé (12,2%) du **FeC-2** ont été déterminées. On rappelle que la phase Fe_{2,2}C est la phase chauffante de FeC. Ainsi, même si la quantité de Fe_{2,2}C est moins importante dans le **FeC-1** que dans le **FeC-ref** (71,2%), sa présence aurait du, au premier abord, permettre aux particules de chauffer par hyperthermie magnétique. De plus, la proportion relative de Fe_{2,2}C est moins élevée dans le cas du **FeC-2** que dans le **FeC-1**. Enfin, le SAR du **FeC-2** est important (1260 W/g) alors que celui du **FeC-1** est nul (0 W/g). Cela nous montre donc que la différence importante de puissance de chauffe ne peut pas être uniquement liée à la présence de cette phase cristalline.

1.2.2.3. Conclusion

En constatant que le SAR en solution est radicalement différent entre les **FeC-1** (0 W/g), **FeC-2** (1260 W/g) et **FeC-ref** (2000 W/g) pour des conditions de synthèse a priori similaires, il apparaît que l'état d'agglomération des particules joue un rôle dans l'effondrement des propriétés de chauffage des

particules de FeC. En effet, les caractéristiques morphologiques, magnétiques et structurales de **FeC-ref**, **FeC-1** et **FeC-2** sont similaires et ne permettent pas d'expliquer cette importante différence de propriétés de chauffage (Tableau 2).

Ainsi, les différentes caractérisations effectuées nous permettent de dresser les premières conclusions suivantes :

- La teneur en fer (ie. La quantité de ligands restant après lavage) des particules de Fe(0) utilisées en début de carburation modifie la cinétique de carburation.
- Un important état d'agglomération du **FeC-1** empêche leur redispersion et est certainement lié à de fortes interactions entre particules.
- Cet état d'agglomération des FeC peut être responsable de la chute du SAR.

Cependant, le lien entre ce fort état d'agglomération et l'effondrement des propriétés de chauffage n'a pas été élucidé. Une étude plus approfondie a été menée pour comprendre ce phénomène. L'objectif est, dans un second temps, de restaurer les bonnes performances par hyperthermie magnétique de **FeC-1** et **FeC-2**.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des principales propriétés observées et mesurées dans le cas des FeC-1, FeC-2 et FeC-ref.

| | FeC-1 | FeC-2 | FeC-ref | FeC-ref |
|--|---|---|---|---|
| | 96 h | 48 h | Par Alexis Bordet, 96h | Par Alexis Bordet, 48h |
| Taille (nm) | 13.3 ± 1.6 nm | 14.4 ± 1.3 nm | 15.9 ± 0.9 nm | ≈ 13 nm |
| ΔP après réaction(bar) | >2 | 0.8 | ≈ 0.8 | ≈ 0.4 |
| Fe wt% en début de réaction | 78% | 78% | ≈ 50% | ≈ 50% |
| Redispersion dans le mésitylène | Non | Oui | Oui | Oui |
| SAR (W·g ⁻¹), 47mT, 100kHz | 0 | 1260 | ≈ 2000 | ≈ 343 |
| Propriétés magnétiques à 300K (VSM) | $M_s = 170 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ | $M_s = 168 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ | $M_s = 170 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ | $M_s = 163 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| | $H_c = 0.051 \text{ T}$ | $H_c = 0.055 \text{ T}$ | $H_c = 0.103 \text{ T}$ | $H_c = 0.050 \text{ T}$ |
| Spectroscopie Mossbauer | Fe _{2,2} C (59.6%) | Fe _{2,2} C (51.8%) | Fe _{2,2} C (71.2%) | Fe _{2,2} C (55%) |
| | Fe ₅ C ₂ (28.1%) | Fe ₅ C ₂ (32.0%) | Fe ₅ C ₂ (24.4%) | Fe ₅ C ₂ (23%) |
| | Fe(0) (8.3%) | Fe(0) (12.2%) | Fe(0) (4.3%) | Fe(0) (18%) |

2. ETUDE DE L'ETAT D'AGGLOMERATION DES PARTICULES DE FeC

2.1. ÉTUDE STRUCTURALE DES CARBURES DE FER

2.1.1. COUCHE DE SILICE EN SURFACE

L'échantillon de **FeC-1** a été observé au microscope électronique à balayage en transmission (*Scanning Transmission Electron Microscopy* en anglais, STEM) à champ clair et champ sombre annulaire (*High-angle Annular dark-field imaging*, HAADF, en anglais). Nous avons aussi effectué l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS : *energy dispersive X-ray spectrometry* en anglais). Les clichés obtenus sont présentés en Figure 7.

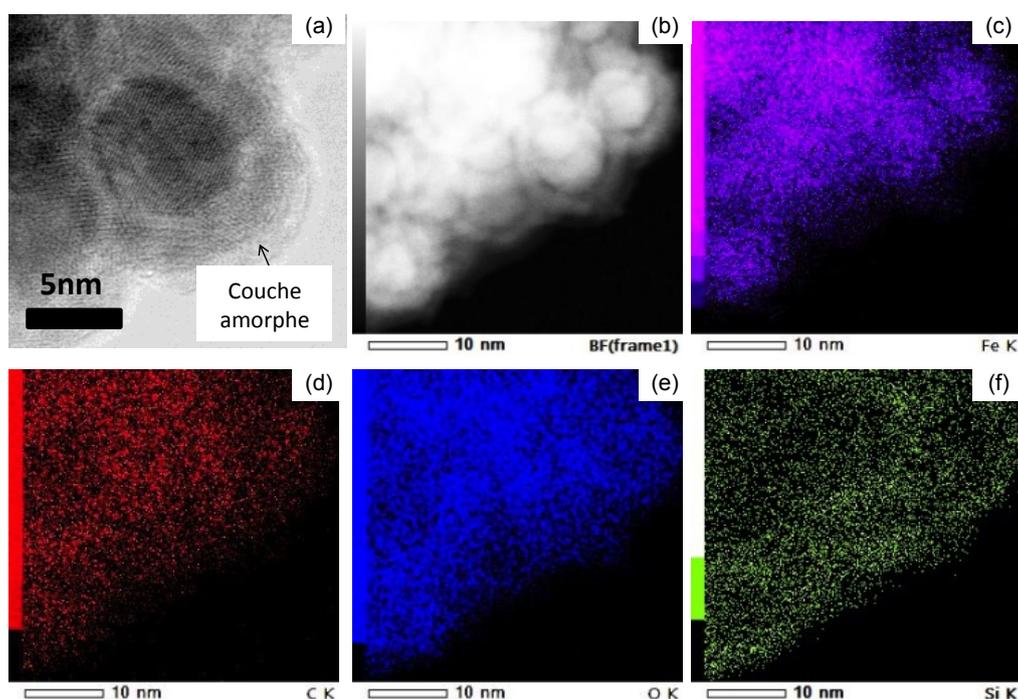


Figure 7 : Clichés obtenus par observation STEM à champ clair (a) et STEM-HAADF (b) de FeC-1. Les clichés (c-f) présentent la cartographie EDS des éléments Fe (c), C (d), O (e) et Si (f).

Sur les clichés STEM (champ clair et HAADF), on remarque la présence d'une couche amorphe autour de chaque particule mais aussi autour d'agglomérats. L'analyse EDS montre que cette couche contient du silicium mais aussi de l'oxygène. La présence de cette coquille de silice pourrait expliquer le manque de dispersion du **FeC-1** dans le mésitylène et la présence de gros agglomérats lors de l'observation au MET. La seule source possible de silicium dans notre système est l'hexamethyldisilazane (HMDS), produit de la réaction de l'hydrogène avec le ligand du précurseur de Fer $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$. Il est possible que ce produit reste coordonné à la surface des particules de Fe(0) malgré les différentes étapes de lavage. L'eau produite lors de la carburation permettrait la formation d'une couche de silice grâce à l'environnement acide du milieu créé par la libération d'acides carboxyliques lors de la carburation^[7]. Ainsi, cette couche de silice pourrait se former autour

des particules individuelles (**FeC-2**), ou bien d'agglomérats si la proximité entre particules était plus importante (**FeC-1**).

2.1.2. IMPORTANCE DE L'AGGLOMERATION SUR LA PUISSANCE DE CHAUFFE

Dans le cas des nanoparticules **FeC-1**, les propriétés magnétiques sont très proches des nanoparticules **FeC-ref** qui, elles, chauffent. Il semble donc que l'effondrement des propriétés d'échauffement soit dû à l'agglomération en elle-même. Cet état (i) renforce les interactions dipolaires entre particules de sorte que le flux magnétique au sein des agglomérats est fermé (*closed magnetic flux configuration*), entraînant la diminution de la puissance de chauffe^[8-10] et (ii) empêche leur mobilité. La formation de chaînes (d'aiguilles) a en effet pu être observée en hyperthermie magnétique et permet l'augmentation de l'anisotropie axiale, et donc du SAR des échantillons magnétiques^[11,12]. Il apparaît donc pour ces deux raisons qu'une certaine mobilité est nécessaire en solution pour permettre aux particules de présenter un SAR élevé, mais cette hypothèse reste à confirmer à ce stade de l'étude.

2.2. TENTATIVE DE DISPERSION

2.2.1. DESTRUCTION DE LA COUCHE DE SILICE

Partant de ce constat, nous avons tenté de forcer la redispersion des agglomérats en ajoutant 0,2 équivalents d'acide palmitique dans une solution de 50mg de nanoparticules **FeC-1** à 150°C pendant 2 heures. Les particules obtenues, notées **FeC-3**, ont pu être observées isolées, mais tous les agglomérats n'ont pas été détruits (Figure 8.a). Les propriétés magnétiques ($M_{s, 300K} = 170 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$, $M_{s, 5K} = 189 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$, $H_{c, 300K} = 52 \text{ mT}$, $H_{c, 5K} = 91 \text{ mT}$) et la structure cristallographique sont inchangées (Figures 8b et 8c). L'échantillon présente alors un SAR faible, de l'ordre de 20W/g à 47mT et 100kHz et les particules recommencent à s'agglomérer après une heure.

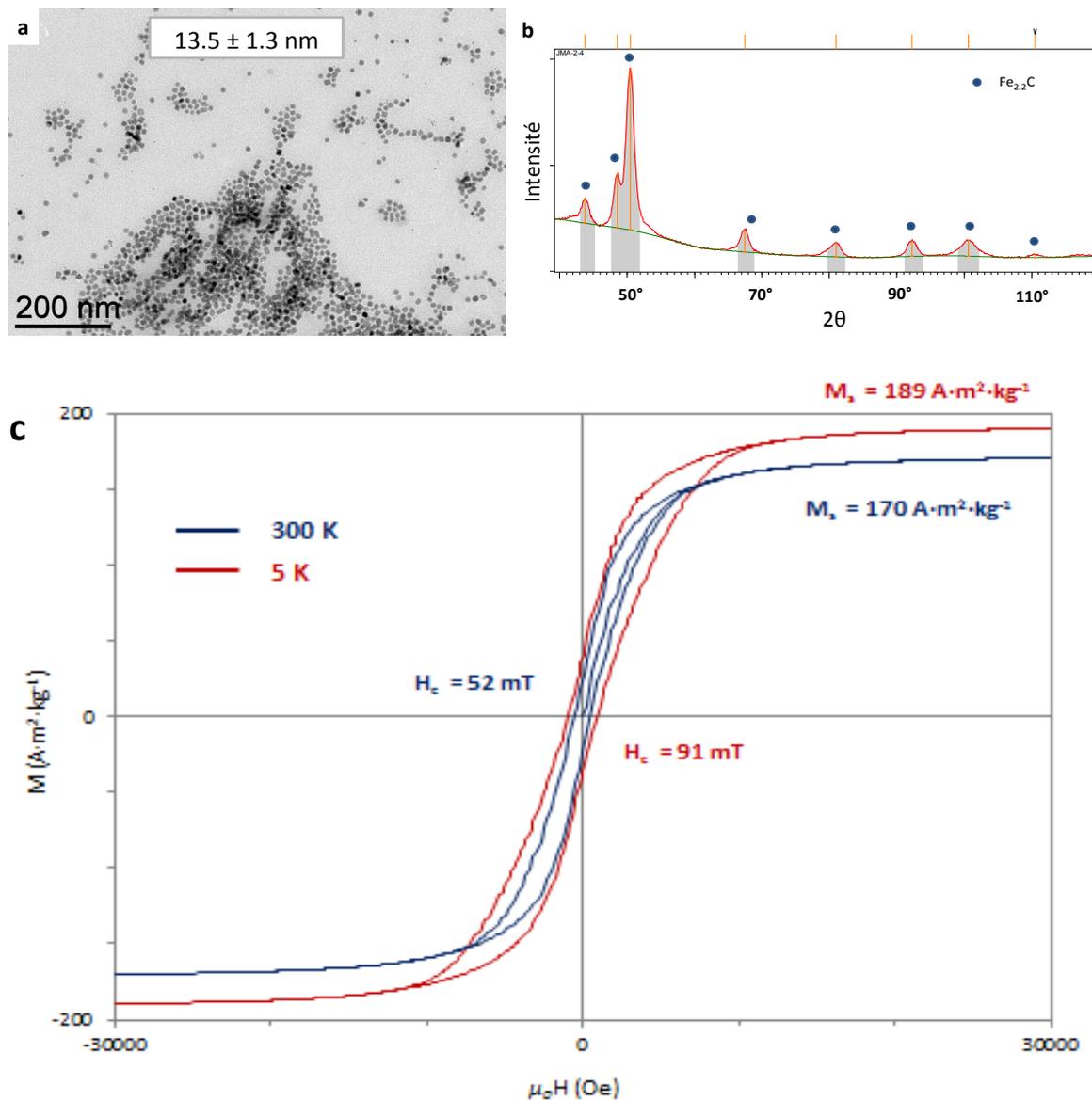


Figure 8: Analyses MET (a), DRX (b) et VSM (c) des nanoparticules de FeC-3 obtenues après redispersion du FeC-1.

Les particules **FeC-3** ont été caractérisées par STEM-EDS. On observe que la couche de silice identifiée chez **FeC-1** a bien été éliminée, et qu'on ne peut pas la voir ni autour de particules isolées, ni autour d'agglomérats. Les clichés STEM-HAADF des **FeC-2** et **FeC-3** sont donc similaires (Figure 9). Aucune autre différence majeure de surface entre **FeC-1**, **FeC-2** et **FeC-3** n'a pu être observée. L'encapsulation dans la coquille de silice n'est donc pas responsable de la chute des propriétés de chauffage de **FeC-1** et **FeC-3**.

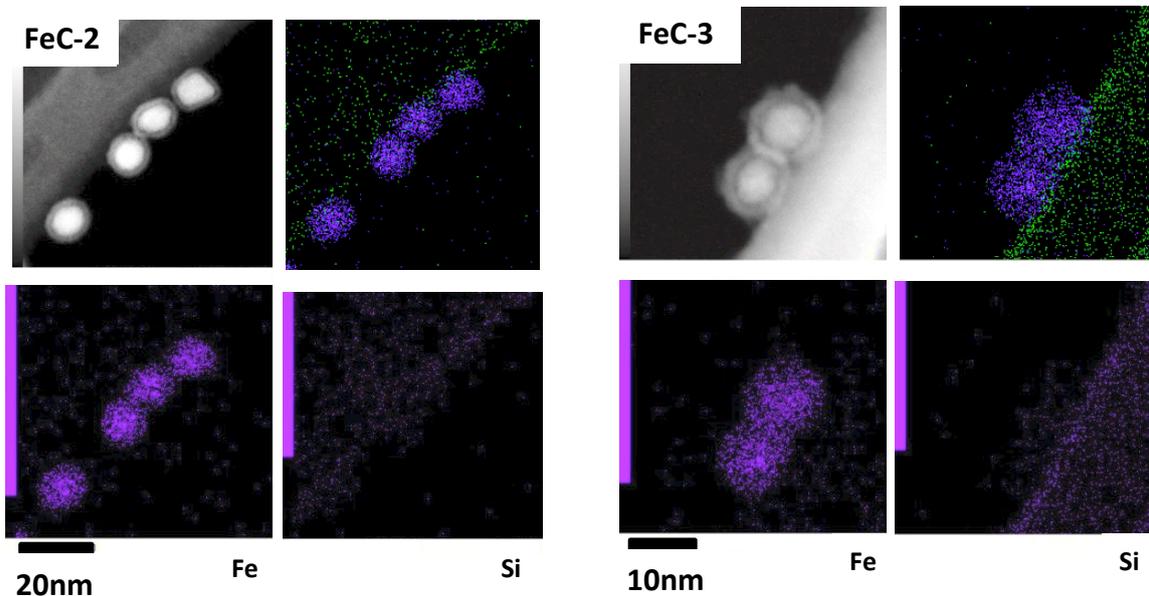


Figure 9: Clichés STEM HAADF et cartographie EDS des éléments Fe et Si des particules FeC-2 et FeC-3.

Nous avons observé **FeC-2** et **FeC-3** à faible grossissement au MET (Figure 10). La dispersion de l'échantillon **FeC-2**, dont le SAR est élevé (>1000 W/g), semble plus importante que celle du **FeC-3**, qui ne chauffe qu'à peine. Cet état d'agglomération pourrait être relié aux interactions plus importantes entre particules de l'échantillon **FeC-3**.

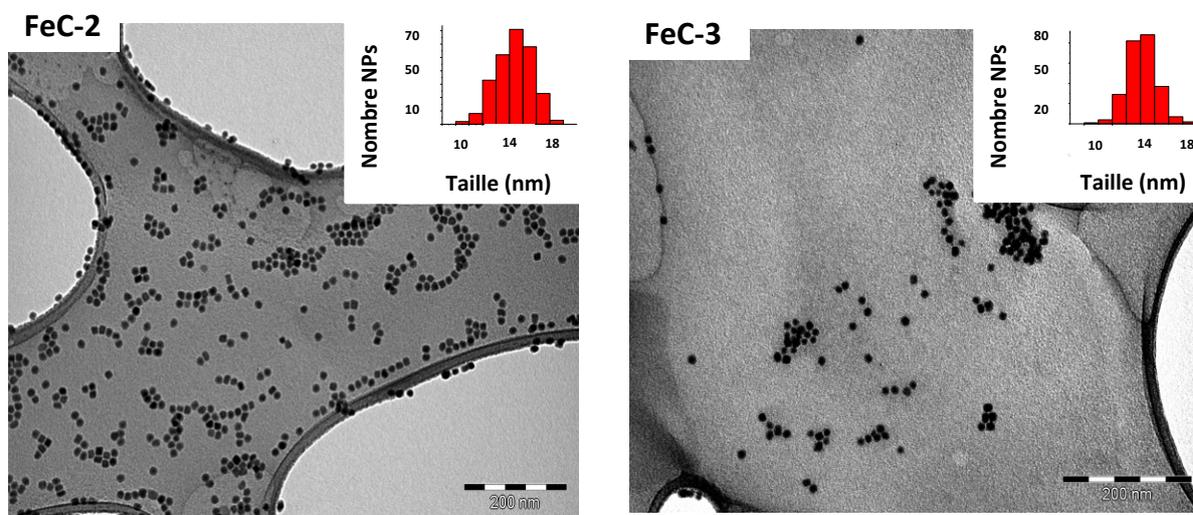


Figure 10: Clichés MET à faible grossissement des particules FeC-2 et FeC-3.

2.2.2. MESURE DE L'ETAT D'AGGLOMERATION PAR DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE

Thanh et al. ont pu montrer dans le cas de particules d'oxydes de fer que leur dispersion en solution était liée à leur capacité de chauffage. Ils ont montré que de faibles interactions inter-particules

permet d'obtenir un meilleur SAR^[13]. Afin de s'assurer que l'état d'agglomération des particules **FeC-2** et **FeC-3** est en effet différent et joue un rôle sur le SAR des échantillons, nous avons effectué une mesure du rayon hydrodynamique des particules par diffusion dynamique de la lumière. Cette technique spectroscopique non destructive (*dynamic light scattering*, DLS, en anglais) permet d'accéder à la taille de particules en suspension dans un liquide ou de chaînes de polymères en solution.

Ainsi, la mesure DLS a permis d'observer que les particules **FeC-3** sont agglomérées en édifices de diamètres hydrodynamiques D_H de 590 ± 380 nm pour 38% de la population et 121 ± 40 nm pour la partie restante. A l'inverse, l'échantillon **FeC-2** ne présente qu'une seule distribution en taille, de $14,3\pm 1$ nm (Figure 11). Cette observation permet donc de confirmer que les particules **FeC-3** sont agglomérées à cause de fortes interactions inter-particules et par conséquent, elles ne chauffent qu'à peine. Les **FeC-2**, à l'inverse, présentent de plus faibles interactions inter-particules. Ces nanoparticules sont donc non agglomérées et chauffent correctement.

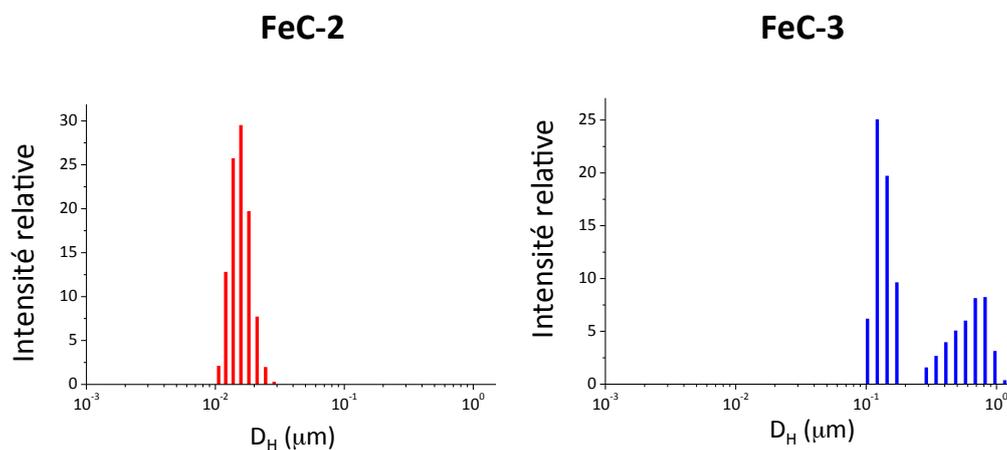


Figure 11: Distribution en taille des diamètres hydrodynamiques D_H mesurés par DLS des échantillons FeC-2 et FeC-3.

2.2.3. OBSERVATION DE L'ORGANISATION DES PARTICULES SOUS CHAMP

Une goutte de solution de **FeC-2** et **FeC-3** a été disposée sur une grille MET en présence d'un champ alternatif haute fréquence (37mT à 93kHz) puis le solvant est évaporé à l'air libre. L'observation au MET de **FeC-2** dans de telles conditions montre bien l'organisation des particules en aiguilles de 0,5-5 μm de longueur orientées suivant le champ (Figure 12). Dans le cas du **FeC-3** cependant, cette organisation n'a pas été observée et les agglomérats subsistent. Ainsi, cette dernière observation confirme bien la nécessité d'une mobilité relative des particules dans la formation de chaînes/d'aiguilles sous champ pour permettre de bonnes propriétés de chauffage (soit un SAR important) en conditions d'hyperthermie.

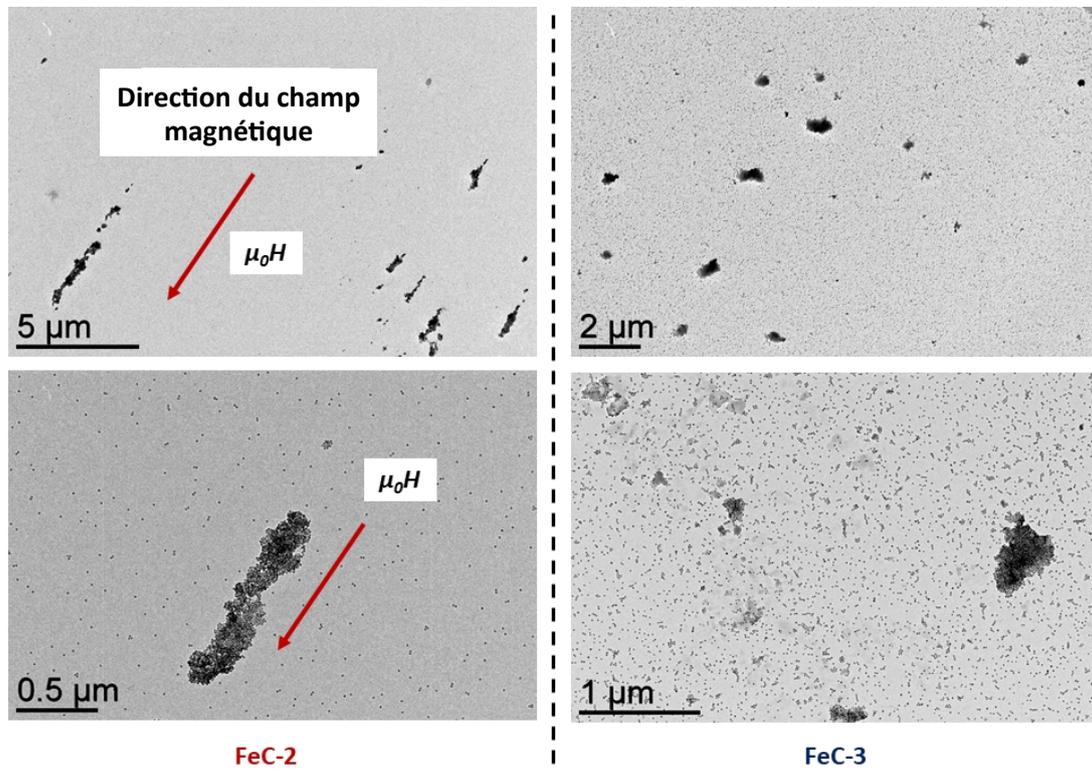


Figure 12: Clichés MET des FeC-2 (gauche) et FeC-3 (droite) en présence d'un champ magnétique haute fréquence (37 mT, 93 kHz).

2.2.4. CONCLUSION

La couche de silice observée autour des particules agglomérées de l'échantillon **FeC-1** ne semble être qu'une conséquence des fortes interactions les maintenant à proximité puisque sa destruction ne restaure pas les propriétés de chauffage de l'échantillon (**FeC-3**).

Cette étude permet de confirmer le rôle déterminant des interactions inter-particules sur leur mobilité afin de permettre leur organisation en chaînes pour assurer de bonnes propriétés de chauffage.

Pour mieux comprendre l'effet de la mobilité des nanoparticules sur le SAR, une étude des propriétés magnétiques intrinsèques des échantillons **FeC-2** et **FeC-3** a été effectuée.

3. ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES INTRINSEQUES DES CARBURES DE FER

3.1. ETUDE DES COURBES ZFC/FC

3.1.1. MESURE DES CYCLES D'AIMANTATION DES ECHANTILLONS DILUES

Afin de quantifier les interactions inter-particules et leurs conséquences sur l'état d'agglomération et la puissance de chauffe des **FeC-2** et **FeC-3**, nous avons étudié leurs propriétés magnétiques intrinsèques. L'échantillon **FeC-1** n'a pas été étudié à cause des difficultés à disperser l'échantillon en solution. Les échantillons ont été dispersés dans une matrice de tétracosane liquide à 60°C ($T_{\text{fus, tétracosane}} = 54^\circ\text{C}$) puis refroidis à température ambiante afin de figer les particules diluées et limiter leurs interactions. La quantité de fer dans les échantillons dilués est estimée à 0,01wt%. Dans un premier temps, les cycles d'aimantation en conditions statiques à 300K à 3T ont été mesurés et comparés (Figure 13).

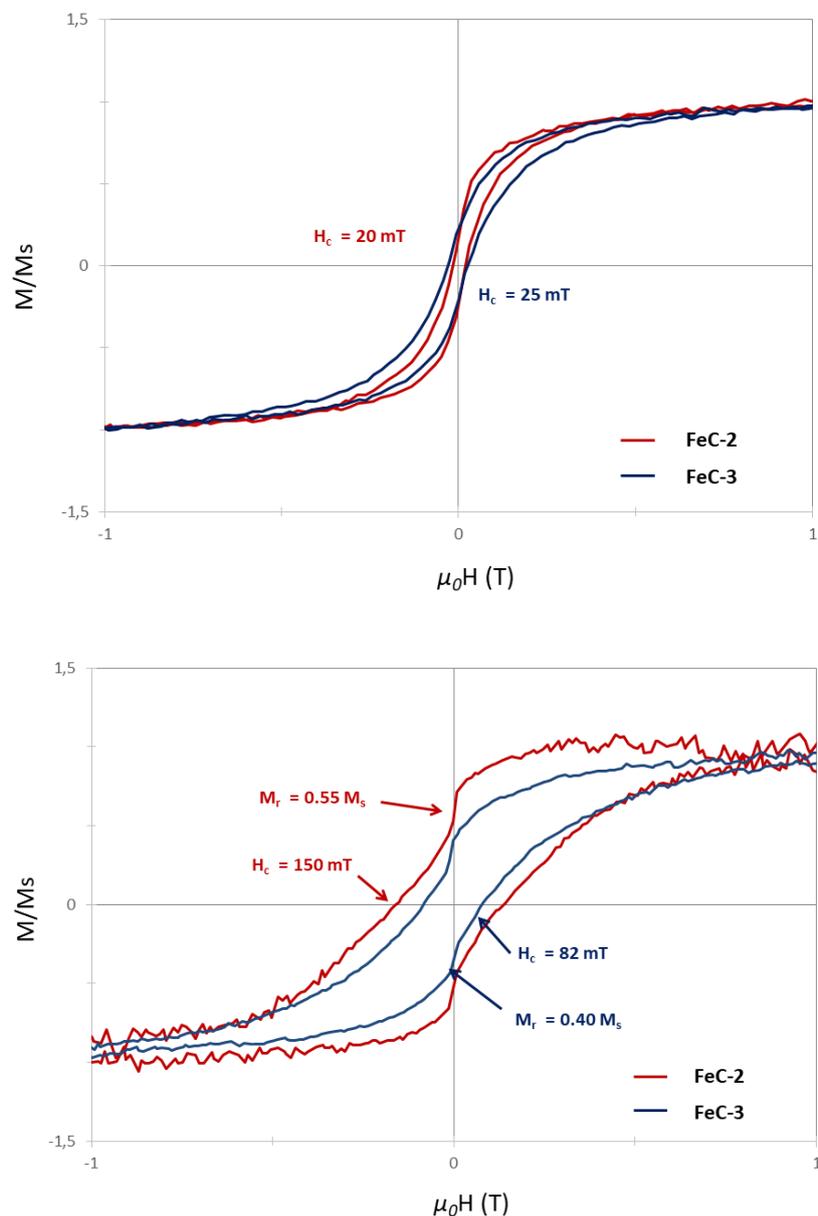


Figure 13: Mesure des cycles d'aimantation à 300K (haut) et 5K (bas) de FeC-2 et FeC-3.

Sur ces cycles, on remarque un comportement ferromagnétique des **FeC-2** et **FeC-3** à 300K et 5K. Or, pour des particules monodomaines sans interactions, la température de blocage est de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin. A température ambiante, on s'attend donc à un comportement superparamagnétique (pour lequel l'aimantation est nulle à champ nul)^[3]. Cela signifie donc que ce comportement ferromagnétique est dû aux interactions entre particules et agglomérats^[14].

D'autre part, la saturation de l'aimantation est atteinte à un champ plus faible dans le cas du **FeC-2** à 5K, et l'aimantation rémanente du **FeC-2** à 5K est plus élevée que celle du **FeC-3**. Ces deux témoins sont en faveur d'interactions plus faibles entre particules dans le cas du **FeC-2** que du **FeC-3**. La présence d'interactions peut être aussi confirmée par des mesures de l'aimantation en fonction de la température (mesures ZFC/FC).

3.1.2. MESURE DES COURBES ZFC/FC

Le détail de la méthode ZFC/FC est présenté en Annexe. Les résultats des mesures ZFC/FC pour **FeC-2** et **FeC-3** sont présentés en Figure 14.

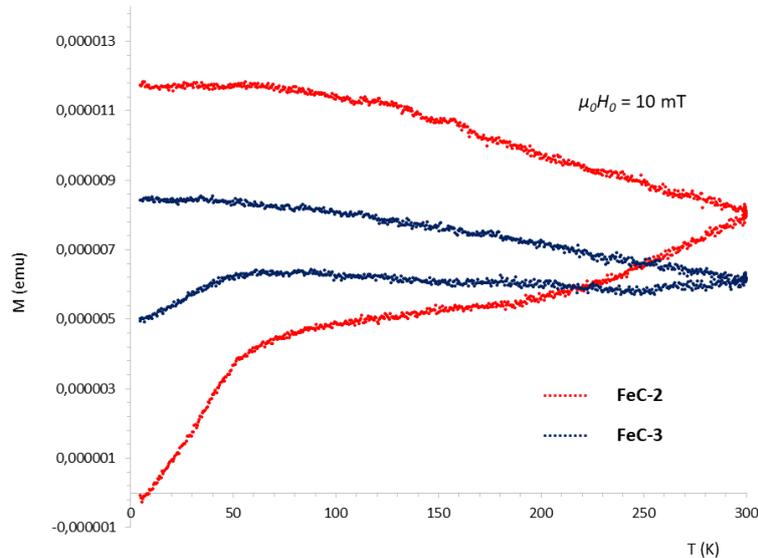


Figure 14: Courbes ZFC/FC des particules FeC-2 et FeC-3 obtenues à 10mT. Le signal a été traité par (i) normalisation par la masse de matériau magnétique, (ii) soustraction de la réponse diamagnétique du tétracosane.

De manière assez claire, on remarque que la courbe ZFC (en particulier de l'échantillon **FeC-2**) présente deux ruptures de pente. En particulier autour de 60 K, on remarque que la pente est ascendante alors qu'on s'attendrait dans un cas idéal de nanoparticules sans interactions à une diminution de la valeur de l'aimantation (cf. Figure 15). Ceci est un signe supplémentaire d'interactions entre particules avec une contribution des plusieurs populations de particules : particules isolées et agglomérats^[15,16].

Les courbes ZFC/FC ne permettent donc pas de déterminer la température de blocage et d'estimer la constante d'anisotropie des matériaux. L'analyse de Curie Weiss permet d'évaluer la force des interactions entre nanoparticules par estimation de la température d'interaction θ . Cette température est obtenue par extrapolation de la courbe $M^{-1}=f(T)$ pour $M^{-1}=0$ (voir Annexe). Pour le **FeC-2** et **FeC-3** elle est présentée en Figure 15. Pour effectuer cette analyse sur les interactions entre particules isolées, on a tracé $M^{-1}=f(T)$ en éliminant la contributions des agglomérats obtenus par ZFC/FC (pour $T>100K$). θ est déterminé comme l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses.

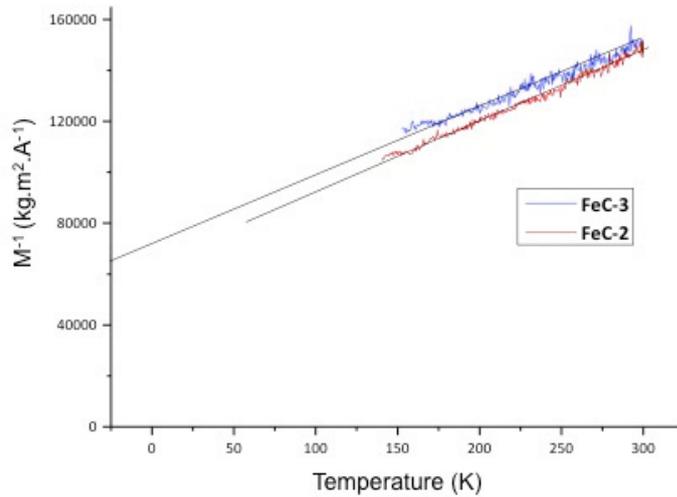


Figure 15: Analyse de Curie-Weiss des échantillons FeC-2 et FeC-3.

Les résultats de cette analyse nous permettent de montrer une température d'interaction de -230K pour l'échantillon **FeC-2** et -330K pour le **FeC-3**. Ces températures confirment alors que :

- Il subsiste des interactions dans les échantillons (intersection très éloignée de 0K) malgré la dilution dans le tétracosane
- Ces interactions inter-particules sont plus fortes dans le cas du **FeC-3**, en bon accord avec le fort état d'agglomération observé par DLS et microscopie.

Les principales propriétés des **FeC-2** et **FeC-3** déterminées au cours de cette partie sont résumées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des propriétés observées de FeC-2 et FeC-3.

| Propriétés | FeC-2 | FeC-3 |
|---|-------------------------------|---|
| Taille (nm) | 14.4 ± 1.3 | 12.1 ± 1.1 |
| SAR (W·g ⁻¹) | 1260 | 20 |
| M_s : (A·m ² ·kg ⁻¹) H_c : (T) 300 K | M_s : 170; H_c : 0.051 | M_s : 168; H_c : 0.055 |
| M_s : (A·m ² ·kg ⁻¹) H_c : (T) 300 K dans le tétracosane | M_s ~ 151; H_c : 0.020 | M_s ~ 135; H_c : 0.025 |
| M_{max} : (A·m ² ·kg ⁻¹) H_c : (T) 300 K $\mu_0 H_{ef}$ =37 mT et f =50 kHz | M_{max} ~ 84; H_c : 0.037 | M_{max} ~ 28; H_c : 0.005 |
| Température d'interaction (K) | -230 | -330 |
| R_H par DLS (nm) | 14.3 ± 1.0 | 590 ± 380 (38% en nombre) 12.1 ± 4.0 (62% en nombre) |

Une autre conclusion que l'on peut dresser à ce stade de l'étude concerne l'insuffisance des informations apportées par la mesure des propriétés magnétiques des particules de FeC en

conditions statiques (VSM à 3T). En effet, cette méthode a montré en début d'étude que les **FeC-1** et **FeC-2** disposaient des mêmes propriétés magnétiques en conditions statiques. Il est donc nécessaire d'adapter la mesure des propriétés magnétique pour comprendre les propriétés de chauffage par hyperthermie, qui est un processus dynamique. Nous avons donc mesuré les cycles d'aimantation des **FeC-2** et **FeC-3** en conditions dynamiques sous champ alternatif hautes fréquences.

3.2. MESURE DES CYCLES D'AIMANTATION A CHAMP HAUTES FREQUENCES

Nous avons effectué les mesures de cycles d'aimantation sous champ haute fréquence pour mieux comprendre le comportement de **FeC-2** et de **FeC-3** en situation d'hyperthermie. En collaboration avec Nicolas MILLE, doctorant de l'équipe Nanomagnétisme du LPCNO^[17], nous avons mesuré les cycles d'aimantation des échantillons à $\mu_0 H = 47$ mT et 50 kHz (Figure 16).

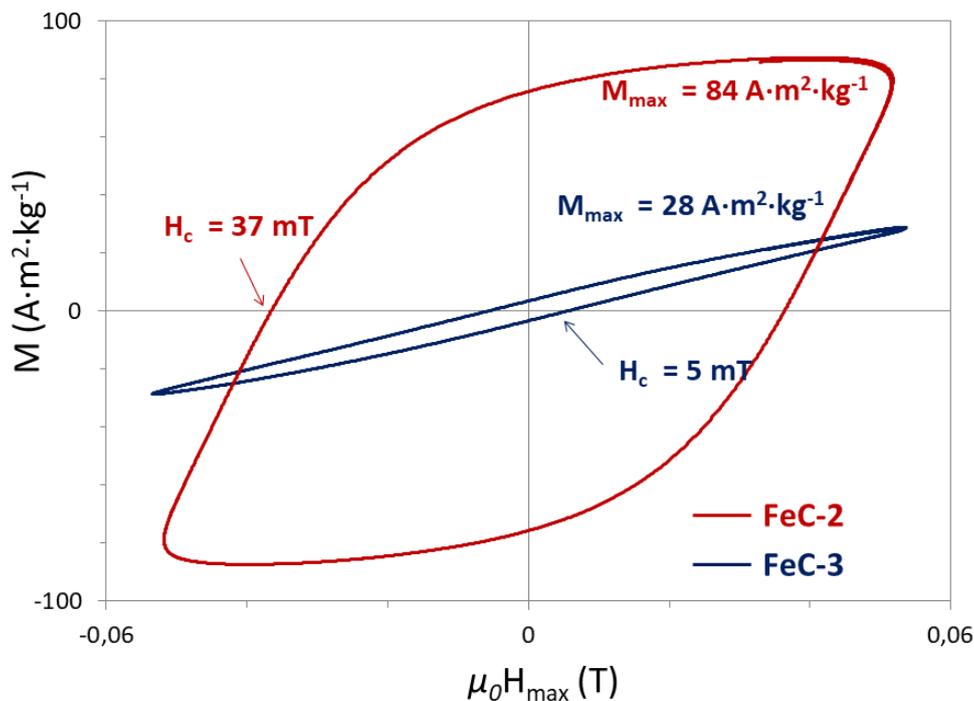


Figure 16: Cycles d'aimantation de FeC-2 et FeC-3 obtenus à 50kHz et 37mT.

On observe sur ces cycles deux comportements totalement différents. En effet, l'échantillon chauffant **FeC-2** présente une aimantation maximale de $84 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ et un champ coercitif de 37 mT à 47 mT. **FeC-3**, qui ne chauffe que très peu, présente $M_{\text{max}} = 28 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ et $H_c = 5$ mT. L'aire du cycle d'aimantation du **FeC-2** est donc bien supérieure à celle du **FeC-3** et justifie ses meilleures propriétés de chauffage. Ces résultats démontrent bien l'importance d'étudier le comportement en condition d'hyperthermie, à savoir à champ hautes fréquences. De manière complémentaire, les cycles haute fréquence (toujours à 50 kHz) ont été mesurés à 47 mT en fonction du temps afin de déterminer la durée d'induction nécessaire pour provoquer l'échauffement du milieu (Figure 17).

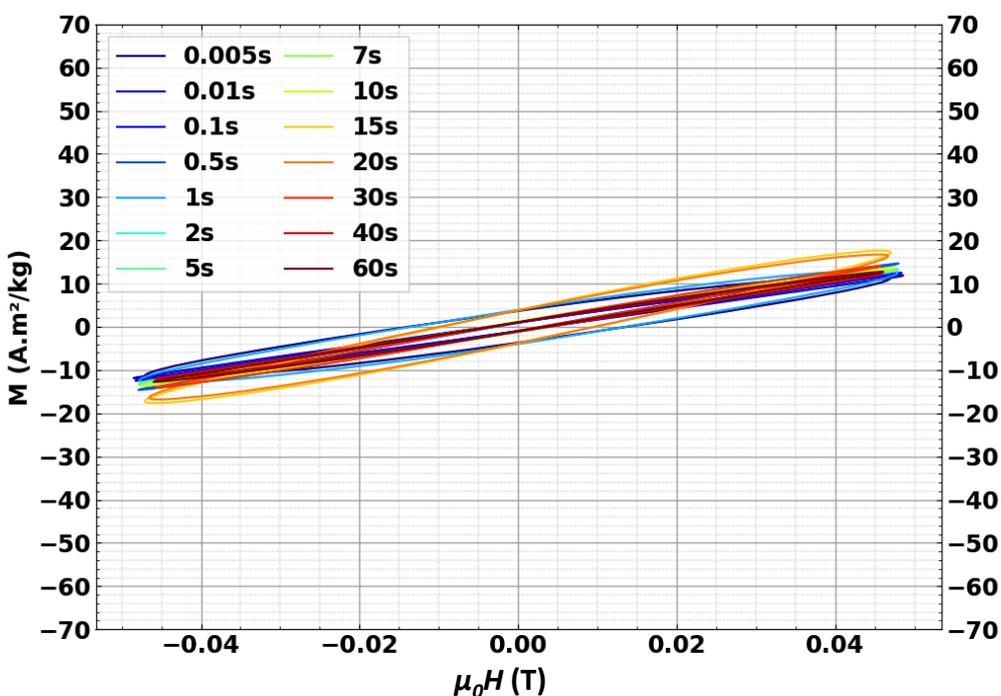
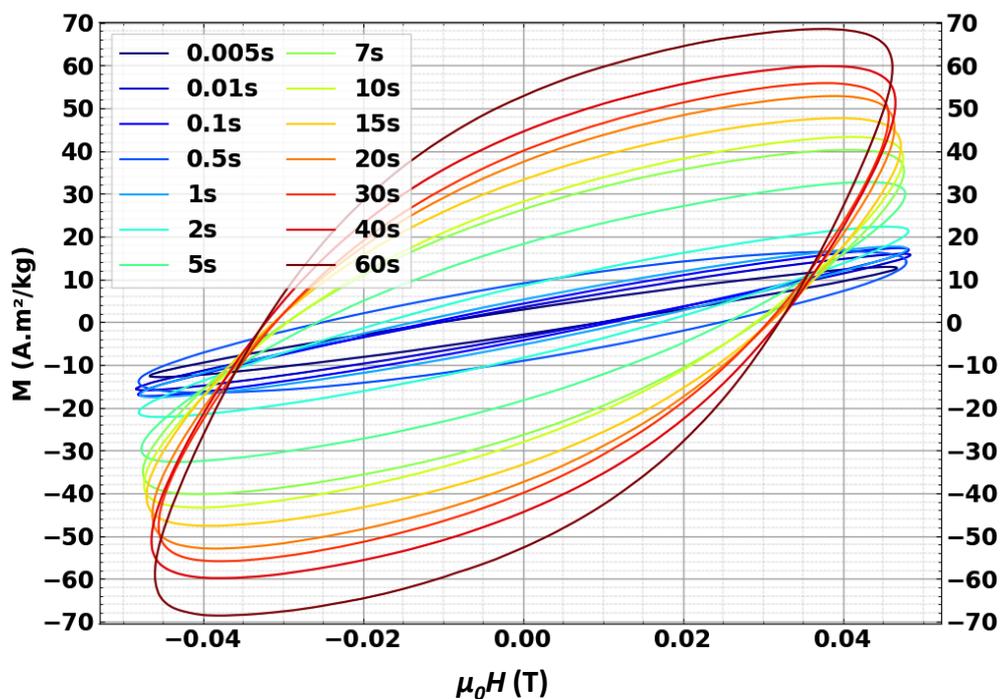


Figure 17: Cycles d'aimantation de FeC-2 (haut) et FeC-3 (bas) mesurés à 50kHz et 47mT en fonction du temps.

Ici encore, le comportement magnétique à haute fréquence en fonction du temps diffère radicalement entre les échantillons **FeC-2** et **FeC-3**. Le cycle d'aimantation du **FeC-2** s'ouvre avec le temps pour atteindre une aire maximale mesurée à 60 secondes alors que celui du **FeC-3** reste fermé.

Dans le cas du **FeC-2**, ces résultats sont en accord avec la formation d'aiguilles grâce aux faibles interactions inter-particules. Cela permet l'ouverture du cycle et les pertes de chaleur par hystérèse. Ce résultat est cohérent avec les observations en DLS, TEM sous champ et ZFC/FC. De plus, pour des

temps courts, on peut aussi identifier une période d'induction pour laquelle le SAR du **FeC-2** est faible. Cela témoigne du temps nécessaire aux particules de s'organiser en aiguilles (qu'on voit à l'œil nu) pour commencer à chauffer. Cette période, d'environ 5 secondes est ensuite marquée par l'ouverture du cycle à 10 secondes.

On peut alors estimer le SAR par mesure de son aire à 202 W/g (4,04 mJ/g) à 33 mT et 50 kHz pour une concentration en particules d'environ 10 mg/mL. Par calorimétrie (voir Figure 5d), après 10 secondes d'exposition à 33 mT et 100 kHz, le SAR mesuré est de 528 W/g (5,67 mJ/g) pour une concentration d'environ 20mg/mL de particules. Ainsi, ces deux valeurs de SAR sont en bon accord après normalisation par la fréquence et la concentration en particules.

Dans le cas de **FeC-3**, le cycle d'aimantation reste fermé, même à des temps longs. Cela est dû aux fortes interactions magnétiques inter-particules. Cela ne permet ni la réorganisation des particules en aiguilles ni le phénomène de chauffage.

La Figure 18 ci-dessous représente l'évolution de l'aire du cycle d'aimantation mesuré à 50kHz et 47mT des échantillons **FeC-2** et **FeC-3**. On y voit respectivement l'ouverture et la non ouverture des cycles en fonction du temps.

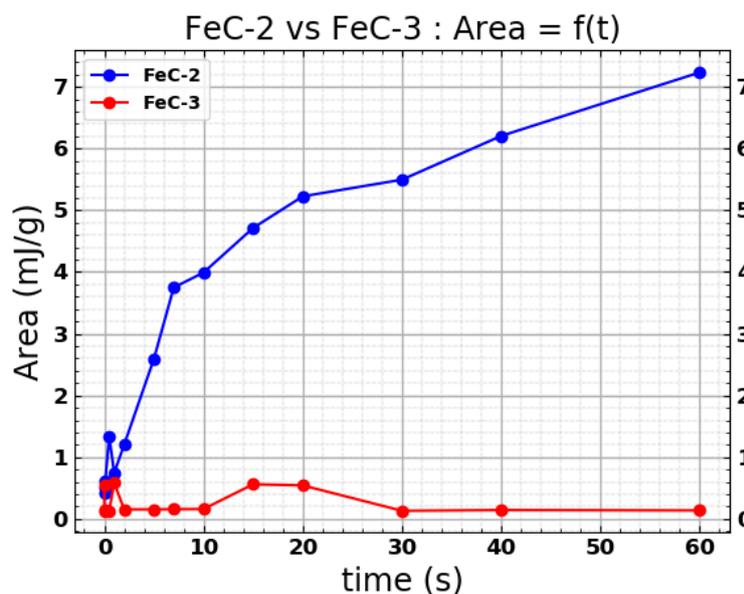


Figure 18: Evolution de l'aire du cycle d'aimantation des échantillons FeC-2 et FeC-3 en fonction du temps.

L'étude à haute fréquence a ainsi permis de mettre en évidence les conséquences des fortes interactions inter-particules et de l'état d'agglomération des particules sur leurs capacités de chauffage en condition d'hyperthermie.

3.3. CONCLUSION SUR L'IMPORTANCE DES INTERACTIONS SUR LES PROPRIETES DE CHAUFFAGE

En conclusion, nous sommes partis du constat que suivant un même mode opératoire, la carburation de particules préformées de Fe(0) permettait d'obtenir des nanoparticules FeC aux propriétés de chauffage totalement différentes. Cela est dû à la teneur en métal en fonction de la qualité du lavage des nanoparticules de Fe(0) de départ. Cette condition initiale est d'une grande importance sur les interactions inter-particules de FeC obtenues à différentes durées de carburation. Il a ainsi été mis en évidence par microscopie haute résolution et par des mesures DLS et ZFC/FC que deux types d'échantillons ont été obtenus. Le premier, obtenu après 48 heures de carburation, est composé de nanoparticules isolées qui peuvent s'organiser en aiguilles sous champ. Le second type est obtenu après 96 heures de carburation sous forme d'agglomérats, généralement encoquillés dans une couche de silice. Ces particules ne peuvent pas s'organiser en aiguille sous champ. Les propriétés magnétiques de ces deux échantillons ont pu être mesurées de manière statique et dynamique. Alors que les propriétés statiques ne montrent aucune différence significative, la mesure dynamique en condition d'hyperthermie témoigne d'un comportement radicalement différent. On observe une ouverture progressive du cycle d'aimantation en fonction du temps pour un échantillon chauffant, composé de particules isolées dont les interactions inter-particules sont modérées. A l'inverse, ce cycle reste fermé dans le cas d'un échantillon non chauffant composé d'agglomérats formés par fortes interactions entre particules.

Nous avons alors cherché à ajuster la synthèse de ces particules de manière à optimiser leurs propriétés magnétiques et leur SAR.

4. EFFET DES LIGANDS SUR LA CARBURATION

4.1. EFFET DE LA TENEUR EN METAL DES PARTICULES DE Fe(0) UTILISEES

4.1.1. RETOUR SUR LES PARTICULES DE Fe(0) UTILISEES

On a vu au cours de la première partie de ce chapitre que la teneur en métal des particules de Fe(0) est d'une grande importance dans le processus de carburation. Il nous a donc semblé important de travailler sur ce paramètre pour mieux contrôler l'étape de carburation et la rendre davantage reproductible.

Dans notre cas, l'étape de lavage au THF des particules de Fe(0) est importante. Elle nous permet d'obtenir des particules avec une teneur de 70 à 80% en métal. Plutôt que de modifier l'étape de lavage, nous avons opté pour le choix de bien purifier les nanoparticules de Fe(0), puis rajouter, en

début de carburation, une quantité calculée de ligands. Nous avons aussi fait varier la nature des ligands introduits.

4.1.2. VARIATION DE LA QUANTITE DE LIGANDS UTILISEE

Dans une première étape, nous avons conduit 4 carburations pendant 96 heures en partant de Fe(0) dont la teneur a été initialement déterminée par ATG à 73 wt%. Compte tenu des ligands utilisés dans la synthèse des particules de Fe(0), nous avons décidé d'ajouter dans chacune de ces carburations un mélange équivalent d'hexadécylamine (HDA) et d'acide palmitique (AP). La teneur en métal des particules de Fe(0) a été ajustée à 52 wt%, 46 wt%, 37 wt% et 25 wt%. Les carbures obtenus (respectivement **FeC-4**, **FeC-5**, **FeC-6** à **FeC-7**) ont été caractérisés par MET et DRX (Figure 19).

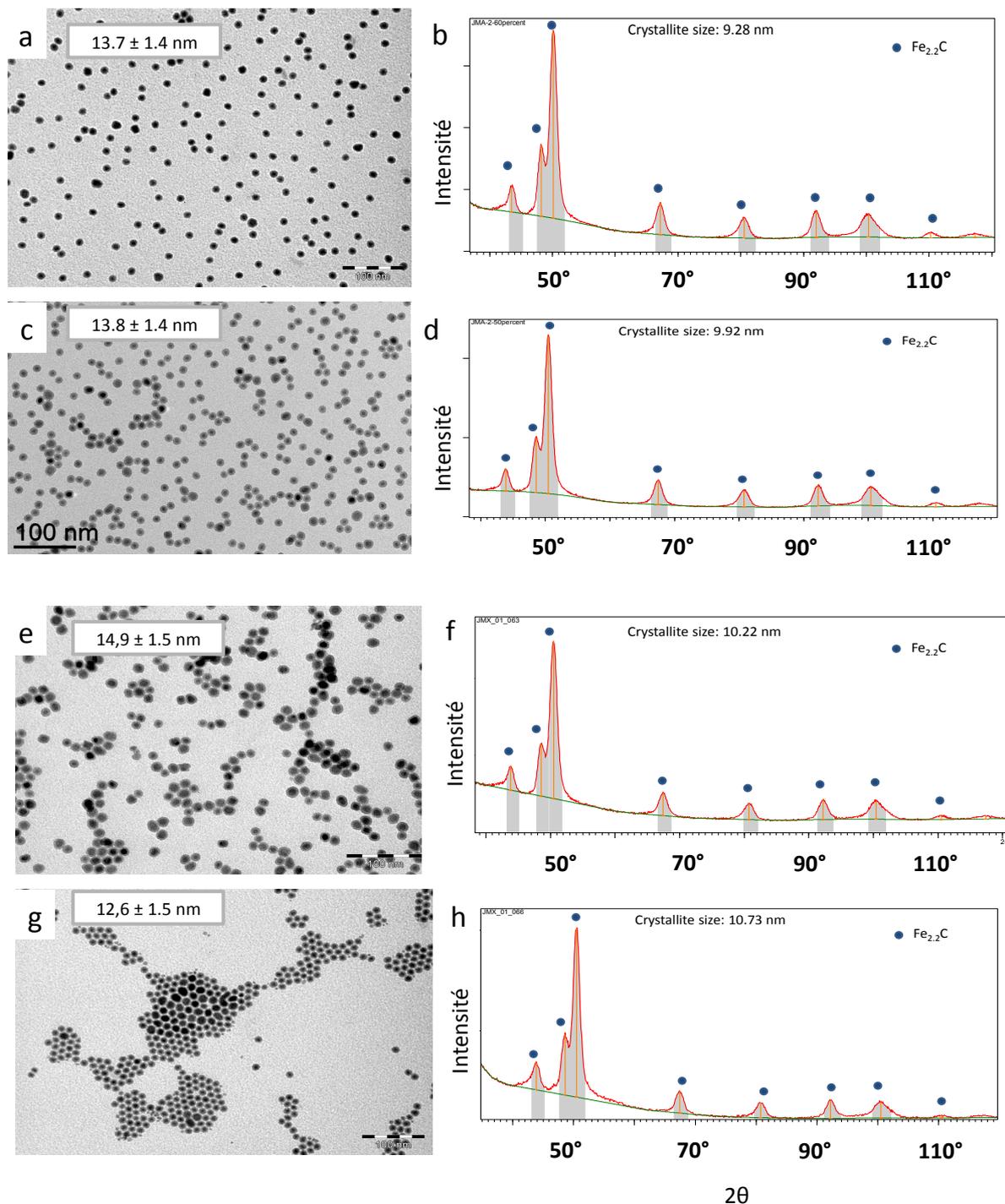


Figure 19: Observation TEM et mesure DRX de FeC-4 (a, b), FeC-5 (c, d), FeC-6 (e, f) et FeC-7 (g, h).

La consommation du mélange CO/H₂ au cours de la carburation a été suivie de la même manière que dans le cas des **FeC-1** et **FeC-2**. Il a été observé en fin de réaction pour les échantillons **FeC-4** à **FeC-7** une différence de pression de 1,6 bars, 1,2 bars, 0,8 bars et 0,5 bars. Cela démontre, en d'autres termes, une vitesse de réaction de plus en plus faible avec l'augmentation de la quantité de ligands en solution. Cette observation est en bon accord avec l'idée que la surface des particules est moins accessible et l'incorporation de carbone dans le réseau plus difficile avec l'ajout de ligands. La diffraction des rayons X permet de calculer par la formule de Scherrer la taille des cristallites. On

observe une légère augmentation de la taille avec la diminution de la quantité de ligands (de 9,3 nm à 10,7 nm).

Les mesures magnétiques statiques sont conformes aux études précédentes et n'apportent pas d'information supplémentaire dans cette partie de l'étude. Tous les échantillons obtenus ont pu être redispersés dans le mésitylène et la présence d'agglomérats n'a pas été observée en microscopie. Le SAR des particules en solution dans le mésitylène a été mesuré à 47 mT et 100 kHz (Figure 20).

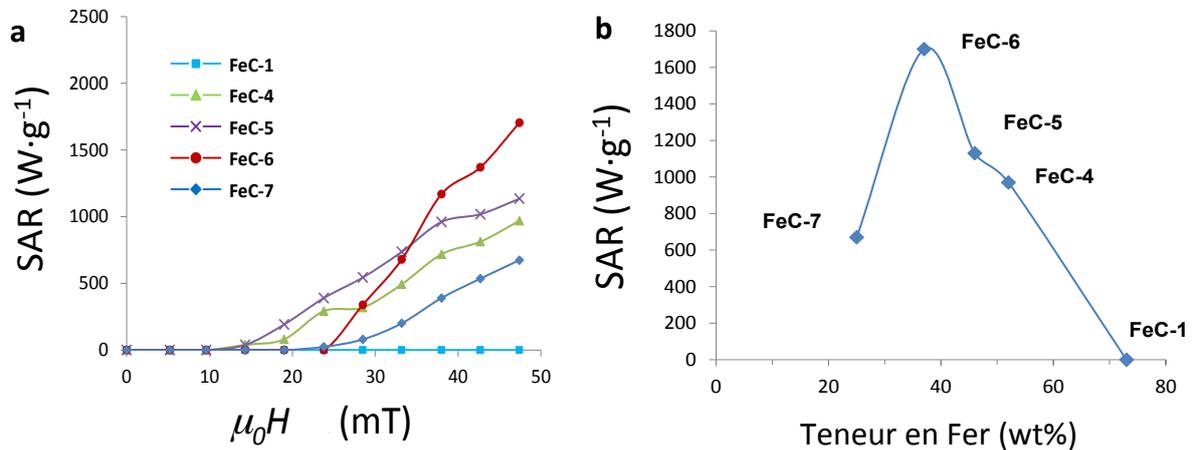


Figure 20: Mesures du SAR à 100kHz pour les échantillons FeC-1 et FeC-4 à FeC-7 (a), valeurs du SAR à 47 mT et 100 kHz en fonction de la teneur en métal (b).

Tous les échantillons de FeC obtenus en augmentant la quantité de ligands de Fe(0) avant carburation chauffent à 100 kHz. Dans le cas du **FeC-6** (Fe = 37 wt%), on obtient la plus haute valeur de SAR (1700 W/g) et l'échantillon commence à chauffer dès 30 mT. Pour une teneur en métal de 24 wt%, on observe une diminution du SAR obtenu, à 670 W/g (**FeC-7**). L'augmentation de la teneur en métal mène aussi à une diminution du SAR, jusqu'à son effondrement à 0 W/g dans le cas du **FeC-1** étudié précédemment.

Le Tableau 4 récapitulatif des principales caractéristiques déterminées pour les échantillons **FeC-4** à **FeC-7** est présenté ci-dessous.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des propriétés observées de FeC-4 à FeC-7.

| Propriétés | FeC-4 | FeC-5 | FeC-6 | FeC-7 |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| wt% Fe après ajustement | 52% | 46% | 37% | 25% |
| ΔP après réaction (bar) | 1.6 | 1.2 | 0.8 | 0.5 |
| Taille (nm) | 13.7 ± 1.4 nm | 13.8 ± 1.4 nm | 14.9 ± 1.5 nm | 12.6 ± 1.5 nm |
| Taille de cristallite (nm) | 9.3 | 9.9 | 10.2 | 10.7 |
| SAR ($W \cdot g^{-1}$) | 970 | 1130 | 1700 | 670 |

4.2. EFFET DE LA NATURE DES LIGANDS UTILISES

Nous nous sommes placés dans les conditions menant au SAR le plus élevé (Fe 37 wt% en début de réaction). Nous avons varié la nature du ligand ajouté : soit uniquement de l'acide palmitique (**FeC-8**), soit de l'hexadécylamine (**FeC-9**). L'observation au MET et les diffractogrammes de rayons X sont présentés en Figure 21.

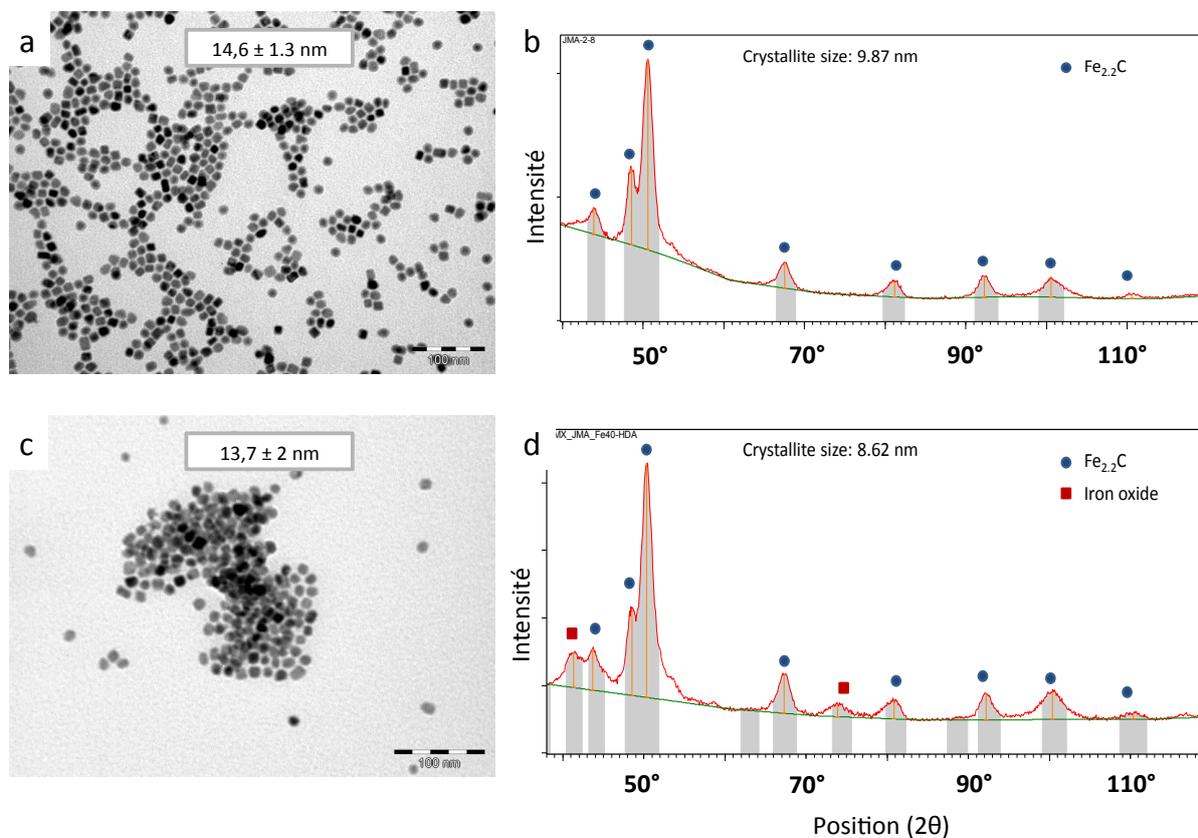


Figure 21: Observation TEM et mesure DRX des échantillons FeC-8 (a, b) et FeC-9 (c, d).

L'utilisation d'acide palmitique uniquement mène à des particules légèrement plus grosses que dans le cas de HDA. Ceci est confirmé par la mesure de la taille de cristallites par DRX. Cependant, les particules **FeC-8** sont bien dispersées et ne présentent pas d'agglomérats. Concernant l'utilisation de HDA, on remarque la présence d'une phase oxydée de fer sur le diffractogramme des nanoparticules **FeC-9**. De plus, cet échantillon présente un certain état d'agglomération observé en microscopie.

Le SAR en solution a été mesuré à 47mT et 100kHz en solution dans le mésitylène (Figure 22).

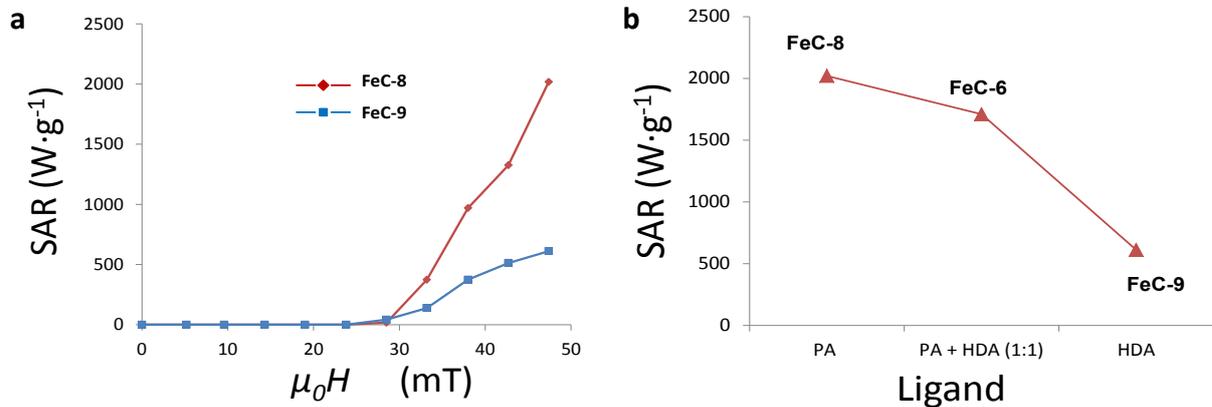


Figure 22: Mesures du SAR à 100kHz pour les échantillons FeC-8 à FeC-9 (gauche), valeurs du SAR à 47mT, 100kHz, en fonction de la teneur en métal (droite).

On constate que dans le cas du **FeC-8**, le SAR s'élève à 2020 W/g à 47 mT contre seulement 610 W/g pour le **FeC-9**. Cette dernière valeur peut être mise en relation avec l'état d'agglomération et d'oxydation de l'échantillon. De plus, on sait que l'acide palmitique se lie plus fortement à la surface de Fe(0) que HDA^[2]. Ainsi, la surface des particules de Fe(0) stabilisées par un excès de AP est moins sujette à une forte carburation que celle stabilisée par HDA. La chute de pression mesurée après réaction est en effet de 0,7 bars dans le cas de l'échantillon **FeC-8** et 2 bars dans le cas du **FeC-9**. Par conséquent, suivant le même raisonnement que précédemment, **FeC-9** semble donc présenter des plus fortes interactions inter-particules que **FeC-8**. Cela mène à leur agglomération et la diminution de leur SAR.

Puisque le **FeC-8** présente le SAR le plus haut obtenu par cette étude, sa composition a pu être analysée par spectroscopie Mössbauer à 4K (Figure 23, Tableau 5).

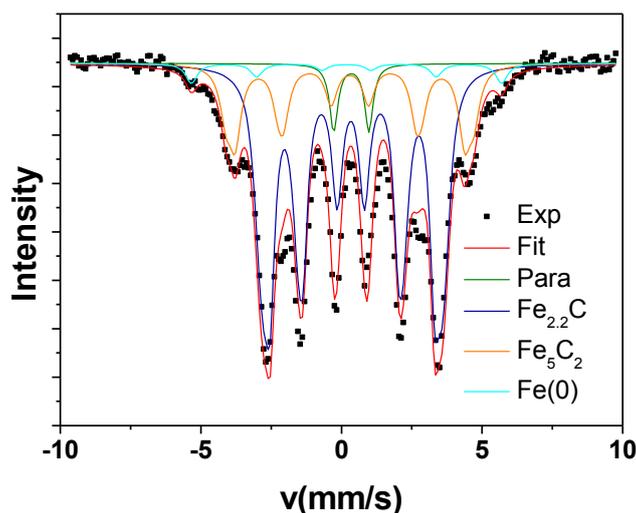


Figure 23: Spectre Mössbauer de l'échantillon FeC-8 obtenu à 4K.

Tableau 5 : Paramètres d'ajustement du spectre Mössbauer de l'échantillon FeC-8.

| Phases | δ (mm/s) | Q (mm/s) | $\mu_0 H_{hyp}$ (T) | W (mm/s) | % | |
|--------------------------------|-----------------|----------|---------------------|----------|------|------|
| Espèces paramagnétiques | 0.31 | 1.02 | | 0.2 | 4.9 | 4.1 |
| Fe _{2.2} C | 0.36 | 0.03 | 18.1 | 0.2 | 25.1 | 69.6 |
| | 0.37 | 0.03 | 19.5 | 0.25 | 44.5 | |
| Fe ₅ C ₂ | 0.29 | | 27.0 | 0.25 | 14.4 | 24.8 |
| | 0.36 | | 24.6 | 0.25 | 10.4 | |
| Fe(0) | 0 | | 35.0 | 0.25 | 1.1 | 1.5 |
| | 0.15 | | 33.0 | 0.25 | 0.4 | |

Les paramètres d'ajustement du spectre Mössbauer nous permettent d'estimer la composition du **FeC-8** à 69,6% de Fe_{2.2}C et 24,8% de Fe₅C₂, comparables à celle du **FeC-ref** (71,2% Fe_{2.2}C et 24,4% Fe₅C₂).

4.3. CONCLUSION SUR L'INFLUENCE DES LIGANDS SUR LA CARBURATION

Cette étude expérimentale a permis d'apporter une solution au phénomène d'agglomération des particules de FeC en ajustant l'état de surface des particules de Fe(0). Pour ce faire, des ligands ont été ajoutés en début de carburation. Ces ligands permettent de maintenir les particules dispersées en solution et ralentissent l'incorporation du carbone dans le réseau cristallin. De plus, ils maintiennent une certaine mobilité entre particules qui permet d'assurer des SAR élevés.

La nature des ligands introduits est d'une grande importance. L'acide palmitique se coordonne plus fortement à la surface. Cela protège la surface de l'oxydation par l'eau produite pendant l'étape de la carburation et modère aussi les trop fortes interactions entre particules. Ainsi, en ajustant la teneur

en métal des particules de Fe(0) à 37 wt% avec de l'acide palmitique, les particules de FeC obtenues après carburation présentent le SAR le plus élevé de cette étude. Il s'élève à 2020 W/g à 47 mT et 100 kHz.

Le tableau 6 ci-dessous récapitule des principales observations faites dans cette étude est présenté.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des propriétés observées de FeC-4 à FeC-9.

| Propriétés | FeC-4 | FeC-5 | FeC-6 | FeC-7 | FeC-8 | FeC-9 |
|---------------------------------|---------------|--|---------------|---------------|--|----------------|
| wt% Fe après ajustement | 52% | 46% | 37% | 25% | 37% (PA) | 37% (HDA) |
| ΔP après réaction (bar) | 1.6 | 1.2 | 0.8 | 0.5 | 0.7 | 2.0 |
| Taille (nm) | 13.7 ± 1.4 nm | 13.8 ± 1.4 nm | 14.9 ± 1.5 nm | 12.6 ± 1.5 nm | 14.6 ± 1.3 nm | 13.7 ± 2.0 nm |
| Taille de cristallite (nm) | 9.3 | 9.9 | 10.2 | 10.7 | 9.9 | 8.6 (Oxidized) |
| SAR (W·g ⁻¹) | 970 | 1130 | 1700 | 670 | 2020 | 610 |
| | | Fe _{2.2} C (55.8%) | | | Fe _{2.2} C (69.6%) | |
| Mössbauer | - | Fe ₅ C ₂ (29.1%) | - | - | Fe ₅ C ₂ (24.8%) | - |
| | | Fe(0) (4.6%) | | | Fe(0) (1.5%) | |

5. CONCLUSION SUR L'ETUDE DE LA CARBURATION DES PARTICULES DE Fe(0)

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'une forte teneur en métal des particules de Fe(0) utilisées pour la carburation peut mener à l'agglomération des nanoparticules de FeC. Ce phénomène est principalement dû à de fortes interactions entre particules de FeC et cela participe à la réduction de leur mobilité. Ces fortes interactions justifient l'incapacité des nanoparticules à s'organiser en aiguilles sous champ magnétique haute fréquence. Pour cette raison, le SAR des particules obtenues s'effondre.

Pour pallier à ce problème, l'état de surface des particules de Fe(0) a été ajusté par ajout de ligands afin de contrôler l'étape de carburation. La nature et la quantité des ligands ajoutés est d'une grande importance puisque l'utilisation de Fe(0) (37 wt% en métal) stabilisé par de l'acide palmitique permet d'obtenir des nanoparticules de FeC dont le SAR est maximisé. En suivant ces différentes observations, la synthèse des carbures de fer a pu être mieux comprise et les propriétés

magnétiques macroscopiques ont été rendues plus robustes et reproductibles. Le SAR obtenu dans les meilleures conditions est de 2000W/g à 47mT, 100kHz.

Un schéma synthétique des différents phénomènes observés au cours de cette étude est proposé ci dessous (Figure 24).

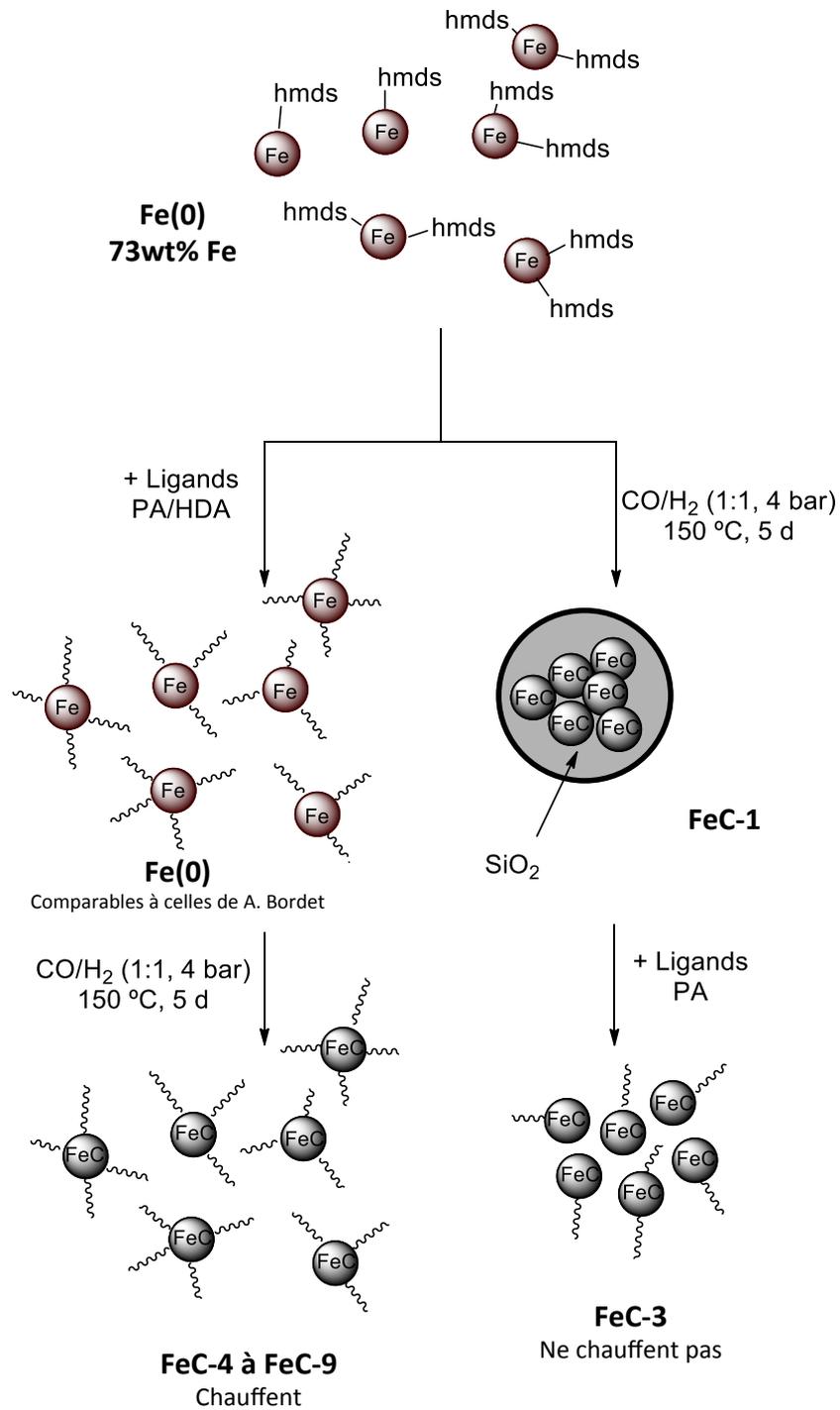


Figure 24: Schéma synthétique des conclusions expérimentales observées lors de la carburation de Fe(0).

REFERENCES

- [1] A. Meffre, S. Lachaize, C. Gatel, M. Respaud, B. Chaudret, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13464–13469.
- [2] L. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 549–557.
- [3] F. Dumestre, *Science*, **2004**, *303*, 821–823.
- [4] A. Bordet, *Thèse: Une Nouvelle Génération de Nano-Catalyseurs à Base de Carbure de Fer Pour Le Stockage Chimique de l'énergie*, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, **2016**.
- [5] A. Bordet, L. M. Lacroix, P. F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.
- [6] A. Bordet, J. M. Asensio, K. Soulantica, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4047–4051.
- [7] A. Bordet, L. M. Lacroix, K. Soulantica, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1727–1731.
- [8] C. Haase, U. Nowak, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85*, 2–6.
- [9] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, D. Serantes, I. Conde-Leborán, I. Kazakis, G. Stefanou, L. Peña, R. Galceran, L. Balcells, C. Monty, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3737–3744.
- [10] X. Batlle, M. García del Muro, a. Labarta, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 6440–6445.
- [11] B. Mehdaoui, R. P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudret, M. Respaud, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 1–10.
- [12] D. Serantes, K. Simeonidis, M. Angelakeris, O. Chubykalo-Fesenko, M. Marciello, M. Del Puerto Morales, D. Baldomir, C. Martinez-Boubeta, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5927–5934.
- [13] C. Blanco-Andujar, D. Ortega, P. Southern, Q. A. Pankhurst, N. T. K. Thanh, *Nanoscale* **2015**, *7*, 1768–1775.
- [14] M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalacos, M. Muhammed, *Langmuir* **2004**, *20*, 2472–2477.
- [15] M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. P. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalacos, M. Muhammed, *Langmuir* **2004**, *20*, 2472–2477.
- [16] C. Stauch, S. Späth, T. Ballweg, R. Luxenhofer, K. Mandel, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *505*, 605–614.
- [17] V. Connord, B. Mehdaoui, R. P. Tan, J. Carrey, M. Respaud, *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85*, 093904.

- **Chapitre 3 : Utilisation de FeCo en catalyse par hyperthermie magnétique**

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|------------|
| Introduction..... | 123 |
| 1. Optimisation des propriétés de chauffage par modification des propriétés magnétiques d'alliages de Fer-Cobalt : synthèse d'un système $Fe_{1-x}Co_x$ | 125 |
| 1.1. Synthèse d'alliages $Fe_{1-x}Co_x$ | 125 |
| 1.1.1. Synthèse de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ développée au LPCNO | 125 |
| 1.1.2. Ajustement de la synthèse de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ pour obtenir des alliages $Fe_{1-x}Co_x$ | 126 |
| 1.2. Détermination de la morphologie, structure et composition des alliages de Fe-Co | 127 |
| 1.2.1. Observation de la morphologie par microscopie électronique à transmission | 127 |
| 1.2.2. Détermination de la structure cristalline (DRX) | 128 |
| 1.2.3. Composition des alliages $Fe_{1-x}Co_x$ | 130 |
| 1.2.3.1. Micro-analyse (ICP-MS)..... | 130 |
| 1.2.3.2. Spectroscopie de perte d'énergie (EELS)..... | 131 |
| 1.2.3.2.1. Méthodologie | 131 |
| 1.2.3.2.2. $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | 132 |
| 1.2.3.2.3. $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ | 133 |
| 1.2.3.2.4. $Fe_{0,8}Co_{0,2}$ | 134 |
| 1.2.3.2.5. $Fe_{0,9}Co_{0,1}$ | 135 |
| 1.2.3.3. Spectroscopie Mössbauer | 136 |
| 1.2.4. Bilan sur la composition et la structures des alliages $Fe_{1-x}Co_x$ | 137 |
| 1.3. Propriétés magnétiques et puissance de chauffe des alliages $Fe_{1-x}Co_x$ | 138 |
| 1.3.1. Mesure des propriétés magnétiques..... | 138 |
| 1.3.2. Mesure de la puissance de chauffe des alliages $Fe_{1-x}Co_x$ | 140 |
| 1.3.3. Conclusion et perspectives | 141 |
| 1.3.3.1. Conclusion..... | 141 |
| 1.3.3.2. Perspectives..... | 142 |
| 1.3.3.2.1. Mesure de la température de Curie effective des alliages par mesure des cycles d'aimantation à haute température..... | 142 |
| 1.3.3.2.2. Estimation du SAR par mesure des cycles d'aimantation à haute fréquence | 142 |
| 1.3.3.2.3. Mesure du SAR des particules supportées en fonction de la température | 142 |
| 2. Utilisation de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ en catalyse par hyperthermie magnétique à haute température..... | 143 |
| 2.1. Réaction de Sabatier | 143 |
| 2.2. Reformage à sec d'alcane légers | 146 |
| 2.2.1. Reformage à sec du propane..... | 146 |
| 2.2.2. Reformage à sec du méthane..... | 148 |
| 2.3. Déshydrogénation du Propane | 149 |
| 2.3.1. Choix du catalyseur..... | 149 |
| 2.3.1.1. Etat de l'art..... | 149 |
| 2.3.1.2. Préparation du Pt/Sn..... | 150 |
| 2.3.2. Utilisation de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ pour la deshydrogénation du propane | 151 |
| 2.3.3. Utilisation du système $Fe_{1-x}Co_x$ pour l'activation de la deshydrogénation du propane..... | 153 |
| 3. Etude des facteurs d'instabilité du système catalytique à haute température..... | 156 |
| 3.1. Stabilité du système activé par $Fe_{0,5}Co_{0,5}$: exemple de la deshydrogénation du propane..... | 156 |
| 3.2. Suivi du frittage | 157 |
| 3.3. Dépôt de Carbone | 158 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.1. Observations issues de la littérature..... | 158 |
| 3.3.2. Etude du dépôt de carbone dans le cas de la déshydrogénation du propane par hyperthermie magnétique | 159 |
| 3.4. Conclusion | 159 |
| 4. Stabilisation du système catalytique à hautes températures par utilisation de nanoparticules cœur@coquille FeCo@C et Co@C..... | 160 |
| 4.1. Synthèse et caractérisations de FeCo@C et Co@C | 160 |
| 4.1.1. Enrobage des agents chauffants dans une coquille de carbone | 160 |
| 4.1.1.1. Synthèse des agents chauffants..... | 160 |
| 4.1.1.2. Enrobage des agents chauffants dans une coquille de carbone..... | 161 |
| 4.1.2. Caractérisation structurale des particules FeCo@C et Co@C | 162 |
| 4.1.2.1. Observation au MET..... | 162 |
| 4.1.2.2. Observation au HR-MET..... | 162 |
| 4.1.2.3. Observations complémentaires | 163 |
| 4.1.3. Propriétés magnétiques et puissance de chauffe de FeCo@C et Co@C | 164 |
| 4.1.3.1. Mesure des propriétés magnétiques de FeCo@C et Co@C | 164 |
| 4.1.3.2. Evaluation de la puissance de chauffe de FeCo@C et Co@C | 165 |
| 4.1.4. Bilan..... | 166 |
| 4.2. Utilisation de FeCo@C et Co@C comme agents chauffants à haute température de catalyse par hyperthermie magnétique | 167 |
| 4.2.1. Réaction de sabatier | 167 |
| 4.2.2. Déshydrogénation du propane | 168 |
| 4.2.3. Reformage a sec des alcanes légers | 171 |
| 4.2.3.1. Reformage à sec du méthane | 171 |
| 4.2.3.2. Reformage à sec du propane | 173 |
| 4.2.4. Etude de stabilité (cas du reformage à sec du propane) | 176 |
| 4.3. Bilan | 178 |
| 5. Conclusion | 178 |
| Références..... | 180 |

INTRODUCTION

On a vu au cours du chapitre bibliographique que l'hyperthermie magnétique permet d'échauffer un catalyseur pour activer de manière dynamique différentes réactions catalytiques. Nous avons aussi mis en évidence que les propriétés de chauffage de l'agent chauffant magnétique sont influencées par sa taille, sa forme et sa composition chimique. Jusqu'à présent au LPCNO, l'attention a été portée sur les carbures de fer qui ont permis d'atteindre une température globale de système de l'ordre de 350°C à 64 mT et 300 kHz,^[1]. D'autres groupes, comme celui de Mortensen et al. pour l'entreprise Haldor Topsoe ont montré qu'il est possible d'apporter davantage de chaleur pour activer des réactions à plus hautes températures (>700°C). Ils ont ainsi activé le reformage humide du méthane en utilisant un alliage de nickel-cobalt. Selon les auteurs, la température de Curie de l'agent chauffant est d'une grande importance puisqu'elle définit la température maximale atteignable lors du chauffage par hyperthermie magnétique. Cela est permis par le maintien des propriétés ferromagnétiques du matériau^[2]. L'utilisation des carbures de fer apparaît donc limitée à températures relativement basses dans la mesure où sa température de Curie est estimée à 400-450°C (suivant les phases considérées, ici Fe_{2,2}C^[3]).

Afin d'élever la température du milieu réactionnel pour activer des réactions catalytiques à plus hautes températures, on peut donc penser à Fe(0) ($T_{c, \text{fer}}=750^\circ\text{C}$) ou à des alliages de fer et de cobalt ($T_{c, \text{cobalt}}=1300^\circ\text{C}$)^[4]. Le cobalt pur présente une température de Curie élevée mais est un matériau magnétique trop dur pour permettre son échauffement en conditions d'hyperthermie raisonnables.

Aussi, au cours du chapitre bibliographique, on a évoqué l'intérêt d'utiliser des alcanes légers plutôt que de lourds hydrocarbures issus de l'exploitation du pétrole afin de synthétiser des carburants synthétiques. Parmi ces alcanes, le propane et le méthane sont de bons réactifs et peuvent être utilisés à travers les trois réactions suivantes:

- L'hydrogénolyse des liaisons C-C, qui permet de décomposer un alcane d'au moins deux carbones en présence d'hydrogène en alcanes plus légers (éthane, méthane dans le cas du propane). Cette réaction est activée dès 300°C à pression ambiante par des catalyseurs à base de platine et est endothermique ($\Delta H_{300\text{K}, \text{Hydrogénolyse Propane}} = 200 \text{ kJ/mol}$)^[5].
- La déshydrogénation, ou thermocraquage, qui permet de former l'alcène correspondant (le propène). C'est une réaction aussi endothermique ($\Delta H_{300\text{K}, \text{Déshydrogénation propane}} = 124 \text{ kJ/mol}$) qui est efficace pour des températures généralement supérieures à 700°C dans le cas du propane et est catalysée par des dérivés du platine. L'empoisonnement de ses sites actifs pour l'hydrogénolyse par de l'étain permet d'augmenter la sélectivité pour le propène^[6]. La thermodynamique limite la conversion du propane en propène à hauteur de 30% avec des sélectivités dans le cas d'un catalyseur correctement empoisonné à hauteur de 95%^[7].

- Le reformage à sec (*dry reforming*) d'alcane consiste à introduire un mélange de gaz composé d'alcane C_nH_{2n+2} et de CO_2 afin de produire un mélange CO , H_2 (gaz de synthèse, *syngaz*). Cette réaction est hautement endothermique et est généralement catalysée par le nickel. Ainsi, dans le cas du propane (*Propane Dry Reforming*, PDR), la réaction est opérée à des températures de l'ordre de 550-700°C ($\Delta H_{300K, PDR} = 620$ kJ/mol). Le reformage du méthane (*Methane Dry Reforming* en anglais, MDR) ($\Delta H_{300K, MDR} = 247$ kJ/mol) nécessite de plus hautes températures (>700°C). Dans les deux cas, les conversions vont de 60% à 90% selon la température de travail et le support utilisé^[8,9].

Ces réactions peuvent être utilisées comme réactions témoins afin de tester différentes compositions d'agents chauffants pour confirmer l'influence de la température de Curie sur le régime de température atteignable en conditions d'hyperthermie magnétique (Figure 1).

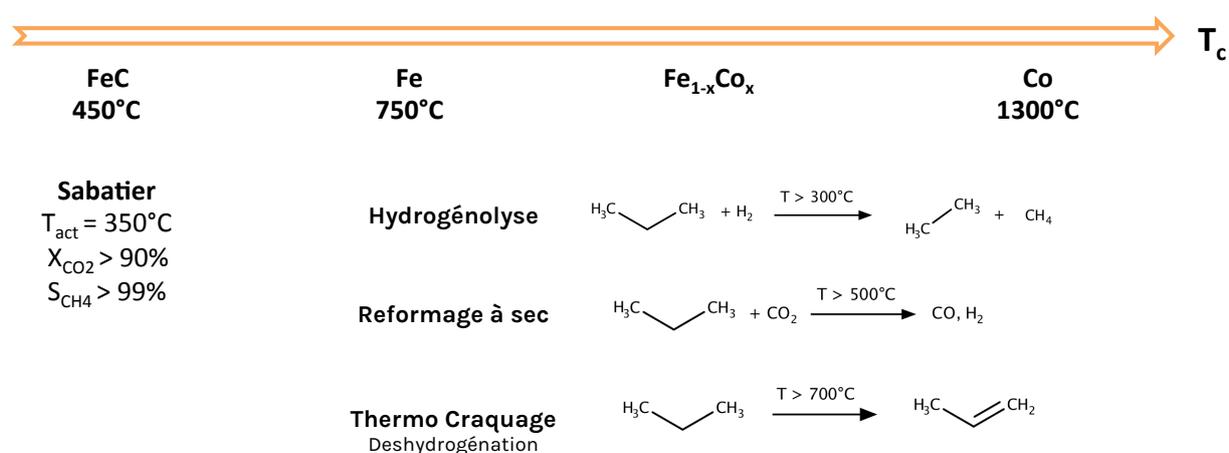


Figure 1: Températures de Curie de différents agents magnétiques et réactions catalytiques endothermiques envisagées.

Ainsi, au cours de ce chapitre, nous avons dans un premier temps synthétisé une gamme d'alliages $Fe_{1-x}Co_x$ avec x (la fraction atomique en Co) croissant afin de montrer l'influence de l'ajout de cobalt sur leurs propriétés de chauffe. La caractérisation morphologique, structurale et magnétique des nanoparticules obtenues sera mise en relation avec les propriétés de chauffe observées. Dans un second temps, ces agents chauffants seront exploités en conditions catalytiques sur les réactions mentionnées ci-dessus afin de confirmer la montée progressive en température du système avec l'ajout de cobalt. Enfin, dans une dernière partie, l'étude de l'instabilité causée par les hautes températures sera abordée. Cela nous a permis d'investiguer une stratégie de stabilisation du système catalytique par enrobage des agents chauffants dans une coquille de carbone.

1. OPTIMISATION DES PROPRIETES DE CHAUFFAGE PAR MODIFICATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES D'ALLIAGES DE FER-COBALT : SYNTHÈSE D'UN SYSTÈME $Fe_{1-x}Co_x$

1.1. SYNTHÈSE D'ALLIAGES $Fe_{1-x}Co_x$

1.1.1. SYNTHÈSE DE $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ DÉVELOPPÉE AU LPCNO

La synthèse de FeCo ($Fe_{0,5}Co_{0,5}$) a été détaillée au cours du chapitre bibliographique. Elle consiste en la décomposition de $[Co\{N(SiMe_3)_2\}_2(THF)]$ et $\{Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2\}_2$ en présence de HDA et HDAHCl sous atmosphère de H_2 ^[10]. Cette synthèse permet d'obtenir, sans traitement thermique post-synthèse, des particules sphériques, monodisperses, de $11,4 \pm 0,7$ nm. Elles présentent une structure bcc et les structures observées sont de type oignon ou cœur coquille (avec un cœur plus riche en Co que la coquille). Leur aimantation à saturation s'élève à $226 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à 300K.

La synthèse est schématisée en Figure 2 et a constitué la base pour la synthèse des nanoparticules Fe_xCo_y préparées dans ce chapitre. Les détails de synthèse sont exposés en partie expérimentale.

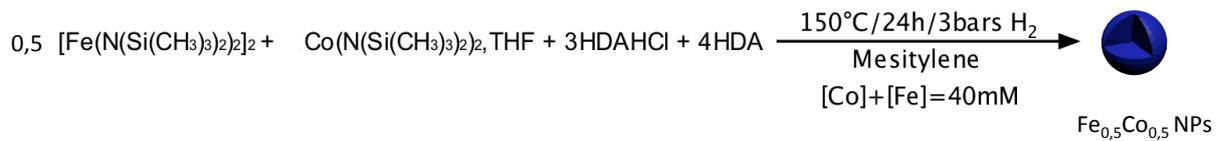


Figure 2: Synthèse des nanoparticules de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$.

L'image MET, le diffractogramme X et le cycle d'hystérésis de ces nanoparticules sont présentés en Figure 3.

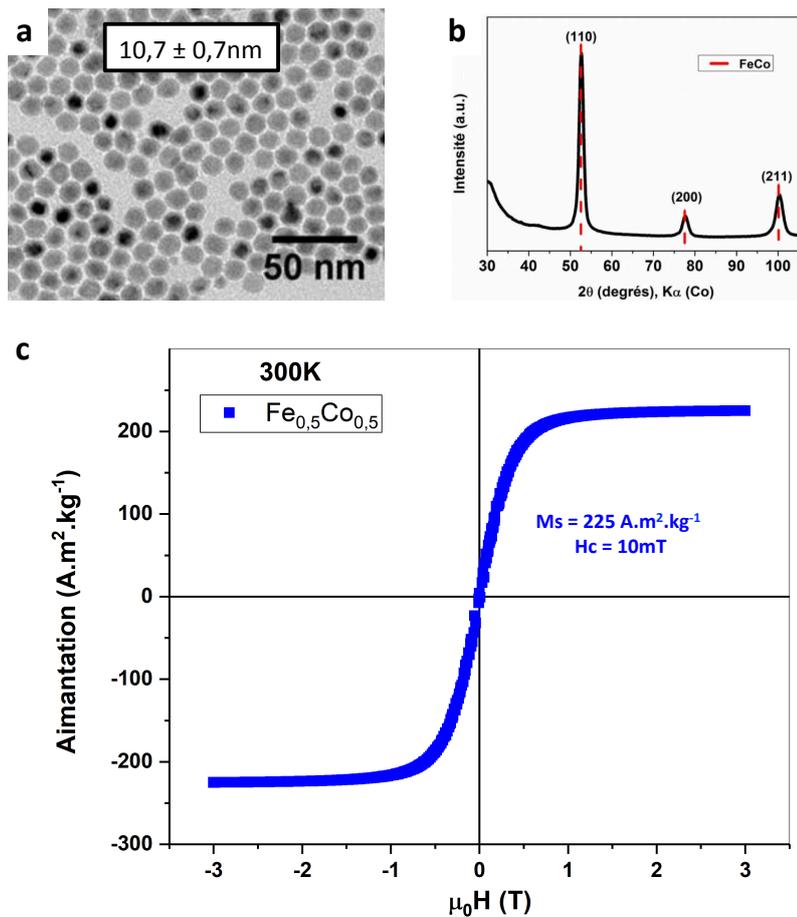


Figure 3: (a) Cliché MET, (b) diffractogramme des rayons X et (c) mesure VSM à 300K et 3T d'un échantillon de nanoparticules de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$. Figures a et b tirées de la thèse de C. Garnero ^[11].

1.1.2. AJUSTEMENT DE LA SYNTHÈSE DE $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ POUR OBTENIR DES ALLIAGES $Fe_{1-x}Co_x$

Afin d'obtenir des nanoparticules de Fe_yCo_x ($y=1-x$), nous avons ajusté la synthèse des particules de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ (Figure 4). Brièvement, la concentration totale en atomes métalliques ($Y + X$) a été gardée constante (2 équivalents d'atomes métalliques pour 7 équivalents de ligands, soit un rapport de 0,29), mais le ratio Y/X a été varié de manière à ajuster la fraction atomique de Co. La température et la durée de la réaction ainsi que la pression de H_2 n'ont pas été modifiées. On pourra se référer à la partie expérimentale pour plus de détails.

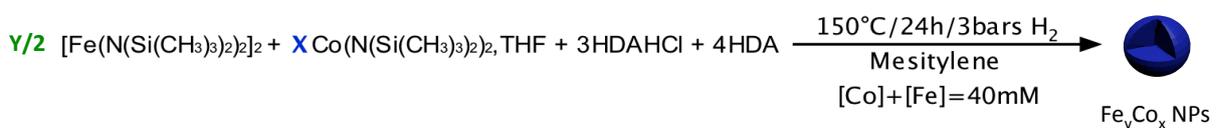


Figure 4: Synthèse des particules de Fe_yCo_x .

Dans le cadre de cette étude, nous avons varié la valeur de x ($x = 0,1 / 0,2 / 0,3 / 0,5$). Les alliages obtenus ont été caractérisés, d'abord morphologiquement et structuralement. Leurs propriétés magnétiques ont été étudiées dans un second temps et mises en relation avec les puissances de chauffe mesurées.

1.2. DETERMINATION DE LA MORPHOLOGIE, STRUCTURE ET COMPOSITION DES ALLIAGES DE FE-CO

1.2.1. OBSERVATION DE LA MORPHOLOGIE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

L'observation au MET des échantillons a permis d'observer la morphologie et la taille des objets obtenus.

Les particules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ (Figure 5a), $\text{Fe}(0)$ (Figure 5e) et FeC (Figure 5f) sont sphériques et monodisperses avec une taille respectivement de $10,2 \pm 0,7$ nm, $12,5 \pm 0,6$ nm et $15,1 \pm 0,9$ nm. Ces observations sont en accord avec celles issues des travaux précédents menés par l'équipe.

Les synthèses de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ avec $x = 0,1$ (Figure 5d), $0,2$ (Figure 5c) et $0,3$ (Figure 5b) permettent d'obtenir des particules de respectivement : $22,9 \pm 2,5$ nm, $17,8 \pm 1,8$ nm et $17 \pm 2,8$ nm. Les particules sont donc plus grosses et présentent aussi une polydispersité en taille plus importante. On remarquera aussi sur les clichés MET que les particules ne sont pas toutes sphériques. En particulier, les particules de $\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ (Figure 5d) présentent deux populations : des cubes de près de 30 nm de côté, et des petites sphères de moins de 7 nm de diamètre.

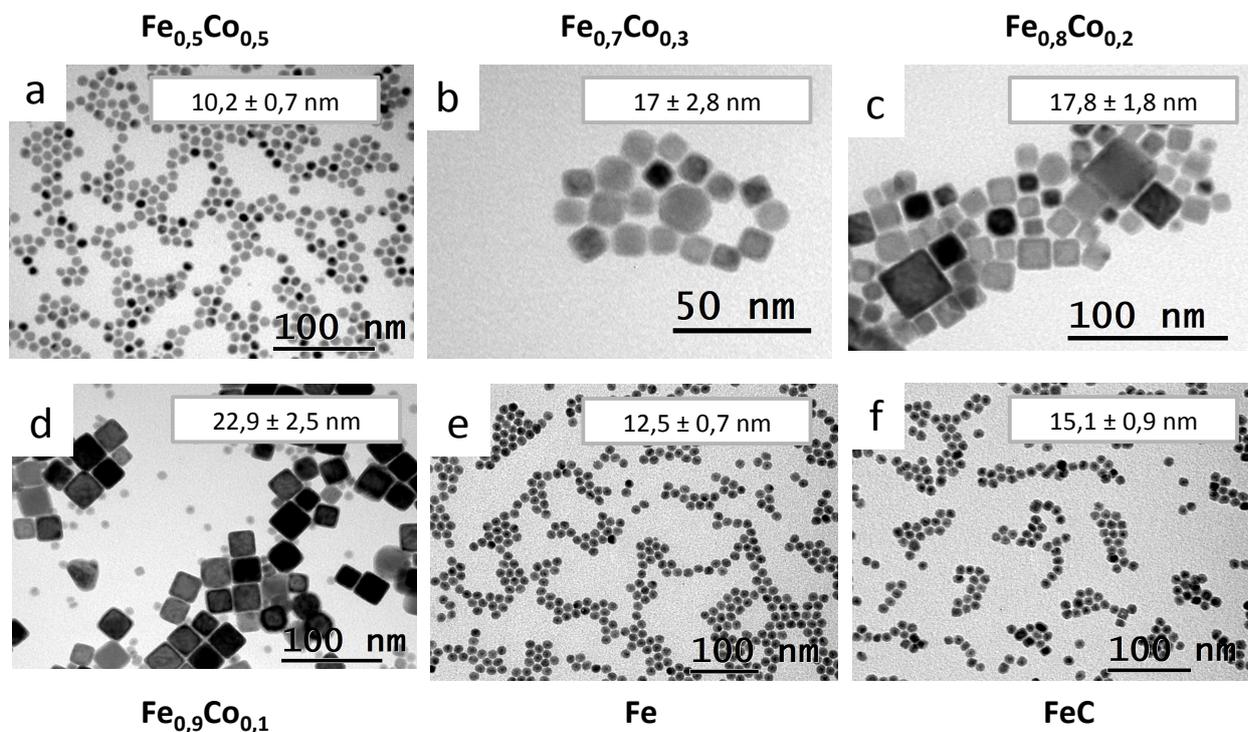


Figure 5: Clichés MET des échantillons $Fe_{1-x}Co_x$ avec respectivement $x=0,5$ (a), $0,3$ (b), $0,2$ (c), $0,1$ (d), 0 (e), et FeC (f).

1.2.2. DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE (DRX)

La structure cristalline des nanoparticules $Fe_{1-x}Co_x$ a été déterminée par diffraction de rayons X. Pour tous les échantillons, les trois pics de diffraction principaux, positionnés à respectivement 53° , 78° et 100° , s'indexent sur les pics (110), (200) et (211) de la structure cubique centrée (bcc). Cela est en accord avec la structure du FeCo (Figure 6). L'absence de pics d'oxydes révèle le caractère purement métallique des nanoparticules en fin de synthèse et les pics plus ou moins intenses autour de 37° sont les témoins de ligands cristallisés en surface des échantillons $(NH_4Cl)^{[11]}$.

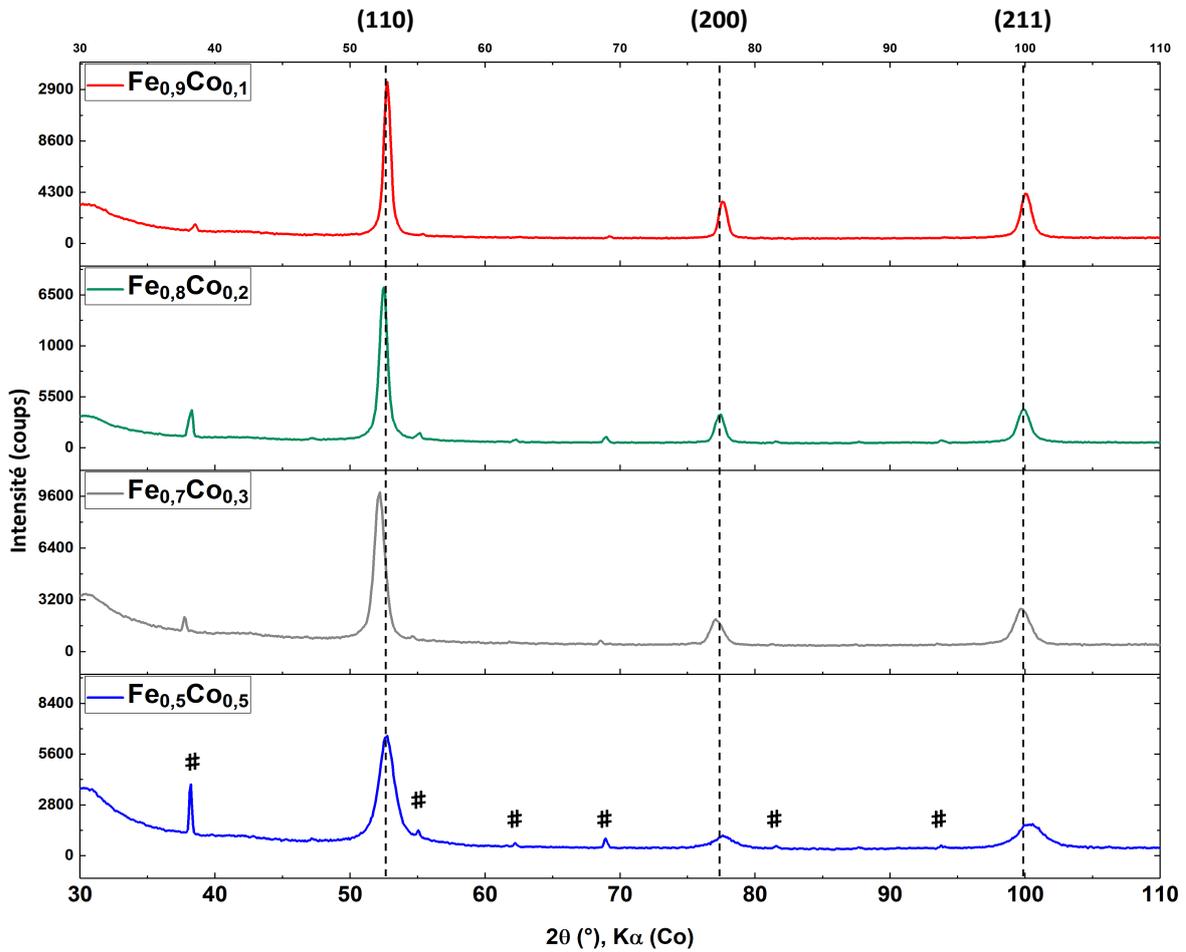


Figure 6 : Diffractogramme des rayons X sur les alliages bcc $Fe_{1-x}Co_x$. La formule de Scherrer a été appliquée sur le pic (110). # indexe les pics de ligands cristallisés NH_4Cl .

A partir de la largeur du pic de diffraction (110), la formule de Scherrer (Equation 1) permet d'estimer la taille des cristallites.

$$\text{Équation 1} \quad L = \frac{0,9\lambda}{B_{corr}\cos(\theta)}$$

Où L est la taille moyenne des cristallites, λ la longueur d'onde des rayons X utilisés, θ la moitié de la position du pic de diffraction et B_{corr} la largeur à mi hauteur du pic.

On observe alors une bonne cohérence entre la taille des cristallites et la taille des nanoparticules observées par MET (Tableau 1), allant jusqu'à 20,2 nm pour $Fe_{0,9}Co_{0,1}$, et 7,2 nm pour les petites particules sphériques de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$. Nous pouvons attribuer l'écart entre la taille estimée de cristallites et la taille réelle des échantillons à la polydispersité de taille des nanoparticules.

Tableau 1 : Tailles de cristallites et taille des particules du système $Fe_{1-x}Co_x$.

| Composition | Taille de cristallite (nm) | Taille des particules (nm) |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | 7,2 | $10,2 \pm 0,7$ |
| $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ | 12,2 | $17 \pm 2,8$ |
| $Fe_{0,8}Co_{0,2}$ | 16,9 | $17,8 \pm 1,8$ |
| $Fe_{0,9}Co_{0,1}$ | 20,2 | $22,9 \pm 2,5$ |

1.2.3. COMPOSITION DES ALLIAGES $Fe_{1-x}Co_x$

La composition des alliages Fe-Co obtenus a pu être évaluée par trois techniques différentes et complémentaires :

- La micro-analyse ICP-MS (*Inductive Coupling Plasma – Mass spectrometer*) nous a donné des renseignements sur la quantité totale de métal dans un échantillon, mais aussi sur la proportion de Fe et de Co.
- La spectroscopie de perte d'énergie (*Electron Energy Loss Spectroscopy EELS*) a permis de connaître la composition en Fe et en Co, mais aussi la répartition de ces éléments au sein des particules.
- La spectroscopie Mössbauer nous a permis de montrer la progressive incorporation de Co au sein des échantillons.

1.2.3.1. Micro-analyse (ICP-MS)

Chacun des échantillons $Fe_{1-x}Co_x$ a été envoyé en micro-analyse ICP-MS au laboratoire Pascher à Remagen (Allemagne). Ils ont été traités sous atmosphère inerte pour éviter tout risque d'oxydation. Les compositions expérimentales obtenues sont en accord avec celles visées (Tableau 2). Le plus gros écart observé concerne $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ pour lequel on a obtenu $Fe_{0,74}Co_{0,26}$ (8% par rapport à la valeur visée). Les poudres présentent des teneurs en métal de plus de 80 wt% (valeurs comprises entre 83,1 wt% et 90,9 wt%).

Tableau 2 : Compositions déterminées par microanalyse ICP-MS des échantillons $Fe_{1-x}Co_x$.

| Composition visée | Composition (ICP) | Fe (wt%) ICP | Co (wt%) ICP | Teneur en métal (wt%) |
|--------------------|----------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | $Fe_{0,49}Co_{0,51}$ | 42,8 | 41,4 | 84,2 |
| $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ | $Fe_{0,74}Co_{0,26}$ | 61,1 | 22 | 83,1 |
| $Fe_{0,8}Co_{0,2}$ | $Fe_{0,79}Co_{0,21}$ | 71,8 | 18,9 | 90,7 |
| $Fe_{0,9}Co_{0,1}$ | $Fe_{0,93}Co_{0,07}$ | 84,7 | 6,24 | 90,9 |

1.2.3.2. Spectroscopie de perte d'énergie (EELS)

1.2.3.2.1. Méthodologie

Les échantillons de $Fe_{1-x}Co_x$ ont été analysés par spectroscopie de perte d'énergie (EELS) des éléments Fe et Co. Tout comme l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS), l'EELS permet d'avoir des informations sur la composition élémentaire des nanoparticules. Cependant, cette technique est plus efficace pour les éléments légers comme le Fe et le Co (voir Annexes). De plus, cela nous permet de comparer nos résultats à ceux obtenus par C. Garnero lors de l'étude des particules de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ ^[10,11].

Avoir recours à l'EELS nous permet de déterminer la fraction atomique en Fe et Co des alliages synthétisés d'une manière complémentaire à l'ICP-MS, mais aussi d'obtenir la répartition de composition en Fe et en Co au sein des nanoparticules individuelles. Ainsi, ce type d'analyse nous permet d'observer la structure (uniforme, cœur coquille, janus) des particules individuelles, mais aussi d'en connaître la composition. En Figure 7a la ligne en vert correspond à la trace de la ligne d'analyse. La répartition en %atomique de Fe et de Co le long de la ligne est présentée en Figure 7b.

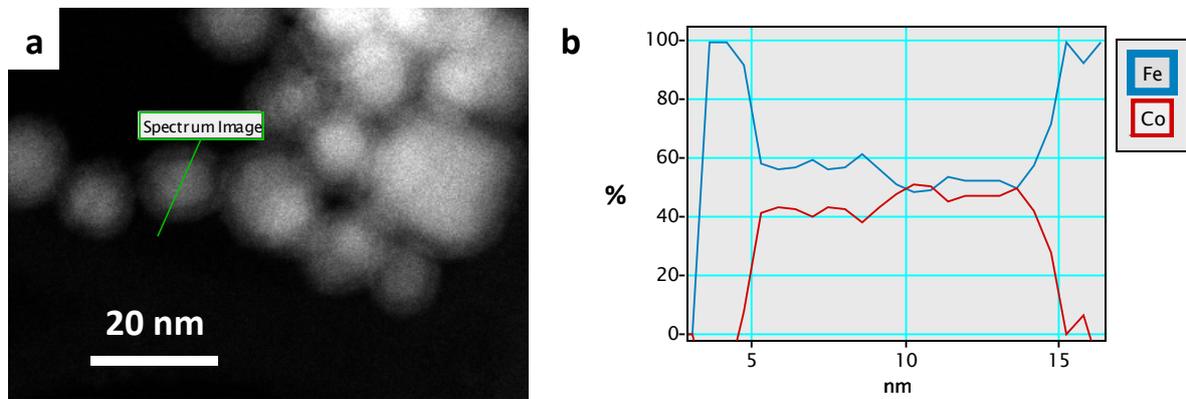


Figure 7 : Détermination de la composition d'une nanoparticule $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ par spectroscopie EELS, (a) : la ligne en vert correspond au trajet scanné. (b) : Profil de la distribution des Fe (bleu) et Co (rouge) au long de la ligne verte (7a), indiquant qu'il s'agit d'une configuration cœur-coquille avec un cœur de $Fe_{50}Co_{50}$ et une coquille de Fe.

Les résultats présentés ci-dessous répertorient les particules scannées, les compositions obtenues et leurs structures. L'analyse du profil de n nanoparticules nous permet de moyenniser la composition en Fe (x atom%) et en Co (y atom%) des particules Fe_xCo_y . Ces analyses ne tiennent pas compte de l'oxydation qui a nécessairement affecté l'échantillon lors de son passage à l'air lors de sa préparation et de son introduction dans l'appareil. De plus, on considère dans le cas des particules cœur-coquille que la contribution du cœur est la même que celle de la coquille (volumes équivalents). Les résultats ont donc été normalisés sur la quantité de Fe et Co seulement et sont comparés aux valeurs obtenues par ICP-MS.

1.2.3.2.2. $Fe_{0,5}Co_{0,5}$

13 particules de FeCo ont été scannées par spectroscopie EELS (Tableau 3). On a pu observer pour 80% des particules une structure de type cœur-coquille dont le cœur est plus riche en Co (en moyenne $Fe_{0,2}Co_{0,8}$) et la coquille en Fe ($Fe_{0,8}Co_{0,2}$). Sur les 20% de particules composant le reste de la population observée, on peut identifier des profils relativement homogènes typiques d'une structure uniforme de composition moyenne $Fe_{0,45}Co_{0,55}$. La composition moyenne des nanoparticules scannées est de $Fe_{0,49}Co_{0,51}$, en bon accord avec la composition mesurée par ICP-MS. Enfin, ces observations expérimentales sont en accord avec les résultats obtenus lors de la caractérisation effectuée par Cyril Garnerio dans son travail de thèse^[11]

Tableau 3 : Détail des scans effectués par spectroscopie EELS sur les particules $Fe_{0,5}Co_{0,5}$.

| Particule | Répartition | Fe (atom.) | Co (atom.) | Taille (nm) |
|----------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 1 | Uniforme | 43 | 57 | 10 |
| 2 | Uniforme | 46 | 54 | 9 |
| 3 | Cœur | 20 | 80 | 10 |
| | Coquille | 80 | 20 | |
| 4 | Cœur | 20 | 80 | 10 |
| | Coquille | 90 | 10 | |
| 5 | Cœur | 20 | 80 | 10 |
| | Coquille | 90 | 10 | |
| 6 | Cœur | 20 | 80 | 9 |
| | Coquille | 90 | 10 | |
| 7 | Cœur | 20 | 80 | 13 |
| | Coquille | 60 | 40 | |
| 8 | Uniforme | 60 | 40 | 10 |
| 9 | Cœur | 20 | 80 | 10 |
| | Coquille | 80 | 20 | |
| 10 | Cœur | 20 | 80 | 8 |
| | Coquille | 80 | 20 | |
| 11 | Uniforme | 30 | 70 | 12 |
| 12 | Cœur | 20 | 80 | 11 |
| | Coquille | 80 | 20 | |
| 13 | Cœur | 20 | 80 | 10 |
| | Coquille | 80 | 20 | |
| Moyenne | | 49 | 51 | x |

1.2.3.2.3. $Fe_{0,7}Co_{0,3}$

Dans le cas de $Fe_{0,7}Co_{0,3}$, 13 particules ont été scannées et trois types de structures ont été identifiées. On obtient ainsi en moyenne : 60% de structure cœur@coquille $Fe_{0,65}Co_{0,35}@Fe_{0,92}Co_{0,08}$ (la encore, un cœur riche en cobalt et une coquille riche en fer), 25% de structure uniforme $Fe_{0,77}Co_{0,23}$ et 15% de type Janus avec $Fe_{0,8}Co_{0,2}/Fe_{0,63}Co_{0,27}$.

Le détail des différentes compositions et structures indique en moyenne que l'échantillon présente une composition de type $Fe_{0,77}Co_{0,23}$ et est en bon accord ici aussi avec l'analyse ICP-MS (Tableau 4).

Tableau 4 : Détail des scans effectués par spectroscopie EELS sur les particules $Fe_{0,7}Co_{0,3}$.

| Particule | Répartition | Fe (atom.) | Co (atom.) | Taille (nm) |
|----------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 1 | Cœur | 60 | 40 | 10 |
| | Coquille | 90 | 10 | |
| 2 | Cœur | 60 | 40 | 10 |
| | Coquille | 90 | 10 | |
| 3 | Cœur | 60 | 40 | 10 |
| | Coquille | 80 | 20 | |
| 4 | Uniforme | 70 | 30 | 14 |
| 5 | Cœur | 50 | 50 | 14 |
| | Coquille | 80 | 20 | |
| 6 | Cœur | 50 | 50 | 16 |
| | Coquille | 100 | 0 | |
| 7 | Uniforme | 80 | 20 | 16 |
| 8 | Janus | 80 | 20 | 17 |
| | | 65 | 35 | |
| 9 | Janus | 60 | 40 | 20 |
| | | 80 | 20 | |
| 10 | Cœur | 80 | 20 | 25 |
| | Coquille | 100 | 0 | |
| 11 | Cœur | 80 | 20 | 25 |
| | Coquille | 100 | 0 | |
| 12 | Cœur | 80 | 20 | 25 |
| | Coquille | 100 | 0 | |
| 13 | Uniforme | 80 | 20 | 20 |
| Moyenne | | 77 | 23 | x |

1.2.3.2.4. $Fe_{0,8}Co_{0,2}$

De la même manière, on a pu identifier sur l'échantillon $Fe_{0,8}Co_{0,2}$ 50% de structures de type cœur@coquille avec $Fe_{0,7}Co_{0,3}@Fe_{0,95}Co_{0,05}$, 40% de structures uniformes $Fe_{0,9}Co_{0,1}$ et 10% de Janus $Fe_{0,95}Co_{0,05}/Fe_{0,8}Co_{0,2}$.

Ci-dessous le détail des scans effectués (Tableau 5) où l'on retrouve les différentes compositions. La moyenne des quantifications sur l'ensemble de l'échantillon est estimée à $Fe_{0,86}Co_{0,14}$. Dans ce cas, la fraction atomique en Co semble assez sous-estimée par rapport à la valeur obtenue par micro-analyse ICP-MS ($Fe_{0,79}Co_{0,21}$). Il est possible dans ce cas que la contribution du cœur (riche en Co) soit sous estimée.

Tableau 5 : Détail des scans effectués par spectroscopie EELS sur les particules $Fe_{0,8}Co_{0,2}$.

| Particule | Répartition | Fe (atom.) | Co (atom.) | Taille (nm) |
|----------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 1 | Uniforme | 90 | 10 | 14 |
| 2 | Cœur | 70 | 30 | 15 |
| | Coquille | 90 | 10 | |
| 3 | Uniforme | 85 | 15 | 16 |
| 4 | Uniforme | 90 | 10 | 16 |
| 5 | Uniforme | 95 | 5 | 16 |
| | Cœur | 70 | 30 | |
| 6 | Coquille | 90 | 10 | 17 |
| | Cœur | 80 | 20 | |
| 7 | Coquille | 100 | 0 | 17 |
| | Cœur | 80 | 20 | |
| 8 | Coquille | 100 | 0 | 20 |
| | Cœur | 80 | 20 | |
| 9 | Janus | 80 | 20 | 22 |
| 10 | Cœur | 60 | 40 | 25 |
| | Coquille | 100 | 0 | |
| Moyenne | | 86 | 14 | x |

1.2.3.2.5. $Fe_{0,9}Co_{0,1}$

Enfin, les particules constituant l'échantillon de $Fe_{0,9}Co_{0,1}$ ont pour 80% d'entre elles été identifiées comme uniformes avec $Fe_{0,92}Co_{0,08}$ et 20% de cœur@coquille dont le cobalt n'est présent qu'au cœur avec $Fe_{0,85}Co_{0,15}@Fe$. Ci-dessous est présenté le détail des scans effectués sur l'échantillon (Tableau 6). On y retrouve une grande polydispersité de taille et une composition moyenne en bon accord avec celle donnée par l'ICP-MS : $Fe_{0,92}Co_{0,08}$ contre $Fe_{0,93}Co_{0,07}$. Concernant les petites particules sphériques de moins de 10 nm, celles-ci ont été exclues du tableau 5 mais leur analyse par spectroscopie EELS permet d'observer une structure de type cœur-coquille similaire aux particules $Fe_{0,5}Co_{0,5}$.

Tableau 6: Détail des scans effectués par spectroscopie EELS sur les particules $Fe_{0,9}Co_{0,1}$.

| Particule | Répartition | Fe (atom.) | Co (atom.) | Taille (nm) |
|----------------|-------------|------------|------------|-------------|
| 1 | Uniforme | 98 | 2 | 27 |
| 2 | Uniforme | 90 | 10 | 15 |
| 3 | Uniforme | 90 | 10 | 20 |
| 4 | Uniforme | 95 | 5 | 19 |
| 5 | Uniforme | 95 | 5 | 18 |
| 6 | Uniforme | 90 | 10 | 25 |
| | Cœur | 90 | 10 | |
| 7 | Coquille | 100 | 0 | 25 |
| | Cœur | 80 | 20 | |
| 8 | Coquille | 100 | 0 | 30 |
| | Cœur | 80 | 20 | |
| 9 | Uniforme | 85 | 15 | 27 |
| Moyenne | | 92 | 8 | x |

1.2.3.3. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe des échantillons $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ a été effectuée à 5K en utilisant une source de ^{57}Co . Elle est en accord avec les résultats précédemment obtenus par A. Bordet pour les $\text{FeC}^{[12]}$ (non montrés ici) et C. Garnero pour $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}^{[11]}$.

Le fit des spectres obtenus pour $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ ($x=0,1-0,2-0,3$) montre différentes contributions de champs hyperfins allant de 34 T (fer pur) à plus de 38 T (alliage Fe-Co) témoignant d'une concentration variable en Co (Figure 8)^[10,13,14]. La contribution du fer pur (34 T) chute de 53% dans le cas de $\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$ à 38% pour $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$, 22,5% pour $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ et 22% pour $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ (Tableau 7). Dans le même temps, les contributions de champs hyperfins caractéristiques d'alliages Fe-Co augmentent. Ainsi, ces résultats sont aussi en bon accord avec la progressive incorporation de Co dans la maille cristalline et d'organisation de Fe et Co en alliage.

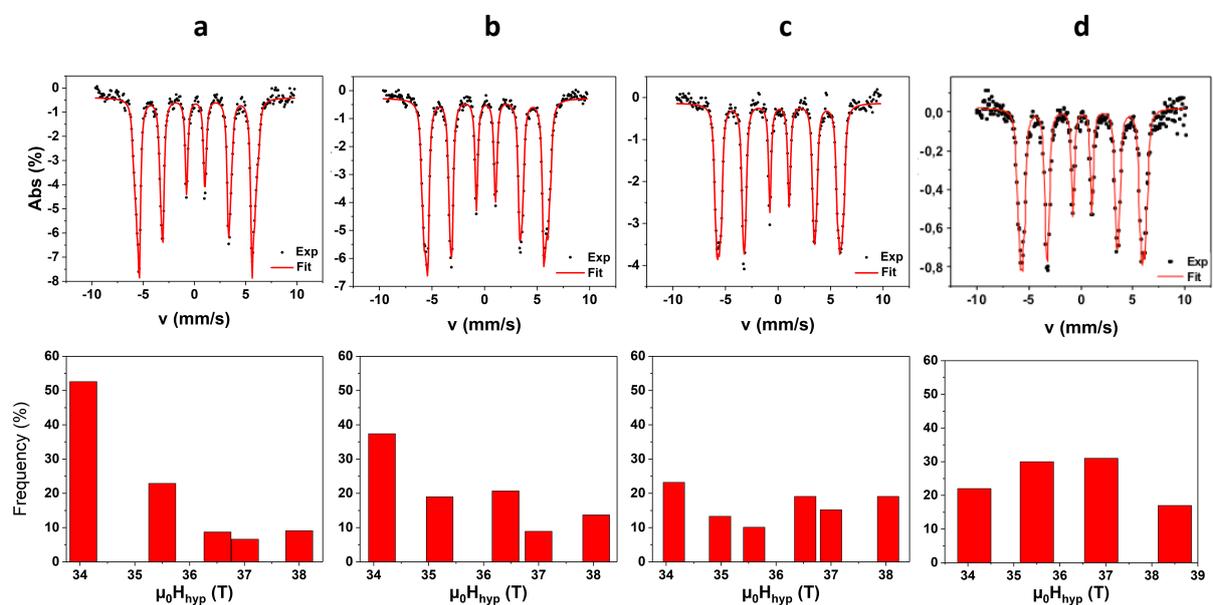


Figure 8: Spectres Mössbauer effectués à 5K et fits associés montrant la contribution des champs hyperfins H_{hyp} pour les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ avec x : 0,1 (a) ; 0,2 (b) ; 0,3 (c) ; 0,5 (d). Les valeurs pour $x = 0,5$ sont tirées de ^[11].

Tableau 7 : Détail des paramètres de fit des spectres Mössbauer effectués à 5K pour les alliages $Fe_{1-x}Co_x$ avec $x=0,1/0,2/0,3/0,5$. Les paramètres utilisés sont champ hyperfin (H_{hyp}), déplacement isomérique (d) et la proportion du signal total (%) Les valeurs pour $x = 0,5$ sont tirées de ^[11].

| $Fe_{0,9}Co_{0,1}$ | | | $Fe_{0,8}Co_{0,2}$ | | | $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ | | | $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | | |
|--------------------|----------|------|--------------------|----------|-------|--------------------|----------|------|--------------------|----------|----|
| H_{hyp} (T) | d (mm/s) | % | H_{hyp} (T) | d (mm/s) | % | H_{hyp} (T) | d (mm/s) | % | H_{hyp} (T) | d (mm/s) | % |
| 34.06 | 0.120 | 52.6 | 34.16 | 0.120 | 37.4 | 34.14 | 0.128 | 23.2 | 34,1 | 0,14 | 22 |
| 35.50 | 0.129 | 22.9 | 35.17 | 0.126 | 10.0 | 34.99 | 0.140 | 13.3 | 35,5 | 0,13 | 30 |
| 36.51 | 0.123 | 8.7 | 35.33 | 0.135 | 9.0 | 35.60 | 0.135 | 10.1 | 36,9 | 0,15 | 31 |
| 37.01 | 0.147 | 6.6 | 36.43 | 0.145 | 20.7 | 36.53 | 0.127 | 19.1 | 38,5 | 0,16 | 17 |
| 38.00 | 0.157 | 9.1 | 36.99 | 0.151 | 8.9 | 36.99 | 0.158 | 15.2 | | | |
| | | | 38.05 | 0.160 | 913.7 | 38.04 | 0.158 | 19.1 | | | |

1.2.4. BILAN SUR LA COMPOSITION ET LA STRUCTURES DES ALLIAGES $Fe_{1-x}Co_x$

Les principales propriétés des nanoparticules obtenues pour le système d'alliages $Fe_{1-x}Co_x$ ($x=0,1-0,2-0,3-0,5$) sont répertoriées dans le Tableau 8. Par comparaison avec les nanoparticules précédemment développés au laboratoire ($Fe(0)$, FeC , $Fe_{0,5}Co_{0,5}$), la taille des nanoparticules obtenues pour $x=0,1-0,2-0,3$ est plus importante et davantage polydisperse. De plus, les nanoparticules ne sont pas toujours sphériques puisque des cubes ont pu être observés. Cependant, la fraction atomique de Co visée est en bon accord avec celle obtenue expérimentalement. Nous avons pu vérifier que les alliages présentent une composition moyenne bien contrôlée, même si le profil de répartition du cobalt au sein des nanoparticules est hétérogène. En effet, une structure cœur@coquille est souvent observée, présentant un cœur riche en cobalt, et une coquille davantage concentrée en fer.

Puisque nous souhaitons utiliser ces compositions en hyperthermie magnétique, il est important d'étudier leurs propriétés magnétiques mais aussi d'évaluer leur puissance de chauffe sous induction magnétique.

Tableau 8 : Caractéristiques structurales des différents alliages $Fe_{1-x}Co_x$ ($x=0,1-0,2-0,3-0,5$).

| Composition | Taille (nm) | Taille de cristallite (nm) | Structure | Composition expérimentale | Composition (EELS) | Composition (ICP) | Ref. |
|--------------------|----------------|----------------------------|----------------------|---|----------------------|----------------------|------|
| $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | $10,2 \pm 0,7$ | 7,2 | Co-Cœur, Fe-Coquille | $(Fe_{0,2}Co_{0,8})@(Fe_{0,8}Co_{0,2})$ | $Fe_{0,49}Co_{0,51}$ | $Fe_{0,49}Co_{0,51}$ | x |
| | | | Uniforme | $Fe_{0,45}Co_{0,55}$ | | | |
| $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ | $17 \pm 2,8$ | 12,2 | Co-Cœur, Fe-Coquille | $(Fe_{0,65}Co_{0,35})@(Fe_{0,92}Co_{0,08})$ | $Fe_{0,77}Co_{0,23}$ | $Fe_{0,74}Co_{0,26}$ | x |
| | | | 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 | Co-Cœur, Fe-Coquille | $(Fe_{0,7}Co_{0,3})@(Fe_{0,95}Co_{0,05})$ | $Fe_{0,86}Co_{0,14}$ | $Fe_{0,79}Co_{0,21}$ | x |
| | | | 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 | Co-Cœur, Fe-Coquille | $(Fe_{0,85}Co_{0,15})@Fe$ | $Fe_{0,92}Co_{0,08}$ | $Fe_{0,93}Co_{0,07}$ | x |
| | | | Uniforme | $Fe_{0,92}Co_{0,08}$ | | | |

1.3. PROPRIETES MAGNETIQUES ET PUISSANCE DE CHAUFFE DES ALLIAGES $Fe_{1-x}Co_x$

1.3.1. MESURE DES PROPRIETES MAGNETIQUES

Les mesures de cycles d'aimantation des différents échantillons $Fe_{1-x}Co_x$ ont été effectuées par magnétométrie (VSM) à 300 K et 5 K puis normalisées par unité de masse de métal (Figure 9).

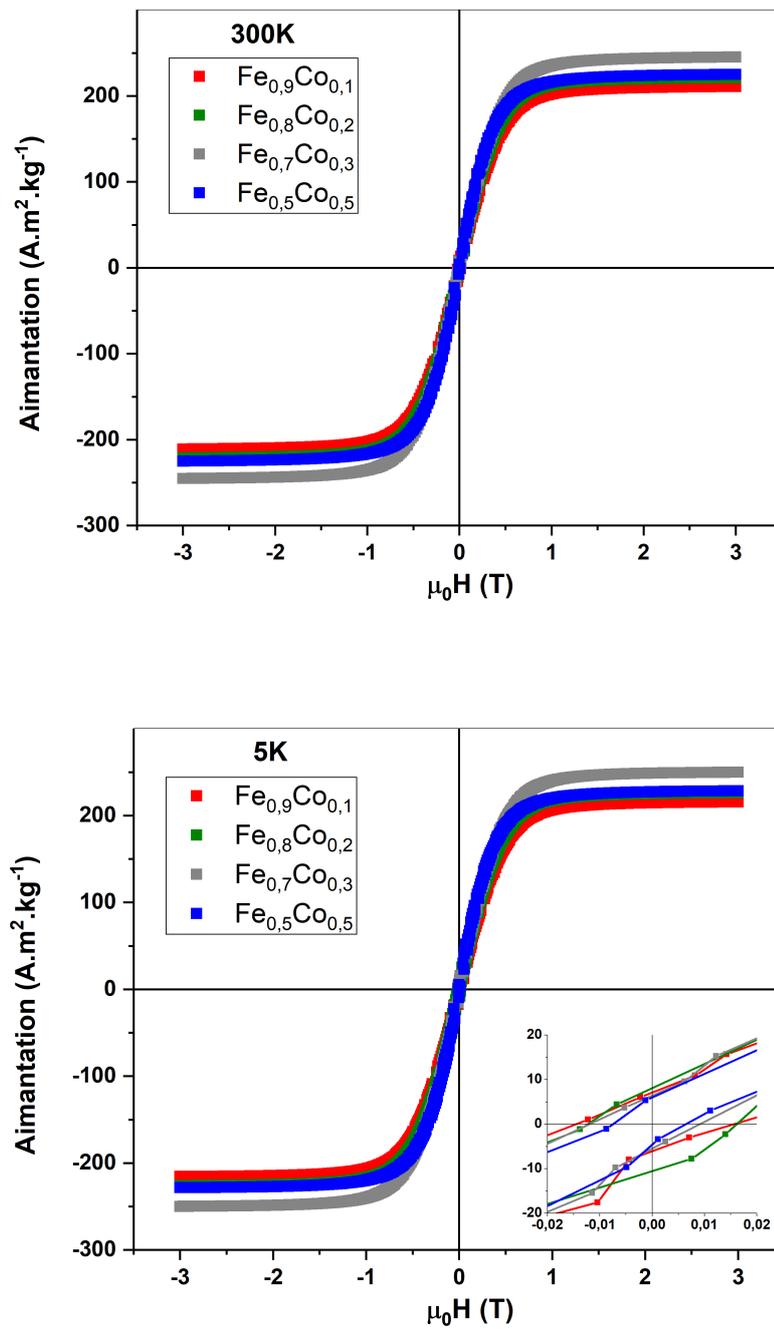


Figure 9: Mesures VSM des échantillons du systèmes $Fe_{1-x}Co_x$ effectuées à 300K (haut) et 5K (bas) à 3T.

Les valeurs des champs coercitifs mesurées sur les cycles d'aimantation ainsi que d'aimantations à saturation sont répertoriées ci-dessous (Tableau 9).

Tableau 9 : Détails des données VSM obtenues à 3T : champ coercitif ($\mu_0 H_c \pm 1,5$ mT) à 5K et aimantation à saturation ($M_s \pm 5$ A.m².kg⁻¹) à 300K et 5K. Les données de la littérature sont extraites de ^[15].

| Composition | $\mu_0 H_{c, 5K}$ (mT) | $M_{s,5K}$ (A.m ² .g ⁻¹) | $M_{s,300K}$ (A.m ² .g ⁻¹) | $M_{s,300K, \text{littérature}}$ (A.m ² .g ⁻¹) |
|-------------------------------------|------------------------|---|---|---|
| Fe _{0,5} Co _{0,5} | 10 | 228 | 225 | 232 |
| Fe _{0,7} Co _{0,3} | 12 | 245 | 240 | 245 |
| Fe _{0,8} Co _{0,2} | 14 | 226 | 221 | 230 |
| Fe _{0,9} Co _{0,1} | 17,5 | 216 | 211 | 225 |

L'aimantation à saturation augmente progressivement avec l'incorporation de cobalt jusqu'à atteindre un maximum pour l'alliage Fe_{0,7}Co_{0,3}, de 240 A.m².kg⁻¹ à 300K puis décroît dans le cas de Fe_{0,5}Co_{0,5}. Cette tendance est en accord avec celle reportée par Cullity et al. pour différents alliages de fer et de cobalt à l'état massif^[15].

La plus haute valeur de champ coercitif, 17,5 mT, est mesurée pour les nanoparticules Fe_{0,9}Co_{0,1}, à 5K. L'incorporation de cobalt dans la structure entraîne une diminution de cette valeur, jusqu'à 10 mT pour l'alliage Fe_{0,5}Co_{0,5}. Or, pour une même taille et forme de particules, l'incorporation de cobalt dans l'alliage est supposée rendre le matériau plus dur magnétiquement. Cela devrait donc augmenter la valeur du champ coercitif, même dans une structure inhomogène de type cœur/coquille par exemple (phénomène d'*exchange-spring magnet*^[16]). Cependant, puisque la taille et la forme des nanoparticules jouent sur la valeur de leur champ coercitif par modification de leur anisotropie notamment, les valeurs de champs coercitifs observées ici ne sont donc pas faciles à interpréter.

Pour pouvoir comprendre l'évolution de ces valeurs, la mesure de l'anisotropie effective des particules obtenues serait nécessaire. Afin d'avoir accès à ces valeurs, il serait nécessaire d'éliminer les interactions entre particules en les figeant dans une matrice (tétracosane par exemple) et d'effectuer, comme dans le cas des FeC, une mesure ZFC/FC. D'un point de vue expérimental, on a cependant vu au cours du chapitre précédent qu'il pouvait être difficile de rompre toutes les interactions entre particules. Ces mesures n'ont donc pas pu être effectuées dans le cadre de cette thèse.

1.3.2. MESURE DE LA PUISSANCE DE CHAUFFE DES ALLIAGES Fe_{1-x}Co_x

Un échantillon d'environ 10 mg de particules libres a été dispersé en solution dans 0,5 mL de mésitylène. Le SAR des particules en solution a été mesuré par calorimétrie pour des amplitudes allant de 0 à 47 mT à 100 kHz. Au vu des propriétés de chauffage importantes, le temps d'induction a été limité à 5 secondes et le facteur correctif approprié a été appliqué (voir partie expérimentale).

Puisqu'on cherche à comparer l'efficacité de chauffage du système Fe_xCo_y ($x=0/0,1/0,2/0,3/0,5$) avec FeC, ce dernier est ajouté aux résultats (Figure 10).

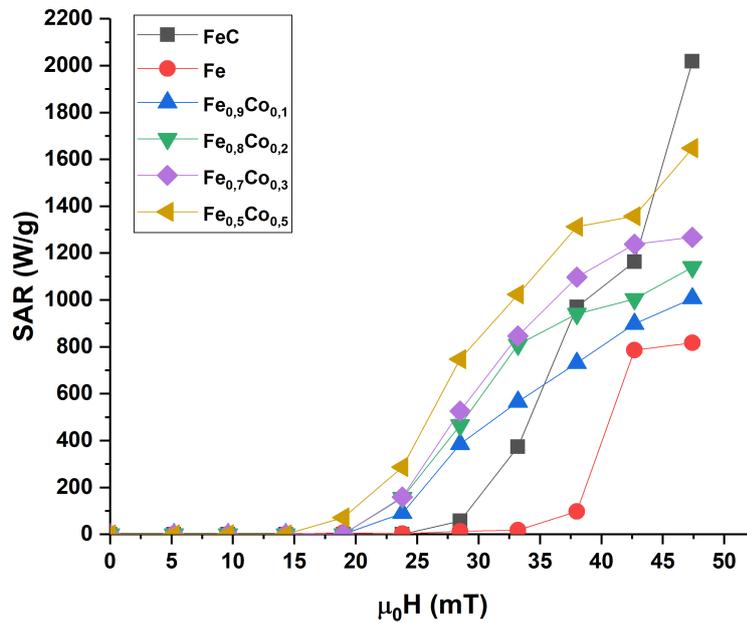


Figure 10: Mesures des SAR en solution des alliages Fe-Co, Fe et FeC par calorimétrie à 100 kHz pour des amplitudes de champ allant de 0 à 47 mT. Temps d'induction : 5 secondes.

On observe pour tous les échantillons un début d'échauffement dès 20 mT, sauf pour FeC (30 mT) et Fe(0) (40 mT). Pour de plus hautes valeurs, le SAR augmente avec l'amplitude du champ appliqué et atteint un maximum de 2000 W/g pour FeC à 47 mT, comme on l'a vu au chapitre précédent. A 47 mT, les valeurs obtenues pour les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ sont croissantes avec l'augmentation de x. Ainsi, en partant de 820 W/g pour Fe(0) (valeur similaire à celle reportée par Meffre et al.^[17]), l'alliage $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ permet d'atteindre un SAR de 1650 W/g. Cette évolution due à l'incorporation de Co dans l'alliage permet d'obtenir un matériau présentant à la fois une haute température de Curie et une forte puissance de chauffe.

1.3.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

1.3.3.1. Conclusion

Bien que le SAR de FeC soit le plus haut relevé (2000 W/g), sa température de Curie ne lui permet pas d'atteindre une gamme de température suffisamment haute pour activer des réaction catalytiques à hautes températures par hyperthermie magnétique. Ainsi, la température de Curie

mais aussi les valeurs de SAR mesurées font de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ un candidat de choix à l'activation de réactions catalytiques par hyperthermie magnétique nécessitant de hautes températures.

1.3.3.2. Perspectives

A l'heure où ce manuscrit est écrit, quelques expériences complémentaires sont planifiées afin d'obtenir des informations complémentaires reliant les propriétés de composition des alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ et leurs propriétés de chauffage en catalyse.

1.3.3.2.1. Mesure de la température de Curie effective des alliages par mesure des cycles d'aimantation à haute température

La T_c peut être estimée par la mesure de cycles d'aimantation en fonction de la température. On s'attend à observer une chute de la valeur du champ coercitif mais aussi de l'aimantation rémanente au voisinage de la T_c .

1.3.3.2.2. Estimation du SAR par mesure des cycles d'aimantation à haute fréquence

De la même manière que pour FeC dans le chapitre précédent, les cycles d'aimantations des échantillons de Fe-Co peuvent être mesurés en conditions dynamiques, à 50 kHz. Pour se rapprocher des conditions de catalyse, nous avons supporté 10% en masse de particules (10 wt%) sur Siralox. Les mesures de cycles d'aimantation à haute fréquence permettent alors d'estimer la puissance de chauffe des particules supportées puisque, on le rappelle, le SAR est proportionnel à l'aire du cycle et à la fréquence du champ utilisé.

1.3.3.2.3. Mesure du SAR des particules supportées en fonction de la température

Dans cette étude expérimentale, nous avons à nouveau travaillé dans des conditions proches de celles employées en catalyse en supportant 10 wt% de particules sur Siralox. En disposant 100 mg de cette poudre dans un porte échantillon placé dans un calorimètre, lui-même disposé dans l'inducteur de 300 kHz et surmonté d'un pyromètre, nous pouvons alors mesurer la puissance de chauffe des échantillons en fonction de la température du système. En d'autres termes, nous avons accès au SAR en fonction de la température. Cette mesure nous renseigne sur la capacité de l'échantillon à échauffer le milieu en fonction de la température du système. Par exemple, si la température du système est de 450°C, on suppose la capacité d'un échantillon de FeC à chauffer particulièrement faible (T_c de l'ordre de 400- 450°C). Dans les mêmes conditions, on s'attend à ce que $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ ($T_c=1000^\circ\text{C}$) présente une bonne puissance de chauffe. De manière générale, cette mesure permet

de confirmer l'effondrement du SAR aux alentours de la T_c du matériau, phénomène déjà observé dans la littérature^[18].

2. UTILISATION DE $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ EN CATALYSE PAR HYPERTHERMIE MAGNETIQUE A HAUTE TEMPERATURE

Afin de pouvoir tester $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ en catalyse et de s'assurer de sa capacité à activer des réactions nécessitant de hautes températures, nous avons tenté d'activer les réactions catalytiques suivantes: la réaction de Sabatier, le reformage à sec (*dry reforming*) du méthane (MDR) et du propane (PDR), et enfin la déshydrogénation du propane (PDH). Lors d'une première étape, le catalyseur est synthétisé, puis imprégné sur le support (dans notre cas le Siralox). Lors d'une deuxième étape, l'agent chauffant est imprégné sur ce support doté du catalyseur. La poudre obtenue, séchée, constitue le lit catalytique (Figure 11).

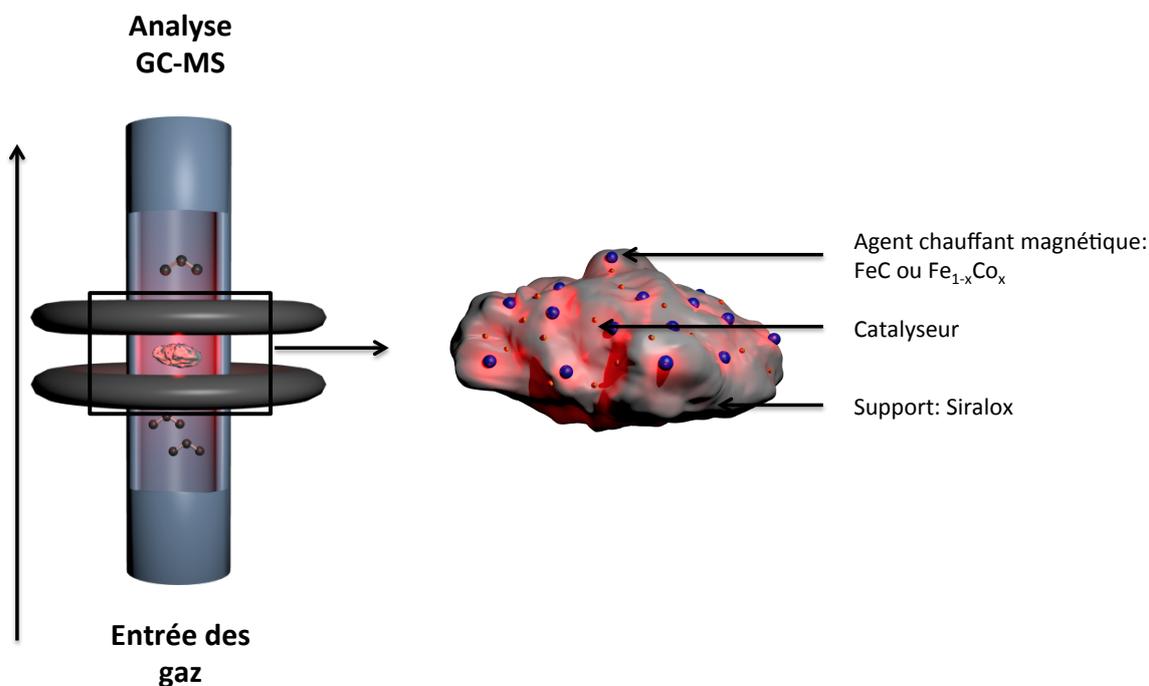


Figure 11: Lit catalytique et disposition au sein du réacteur placé en flux continu.

2.1. REACTION DE SABATIER

L'activation de la réaction de Sabatier ne requiert pas nécessairement d'agents chauffants dotés d'une haute température de Curie. En effet, la température nécessaire pour activer la réaction est de l'ordre de $350^{\circ}C$. Comme on l'a vu, les carbures de fer permettent d'obtenir d'excellentes performances^[1]. L'utilisation de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ comme agent de chauffe de la réaction de Sabatier permet

donc de vérifier dans un premier temps la capacité de ce matériau à activer la réaction, mais aussi, en supposant un meilleur SAR dans ces gammes de températures, d'activer la réaction dans des conditions plus douces de fréquence et d'amplitude de champ magnétique.

Nous avons d'abord testé l'activité catalytique de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ seul supporté sur Siralox. Ainsi, un échantillon de 4,8 wt% de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ sur Siralox a été placé à 47 mT et 300 kHz sous flux continu de 20 mL/min H_2 , 5 mL/min CO_2 . On obtient 7,5% de conversion du CO_2 avec une sélectivité pour le méthane de 73,4% (rendement en méthane de 5,5%). Le sous-produit observé est le CO. Ces résultats montrent la faible activité de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ comme catalyseur de la réaction de Sabatier et sont semblables à ceux obtenus par Bordet et al. dans le cas où la catalyse est effectuée par FeC seul^[1]. Il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur pour atteindre de bons rendements de réaction.

Nous avons alors préparé un échantillon de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ supporté sur Ni-Siralox. Nous avons dans un premier temps décomposé un précurseur de Ni (le $\text{Ni}(\text{COD})_2$: Bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0)) in situ en présence de Siralox à 150°C sous argon de manière à obtenir 10 wt% en métal de particules monodisperses de Ni d'environ 5 nm, sur Siralox. Les détails de synthèse sont présentés dans la partie expérimentale.

En imprégnant dans une seconde étape seulement 4,3 wt% de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ sur Ni-Siralox, la réaction de Sabatier a pu être activée avec succès dès 47 mT, en flux continu (20 mL/min H_2 , 5 mL/min CO_2) à 300 kHz. On observe dans ces conditions 83,5% de conversion du CO_2 avec une sélectivité pour le méthane de près de 92% (Tableau 10). A 47 mT et 300 kHz, l'utilisation de 8,9 wt% de FeC supportées sur Ni-Siralox permet d'obtenir 94% de conversion du CO_2 avec une sélectivité de 97% pour CH_4 ^[19]. Ces résultats sont similaires mais sont légèrement supérieurs dans le cas de FeC en raison de la plus grande quantité d'agents chauffants utilisée.

En conservant le même échantillon et en se plaçant en configuration *batch*, à 100 kHz et 47 mT, on a pu remarquer des propriétés catalytiques inférieures, avec seulement 3,2% de conversion du CO_2 . Cela est dû à la quantité d'agent chauffant, trop faible pour activer de manière significative la réaction à 100 kHz. Le chargement en $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ a été rehaussé à 10,5 wt% et dans ces conditions, les propriétés catalytiques ont été restaurées : on obtient 92,5% de conversion du CO_2 avec une sélectivité pour le méthane de 83,3%.

En itérant à nouveau cette procédure à 50 kHz en *batch*, la réaction n'a pas pu être activée de manière efficace, même en augmentant à nouveau le chargement en $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ du lit catalytique.

Tableau 10 : Réaction de Sabatier utilisant $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ supporté sur Siralox (blanc) et comme agent chauffant supporté sur Ni-Siralox à différentes fréquences de champ magnétique. X : conversion, S : sélectivité, Y : rendement.

| Agent Chauffant (AC) | Chargement en AC (%wt) | Ni (%wt) | Fréquence (kHz) | Amplitude (mT) | Conditions | X(CO_2) (%) | S(CH_4) (%) | Y(CH_4) (%) |
|----------------------------------|------------------------|----------|-----------------|----------------|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ | 4,3 | 0 | 300 | 47 | Flux continu | 7,5 | 73,4 | 5,5 |
| | 4,3 | 10 | 300 | 47 | Flux continu | 83,5 | 92,2 | 77 |
| | 4,3 | 10 | 100 | 47 | Batch | 3,2 | 100 | 3,2 |
| | 10,5 | 10 | 100 | 47 | Batch | 92,5 | 90 | 83,3 |
| | 10,5 | 10 | 50 | 47 | Batch | 0 | 0 | 0 |
| | 15 | 10 | 50 | 47 | Batch | 1 | 100 | 1 |

Ainsi, l'utilisation de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ a permis de maintenir les bonnes propriétés catalytiques de la réaction exothermique de Sabatier à 300 kHz en flux continu. De plus, l'utilisation de cette composition a permis de réduire la fréquence de travail à 100 kHz en *batch* tout en maintenant les propriétés précédemment obtenues (Figure 12). On soulignera que la diminution de la fréquence du champ magnétique constitue une première étape d'optimisation de l'efficacité énergétique du système dont on a discuté au cours du premier chapitre de cette thèse.

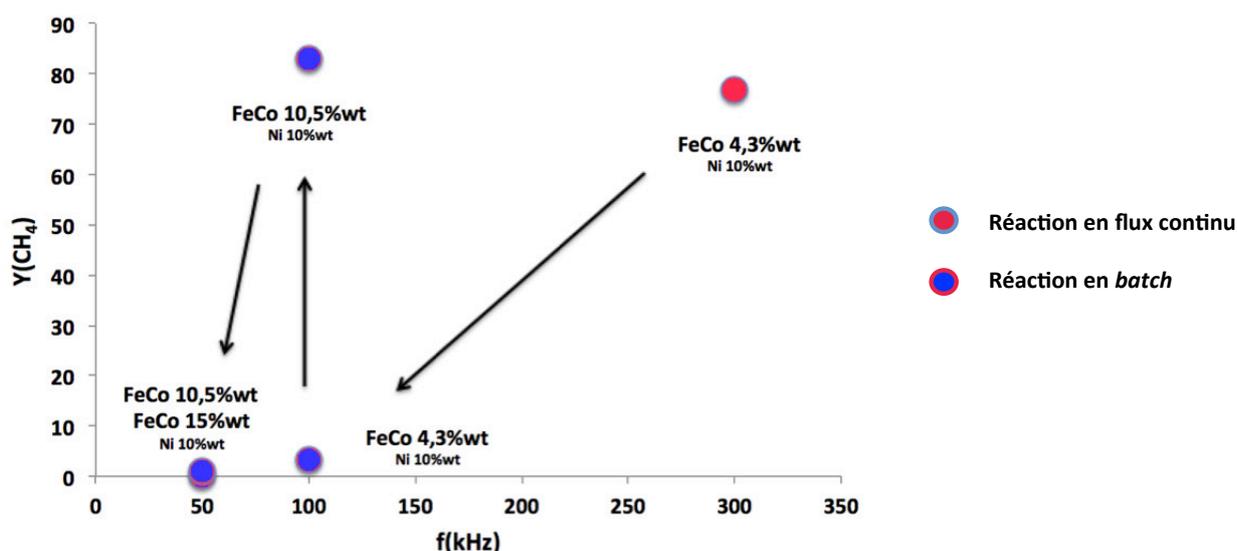


Figure 12: Rendement en CH_4 obtenu lors de la réaction de Sabatier en fonction de la fréquence de champ magnétique et du chargement du lit catalytique en $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$.

L'échantillon composé de 4,3 wt% $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ supporté sur 10 wt% Ni-Siralox a été observé par microscopie électronique après préparation et après 5h d'induction et de catalyse en flux à 47 mT et 300 kHz. Les particules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ sont identifiables, monodisperses et sphériques en début de réaction (10 nm environ) (Figure 13a), alors qu'en fin de réaction, elles semblent plus grosses (40 nm environ) (Figure 13b). Cela témoigne d'un léger phénomène de frittage déjà observé dans la littérature, notamment par Meffre et al^[20].

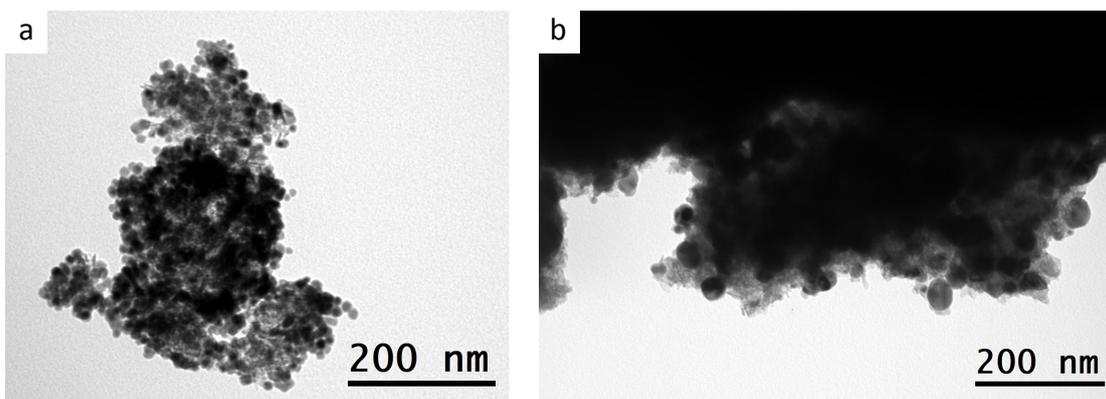


Figure 13: Echantillon 4,3 wt% $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ – 10 wt% NiSiralox avant (a) et après (b) catalyse de la réaction de Sabatier pendant 5h à 47 mT, 300 kHz.

2.2. REFORMAGE A SEC D'ALCANES LEGERS

$\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ a été utilisé comme agent de chauffe par induction magnétique pour tenter d'activer le reformage à sec du propane (PDR) et du méthane (MDR), nécessitant des températures d'au moins 600°C et 700°C respectivement.

Ainsi des nanoparticules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ (10 wt%) ont été imprégnées sur Siralox afin de tester l'activité catalytique de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ seul puis $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ (10 wt%) ont été imprégnées sur Ni-Siralox (10 wt%). 400 mg de lit catalytique (agent chauffant, catalyseur et support) ont été placés dans un réacteur en quartz et alimenté par un mélange 1 :3 (respectivement 1 :1) de $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}:\text{CO}_2$ pour pouvoir tester les réactions de PDR et MDR. Les débits utilisés sont donc 10 mL/min C_3H_8 et 30 mL/min CO_2 (PDR) et 10 mL/min CH_4 et 10 mL/min CO_2 (MDR).

On notera que l'objet de cette étude n'a pas été d'optimiser les conversions des réactions étudiées mais plutôt d'évaluer le potentiel de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ à atteindre de hautes températures sous induction magnétique.

2.2.1. REFORMAGE A SEC DU PROPANE

Dans le cas du PDR, l'utilisation de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ seul (10 wt% sur Siralox) permet d'obtenir 2,6% de conversion du propane à 60 mT et 300 kHz. Les nanoparticules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ sont donc peu actives pour la catalyse du PDR.

En utilisant $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ (10 wt%) sur Ni-Siralox, 66,8% du propane a pu être converti en CO à 44 mT et 300 kHz (Tableau 11). La sélectivité observée n'est que de 54,6% dans la mesure où le CO produit

peut réagir lors d'une réaction de méthanation sur la surface du nickel, mais aussi du fer et du cobalt. La température observée dans ces conditions est de 350°C au cœur du système (mesure par thermocouple placé dans une canule plongeant dans le lit catalytique). L'augmentation du champ magnétique à 53 mT permet d'obtenir une conversion de 81,5%, avec une sélectivité de 61,5% pour le CO à une température de 360°C. Enfin, une amplitude de 60 mT permet une conversion totale du propane avec une sélectivité pour le CO de 42,8%. La température relevée est de 550°C, mais celle-ci n'est cependant pas stable dans le temps et tend à augmenter.

Tableau 11: Reformage à sec du propane utilisant $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ supporté sur Siralox (blanc) et comme agent chauffant supporté sur Ni-Siralox (10wt%). Un flux 1 :3 Propane :CO₂ est utilisé (débit total 40 mL/min). Masse totale : Siralox + Ni + $Fe_{0,5}Co_{0,5}$. X : conversion, S : sélectivité. Température mesurée par thermocouple. Le « + » signifie que la température n'est pas stable dans le temps.

| Réaction | Masse totale (mg) | Agent Chauffant (AC) | Chargement AC (%wt) | Ni (%wt) | Champ 300kHz (mT) | Durée sous flux (min) | X(C _n H _{2n+2}) (Propane) | S(CO) | T _{bulk} (°C) |
|----------|-------------------|----------------------|---------------------|----------|-------------------|-----------------------|--|-------|------------------------|
| PDR | 400 | $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | 10 | 0 | 44 | 30 | 0 | 0 | 300 |
| | | | | | 53 | 60 | 0,5 | 100 | 400 |
| | | | | | 60 | 90 | 2,6 | 100 | 500 |
| PDR | 420 | $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | 10 | 10 | 44 | 30 | 66,8 | 54,6 | 350 |
| | | | | | 53 | 60 | 81,5 | 61,5 | 360 |
| | | | | | 60 | 90 | 100 | 42,8 | 550+ |

Un chromatogramme typique des produits obtenus en sortie de ligne est présenté ci-dessous en Figure 14 (injection du produit d'une réaction effectuée à 53 mT, 300 kHz). Les pics du CO, CH₄, CO₂ et C₃H₈ y sont indexés.

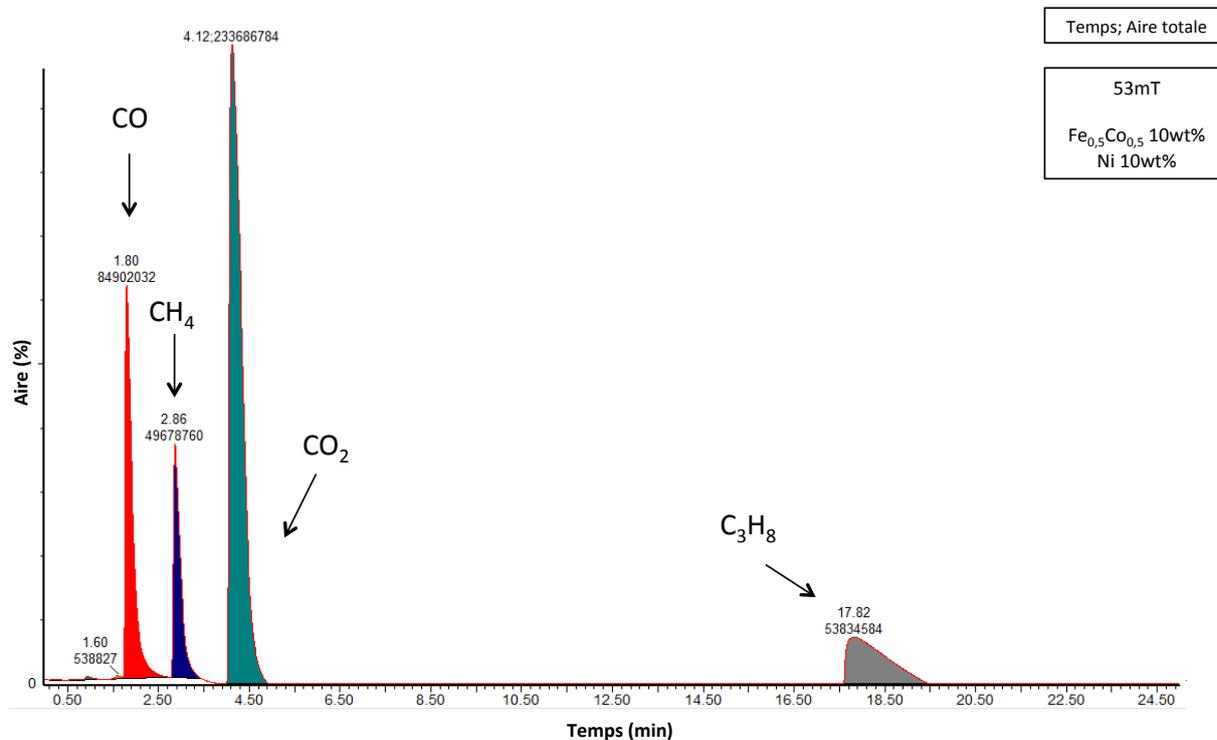


Figure 14 : Chromatogramme des gaz obtenus en sortie de ligne de PDR à 53 mT et 300 kHz, flux 1 :3 Propane :CO₂ (débit total 40 mL/min).

Ainsi, Fe_{0,5}Co_{0,5} permet d'activer de manière significative la réaction de reformage à sec du propane dès 44 mT.

2.2.2. REFORMAGE A SEC DU METHANE

Dans le cas du MDR, l'utilisation de Fe_{0,5}Co_{0,5} seul (10 wt% sur Siralox) ne permet d'observer que 0,4% de conversion du méthane par reformage à sec à 60 mT et 300 kHz. Les particules ne sont donc quasiment pas actives pour cette réaction catalytique.

En utilisant Fe_{0,5}Co_{0,5} (10 wt%) sur Ni-Siralox, 11% du méthane est converti en CO à 44 mT et 300 kHz avec une température mesurée de 411°C (Tableau 12). Cette température, plus importante que celle observée dans le cas du PDR dans les mêmes conditions peut s'expliquer par l'endothermicité plus faible de cette réaction. L'augmentation du champ à 60 mT ne permet pas d'améliorer la conversion (on observe 9,7% de conversion du méthane). A 60 mT, la température mesurée est de 650°C mais dans ce cas, elle augmente avec le temps.

Tableau 12 : Résultats du reformage à sec du propane utilisant $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ supporté sur Siralox (blanc) et comme agent chauffant supporté sur Ni-Siralox (10wt%). Un flux 1 :1 Méthane: CO_2 est utilisé (débit total 20 mL/min). X : conversion, S : sélectivité. Température mesurée par thermocouple. Le « + » signifie que la température n'est pas stable dans le temps.

| Réaction | Masse totale (mg) | Agent Chauffant (AC) | Chargement AC (%wt) | Ni (%wt) | Champ 300kHz (mT) | Durée sous flux (min) | X($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) (Propane) | S(CO) | T _{bulk} (°C) |
|----------|-------------------|----------------------------------|---------------------|----------|-------------------|-----------------------|--|-------|------------------------|
| MDR | 400 | $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ | 10 | 0 | 44 | 30 | 0 | 0 | 300 |
| | | | | | 60 | 60 | 0,4 | 100 | 450 |
| MDR | 420 | $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ | 10 | 10 | 44 | 30 | 11 | 100 | 410 |
| | | | | | 60 | 60 | 9,7 | 100 | 650+ |

Ainsi, $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ permet d'activer de manière significative la réaction de reformage à sec du propane et du méthane dès 44 mT grâce aux hautes températures atteintes.

2.3. DESHYDROGENATION DU PROPANE

Au cours de cette partie, nous nous sommes penchés sur la possibilité d'utiliser $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ pour activer la déshydrogénation du propane, opérant aussi à hautes températures (>750°C) avec des catalyseurs basés sur le Pt.

2.3.1. CHOIX DU CATALYSEUR

2.3.1.1. Etat de l'art

Il a été montré que le platine est un bon catalyseur pour l'hydrogénolyse et le reformage à sec mais aussi la déshydrogénation d'alcane légers. Une stratégie pour augmenter la sélectivité pour la déshydrogénation est d'empoisonner le platine avec l'étain notamment^[21].

Lee et al. ont étudié un système de catalyseurs à base de platine empoisonné avec différentes quantités d'étain dans la catalyse de la déshydrogénation du propane^[22]. Les particules de catalyseurs, d'environ 6 nm de diamètre, permettent une conversion du propane de l'ordre de 20% et jusqu'à 29% dans le cas de 0,5 wt% Pt, 0,75 wt% Sn. Dans ce dernier cas, la sélectivité pour le propène atteint près de 90%. Dans chacun des cas étudiés par les auteurs, la désactivation du catalyseur par dépôt de carbone a été observée. La désactivation était de l'ordre de 30% dans le cas du Pt seul, mais limité par utilisation d'étain à 12%. Il ont ainsi montré l'intérêt d'empoisonner le platine par l'étain afin de limiter les réactions parallèles (hydrogénolyse notamment) mais aussi la désactivation entraînant la chute des propriétés catalytiques.

D'autres auteurs ont pu mettre en évidence une sélectivité pour le propène allant jusqu'à 100% avec des conversions de près de 45%, notamment en ayant recourt à un promoteur (Mg)^[23] ou à de plus petites particules de catalyseur^[24].

2.3.1.2. Préparation du Pt/Sn

Dans notre cas, pour pouvoir activer la catalyse de la réaction de déshydrogénation du propane avec une sélectivité importante pour le propylène, un catalyseur de platine empoisonné à l'étain (noté PtSn) a été synthétisé par décomposition de différents précurseurs dans les proportions 0,5wt% Pt et 0,75wt% Sn (PtSn_{2,5}). Ainsi, Pt₂(dba)₃, (dba = dibenzylideneacetone) Pt(NBE)₃ (NBE = norbornène) ou Pt(COD)(Me)₂ ont été décomposés en présence de Bu₃SnH ou [Sn(NMe₂)₂]₂ afin d'obtenir le catalyseur sélectif PtSn_{2,5}. Les nanoparticules les plus simples à préparer et efficaces en catalyse sont obtenues par l'empoisonnement à l'étain de nanoparticules préformées de Pt(0) obtenues par la décomposition de Pt₂(dba)₃ en solution dans le THF sous atmosphère de CO. Après lavage au pentane et ajout de Bu₃SnH à la suspension de nanoparticules dans le THF, le mélange est traité quelques minutes aux ultrasons et imprégné sur le Siralox puis séché (voir partie expérimentale). On écrira cette composition simplement PtSn-Siralox.

L'observation au microscope électronique montre que les particules obtenues avant l'addition du support sont sphériques, cristallines, et assez monodisperses (1,4 ± 0,3 nm) (Figure 15a). Une fois supportées sur Siralox, les catalyseurs ont été caractérisés par microanalyse ICP-MS et on obtient 0,3wt%Pt 0,65wt%Sn (PtSn_{3,2}). Cette valeur montre une teneur plus élevée en étain que celle visée (Figure 15b). Afin de limiter l'effet lié à la variabilité de composition, de gros lots de PtSn-Siralox ont été préparés pour permettre la préparation de plusieurs échantillons pour les tests catalytiques.

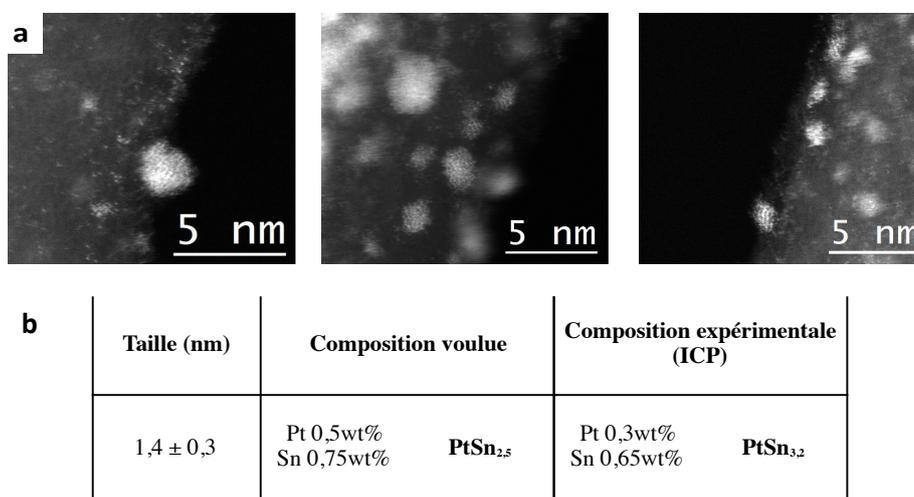


Figure 15: Observations expérimentales des particules de PtSn synthétisées par voie organométallique. (a) : clichés HR-TEM HAADF, (b) : caractéristiques (taille, composition voulue et obtenue) des particules de PtSn.

2.3.2. UTILISATION DE $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ POUR LA DESHYDROGENATION DU PROPANE

Avant d'étudier l'effet du catalyseur, l'activité catalytique de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ pour la déshydrogénation du propane a été testée en préparant $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ (10 wt%) sur Siralox (**système x**). L'échantillon a été placé sous flux continu de 20 mL/min de propane à 300 kHz. Il ne présente aucune activité catalytique à 44 mT et à 60 mT. Il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur approprié.

Afin de tester l'efficacité de l'empoisonnement du Pt par le Sn, 10 wt% de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ a été imprégné sur :

- 0,5wt% Pt-Siralox (noté Pt-Siralox) : **système A**
- 0,5wt% Pt, 0,75wt% Sn –Siralox (noté PtSn-Siralox) : **système B**

Le **système A** placé sous flux de propane de 20 mL/min à 60 mT et 300 kHz présente une conversion d'au maximum 16,8% mais ne permet pas d'atteindre une sélectivité de plus de 50% pour le propène. Dans des conditions plus douces (44 mT, 300 kHz), le **système B** permet d'atteindre près de 80% de sélectivité pour le propène pour des conversions similaires (17,5% au maximum). Les chromatogrammes des systèmes A (Figure 16) et B (Figure 17) montrent bien la différence de sélectivité pour le propène, les principaux sous-produits étant le méthane et l'éthane, issus de l'hydrogénolyse du propane par les sites non empoisonnés du platine. Cela nous permet aussi de confirmer l'intérêt de l'empoisonnement du platine par l'étain pour maximiser la sélectivité pour le propène.

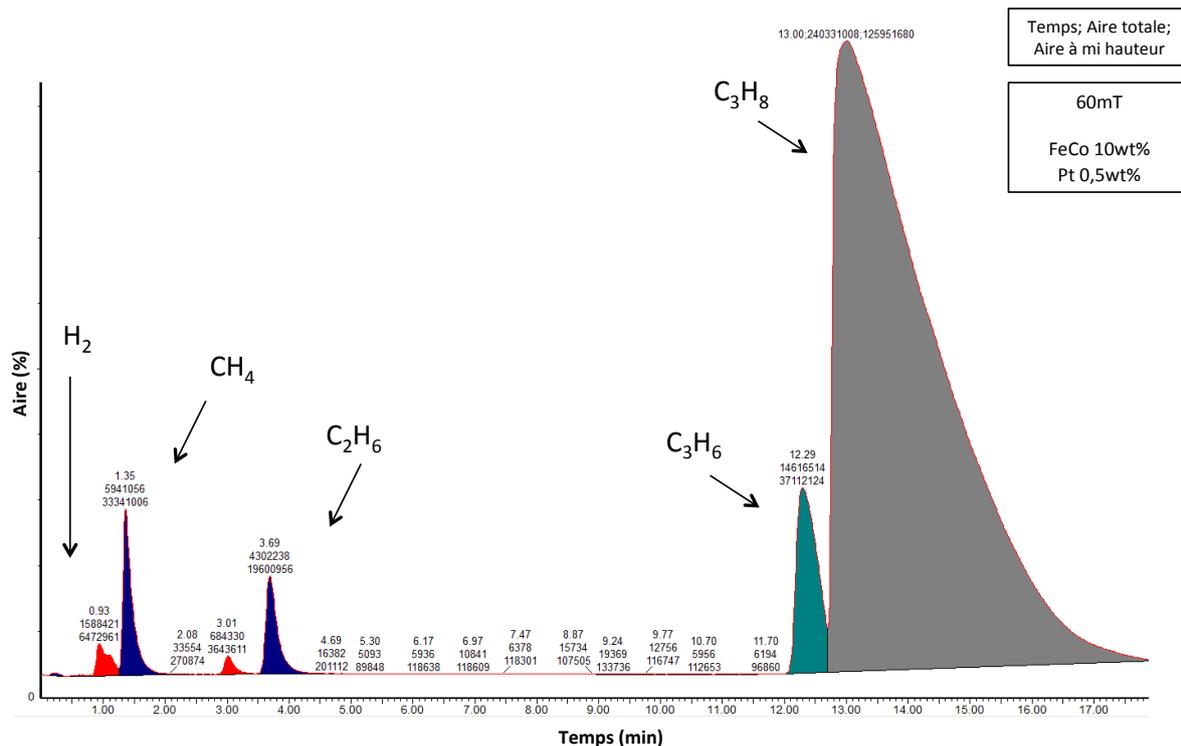


Figure 16 : Chromatogramme des gaz issus en sortie de ligne de réaction de déshydrogénation du propane (débit total de gaz : 20 mL/min) à 60 mT et 300 kHz. Catalyse effectuée par le système A : 10 wt% $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ supportés sur Pt-Siralox.

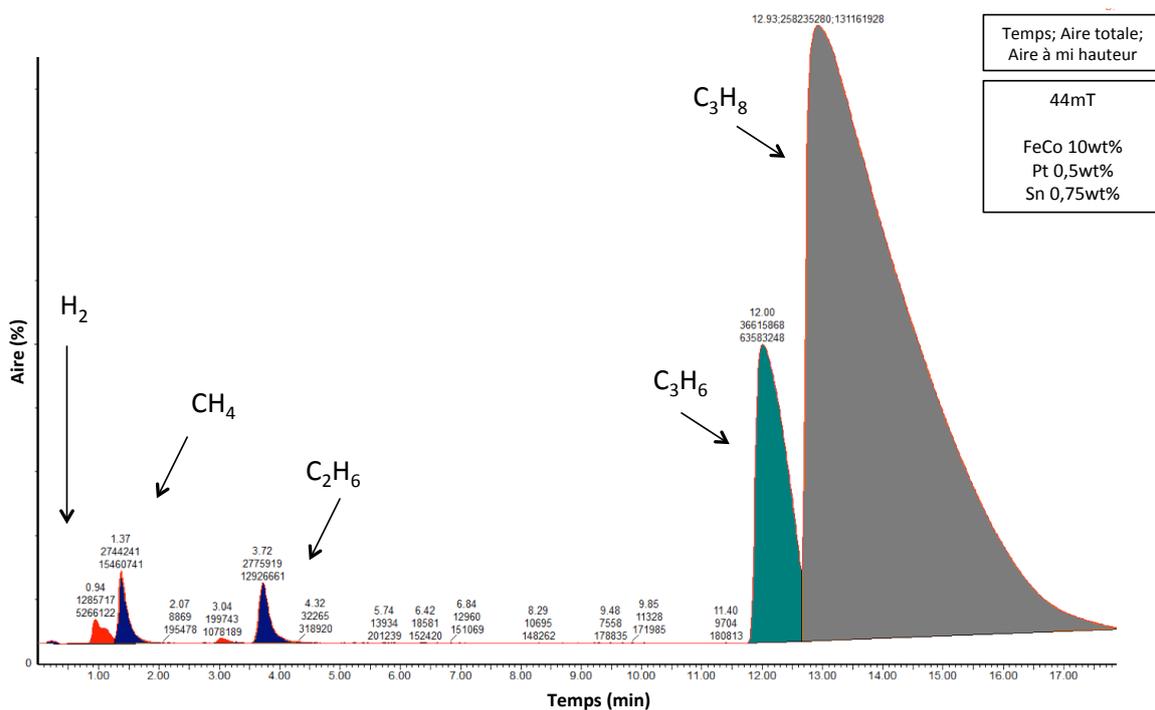


Figure 17: Chromatogramme des gaz issus en sortie de ligne de réaction de déshydrogénation du propane (débit total de gaz : 20 mL/min) à 60 mT et 300 kHz. Catalyse effectuée par le système B : 10 wt% $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ supportés sur PtSn-Siralox.

Nous nous sommes donc focalisés sur le **système B** qui présente un intérêt plus important. Dans un premier temps, l'échantillon a été soumis à 44 mT et 300 kHz à un flux continu du 20 mL/min de propane. On observe une rapide montée en température jusqu'à 350°C, en moins de quelques

minutes, puis un plateau de température. On observe après trois injections à $t=22,5$, 45 et 67,5 minutes une augmentation de la sélectivité pour le propylène allant de 43,3% jusqu'à 80,3%. La conversion du propane, elle, reste faible mais cohérente au vu des restrictions thermodynamiques inhérentes à la réaction (9,1% en début de réaction, 15,6% à 67,5min). Cependant, l'augmentation de l'amplitude du champ à 60 mT et 300 kHz semble mener à des températures très élevées et instables (notée 900°C+ dans le Tableau 13) et de mauvaises propriétés catalytiques sur lesquelles nous reviendrons. Cet effet a été observé aussi pour le système A (température notée 881+°C dans le tableau 13).

Tableau 13: Détails des résultats catalytiques obtenus pour la déshydrogénation du propane utilisant $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ supporté sur Siralox (blanc, système x) et comme agent chauffant associé à Pt ou PtSn comme catalyseur (système A et B respectivement). X : conversion, S : sélectivité. Température mesurée par suivi IR. Le « + » signifie que la température n'est pas stable dans le temps.

| Système | Masse totale (mg) | Agent Chauffant (AC) | Chargement en AC (%wt) | Pt (%wt) | Sn (%wt) | Amplitude à 300kHz (mT) | Durée sous champ (min) | X(C ₃ H ₈) | S(CH ₄) + S(C ₂ H ₄) | S(C ₃ H ₆) | T _{bulk} (°C) | |
|---------|-------------------|----------------------|------------------------|----------|----------|-------------------------|------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|------------------------|------|
| x | 400 | $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | 10 | 0 | 0 | 44 | 22,5 | 0 | 0 | 0 | 300 | |
| | | | | | | | 60 | 45 | 0 | 0 | 330 | |
| | | | | | | | | 22,5 | 16,8 | 46,3 | 23,8 | 370 |
| A | 400 | $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | 10 | 0,5 | 0 | 60 | 45 | 11,5 | 32,5 | 46,9 | 385 | |
| | | | | | | | 67,5 | 14 | 30,4 | 50,3 | 410 | |
| | | | | | | | 90 | 35,6 | 48,1 | 27,8 | 457 | |
| | | | | | | | 112,5 | 100 | 100 | x | 881+ | |
| | | | | | | | | 22,5 | 9,1 | 56,7 | 43,3 | 348 |
| B | 400 | $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ | 10 | 0,5 | 0,75 | 44 | 45 | 17,5 | 22,7 | 77,3 | 350 | |
| | | | | | | | 67,5 | 15,6 | 19,7 | 80,3 | 350 | |
| | | | | | | | 60 | 90 | 100 | 100 | x | 900+ |
| | | | | | | | | | | | | |

Le **système B** est donc la composition donnant les résultats les plus prometteurs pour la déshydrogénation du propane, avec une augmentation de la sélectivité pour le propène grâce à l'empoisonnement du platine par l'étain.

De manière plus générale, nous avons pu montrer que $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ permet d'activer de manière significative la déshydrogénation du propane grâce aux hautes températures atteintes sous induction magnétique. Qu'en est-il des autres compositions $Fe_{1-x}Co_x$ synthétisées précédemment ?

2.3.3. UTILISATION DU SYSTEME $Fe_{1-x}Co_x$ POUR L'ACTIVATION DE LA DESHYDROGENATION DU PROPANE

Les agents chauffants $Fe_{1-x}Co_x$, précédemment synthétisés, ont aussi été testés dans les mêmes conditions catalytiques : même masse totale de lit catalytique (400 mg) et de débit (20 mL/min de propane). Le chargement en agent chauffant est constant (10 wt%) et le catalyseur PtSn utilisé a été synthétisé suivant le même protocole (0,5 wt% Pt et 0,75 wt% Sn). Le champ utilisé à 300 kHz est d'abord de 44 mT, puis de 60 mT. Les valeurs présentées correspondent à la moyenne de 3 injections successives dans le chromatographe gazeux et spectromètre de masse (GC-MS). La température du système, notée T_{bulk}, est mesurée par caméra infrarouge. Elle est moyennée sur l'ensemble de la

durée de l'injection. Les résultats chiffrés détaillés des tests catalytiques utilisant FeC, Fe(0) et Fe_{1-x}Co_x avec x=0,1/0,2/0,3/0,5 sont présentés au Tableau 14.

Tableau 14 : Résultats catalytiques obtenus pour la déshydrogénation du propane utilisant les différents agents chauffants : FeC, Fe(0) et Fe_{1-x}Co_x avec x=0,1 / 0,2 / 0,3 / 0,5. PtSn supporté sur Siralox est utilisé comme catalyseur. X : conversion, S : sélectivité. Température mesurée par suivi IR. Le « + » signifie que la température n'est pas stable dans le temps.

| Masse totale (mg) | Agent Chauffant (AC) | Chargement en AC (% wt) | Pt (% wt) | Sn (% wt) | Amplitude à 300kHz (mT) | Durée sous champ (min) | X(C ₃ H ₈) | S(CH ₄) + S(C ₂ H ₆) | S(C ₃ H ₆) | T _{bulk} (°C) | |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-------------------------|------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|------------------------|------|
| 405 | FeC | 10 | 0,5 | 0,75 | 44 | 22,5 | 1 | 29,4 | 66,9 | 190 | |
| | | | | | | 45 | 1 | 25,2 | 74,8 | 185 | |
| | | | | | | 67,5 | 0,8 | 22,8 | 77,2 | 177 | |
| | | | | | | 90 | 1,2 | 20,7 | 79,3 | 209 | |
| | | | | | | 60 | 112,5 | 0,9 | 21,9 | 78,1 | 200 |
| 400 | Fe | 10 | 0,5 | 0,75 | 44 | 135 | 0,8 | 25 | 75 | 198 | |
| | | | | | | 22,5 | 2 | 8,8 | 91,2 | 240 | |
| | | | | | | 45 | 1,5 | 9,1 | 90,8 | 235 | |
| | | | | | | 67,5 | 1,2 | 11,6 | 88,4 | 230 | |
| | | | | | | 90 | 2,2 | 7,9 | 91,3 | 260 | |
| 400 | Fe _{0,9} Co _{0,1} | 10 | 0,5 | 0,75 | 44 | 112,5 | 1,5 | 9,1 | 90,9 | 256 | |
| | | | | | | 135 | 1,3 | 9,8 | 90,2 | 250 | |
| | | | | | | 22,5 | 2,4 | 17 | 83 | 245 | |
| | | | | | | 45 | 1,8 | 19 | 80,9 | 225 | |
| | | | | | | 67,5 | 1,5 | 21,5 | 78,6 | 220 | |
| 400 | Fe _{0,8} Co _{0,2} | 10 | 0,5 | 0,75 | 44 | 90 | 1,6 | 25,2 | 74,8 | 260 | |
| | | | | | | 60 | 112,5 | 1,4 | 23,2 | 76,8 | 240 |
| | | | | | | 135 | 1,2 | 27,1 | 72,9 | 240 | |
| | | | | | | 22,5 | 3,2 | 5,2 | 92,9 | 324 | |
| | | | | | | 45 | 2 | 11 | 88 | 310 | |
| 400 | Fe _{0,7} Co _{0,3} | 10 | 0,5 | 0,75 | 44 | 67,5 | 1,9 | 12,4 | 86,3 | 294 | |
| | | | | | | 90 | 2,1 | 8,8 | 89,6 | 330 | |
| | | | | | | 60 | 112,5 | 2,1 | 12,5 | 86,4 | 310 |
| | | | | | | 135 | 1,9 | 11,8 | 87,8 | 310 | |
| | | | | | | 22,5 | 3,5 | 31,6 | 68,4 | 300 | |
| 370 | Fe _{0,5} Co _{0,5} | 10 | 0,5 | 0,75 | 44 | 45 | 0,9 | 31,9 | 68,2 | 290 | |
| | | | | | | 67,5 | 0,7 | 41 | 59 | 287 | |
| | | | | | | 90 | 3,4 | 65 | 35 | 350 | |
| | | | | | | 60 | 112,5 | 1,6 | 13,3 | 76,4 | 350 |
| | | | | | | 22,5 | 9,1 | 56,7 | 43,3 | 348 | |
| 400 | Fe _{0,5} Co _{0,5} | 10 | 0,5 | 0,75 | 44 | 45 | 17,5 | 22,7 | 77,3 | 350 | |
| | | | | | | 67,5 | 15,6 | 19,7 | 80,3 | 350 | |
| | | | | | | 60 | 90 | 100 | 100 | x | 900+ |

De manière plus graphique, les rendements moyens en propène à 44 mT et 300 kHz peuvent être représentés comme fonction de la fraction massique de cobalt contenue dans l'agent chauffant (Figure 18). La valeur moyenne de la température du système mesurée par caméra infrarouge est représentée en rouge et le rendement en propène en bleu. Les motifs pleins représentent la série Fe_{1-x}Co_x, les motifs vides représentent les valeurs obtenues avec FeC.

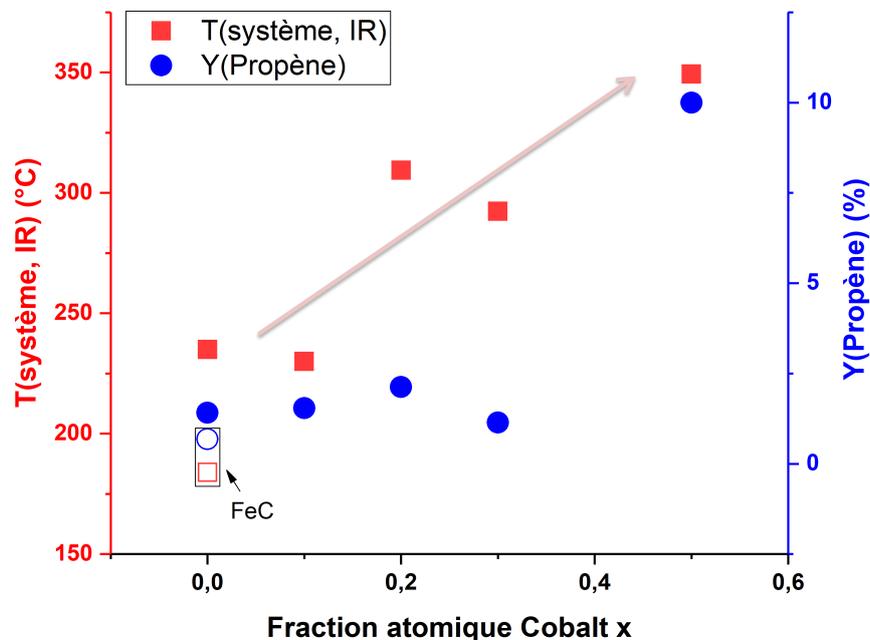


Figure 18: Rendement moyen en propène obtenu par déshydrogénation du propane à 300 kHz à 44mT en fonction des différents agents chauffants utilisés. Catalyseur utilisé : 0,5 wt% Pt, 0,75 wt% Sn. Gaz : 20 mL/min propane. Température mesurée par suivi IR.

Il est intéressant d'observer sur la Figure 18 la tendance du rendement en propène qui suit globalement celle de la température observée dans le système (de 184°C avec le FeC à 350°C avec le $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$). Cela montre bien la dépendance importante du rendement de réaction à l'apport de chaleur au système lors du procédé endothermique. Ainsi, à 350°C en utilisant $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, le rendement en propène est le plus haut (10%), pour légèrement plus de 15% de conversion de propane en entrée et 80% de sélectivité.

D'autre part, la tendance globale de la température du système augmente avec l'introduction de cobalt dans l'agent chauffant (flèche rose sur la Figure 18). Cette observation est cohérente avec l'augmentation conjointe de sa température de Curie, de son anisotropie et de son SAR. L'hypothèse suivant laquelle on peut augmenter la température du système par augmentation de la fraction atomique de cobalt dans l'agent chauffant est donc vérifiée. Dans nos conditions, seul le $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ permet d'activer de manière significative la déshydrogénation du propane.

La tendance est aussi observable à 60 mT jusqu'à $x=0,3$ ($\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$) mais en utilisant $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, le système présente une instabilité sur laquelle nous pouvons nous arrêter maintenant.

3. ETUDE DES FACTEURS D'INSTABILITE DU SYSTEME CATALYTIQUE A HAUTE TEMPERATURE

3.1. STABILITE DU SYSTEME ACTIVE PAR $Fe_{0,5}Co_{0,5}$: EXEMPLE DE LA DESHYDROGENATION DU PROPANE

Les échantillons soumis à 60 mT, et 300 kHz arrivent à de très hautes températures. Il a même été observé que la température n'est pas stable dans ces conditions et a tendance à augmenter (cas du reformage à sec du méthane et du propane, mais aussi dans de la déshydrogénation du propane).

Les résultats détaillés de la catalyse de la déshydrogénation du propane et le suivi en température du **système B** par caméra infrarouge sont présentés en Figure 19. Après avoir augmenté l'amplitude du champ à 60 mT à 300 kHz, on observe très rapidement (en moins de 10 minutes) une montée de la température dans le système (450°C) accompagnée d'une lueur rouge dans le réacteur. Cette augmentation en température s'accroît dramatiquement (>1000°C) après quelques minutes supplémentaires, le réacteur étant alors de couleur rouge vif. Ce phénomène s'accompagne d'une montée en pression dans le réacteur qui nous a alors forcé à stopper la réaction pour des questions de sécurité. A ce stade, l'injection du mélange gazeux en sortie de ligne dans le système GC-MS ne nous a pas permis d'identifier de propène. Après récupération du lit catalytique, on a pu observer une augmentation importante de son volume, notamment par la présence d'une poudre très noire, fine et volatile.

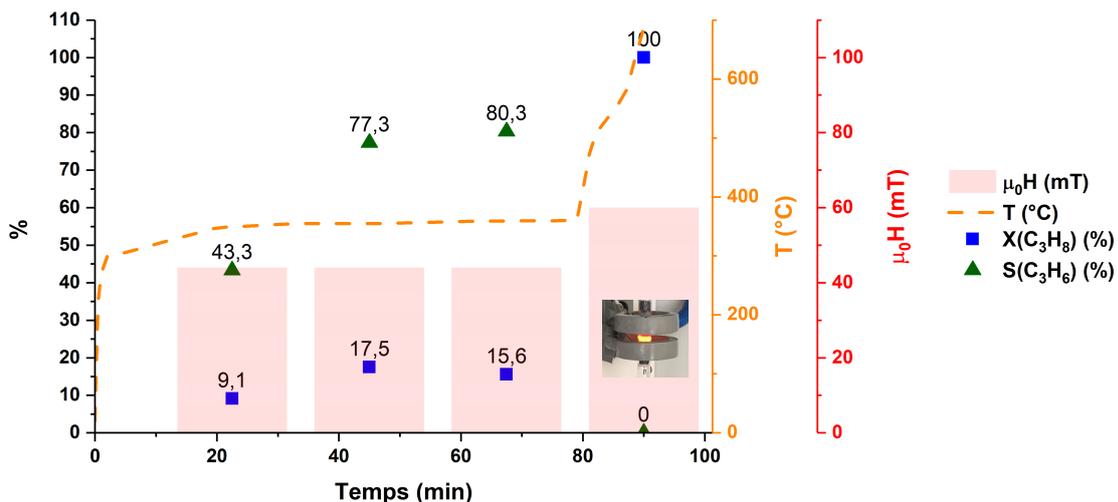


Figure 19: Déshydrogénation du propane par utilisation du système $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ 10 wt% supporté sur PtSn-Siralox. X : conversion, S : sélectivité. Température mesurée par suivi IR.

Avant catalyse, on observe sur le cliché MET des particules monodisperses de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$, sphériques, d'environ 10 nm, uniformément réparties sur le support (Figure 20a). Les particules de PtSn sont

particulièrement petites (autour de 2nm) et ne peuvent pas être observées dans ces conditions, en particulier lorsqu'elles sont supportées sur Siralox. Après catalyse, à cause de la montée en température, on peut observer de gros agglomérats de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, de plus de une centaine de nanomètres. Ces agglomérats sont apparemment enrobés dans une matrice épaisse (Figure 20b), mais on observe aussi des nanotubes, qui s'apparentent à des nanotubes de carbone (Figure 20c). Cette dernière observation est en bon accord avec le dépôt important de fine poudre noire (carbone) qu'on a pu observer lors de la collecte de l'échantillon.

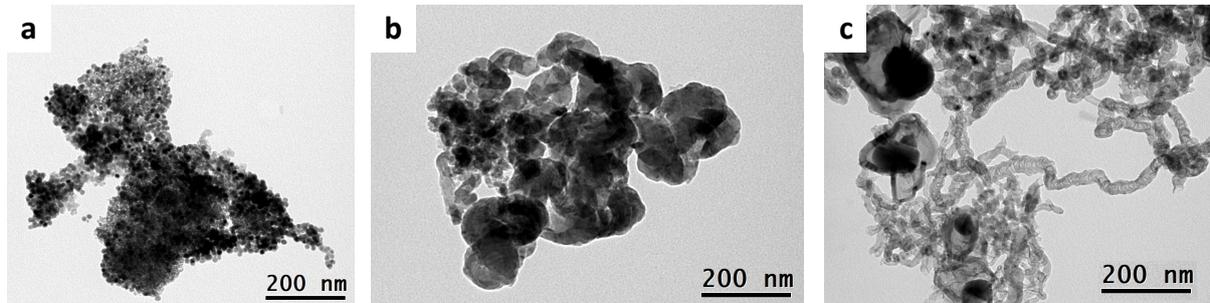


Figure 20: Clichés MET avant (gauche) et après (droite) catalyse du système $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ 10wt% PtSnSiralox.

Dans le cas de la déshydrogénation du propane, la montée en température s'accompagne du frittage des particules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ mais aussi au dépôt important de carbone par décomposition totale du propane. Ces phénomènes mènent à la destruction de l'échantillon. En sortie de ligne par analyse du chromatogramme des gaz obtenus, le méthane détecté peut être issu de réactions parallèles opérant grâce à très hautes températures^[25].

Le frittage des particules magnétiques en condition d'hyperthermie a déjà été observé, dans une moindre mesure, par les différents auteurs de littérature sur le sujet. En effet, Meffre et al., mais aussi Bordet et al. et plus récemment Mortensen et al. ont décrit la croissance de particules de quelques dizaines de nm utilisées en condition d'hyperthermie^[1,2,17]. En travaillant avec des alcanes, le dépôt de carbone a pu être mentionné aussi par Meffre et al. causant notamment la désactivation de l'activité catalytique des nanoparticules.

Il nous a alors semblé nécessaire de mieux observer ces deux phénomènes qui peuvent potentiellement mener à la destruction de l'échantillon par hyperthermie à haute température. L'étude a été effectuée dans le cas de la déshydrogénation du propane.

3.2. SUIVI DU FRITTAGE

Le système B précédemment étudié a été analysé par microscopie STEM et cartographie EDS à différentes étapes de catalyse, à 44 mT et 300 kHz, dans les conditions où la température et le

système semblent stables (Figure 21). On repère bien, avant catalyse, les particules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ monodisperses d'environ 10 nm (Figure 21a). Après 1,5 h de catalyse à 44 mT et 300 kHz, les particules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ sont plus grosses (environ 15,5nm) (Figure 21b). Enfin, après 3,5h de catalyse, malgré une température de système apparemment stable, les particules sont encore plus grosses (plus de 50nm) (Figure 21c).

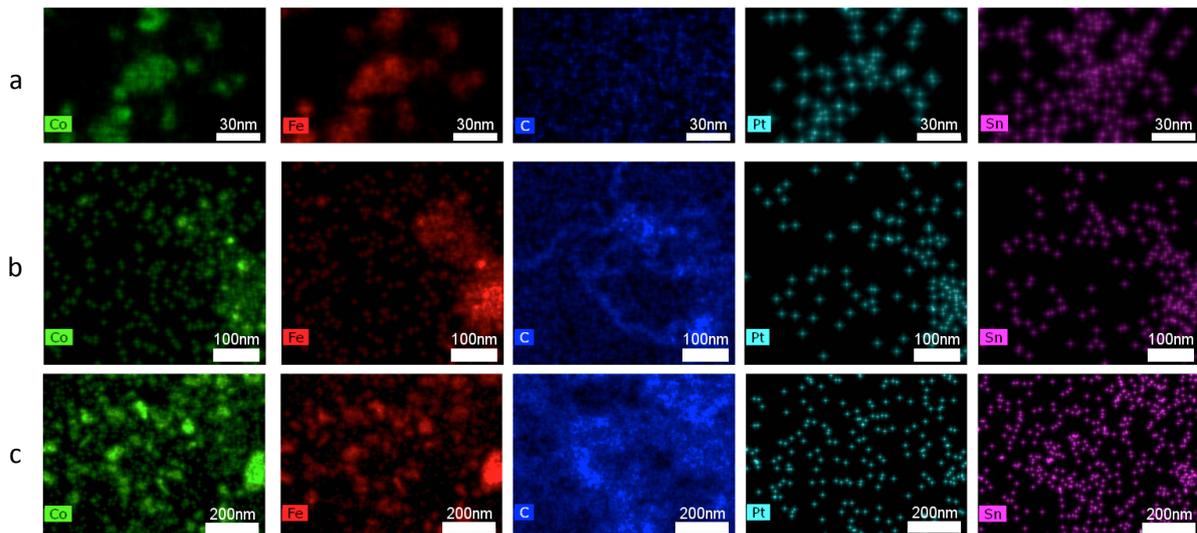


Figure 21: Suivi du frittage et du dépôt de carbone par STEM-EDS dans un échantillon lors de la déshydrogénation du propane par hyperthermie magnétique, à 44 mT et 300 kHz : (a) après préparation, (b) après 1,5 h sous flux et champ, (c) après 3,5 h sous flux et champ. Composition : système B (10 wt% $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ – PtSn-Siralox), débit : 20 mL/min propane.

On remarquera que dans l'étude présentée du frittage des particules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, nous nous sommes peu intéressés au devenir des particules du catalyseur PtSn. De par leur taille et les méthodes d'analyse employées, il est compliqué techniquement de pouvoir suivre l'évolution de la taille des particules de PtSn sous induction magnétique, mais il a été observé dans la littérature qu'elles peuvent aussi fritter entre elles et avec $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ ^[6,26].

3.3. DEPOT DE CARBONE

3.3.1. OBSERVATIONS ISSUES DE LA LITTERATURE

Dans le domaine de la catalyse hétérogène avec des alcanes comme substrats, le dépôt de carbone (coke), notamment sur la surface de Fe et Co est un phénomène connu. Il est en partie responsable de la désactivation de catalyseur. Il a aussi été observé dans une moindre mesure sur la surface des Pt et Sn^[27,28] Dans notre étude, nous avons aussi observé le dépôt de carbone sous forme de nanotubes. Le mécanisme de croissance de nanotubes de carbone en surface des métaux de transition est étudié depuis le début des années 1970, notamment par Baker et al^[29]. Le schéma ci-dessous résume le mécanisme de croissance lors d'une faible interaction métal-support (notre cas). Brièvement, il s'agit d'un phénomène endothermique de rupture de liaison C-C d'un alcane en

surface d'une particule de métal, puis par croissance du nanotube, exothermique, de l'autre côté de la particule (Figure 22)^[29,30].

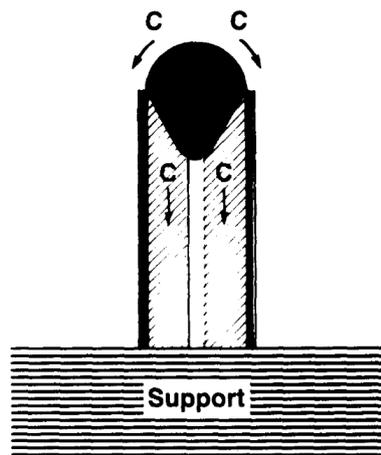


Figure 22: Mécanisme de croissance d'un nanotube de carbone à partir d'une particule de métal de transition dans le cas d'une faible interaction métal-support, figure tirée de ^[29].

3.3.2. ETUDE DU DEPOT DE CARBONE DANS LE CAS DE LA DESHYDROGENATION DU PROPANE PAR HYPERTHERMIE MAGNETIQUE

Nous avons observé le frittage des particules métalliques et le dépôt de carbone à 44 mT et 300 kHz. Il semblerait donc que même dans des conditions plus douces d'hyperthermie magnétique, à seulement 44 mT, et 300 kHz, l'instabilité du système (frittage + dépôt de carbone) est observable. Pour confirmer cette idée, on peut calculer un facteur de désactivation ΔY à 44 mT et 300 kHz en prenant pour expression :

$$\Delta Y = \frac{Y_{n+1} - Y_n}{Y_n}$$

Avec Y_n le rendement en propène à l'injection numéro n. Dans notre cas, ΔY est estimé à 7,4% entre 45min et 67,5min. Ainsi, on observe bien une dégradation de l'échantillon à 44 mT, et 300 kHz constaté par microscopie.

3.4. CONCLUSION

On a pu voir au cours de cette étude que l'utilisation de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ permet d'atteindre un haut régime de températures par hyperthermie magnétique. Cela nous a permis d'activer des réactions endothermiques nécessitant parfois plus de 700°C.

Cependant, ces hautes températures provoquent deux phénomènes parallèles menant à la destruction de l'échantillon : le frittage des particules métalliques et le dépôt important de carbone. Ainsi, le système étudié n'est pas stable et ne permet pas d'opérer l'activation catalytique sur de longues durées. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à une voie de stabilisation par enrobage des particules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ dans une enveloppe de carbone.

4. STABILISATION DU SYSTEME CATALYTIQUE A HAUTES TEMPERATURES PAR UTILISATION DE NANOPARTICULES CŒUR@COQUILLE FeCo@C ET Co@C

Pour stabiliser les systèmes utilisant $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ (qu'on notera simplement ici FeCo) à hautes températures, les agents chauffants ont été enrobés dans une coquille de carbone. Cette technique permet en effet d'éviter la coalescence^[31,32]. Il a aussi été reporté que cette méthode est efficace pour prévenir l'oxydation importante des particules métalliques mais aussi la réaction des hydrocarbures avec la surface des agents chauffants.

Nous avons donc entrepris d'utiliser les nanoparticules de FeCo mais aussi, on verra pourquoi, des nanoparticules de Co . Ces particules ont été enrobées dans une coquille de carbone (système cœur@coquille noté FeCo@C et Co@C) pour pouvoir activer les réactions catalytiques à haute température.

Cette étude a été menée en collaboration avec l'Instituto de Tecnología Química (ITQ) à l'Universitat Politècnica de València (UPV). Les synthèses et caractérisations de FeCo , Co , FeCo@C et Co@C ont été effectuées par Luis Miguel Martinez Prieto, post-doctorant à l'ITQ sous la direction d'Avelino Corma. Les particules ont par la suite été utilisées au LPCNO comme agents chauffants associées au catalyseur adéquat (PtSn ou Ni). L'ensemble des caractérisations des particules de FeCo@C et Co@C ne sont pas exposées, mais les principales conclusions à retenir pour les besoins de l'étude seront soulignées. Les résultats catalytiques seront exposés dans un second temps.

4.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE FeCo@C ET Co@C

4.1.1. ENROBAGE DES AGENTS CHAUFFANTS DANS UNE COQUILLE DE CARBONE

4.1.1.1. Synthèse des agents chauffants

Les particules de FeCo sont synthétisées suivant le protocole exposé précédemment.

La synthèse a été ajustée en utilisant uniquement le précurseur de cobalt $\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2$ de manière à obtenir des particules de Co. Elles ont été observées au MET et sont sphériques, monodisperses, avec une taille de $11,7 \pm 2,6$ nm (Figure 23).

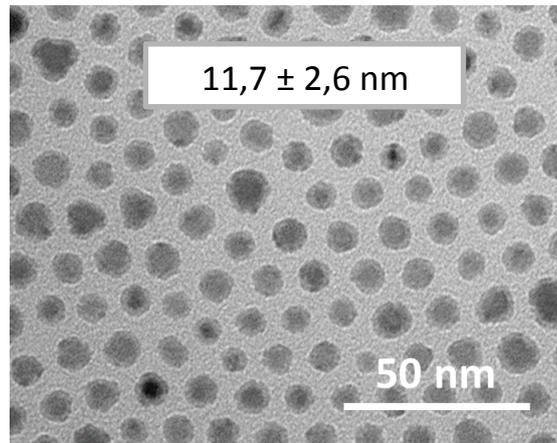


Figure 23: Cliché MET et distribution en taille des particules de Co obtenues (manipulation effectuée par L.-M. Martinez Prieto).

4.1.1.2. Enrobage des agents chauffants dans une coquille de carbone

Les agents chauffants sont ensuite supportés dans une seconde étape sur du charbon actif à hauteur de 5 wt% sous atmosphère ambiante. Pour ce faire, les particules sont mises en solution dans le mésitylène en présence du charbon actif et le mélange est agité vigoureusement pendant 24 heures. Après lavage à l'hexane, le mélange est séché à 60 °C pendant quelques heures puis la poudre noire est collectée. A ce stade, les échantillons sont notés FeCo/C et Co/C. Par la suite, la formation d'une coquille de carbone est effectuée par une étape de pyrolyse sous atmosphère de N_2 effectuée à 600°C pendant 2 heures avec une montée en température de 10 °C/min (Figure 24). Les échantillons obtenus sont alors notés FeCo@C et Co@C.

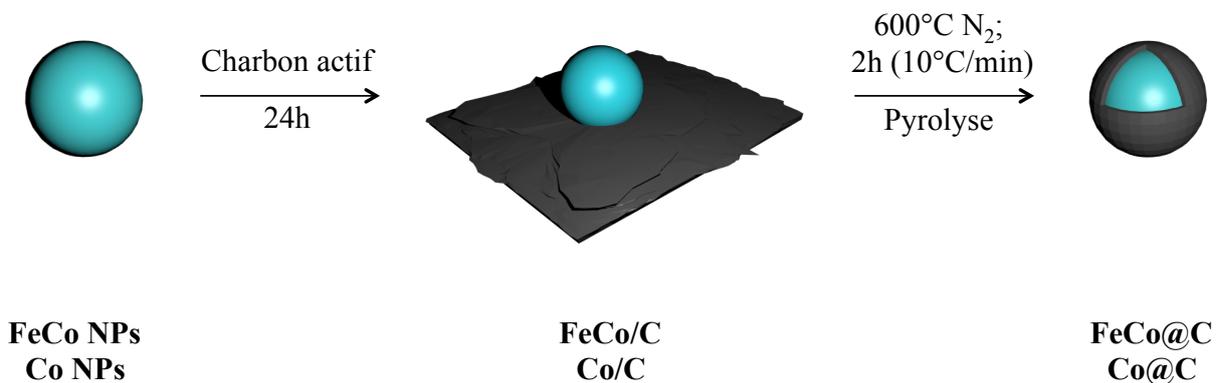


Figure 24: Etapes de synthèses de FeCo@C et Co@C.

4.1.2. CARACTERISATION STRUCTURALE DES PARTICULES FeCo@C ET Co@C

4.1.2.1. Observation au MET

Les particules obtenues ont d'abord été observées par MET. La taille et la morphologie des particules ne semblent pas affectées par l'étape d'enrobage puisque les particules de FeCo@C font $10,8 \pm 3,2$ nm (Figure 25a, b) et Co@C font $10,7 \pm 2,4$ nm (Figure 25c, d).

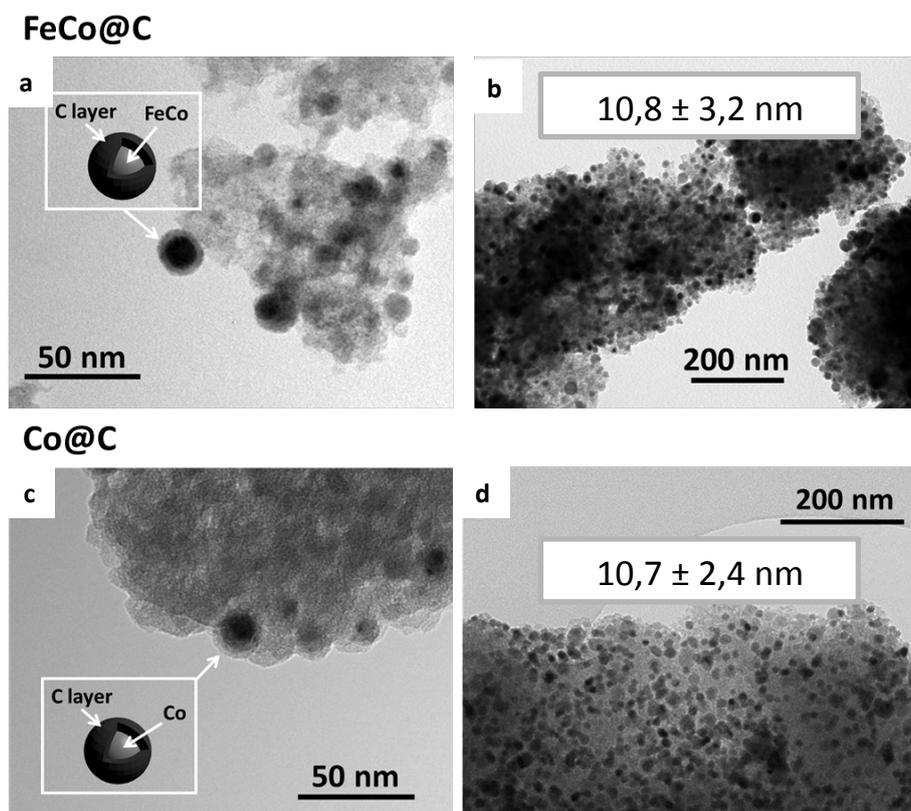


Figure 25: Clichés MET et distribution en taille des particules de FeCo@C (a, b) et Co@C (c, d). (Manipulation effectuée par L.-M. Martinez Prieto).

Sur ces clichés, on observe a priori la présence d'une fine coquille, qui semble assez homogène et couvre l'ensemble de la surface des nanoparticules. Cette observation est confirmée par microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-MET).

4.1.2.2. Observation au HR-MET

On observe par HR-MET des nanoparticules cristallines des FeCo et Co enrobées dans une coquille de carbone épaisse d'environ 2 à 5 nm (Figure 26a, c). Cependant, la couche de carbone n'est pas totalement homogène et présente quelques irrégularités (Figure 26 b, d). De plus, la structure cristalline observée par HR-MET permet de montrer que les particules de Co@C présentent une structure fcc, avec un cœur de cobalt et une surface d'oxyde de cobalt CoO_x (l'étape d'encapsulation

étant opérée à l'air libre). De la même manière, les particules FeCo@C présentent un cœur bcc et une surface oxydée CoFeO_x .

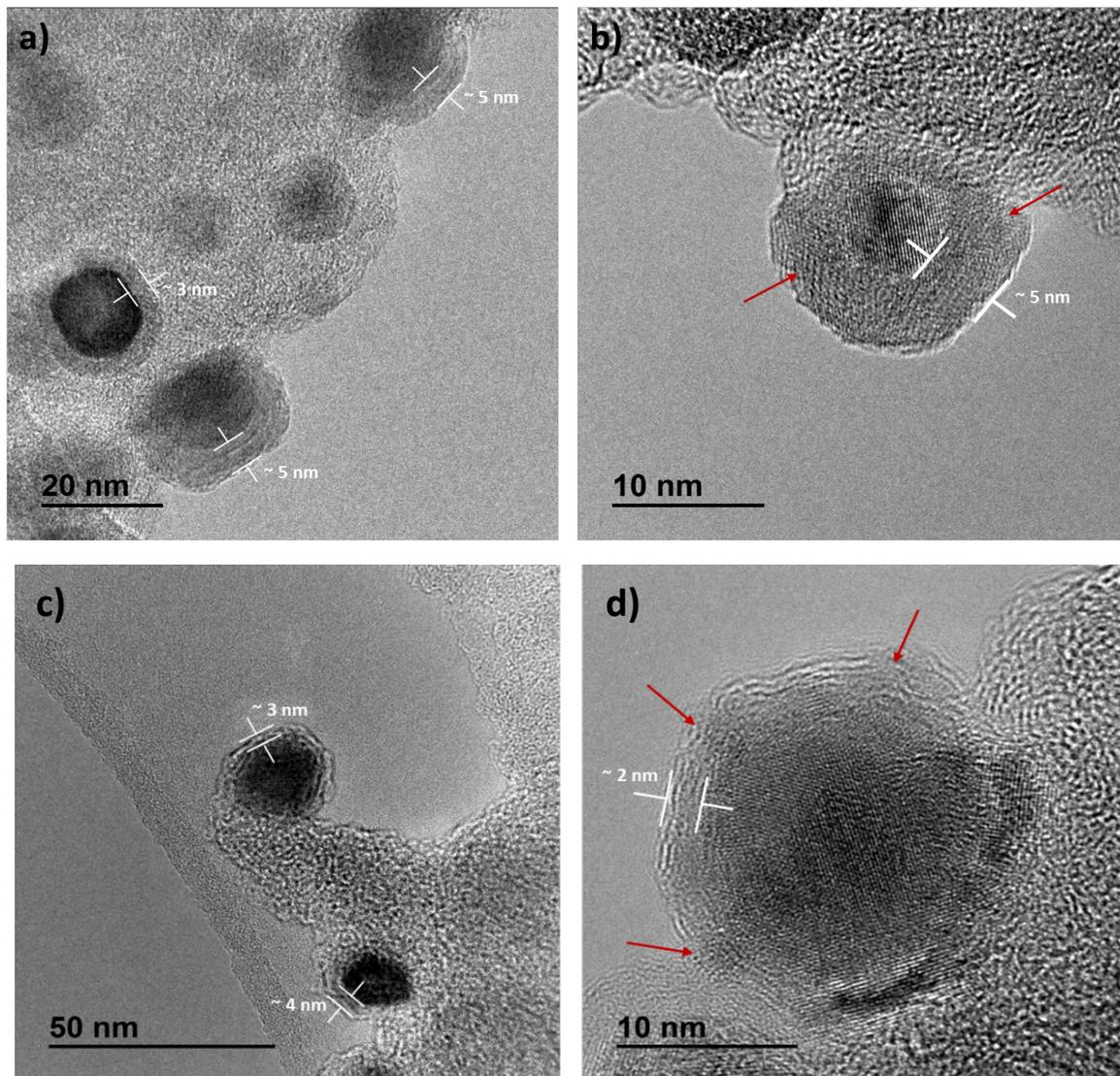


Figure 26: Clichés HR-MET de FeCo@C (a, b) et Co@C (c, d). Les irrégularités de la coquille de carbone sont signalées par les flèches rouges. (Manipulation effectuée par L.-M. Martinez Prieto).

4.1.2.3. Observations complémentaires

Les particules ont été caractérisées par ICP, STEM EDS, DRX, spectroscopie Raman et spectroscopie photo-électronique X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS). Le détail des résultats est présenté en Annexe. Les principaux résultats sont les suivants :

- ICP-MS : La microanalyse des FeCo@C et Co@C nous montre que les teneurs en métal expérimentales sont proches des valeurs théoriques (respectivement 2,6 wt% Fe et 2,2 wt% Co, soit $\text{Fe}_{0,54}\text{Co}_{0,46}$ et 4,8 wt% Co).
- EDS

- La cartographie des C, Co et O sur Co@C confirme l'oxydation partielle des particules de Co. L'analyse élémentaire sur FeCo de Fe et Co permet d'estimer la composition de l'alliage à Fe₅₃Co₄₇, en bon accord avec la valeur donnée par ICP-MS.
- Le profil de la composition montre bien l'encapsulation de FeCo@C et Co@C par une couche plus ou moins épaisse (de 1 à 5 nm) de carbone.
- DRX : Les structures fcc et bcc de Co et FeCo sont confirmées. Les couches d'oxydes (FeCoO_x et CoO_x) sont observées aussi.
- Spectroscopie Raman : Les modes vibrationnels observés confirment la présence d'une couche désordonnée de carbone et d'oxyde en surface des FeCo@C et Co@C.

4.1.3. PROPRIETES MAGNETIQUES ET PUISSANCE DE CHAUFFE DE FeCo@C ET Co@C

4.1.3.1. Mesure des propriétés magnétiques de FeCo@C et Co@C

Les propriétés magnétiques des FeCo@C et Co@C ont été mesurées par VSM à 3 T à 300 K (Figure 27a) et 5 K (Figure 27b). L'aimantation à saturation relevée sur les cycles d'aimantation est similaire pour les deux échantillons, avec 120 A.m².kg⁻¹ à 300K et 130 A.m².kg⁻¹ à 5K. Ces valeurs sont inférieures à celles reportées pour les matériaux massifs (230 A.m².kg⁻¹ pour le FeCo et 165 A.m².kg⁻¹ pour le Co à 300K). Cette observation est certainement due à la présence d'une couche d'oxyde en surface des particules. De plus, l'oxydation touche plus sévèrement FeCo@C que Co@C car Fe est plus oxydable que Co. Cela est en accord avec la chute de l'aimantation observée comparée à la valeur du matériau massif, plus élevée dans le cas du FeCo@C. Enfin, l'oxydation des particules est confirmée par le décalage vers la gauche du cycle d'aimantation obtenu à 5 K (phénomène d'*exchange bias* en anglais)^[33].

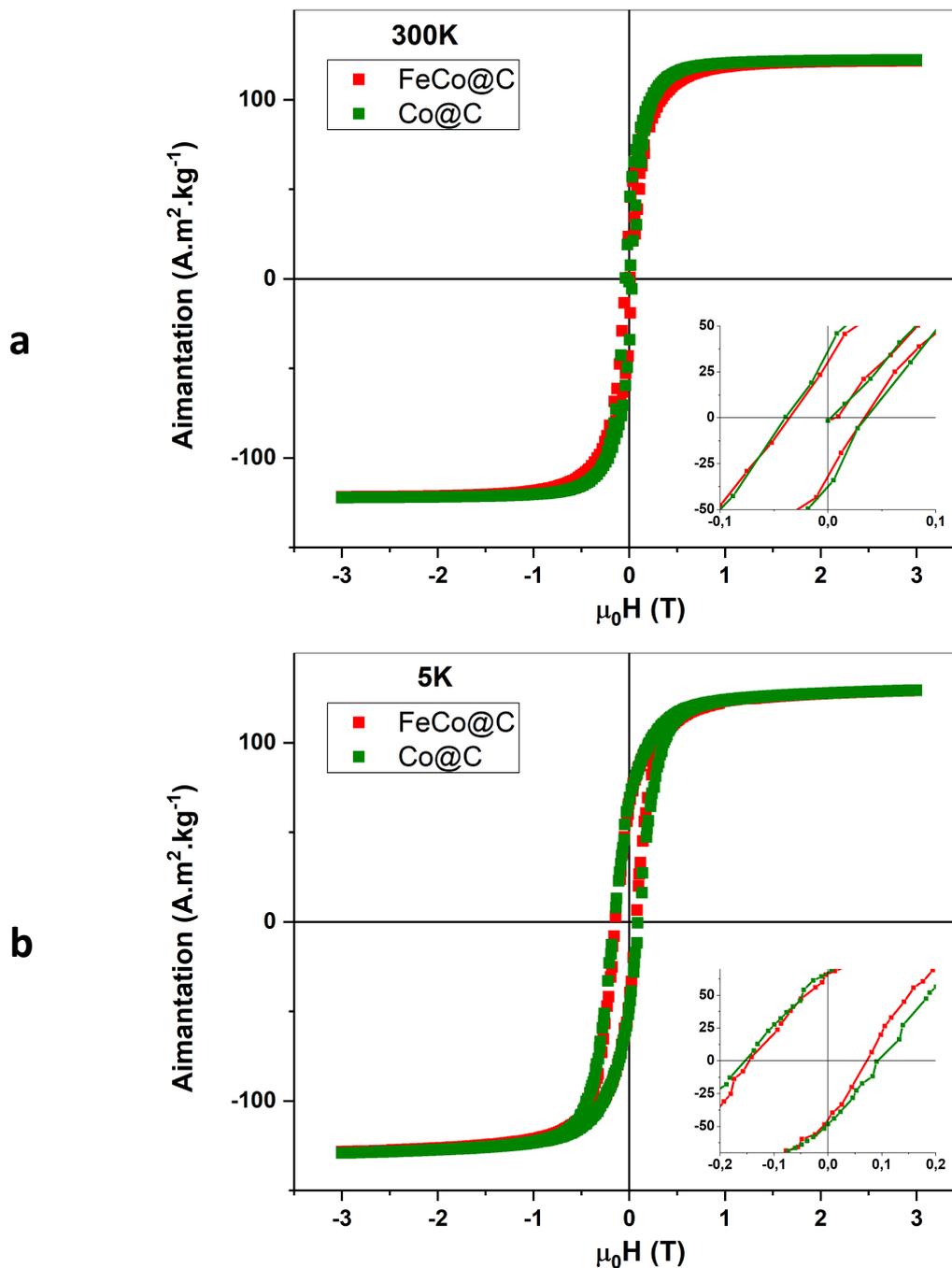


Figure 27: Cycles d'aimantation de FeCo@C (rouge) et Co@C (vert) mesurés par VSM à 3T à 300K (a) et 5K (b). L'encart est un zoom sur la partie centrale (-0,1/0,1T) du cycle d'aimantation.

4.1.3.2. Evaluation de la puissance de chauffe de FeCo@C et Co@C

La puissance de chauffe des FeCo@C et Co@C a été mesurée par calorimétrie en dispersant les particules en solution dans l'éthanol. Le SAR en fonction du champ appliqué à 100 kHz nous permet d'observer que les particules s'échauffent pour des amplitudes de plus de 25 mT (Figure 28). L'augmentation du SAR avec l'amplitude est quasi linéaire et permet d'atteindre 165 W/g pour

FeCo@C et 70 W/g pour Co@C. Ces valeurs sont bien plus faibles que celles mesurées par FeCo (1690 W/g) et Fe (800 W/g). La cause précise de cette faible valeur de SAR n'a pas été recherchée. Les facteurs probables sont l'oxydation des échantillons et la diminution de l'aimantation à saturation mais aussi un manque de mobilité induit par la coquille de carbone, empêchant l'organisation des particules en aiguilles.

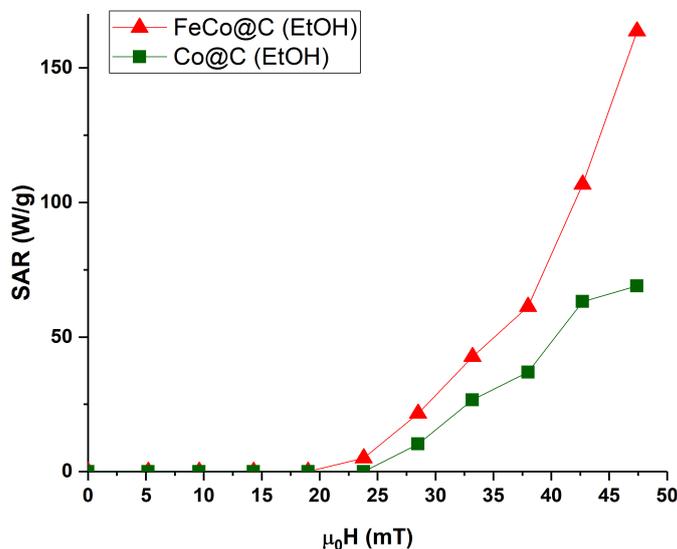


Figure 28: SAR en solution de FeCo@C (rouge) et Co@C (vert) mesuré par calorimétrie à 100 kHz.

4.1.4. BILAN

La synthèse des particules FeCo@C et Co@C nous a permis d'obtenir des échantillons contrôlés en taille et en composition. Les nanoparticules sont a priori bien protégées par une coquille de carbone, même si celle-ci n'est pas régulière. Nous avons observé l'oxydation notable des échantillons menant à la dégradation de leurs propriétés magnétiques et de leur puissance de chauffe. Cependant, ces nanoparticules ont été utilisées comme agents chauffants par hyperthermie magnétique. L'objectif est d'atteindre de hautes températures, mais aussi de conférer aux agents une stabilité thermique vis à vis du frittage et du dépôt de carbone. Pour rester cohérent avec le travail effectué précédemment, nous avons activé les réactions de Sabatier, de reformage à sec des alcanes légers et de déshydrogénation du propane.

4.2. UTILISATION DE FeCo@C ET Co@C COMME AGENTS CHAUFFANTS A HAUTE TEMPERATURE DE CATALYSE PAR HYPERTHERMIE MAGNETIQUE

Les tests catalytiques ont tous été menés avec 400 mg de lit catalytique (support + agent chauffant + catalyseur).

4.2.1. REACTION DE SABATIER

De la même manière que précédemment, nous avons préparé un échantillon composé de 10 wt% Ni supportés sur FeCo@C que nous avons placé sous flux de 5 mL/min de CO₂ et 20 mL/min de H₂ à 300 kHz pour activer la réaction de Sabatier. Dans ces conditions, 96% du CO₂ a été converti en CH₄ avec une sélectivité de 98% pour une amplitude de champ de 32 mT (Figure 29). A plus basses amplitudes, les conversions observées sont toujours satisfaisantes, mais plus faibles : 91% à 28 mT et 55% à 23 mT. La sélectivité pour le méthane est de 91% à 28 mT mais chute à 61% à 23 mT. De plus, l'échantillon a présenté une bonne cyclabilité sur 4 heures et n'a présenté aucun signe d'instabilité sur la durée totale du test catalytique (7 heures). La température a été suivie par un thermocouple placé dans une canule plongeant au cœur du lit catalytique. On a ainsi pu relever 230°C à 23 mT et jusqu'à 315°C à 32 mT.

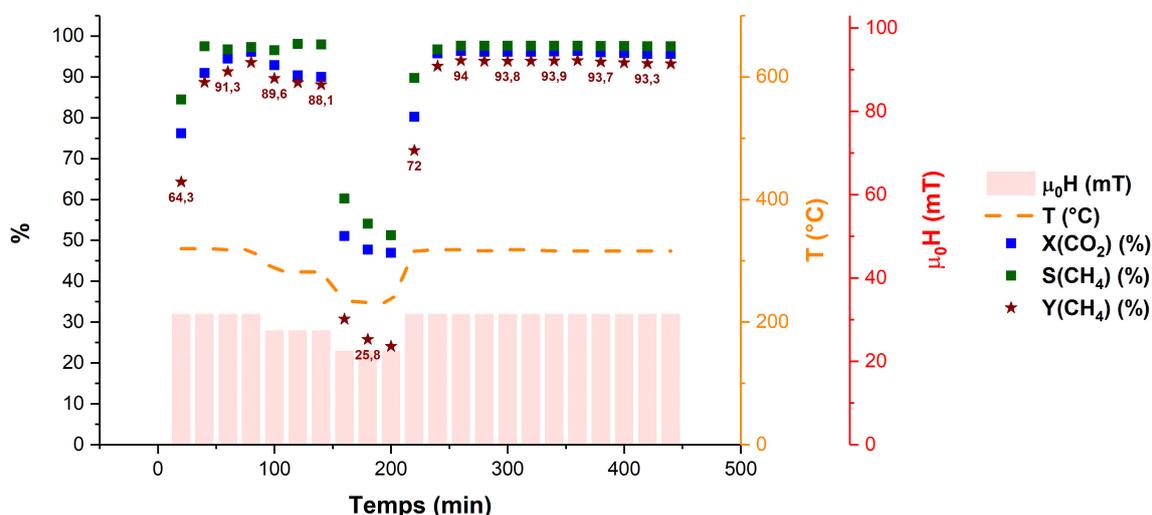


Figure 29: Réaction de Sabatier à 300 kHz. Composition du système: FeCo@C, Ni 10 wt%. Gaz utilisés : 5 mL/min CO₂, 20 mL/min H₂. La température du système est relevée par thermocouple. X : conversion, S : sélectivité, Y : rendement. Les valeurs en rouge permettent de faciliter la lecture du rendement (Y).

L'observation par MET de l'échantillon en fin de catalyse nous permet d'observer que la taille des particules de FeCo@C a légèrement augmenté ($15,8 \pm 2,6$ nm) (Figure 30a, b). La cartographie élémentaire effectuée par EDS montre les signaux locaux de Fe et de Co, témoins d'une bonne

stabilité des particules. Le Ni semble réparti de manière bien homogène dans le lit catalytique avant et après catalyse (Figure 30c, d).

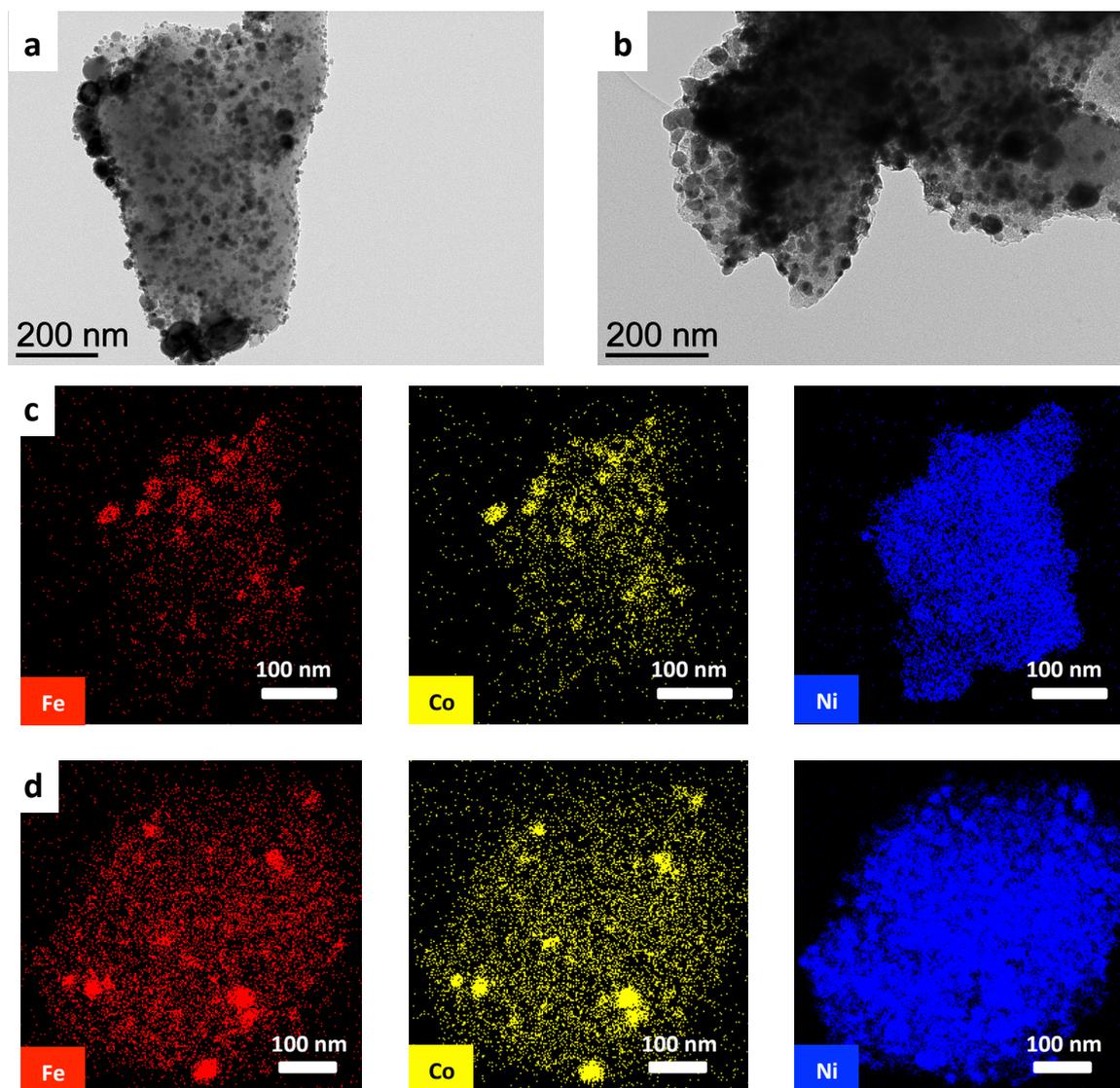


Figure 30: Observation de l'échantillon Ni-FeCo@C utilisé pour réaliser la réaction de Sabatier par MET (a) avant catalyse, (b) après 7 heures de catalyse, Cartographie EDS (c) avant catalyse et (d) après 7 heures de catalyse .

4.2.2. DESHYDROGENATION DU PROPANE

0,5 wt% Pt empoisonné par 0,75 wt% Sn a été supporté sur FeCo@C puis mis en conditions catalytiques de déshydrogénation du propane à 300 kHz avec un débit de 20 mL/min de propane (**Système 1**). Cette composition ne permet d'obtenir que 4,5% de rendement pour le propène à 65 mT et ne présente aucune activité catalytique à 44 mT (Figure 31a). Par comparaison, l'utilisation de particules de FeCo non encapsulées nous permettait d'obtenir à 44 mT le meilleur rendement observé dans cette étude (10%). Cette différence d'activité catalytique s'explique par une température moins élevée dans le cas de FeCo@C à 44 mT (260-300°C) que dans le cas de FeCo

(350°C) comme mesuré par caméra IR. Cette baisse de température est certainement due à l'oxydation partielle observée sur les particules de FeCo@C.

Afin d'améliorer les performances catalytiques de la réaction de déshydrogénation du propane, nous avons décidé d'avoir recours à un mélange 2:1 FeCo@C:Co@C en masse d'agents chauffants. Cette composition nous permet de préchauffer les particules de Co par élévation préalable de la température par FeCo. En effet, comme vu au cours du chapitre bibliographique, les nanoparticules de Co peuvent chauffer par hyperthermie lorsqu'elles sont préchauffées par un agent magnétique plus doux^[19]. De cette manière, on augmente la température atteinte par hyperthermie et donc on peut améliorer les rendements de réaction de PDH. Ainsi, 0,35 wt% Pt empoisonnés par 0,5 wt% Sn a été supporté sur un mélange 2:1 FeCo@C:Co@C et cette composition a été utilisée pour activer la réaction de PDH à 300 kHz en utilisant 20 mL/min de propane (**Système 2**). A 65 mT, 11% de conversion ont été obtenus avec une sélectivité de 81% pour le propène (rendement : 8,9%) (Figure 31b). Malgré les légères différences expérimentales (chargement en catalyseur et méthode de mesure de température), ce résultat témoigne a priori bien de l'intérêt d'utiliser un mélange FeCo@C et Co@C. L'utilisation de Co@C seul ne permet pas de chauffer le milieu réactionnel et d'opérer la réaction catalytique dans ces conditions. Cela est dû au caractère magnétique plus dur de Co.

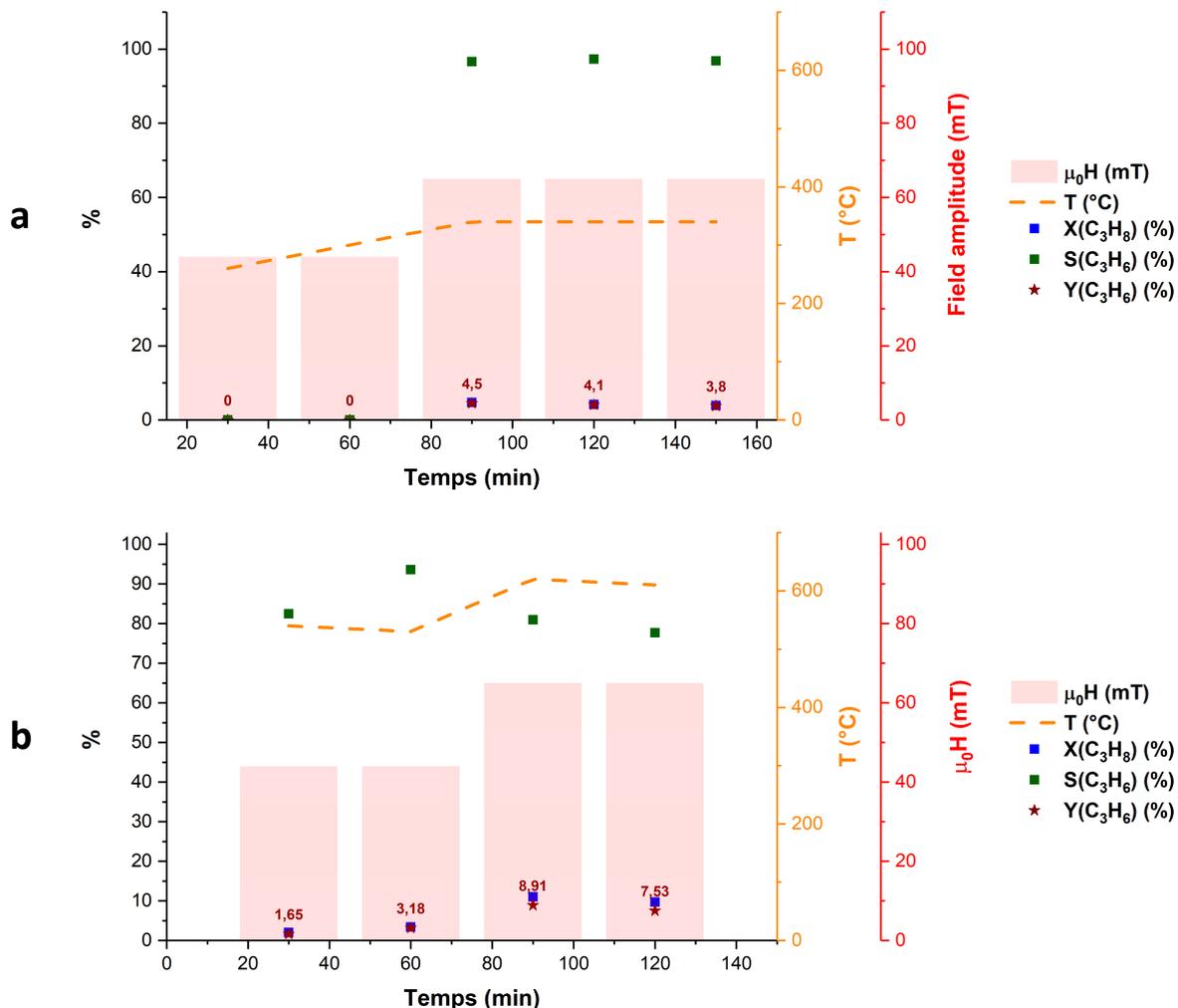


Figure 31: Déshydrogénation du propane à 300 kHz, 20 mL/min de propane opérée par: (a) Système 1: FeCo@C, 0,5 wt% Pt, 0,75 wt% Sn et (b) Système 2: FeCo@C:Co@C 2 :1, 0,35 wt% Pt, 0,5 wt% Sn. Température mesurée par thermocouple. X : conversion, S : sélectivité, Y : rendement. Les valeurs en rouge permettent de faciliter la lecture du rendement (Y).

L'observation au MET du **système 2** après 2,5 heures de catalyse montre que, malgré quelques particules frittées, la taille des particules de FeCo@C et de Co@C est quasi inchangée ($15,4 \pm 1,6$ nm), signe d'une bonne stabilité des particules dans ces conditions (Figure 32).

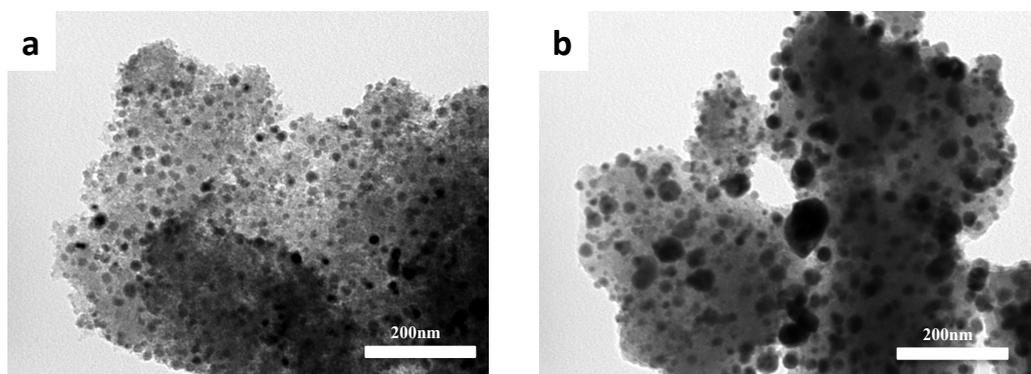


Figure 32: Observation de l'échantillon PtSn- 2 :1 FeCo@C:Co@C (système 2) utilisé pour réaliser la réaction de déshydrogénation du propane par MET (avant catalyse, (b) après 2,5 heures de catalyse).

Cette observation est confirmée par la cartographie EDS des signaux de Fe et de Co après 2,5 heures de catalyse (Figure 33). L'analyse de Pt et Sn est délicate en raison du faible signal lié au faible chargement en catalyseur de l'échantillon. Cependant on peut remarquer une légère agglomération du catalyseur sur les agents chauffants, notamment sur la particule de FeCo au centre de la cartographie sur la Figure 33.

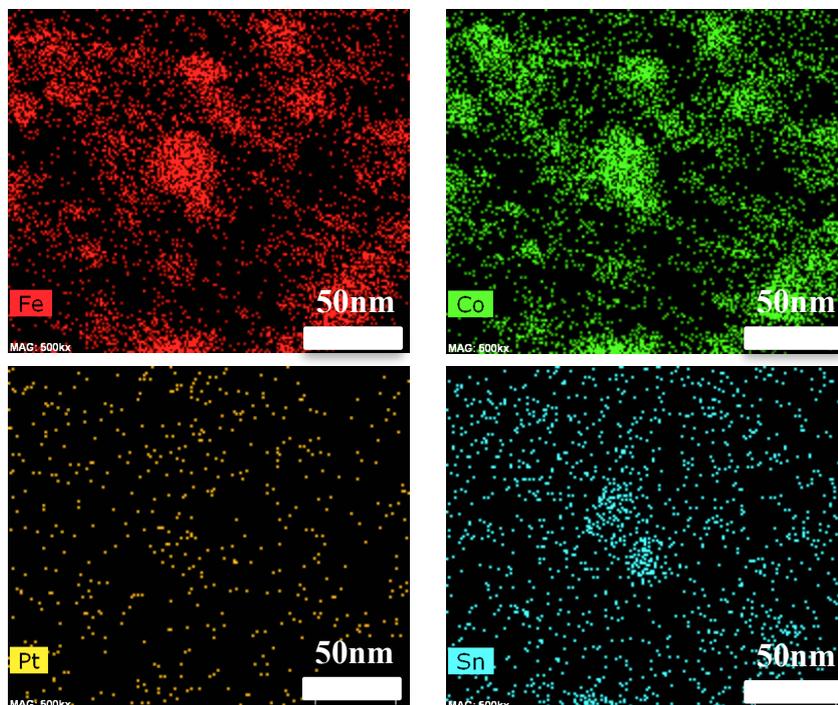


Figure 33: Cartographie EDS de l'échantillon PtSn- 2 :1 FeCo@C:Co@C (système 2) utilisée pour réaliser la réaction de déshydrogénation du propane après 2,5 heures de catalyse.

Dans les mêmes conditions, l'utilisation des particules de FeCo non encapsulées ne permettait pas d'activer de manière stable la réaction de déshydrogénation du propane. Ici, l'encapsulation des agents chauffants permet à la fois d'éviter le frittage mais aussi le dépôt de carbone, assurant la stabilité de l'échantillon durant la durée du test catalytique (2,5 heures), même à hautes températures.

4.2.3. REFORMAGE A SEC DES ALCANES LEGERS

4.2.3.1. Reformage à sec du méthane

10 wt% Ni ont été supportés sur le même mélange 2 :1 FeCo@C:Co@C (**système 2**) et placés en conditions catalytiques de reformage à sec du méthane avec un débit de 10 mL/min de CH₄ et 10 mL/min de CO₂. Les rendements obtenus sont croissants avec l'amplitude du champ utilisé à 300 kHz, atteignant 24% à 65 mT (Figure 34). A cette amplitude, la température mesurée par thermocouple

est de 680°C. Par comparaison avec le système de FeCo, les performances catalytiques sont meilleures (10% de rendement en moyenne à 60 mT pour le système non enrobé de FeCo).

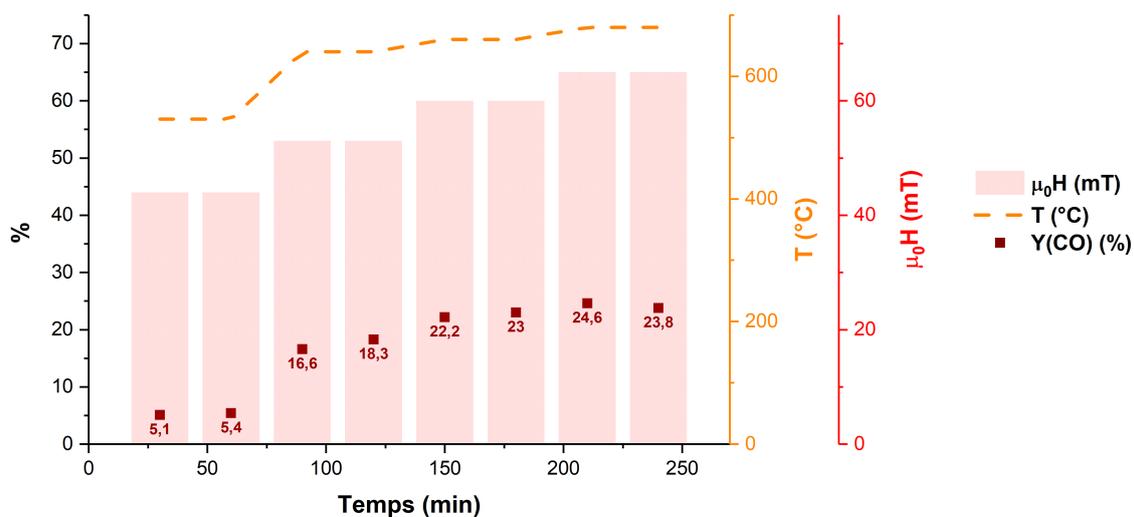


Figure 34: Reformage à sec du méthane à 300 kHz. Composition du catalyseur : 2 :1 FeCo@C: Co@C, Ni 10 wt%. Gaz utilisés : 10 mL/min CO₂, 10 mL/ min CH₄. La température du système est relevée par thermocouple.

L'échantillon a été utilisé en catalyse près de 4 heures pour des températures allant de 530°C à 680°C sans présenter de signe d'instabilité. L'observation par MET des particules de FeCo@C et Co@C permet d'évaluer leur taille à $14,3 \pm 1,8$ nm (Figure 35a, b) alors que la cartographie EDS montre le frittage des particules de catalyseur sur les agents chauffants (Figure 35c, d).

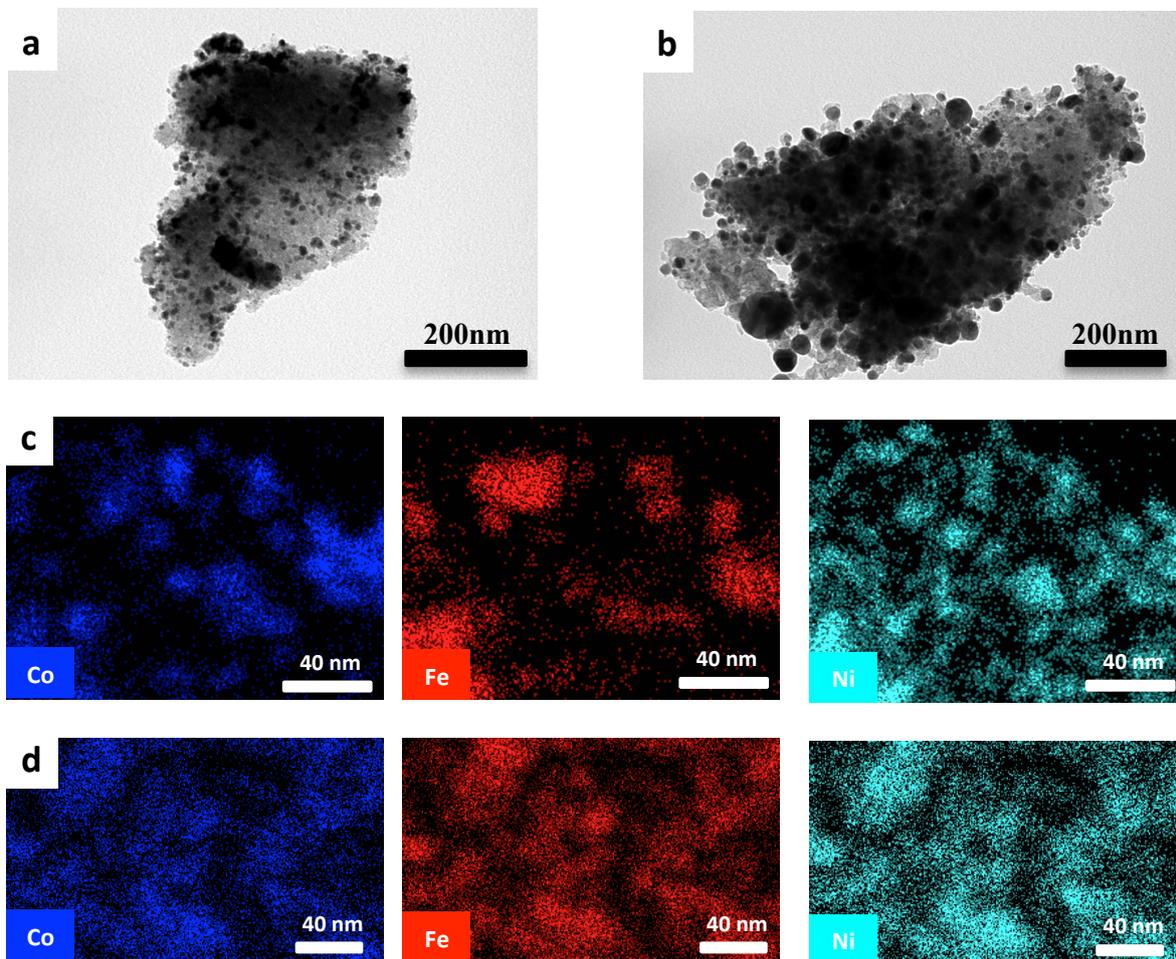


Figure 35: Observation de l'échantillon 2 :1 FeCo@C: Co@C, Ni 10 wt% utilisé pour réaliser la réaction de reformage à sec du méthane par MET (a) avant catalyse, (b) après 4 heures de catalyse. Cartographie EDS (c) avant catalyse et (d) après 4 heures de catalyse.

4.2.3.2. Reformage à sec du propane

Un échantillon similaire à celui précédent a été utilisé pour réaliser la réaction de reformage à sec du propane en utilisant des débits de 10 mL/min de propane et 30 mL/min de CO₂. Quel que soit le champ magnétique utilisé, on obtient une excellente sélectivité pour le CO (près de 100%). Les conversions du propane sont croissantes avec l'amplitude du champ utilisé. En commençant à 9,1% à 32 mT, on parvient à convertir 53,6% du propane à 60 mT. Ces conversions sont plus faibles que celles observées précédemment en utilisant que FeCo, mais la sélectivité pour le CO est bien supérieure. Ainsi, les rendements en CO tout à fait similaires pour les deux systèmes. On en déduit aussi que l'activité catalytique du Ni pour la méthanation n'est que limitée dans ce cas. La température du lit catalytique a été mesurée par thermocouple et s'étend de 425°C (32 mT) à 620°C (60 mT).

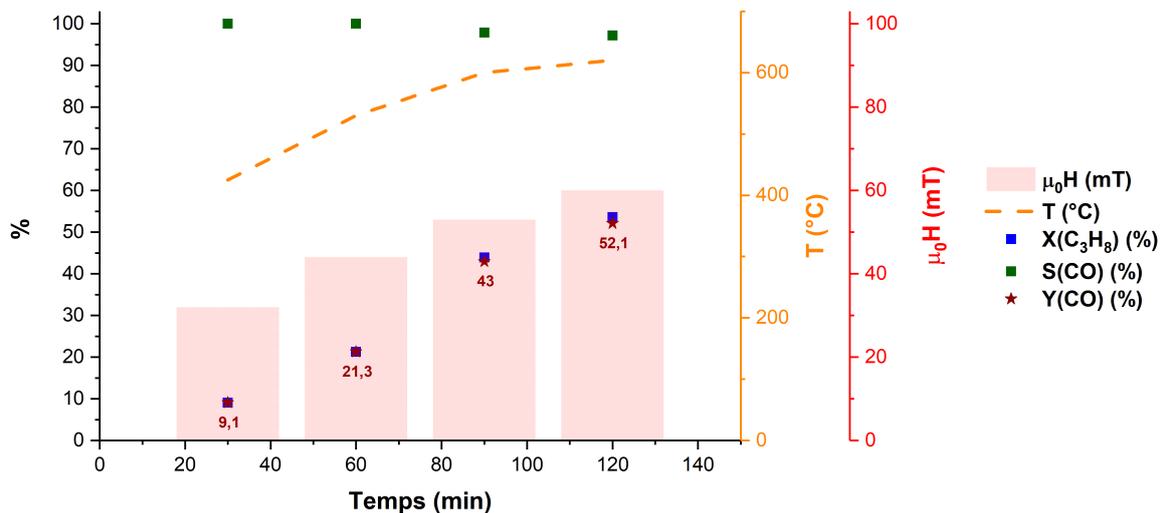


Figure 36: Reformage à sec du propane à 300 kHz. Composition du système: 2 :1 FeCo@C: Co@C, Ni 10 wt%. Gaz utilisés : 30 mL/min CO₂, 10 mL/ min propane. La température du système est relevée par thermocouple. X : conversion, S : sélectivité, Y : rendement. Les valeurs en rouge permettent de faciliter la lecture du rendement (Y).

On observe par MET à nouveau une légère augmentation en taille des nanoparticules de FeCo@C et Co@C ($14 \pm 1,2$ nm) du système après 2 heures de catalyse (Figure 37a, b) et la cartographie EDS montre que les particules de Ni ont migré sur les agents chauffants (Figure 37c, d). Cependant, malgré les hautes températures atteintes, aucun signe d'instabilité au sein du réacteur n'a été observé.

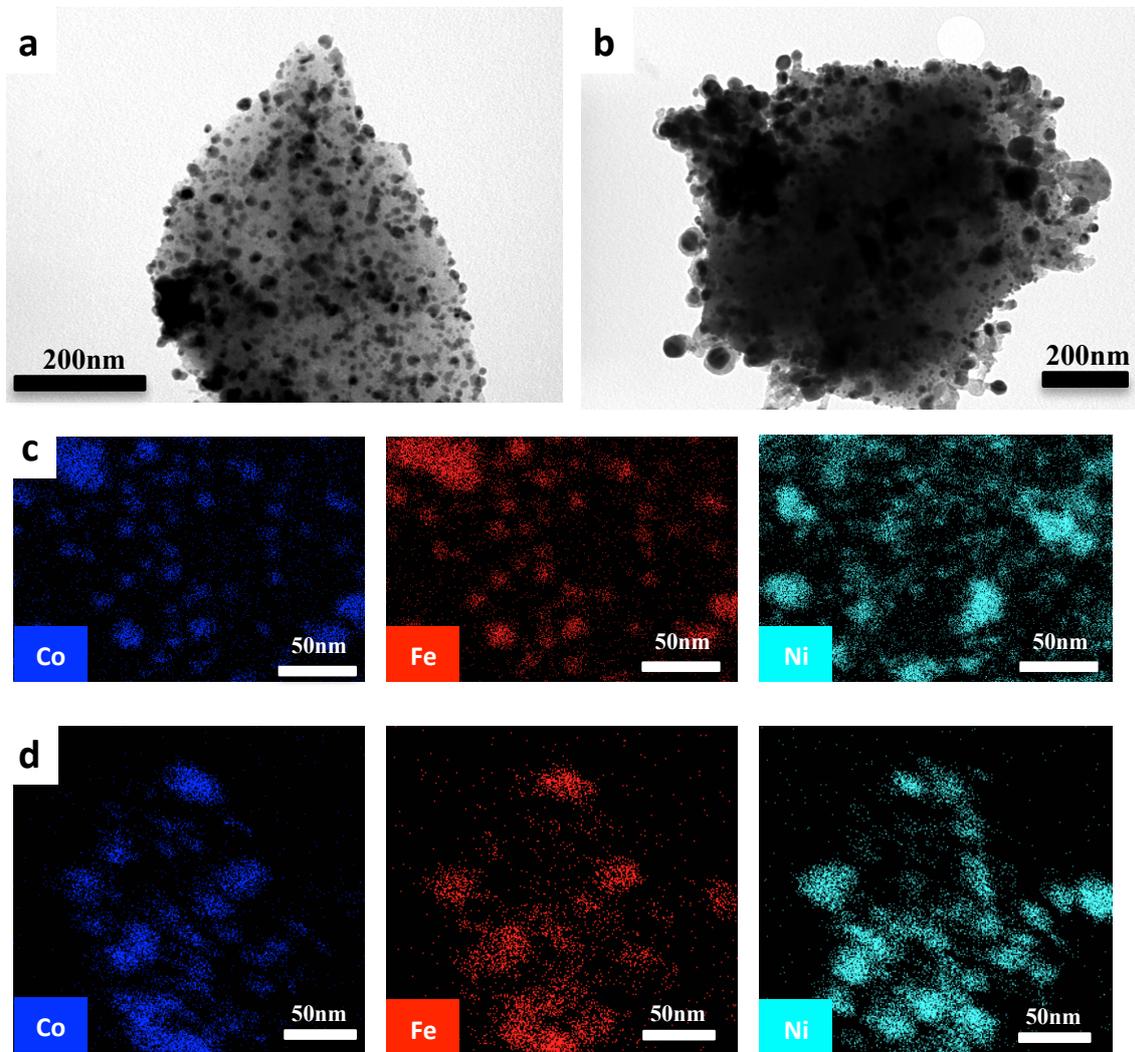


Figure 37: Observation de l'échantillon 2 :1 FeCo@C: Co@C, Ni 10 wt% utilisé pour réaliser la réaction de reformage à sec du propane par MET (a) avant catalyse, (b) après 2 heures de catalyse. Cartographie EDS (c) avant catalyse et (d) après 2 heures de catalyse.

Nous avons démontré par ces différentes réactions catalytiques que l'encapsulation de FeCo@C et Co@C permet de maintenir la stabilité des échantillons, même dans des régimes de températures atteignant jusqu'à 680°C. Ce travail a nécessité un ajustement dans la sélection des agents chauffants utilisés (FeCo@C et Co@C). De plus, on a observé un léger frittage des particules métalliques. Cependant, les différentes compositions ont toutes maintenu leurs performances catalytiques (Tableau 15). De plus, les valeurs obtenues sont tout à fait comparables à celles obtenues précédemment dans le cas de nanoparticules de FeCo non enrobées pour les réactions de Sabatier, de reformage à sec des alcanes légers et de déshydrogénation du propane.

Tableau 15 : Résultats synthétiques des réactions catalytiques utilisant FeCo@C et Co@C comme agents de chauffe. X : conversion, S : sélectivité, Y : rendement. La température du système est relevée par thermocouple.

| Réaction | Agent Chauffant (AC) | Chargement en AC (%) | Catalyseur | Chargement en catalyseur (%) | Fréquence du champ magnétique (kHz) | Amplitude du champ magnétique (mT) | X: Conversion | S: Sélectivité | T _{bulk} (°C) | |
|----------|----------------------|----------------------|------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|--|---|-----|
| Sabatier | FeCo@C | 5 | Ni | 10 | 300 | 23 | X(CO ₂) 48,6 | S(CH ₄) 55,2 | 235 | |
| | | | | | | 28 | 91,1 | 97,5 | 280 | |
| | | | | | | 32 | 96 | 97,5 | 315 | |
| PDR | FeCo@C Co@C | 5 | Ni | 10 | 300 | 32 | X(C ₃ H ₈) 9,1 | S(CO) 100 | 425 | |
| | | | | | | 44 | 21,3 | 100 | 530 | |
| | | | | | | 53 | 43,9 | 97,9 | 600 | |
| | | | | | | 60 | 53,6 | 97,2 | 620 | |
| MDR | FeCo@C Co@C | 5 | Ni | 10 | 300 | 44 | X(CH ₄) 5,3 | S(CO) 100 | 530 | |
| | | | | | | 53 | 17,45 | 100 | 640 | |
| | | | | | | 60 | 22,6 | 100 | 660 | |
| PDH | FeCo@C Co@C | 5 | Pt | Sn | 0,35 0,5 | 300 | 44 | X(C ₃ H ₈) 2,7 | S(C ₃ H ₆) 88,1 | 530 |
| | | | | | | | 65 | 10,4 | 79,4 | 600 |

Enfin, pour s'assurer de la stabilité du système catalytique à haute température, mais aussi vérifier sa cyclabilité, nous avons poursuivi la réaction de reformage à sec du propane sur plusieurs heures.

4.2.4. ETUDE DE STABILITE (CAS DU REFORMAGE A SEC DU PROPANE)

On a vu précédemment que l'échantillon utilisé pour activer la réaction de reformage à sec du propane (10 wt% Ni, 2 :1 FeCo@C:Co@C) permet de convertir jusqu'à 53,6% du propane en CO avec une excellente sélectivité (97,2%). Une étude de stabilité a été effectuée sur cet échantillon malgré l'agglomération des particules de Ni. Ainsi, au cours des deux cycles de 32-44-53-60 mT (2 heures chacun) supplémentaires, on a pu observer une parfaite stabilité de la température mais aussi des performances catalytiques. L'utilisation de FeCo@C et de Co@C offre donc une remarquable stabilité, même pour des températures allant jusqu'à 620°C. La cartographie EDS après 6 heures de catalyse ne montre pas d'agglomération de FeCo@C ni de Co@C. Les particules de Ni sont toujours situées sur les agents chauffants magnétiques (Figure 39a,b et c).

Après avoir effectué trois cycles de catalyse, l'échantillon a été soumis une semaine à l'air ambiant. Cette étape présente potentiellement le risque d'oxyder les particules de nickel, mais aussi FeCo@C et Co@C. Cependant un cycle additionnel de tests catalytiques nous permet d'observer une excellente reproductibilité des valeurs obtenues de performances catalytiques malgré une légère diminution de la température (605°C à 60 mT). La cartographie EDS ne présente pas de différence significative, le nickel étant toujours situé sur les agents chauffants.

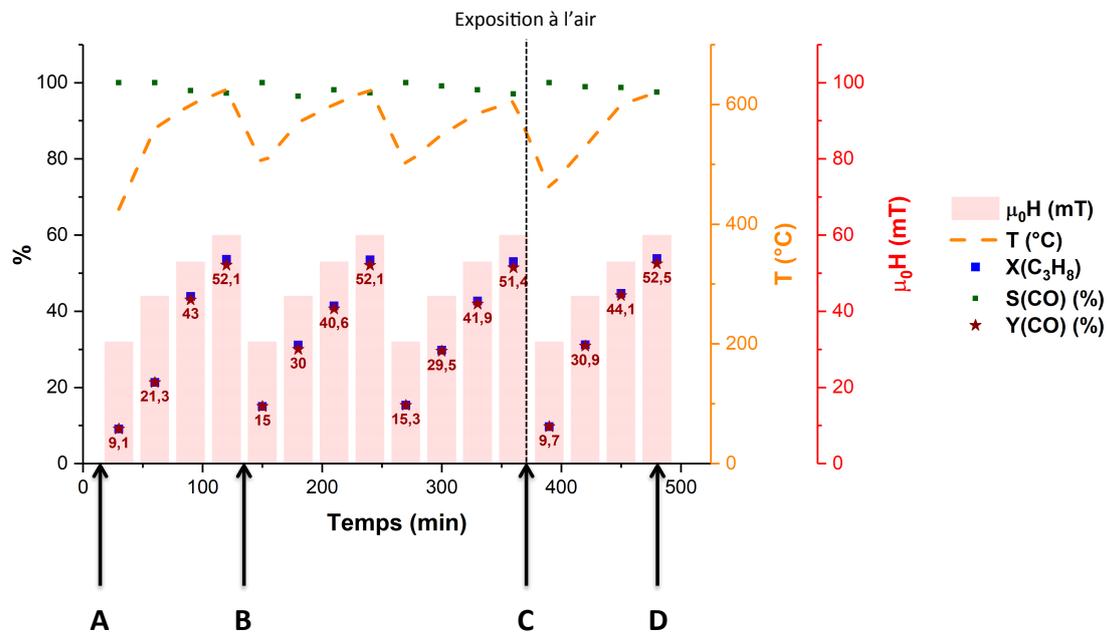


Figure 38: Reformage à sec du propane à 300 kHz pendant 8 heures. Composition du système: 2 :1 FeCo@C: Co@C, Ni 10 wt%. Gaz utilisés : 30 mL/min CO₂, 10 mL/ min propane. La température du système est relevée par thermocouple.

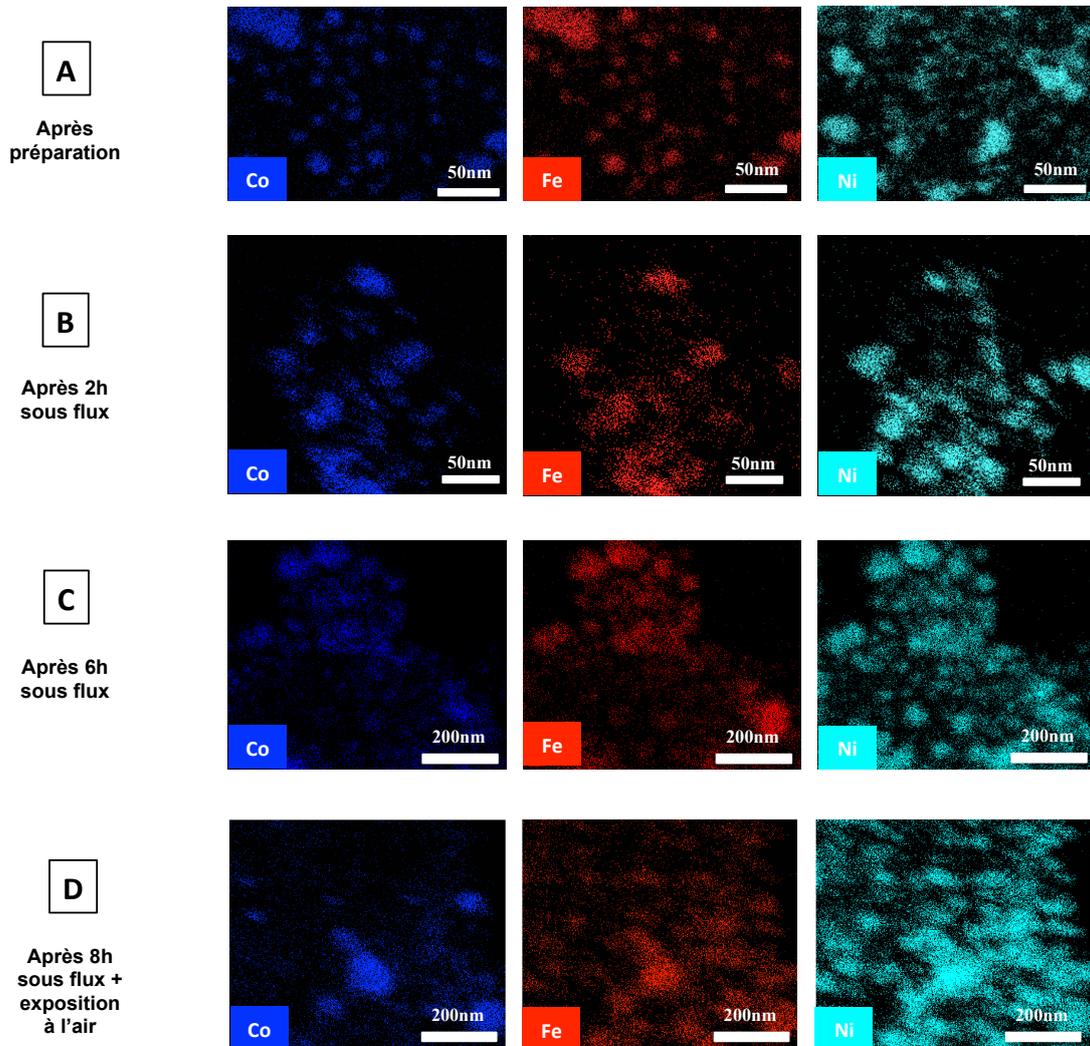


Figure 39: Cartographie EDS de l'échantillon 2 :1 FeCo@C: Co@C, Ni 10 wt% utilisé pour réaliser la réaction de reformage à sec du méthane (a) après préparation, (b) après 2 heures de catalyse, (c) après 6 heures de catalyse, (d) après 8 heures de catalyse et exposition à l'air.

4.3. BILAN

Au cours de cette dernière partie, nous avons montré qu'il était possible d'enrober les particules de FeCo et de Co dans une coquille de carbone. Les particules présentent un cœur métallique, une surface oxydée et une coquille irrégulière de carbone. L'utilisation de ces particules comme agents chauffants nous a permis d'obtenir des performances catalytiques semblables à celles obtenues précédemment dans le cas de la réaction de Sabatier, de reformage à sec des alcanes légers mais aussi de déshydrogénation du propane. L'agglomération des particules catalytiques (Ni, PtSn) sur les agents chauffants a cependant été observée. Cela n'est pour autant pas lié à une baisse de leur activité. La surface spécifique du catalyseur semble donc être suffisante pour opérer les différentes réactions catalytiques avec des performances similaires à celles obtenues précédemment. Enfin, l'enrobage par une coquille de carbone de ces agents chauffants nous a permis de stabiliser le système catalytique pour des températures allant jusqu'à 680°C et des durées allant de 2 à 4 heures. L'excellente stabilité en température et en performances catalytiques de l'échantillon utilisé pour le reformage à sec du propane a pu être observée sur 8 heures de réaction, y compris après exposition à l'air. Ces derniers résultats constituent donc une nette amélioration du système de catalyse par hyperthermie magnétique opérant à hautes températures.

5. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous sommes parvenus à synthétiser et caractériser un ensemble de nano alliages de $Fe_{1-x}Co_x$ avec $x=0,1/0,2/0,3$ en ajustant la synthèse de nanoparticules de $Fe_{0,5}Co_{0,5}$. On a ainsi pu montrer l'incorporation progressive de cobalt au sein de nanoparticules de fer permettant la modification des propriétés magnétiques des agents chauffants. Cette modification nous a permis d'étudier l'influence de la composition des alliages Fe-Co sur leurs propriétés de chauffe. Ainsi, la composition $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ est à la fois celle présentant la plus haute température de Curie, mais aussi le plus haut SAR (1600 W/g à 47 mT et 100kHz en solution). Ces particules ont été testées en catalyse afin de :

- (i) Diminuer la fréquence du champ magnétique nécessaire à maintenir de bonnes performances catalytiques dans le cas de la réaction de Sabatier.
- (ii) Activer des réactions endothermiques opérant à plus hautes températures telles que le reformage à sec du méthane, du propane, mais aussi la déshydrogénation du propane.

Dans ce dernier cas, on a vu que $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ permettait d'activer significativement ces réactions alors que ni FeC ni les alliages pauvres en cobalt ne permettent d'atteindre des températures suffisamment hautes pour opérer la catalyse. Ce résultat permet de dresser un lien direct entre la

composition des agents chauffants, leurs propriétés magnétiques et de chauffage et les températures atteintes par hyperthermie magnétique. L'objectif de cette étude n'a cependant pas été d'optimiser les résultats catalytiques. Il sera nécessaire, dans une prochaine étude, de développer un système catalytique adapté (catalyseur, agent chauffant, support).

Cependant, on a pu observer deux phénomènes : la désactivation et même la destruction de l'échantillon en conditions catalytiques liée aux hautes températures atteintes. Cela est dû au dépôt de carbone et au frittage des particules de $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$.

Ces deux observations nous ont poussés à étudier l'encapsulation des agents chauffants dans une coquille de carbone pour permettre la stabilisation du système. Cette stratégie permet à la fois d'obtenir des résultats similaires en termes de conversion et de sélectivité pour les réactions étudiées, mais aussi de conférer une grande stabilité thermique au système catalytique. Dès lors, il nous est possible d'activer de manière stable et durable une réaction catalytique par hyperthermie magnétique pour des températures allant jusqu'à 680°C.

REFERENCES

- [1] A. Bordet, L. M. Lacroix, P. F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.
- [2] M. G. Vinum, M. R. Almind, J. S. Engbaek, S. B. Vendelbo, M. F. Hansen, C. Frandsen, J. Bendix, P. M. Mortensen, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 10569–10573.
- [3] G. Le Caer, J. M. Dubois, M. Pijolat, V. Perrichon, P. Bussiere, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4799–4808.
- [4] F. Pfeiffer, C. Radeloff, *J. Magn. Magn. Mater.* **1980**, *19*, 190–207.
- [5] S. Saerens, M. K. Sabbe, V. V. Galvita, E. A. Redekop, M. F. Reyniers, G. B. Marin, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7495–7508.
- [6] J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10613–10653.
- [7] M. Sheintuch, O. Liron, A. Ricca, V. Palma, *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *516*, 17–29.
- [8] A. Olafsen, C. Daniel, Y. Schuurman, L. B. Råberg, U. Olsbye, C. Mirodatos, *Catal. Today* **2006**, *115*, 179–185.
- [9] L. B. Råberg, M. B. Jensen, U. Olsbye, C. Daniel, S. Haag, C. Mirodatos, A. O. Sjøstad, *J. Catal.* **2007**, *249*, 250–260.
- [10] C. Garnero, M. Lepesant, C. Garcia-Marcelot, Y. Shin, C. Meny, P. Farger, B. Warot-Fonrose, R. Arenal, G. Viau, K. Soulantica, et al., *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1379–1386.
- [11] C. Garnero, *Thèse: Synthèse Organométallique de Nanoparticules de FeCo Pour l'intégration Sur Inductance*, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, **2016**.
- [12] A. Bordet, *Thèse: Une Nouvelle Génération de Nano-Catalyseurs à Base de Carbure de Fer Pour Le Stockage Chimique de l'énergie*, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, **2016**.
- [13] Y. I. Petrov, E. A. Shafranovskii, *Dokl. Phys. Chem.* **2006**, *411*, 339–344.
- [14] Y. I. Petrov, E. A. Shafranovsky, *Int. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1–43.
- [15] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2008**.
- [16] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, S. Sun, *Nature* **2002**, *420*, 395–398.
- [17] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3241–3248.
- [18] F. Varsano, M. Bellusci, A. La Barbera, M. Petrecca, M. Albino, C. Sangregorio, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.02.055.
- [19] S. S. Kale, J. M. Asensio, M. Estrader, M. Werner, A. Bordet, D. Yi, J. Marbaix, P.-F. Fazzini, K. Soulantica, B. Chaudret, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2601–2607.
- [20] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3241–3248.

- [21] Y. Zhang, Y. Zhou, L. Huang, M. Xue, S. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 7896–7902.
- [22] M. H. Lee, B. M. Nagaraja, K. Y. Lee, K. D. Jung, *Catal. Today* **2014**, *232*, 53–62.
- [23] B. Li, Z. Xu, F. Jing, S. Luo, W. Chu, *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *533*, 17–27.
- [24] M. Santhosh Kumar, D. Chen, A. Holmen, J. C. Walmsley, *Catal. Today* **2009**, *142*, 17–23.
- [25] Z. J. Pan, R. T. Yang, *J. Catal.* **1990**, *123*, 206–214.
- [26] B. M. Nagaraja, C. H. Shin, K. D. Jung, *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *467*, 211–223.
- [27] M. Larsson, M. Hult, E. A. Blekkan, B. Andersson, *J. Catal.* **1996**, *164*, 44–53.
- [28] Q. Li, Z. Sui, X. Zhou, Y. Zhu, J. Zhou, D. Chen, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 888–896.
- [29] R. T. K. Baker, *Carbon N. Y.* **1989**, *27*, 315–323.
- [30] J.-P. Tessonnier, D. S. Su, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 824–847.
- [31] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, *J. Catal.* **2016**, *340*, 1–9.
- [32] L. Liu, F. Gao, P. Concepción, A. Corma, *J. Catal.* **2017**, *350*, 218–225.
- [33] J. Nogués, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *192*, 203–232.

- Chapitre 4 : Méthanation du CO₂ par chauffage magnétique : vers une installation pilote

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|------------|
| Introduction..... | 187 |
| 1. Optimisation de la composition de lits catalytiques pour la catalyse de la réaction de Sabatier par chauffage magnétique | 188 |
| 1.1. Etat de l'art et difficulté technique de l'utilisation à grande échelle de nanomatériaux magnétiques..... | 188 |
| 1.2. Utilisation de matériaux magnétiques commerciaux | 189 |
| 1.2.1. compositions des lits catalytiques considérées..... | 189 |
| 1.2.2. Caractérisations physico-chimiques | 190 |
| 1.2.2.1. Puissance de chauffe de la poudre et de la paille de Fe commerciales | 190 |
| 1.2.2.2. Morphologie, composition..... | 191 |
| 1.2.2.2.1. Poudre de Fe, Ni/CeO ₂ | 191 |
| 1.2.2.2.2. Paille de Fe | 191 |
| 1.2.2.2.3. Paille de Fe, Ni..... | 192 |
| 2. Performances catalytiques en flux continu à 300kHz et évaluation de l'efficacité énergétique du procédé..... | 193 |
| 2.1. Conditions expérimentales | 193 |
| 2.1.1. Asservissement de l'inducteur en température | 193 |
| 2.1.2. Flux de gaz et configuration du réacteur | 194 |
| 2.2. Résultats catalytiques | 195 |
| 2.2.1. Poudre de Fe, Ni/CeO ₂ | 195 |
| 2.2.1.1. 25 mL/min | 195 |
| 2.2.1.2. 125 mL/min..... | 196 |
| 2.2.2. Paille de Fe, Ni/CeO ₂ | 197 |
| 2.2.2.1. 25 mL/min | 197 |
| 2.2.2.2. 125 mL/min..... | 198 |
| 2.2.3. Paille de Fe, Ni..... | 200 |
| 2.2.3.1. Ajustement de la position de la bobine..... | 200 |
| 2.2.3.2. Résultats catalytiques à 25 mL/min | 201 |
| 2.2.4. Profil de température au sein du système utilisant la paille de Fe | 202 |
| 2.2.5. Bilan..... | 203 |
| 2.3. Efficacité énergétique du procédé de méthanation par hyperthermie magnétique..... | 205 |
| 2.3.1. Considérations bibliographiques..... | 205 |
| 2.3.1.1. Définition de l'efficacité énergétique de la réaction de méthanation..... | 205 |
| 2.3.1.2. Etat de l'art et paramètres influents | 205 |
| 2.3.2. Effet des nouvelles compositions sur l'efficacité énergétique du système catalytique..... | 207 |
| 2.3.2.1. Poudre de Fe, Ni/CeO ₂ | 207 |
| 2.3.2.2. Paille de Fe, Ni/CeO ₂ | 207 |
| 2.3.2.3. Paille de Fe, Ni..... | 208 |
| 2.3.2.4. Bilan | 209 |
| 2.3.2.4.1. Effet du matériau chauffant | 209 |
| 2.3.2.4.2. Effet du débit de gaz..... | 210 |
| 2.3.2.4.3. Effet de la configuration up/downflow | 212 |
| 2.3.3. Perspectives d'amélioration de l'efficacité énergétique..... | 213 |
| 3. Vers une installation pilote | 215 |
| 3.1. Etude cinétique..... | 215 |
| 3.1.1. Conditions expérimentales..... | 215 |
| 3.1.2. Valeurs expérimentales | 216 |
| 3.1.2.1. Mesure de l'énergie d'activation..... | 216 |

| | |
|--|------------|
| 3.1.2.2. Mesure de l'ordre cinétique des réactifs..... | 217 |
| 3.1.2.2.1. Ordre partiel de CO ₂ | 217 |
| 3.1.2.2.2. Ordre partiel de H ₂ | 218 |
| 3.1.3. Bilan..... | 219 |
| 3.2. Modélisation et prédimensionnement d'un réacteur | 219 |
| 3.2.1. Etablissement du profil de température et de concentration des réactifs au sein du réacteur | 220 |
| 3.2.2. Comparaison des résultats simulés et expérimentaux..... | 221 |
| 3.2.3. Pré-dimensionnement d'un réacteur..... | 221 |
| 4. Conclusion | 222 |
| Références..... | 224 |

INTRODUCTION

Au cours du chapitre bibliographique, nous avons évoqué le potentiel de l'hyperthermie magnétique comme voie efficace et dynamique d'activation de réactions catalytiques. En activant de cette manière la réaction de Sabatier, il est possible de valoriser le CO₂ mais aussi d'envisager une solution de stockage des énergies renouvelables intermittentes (stratégie de *power-to-gaz*, P2G). Il est cependant nécessaire d'utiliser un catalyseur à la fois facile à préparer, économiquement viable et dont les performances sont optimisées afin de pouvoir implémenter cette technologie dans un procédé industriel. De plus, il est fondamental de prendre en considération l'efficacité énergétique du procédé afin de minimiser les pertes. Enfin, la modélisation des différents paramètres réactionnels permet de pré-dimensionner un réacteur catalytique et de préparer au mieux l'intégration de la technologie dans une installation pilote.

Dans ce chapitre, nous avons étudié des compositions dites « alternatives » de lits catalytiques. L'objectif est d'effectuer la réaction de Sabatier par induction magnétique grâce à des matériaux bon marché, faciles à préparer et dont les performances catalytiques sont au moins aussi bonnes que celles obtenues par l'utilisation de nanomatériaux comme agents chauffants. Nous nous sommes aussi efforcés de maximiser l'efficacité énergétique du procédé par asservissement de l'inducteur de champ magnétique en température et par l'augmentation du débit des gaz réactionnels. Enfin, les mesures cinétiques effectuées sur ces nouvelles compositions ont permis à des entreprises partenaires du projet de modéliser le réacteur catalytique. Cela a permis de déterminer un exemple de dimensions optimales en vue de l'intégration de cette technologie dans une installation pilote.

1. OPTIMISATION DE LA COMPOSITION DE LITS CATALYTIQUES POUR LA CATALYSE DE LA REACTION DE SABATIER PAR CHAUFFAGE MAGNETIQUE

1.1. ETAT DE L'ART ET DIFFICULTE TECHNIQUE DE L'UTILISATION A GRANDE ECHELLE DE NANOMATERIAUX MAGNETIQUES

A la date d'écriture de ce manuscrit, le meilleur catalyseur de méthanation du CO₂ pour l'activation par hyperthermie magnétique reportée dans la littérature est issu de notre laboratoire. Il utilise le Siralox comme support, les particules de FeC comme agents chauffants et le ruthénium comme catalyseur^[1]. Dans ces conditions, on obtient une conversion de 93,7% du CO₂ avec une excellente sélectivité (100%) pour le CH₄. Plus récemment, il a pu être observé par notre équipe que l'utilisation de CeO₂ permettait d'offrir d'encore meilleures performances catalytiques tout en diminuant la température nécessaire pour activer la réaction. Un effet collaboratif catalyseur-support pour cette réaction catalytique a déjà été observé dans la littérature^[2]. Le catalyseur (Ru) peut lui aussi être changé pour le Ni, une alternative tout aussi efficace, mais moins onéreuse^[3]. Dans ce cas, il a été observé expérimentalement que le catalyseur nécessite une heure d'activation à 400°C pour opérer avec les meilleures performances. Ainsi, on a pu observer une conversion >98% du CO₂ avec une sélectivité de 100% pour CH₄ en utilisant des nanoparticules de Ni supportées sur CeO₂ comme catalyseur et des nanoparticules de FeC comme agent chauffant. Ces derniers résultats ont été obtenus par notre équipe (J-M. ASENSIO, post-doctorant du LPCNO) et seront publiés prochainement.

Néanmoins, il subsiste plusieurs obstacles à franchir pour considérer une intégration efficace de cette technologie dans un procédé industriel, malgré les excellentes performances catalytiques:

- L'utilisation de nanoparticules comme agents chauffants dont la préparation est longue, chère et nécessite parfois des conditions anaérobiques (sensibilité à l'oxydation par exemple).
- L'augmentation des quantités de particules nécessaires (*upscale*) avec l'augmentation en taille de l'installation requiert parfois un ajustement important des paramètres des synthèses. Ceci concerne en particulier la synthèse de FeC qui, jusqu'à présent, ne nous permet d'obtenir que des échantillons de 50 mg de nanoparticules.

Dès lors, il nous a semblé opportun de travailler sur des compositions alternatives de lits catalytiques. L'objectif est d'opérer la réaction de Sabatier avec de bonnes performances, mais pour des coûts et des délais de préparation réduits.

Afin de conserver une bonne activité catalytique, il est important d'utiliser un catalyseur avec une grande surface spécifique. Nous avons donc continué d'utiliser des nanoparticules de Ni comme

catalyseurs de réaction. De plus, on a observé expérimentalement que la décomposition du $\text{Ni}(\text{COD})_2$ est robuste et n'est pas sensible à l'*upscale*. On a ainsi systématiquement pu préparer de volumineux échantillons de Ni/CeO_2 actifs en catalyse. Le travail qui suit a donc surtout porté sur l'utilisation d'agents magnétiques commerciaux et peu onéreux tels que la poudre de Fe et la paille industrielle de Fe, plutôt que sur la recherche d'un nouveau catalyseur.

1.2. UTILISATION DE MATERIAUX MAGNETIQUES COMMERCIAUX

1.2.1. COMPOSITIONS DES LITS CATALYTIQUES CONSIDEREES

Les trois compositions étudiées dans cette partie utilisent comme catalyseur les particules de Ni issues de la décomposition de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ à 150°C (voir partie expérimentale). Cependant, l'agent chauffant a pu être remplacé dans les trois cas par un réactif commercial à base de Fe (Figure 1):

- Poudre de Fe, commerciale (fournie par Sigma Aldrich), à >99,9% en Fe, dont la taille des grains est <10 μm .
- Paille de Fe « surfine », commerciale (fournie par Gerlon). Suivant le fournisseur, « *cette paille de Fe sert au nettoyage de fond sur bois tendres, métaux, pierres : remise en état de boiseries, charpentes, nettoyage des murs, des outils* ». Aucune fiche de spécification n'est fournie.

On remarquera que l'échauffement de la poudre et de la paille de Fe n'opère pas par hyperthermie puisque les matériaux sont microstructurés. Dans ce cas, le chauffage opère donc par courants de Foucault.

Pour la poudre de Fe, une composition de 2 :1 en masse de poudre de Fe :Ni 10 wt%/CeO₂ est obtenue par mélange mécanique des poudre de Fe et de Ni 10 wt%/CeO₂. Le choix de ce ratio a été déterminé afin de maximiser la durée de vie du catalyseur. Cette étude a été menée par S. KALE, post-doctorant au LPCNO. Il a en effet été observé qu'une trop grande quantité de poudre de Fe pouvait conduire à la destruction de l'échantillon lors de son exposition à des températures autour de 400°C.

La paille de Fe a été utilisée soit :

- Uniquement en tant qu'agent chauffant mélangé mécaniquement à une poudre contenant le catalyseur : Ni 10 wt%/CeO₂. Aucun ratio en masse paille de Fe : Ni/CeO₂ n'a été prédéfini. L'utilisation de paille de Fe ne pose a priori pas de souci de longévité du lit catalytique.
- A la fois en tant qu'agent chauffant mais aussi support du catalyseur de Ni. Pour préparer ce type d'échantillon, on a décomposé $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en présence de la paille immergée dans un solvant. Ici aussi, nous avons visé 10 wt% de Ni.

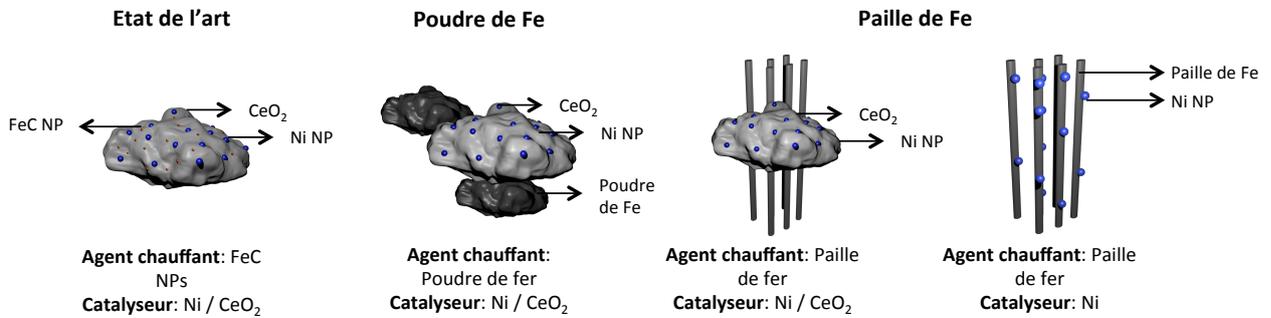


Figure 1: Lits catalytiques considérées dans l'étude de la réaction de Sabatier opérée par hyperthermie magnétique pour une installation pilote.

Puisque certains matériaux sont nouveaux, nous avons caractérisé les agents chauffants et les catalyseurs correspondants.

1.2.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

1.2.2.1. Puissance de chauffe de la poudre et de la paille de Fe commerciales

Nous avons déterminé la puissance de chauffe de la poudre de Fe et de la paille de Fe par mesures calorimétriques à 100 kHz (Figure 2). Nous avons disposé les échantillons dans un tube sous atmosphère d'argon. On observe que les deux échantillons chauffent, mais de manière très différente. A 47 mT, la poudre de Fe ne présente un SAR que de 10 W/g alors que la paille présente un SAR de 110 W/g. Ceci peut s'expliquer par des courants de Foucault plus importants dans la paille que dans la poudre. Cela est permis par la taille plus importante de la paille que des grains de poudre de Fe, mais aussi par un facteur de forme de la paille, en faveur des courants de Foucault. Cette observation nous permet donc a priori de penser que la paille est un meilleur candidat au chauffage par induction magnétique.

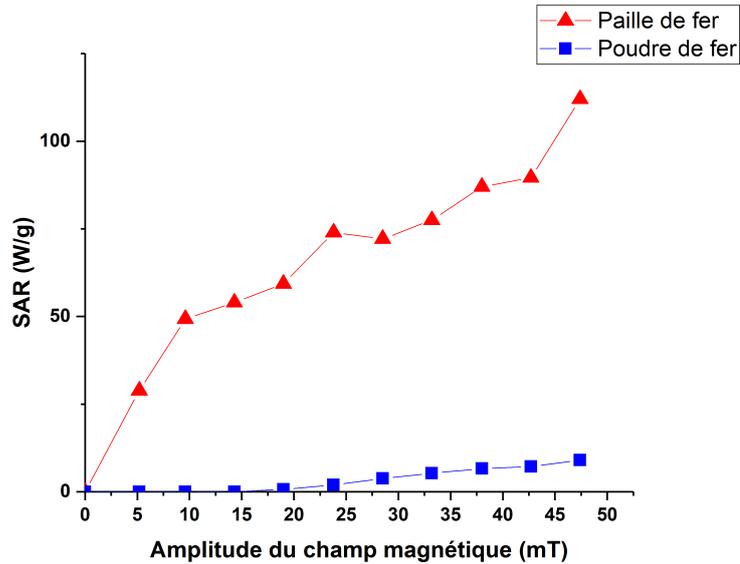


Figure 2: SAR (sous atmosphère d'Ar) de la paille de Fe et de la poudre de Fe. Mesures effectuées par calorimétrie à 100 kHz.

1.2.2.2. Morphologie, composition

1.2.2.2.1. Poudre de Fe, Ni/CeO₂

L'analyse par ICP-MS des échantillons nous confirme que le chargement effectif en Ni de CeO₂ (9 wt%) est proche de celui visé (10 wt%). L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que la cartographie EDS nous permet de visualiser les grains de Fe (de l'ordre de 3-5 µm). Le nickel est principalement déposé sur CeO₂ mais aussi (dans une moindre mesure) sur le Fe (Figure 3).

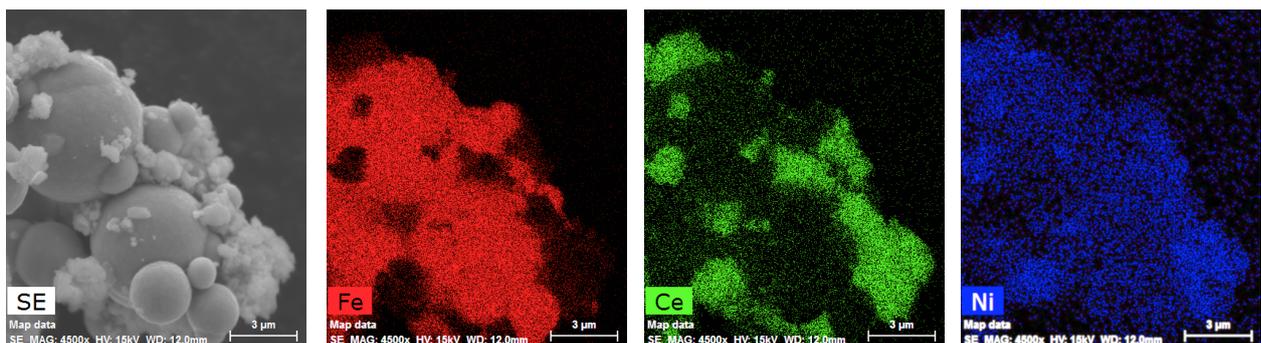


Figure 3: Cartographie EDS effectuée sur un échantillon 2 :1 de poudre de Fe :Ni 10 wt% / CeO₂. Echelle : 3µm.

1.2.2.2.2. Paille de Fe

L'analyse ICP-MS de la paille de Fe nous informe qu'elle est composée à 94,7 wt% de Fe. La cartographie EDS nous confirme en effet la présence de nombreuses impuretés en surface de la paille : potassium, manganèse, silicium principalement (Figure 4a). Il est possible que ces impuretés

influencent les propriétés catalytiques obtenues dans la suite de cette étude. L'observation au MEB nous permet d'observer un diamètre de fil d'environ 100 μm et une surface rugueuse et irrégulière (Figure 4.b).

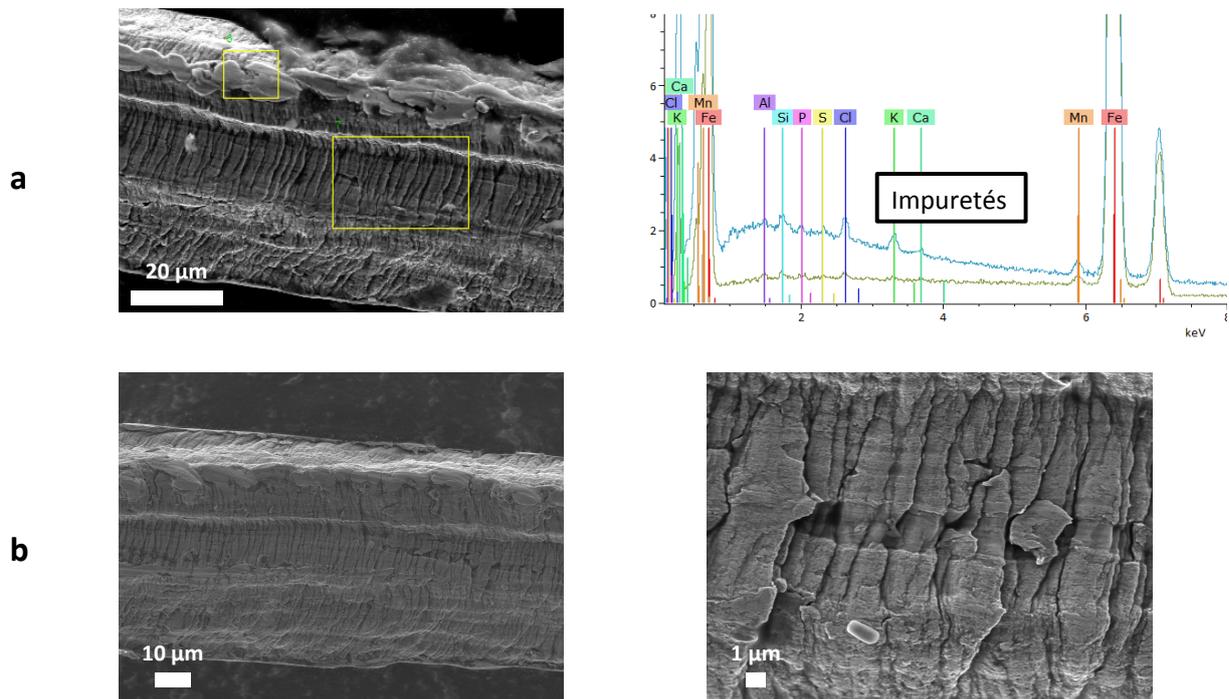


Figure 4: (a) Détermination des impuretés en surface de la paille de Fe surfine par EDS. (b) observation au MEB de la surface de la paille de Fe surfine.

1.2.2.2.3. Paille de Fe, Ni

Enfin, l'observation au MEB et la cartographie EDS nous permettent de confirmer le dépôt de particules de Ni sur la paille lors de la décomposition in situ de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en présence de la paille dans le mésitylène à 150°C (Figure 5a). Cependant, dans ce cas, on observe une très grande polydispersité en taille des particules obtenues allant de 100 nm à plus de 1 μm (Figure 5b). Cela peut s'expliquer par la difficulté à agiter le mélange réactionnel lors de la synthèse en raison du volume important occupé par la paille dans la bouteille Fischer Porter. L'analyse ICP-MS de trois zones différentes montre un chargement en nickel de 1,23 wt%, 1,44 wt% et 1,33 wt%. La quantité déposée sur l'ensemble de la surface de la paille semble donc homogène, même si elle est bien en deçà de la quantité visée (10 wt%). Encore une fois, la mauvaise agitation du système peut être responsable de la faible densité de nanoparticules de Ni observée. De plus, on pourra considérer qu'il est difficile de déposer Ni en surface de la paille en raison de son état de surface (impuretés de surface, potentiel traitement du matériau contre l'oxydation). Afin d'optimiser le dépôt de petites particules monodisperses de Ni en surface de la paille de Fe, on pourra envisager dans un travail futur un prétraitement de la paille pour obtenir une meilleure accroche.

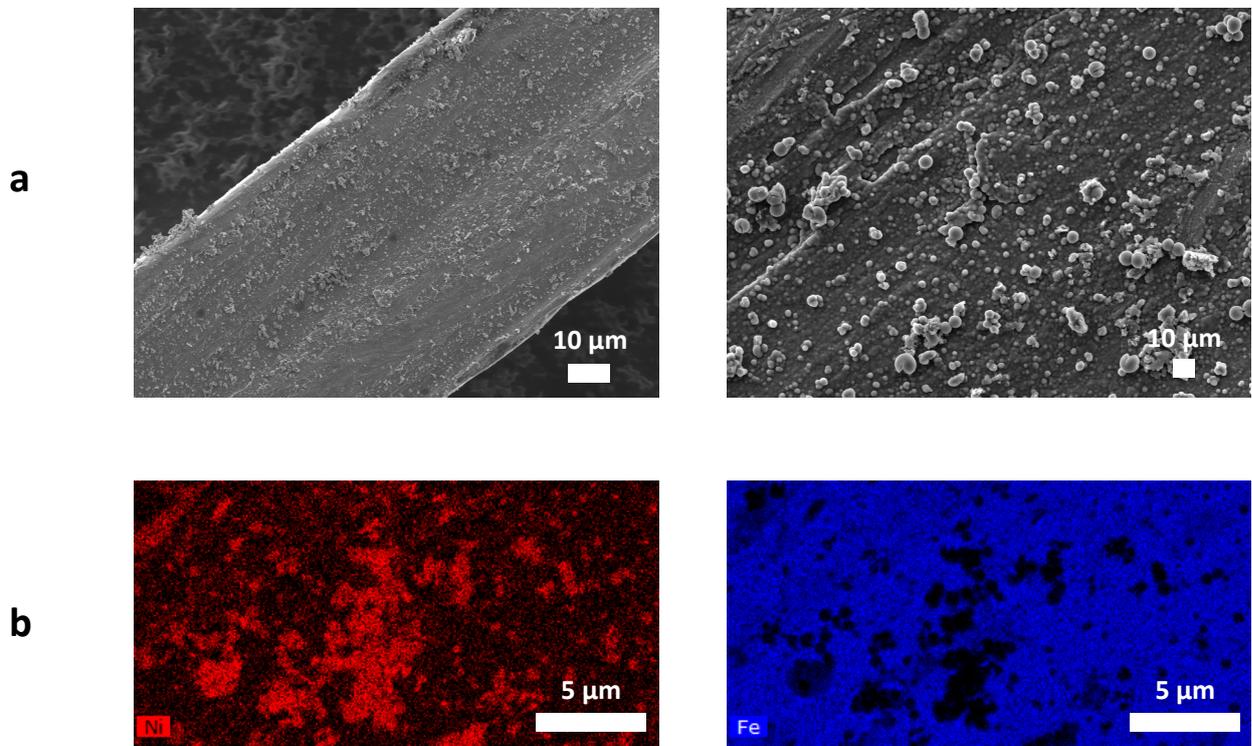


Figure 5: (a) observation au MEB de la surface de la Ni / paille de Fe. (b) Cartographie EDS de Ni / Paille de Fe paille de Fe surfine par EDS.

2. PERFORMANCES CATALYTIQUES EN FLUX CONTINU A 300kHz ET EVALUATION DE L'EFFICACITE ENERGETIQUE DU PROCEDE

2.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

2.1.1. ASSERVISSEMENT DE L'INDUCTEUR EN TEMPERATURE

Afin de piloter le système en température, l'inducteur de fréquence 300 kHz est régulé par asservissement du champ magnétique sur une température consigne mesurée par un thermocouple régulateur. Ainsi, cet asservissement permet de contrôler le système en température et non en amplitude de champ magnétique. De cette manière, l'inducteur délivre des pulses d'amplitudes et de durées variables de manière à maintenir le réacteur à la température de consigne. Dans les faits, nous avons observé un écart de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ à la valeur consigne. Un logiciel développé par Nicolas MILLE, doctorant au LPCNO, nous a permis d'enregistrer les valeurs caractéristiques de l'inducteur (puissance électrique, amplitude du champ magnétique, temps) au cours des expériences. Cela nous a permis par la suite de traiter la question de l'efficacité énergétique.

Le thermocouple régulateur est placé dans une canule située :

- Dans le cas d'une poudre : au cœur du lit catalytique (on relève donc la température au cœur du système)

- Dans le cas de la paille de Fe : la canule est en contact avec la partie supérieure du lit catalytique, la température mesurée est donc une température de surface (Figure 6). Il n'est pas possible de relever la température au cœur du système lorsqu'on utilise de la paille car le lit catalytique est trop compact et ne permet pas d'y enfiler la canule.

Cette différence entre température de cœur et température de surface sera particulièrement importante lorsqu'on cherchera à augmenter les débits de gaz.

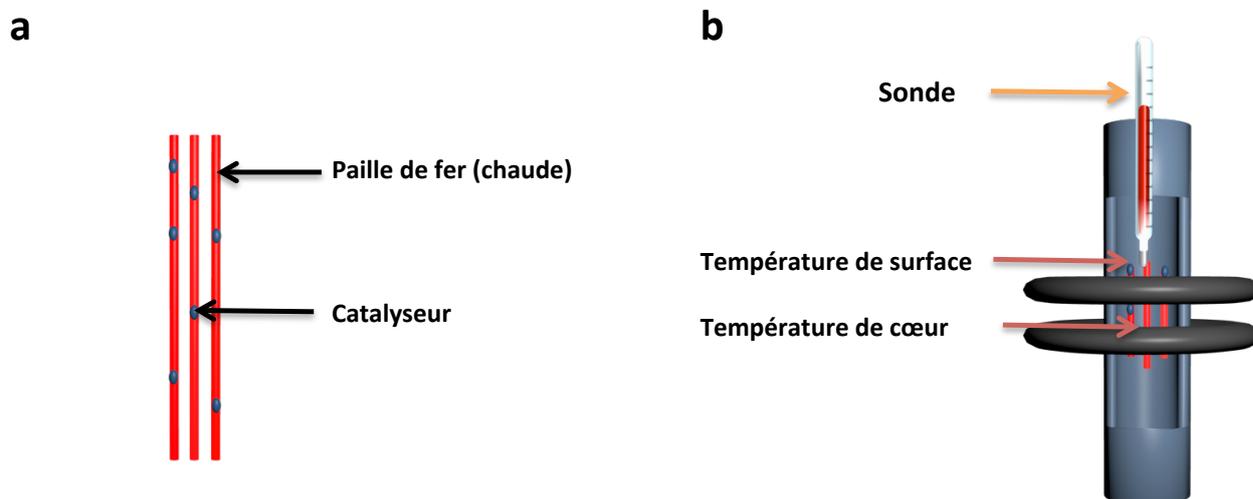


Figure 6: (a) Lit catalytique chauffé par paille de Fe (bleu : Ni, rouge : Paille de Fe) et (b) Configuration du système catalytique lors de l'utilisation de paille de Fe. Le thermocouple servant à mesurer la température ne plonge pas au cœur mais s'arrête en surface de l'échantillon.

2.1.2. FLUX DE GAZ ET CONFIGURATION DU REACTEUR

Les tests catalytiques ont systématiquement été effectués sous flux continu d'un mélange 1 : 4 CO₂ :H₂ avec un débit total de 25 mL/min (5 mL/min CO₂, 20 mL/min H₂) ou 125 mL/min (25 mL/min CO₂, 100 mL/min H₂). Les débits-mètres ne nous permettent pas de mener une expérience pour de plus hautes valeurs. Le flux de gaz a été orienté du haut vers le bas (*downflow*) ou du bas vers le haut (*upflow*). En début de réaction, les échantillons utilisant Ni/CeO₂ sont placés à 400°C par asservissement de l'inducteur en température en présence des gaz réactionnels pour assurer l'activation du catalyseur. Après l'activation du catalyseur ses performances sont évaluées à différentes températures.

2.2. RESULTATS CATALYTIQUES

2.2.1. POUDRE DE FE, Ni/CEO₂

2.2.1.1. 25 mL/min

Pour des débits de 25 mL/min, l'échantillon utilisé est composé de 2 grammes de poudre de Fe et 1 g de Ni (9 wt%) / CeO₂ (soit une masse de 90 mg de Ni). En *upflow* et en *downflow*, les résultats catalytiques sont similaires (Figure 7). En effet, au cours des 30 premières minutes à 400°C, on observe l'étape d'activation du catalyseur permettant d'augmenter le rendement en méthane de 95% à 100%. Pour des températures supérieures à 300°C, >99,5% du CO₂ ont pu être convertis de manière sélective en CH₄. Une diminution de la température de réaction entraîne une chute des performances catalytiques.

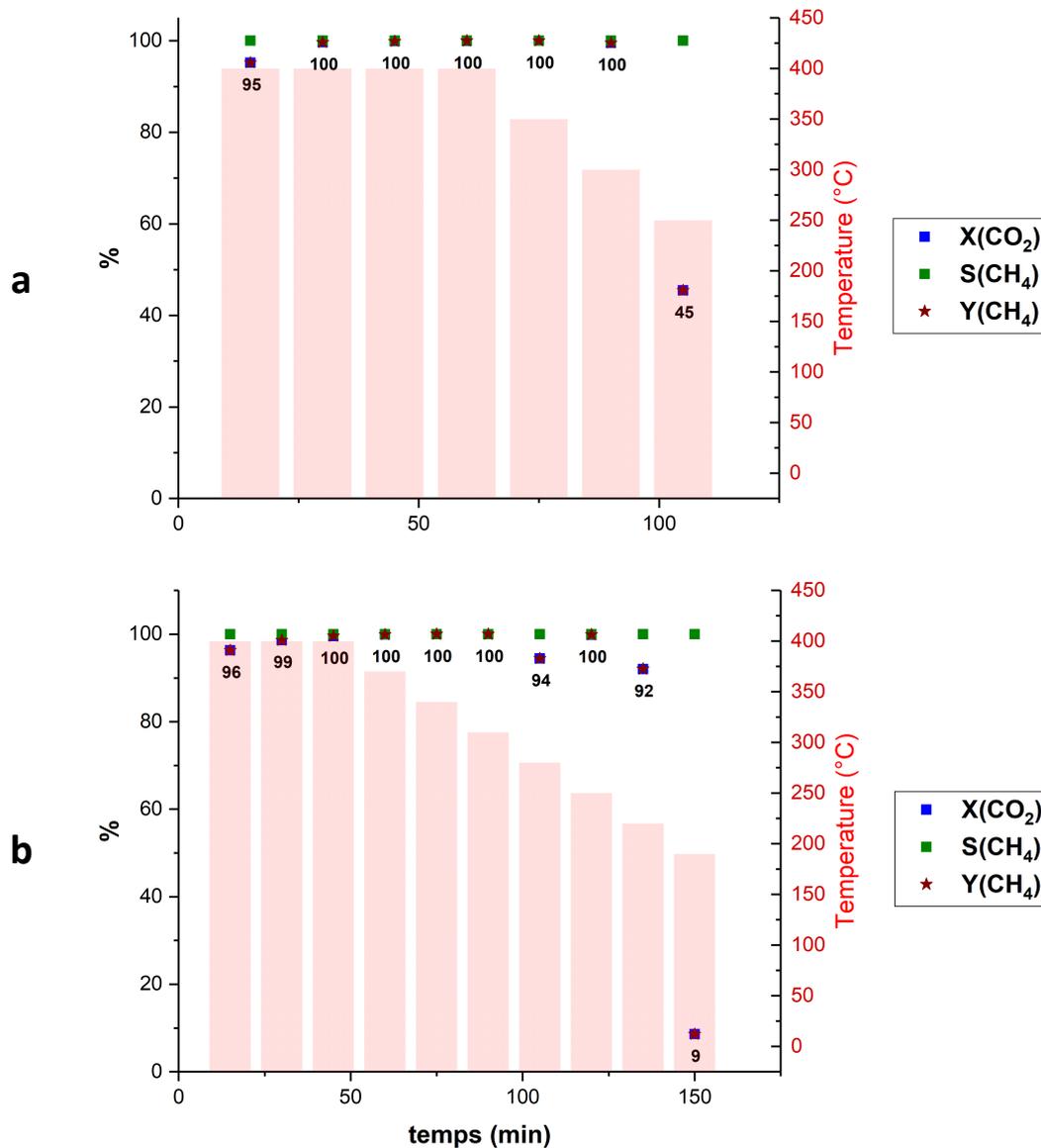


Figure 7: Catalyse de la réaction de Sabatier par le système poudre de Fe, Ni/CeO₂ à 25 mL/min de flux total de réactifs. (a) *upflow*, (b) *downflow*. Masse totale de lit catalytique: 3g (mélange 2 :1 de poudre de Fe : Ni/CeO₂). Quantité de catalyseur (Ni) : 90mg. (X : conversion ; S : sélectivité, Y : rendement).

2.2.1.2. 125 mL/min

A 125 mL/min, on a multiplié par 1,5 la quantité utilisée de lit catalytique : 3 grammes de poudre de Fe et 1,5 grammes de Ni (9 wt%) / CeO₂ (soit une masse de 135 mg de Ni). En configuration *upflow*, on obtient les meilleures performances catalytiques à 400°C avec 98,3% de conversion du CO₂ et 100% de sélectivité pour le méthane (Figure 8). La diminution de la température du système entraîne une diminution de la conversion (mais un maintien de la sélectivité). L'augmentation de la quantité de lit catalytique (masse totale de 6 g) n'améliore pas ces résultats.

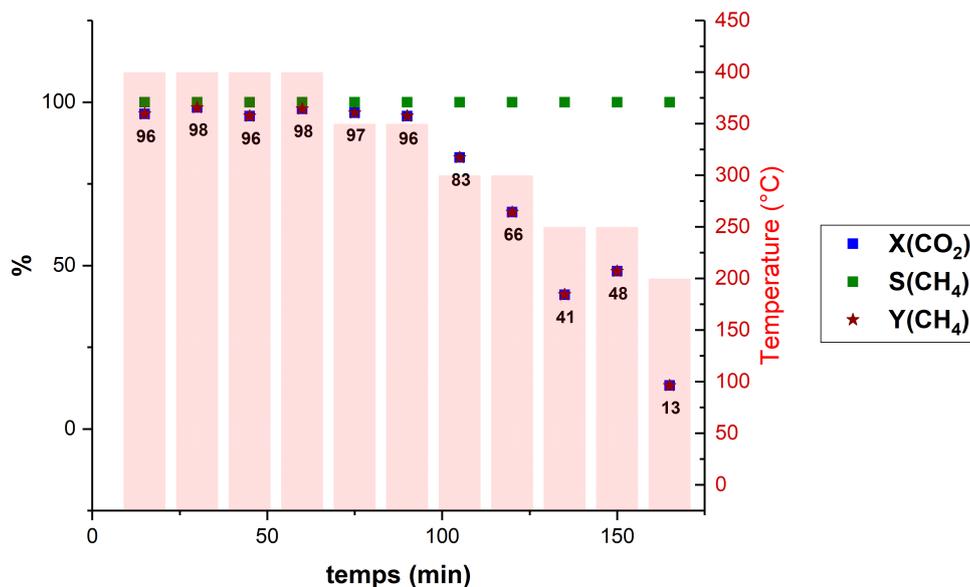


Figure 8: Catalyse de la réaction de Sabatier par le système poudre de Fe, Ni/CeO₂ à 125 mL/min de flux total de réactifs en configuration *upflow*. Masse totale de lit catalytique : 4,5g (mélange 2 :1 de poudre de Fe : Ni/CeO₂). Quantité de catalyseur (Ni) : 135mg. (X : conversion ; S : sélectivité, Y : rendement).

La configuration *downflow* a entraîné une augmentation de pression au sein du réacteur, nous contraignant à stopper l'expérience. Cela est dû à la forte compacité du matériau au sein du réacteur provoquée par la grande quantité de fine poudre et au flux important descendant de gaz. Nous n'avons pas ce problème en configuration *upflow* puisqu'un flux ascendant entraîne une fluidisation du lit catalytique.

Cette surpression constitue une raison de plus pour laquelle nous nous sommes tournés vers la paille de Fe, dont les pores sont plus larges. Cela offre donc des voies de passage au gaz plus larges que pour la poudre. La paille de Fe nous permet donc a priori de bien chauffer, mais aussi d'éviter la montée en pression en configuration *downflow* au sein du système.

2.2.2. PAILLE DE FE, NI/CEO₂

2.2.2.1. 25 mL/min

A 25 mL/min, les résultats exposés en Figure 9 sont ceux obtenus pour une composition de lit catalytique de 1 g de Ni (9 wt%) / CeO₂ (soit une masse de 90 mg de Ni) et 350 mg de paille de Fe surfine. On observe de nouveau l'étape d'activation du catalyseur à 400°C au cours de laquelle le rendement en CH₄ augmente. Dans les deux configurations *upflow* et *downflow*, pour des températures supérieures à 280°C, on obtient plus de 99% de conversion du CO₂ avec une sélectivité de 100% pour le CH₄. De nouveau, pour de plus faibles températures, les rendements s'effondrent.

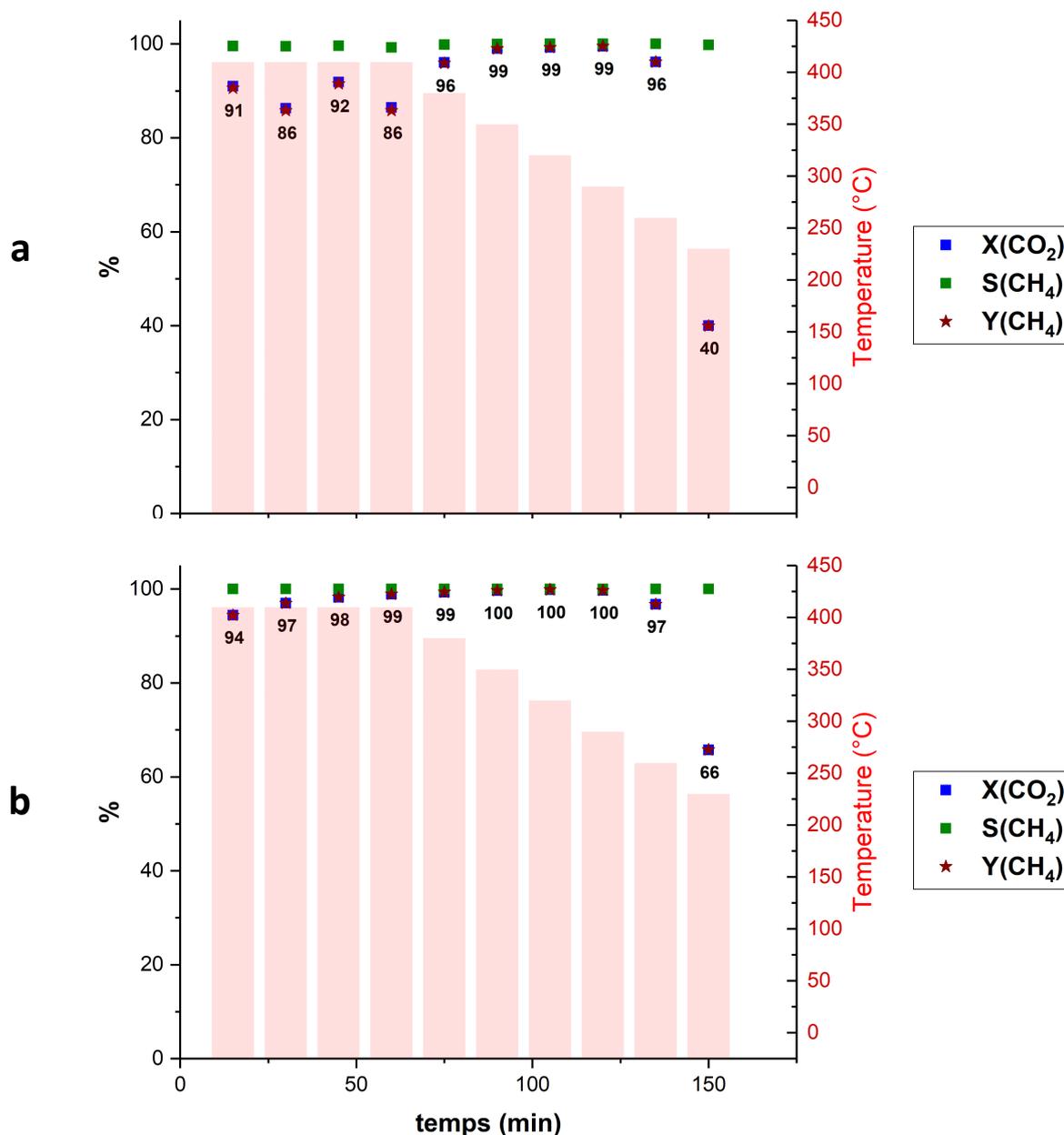


Figure 9: Catalyse de la réaction de Sabatier par le système paille de Fe, Ni/CeO₂ à 25 mL/min de flux total de réactifs. (a) *upflow*, (b) *downflow*. Masse totale de lit catalytique : 1,35g. Quantité de catalyseur (Ni) : 90mg. (X : conversion ; S : sélectivité, Y : rendement).

2.2.2.2. 125 mL/min

A 125 mL/min, nous avons augmenté les quantités de lit catalytique afin de pouvoir convertir la plus grande quantité des gaz réactifs: 1,5 grammes de Ni (9 wt%) / CeO₂ (soit une masse de 135 mg de Ni) pour 450 mg de paille de Fe surfine. L'étape d'activation du catalyseur à 400°C semble très marquée en configuration *upflow* : les 45 premières minutes de réaction à 400°C marquent une augmentation des rendements en méthane (de 58% à 85%). Dans les meilleures conditions, on parvient à obtenir 88,2% et 84,4% de rendement en CH₄ en *upflow* et en *downflow* respectivement (Figure 10).

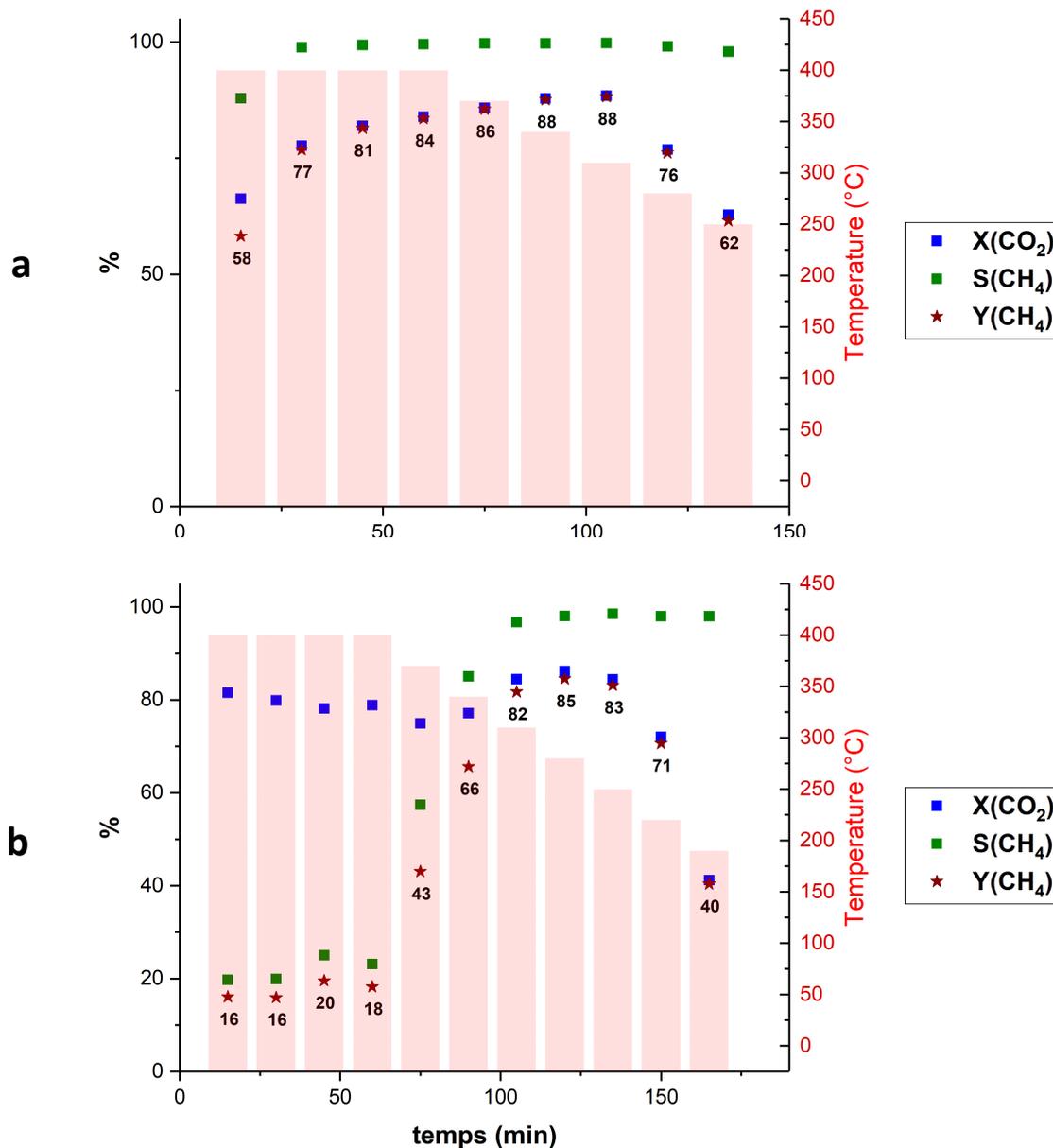


Figure 10: Catalyse de la réaction de Sabatier par le système paille de Fe, Ni/CeO₂ à 125 mL/min de flux total de réactifs. (a) *upflow*, (b) *downflow*. Masse totale de lit catalytique : 1,95g. Quantité de catalyseur (Ni) : 135mg. (X : conversion ; S : sélectivité, Y : rendement)

En particulier en configuration *downflow*, la conversion observée à 400°C est plutôt bonne (de l'ordre de 80%) mais la sélectivité en CH₄ est extrêmement mauvaise (20%). A 125 mL/min, l'augmentation de la quantité de lit catalytique induit une différence importante entre la température relevée par la sonde en surface du lit catalytique et la température effective au cœur (Figure 11). Puisque la température mesurée en surface est plus faible que celle au cœur du système dans ces conditions, l'asservissement en température (de surface) a tendance à faire surchauffer le système (au cœur). Cette surchauffe dégrade la sélectivité du système pour le CH₄ (la réaction de Sabatier est une réaction exothermique) en favorisant la formation de CO (RWGS, réaction endothermique). A 25 mL/min nous n'avons a priori pas ce problème puisque le volume de lit catalytique permet de mesurer une température de surface proche de celle au cœur du système.

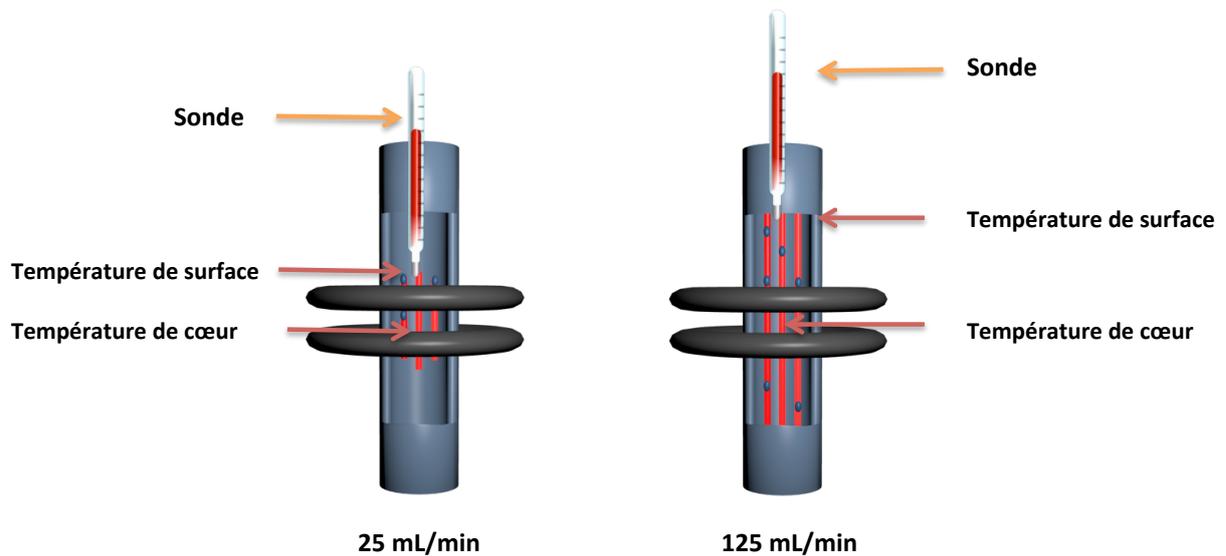


Figure 11: Différence importance entre la température de surface et température de cœur du système catalytique à grands débits de gaz pour le système paille de Fe, Ni/CeO₂.

2.2.3. PAILLE DE FE, NI

2.2.3.1. Ajustement de la position de la bobine

En prenant en considération la remarque précédente, nous avons cherché à faire coïncider la température de cœur du système catalytique avec la température de surface lors de l'utilisation de Ni supporté sur la paille de Fe. Nous avons donc placé l'inducteur en tête de réacteur (configuration *downflow*). Puisque la sonde de température ne peut pas être placée en pied de réacteur, il ne nous a pas été possible de tester la configuration *upflow* sans avoir une grande différence entre les températures de surface et de cœur. Ces configurations sont présentées en Figure 12. On remarque bien que dans ces conditions, la configuration *downflow* « ajustée » nous permet d'avoir a priori un bon asservissement en température.

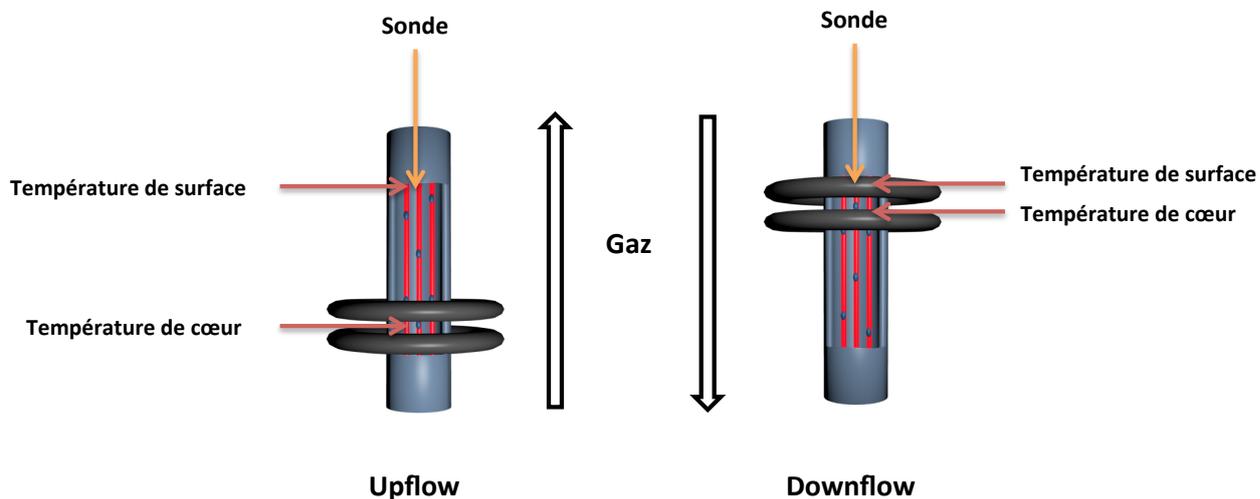


Figure 12: Configurations ajustées en *upflow* et en *downflow* lors de l'utilisation de paille de Fe.

2.2.3.2. Résultats catalytiques à 25 mL/min

Ni (1,3 wt%) supporté sur paille de Fe (masse totale : 2,3g, soit une masse de 30 mg de Ni) en configuration downflow à 25 mL/min a été testé avec l'inducteur positionné en tête de colonne (configuration « ajustée » exposée précédemment). De cette manière, nous sommes parvenus à convertir jusqu'à 93% du CO₂ avec une sélectivité de 97% pour le méthane (rendement : 90%) à 400°C. On n'observe pas d'augmentation de rendement à 400°C ; l'étape d'activation à haute température semble inutile ici. Cela peut s'expliquer par le fait que le Ni se trouve dans ce cas déjà sous la forme de grosses particules.

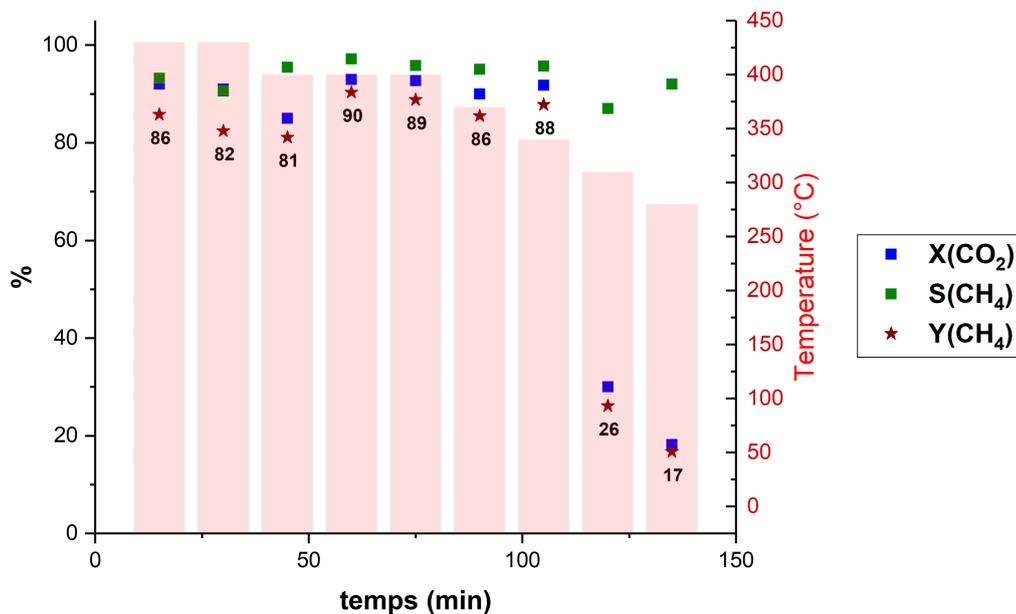


Figure 13: Catalyse de la réaction de Sabatier par le système Ni/Paille de Fe à 25 mL/min de flux total de réactifs en configuration *downflow*. Masse totale de lit catalytique : 2,3g. Quantité de catalyseur (Ni) : 30mg. (X : conversion ; S : sélectivité, Y : rendement).

Il aurait été intéressant de faire un test catalytique avec plus de matériau pour (i) augmenter la quantité de catalyseur (au moins jusqu'à 90mg de Ni) et (ii) augmenter le temps de résidence du gaz au sein du réacteur et ainsi maximiser le rendement. Cependant, la méthode de déposition de Ni sur la paille ne semble pas optimisée (dépôt de seulement 1,3 wt% de Ni alors que nous visions 10 wt%). De plus, le volume du réacteur n'est pas suffisant pour pouvoir augmenter la quantité du lit catalytique. Il ne nous est donc pas possible de renouveler l'expérience ni même d'augmenter le débit de gaz (à 125 mL/min) sans drastiquement diminuer le temps de résidence du gaz et faire chuter les performances catalytiques. Nous nous heurtons ici à une limitation matérielle.

2.2.4. PROFIL DE TEMPERATURE AU SEIN DU SYSTEME UTILISANT LA PAILLE DE FE

Le comportement de la paille de Fe est particulièrement intéressant puisque ce matériau est un excellent conducteur thermique. Cela signifie que nous pouvons a priori chauffer par induction une zone restreinte située dans l'inducteur, puis par conduction, la chaleur se transmet dans le matériau et le milieu s'homogénéise en température. Cela permet au gaz réactionnel de rester à une température assez élevée pendant un trajet plus long. Le temps de résidence du gaz au sein du milieu réactionnel est donc plus important que dans le cas d'un matériau moins conducteur. En conséquence, cela permet de maximiser le rendement de la réaction en CH₄. Nous avons observé par caméra IR le profil de température observé au sein du réacteur dans le cas de paille de Fe, Ni, à 25 mL/min en *downflow*

(Figure 14). On peut voir en effet que le profil de température s'étend en aval de l'inducteur grâce à la conduction thermique de la paille de Fe.

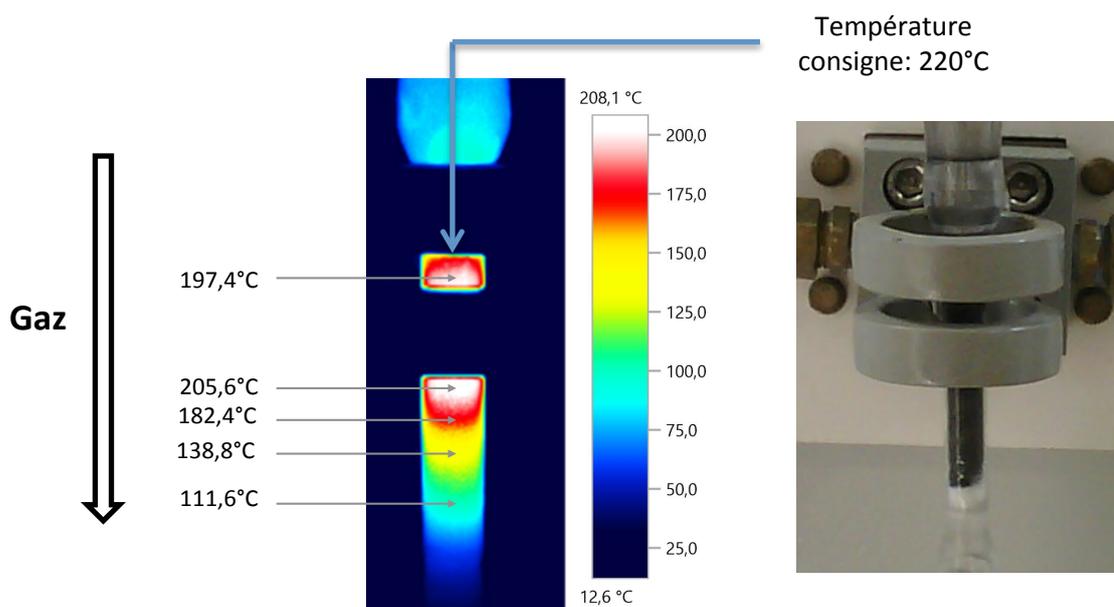


Figure 14: Profil de température observé par caméra IR pour la composition Ni/Paille de Fe en configuration *downflow* à 25 mL/min. L'échelle indique la température en fonction des couleurs.

2.2.5. BILAN

Les performances catalytiques maximales ainsi que les températures associées que nous sommes parvenus à atteindre sont rappelées ci-dessous (Tableau 1). De ces résultats, on retiendra que :

- La chauffe par hyperthermie magnétique de nanoparticules n'est pas la seule option de chauffe par induction. La poudre et la paille de Fe sont des agents chauffants capables de fournir suffisamment de chaleur pour activer la réaction de Sabatier de manière significative. De plus, l'utilisation de la paille de Fe permet d'obtenir des performances optimales à plus basse température que la poudre de Fe.
- Le Ni/CeO₂ activé par la poudre et la paille de Fe permet d'obtenir de bonnes performances catalytiques :
 - On obtient plus de 99% de rendement en CH₄ à 25 mL/min.
 - L'utilisation de la poudre de Fe n'est pas recommandée à plus haut débit en configuration *downflow* en raison de la surpression engendrée par la quantité importante de fine poudre et du flux important de gaz descendant.
 - La paille de Fe constitue une alternative à la poudre de Fe, assurant en moyenne 85% de rendement à 125 mL/min en configuration *upflow* et *downflow*. De plus ce matériau présente une excellente conduction thermique.

- Une discussion sur le positionnement de l'inducteur et de la sonde permettant l'asservissement du système en température nous a permis d'ajuster les conditions expérimentales en ayant une température de surface du système proche de celle du cœur.
- Le nickel supporté directement sur paille de Fe permet d'atteindre près de 90,2% de rendement en méthane à 25 mL/min en configuration *downflow* (la configuration *upflow* n'est pas réalisable dans nos conditions). Elle constitue donc une composition prometteuse mais nécessite davantage de travail d'optimisation (traitement de surface, dépôt de Ni).

Ces résultats sont très encourageants puisqu'ils nous ont permis de substituer les nanoparticules magnétiques par des matériaux commerciaux tout en conservant d'excellentes propriétés catalytiques. Nous avons aussi observé que l'augmentation du débit de gaz ou la configuration du système en *upflow* ou *downflow* ont des conséquences sur les performances du procédé (augmentation de pression, baisse du temps de résidence). Dans ces conditions, la paille de Fe apparaît comme une bonne alternative puisque c'est à la fois un bon agent chauffant et un excellent conducteur thermique. Il peut agir aussi à la fois comme espaceur évitant la surpression mais aussi de support des particules de catalyseur.

Pour pouvoir envisager l'intégration de ces compositions dans une installation pilote, de bonnes performances catalytiques ne sont pas suffisantes. Il faut aussi étudier l'efficacité énergétique de ces compositions alternatives.

Tableau 1: Meilleurs résultats catalytiques obtenus à 25 mL/min et 125 mL/min en utilisant trois compositions alternatives de lits catalytiques

| 25 mL/min | Agent chauffant | Catalyseur | Up / Down | T(°C) | X (CO ₂) (%) | S (CH ₄) (%) | Y (CH ₄) (%) |
|---|-----------------|---------------------|-----------|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|  | Poudre de fer | Ni/CeO ₂ | Upflow | 300 | 100 | 100 | 100 |
| | | | Downflow | 310 | 99,5 | 100 | 99,5 |
|  | Paille de fer | Ni/CeO ₂ | Upflow | 280 | 99,5 | 100 | 99,5 |
| | | | Downflow | 280 | 99,9 | 100 | 99,9 |
|  | Paille de fer | Ni | Downflow | 400 | 93 | 97 | 90,2 |
| 125 mL/min | Agent chauffant | Catalyseur | Up / Down | T(°C) | X (CO ₂) (%) | S (CH ₄) (%) | Y (CH ₄) (%) |
|  | Poudre de fer | Ni/CeO ₂ | Upflow | 400 | 98,3 | 100 | 98,3 |
| | | | Downflow | x | | Suppression | |
|  | Paille de fer | Ni/CeO ₂ | Upflow | 310 | 88,4 | 99,8 | 88,2 |
| | | | Downflow | 270 | 86 | 98 | 84,3 |
|  | Paille de fer | Ni | Downflow | x | | Pas testé | |

2.3. EFFICACITE ENERGETIQUE DU PROCEDE DE METHANATION PAR HYPERTHERMIE MAGNETIQUE

2.3.1. CONSIDERATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

2.3.1.1. Définition de l'efficacité énergétique de la réaction de méthanation

Nous avons abordé la catalyse de la réaction de Sabatier par hyperthermie magnétique suivant l'angle du développement durable associé à la valorisation du CO₂ et au stockage des énergies renouvelables intermittentes. Afin de pouvoir envisager cette technologie comme une solution « verte » de stockage des énergies, il convient d'en évaluer son efficacité énergétique afin de minimiser les pertes au cours du procédé. Traditionnellement, l'efficacité énergétique d'un procédé est calculée comme étant le rapport de la quantité d'énergie produite sur celle qui lui est nécessaire. Dans notre cas, les flux énergétiques sont :

- En entrée : l'hydrogène et la consommation électrique de l'inducteur
- En sortie : le méthane et la chaleur issue de l'exothermicité de la réaction

Pour ne pas compliquer le calcul, la chaleur issue de l'exothermicité de la réaction n'est pas incluse dans notre estimation de l'efficacité énergétique. Cependant, puisque le système est asservi en température, la chaleur émise par la réaction contribue à l'entretien de la réaction et diminue la puissance électrique nécessaire à l'inducteur. Les énergies portées par le méthane et l'hydrogène sont exprimées en pouvoir calorifique supérieur (PCS) qui correspond à l'énergie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion par le dioxygène. Ainsi, l'efficacité énergétique $\eta_{\text{Sabatier,mag}}$ est calculée de la manière suivante :

$$\text{Équation 1} \quad \eta_{\text{Sabatier,mag}} = \frac{Y_{\text{CH}_4} \cdot D_{\text{m,CH}_4} \cdot \text{PCS}_{\text{CH}_4}}{D_{\text{m,H}_2} \cdot \text{PCS}_{\text{H}_2} + P_{\text{magnetic}}}$$

Y_{CH_4} : rendement de la réaction pour CH₄, $D_{\text{m},i}$: le débit massique du composé i, $\text{PCS}_{\text{H}_2} = 141,9$ MJ/kg et $\text{PCS}_{\text{CH}_4} = 55,5$ MJ/kg^[4]. P_{magnetic} correspond la puissance consommée par l'inducteur pour fonctionner (générer le champ magnétique et refroidir le système). Il est donc possible de calculer $\eta_{\text{Sabatier,mag}}$ dans chacune des configurations développées dans cette étude.

2.3.1.2. Etat de l'art et paramètres influents

Pour un rendement de 100% en méthane, l'efficacité énergétique maximale théorique est donnée pour $P_{\text{magnetic}} = 0$ (Equation 2). Dans ces conditions on obtient une efficacité énergétique de 83,3% (78% si l'on considère le PCI (pouvoir calorifique inférieur) des gaz).

Équation 2 $\eta_{\text{Sabatier,mag}} = \frac{Y_{\text{CH}_4} \cdot D_{\text{m,CH}_4} \cdot PCS_{\text{CH}_4}}{D_{\text{m,H}_2} \cdot PCS_{\text{H}_2}}$

Concernant le procédé traditionnel de la réaction de Sabatier, la NTUA (National Technical University of Athens), Sunfire GmbH et le KIT (Karlsruhe Institute of Technology) ont récemment développé une installation pilote de *Power to Gas* couplant une unité de méthanation et un électrolyseur haute température. Il s'agit du projet de recherche HELMETH (Integrated High-Temperature ELECTrolysis and METHanation for Effective Power to Gas Conversion). Dans leur étude, les rendements en CH₄ par méthanation du CO₂ sont estimés entre 93 et 95% et l'efficacité énergétique du procédé est annoncée entre 76% et 80% grâce à l'optimisation des flux entre les différentes unités (électrolyseur et méthanation)^[5].

A titre de comparaison, en reprenant l'état de l'art (FeC, Ru-Siralox) publié par Bordet et al. en 2016, l'efficacité énergétique du procédé par hyperthermie a été évaluée à 0,7%^[1]. Cette valeur, très faible, est expliquée par la citation suivante tirée de^[6]:

On remarque cependant que la plupart de l'énergie consommée sert à faire fonctionner l'inducteur. Il est important de noter que l'inducteur utilisé (300 kHz, 0-80 mT) est commercial et non optimisé pour le procédé visé. Il est parfaitement adapté à l'étude exploratoire des conditions de réaction (gamme d'amplitude de champ accessible très large), mais cette « liberté » de mouvement est contrebalancée par une consommation énergétique excessive. Ainsi, une fois les conditions optimales identifiées, on peut imaginer utiliser un inducteur développé spécifiquement pour fonctionner à l'amplitude visée, et consommant donc beaucoup moins d'énergie.

Un autre paramètre évident expliquant le faible rendement énergétique calculé est le faible débit de gaz mis en jeu. Aujourd'hui, l'installation mise en jeu nous permet de produire au maximum 23,4 mL/min de méthane, ce qui représente ~ 12,5 W. Une piste d'amélioration consiste donc à augmenter ce débit de méthane produit, en augmentant les débits de H₂ et CO₂ dans le réacteur. Nous avons d'ailleurs vu plus tôt dans ce chapitre que multiplier par 5 le débit total (de 25 à 125 mL/min) n'avait aucune incidence négative sur les résultats catalytiques. On peut donc imaginer augmenter encore davantage ce débit – en augmentant si nécessaire la quantité de catalyseur – pour aller vers des débits totaux de l'ordre de |1-10| L/min conduisant à des rendements énergétiques de |6-33|%.

De ces observations, on comprend que les deux paramètres fondamentaux à optimiser pour maximiser l'efficacité énergétique du procédé sont l'augmentation du débit des gaz mais aussi la réduction de la consommation de l'inducteur pour générer le champ magnétique. Dans nos conditions expérimentales, le débit est un paramètre variable (25 mL/min et 125 mL/min) et nous avons eu recours à l'asservissement du champ magnétique en température. De plus, on remarquera que le choix d'un matériau chauffant efficace est aussi un levier sur lequel on peut jouer pour augmenter l'efficacité énergétique du procédé.

2.3.2. EFFET DES NOUVELLES COMPOSITIONS SUR L'EFFICACITE ENERGETIQUE DU SYSTEME CATALYTIQUE

2.3.2.1. Poudre de Fe, Ni/CeO₂

L'efficacité énergétique de la réaction de Sabatier utilisant la composition poudre de Fe, Ni/CeO₂ a été calculée à 25 mL/min (*up/downflow*) et à 125 mL/min en *upflow* en fonction de la température de réaction (Figure 15). On remarquera que les valeurs obtenues à 25 mL/min sont sensiblement identiques et décroissantes avec l'augmentation de température, de 2,7-3,5% à moins de 1% à 400°C. Cette diminution est liée à la hausse de la consommation énergétique due à l'inducteur avec l'augmentation de la température. Les résultats à plus hauts débits (125 mL/min) sont bien meilleurs, avec une valeur maximale de 16,6% à 350°C. Cependant, malgré de meilleurs rendements en méthane à 400°C (>98%), l'efficacité énergétique chute en raison d'une puissance moyenne requise par l'inducteur bien plus élevée qu'à 350°C (respectivement 281,2 W et 62,6 W).

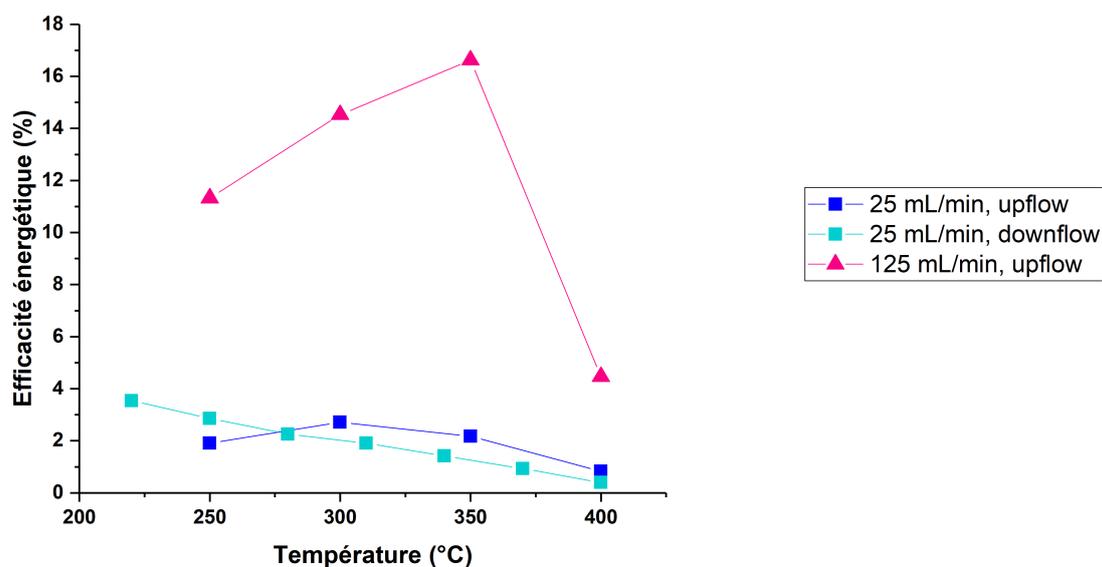


Figure 15: Efficacité énergétique de la réaction de Sabatier opérée par hyperthermie magnétique à 300 kHz utilisant le système poudre de Fe, Ni/CeO₂.

2.3.2.2. Paille de Fe, Ni/CeO₂

A 25 mL/min, l'efficacité énergétique pour la composition paille de Fe, Ni/CeO₂ est comparable aussi bien en configuration *upflow* et *downflow*. La valeur maximale reportée est de l'ordre de 10%, puis tend à décroître avec l'augmentation de la température et de la puissance requise par l'inducteur (Figure 16). Cependant, même à haute température (350°C), l'efficacité énergétique reste supérieure à 5,5%. Pour des performances catalytiques similaires, il semblerait donc qu'il y ait un effet de matériau

magnétique dans l'efficacité énergétique du procédé. Nous reviendrons sur ce résultat. A plus grands débits (125 mL/min), on observe une grande différence d'efficacité énergétique entre la configuration *upflow* (résultats inférieurs à 10%) et *downflow* (29,3% à 280°C). Nous reviendrons aussi sur cette différence de comportement en fonction du sens ascendant ou descendant de gaz.

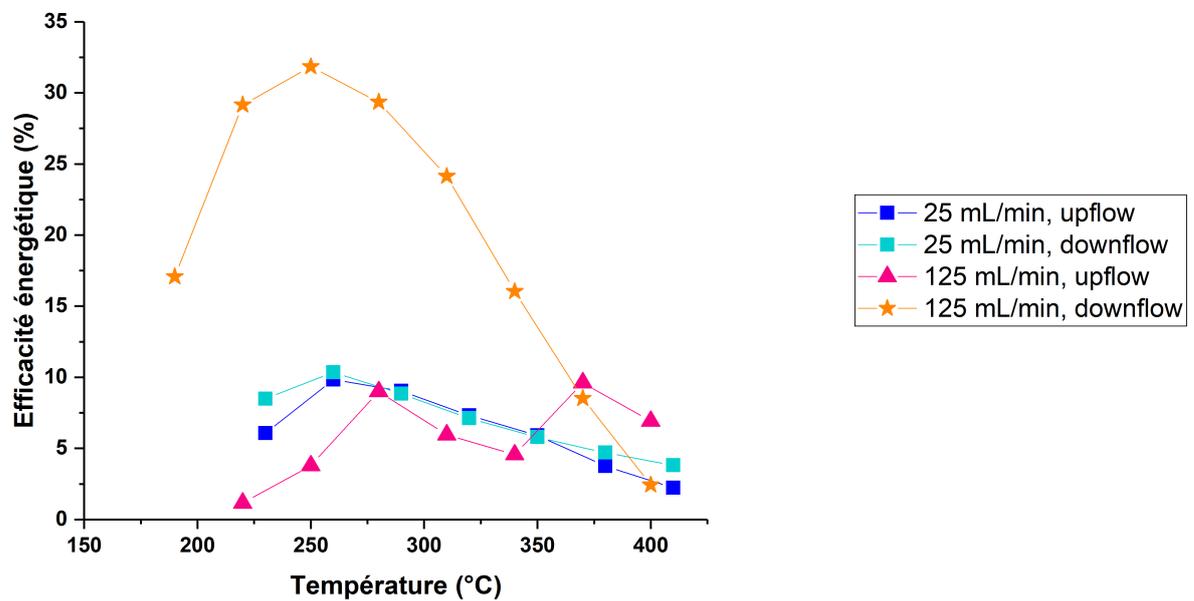


Figure 16: Efficacité énergétique de la réaction de Sabatier opérée par hyperthermie magnétique à 300 kHz utilisant le système paille de Fe, Ni/CeO₂.

2.3.2.3. Paille de Fe, Ni

L'efficacité énergétique du système Ni sur paille de Fe, à 25 mL/min en configuration *downflow* nous permet d'atteindre au maximum 5,7% à 340°C. Cette valeur tend à diminuer avec l'augmentation de la température de réaction en raison d'une plus grande puissance consommée par l'inducteur. A plus basses températures, les performances catalytiques ne permettent pas une production suffisante de CH₄ de manière à obtenir une bonne efficacité énergétique.

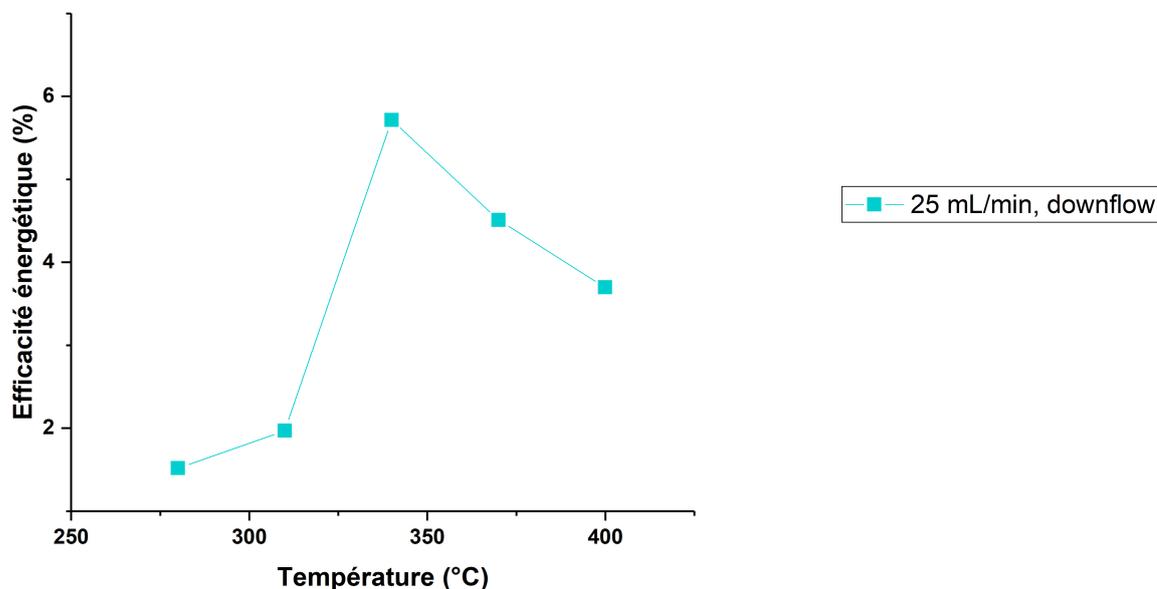


Figure 17: Efficacité énergétique de la réaction de Sabatier opérée par hyperthermie magnétique à 300 kHz utilisant le système paille de Fe, Ni.

2.3.2.4. Bilan

2.3.2.4.1. Effet du matériau chauffant

On l'a vu précédemment, la puissance de chauffe (SAR) de la paille de Fe est bien plus élevée que celle de la poudre de Fe. Bien que les deux matériaux magnétiques produisent suffisamment de chaleur pour opérer la réaction de Sabatier avec d'excellents rendements, nous pouvons observer que la paille de Fe permet dans des conditions similaires (température, débit, utilisation de Ni 9 wt%/CeO₂) de maximiser l'efficacité énergétique du procédé. En effet, à 25 mL/min, on observe une nette augmentation de l'efficacité énergétique du procédé grâce à l'utilisation de la paille de Fe (Figure 18a). Cette observation est confirmée par l'étude de la puissance moyenne requise par l'inducteur pour maintenir le système à température, bien plus faible lors de l'utilisation de la paille de Fe que de la poudre de Fe (Figure 18b).

De ces observations on retiendra que la paille de Fe semble plus intéressante d'un point de vue énergétique que la poudre de Fe.

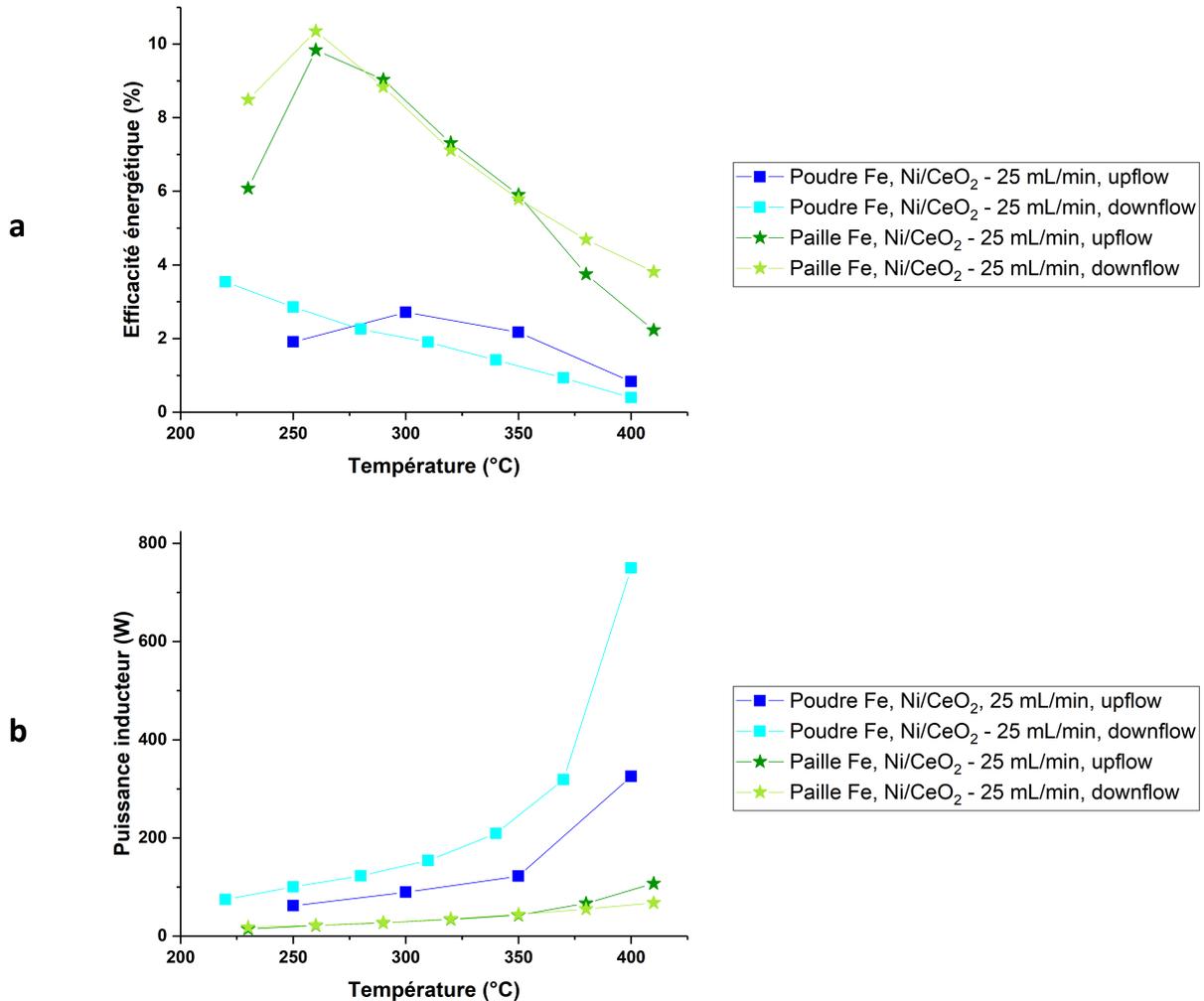


Figure 18: Comparaison des systèmes poudre et paille de Fe, Ni/CeO₂ à 25 mL/min en configuration up et downflow : (a) efficacité énergétique et (b) puissance moyenne de l'inducteur pour maintenir le système à température

2.3.2.4.2. Effet du débit de gaz

Le débit de gaz est d'une grande influence sur l'efficacité énergétique du procédé. Dans la mesure où seul le méthane produit par la réaction de Sabatier entre en jeu dans le calcul de l'efficacité, il est important d'augmenter au maximum son débit de production afin de pouvoir maximiser cette valeur. Ainsi, on a pu le voir, pour chacune des configurations, on observe dans les mêmes conditions (indépendamment de la configuration *up/downflow* et de la température) une augmentation nette de l'efficacité énergétique par augmentation du débit des gaz (Figure 19a).

- Poudre de Fe, Ni/CeO₂, upflow, 350°C :
 - 25 mL/min : 2,2%
 - 125 mL/min : 16,6%
- Paille de Fe, Ni/CeO₂, downflow:
 - 25 mL/min : 5,8% (350°C)

- 125 mL/min : 16% (340°C)

Cet effet est dû aussi à l'augmentation de la chaleur émise par la réaction exothermique en augmentant les débits de gaz. Cela permet en effet une diminution de la puissance moyenne nécessaire du champ magnétique pour maintenir le système à température et contribue donc à l'optimisation de l'efficacité énergétique (Figure 19b). On remarquera que cet effet est d'autant plus marqué que le SAR du matériau est faible (cas de la poudre de Fe). On observe en effet clairement la diminution de la puissance du champ magnétique avec l'augmentation du débit de gaz dans le cas du système poudre de Fe, Ni/CeO₂.

D'un point de vue énergétique, l'observation d'Alexis Bordet est confirmée, il est plus intéressant de travailler à hauts débits de gaz (ici 125 mL/min).

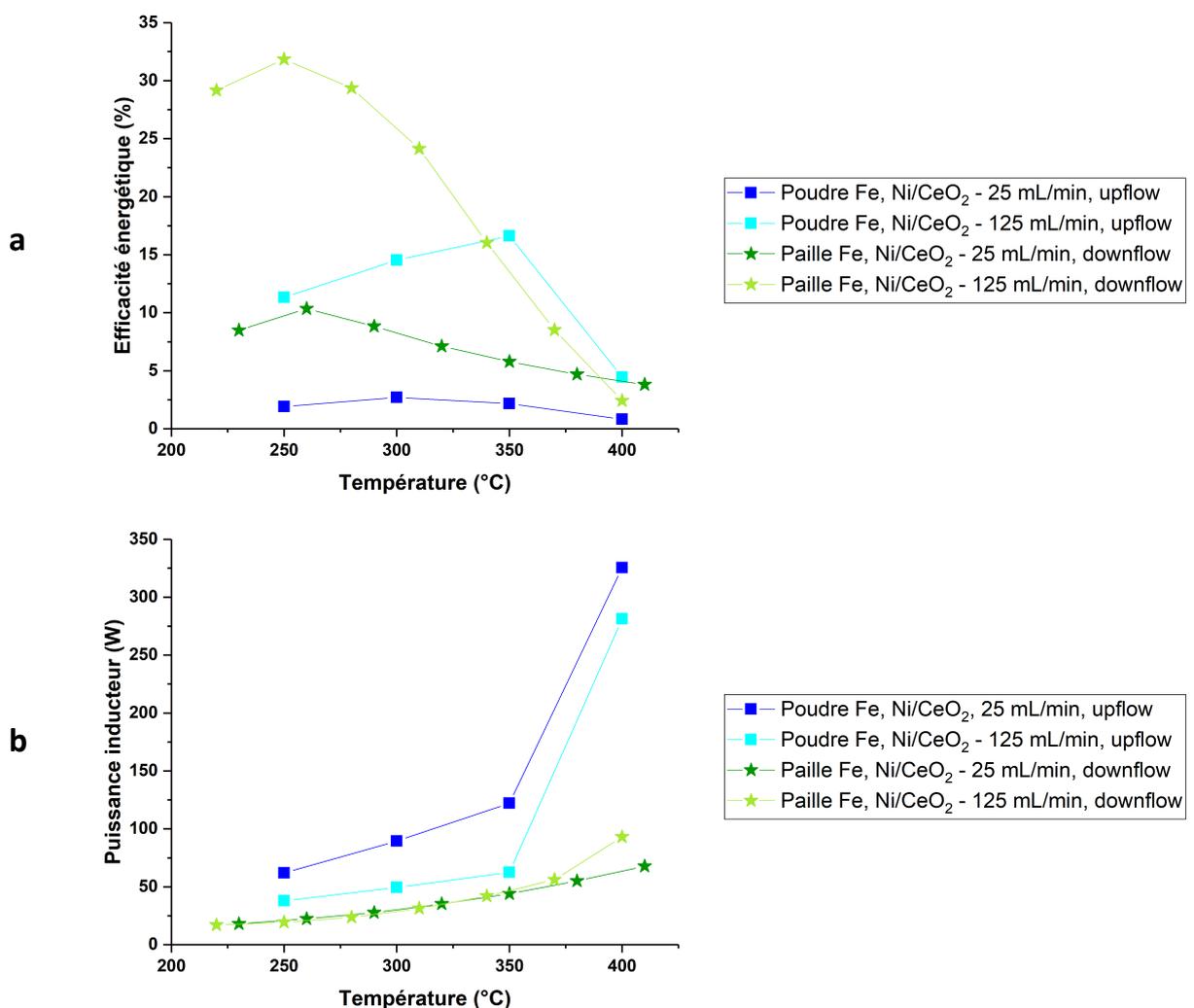


Figure 19: Comparaison des systèmes poudre de Fe, Ni/CeO₂ à 25 mL/min et 125 mL/min en configuration upflow et paille de Fe, Ni/CeO₂ à 25 mL/min et 125 mL/min en configuration downflow : (a) efficacité énergétique et (b) puissance moyenne de l'inducteur pour maintenir le système à température

2.3.2.4.3. Effet de la configuration up/downflow

Dans le cas de la composition paille de Fe, Ni/CeO₂, l'efficacité énergétique est grandement dépendante de la configuration *upflow* ou *downflow* du système catalytique (Figure 20a). En effet, en configuration *upflow*, à 125 mL/min, l'eau produite par la réaction de Sabatier retombe abondamment par reflux dans le lit catalytique. L'eau refroidit ainsi l'échantillon, ce qui implique une consommation plus importante de l'inducteur pour maintenir le système à température (Figure 20b). L'effet sur l'efficacité énergétique du système est donc immédiat, si bien que l'élimination de l'eau par flux descendant de gaz (*downflow*) est préférable. De plus, on suppose qu'en configuration *upflow*, le reflux de l'eau dans l'échantillon dégrade la longévité du catalyseur par oxydation, même si nous n'avons pas observé cet effet dans nos conditions expérimentales.

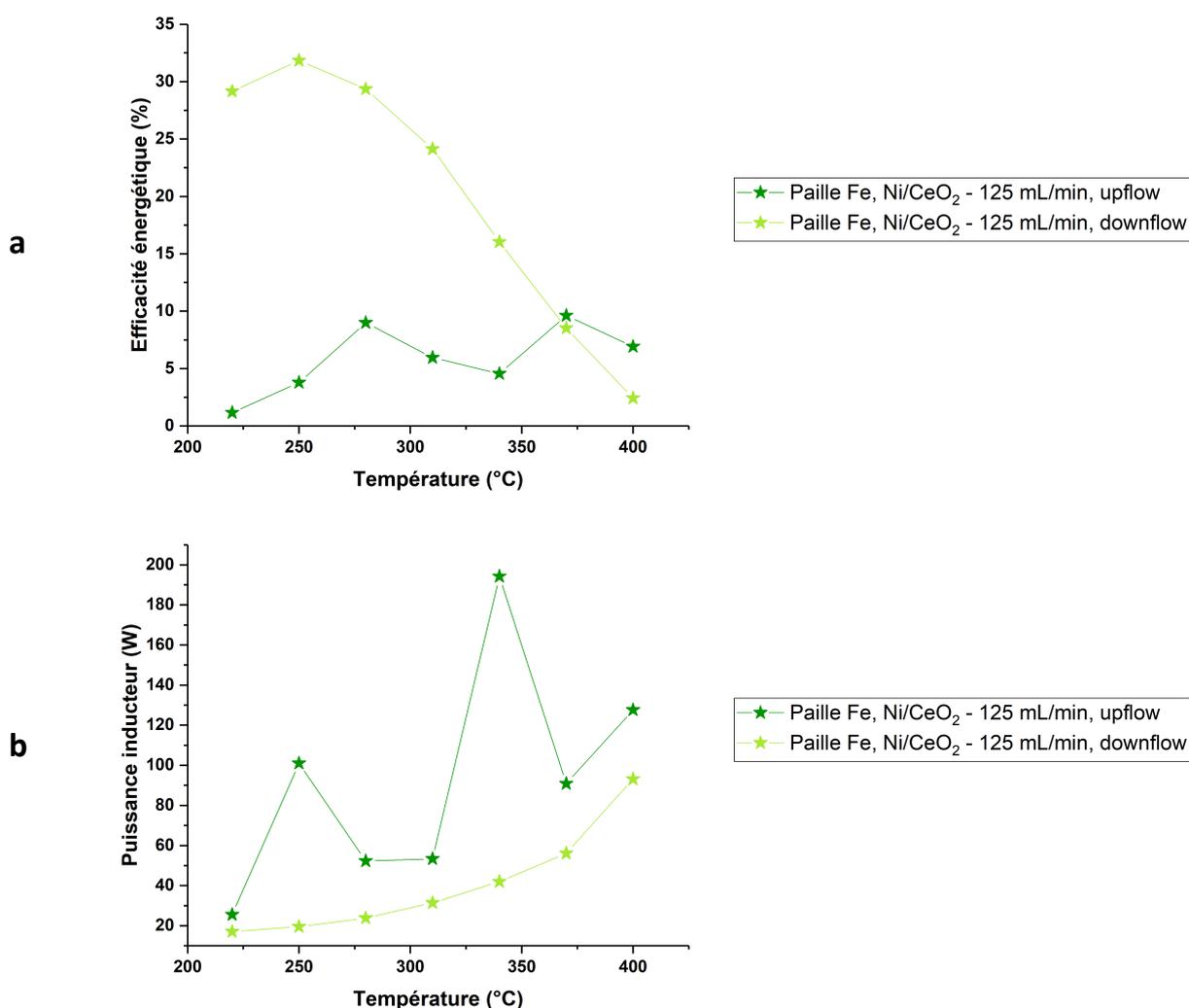


Figure 20: Comparaison des systèmes poudre et paille de Fe, Ni/CeO₂ à 125 mL/min en configuration up et downflow : (a) efficacité énergétique et (b) puissance moyenne de l'inducteur pour maintenir le système à température

Afin de maximiser l'efficacité énergétique du procédé, mais certainement la durée de vie du catalyseur aussi, la configuration *downflow* est donc à privilégier.

Néanmoins, la poudre de Fe entraîne en configuration *downflow* et grand débits une surpression dans le système, ce qui ne permet pas d'envisager son intégration dans une installation pilote sans un travail complémentaire.

Toutes ces observations expérimentales nous poussent à penser que la paille de Fe constitue la meilleure option. C'est une composition efficace, robuste et bon marché de lit catalytique qui permet d'effectuer de manière efficace la réaction de Sabatier par hyperthermie magnétique. A ce stade, la composition paille de Fe, Ni/CeO₂ à 250°C nous a permis d'obtenir un procédé efficace à 31,8%. Cette valeur est 45 fois supérieure aux 0,7% de l'état de l'art. Cependant, nous sommes encore loin des 83,3% théoriques. Nous pouvons émettre quelques hypothèses et perspectives concernant l'évolution de la technologie au cours des années à venir en vue de son intégration dans une installation pilote.

2.3.3. PERSPECTIVES D'AMELIORATION DE L'EFFICACITE ENERGETIQUE

Nous avons vu au cours de cette étude que le pilote de laboratoire sur lequel nous travaillons impose les limitations techniques suivantes :

- Nous ne pouvons pas travailler à plus grand débit de gaz réactionnels que 125 mL/min.
- Les performances catalytiques obtenues ne sont certainement pas liées à une limitation de notre catalyseur mais au volume du réacteur. Celui ci ne nous permet pas de maximiser le temps de résidence des gaz et donc de tendre à 125 mL/min vers 100% de rendement en CH₄, comme à 25 mL/min.

Ainsi, afin d'émettre des perspectives d'évolution de la technologie d'hyperthermie qui nous seront permises par une installation pilote, nous avons projeté l'efficacité énergétique du procédé suivant les hypothèses suivantes :

- Les débits peuvent être multipliés par 26,5 : 3300 mL/min (0,2 m³/h) : cette hypothèse est fixée dans le cadre des débits envisagés pour une installation pilote.
- Les performances catalytiques considérées :
 - o Sont les mêmes que celles obtenues à 25 mL/min en configuration *upflow* (poudre et paille de Fe, Ni/CeO₂) et *downflow* (paille de Fe, Ni).
 - o Peuvent être améliorées par un travail d'optimisation approprié sur la composition paille de Fe, Ni de manière à obtenir un rendement de 100% en méthane pour des températures comprises entre 330°C et 400°C.
- La puissance moyenne nécessaire à l'inducteur pour maintenir le système à température est la même que celle relevée à 25 mL/min en configuration *upflow* (poudre et paille de Fe, Ni/CeO₂) et *downflow* (paille de Fe, Ni).

Ces hypothèses nous semblent tout à fait raisonnables dans la mesure où un travail adéquat sur la quantité de lit catalytique nous permettrait a priori d'obtenir, à plus grande échelle, les mêmes résultats que ceux à 25 mL/min. La puissance moyenne de l'inducteur, elle, est peut-être surévaluée. On a vu en effet qu'une augmentation du débit des gaz réactionnels entraîne la diminution de consommation électrique de l'inducteur. Notre dernière hypothèse est donc cohérente et une puissance moyenne de l'inducteur plus basse que celle considérée entraînerait une meilleure efficacité énergétique du procédé.

L'équation 1 nous permet donc d'obtenir des résultats tout à fait encourageants (Figure 21) qui montrent que l'augmentation du débit des gaz nous permet aisément de dépasser 60% d'efficacité énergétique. L'utilisation de paille de Fe permet d'atteindre des valeurs de plus de 70% (paille de Fe, Ni/CeO₂ et paille de Fe, Ni). La valeur maximale est 78,4%, à 290°C, obtenue pour la composition paille de Fe, Ni/CeO₂. Cette valeur, proche de la valeur maximale théorique, est comparable à celle reportée pour le projet HELMETH. Les perspectives d'amélioration de l'efficacité énergétique du procédé sont donc prometteuses.

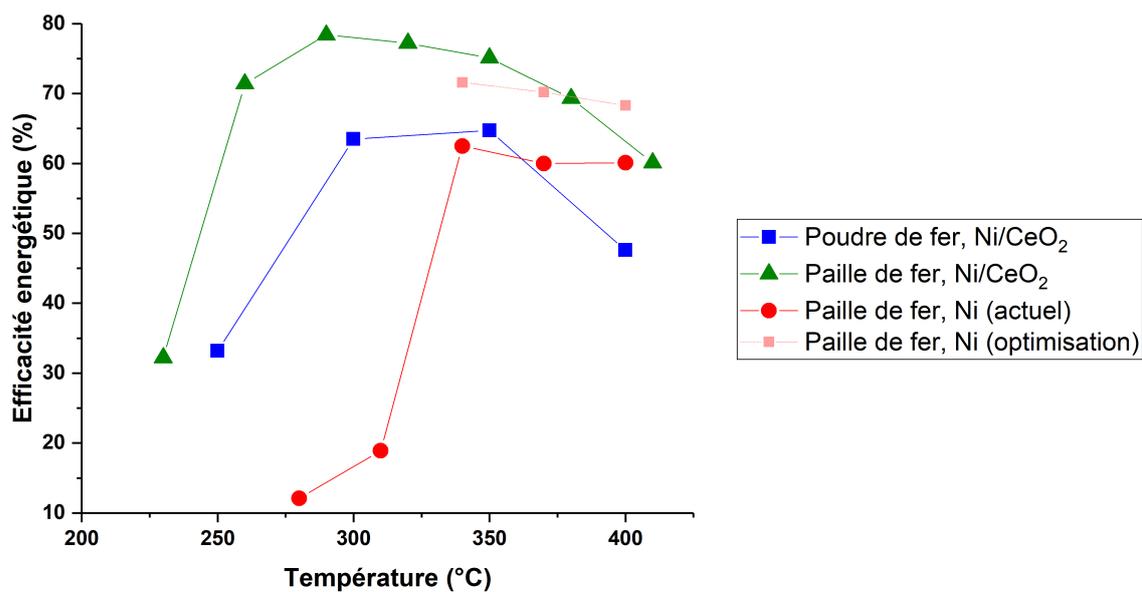


Figure 21: Perspectives d'évolution de l'efficacité énergétique du procédé utilisant les trois systèmes étudiés à 300 kHz. Débit total considéré : 3300 mL/min. Performances catalytiques et puissance de l'inducteur similaire aux conditions obtenues à 25 mL/min. Voir hypothèses.

3. VERS UNE INSTALLATION PILOTE

3.1. ETUDE CINÉTIQUE

Afin de pouvoir dimensionner une installation pilote permettant de tester ces compositions, la première étape est de déterminer la cinétique de réaction. Cela nous permet, dans un second temps, de modéliser la réaction, les flux de chaleur et de réactifs au sein du milieu réactionnel. Nous avons donc déterminé expérimentalement la cinétique de la réaction de Sabatier sur les deux systèmes catalytiques : Ni, CeO₂ (qu'on notera Ni, CeO₂) et Ni sur paille de Fe (qu'on notera Ni, Paille). Dans le cas de Ni, CeO₂, le système est chauffé par la poudre de Fe.

3.1.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

La détermination de la cinétique de réaction nous impose de travailler dans des conditions dégradées de conversion du CO₂. Il est donc nécessaire d'obtenir des conversions inférieures ou égales à 15%. Cela nous permet de considérer la réaction sur un volume élémentaire (modèle piston)^[7,8]. Dans ce modèle, la concentration est uniforme sur une section de réacteur, mais varie axialement entre l'entrée et la sortie. Dans cette tranche de faible épaisseur, on peut supposer que les concentrations sont uniformes. Pour se placer en modèle piston, nous avons donc dilué les échantillons de Ni/CeO₂ (10 wt% de Ni) par 10 avec du CeO₂ pur, de manière à arriver à une composition de Ni/CeO₂ (1 wt%). Les échantillons de Ni, Paille, sont eux déjà à 1,5 wt%, nous avons donc simplement réduit la quantité de matériau dans le lit catalytique.

Pour des raisons de simplicité de calculs et de mode opératoire, la loi de vitesse considérée, est une loi classique de puissance (Equation 3)^[9]. Dans cette loi de vitesse, la vitesse v de réaction est exprimée en fonction d'une constante de réaction k suivant le modèle d'Arrhénius (Equation 4) et des pressions partielles liées aux réactifs dont les exposants α et β sont les ordres respectifs de CO₂ et de H₂.

$$\text{Équation 3} \quad v = k \cdot P_{CO_2}^\alpha \cdot P_{H_2}^\beta$$

$$\text{Équation 4} \quad k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

Dans l'équation 4, k_0 est un facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation de la réaction. k_0 représente une statistique de rencontre des réactifs sur des sites actifs du catalyseur alors que E_a est l'énergie d'activation, nécessaire à la transformation chimique.

De plus, on peut écrire la vitesse suivant l'équation 5, où X_{CO_2} est la conversion du CO₂ observée (%), m_{lit} la masse de lit catalytique (agent chauffant, catalyseur et support) et n_{CO_2} le débit molaire de CO₂^[9]. Cette formule exprime la vitesse de consommation du CO₂ normalisée par la masse de lit catalytique.

$$\text{Équation 5} \quad v = -\frac{X_{CO_2}}{m_{lit}/n_{CO_2}}$$

La valeur des E_a et k_0 est obtenue par la mesure des conversions en fonction de la température à débits fixés. Ces valeurs nous permettent d'estimer la vitesse de réaction grâce à l'équation 5 puis de tracer $\ln(k)$ en fonction de $1/T$.

$$X_{CO_2}(T) \rightarrow v \rightarrow k \rightarrow \ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Les ordres partiels α et β sont déterminés à température et débit total constant. On fait alors varier le débit d'un des réactifs (l'argon est utilisé comme gaz balance pour maintenir le débit total constant) pour faire varier la pression partielle du dit réactif. Enfin, le tracé de $\ln(v)$ en fonction de $\ln(P^{\circ}_{réactif})$ nous renseigne sur l'ordre partiel recherché.

$$P^{\circ}_{CO_2}(n_{CO_2}) \rightarrow X_{CO_2} \rightarrow v \rightarrow \ln(v) = cste + \alpha \cdot \ln(P^{\circ}_{CO_2})$$

On signalera que les valeurs obtenues sont très sensibles aux conversions observées qui sont parfois très faibles (<1%). Cela peut expliquer la dégradation des coefficients de corrélation linéaire obtenus ou l'écart entre deux valeurs expérimentales (par exemple entre la mesure effectuée sur un échantillon $t=0$ et à $t+4h$).

3.1.2. VALEURS EXPERIMENTALES

Pour des raisons de clarté de lecture, les tableaux de valeurs numériques brutes ne sont pas exposés dans cette thèse. Nous avons fait le choix de ne présenter que les régressions linéaires en exposant d'abord les résultats obtenus, puis le bilan que l'on peut tirer de ces valeurs. Les données brutes se trouvent en Annexes.

3.1.2.1. Mesure de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation des deux systèmes Ni, CeO₂ et Ni, Paille est donnée par la pente de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ (Figure 22). On obtient 106 kJ/mol pour Ni, CeO₂ et 96,7 kJ/mol pour Ni, Paille. Les coefficients de corrélation linéaire sont plutôt bons, en particulier pour le système Ni, CeO₂ (>0,99). La comparaison avec les données bibliographiques est effectuée en 3.1.3.

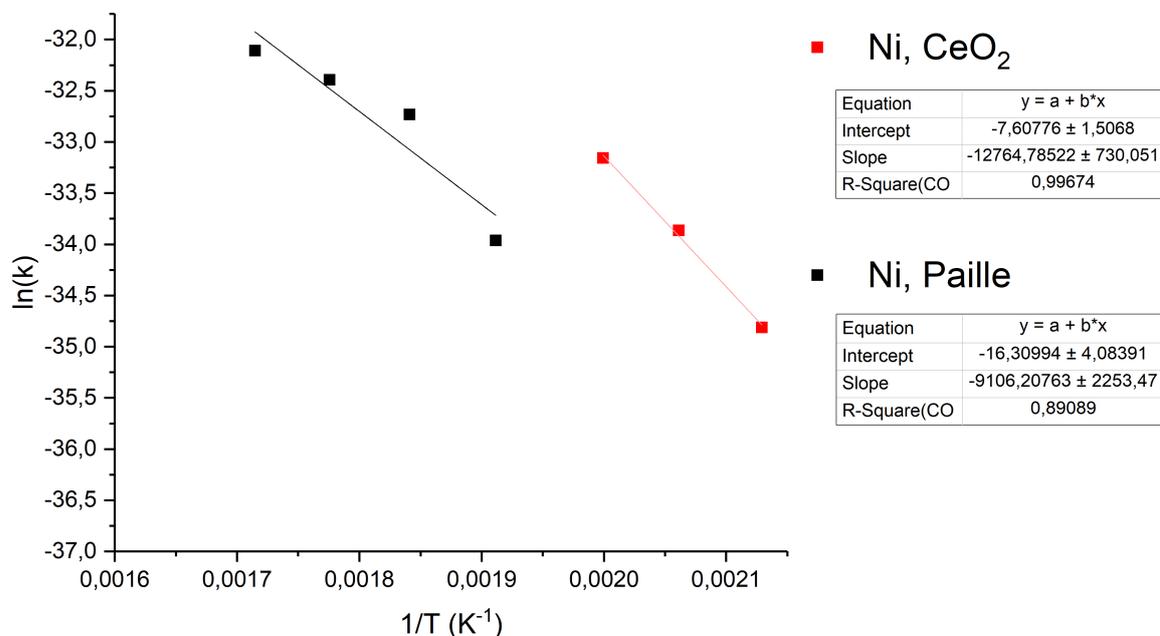


Figure 22: Détermination de l'énergie d'activation des systèmes Ni, CeO₂ et Ni, Paille.

3.1.2.2. Mesure de l'ordre cinétique des réactifs

3.1.2.2.1. Ordre partiel de CO₂

La variation du débit de CO₂ nous permet d'obtenir son ordre partiel α . Il est intéressant de noter que l'ordre a été déterminé sur les échantillons juste après préparation (frais) et après 4 heures sous champ en conditions de mesure (+4h) afin de s'assurer de la stabilité de la valeur obtenue.

Pour le système Ni, CeO₂, on obtient respectivement 0,43 et 0,27 et pour le système Ni, paille 0,29 et 0,42 (Figure 23). L'évolution des ordres mesurés après préparation et après 4 heures sous champ présente une tendance a priori inverse. Nous pouvons attribuer cette observation aux incertitudes de mesure et à la sensibilité du système. Ces valeurs diffèrent en effet légèrement mais sont de l'ordre de 0,35 en moyenne. On remarquera que les coefficients de corrélations sont bien meilleurs sur les échantillons frais qu'après 4 heures de mesure. Ceci peut être dû à une modification structurale de l'échantillon au cours de la réaction, influant sur ses propriétés catalytiques. On conservera par la suite (pour la modélisation du réacteur) les valeurs obtenues juste après préparation qui présentent les meilleurs coefficients de corrélation.

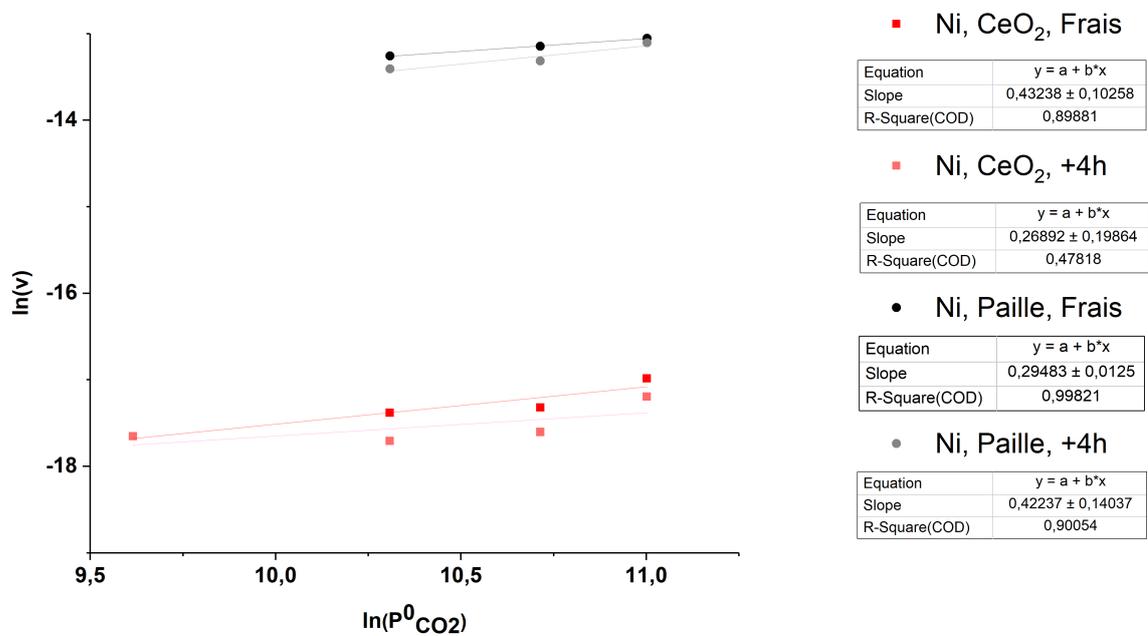


Figure 23: Détermination de l'ordre partiel α de CO_2 .

3.1.2.2.2. Ordre partiel de H_2

De la même manière, nous avons déterminé l'ordre partiel β de H_2 . On obtient pour le système Ni, CeO_2 1,13 et 1,34 pour l'échantillon respectivement frais et après 4 heures sous champ. Les ordres mesurés pour le système Ni, Paille sont 1,7 aussi bien sur l'échantillon frais qu'après 4 heures. Les coefficients de corrélation sont meilleurs que ceux observés pour la détermination de l'ordre de CO_2 (en général $>0,9$). Ceci peut s'expliquer par une moins grande sensibilité des mesures lorsqu'il s'agit de la détermination de l'ordre (plus important) de H_2 que pour celui de CO_2 .

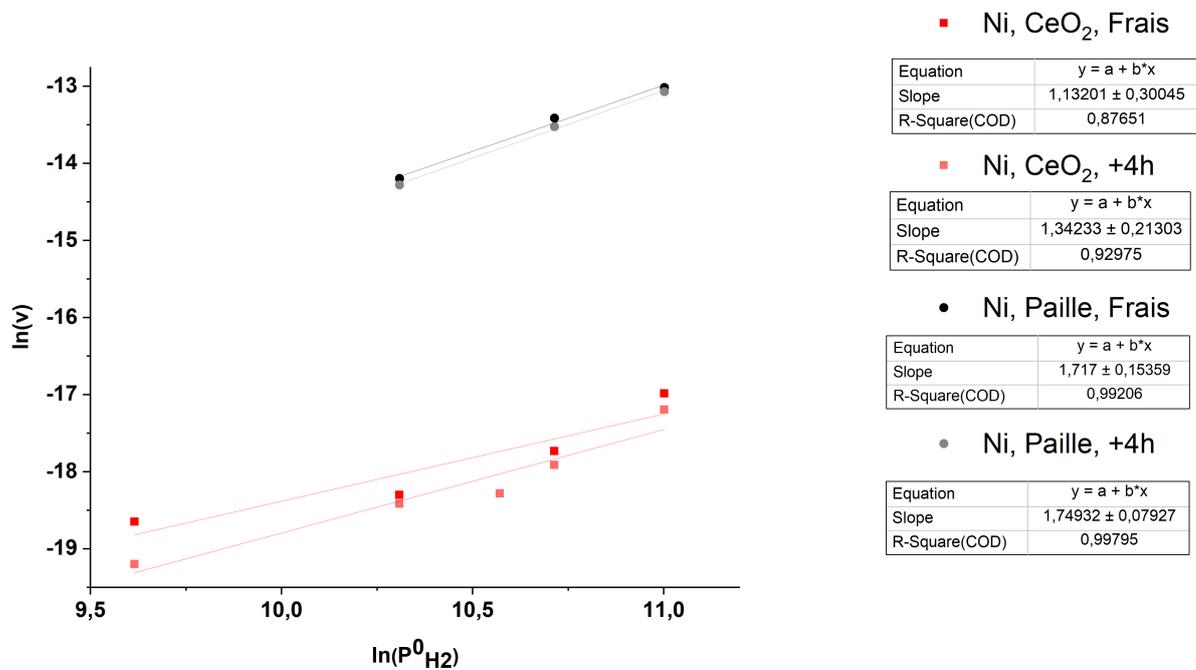


Figure 24: Détermination de l'ordre partiel β de H_2 .

3.1.3. BILAN

Les valeurs de l'énergie d'activation et des ordres partiels α et β , malgré la grande sensibilité des mesures, sont obtenues avec des coefficients de corrélation plutôt satisfaisants (en général $>0,85$). De plus, l'énergie d'activation et l'ordre α du CO_2 sont en bonne cohérence avec les données issues de la littérature. En effet, l'ordre α du CO_2 dans le cas d'une catalyse opérée par Ni est de 0,3 en moyenne et les énergies d'activation sont reportées entre 60 et 105 kJ/mol ^[7,8]. Cependant, les auteurs ont davantage tendance à utiliser des modèles plus sophistiqués de cinétique (modèle de Langmuir)^[10]. La valeur de l'ordre partiel β de H_2 dans notre cas (1,2-1,7) semble supérieure aux valeurs reportées (légèrement inférieures à 1). De plus, l'utilisation de Ni, CeO₂ permet d'obtenir une cinétique d'ordre proche de 1 pour H_2 alors que l'utilisation de Ni/Paille de Fe présente un ordre plus proche de 2. Ces valeurs mettent donc en évidence deux mécanismes différents de dissociation de H_2 . Cela est probablement dû à l'influence du support sur le mécanisme de dissociation de H_2 ^[10].

Grâce à la détermination de la cinétique de réaction de Ni, CeO₂ et Ni, paille, il a été possible de modéliser le milieu réactionnel (température, concentration des réactifs).

3.2. MODELISATION ET PREDIMENSIONNEMENT D'UN REACTEUR

La modélisation et le pré-dimensionnement du réacteur de une installation pilote ont été effectués par l'entreprise 6-temic, en collaboration avec Toulouse Tech Transfer, partenaire du projet. Il ne s'agit pas ici de rentrer dans le détail de la modélisation effectuée. Ainsi, les données chiffrées ne sont pas présentées dans cette thèse, mais les grands axes de réflexion et de dimensionnement sont présentés.

3.2.1. ETABLISSEMENT DU PROFIL DE TEMPERATURE ET DE CONCENTRATION DES REACTIFS AU SEIN DU REACTEUR

Le réacteur considéré par 6-temic est à symétrie cylindrique et la modélisation du milieu réactionnel a été effectuée en utilisant le logiciel COMSOL et en prenant en compte :

- La fluïdique (écoulement des réactifs/produits). Elle a pu être modélisée en utilisant un modèle d'écoulement en milieu poreux. Les paramètres du lit catalytique considérés sont alors la viscosité dynamique, la masse volumique, la porosité et la perméabilité.
- L'étape catalytique au cours de laquelle la réaction progresse avec une vitesse v (déterminée par la cinétique). Dans ce cas, on considère le coefficient de diffusion et la concentration des espèces, mais aussi la porosité du milieu
- La température du milieu qui est modélisée en considérant l'apport de chaleur par hyperthermie magnétique et l'exothermicité de la réaction. Le transport de chaleur considère la convection et la conduction. Les pertes par convection le long des parois froides et par rayonnement sont aussi considérées.

Les hypothèses majeures émises dans le cadre de cette modélisation portent sur la valeur de la perméabilité du matériau, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel k_0 ainsi que sur le profil de température (ici, on considère que $T_{\text{gaz}}=T_{\text{solide}}$).

Sans rentrer dans le détail et l'appréciation des paramètres considérés dans la modélisation du milieu réactionnel, ces modélisations nous permettent d'obtenir le profil de concentration des réactifs (CO_2 par exemple) et de la température au sein du réacteur dont un exemple est présenté en Figure 25.

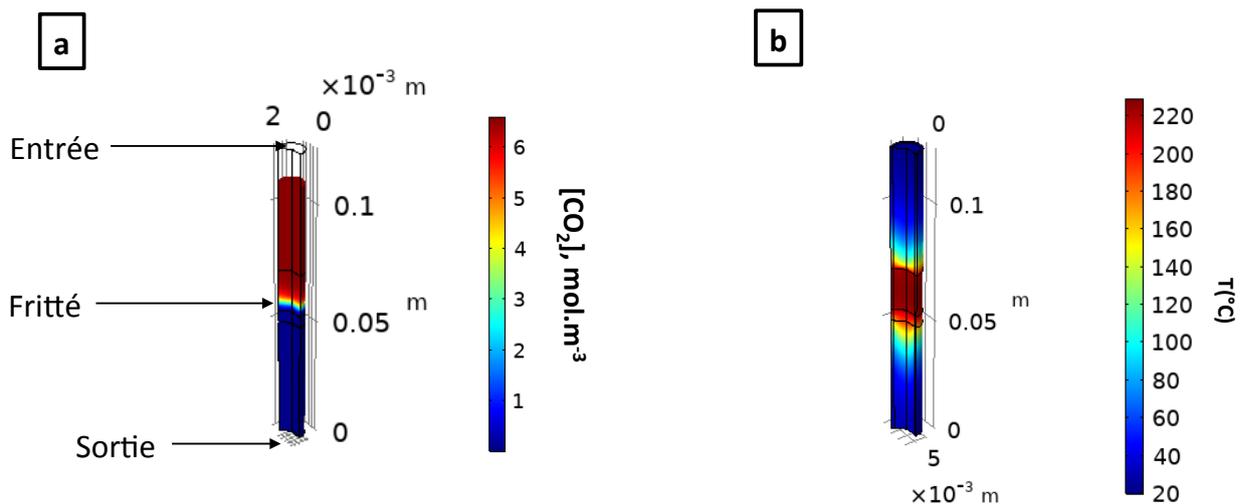


Figure 25: Modélisation du profil a) de concentration en CO_2 et b) de température au sein du réacteur en configuration downflow. Le fritté sur lequel repose le lit catalytique est à $0,05 \cdot 10^{-3}$ m.

3.2.2. COMPARAISON DES RESULTATS SIMULES ET EXPERIMENTAUX

Les profils obtenus en fonction des conditions expérimentales nous permettent alors d'estimer les conversions théoriques en fonction du débit des réactifs, de la température et de la composition du lit catalytique (agent chauffant, catalyseur). On peut alors comparer les données modélisées avec les valeurs expérimentales obtenues. Les résultats sont assez satisfaisants puisque le modèle permet en général d'obtenir des valeurs de conversion du CO₂ en conditions cinétiques (Ni dilué à 1 wt%) et en conditions catalytiques (Ni à 10 wt%), à 25 mL/min et 125 mL/min) présentant un écart à la valeur expérimentale de moins de 15%. A hautes températures (>350°C), les résultats du modèle prédisent une conversion de plus de 99 % du CO₂, ce qui correspond aux résultats expérimentaux. Enfin, le modèle prévoit une vitesse d'écoulement des gaz homogène au sein du catalyseur (car la perméabilité du lit catalytique est faible) et une température homogène au sein du lit (les agents chauffants ayant une conductivité thermique bien supérieure à celle du quartz).

3.2.3. PRE-DIMENSIONNEMENT D'UN REACTEUR

Puisque les performances catalytiques modélisées sont comparables à celles obtenues expérimentalement, le modèle peut être utilisé pour pré-dimensionner le réacteur d'une installation pilote. Le débit total de gaz est fixé par le cahier des charges à 0,2 m³/h. Aucune contrainte à ce stade ne pèse sur le diamètre ni la hauteur du réacteur. On gardera tout de même en tête qu'on cherche à développer une installation compacte pour pouvoir alimenter de petites unités de méthanation. Il est donc impératif d'avoir un inducteur adapté autour du réacteur. On préférera alors sûrement un réacteur plus long que large pour bénéficier d'un champ magnétique homogène.

Dans un premier temps, pour une composition de lit catalytique Ni (1 wt%)/CeO₂ : Poudre de Fe (1 : 2), les valeurs retenues par 6-temic pour pré-dimensionner le réacteur de catalyse de la réaction de Sabatier par hyperthermie magnétique est un cylindre en quartz de 6 cm de diamètre pour une hauteur calculée de lit catalytique de 2 cm. En utilisant ces valeurs, les profils de concentration en CO₂ et de température au sein du réacteur ont pu être déterminés (Figure 26). De ces modèles, on retiendra que quasiment l'intégralité du CO₂ est convertie sur une très faible portion de réacteur et que la température du gaz est de plus de 300°C sur 10 cm en aval du lit catalytique. De plus, le profil de conversion en fonction de la position le long du lit catalytique a pu être déterminé (Figure 27). On remarque que 96,3% du CO₂ est converti sur 1cm de lit catalytique. Une hauteur de 2 cm de lit catalytique permet d'atteindre 99% de conversion à 400°C.

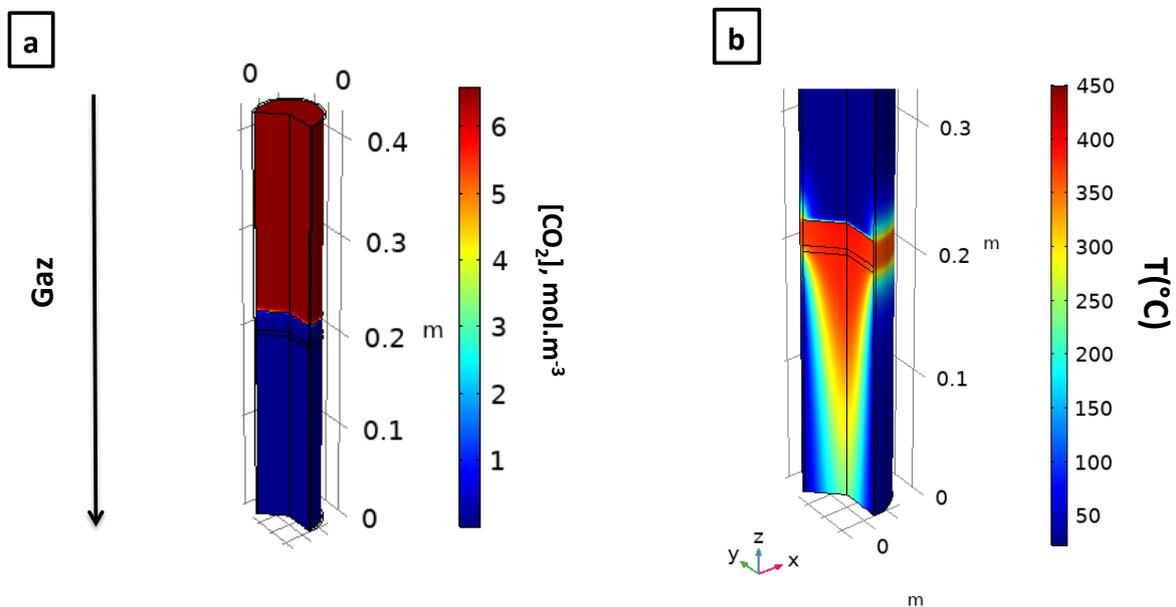


Figure 26: Modélisation du profil (a) de concentration en CO₂ et (b) de température au sein du réacteur en configuration downflow pour la composition Ni (1 wt%)/CeO₂ : Poudre de Fe (1 :2) à 0,2 m³/h.

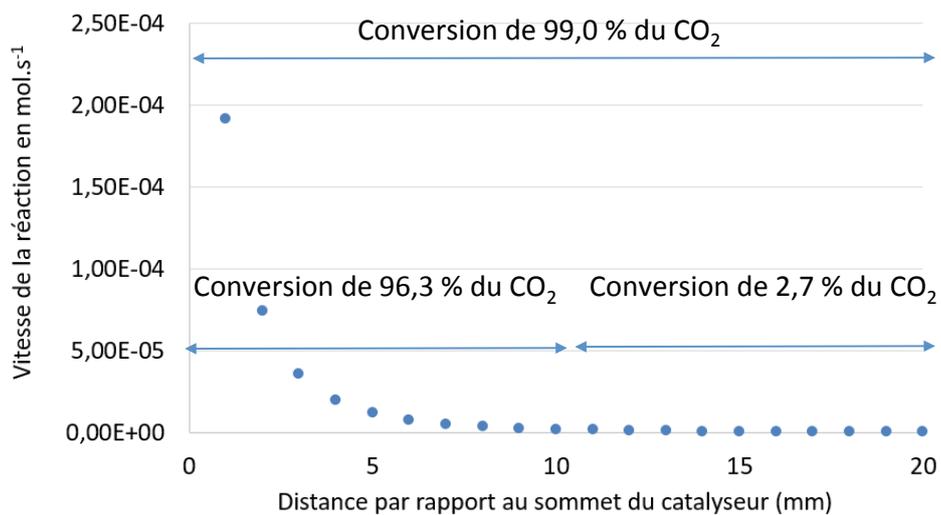


Figure 27: Vitesse de consommation du CO₂ au sein du catalyseur (réacteur pilote pré-dimensionné).

4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à des compositions alternatives de lits catalytiques nous permettant de réaliser de manière efficace et économiquement viable la réaction de Sabatier activée par chauffage magnétique. Il s'agit donc d'une première étape vers son intégration dans une installation pilote. Tant d'un point de vue du prix que de l'ajustement technique requis par la synthèse de nanoparticules magnétiques à une échelle industrielle, nous nous sommes tournés vers des matériaux commerciaux magnétiques. Ces alternatives présentent l'intérêt d'être peu onéreuses, disponibles en grande quantité et de présenter des propriétés prometteuses de chauffe sous induction

grâce aux courants de Foucault. Ainsi, l'utilisation de paille et de poudre de Fe associées aux particules de Ni supportées sur CeO₂ nous a permis d'activer la réaction de méthanation avec d'excellentes performances à 25 mL/min. A plus hauts débits (125 mL/min), l'utilisation de la paille de Fe semble être le meilleur choix de matériau tant du point de vue des performances catalytiques que de son caractère conducteur thermique. De plus, elle peut jouer le rôle d'espaceur au sein du réacteur prévenant ainsi les surpressions en configuration *downflow* mais permet aussi d'être à la fois agent chauffant et support des particules de Ni. Cette dernière option nous permet de nous affranchir de CeO₂ ce qui lui confère un avantage environnemental. L'utilisation de cette composition nécessite cependant de parvenir à augmenter la teneur en Ni déposé sur la paille de Fe pour maximiser les performances catalytiques.

Le choix du matériau chauffant, l'augmentation du débit des gaz et la configuration *downflow* permettant l'élimination de l'eau produite permettent de maximiser l'efficacité énergétique du procédé. A ce stade, nous avons atteint une valeur de 31,8% (contre 0,7% en 2016). Les perspectives futures de développement nous permettent raisonnablement de penser que l'efficacité énergétique pourra atteindre plus de 60% (jusqu'à 78,4%) grâce à un travail approprié sur les débits de gaz et la configuration du réacteur et du lit catalytique. Cela rend alors notre procédé comparable aux technologies traditionnelles de *Power to Gas*.

Enfin, les mesures cinétiques effectuées sur ces compositions alternatives nous ont permis de travailler en collaboration avec des partenaires industriels afin de modéliser les flux de réactifs et de chaleur au sein du réacteur afin de pré-dimensionner une installation pilote, première étape pour une utilisation industrielle du procédé.

REFERENCES

- [1] A. Bordet, L. M. Lacroix, P. F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15894–15898.
- [2] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim, E. D. Park, *Catal. Today* **2017**, *293–294*, 89–96.
- [3] K. Jalama, *Catal. Rev.* **2017**, *59*, 95–164.
- [4] B. Boundy, S. Diegel, L. Wright, S. Davis, *Biomass Energy Data Book*, **2011**.
- [5] M. Gruber, P. Weinbrecht, L. Biffar, S. Harth, D. Trimis, J. Brabandt, O. Posdziech, R. Blumentritt, *Fuel Process. Technol.* **2018**, *181*, 61–74.
- [6] A. Bordet, *Thèse: Une Nouvelle Génération de Nano-Catalyseurs à Base de Carbure de Fer Pour Le Stockage Chimique de l'énergie*, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, **2016**.
- [7] D. Türks, H. Mena, U. Armbruster, A. Martin, *Catalysts* **2017**, *7*, 1–15.
- [8] G. Weatherbee, *J. Catal.* **1981**, *68*, 67–76.
- [9] S. Rahmani, M. Rezaei, *Iran. J. Hydrog. Fuel Cell* **2016**, *3*, 59–71.
- [10] Z. Bian, Y. M. Chan, Y. Yu, S. Kawi, *Catal. Today* **2018**, DOI 10.1016/j.cattod.2018.04.067.

- **Chapitre 5: Evaluation de l'impact environnemental de la méthanation du CO₂ par chauffage magnétique**

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|------------|
| Introduction..... | 228 |
| 1. Approche théorique de l'analyse du cycle de vie | 229 |
| 1.1. Intérêt de l'analyse du cycle de vie | 229 |
| 1.1.1. Nécessité d'évaluer l'impact environnemental du procédé | 229 |
| 1.1.2. Définition de l'analyse du cycle de vie | 229 |
| 1.2. Méthodologie de l'ACV | 230 |
| 1.2.1. Définition du contexte et du but recherché..... | 230 |
| 1.2.2. Etablissement de l'inventaire exhaustif des ressources..... | 232 |
| 1.2.3. Compilation des ressources et interprétation des résultats de l'ACV | 232 |
| 2. Analyse du cycle de vie de la méthanation par chauffage magnétique : définition du système, des méthodes et inventaire des ressources | 233 |
| 2.1. Méthode et unité fonctionnelle..... | 233 |
| 2.2. Définition du système étudié..... | 233 |
| 2.3. Inventaire des ressources..... | 234 |
| 2.3.1. Sources d'électricité | 234 |
| 2.3.2. Capture et compression du CO ₂ | 235 |
| 2.3.3. Electrolyse de l'eau | 236 |
| 2.3.4. Méthanation par chauffage magnétique..... | 236 |
| 2.4. Analyse de sensibilité des paramètres d'entrée | 237 |
| 3. Analyse de l'impact environnemental de la méthanation par chauffage magnétique | 239 |
| 3.1. Scénario référence (2020)..... | 239 |
| 3.2. Analyse de sensibilité..... | 241 |
| 3.2.1. Influence du débit des gaz réactionnels..... | 241 |
| 3.2.2. Influence de la durée de vie du catalyseur | 242 |
| 3.2.3. Influence de la source de CO ₂ utilisée..... | 242 |
| 3.2.4. Influence du mix énergétique..... | 243 |
| 3.3. Scénario optimal (2050) | 244 |
| 3.4. Comparaison avec d'autres technologies | 247 |
| Conclusions et perspectives | 248 |
| Références..... | 250 |

INTRODUCTION

Au cours du chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de l'efficacité énergétique du procédé de méthanation par chauffage magnétique. Nous avons identifié des leviers importants d'amélioration tels que l'augmentation du débit des gaz réactionnels, mais aussi le choix du matériau chauffant et de la configuration *up/downflow*. Cependant, nous ne nous sommes pas intéressés à la production d'hydrogène et à la capture du CO₂. Ces deux étapes sont pourtant nécessaires à la mise en œuvre du procédé. Dans la mesure où il s'inscrit dans une perspective de stockage des énergies renouvelables intermittentes mais aussi de valorisation du CO₂, ces considérations sont d'une grande importance pour évaluer le caractère « vert » de notre technologie. Il est donc indispensable de compiler toutes les étapes nécessaires à la mise en pratique de la méthanation par chauffage magnétique à travers une étude multi critères du procédé (l'analyse de cycle de vie, ACV) afin d'en évaluer son impact environnemental. Cela nous permettra d'une part d'établir l'état actuel de ce bilan environnemental, mais aussi d'en dégager les grandes voies d'amélioration. De plus, cela nous permettra, comme on l'a fait précédemment, de comparer notre procédé avec d'autres technologies existantes. Alors, on pourra discuter de l'intérêt (d'un point de vue environnemental) de déployer la méthanation par chauffage magnétique dans un procédé industriel.

Cette étude a été menée en collaboration avec Ludovic Montastruc, enseignant à l'ENSIACET et chercheur au Laboratoire de Génie Chimique (CNRS UMR 5503).

1. APPROCHE THEORIQUE DE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

1.1. INTERET DE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

1.1.1. NECESSITE D'EVALUER L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DU PROCEDE

On l'a vu, les perspectives d'améliorations technologiques du procédé de méthanation par chauffage magnétique sont très prometteuses. En effet, on peut raisonnablement penser que la transformation chimique du CO₂ et H₂ en CH₄ par chauffage magnétique se fera avec une efficacité énergétique excédant les 60% d'ici quelques années. De plus, nous inscrivons ce procédé dans une logique de développement durable grâce à la production locale de méthane renouvelable et de stockage des excédents de production des énergies renouvelables. Cependant, il pourrait apparaître trompeur d'annoncer pour ces raisons que ce procédé est « vert » sans en évaluer son bilan environnemental. En effet, on sait que la production d'hydrogène se fait majoritairement par utilisation d'énergies fossiles et que sa production par électrolyse de l'eau est encore marginale^[1]. De plus, la capture du CO₂ est particulièrement énergivore^[2]. Or, ces deux étapes sont indispensables à la méthanation. Il est donc fondamental de les considérer dans l'étude de l'impact environnemental global du procédé. Pour ce faire, nous avons eu recours à une analyse de cycle de vie (ACV). Nous pouvons alors brièvement décrire cette méthode.

1.1.2. DEFINITION DE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

L'ACV est une méthode d'évaluation multicritères de l'impact environnemental d'un procédé. Elle est définie par la norme ISO 14040 comme étant^[3]:

« L'ensemble des étapes consécutives et liées nécessaires à la confection d'un produit ou l'établissement d'un service, depuis l'extraction des ressources jusqu'à la mise à disposition. »

L'agence environnementale européenne a aussi apporté une définition institutionnelle à l'ACV^[4]:

« L'analyse du cycle de vie comprend l'évaluation de plusieurs aspects (souvent environnementaux) d'un produit ou d'un système à travers l'ensemble des étapes de son cycle de vie. Cette méthode représente une famille d'outils et de techniques conçus pour contribuer au management environnemental et, à plus longs termes, au développement durable. »

De ces définitions on comprend que pour évaluer le plus précisément possible l'impact environnemental d'un procédé, il est important de considérer l'ensemble des étapes nécessaires depuis l'extraction de l'ensemble des ressources qui lui sont nécessaires jusqu'à sa mise en service

Traditionnellement, les bornes du système étudié sont fixées de deux manières (Figure 2):

- De l'extraction des ressources jusqu'à la mise en service : on parle d'étude « cradle-to-gate ».
- De l'extraction des ressources jusqu'à l'utilisation et le recyclage du produit : on parle d'étude « cradle-to-grave ».

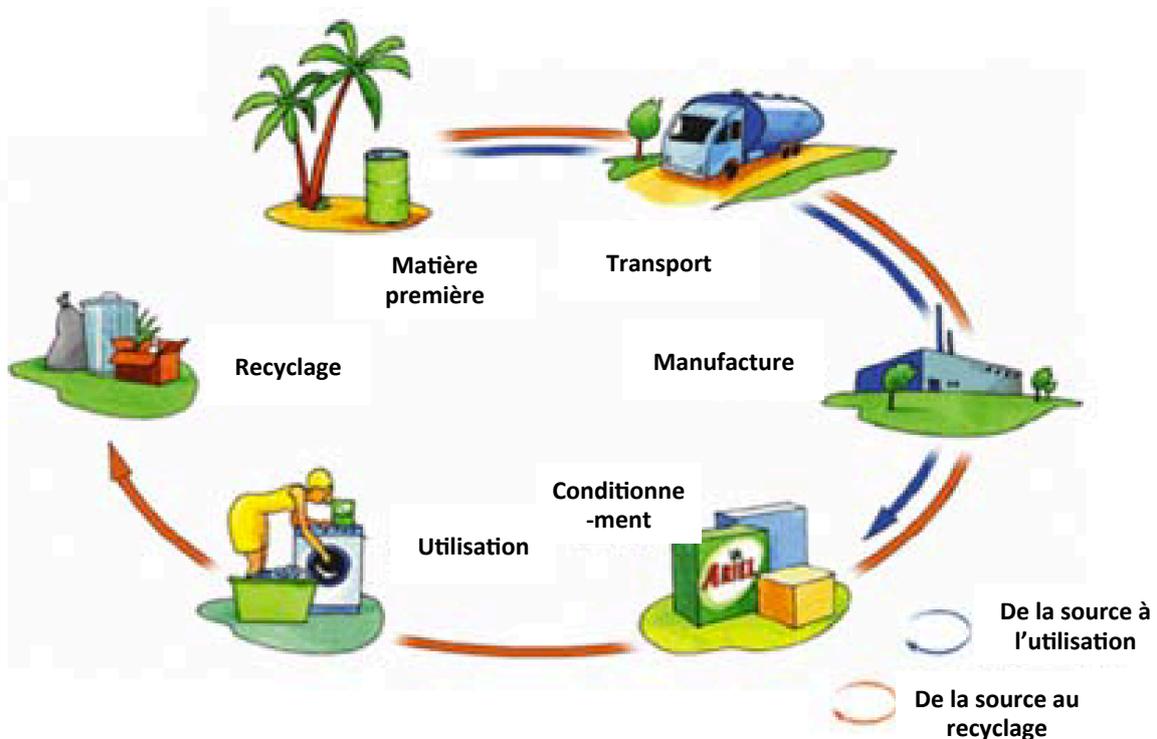


Figure 2: Bornes traditionnellement considérées dans l'ACV : « Cradle-to-Gate » ou « Cradle-to-Grave ». Figure tirée de [5].

- Catégories d'impacts et méthode de calcul

Les données sont implémentées dans un logiciel dédié à l'ACV. Ce logiciel a recours à des bases de données et des méthodes de calculs pour évaluer l'ACV par catégories d'impact.

Les bases de données sont généralement académiques et participatives. La communauté scientifique peut en effet y référencer des matériaux, procédés etc. De manière concrète, l'utilisateur peut, par exemple, simplement renseigner dans le logiciel les besoins du procédé tels que: « 1 kWh de production électrique par centrale nucléaire en France » ou encore « 1g de poudre de fer ». La base de données permet alors d'ajouter à l'ACV l'ensemble des ressources (primaires, énergétiques etc.) qui sont associées aux besoins du procédé.

Toutes ces données sont ensuite compilées par des méthodes de calculs afin d'en estimer l'impact environnemental suivant différentes catégories d'impact. Ces catégories peuvent être détaillées (*midpoint categories*) ou agrégées en indicateurs plus globaux suivant les dommages causés (*endpoint categories*) (Figure 3).

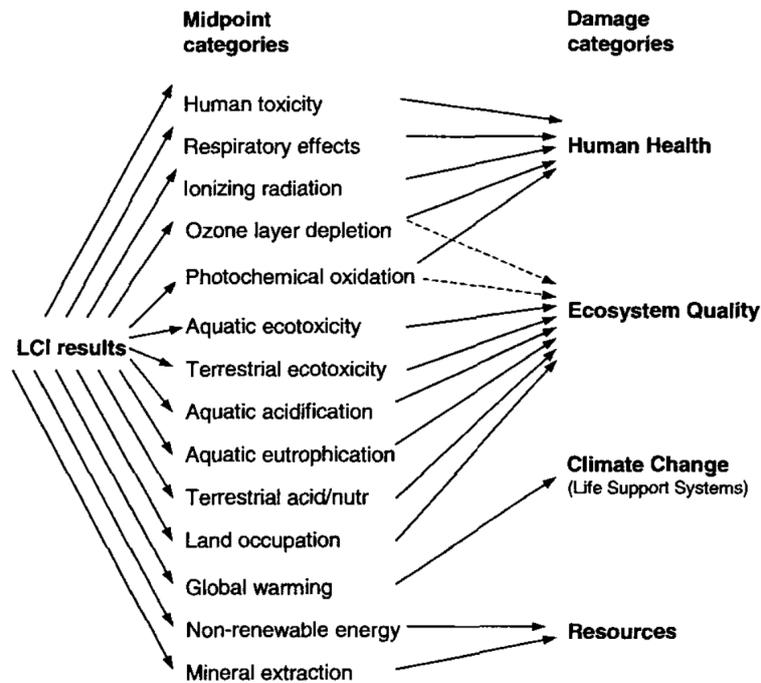


Figure 3: Catégories d'impacts environnementaux utilisées par la méthode IMPACT 2002+. Catégories détaillées (midpoint categories) et agrégées suivant les dommages causés (endpoint categories). Figure tirée de [6].

1.2.2. ETABLISSEMENT DE L'INVENTAIRE EXHAUSTIF DES RESSOURCES

Au cours de cette étape, on reporte l'ensemble des caractéristiques des technologies employées et des ressources qui y sont liées en respectant les bornes du système étudié. Les ressources sont celles nécessaires mais aussi celles produites au cours du procédé. On explicite aussi les limitations du système, les grandes hypothèses ainsi que les données qui ne sont pas considérées. On justifie dans ce cas pourquoi elles ne sont pas considérées.

1.2.3. COMPILATION DES RESSOURCES ET INTERPRETATION DES RESULTATS DE L'ACV

A travers l'étape de compilation, les données renseignées dans l'inventaire des ressources et leurs impacts environnementaux respectifs sont additionnées. Suivant le choix de la méthode de calcul ainsi que de la base de données, on a en sortie d'ACV le poids environnemental total du procédé étudié suivant les différentes catégories d'impact.

Ces valeurs peuvent être interprétées de manière absolue ou de manière relative à des procédés auxquels on cherche à se comparer. Enfin, les considérations techniques peuvent être soumises à une analyse de sensibilité afin d'estimer leur poids dans les résultats de l'ACV.

Après avoir introduit théoriquement l'ACV ainsi que son intérêt dans le cas de la méthanation par chauffage magnétique, nous pouvons appliquer cette méthodologie à notre procédé.

2. ANALYSE DU CYCLE DE VIE DE LA METHANATION PAR CHAUFFAGE MAGNETIQUE : DEFINITION DU SYSTEME, DES METHODES ET INVENTAIRE DES RESSOURCES

2.1. METHODE ET UNITE FONCTIONNELLE

Pour mener l'ACV de la méthanation par chauffage magnétique, nous avons utilisé la méthode de calcul IMPACT 2002+ et eu recours à la base de données Ecoinvent^[6,7]. Cette méthode de calcul présente 15 catégories d'impacts suivant une *midpoint approach* pouvant être agrégées en 4 domaines de dommages (*endpoint approach*) (Figure 3). Dans notre cas, le haut niveau de détail des 15 *midpoint categories* n'est généralement pas nécessaire et on se réfèrera surtout aux 4 *endpoint categories*, plus parlantes pour nous, même si moins précises^{[8],[9]}. Les 15 *midpoint categories* ne sont montrées dans cette étude que par souci de précision mais ne constituent pas le cœur du travail.

Dans la mesure où nous étudions un procédé de production d'énergie, l'unité fonctionnelle du système choisie est l'énergie portée par le méthane produit. Ainsi, tous les résultats sont ramenés à la production de 1 MJ (ou 1 kWh) de CH₄, en prenant comme référence son pouvoir calorifique supérieur (PCS) de 55,5 MJ/kg_{CH₄}. Le méthane produit n'est qu'un vecteur de stockage d'énergie, destiné à être utilisé lors d'une étape ultérieure du procédé. Par conséquent, son utilisation est volontairement exclue de cette ACV de manière à rester dans la limite d'une étude « cradle-to-gate ».

2.2. DEFINITION DU SYSTEME ETUDIE

Les bornes du système ont été définies de manière à considérer la méthanation par chauffage magnétique comme une technologie nécessitant la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau ainsi que la capture et la compression du CO₂. De cette manière, nous avons inclus ces trois blocs fonctionnels dans l'ACV (Figure 4). En procédant ainsi, nous pouvons estimer le poids de chacun de ces blocs dans l'impact environnemental du procédé. De plus, cela nous permet aussi de se placer dans des conditions similaires à l'ACV effectuée pour le projet HELMETH^[10]. Enfin, cela prépare une future étude qui considèrera l'intégration de la méthanation par chauffage magnétique comme unité locale de valorisation au sein d'un eco-park, en prenant en considération les flux synergiques entre des industries polluantes et une production locale d'électricité^[11].

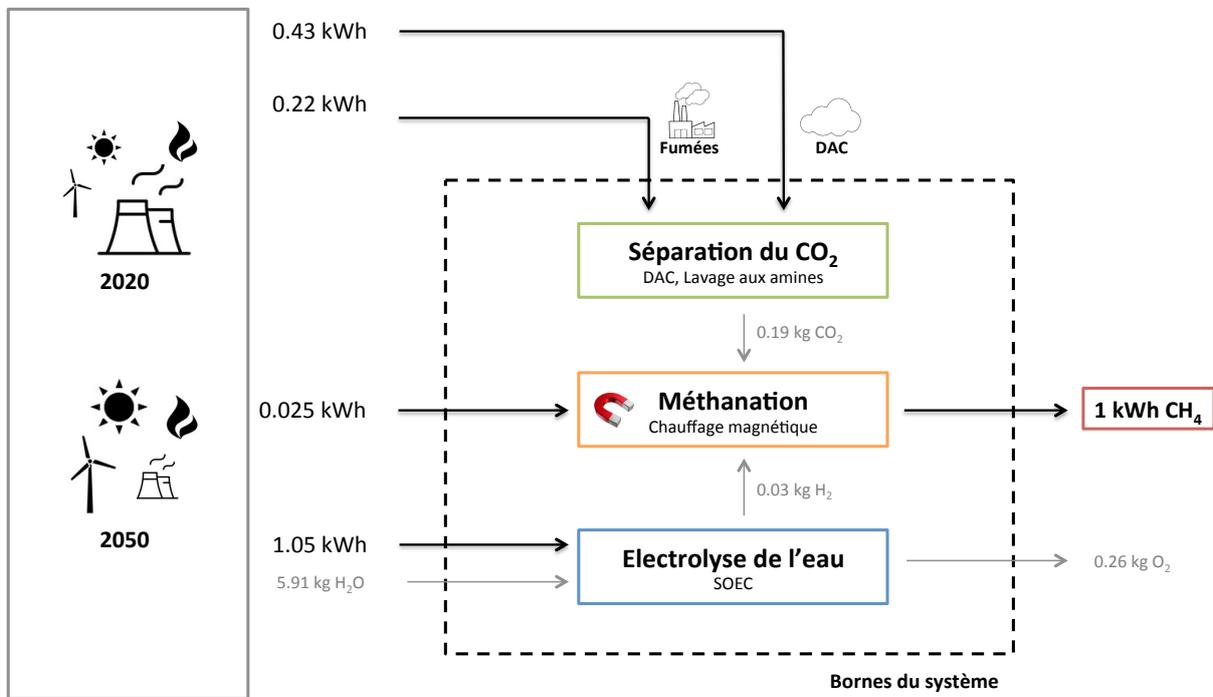


Figure 4: Bornes du système étudié dans l'ACV de la méthanation par chauffage magnétique. Pour 1 kWh de CH₄ produit, les flux de ressources (nécessaires et produits) sont représentés.

2.3. INVENTAIRE DES RESSOURCES

Dans cette partie, nous avons identifié et quantifié l'ensemble des ressources (matériaux, énergie, chaleur, déchets) liés aux trois blocs fonctionnels. Nous avons inclus dans l'étude la marge de progression de l'électrolyse de l'eau et de la capture du CO₂ dans la mesure où, on l'a vu, la méthanation par chauffage magnétique est une technologie dont les performances vont être optimisées au cours des prochaines années. L'influence de l'origine de l'électricité produite (mix énergétique) a aussi été prise en considération. Cela nous permet alors d'estimer l'impact environnemental du procédé aujourd'hui (2020) mais aussi à l'horizon 2050. Le Tableau 1 en fin de paragraphe répertorie toutes les données de l'inventaire des ressources.

2.3.1. SOURCES D'ÉLECTRICITÉ

On peut le voir en Figure 4, l'électricité est nécessaire au fonctionnement des trois blocs fonctionnels compris dans les bornes du procédé. Dans cette étude, nous avons considéré le mix énergétique français comme référence. En 2020, le nucléaire représente 72,6% du mix énergétique français alors que les projections de l'ADEME en 2050 font tomber cette valeur à 9,9%^[12]. Suivant ce même scénario « référence » d'évolution de la production d'électricité sur le territoire, le charbon ne sera définitivement plus utilisé en 2050 comme source d'électricité. Ces changements majeurs seront

compensés par le déploiement massif d'énergies renouvelables telles que l'hydro-électricité, le solaire photovoltaïque (PV) et l'éolien on/offshore (Figure 5).

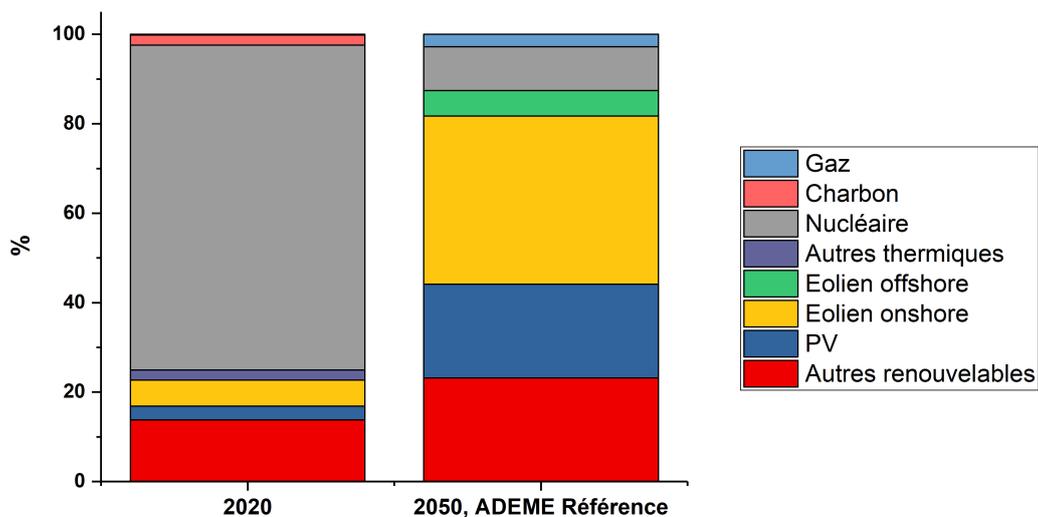


Figure 5: Mix énergétique français en % de la production totale d'énergie électrique. Perspective 2020 et 2050 suivant le scénario "référence" de l'ADEME. Autres thermiques : pétrole. Autres renouvelables : hydro-électricité et biomasse.

2.3.2. CAPTURE ET COMPRESSION DU CO₂

Depuis plusieurs années, plusieurs solutions de capture et de stockage du CO₂ sont reportées dans la littérature^[2,13,14]. Parmi elles, on retiendra que ce gaz peut être extrait de l'air ambiant (*Direct Air Capture*, DAC en anglais) ou bien capturé directement en sortie de cheminées industrielles avant d'être émis dans l'atmosphère. Ces deux technologies ont été implémentées comme sources du CO₂ dans cette ACV.

La consommation énergétique de la DAC est estimée entre 1,5 et 2,25 kWh/kg_{CO2} en 2020. Ces valeurs sont référencées par deux procédés déjà industrialisés^[15,16]. La littérature référence de nouvelles technologies de DAC d'ici 2050 (notamment basées sur l'utilisation de résines à échange d'ions) mais les données avancées (0,6 kWh/kg_{CO2}) font débat^[16]. Pour cette raison, nous sommes restés prudents et avons décidé d'exclure ces informations de notre champ d'étude.

La capture du CO₂ en sortie de cheminées industrielles peut être opérée de différentes manières. Cependant, le lavage par amines est décrit comme étant la méthode la plus efficace^[17]. Cette technologie est basée sur l'adsorption et la désorption du CO₂ sur des amines telles que la monoéthanolamine (MEA)^[18,19]. Dans cette étude, nous avons donc pris en considération la consommation d'énergie (électrique et chaleur) requise pour séparer et compresser le CO₂ par cette méthode^[20]. Suivant l'American Physician Society, cette technologie consomme moins que la DAC (1,16 kWh/kg_{CO2}) grâce à une concentration plus élevée en CO₂ dans les fumées industrielles que

dans l'air atmosphérique^[21]. Suivant des études plus récentes, cette valeur tend à rester stable au cours des années à venir^[22]. Enfin, puisque nous n'avons trouvé aucune information à leur sujet, les produits chimiques impliqués dans le lavage aux amines ne sont pas considérés dans cette ACV. Cependant, leur poids est certainement mineur devant la consommation énergétique de ce procédé.

2.3.3. ELECTROLYSE DE L'EAU

Dans cette étude, trois technologies d'électrolyseurs d'eau ont été considérés : la membrane à échange de protons (*Proton Exchange Membrane*, PEM), l'alcalin et les cellules à oxydes solides (*Solid Oxide Electrolysis Cells*, SOEC). Les technologies alcalines et PEM consomment respectivement 89 et 83,4 kWh/kg_{H₂} et présentent une perspective de diminution de ces valeurs d'environ 20 kWh/kg_{H₂} à l'horizon 2050^[23]. De plus, ces technologies présentent certaines caractéristiques intéressantes quand il s'agit d'applications *Power to Gas* comme une haute maturité de développement, peu de maintenance, des coûts réduits et une bonne efficacité vis à vis d'un comportement on/off^[24]. Cependant, il a récemment été discuté que la technologie SOEC est plus prometteuse en termes d'efficacité. Le département de l'énergie américain (*Department of Energy*, DOE) projette une efficacité électrique du système de 35 kWh/kg_{H₂} (sans considérer la chaleur) en 2050^[25,26]. Pour cette raison, nous avons implémenté la technologie SOEC suivant les perspectives de la DOE dans la présente ACV.

De plus, les flux en O₂ et H₂O ont aussi été considérés. L'eau (déionisée) ajoute une consommation électrique de 9 kWh/kg_{H₂O} et l'oxygène peut être utilisé comme un sous produit de l'électrolyse, évitant une consommation de 0,56 kWh/kg_{H₂}^[10].

2.3.4. METHANATION PAR CHAUFFAGE MAGNETIQUE

En reprenant les résultats du chapitre précédent, on a vu qu'il était possible d'obtenir un rendement de 100% en méthane à 25 mL/min (5 mL/min CO₂ + 20 mL/min H₂) soit 0,0015 m³/h à 300 kHz en utilisant un catalyseur Ni/CeO₂ et un agent chauffant à base de fer (paille ou poudre). De plus, l'asservissement en température du système nous permet d'atteindre ces excellentes performances catalytiques à 300°C en utilisant une puissance moyenne par l'inducteur de 30W.

Dans cette ACV, nous avons considéré une unité de catalyseur comme étant composée de 30g de Ni, 650g de Fe et 500g de CeO₂. Ces quantités sont cohérentes avec celles reportées dans d'autres études^[15]. Nous avons considéré, même à plus hauts débits, 100% de rendement en CH₄ à 300°C en utilisant 30W en moyenne de puissance électrique. La puissance de l'inducteur ne dépend pas du débit dans cette étude et on conserve 30W de puissance moyenne pour l'inducteur.

L'eau produite par la réaction de méthanation n'est pas considérée comme un produit utile dans cette étude, mais pourra être rebouclée sur l'électrolyseur dans un travail futur.

2.4. ANALYSE DE SENSIBILITE DES PARAMETRES D'ENTREE

Afin de pouvoir mettre en lumière les paramètres influant sur l'ACV et donc d'identifier des leviers d'amélioration technologiques, nous avons effectué une analyse de sensibilité sur certaines valeurs reportées dans l'inventaire des ressources.

Les paramètres sujets à l'analyse de sensibilité sont :

- Le débit total de gaz : nous avons implémenté 0,1 m³/h, 1 m³/h et 10 m³/h en considérant le maintien des 100% de rendement en CH₄ à 300°C et 30W de puissance électrique requise. Cette hypothèse nous semble raisonnable dans la mesure où l'augmentation de la quantité de catalyseur permet d'atteindre ces performances catalytiques, même à plus hauts débits (cf. Chapitre 4). La puissance électrique est, a priori, surévaluée en raison de l'exothermicité de la réaction qui serait en faveur d'une diminution de l'apport de chaleur par voie magnétique. Cela nous permet de mener l'étude dans des conditions plus conservatives.
- La durée de vie du catalyseur n'a pas constitué un sujet d'étude dans cette thèse. Cependant on a pu observer une bonne stabilité sur 10 heures de réaction. Dans des projets similaires, la durée de vie d'un catalyseur à base de Ni varie de 100 h à plus de 8000 h^[15]. Dans cette étude, nous avons fait varier cette valeur de 100 h à 1000 h. La maintenance du système n'est pas étudiée mais il apparaît évident qu'une plus longue durée de vie est préférable.
- L'influence de la source de CO₂ (DAC ou en sortie de cheminées industrielles) a été étudiée.
- Le mix énergétique (2020, 2050 et pure énergie éolienne) a été implémenté pour nous permettre de confirmer l'intérêt d'un couplage de la technologie avec les énergies renouvelables intermittentes.

Tableau 1: Inventaire des ressources de la présente ACV.

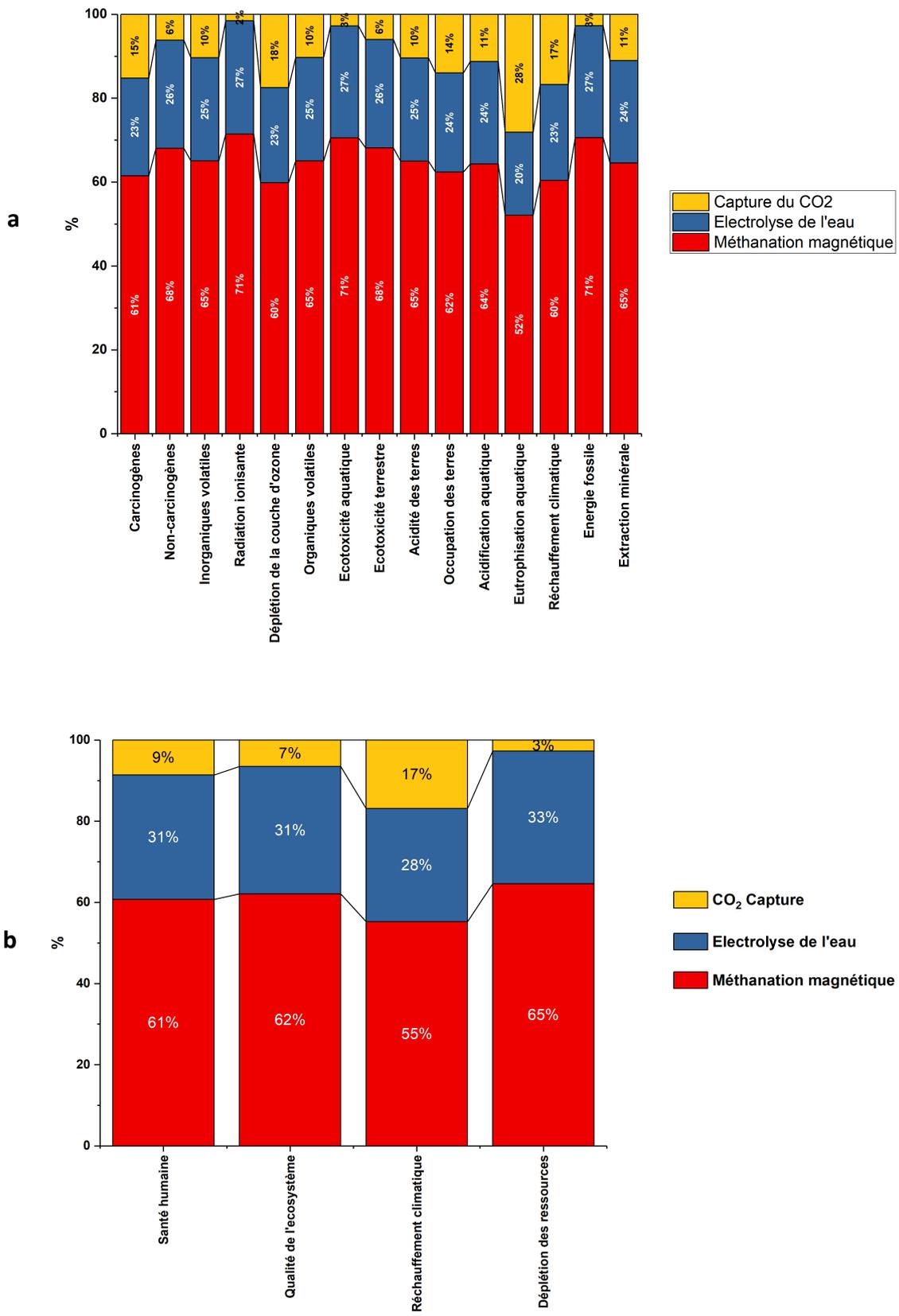
| Capture du CO ₂ | | | | | |
|---|------|-----------------------|---------------------|----------------------------------|-----------------|
| DAC | | Unité | Valeur | Référence | Valeur utilisée |
| Chaleur | 2020 | kWh/kg _{CO2} | 1,5 - 2 | Meylan 2016 ^[15] | 2 |
| Electricité | | | 0,25 | | 0,25 |
| Chaleur | 2050 | kWh/kg _{CO2} | 0,2 | Fasihi 2019 ^[16] | Non considéré |
| Electricité | | | 1,3 | | |
| Lavage aux amines | | | | | |
| | | Unité | Valeur | Référence | Valeur utilisée |
| Chaleur | 2020 | kWh/kg _{CO2} | 1,1 | Reiter 2015 ^[20] | 1,1 |
| Electricité | | | 0,06 | | 0,06 |
| Chaleur | 2050 | kWh/kg _{CO2} | 0,9-1,1 | Bui 2018 ^[22] | Non considéré |
| Electricité | | | | | |
| Electrolyse de l'eau | | | | | |
| | | Unité | Valeur | Référence | Valeur utilisée |
| Eau déionisée | | kg/kg _{H2} | 9 | x | 9 |
| Production de O ₂ | | kWh/kg _{H2} | 0,56 | Belaissaoui 2014 ^[27] | 0,56 |
| Alcaline | 2020 | kWh/kg _{H2} | 89 | Gotz 2016 ^[23] | Non considéré |
| | 2050 | | 63,5 | | |
| PEM | 2020 | | 83,4 | | |
| | 2050 | | 53,4 | | |
| SOEC | 2020 | 36,8 | DOE ^[26] | 35 | |
| | 2050 | 35,1 | | | |
| Méthanation par chauffage magnétique | | | | | |
| | | Unité | Valeur | Référence | Valeur utilisée |
| Rendement CH₄ 300°C, 25mL/min | 2020 | % | 100 | Hypothèse | 100 |
| | 2050 | | | | |
| Puissance | 2020 | W | 30 | | 30 |
| | 2050 | | | | |

3. ANALYSE DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DE LA METHANATION PAR CHAUFFAGE MAGNETIQUE

3.1. SCENARIO REFERENCE (2020)

Pour commencer, nous avons établi l'ACV de notre procédé en suivant un scénario « référence » représentatif de ce que pourrait être la technologie d'ici quelques années (2020) à travers, typiquement, une installation pilote. Les caractéristiques techniques retenues sont : CO₂ capturé en sortie de fumées industrielles, durée de vie de 1000 h du catalyseur et un débit de gaz total de 0,1 m³/h. Les résultats de l'ACV sont présentés en Figure 6 avec les catégories *midpoint* (Figure 6.a) et *endpoint* (Figure 6.b). On remarque sur la Figure 6.b que la partie méthanation par chauffage magnétique représente approximativement 60% de l'impact environnemental du procédé (toutes catégories confondues), l'électrolyse de l'eau 30% et la capture du CO₂ entre 3 et 17%. Les *midpoint categories* (Figure 6.a) sont en bon accord avec les chiffres agrégés en *endpoint*. Dans le détail, l'indicateur « énergie fossile » exprime la quantité d'énergie primaire non renouvelable nécessaire pour produire 1 MJ de CH₄. Cet indicateur permet de définir un « ratio de durabilité » η_{sus} défini par l'équation 1 ci-dessous. Ce ratio permet de montrer l'investissement en termes d'énergies fossiles nécessaire pour produire 1 MJ d'énergie verte (CH₄). Ainsi, plus ce ratio est important, moins la consommation en énergies fossiles est élevée^[28]. Dans notre cas référence en 2020, on a besoin de 11,1 MJ d'énergies fossiles pour produire 1 MJ de CH₄. Ainsi, on obtient $\eta_{sus} = 9\%$. Par conséquent, le procédé présente une importante marge de progression pour maximiser ce ratio.

$$\text{Équation 1} \quad \eta_{sus} = \frac{1 \text{ MJ CH}_4}{\text{Quantité d'énergie primaire non renouvelable nécessaire}}$$



3.2. ANALYSE DE SENSIBILITE

3.2.1. INFLUENCE DU DEBIT DES GAZ REACTIONNELS

On l'a vu dans le chapitre précédent, un moyen de maximiser l'efficacité énergétique du procédé est de travailler avec des débits de gaz plus importants. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'impact environnemental du procédé, nous avons fait varier le débit de gaz (CO_2+H_2) de $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ à $10 \text{ m}^3/\text{h}$. On observe en Figure 7 que l'augmentation du débit de $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ à $1 \text{ m}^3/\text{h}$ permet une diminution de l'impact environnemental du procédé d'environ 50% dans les 4 *endpoint categories*. Cette diminution est due à la quantité plus importante de CH_4 produite malgré l'augmentation de l'énergie nécessaire pour alimenter l'unité de méthanation en CO_2 et le H_2 . L'augmentation du débit à $10 \text{ m}^3/\text{h}$ ne permet pas une baisse aussi significative de l'impact environnemental. Le gain d'énergie produit par l'augmentation du débit étant balancé par la consommation énergétique (électrolyseur, capture du CO_2 et génération du champ magnétique) dans ces conditions. Ainsi, on peut conclure que le procédé présente un impact environnemental réduit pour des débits de gaz de plus de $1 \text{ m}^3/\text{h}$. Cette valeur de débit est cohérente avec les installations similaires dédiées à de petites unités de *Power to Gas*^[29].

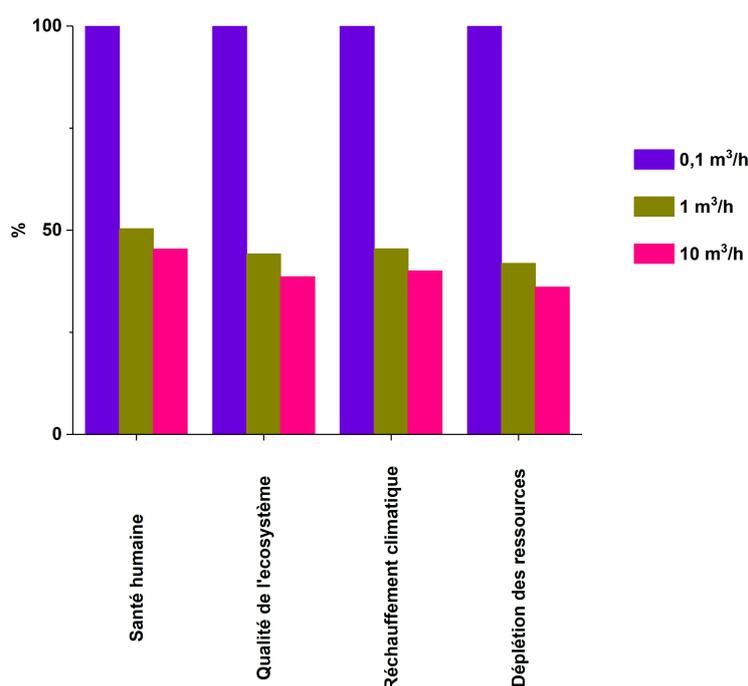


Figure 7 : *Endpoint categories* observées par ACV suivant le scénario 2020 avec analyse de sensibilité sur le débit total de gaz CO_2+H_2 : 0.1 – 1 – 10 m^3/h . Electrolyseur : SOEC. Capture du CO_2 : Fumées de cheminées industrielles. Durée de vie du catalyseur : 1000h.

3.2.2. INFLUENCE DE LA DUREE DE VIE DU CATALYSEUR

La durée de vie du catalyseur n'a pas été étudiée au laboratoire au cours de ces travaux de thèse. Ce paramètre constitue donc une incertitude sur laquelle nous pouvons effectuer une analyse de sensibilité. On a vu précédemment qu'il nous paraissait raisonnable de faire varier cette valeur entre 100, 500 et 1000 heures au cours desquelles les performances catalytiques restent optimales. La Figure 8 ci-dessous nous montre que les trois durées de vie considérées n'apportent pas de différence significative aux *endpoint categories* de l'ACV. Cette observation est due au très faible poids environnemental associé à l'exploitation des matières premières nécessaires à la confection du catalyseur devant la quantité d'énergie électrique requise pour opérer la catalyse, l'électrolyse et la capture du CO₂. En d'autres termes, la durée de vie du catalyseur n'est pas, d'un point de vue environnemental, une voie prioritaire d'optimisation du procédé.

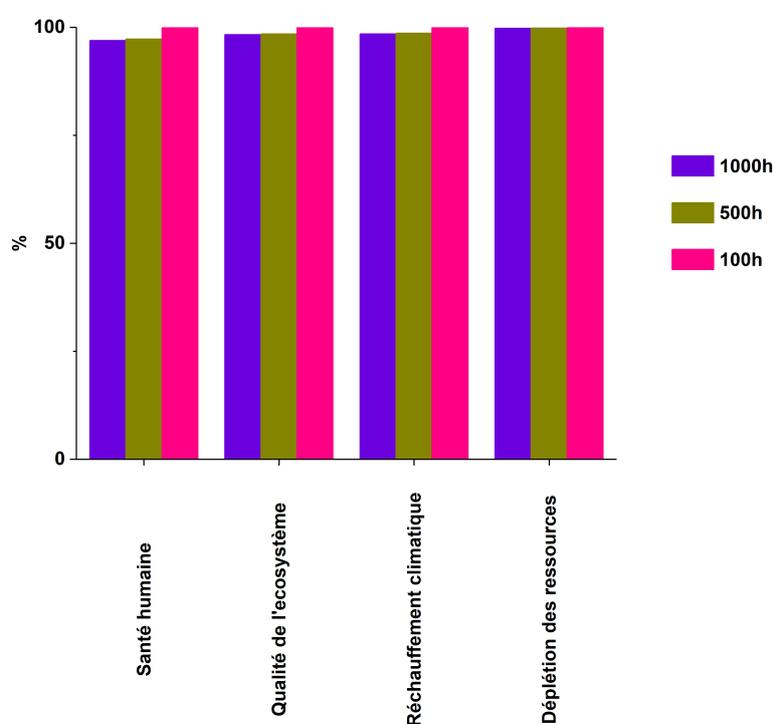


Figure 8 : *Endpoint categories* observées par ACV suivant le scénario 2020 avec analyse de sensibilité sur la durée de vie du catalyseur : 100-500-1000h. Electrolyseur : SOEC. Capture du CO₂ : Fumées de cheminées industrielles. Débit total de gaz CO₂+H₂ : 10 m³/h.

3.2.3. INFLUENCE DE LA SOURCE DE CO₂ UTILISEE

La capture par DAC présente un impact environnemental environ 20% plus important que par lavage aux amines en sortie de cheminées industrielles (Figure 9). Cela est simplement dû à la consommation énergétique plus élevée dans le cas du DAC que du lavage aux amines du procédé de

capture et de compression du CO₂. Cette observation est en bon accord avec la stratégie de déploiement du procédé sous forme de petites unités couplées en sortie de cheminées d'industries polluantes pour limiter leurs émissions de CO₂ dans l'atmosphère.

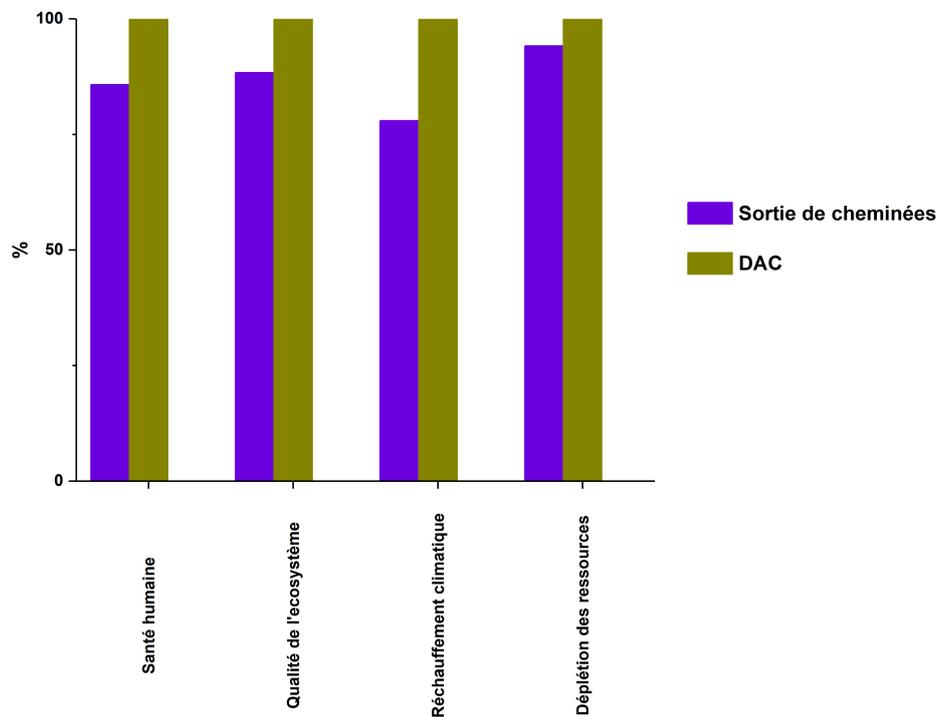


Figure 9 : *Endpoint categories* observées par ACV suivant le scénario 2020 avec analyse de sensibilité sur la capture du CO₂ : Fumées de cheminées industrielles / DAC. Durée de vie du catalyseur : 1000h. Electrolyseur : SOEC. Débit total de gaz CO₂+H₂ : 10 m³/h.

3.2.4. INFLUENCE DU MIX ENERGETIQUE

L'influence du mix énergétique (français, 2020 et 2050) est présentée en Figure 10. Nous avons aussi décidé d'implémenter une alimentation purement renouvelable (éolienne onshore) afin de mettre en avant l'intérêt d'un couplage du procédé avec une source 100% renouvelable intermittente. Le scénario 2020 présente un impact environnemental plus élevé d'entre 20 et 25% pour chacun des facteurs que les scénarios 2050 et purement éolien. Cette observation résulte de la production d'électricité par voie nucléaire malgré son faible impact carbone. La différence est encore plus importante lorsqu'il s'agit de la catégorie « déplétion des ressources » en raison de l'impact environnemental lié à l'extraction des ressources fossiles, très présentes dans le scénario 2020^[6]. La chute de la consommation de ressources est estimée à 80% grâce au mix énergétique 2050 et 90% quand il ne s'agit que d'éolien onshore. Ainsi, la méthanation par chauffage magnétique présente un fort intérêt environnemental lorsqu'elle est alimentée par un mix énergétique décarboné et peu consommateur de ressources telles que les énergies renouvelables (éolien dans notre cas).

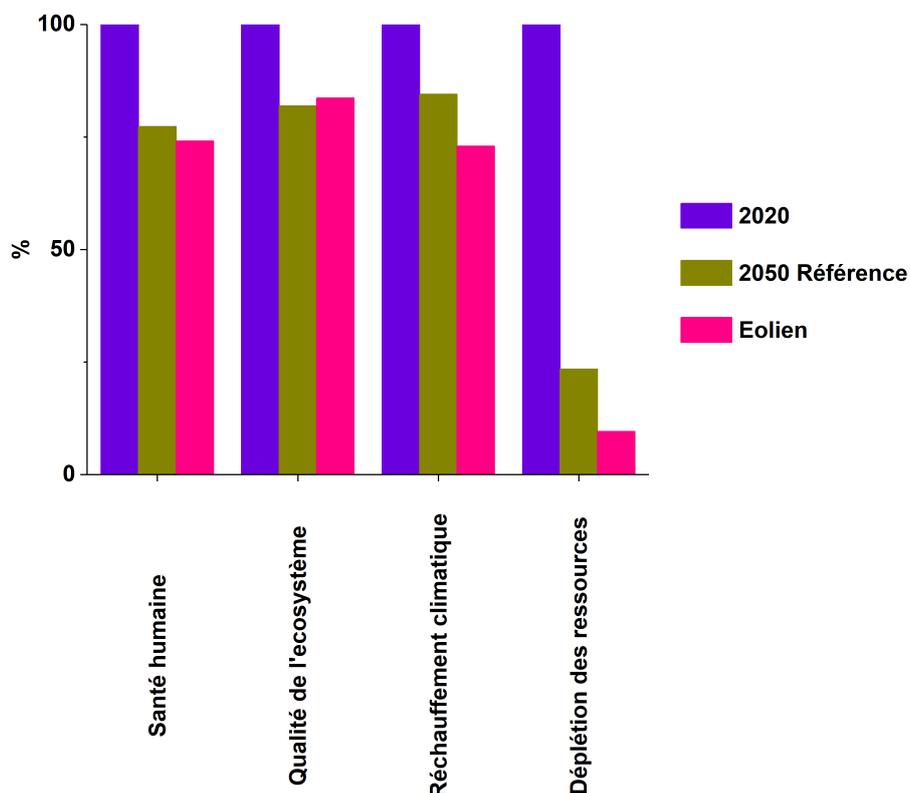


Figure 10 : *Endpoint categories* observées par ACV avec analyse de sensibilité sur le mix énergétique couplé au procédé : 2020, 2050, Eolien onshore. Capture du CO₂ : Fumées de cheminées industrielles. Durée de vie du catalyseur : 1000h. Electrolyseur : SOEC. Débit total de gaz CO₂+H₂ : 10 m³/h.

3.3. SCENARIO OPTIMAL (2050)

Les observations précédentes nous permettent d'établir un scénario « optimal » du procédé pour l'horizon 2050. Ainsi, dans ces conditions, le procédé sera couplé au mix énergétique français projeté par l'ADEME en 2050 et capturera le CO₂ des fumées industrielles grâce à la technologie de lavage aux amines. La durée de vie du catalyseur est estimée à 1000 h et le procédé est alimenté par un débit total de gaz de 10 m³/h. Ces considérations nous permettent de compiler une ACV représentative du système tel que nous pouvons l'espérer pour 2050 (Figure 11). On observe dans ces conditions que le bloc méthanation ne représente que 2% de l'impact environnemental total comparé au traitement du CO₂ (23-48%) et l'électrolyse de l'eau, dont la part devient majoritaire (50-74%). Cette différence majeure avec le scénario référence 2020 est due à la production importante de CH₄ par l'unité de méthanation et sa faible consommation électrique. Dans le même temps, l'électrolyseur et le traitement du CO₂ ont un besoin bien plus important en énergie qu'en 2020 à cause de l'augmentation du débit de gaz. Cela augmente leur poids relatif dans l'impact environnemental total. Ces résultats sont encourageants puisqu'ils montrent qu'il est possible de

réduire significativement la part de l'impact environnemental de l'unité de méthanation d'ici 2050 grâce à des ajustements technologiques qui nous semblent raisonnables.

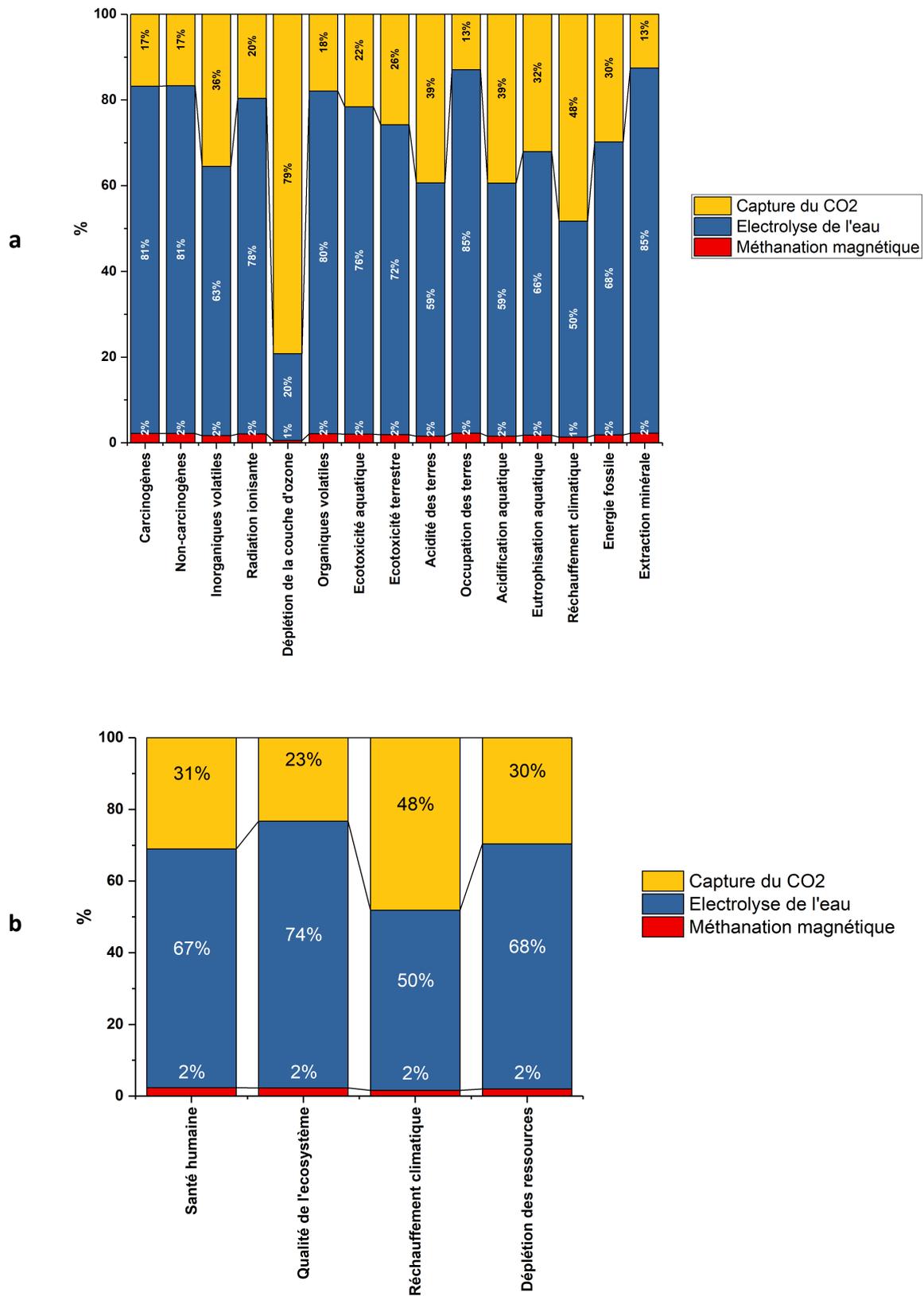


Figure 11 : (a) *Midpoint categories* et (b) *endpoint categories* observées par ACV suivant le scénario 2050. Electrolyseur : SOEC. Capture du CO₂ : Fumées de cheminées industrielles. Durée de vie du catalyseur : 1000h. Débit total de gaz CO₂+H₂ : 10 m³/h.

En considérant le procédé dans sa globalité, le scénario 2050 permet d'estimer une diminution de son impact sur le réchauffement climatique, la dégradation de l'écosystème et sur la santé humaine d'environ 75% par rapport au scénario 2020 précédemment envisagé (Figure 12). La déplétion des ressources est diminuée de 95%. Ainsi, d'un point de vue environnemental, le mix énergétique principalement basé sur du renouvelable en 2050 permet de produire 1 MJ de CH₄ en consommant seulement 0,81 MJ d'énergie fossile. En d'autres termes, $\eta_{SUS} = 123\%$. Le procédé est donc viable puisque davantage d'énergie renouvelable est créée que d'énergie fossile est consommée.

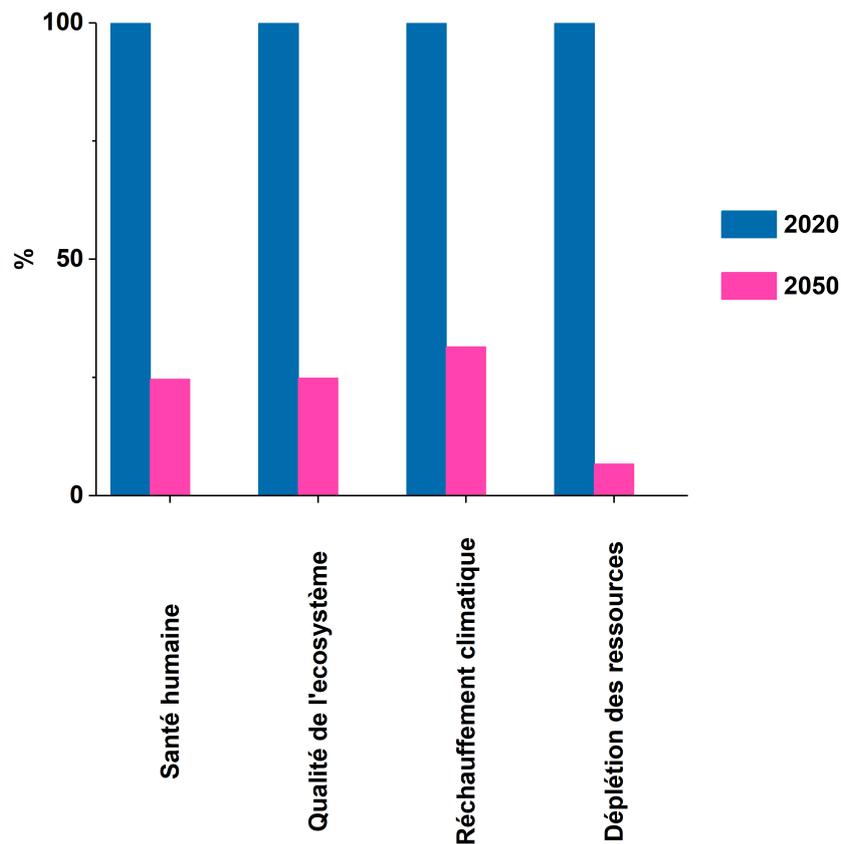


Figure 12 : Comparaison de l'impact environnemental du procédé (scénarios 2020 et 2050).

Ces résultats constituent donc à la fois une aide à la recherche pour guider les développements à venir en vue d'une intégration dans un procédé industriel le plus durable possible. De plus, cela permet de confirmer l'intérêt porté au couplage d'une unité locale de méthanation par chauffage magnétique avec une source de production électrique décarbonée pour une application *Power to Gas*.

Pour aller plus loin, nous avons comparé le procédé de méthanation par chauffage magnétique avec un procédé traditionnel (par chauffage externe) et avec la production d'énergie par voie fossile (gaz naturel).

3.4. COMPARAISON AVEC D'AUTRES TECHNOLOGIES

Après avoir montré le statut actuel de l'impact environnemental du procédé ainsi que ses perspectives d'optimisation d'ici 2050, nous l'avons comparé avec d'autres technologies plus « traditionnelles ».

Nous avons donc implémenté une source purement fossile : l'extraction du gaz naturel, riche à 96% en méthane. La production d'électricité par combustion du gaz naturel n'est pas incluse dans l'ACV pour rester cohérent avec l'approche « cradle-to-gate » entreprise dans cette étude. De plus nous avons implémenté le projet HELMETH (cité dans le chapitre précédent). Pour rappel, ce procédé traditionnel de *Power to Gas* inclut un électrolyseur SOEC, la capture du CO₂ et une unité de méthanation activée par chauffage externe (four) dont le catalyseur est composé à >50 wt% de Ni supporté sur Al₂O₃. Ce procédé permet de convertir entre 93% et 95% (les auteurs avancent aussi dans les meilleures conditions 99,3%) de CO₂ pour 100% de sélectivité en méthane^[30].

On observe alors que dans ces conditions, HELMETH et la méthanation par voie magnétique (scénario 2050) présentent un impact environnemental équivalent (Figure 13). Ce résultat est lié à la très faible consommation énergétique de l'unité de méthanation (par voie magnétique et thermique traditionnelle) mais aussi en partie aux données similaires considérées dans l'inventaire des ressources. Ce résultat est très encourageant puisqu'il permet de confirmer l'intérêt porté pour des technologies alternatives de traitement des énergies renouvelables comme celle que nous développons. On remarque cependant que le méthane extrait du gaz naturel présente un impact environnemental environ 45% plus faible que celui des deux procédés de P2G. Ce résultat est lié aux étapes nécessaires pour mettre en œuvre le P2G, plus nombreuses que dans le cas du gaz naturel. Cependant, l'ACV ne considère pas la pression d'ordre politique, économique et sociale qui nous pousse à envisager des solutions alternatives de gestion (production et stockage) des énergies.

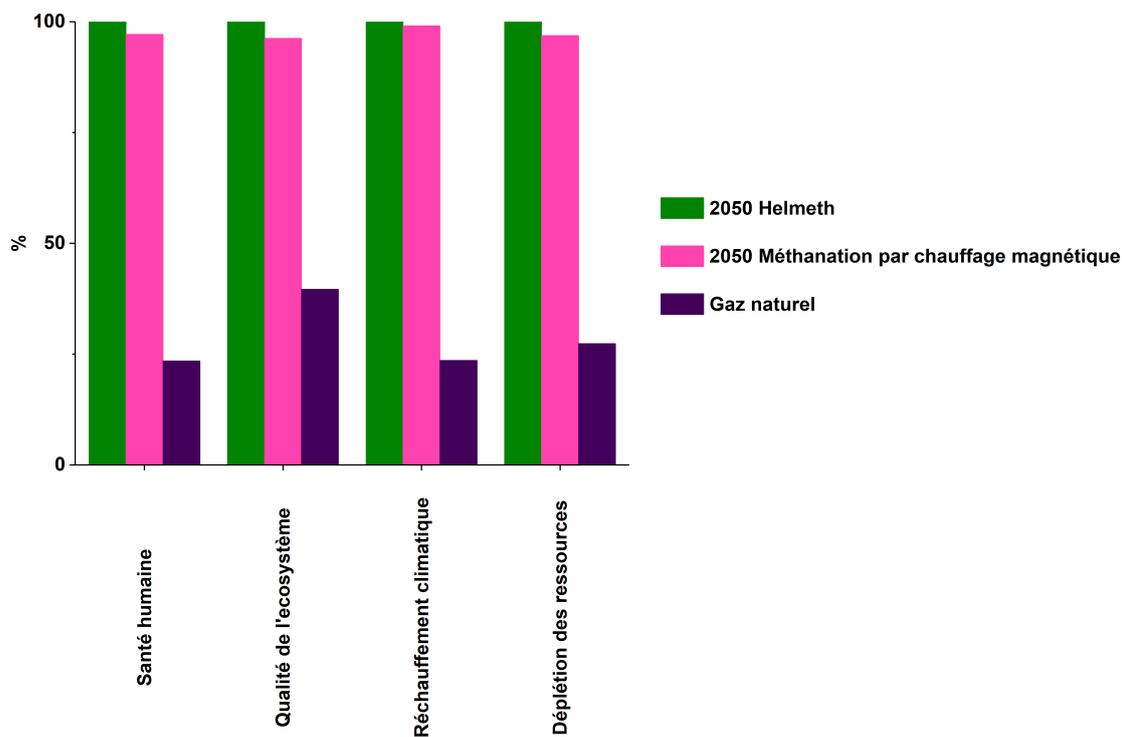


Figure 13 : Endpoint categories obtenues par ACV du traitement du CO₂ par méthanation par voie magnétique (cette étude) et thermique (HELMETH) à l'horizon 2050. Gaz naturel : extraction du CH₄ contenu dans le gaz naturel.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette étude, nous avons effectué l'analyse du cycle de vie « cradle-to-gate » de la méthanation du CO₂ par chauffage magnétique. L'unité de méthanation a été implémentée avec l'électrolyse de l'eau et la capture du CO₂ de manière à considérer la technologie développée au LPCNO comme une unité de *Power to Gas*. En prenant en considération l'état de l'art et les perspectives d'améliorations technologiques des trois blocs fonctionnels, l'ACV a pu être effectuée aux horizons 2020 mais aussi 2050. De plus, on a pu montrer grâce à une analyse de sensibilité que plusieurs facteurs sont d'une grande influence sur l'impact environnemental du procédé. Ainsi, l'augmentation du débit de gaz de 0,1 m³/h à 10 m³/h permet de diminuer cet impact de près de 50%. Il a été montré que la durée de vie du catalyseur ne joue pas un rôle significatif sur les résultats obtenus par ACV. L'influence de la source du CO₂ et du mix énergétique a pu être étudiée avec respectivement -20% et -25% d'impact environnemental sur les 4 catégories considérées quand le procédé est couplé à des fumées industrielles et une production décarbonée d'électricité. Il ressort de cette étude un scénario optimal aux horizons 2050 dont l'impact environnemental est réduit de 75% par rapport à celui de 2020. Le poids de la méthanation par chauffage magnétique est alors mineur devant celui de l'électrolyse de l'eau et du traitement du CO₂.

Cette ACV nous permet dès lors d'identifier les principales voies de développement du procédé à privilégier (augmentation du débit de gaz, couplage avec des fumées chargées en CO₂). Elle montre aussi que dans ces conditions, l'impact environnemental du procédé est comparable à d'autres technologies plus traditionnelles de *Power to Gas*. De plus, on a pu confirmer l'intérêt d'un couplage avec une source renouvelable et délocalisée de production d'énergie. On se rappellera que notre procédé présente l'intérêt d'être compatible avec un régime hautement intermittent, critère qui n'est pas considéré dans une ACV mais qui permet éventuellement de se démarquer d'un chauffage traditionnel, moins dynamique.

Dans une future étude, on pourra comparer le coût de mise œuvre du procédé ainsi que sa facilité d'opération avec les procédés traditionnels (HELMETH). Dans ces conditions, les petites unités de production par chauffage magnétique seraient plus intéressantes qu'une grosse installation proche d'une usine chimique. De plus, on pourra évaluer le potentiel de la méthanation par chauffage magnétique en implémentant une ACV de plus grande échelle par couplage de notre procédé avec les flux synergiques d'une industrie (son CO₂ produit, l'énergie nécessaire à son fonctionnement). Cette approche (dite de « bio parc ») permettrait de contribuer à la balance du réseau électrique en lissant la production et la consommation intermittente d'énergie renouvelables grâce au couplage avec une voie efficace et rapide de stockage et restitution d'énergie telle que le *Power to Gas* activé par chauffage magnétique.

RÉFÉRENCES

- [1] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today* **2009**, *139*, 244–260.
- [2] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281.
- [3] International Organization for Standardization, *ISO 14040 - Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework*, **1997**.
- [4] A. A. Jensen, L. Hoffman, B. Moller, in *Life Cycle Assessment, a Guid. to Approaches, Exp. Inf. Sources*, European Environment Agency, **1997**.
- [5] B Corporation, *B Resource Guide : Conducting a Life Cycle Assessment (LCA)*, **2008**.
- [6] O. Jolliet, M. Margni, R. Charles, S. Humbert, J. Payet, G. Rebitzer, R. Rosenbaum, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2003**, *8*, 324–330.
- [7] R. Hischier, B. Weidema, H.-J. Althaus, C. Bauer, G. Doka, R. Dones, R. Frischknecht, S. Hellweg, S. Humbert, N. Jungbluth, et al., *Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods Data v2.2 (2010)*, **2010**.
- [8] B. Chevalier, T. Reyes-carrillo, B. Laratte, *Methodology for Choosing Life Cycle Impact Assessment Sector-Specific Indicators*, **2011**.
- [9] J. C. Bare, P. Hofstetter, D. W. Pennington, H. A. U. de Haes, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2000**, *5*, 319–326.
- [10] National Technical University of Athens, Sunfire, Karlsruhe Institute of Technology, *Helmeth, Deliverable 5.2, Final LCA Report*, **2017**.
- [11] M. Boix, L. Montastruc, C. Azzaro-Pantel, S. Domenech, *J. Clean. Prod.* **2015**, *87*, 303–317.
- [12] ADEME, *Trajectoires d'évolution Du Mix Électrique 2020-2060, Synthèse de l'étude*, **2018**.
- [13] L. F. Vilches Arenas, B. Alonso-Fariñas, B. Navarrete, M. Rodríguez-Galán, F. M. Baena-Moreno, F. Vega, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2018**, *41*, 1403–1433.
- [14] R. M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, *J. CO2 Util.* **2015**, *9*, 82–102.
- [15] F. D. Meylan, V. Moreau, S. Erkman, *Energy Policy* **2016**, *94*, 366–376.
- [16] M. Fasihi, O. Efimova, C. Breyer, *J. Clean. Prod.* **2019**, DOI 10.1016/j.jclepro.2019.03.086.
- [17] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, M. M. Maroto-Valer, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *39*, 426–443.
- [18] G. T. Rochelle, *Science*, **2009**, *325*, 1652–1654.
- [19] G. T. Rochelle, in *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*, Elsevier, **2016**, pp. 35–67.
- [20] G. Reiter, J. Lindorfer, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2015**, *20*, 477–489.
- [21] R. Socolow, M. Desmond, R. Aines, J. Blackstock, in *Direct Air Capture CO2 with Chem.*, APS Physics, **2011**.
- [22] M. Bui, C. S. Adjiman, A. Bardow, E. J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P. S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. A. Hackett, et al., *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1062–1176.

- [23] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renew. Energy* **2016**, *85*, 1371–1390.
- [24] A. Buttler, H. Spliethoff, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 2440–2454.
- [25] J. B. Hansen, *Faraday Discuss.* **2015**, *182*, 9–48.
- [26] D. Peterson, E. Miller, in *Hydrog. Fuel Cells Progr. Rec. - Hydrog. Prod. Cost from Solid Oxide Electrolysis*, US Department Of Energy, **2016**, pp. 1–11.
- [27] B. Belaissaoui, Y. Le Moullec, H. Hagi, E. Favre, *Energy Procedia* **2014**, *63*, 497–503.
- [28] R. Arvidsson, M. Svanström, *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2016**, *12*, 429–436.
- [29] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, S. Espatolero, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *69*, 292–312.
- [30] M. Gruber, P. Weinbrecht, L. Biffar, S. Harth, D. Trimis, J. Brabandt, O. Posdziech, R. Blumentritt, *Fuel Process. Technol.* **2018**, *181*, 61–74.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

En conclusion, ce travail de thèse nous a permis d'appréhender à différentes échelles l'activation de réactions catalytiques par chauffage magnétique. Nous avons en effet abordé la synthèse contrôlée et la caractérisation de nano-agents chauffants ainsi que l'importance de leur état de surface, l'ajustement de la température réactionnelle, l'optimisation du lit catalytique et le pré-dimensionnement de réacteur, mais aussi l'analyse environnementale du cycle de vie du procédé dans son ensemble.

Nous avons montré qu'une faible concentration de ligands peut mener à l'agglomération des nanoparticules de FeC. Ce phénomène est principalement dû à de fortes interactions magnétiques entre particules de FeC et mène à l'effondrement du SAR. Pour pallier ce problème, l'état de surface des particules de Fe(0) a été ajusté par ajout de ligands afin de contrôler l'étape de carburation et l'agglomération des nanoparticules individuelles. La synthèse des nanoparticules de carbures de fer a pu être mieux comprise et les propriétés magnétiques macroscopiques ont été rendues plus robustes et reproductibles. Le SAR obtenu dans les meilleures conditions est de 2000 W/g à 47 mT et 100 kHz.

Par la suite, nous sommes parvenus à synthétiser et à caractériser un ensemble de nano alliages de $Fe_{1-x}Co_x$ de fraction atomique en Co variable. On a ainsi pu mettre en évidence l'incorporation progressive de cobalt au sein des nanoparticules de fer, qui conduit à la modification de leurs propriétés magnétiques. Cela nous a permis d'étudier l'influence de la composition des alliages Fe-Co sur leurs propriétés de chauffage. Ainsi, la composition $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ est à la fois celle présentant la plus haute température de Curie, mais aussi le plus haut SAR (1600 W/g à 47 mT et 100kHz en solution). En utilisant les nanoparticules de cette composition comme agents chauffants, nous sommes notamment parvenus à activer des réactions endothermiques opérant à hautes températures telles que le reformage à sec du méthane et du propane, mais aussi la déshydrogénation du propane. Ce résultat nous a permis d'établir une corrélation entre la composition des agents chauffants, leurs propriétés magnétiques et les températures atteintes par hyperthermie magnétique. Afin de stabiliser le système catalytique à hautes températures, nous avons travaillé sur l'encapsulation des agents chauffants dans une coquille de carbone. Cette stratégie permet d'obtenir des résultats comparables aux résultats en l'absence d'encapsulation en terme de conversion et de sélectivité pour les réactions étudiées. Cette encapsulation permet également de conférer une grande stabilité thermique au système catalytique. Dès lors, il nous est possible d'activer de manière stable et durable une réaction catalytique par hyperthermie magnétique pour des températures allant jusqu'à 680°C.

Les performances catalytiques obtenues ne sont cependant pas optimisées. L'activation des réactions catalytiques constitue dans cette étude un témoin de la température atteinte au sein du système. Au cours d'une prochaine étude, l'optimisation du catalyseur pourrait permettre d'augmenter les rendements des réactions.

Par ailleurs, la mesure précise de la température du système reste un défi technique. Dans cette étude, nous sommes parvenus à évaluer la température en surface du réacteur à l'aide d'une caméra infrarouge ou au sein du réacteur en utilisant un thermocouple. Cependant, la détermination de la température en surface des nanoparticules chauffantes reste difficile. Cette thématique constitue un axe de recherche du LPCNO. L'utilisation de nanoparticules thermosensibles (*quantum dots*) pourrait être une solution. Cependant, la gamme de température qu'ils permettent d'évaluer reste limitée.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à des compositions alternatives de lits catalytiques nous permettant de réaliser de manière efficace et économiquement viable la réaction de Sabatier activée par chauffage magnétique. Il s'agit d'une première étape vers son intégration dans une installation pilote. Ainsi, l'utilisation de paille et de poudre de Fe associées aux particules de Ni supportées sur CeO₂ nous a permis d'activer la réaction de méthanation avec d'excellentes performances à 25 mL/min. A plus hauts débits (125 mL/min), l'utilisation de la paille de Fe semble être le meilleur choix de matériau tant du point de vue des performances catalytiques que de son caractère conducteur thermique. De plus, elle est à la fois agent chauffant et support des particules de Ni. Cette dernière option nous permet de s'affranchir de CeO₂ ce qui confère au catalyseur une mise en œuvre plus simple et un avantage environnemental. A ce stade, l'utilisation de paille de fer et de Ni supporté sur CeO₂ nous permet d'atteindre une efficacité énergétique du procédé de 31,8% (contre 0,7% en 2016). Les perspectives futures de développement indiquent que l'efficacité énergétique pourra atteindre plus de 60% (jusqu'à 78,4%). Cela rend alors notre procédé comparable aux technologies traditionnelles de *Power to Gas* du point de vue énergétique. De plus, notre système est particulièrement dynamique. Cela le rend alors compatible avec l'intermittance des énergies renouvelables. Enfin, les mesures cinétiques effectuées sur ces compositions alternatives, en collaboration avec des partenaires industriels, nous ont permis de pré-dimensionner une installation pilote. Cela constitue donc la première étape pour une utilisation industrielle du procédé.

Dans cette étude, nous avons mis en évidence le fort potentiel de la paille de Fe, comme agent chauffant mais aussi comme support du catalyseur. Cependant, le dépôt de nanoparticules de Ni sur la paille de Fe nécessite un travail supplémentaire. Afin de maîtriser la taille et la quantité de particules déposées, un traitement de surface de la paille de Fe serait a priori nécessaire.

Enfin, nous avons effectué l'analyse du cycle de vie « *cradle-to-gate* » de la méthanation du CO₂ par chauffage magnétique. Le cycle de vie a été implémenté en prenant en compte l'électrolyse de l'eau et la capture du CO₂. De cette étude un scénario optimal ressort aux horizons 2050 suivant lequel

l'impact environnemental est réduit de 75% par rapport à celui de 2020. Le poids de la méthanation par chauffage magnétique est alors mineur devant celui de l'électrolyse de l'eau et du traitement du CO₂. Cette analyse nous permet dès lors d'identifier les principales voies de développement du procédé à privilégier (augmentation du débit de gaz, couplage avec des fumées chargées en CO₂). Elle montre aussi que dans ces conditions, l'impact environnemental du procédé est comparable à celui d'autres technologies plus traditionnelles de *Power to Gas*. De plus, on a pu confirmer l'intérêt d'un couplage avec une source renouvelable et délocalisée de production d'énergie.

Dans une future étude, on pourra évaluer le potentiel de la méthanation par chauffage magnétique en implémentant une analyse de cycle de vie de plus grande échelle par couplage de notre procédé avec aux flux de gaz et d'énergie d'une industrie. Cette approche (dite de « bio parc ») permettrait de contribuer à la balance du réseau électrique en lissant la production et la consommation intermittente d'énergie renouvelables.

- **Partie Expérimentale**

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|------------|
| 1. Généralités | 260 |
| 1.1. Méthodes de laboratoire..... | 260 |
| 1.2. Produits utilisés | 260 |
| 1.2.1. Gaz..... | 260 |
| 1.2.2. Solvants..... | 260 |
| 1.2.3. Précurseurs métalliques..... | 261 |
| 1.2.4. Ligands | 262 |
| 1.2.5. Autres produits..... | 262 |
| 2. Techniques de caractérisation | 263 |
| 2.1. Microscopie électronique | 263 |
| 2.1.1. Appareillage..... | 263 |
| 2.1.2. Préparation des échantillons..... | 264 |
| 2.2. Mesures DLS | 264 |
| 2.3. ATG, ICP | 264 |
| 2.4. DRX | 265 |
| 2.5. Mesures magnétiques | 265 |
| 2.6. Mesures de SAR par calorimétrie..... | 266 |
| 3. Protocoles de synthèse..... | 267 |
| 3.1. HDAHCL..... | 267 |
| 3.2. Fe..... | 268 |
| 3.3. FeC..... | 268 |
| 3.4. FeCo | 269 |
| 3.5. Fe _y Co _x | 270 |
| 3.6. Ni | 271 |
| 3.7. Pt, PtSn..... | 271 |
| 3.8. Imprégnation sur Siralox | 272 |
| 4. Catalyse | 273 |
| 4.1. Protocole expérimental..... | 273 |
| 4.2. Analyses GC-MS..... | 274 |
| 4.3. Evaluation de l'efficacité énergétique | 276 |
| 5. cinétique pour la réaction de méthanation..... | 277 |
| REFERENCES | 279 |

1. GENERALITES

1.1. METHODES DE LABORATOIRE

Afin de prévenir tout risque d'oxydation des précurseurs métalliques ainsi que des particules synthétisées, les synthèses et manipulations sont effectuées en boîte à gants (BAG) ou par rampe à vide sous atmosphère d'argon, (techniques Schlenk). La verrerie est systématiquement lavée dans un bain de base (KOH) puis d'acide (HCl) avant d'être rincée à l'eau. Cela permet d'éliminer les traces de composés organiques et métalliques. Enfin, elle est séchée dans une étuve à 105°C pendant au moins 4 heures avant d'être utilisée.

1.2. PRODUITS UTILISES

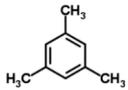
1.2.1. GAZ

Les gaz utilisés pour la synthèse mais aussi pour les tests catalytiques sont fournis par Air Liquide. L'argon utilisé dans la rampe à vide est aussi fourni par Air Liquide (Alphagaz 1, pureté >99,999%). Le dihydrogène est produit par un électrolyseur (Domnick Hunter) avec une pureté >99,99%. Les gaz utilisés en catalyse présentent la pureté suivante : CO₂ N48, H₂ N55, Ar N56, CH₄ N55.

1.2.2. SOLVANTS

Les solvants utilisés sont purifiés par un purificateur Innovative Technology Pure Solv. Une fois prélevés, ils sont dégazés par bullage d'argon pendant au moins 20 minutes avant d'être utilisés ou stockés en boîte à gants. Les propriétés ainsi que la provenance des solvants sont présentées dans le Tableau 1.

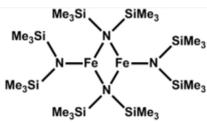
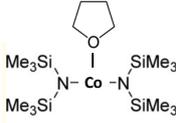
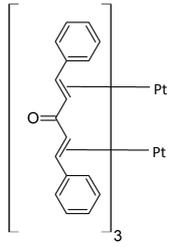
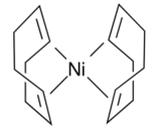
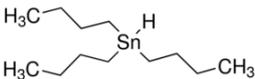
Tableau 1: Solvants utilisés dans ce travail de thèse. T_{eb} : température d'ébullition, T_{fus} : température de fusion. BAG : boîte à gants.

| Nom | Formule | Fournisseur | Pureté (%) | T_{eb} (°C) | T_{fus} (°C) | Stockage |
|------------------------|---|------------------|------------|---------------|----------------|---------------------|
| Mésitylène |  | Fluka | >98 | 166 | -45 | BAG |
| Toluène |  | Fischer Chemical | >99 | 111 | -93 | BAG |
| Tétrahydrofurane (THF) |  | Fluka | >99 | 66 | -108 | BAG |
| Pentane | $CH_3(CH_2)_3CH_3$ | VWR Prolabo | >99 | 36 | -140 | Utilisation directe |

1.2.3. PRECURSEURS METALLIQUES

Les précurseurs métalliques utilisés sont présentés ci dessous dans le Tableau 2. Ce sont des composés commerciaux utilisés tels qu'ils ont été reçus sans traitements ni caractérisations supplémentaires.

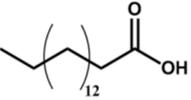
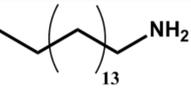
Tableau 2: Précurseurs métalliques utilisés dans cette étude.

| Nom | Formule | Structure | Fournisseur | M _w (g/mol) |
|---|--|---|---------------|------------------------|
| Amidure de fer (II) | [Fe{N(SiMe ₃) ₂ } ₂] ₂ |  | Nanomeps | 753,2 |
| Amidure de cobalt (II) | [Co{N(SiMe ₃) ₂ } ₂ (THF)] |  | Nanomeps | 451,8 |
| Tris(dibenzylideneacétone)diplatinum(0) | Pt ₂ (C ₁₇ H ₁₄ O) ₃ |  | Nanomeps | 1093,04 |
| Bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0) | C ₁₆ H ₂₄ Ni |  | Sigma-Aldrich | 275,06 |
| Hydruure de tributyl-étain | [CH ₃ (CH ₂) ₃] ₃ SnH |  | Sigma-Aldrich | 291,06 |

1.2.4. LIGANDS

Les ligands présentés dans le Tableau 3 sont aussi des composés commerciaux achetés et utilisés sans traitement supplémentaire. Seul HDAHCl est synthétisé par nos soins, et on reviendra dessus dans la partie synthèse.

Tableau 3: Ligands utilisés dans cette étude.

| Nom | Formule | Structure | Fournisseur | Pureté | M _w (g/mol) |
|------------------|--|---|---------------|--------|------------------------|
| Acide palmitique | CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH |  | Sigma-Aldrich | >99% | 256,4 |
| Hexadécylamine | CH ₃ (CH ₂) ₁₅ NH ₂ |  | Sigma-Aldrich | >99% | 241,5 |

1.2.5. AUTRES PRODUITS

Les autres produits utilisés dans cette étude sont présentés ci-dessous (Tableau 4). Ils sont utilisés tels qu'ils ont été reçus, sans traitement supplémentaire.

Tableau 4: Autres réactifs utilisés dans cette étude.

| Nom | Caractéristiques | Fournisseur | Pureté (%) |
|---|--|---------------|------------|
| Solution d'acide chlorhydrique dans le diéthyle éther | HCl, Et ₂ O | Sigma-Aldrich | C = 1M |
| Siralox | 95 % Al ₂ O ₃ 5% SiO ₂ | Sasol | x |
| Oxyde de cérium | CeO ₂ , <5µm | Sigma-Aldrich | 99,9 |
| Poudre de fer | Fe, <10µm | Sigma-Aldrich | > 99,9 |
| Paille de fer (surfine) | x | Gerlon | x |

2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

2.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

2.1.1. APPAREILLAGE

La microscopie électronique à transmission a été effectuée au centre de micro caractérisation Raimond Castaing (UMS 3623). La microscopie électronique à balayage a pu être effectuée sur le campus de l'INSA, à l'AIME. Le détail des caractéristiques techniques des appareils utilisés est présenté ci-dessous (Tableau 5).

Tableau 5: Caractéristiques des microscopes et techniques microscopiques utilisés dans cette étude. FEG : *Field Emission Gun* (Canon à émission de champ)

| Technique | Appareil | Tension accélératrice | Cathode |
|-----------|---------------|-----------------------|-----------|
| MET | JEOL JEM 1011 | 100 kV | Tungstène |
| HR-MET | JEOL 2100F | 200 kV | Tungstène |
| EELS | JEM ARM200F | 200 kV | FEG |
| MEB | JEOL 7800F | 15 kV | FEG |

2.1.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Dans le cas des observations MET et HR-MET (JEOL JEM 1011 et 2100F), les grilles utilisées sont en cuivre et pelliculées de carbone. Dans le cas de l'EELS et du HR-MET (JEM ARM 200F), les grilles utilisées sont en cuivre, mais sans film de carbone de manière à s'affranchir du signal lié au carbone et augmenter la précision de l'observation. Elles sont dites « à lacets ». La préparation des échantillons pour la MET est effectuée hors boîte à gants. Les nanoparticules après lavage sont diluées dans quelques gouttes de toluène et dispersées par ultrason pendant 30 secondes. Quelques gouttes de cette solution sont ensuite déposées sur la grille. Enfin, la grille est séchée sous vide secondaire ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar) à l'aide d'une pompe turbomoléculaire pendant au moins 4 heures afin d'éliminer les espèces volatiles pour ne pas polluer le microscope.

Les échantillons MEB sont préparés hors boîte à gants aussi, en déposant une petite quantité de poudre sèche sur un scotch carbone collé sur un plot. Un souffle d'air comprimé permet d'éliminer la quantité excessive de poudre.

2.2. MESURES DLS

Les analyses DLS ont été effectuées sur un appareil Zetasizer Nano ZS (plage de mesure : [0,3 nm – 10 μ m]). Laser He-Ne 633 nm, 4 mW maxi.

2.3. ATG, ICP

Les analyses ATG ont été effectuées grâce à un équipement ATG/DSC 1 STAR équipé d'une ultramicrobalance UMX5 et un passeur de gaz GC2000. La méthode suivie est la suivante :

- Elimination des composés organiques (ligands) et oxydation de l'échantillon :
 - Montée en température de 25°C à 700°C (20°C/min) sous un flux d'air à 50 mL/min
 - Plateau à 700°C pendant 60 minutes sous un flux d'air à 50 mL/min
 - Descente en température de 700°C à 25°C (20°C/min) sous un flux d'air à 50 mL/min
- Réduction de l'échantillon
 - Montée en température de 25°C à 700°C (20°C/min) sous un flux de H₂/Ar (4%/96%) à 50 mL/min
 - Plateau à 700°C pendant 60 minutes sous un flux de H₂/Ar (4%/96%) à 50 mL/min

La teneur en métal est obtenue par le rapport de la masse mesurée après réduction de l'échantillon sur celle mesurée lors de l'introduction dans l'appareil.

Les analyses ICP ont été effectuées par le laboratoire Pascher (Mikroanalytisches Labor Pascher An der Pulvermühle 1, D-53424 Remagen (Germany)) sous atmosphère inerte.

2.4. DRX

Le diffractomètre utilisé est un Empyrean Panalytical. La source est au Co ($K\alpha$: 1,789 Å et 6,9 keV) et la tension de travail est de 45 kV pour un courant de 35 mA. Les échantillons sont préparés en boîte à gants de manière à éviter l'oxydation des nanoparticules. Environ 10 mg de poudre sèche est placée entre deux feuilles de Kapton scellées par de la graisse à vide.

2.5. MESURES MAGNETIQUES

2.5.1. Mesures magnétiques statiques

Les propriétés magnétiques en conditions statiques ont été mesurées à 300 K et 5 K sur un PPMS Evercool II (Physical Properties Measurement System) en mode VSM (Vibrating Sample Magnetometer) fourni par Quantum Design.

Les cycles d'aimantation (aimantation de l'échantillon en fonction du champ appliqué) des échantillons sont mesurés à 300 K et 5 K en présence d'un champ d'amplitude variable (0 à 3 T). Pour ce faire, entre 5 et 10 mg de poudre sèche de nanoparticules, exactement pesées, sont placés dans une capsule VSM en boîte à gants. L'aimantation à saturation des échantillons est déterminée en normalisant la valeur de l'aimantation obtenue par leur teneur métallique (ATG, ICP) et la masse d'échantillon pesée.

Dans le cas des mesures ZFC/FC pour déterminer la T_b , on dilue les nanoparticules dans du tétracosane (environ 100 fois en masse) dans le THF avant d'évaporer le solvant sous vide tout en maintenant le mélange sous sonication. La poudre est ensuite placée en boîte à gants dans une capsule VSM. Pour la mesure ZFC, l'échantillon est refroidi sans champ magnétique à 5K. Puis la température du système est ramenée à 300K en présence d'un champ constant de 100 mT. Dans une seconde étape, on refroidit à nouveau l'échantillon, toujours en présence du champ de 100 mT (mesure FC). Voir les Annexes pour plus de détails sur la théorie de la mesure ZFC/FC.

2.5.2. Mesures magnétiques dynamiques

Les propriétés magnétiques en conditions dynamiques ont été évaluées par un système « fait maison » développé par Nicolas MILLE (doctorant au LPCNO). Dans ce système, une bobine conçue par fils de Litz permet de générer un champ magnétique alternatif de fréquence 50 kHz et d'amplitude variable. Pour les mesures, on dispose dans un tube étroit entre 20 à 30 mg de poudre sèche exactement pesée de nanoparticules. L'échantillon est disposé au centre du champ magnétique et l'aimantation induite est mesurée par deux bobines pick-up. Dès lors, il est possible de mesurer le cycle d'aimantation en fonction du temps d'induction.

2.6. MESURES DE SAR PAR CALORIMETRIE

Afin de mesurer le SAR par calorimétrie, on dispose environ 10 mg d'un échantillon (poudre) exactement pesé dispersé dans 0,5 mL de mésitylène dans un petit tube fermé en boîte à gants. On place ce tube dans un récipient étroit (calorimètre) contenant 2,5 mL d'eau au sein duquel plongent deux sondes de température (l'une en haut, l'autre au fond). Le système est soumis à un champ magnétique de fréquence 100 kHz à amplitude variable (0-47 mT) pendant des durées d'induction de 5 à 20 secondes, de manière à ne pas excéder une hausse de température de l'eau du calorimètre de plus de 20°C. Le schéma du montage expérimental est présenté en Figure 1. On s'assure de remuer le tube contenant la poudre afin de bien homogénéiser la température du milieu. Le SAR est alors évalué par la méthode exposée dans le chapitre bibliographique. Cette méthode consiste à mesurer l'élévation de la température sur la durée d'induction, et multiplier cette élévation par un facteur comportant les capacités calorifiques massiques des différents composants du système ainsi que la masse de métal contenu dans l'échantillon.

$$SAR = \frac{\sum_i C_{pi} m_i}{m_{met}} \times \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

On prend $C_{p,Fe} = C_{p,Co} = 450 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C_{p,mesitylene} = 1750 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C_{p,eau} = 4186 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $C_{p,verre} = 720 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

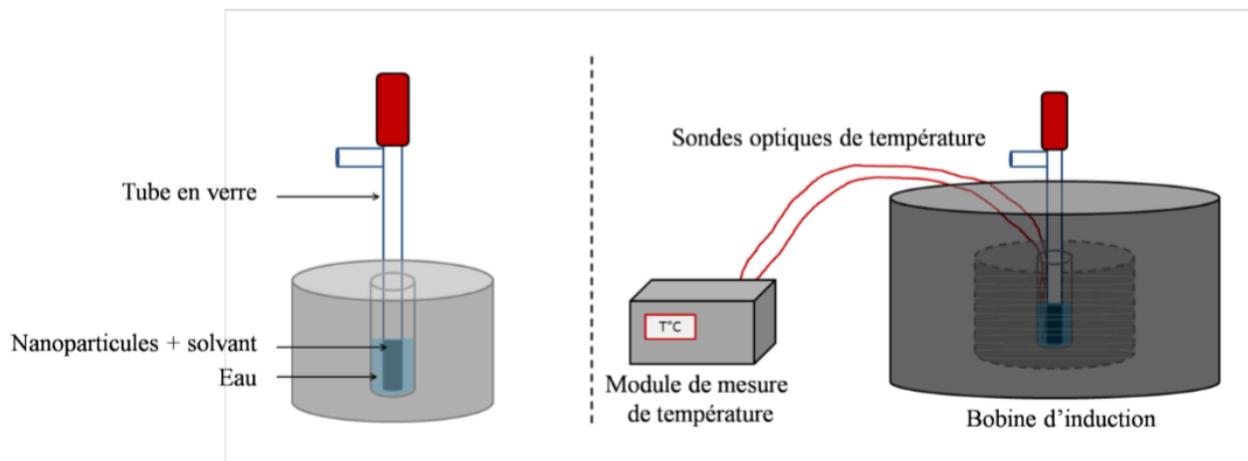


Figure 1: Représentation schématique du montage de mesure de SAR par calorimétrie (Figure tirée de la thèse d'Alexis Bordet^[1]).

Les valeurs de SAR mesurées sont ajustées par un facteur correctif obtenu expérimentalement par Alexis Bordet^[1] permettant de compenser les pertes de chaleur au sein du calorimètre en fonction de la durée d'induction. Les valeurs appliquées sont présentées ci-dessous (Tableau 6).

Tableau 6: Facteur correctif appliqué pour les mesures de SAR en fonction du temps d'induction à 100 kHz.

| Temps d'induction (s) | Facteur correctif |
|-----------------------|-------------------|
| 5 | 1 |
| 10 | 1,11 |
| 20 | 1,21 |
| 30 | 1,28 |

3. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE

3.1. HDAHCL

Le ligand HDAHCL utilisé dans la synthèse des particules de Fe-Co est préparé suivant le protocole décrit par Soulantika et al.^[2].

On pèse 3g de HDA dans un ballon de 500 mL en boîte à gants. On y ajoute ensuite 250 mL de pentane dégazé puis on laisse le mélange sous vive agitation 30 minutes. Par la suite, on ajoute à la seringue 17,4 mL (1,4 équivalents) d'HCl dans le diéthyle éther (1 M). La solution devient immédiatement blanc laiteux. On laisse le mélange sous agitation pendant 30 minutes, puis on stoppe l'agitation et on laisse le mélange reposer pendant 30 minutes durant lesquelles une poudre blanche précipite. On élimine le surnageant trouble et on rajoute 200 mL de pentane dégazé. On

répète deux fois l'opération « 30 minutes d'agitation et 30 minutes de décantation » suivi de l'élimination du surnageant. Après la dernière élimination du surnageant, le solvant est évaporé sous vide. Pour cette étape, on peut placer le ballon dans un bain marie légèrement chauffé (50-60°C). Le ballon est placé à l'intérieur d'une boîte à gants pour obtenir environ 3 g de HDAHCl. Ce ligand a été caractérisé par ICP par Cyril Garnero^[3].

3.2. FE

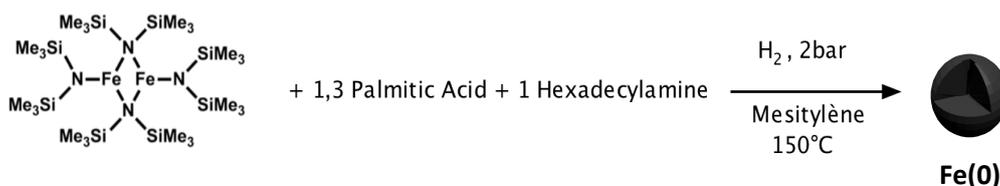


Figure 2: Synthèse des particules sphériques de Fe(0) d'environ 12,5 nm.

Afin de synthétiser les particules de Fe(0), on introduit 1 mmol (753,2 mg) de précurseur de fer $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, 1,3 mmol (664,4 mg) d'acide palmitique et 1 mmol (483 mg) de HDA dans des piluliers de 15 mL et on solubilise chacun de ces composés dans respectivement 5 mL, 10 mL et 5 mL de mésitylène. L'acide palmitique présente une solubilité limitée, mais on parvient à obtenir une solution trouble sans cristaux après quelques minutes d'agitation dans le pilulier. On introduit la solution vert clair limpide de précurseur de fer dans la bouteille Fischer-Porter puis on rince le pilulier avec 5 mL de mésitylène. On laisse la solution du précurseur $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$, dans la bouteille Fischer-Porter sous agitation magnétique. On ajoute ensuite la solution d'acide palmitique en rinçant le pilulier avec 10 mL de mésitylène et enfin on ajoute celle d'HDA en rinçant le pilulier avec 5 mL. La bouteille Fischer-Porter est fermée puis sortie de boîte à gants. Elle est par la suite mise sous 2 bars d'hydrogène. Le mélange est ensuite placé à 150°C pendant 48 heures sous vive agitation (700 rpm).

En fin de synthèse, on introduit la bouteille Fischer-Porter en boîte à gants puis on la dégaze. Afin de faciliter le lavage, on dispose un aimant contre la paroi afin d'accumuler les particules (décantation magnétique) et d'éliminer le solvant. On procède au lavage des particules de cette manière trois fois au toluène (3 x 10 mL) puis trois fois au THF (3 x 10 mL). Les particules sont ensuite séchées sous vide et on collecte environ 120 mg à 80 wt% en métal.

3.3. FEC

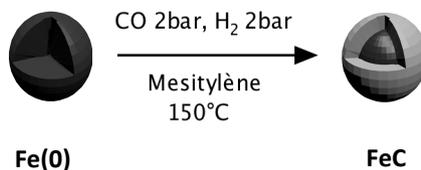


Figure 3: Synthèse de particules de FeC à partir de Fe(0). La durée de synthèse est variable mais est d'au moins 96 heures.

Pour obtenir les particules de FeC, on prend des particules de Fe(0) préalablement synthétisées qu'on expose à une atmosphère de syngaz (CO :H₂) pendant une durée d'au moins 96 heures (4 jours).

En boîte à gants, on pèse dans une bouteille Fischer-Porter entre 60 et 80 mg de particules de Fe(0). Afin de contrôler l'état de la surface des nanoparticules de FeC (voir Chapitre 2), on ajoute une quantité de HDA et/ou d'acide palmitique. On ajoute 20 mL de mésitylène, on laisse quelques minutes sous agitation puis on ferme la bouteille. Hors boîte à gants, on charge la bouteille avec 2 bars de monoxyde de carbone et 2 bars d'hydrogène. Le mélange est laissé sous vive agitation (700 rpm) à 150°C pendant 96 heures (4 jours).

En fin de synthèse, on introduit la bouteille Fischer-Porter en boîte à gants et on la dégaze. On lave les particules par décantation magnétique 3 fois au toluène (3 x 10 mL) puis on les sèche sous vide. Les particules obtenues sont ensuite collectées et caractérisées.

3.4. FeCo

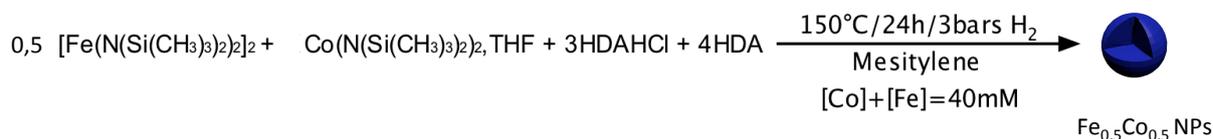


Figure 4: Synthèse des particules de FeCo (Fe_{0,5}Co_{0,5}).

En boîte à gants, on pèse 2,4 mmol de HDAHCl (667 mg) dans une bouteille Fischer-Porter. On ajoute 16 mL de mésitylène et on laisse le mélange sous vive agitation. 3,2 mmol de HDA (772,6 mg), 0,8 mmol (361,4 mg) de [Co(N(Si(CH₃)₃)₂)₂, THF] et 0,4 mmol (301 mg) de {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ (soit 0,8 mmol de fer) sont pesés dans des piluliers de 15 mL. On solubilise ces composés en ajoutant respectivement 10 mL, 5 mL et 5 mL de mésitylène dans les piluliers. On ajoute la solution du précurseur de cobalt dans celle de fer. La solution obtenue est vert foncé. On l'ajoute à la suspension de HDAHCl qui était sous agitation. On obtient alors immédiatement une solution bleu foncé. Enfin, on ajoute la solution de HDA. On rince les différents piluliers avec 4 mL de mésitylène qu'on ajoute au mélange dans la bouteille Fischer-Porter. Le milieu réactionnel est laissé 1 heure à 150°C sous agitation vive (700 rpm) durant laquelle on observe un dégagement gazeux. Après 1 heure, on arrête la réaction en refroidissant la bouteille Fischer-Porter sous un jet d'eau froide. La solution est très

noire. Par la suite, on introduit 3 bars d'hydrogène avant de replacer le mélange à 150°C pendant 24 heures sous agitation (700 rpm).

En fin de réaction, on observe un dépôt blanc sur la partie haute des parois de la bouteille Fischer-Porter. La bouteille est réintroduite en boîte à gants, dégazée, et les particules sont lavées trois fois au toluène et au THF (3 x10 mL toluène et 3 x 10 mL THF). Enfin, on sèche les particules sous vide, on les collecte puis on les caractérise.

3.5. Fe_YCo_X

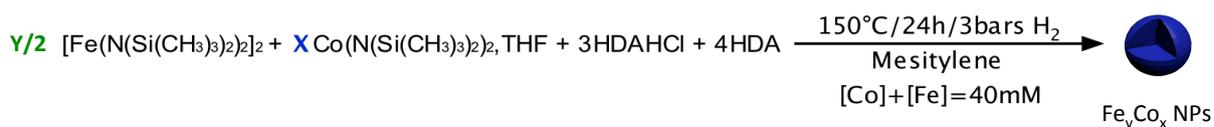


Figure 5: Synthèse des particules de Fe_YCo_X.

La synthèse des particules de Fe_YCo_X est la même que celle de FeCo à la différence que le ratio molaire de Fe/Co (Y/X) est différent. On garde la quantité totale de métal constante (X+Y=1,6 mmol).:

- Fe_{0,9}Co_{0,1}

0,16 mmol (72,3 mg) de [Co(N(Si(CH₃)₃)₂)₂,THF] et 0,72 mmol (542,3 mg) de {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ (1,44 mmol de Fe) sont dilués dans respectivement 5 mL et 10 mL de mésitylène. Le HDA n'est dilué que dans 5 mL de mésitylène dans ce cas la.

- Fe_{0,8}Co_{0,2}

0,32 mmol (144,6 mg) de [Co(N(Si(CH₃)₃)₂)₂,THF] et 0,64 mmol (482 mg) de {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ (1,28 mmol de Fe) sont dilués dans respectivement 5 mL et 5 mL de mésitylène.

- Fe_{0,7}Co_{0,3}

0,48 mmol (216,9 mg) de [Co(N(Si(CH₃)₃)₂)₂,THF] et 0,56 mmol (421,8 mg) de {Fe[N(SiMe₃)₂]₂}₂ sont dilués dans respectivement 5 mL et 5 mL de mésitylène.

3.6. Ni

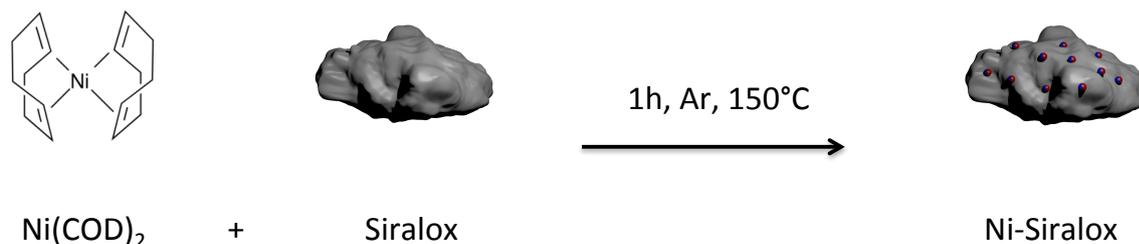


Figure 6: Synthèse de particules catalytiques de Ni supportées sur Siralox.

Les nanoparticules de Ni supportées sur Siralox sont préparées par décomposition du précurseur Bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0) (Ni(COD)_2) en présence du support. Dans une synthèse type, pour obtenir une teneur en Ni de 10 wt%, on pèse en boîte à gants 1560 mg de Ni(COD)_2 (5,8 mmol, 330 mg de Ni) puis on ajoute 3 g de Siralox. On disperse le mélange dans 20 mL de mésitylène puis on laisse sous agitation pendant quelques minutes de manière à obtenir une coloration jaune du surnageant. On ferme ensuite la bouteille Fischer-Porter puis on chauffe pendant 1 heure à 150°C sous agitation vigoureuse (700 rpm).

En fin de réaction, la suspension est noire. La bouteille est introduite en boîte à gants et le mélange est laissé décanter. On enlève après 20 minutes le surnageant incolore puis on lave au toluène. De nouveau, on agite et on laisse décanter puis on enlève le surnageant. Cette étape de lavage est répétée deux fois supplémentaires puis la poudre est séchée sous vide de manière à obtenir 3,5g d'une fine poudre noire de particules de Ni (2-5 nm) imprégnées sur Siralox. L'analyse élémentaire par ICP nous donne bien une teneur en Ni comprise entre 9 et 10 wt%.

3.7. Pt, PtSn

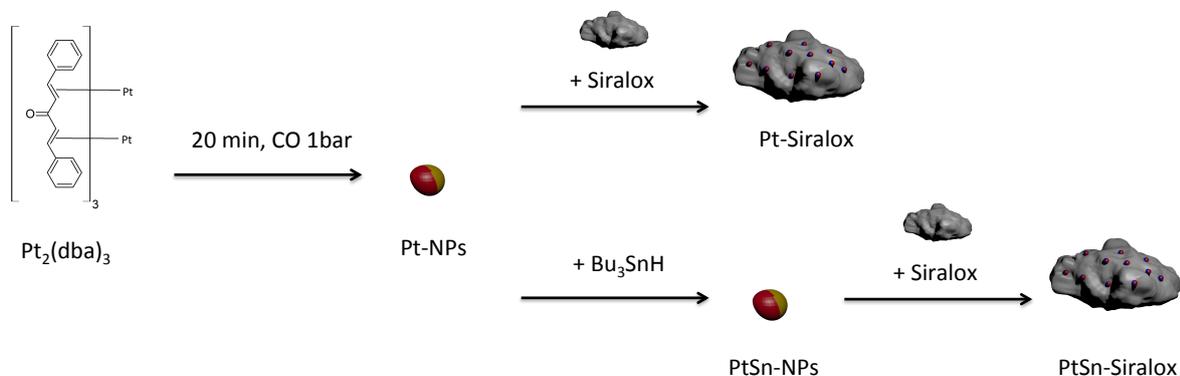


Figure 7: Synthèse de particules catalytiques de Pt ou PtSn supportées sur Siralox.

Les nanoparticules de Pt sont préparées par décomposition du précurseur Tris(dibenzylideneacetone)diplatinum(0) ($\text{Pt}_2(\text{dba})_3$). Les nanoparticules de PtSn sont préparées par empoisonnement des nanoparticules de Pt par le tributyl-étain (Bu_3SnH).

Pour les particules de Pt chargées à 0,5 wt% sur Soralox, dans une bouteille Fischer-Porter en boîte à gants, on introduit 6,5 mg (0,01 mmol de Pt) de $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ qu'on dissout dans 5 mL de THF sous agitation magnétique. La bouteille est fermée, sortie de boîte à gants et chargée par 1 bar de CO. Le mélange est laissé sous agitation pendant 20 minutes. La solution, initialement rouge foncé, vire au brun. Après 20 minutes, on évapore le solvant de manière à ne laisser que 1-2 mL de THF. Il est important de ne pas totalement sécher les particules de manière à faciliter leur dispersion en solution. On lave les particules obtenues par du pentane préalablement dégazé (3 x 10 mL). Après lavage, on introduit la bouteille Fischer-Porter en boîte à gants, on ajoute 10 mL de THF au mélange puis 450 mg de Soralox. On agite magnétiquement le mélange puis on élimine le solvant sous vide de manière à obtenir une fine poudre brun pâle de particules de 2-4 nm de Pt supportées sur Soralox. L'analyse élémentaire par ICP nous donne une teneur en Pt de 0,3 wt%.

Dans le cas de la synthèse de Pt-Sn (0,5 wt%, 0,75 wt%) sur Soralox, la synthèse est exactement la même mais 7,7 μL de Bu_3SnH (0,03 mmol Sn) sont ajoutés à la micropipette après lavage et redispersion des particules de Pt dans 10 mL de THF. On laisse le mélange sous agitation magnétique 5 à 10 minutes, puis on ajoute les 450 mg de Soralox. La fin du protocole est la même. L'analyse élémentaire par ICP nous donne une teneur en Pt de 0,3 wt% et en Sn de 0,65 wt%.

3.8. IMPREGNATION SUR SORALOX

Lorsque les particules magnétiques doivent être supportées, on ajoute la quantité calculée (wt%) de particules magnétiques et le support (Soralox) qui peut contenir déjà les nanoparticules du catalyseur (Ni ou Pt ou PtSn sur Soralox) dans une bouteille Fischer-Porter dans le THF puis on sonique le mélange pendant 10 minutes avant d'évaporer le solvant sous vide. Typiquement, on ajoute 450 mg de support et 58,8 mg de FeCo ainsi que 15 mL de THF dans une bouteille Fischer-Porter en boîte à gants. La bouteille est ensuite placée pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons. En laissant la bouteille dans le bain à ultrasons, le solvant est évaporé sous vide après 10 minutes afin de collecter une fine poudre noire de nanoparticules de FeCo supportées sur Soralox (ou Ni ou Pt ou PtSn sur Soralox).

4. CATALYSE

4.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les tests catalytiques sont menés en disposant en boîte à gants le lit catalytique (agent chauffant + catalyseur + support) au sein d'un réacteur en quartz de 1 cm de diamètre. Le réacteur est équipé d'un élément en patte d'oie ainsi que d'une sonde de température et de deux connecteurs l'isolant de l'air atmosphérique pour prévenir tout risque d'oxydation une fois sorti de la boîte à gants. Une fois chargé et sorti de la boîte à gants, le réacteur est monté verticalement dans l'installation en flux continu. La partie correspondante au lit catalytique est surmontée d'un inducteur de champ magnétique alternatif à 300 kHz. On s'assure que le lit catalytique est placé au centre de l'inducteur où le champ magnétique est homogène. La ligne de gaz est purgée 3 fois à l'argon ou avec les gaz requis par la réaction catalytique. Son amplitude dont la valeur efficace (*root mean square*, rms) est variable de 0 à 65 mT est pilotée en % de la puissance maximale de l'inducteur (Tableau 7). L'installation est schématisée en Figure 8.

Tableau 7: Pourcentage de la puissance de l'inducteur et amplitude du champ magnétique (valeur efficace, rms) correspondante.

| Pourcentage (%) | Puissance (kW) | Champ (mT rms) |
|-----------------|----------------|----------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 10 | 1,3 | 24,2 |
| 20 | 2,6 | 32,5 |
| 30 | 3,9 | 38,7 |
| 40 | 5,2 | 43,9 |
| 50 | 6,5 | 48,6 |
| 60 | 7,8 | 52,8 |
| 70 | 9,1 | 56,5 |
| 80 | 10,4 | 59,9 |
| 90 | 11,7 | 63,3 |
| 100 | 13 | 65 |

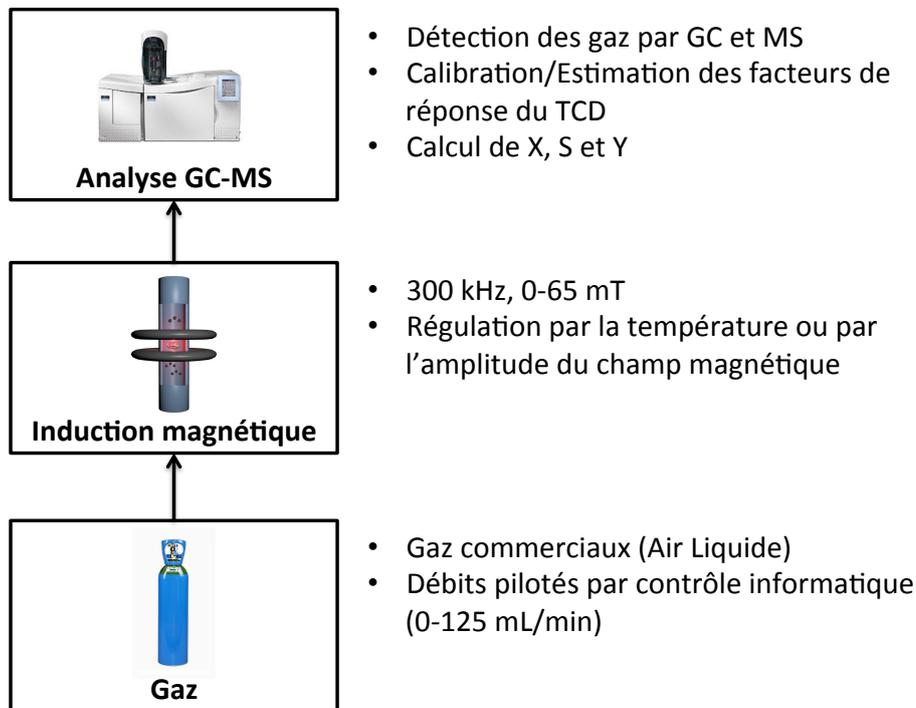


Figure 8: Schéma de l'installation de catalyse en flux continu par chauffage magnétique.

4.2. ANALYSES GC-MS

En sortie de ligne, les gaz sont analysés par deux équipements en parallèle : chromatographie en phase gaz (GC) et par spectrométrie de masse (MS). L'équipement utilisé est un GC PerkinElmer équipé d'un détecteur de conductivité thermique (TCD) dont le gaz vecteur est l'hélium. Le spectromètre de masse est un Clarus SQ8T équipé d'un détecteur quadripolaire à temps de vol. Les deux colonnes de séparation des gaz menant au TCD et au MS sont des colonnes capillaires « ShinCarbon ST micropacked » de 2 mètres de long et 0,53 mm de diamètre interne.

La méthode de séparation des gaz par GC ainsi que les temps de rétention appropriés suivant la réaction effectuée sont présentés ci dessous :

- Sabatier
 - Méthode : température initiale de 40°C conservée pendant 1 minute. Elévation de la température à 150°C avec une rampe de 30°C/min. Plateau de 1 minute à 150°C.
 - Temps de rétention : H₂ : 0,9 min, CO : 1,9 min, CH₄ : 2,9 min, CO₂ : 4,3 min.
- Reformage à sec du méthane
 - Méthode : température initiale de 40°C conservée pendant 1 minute. Elévation de la température à 200°C avec une rampe de 30°C/min. Plateau de 5 minutes à 150°C.
 - Temps de rétention : CO : 1,8 min, CH₄ : 2,8 min, CO₂ : 4,1 min.
- Reformage à sec du propane

- Méthode : température initiale de 40°C conservée pendant 1 minute. Elévation de la température à 200°C avec une rampe de 30°C/min. Plateau de 18,7 minutes à 150°C.
- Temps de rétention : CO : 1,8 min, CH₄ : 2,8 min, CO₂ : 4,1 min, C₃H₈ : 17,8 min.
- Déshydrogénation du propane
 - Méthode : plateau de 200°C pendant 18 minutes.
 - Temps de rétention : H₂ : 0,9 min, CH₄ : 1,4 min, C₂H₆ : 3,7 min, C₃H₆ : 12 min, C₃H₈ : 12,9 min.

La calibration a été faite par injection des gaz purs suivants : H₂, CO₂, CH₄, C₃H₈. Cela nous a permis d'identifier les temps de rétention des différents composés. Les facteurs de réponse (FR) du détecteur TCD sont calculés à partir d'un mélange de gaz connu et sont présentés dans le Tableau 8. Pour CO₂, H₂, CH₄ et CO, ces valeurs sont en accord avec celles calculées Alexis Bordet^[1]. Concernant C₃H₆ et C₂H₆, ne disposant pas des gaz purs, nous avons estimés les FR à partir des conductivités thermiques de ces gaz et de ceux dont les FR sont évalués expérimentalement. Ces valeurs entrent dans le calcul de la conversion (X), de la sélectivité (S) mais aussi du rendement (Y) des réactions catalytiques. Ces valeurs sont calculées comme présenté ci-dessous, avec $A_{produit,i}$ l'aire du pic correspondant au produit i sur le chromatogramme :

$$X_{réactif} = \frac{\text{Produits de la réaction}}{\text{Tous les gaz présents dans le mélange (réactifs + produits)}} \\ = \frac{\sum_{produits} FR_{produit,i} \cdot A_{produit,i}}{\sum_{produits} FR_{produit,i} \cdot A_{produit,i} + \sum_{réactif} FR_{réactif,i} \cdot A_{réactif,i}}$$

$$S_{produit,j} = \frac{\text{Produit j de la réaction}}{\text{Tous les gaz produits au cours de la réaction}} = \frac{FR_{produit,j} \cdot A_{produit,j}}{\sum_{produits} FR_{produit,i} \cdot A_{produit,i}}$$

$$Y_{produit,j} = \frac{\text{Produit j de la réaction}}{\text{Tous les gaz présents dans le mélange (réactifs + produits)}} = X_{réactif} \cdot S_{produit,j} \\ = \frac{FR_{produit,j} \cdot A_{produit,j}}{\sum_{produits} FR_{produit,i} \cdot A_{produit,i} + \sum_{réactif} FR_{réactif,i} \cdot A_{réactif,i}}$$

Dans cette étude, les facteurs de réponse utilisés pour calculer les performances catalytiques sont présentés ci-dessous (Tableau 8).

Tableau 8: Conductivités thermiques et facteurs de réponse du TCD pour les composés impliqués dans les tests catalytiques de cette étude.

| Composé | Conductivité thermique (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹) | Facteur de réponse du TCD |
|-------------------------------|--|------------------------------|
| CO ₂ | 14,7 | 1 |
| C ₃ H ₈ | 15 | 1 |
| C ₃ H ₆ | 17 | 1 |
| C ₂ H ₆ | 21,45 | 1,5 |
| CO | 24,7 | 1,61 |
| CH ₄ | 30,6 | 1,71 |
| H ₂ | 172,6 | 123,9 |

4.3. EVALUATION DE L'EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE

Les mesures d'efficacité énergétique sont faites en même temps que les mesures de conversion et de sélectivité. Le logiciel développé par Nicolas MILLE (doctorant au LPCNO) « ACQ Celes » permet d'enregistrer les valeurs de puissance électrique P_{el} de l'inducteur de 300 kHz (incrément temporel Δt : 100 ms). Ces valeurs nous permettent de calculer l'énergie électrique E_{el} par la relation $E_{el} = P_{el} \cdot \Delta t$. La valeur de E_{el} estimée sur la durée des expériences est cohérente avec celle mesurées par un compteur électrique externe installé sur l'équipement.

L'efficacité énergétique $\eta_{therm-NRJ}$ est calculée de la manière suivante (Equation 1) :

$$\text{Équation 1} \quad \eta_{therm-NRJ} = \frac{Y_{CH_4} \cdot D_{m,CH_4} \cdot PCS_{CH_4}}{D_{m,H_2} \cdot PCS_{H_2} + E_{el}}$$

Avec Y_{CH_4} le rendement de la réaction pour CH₄, $D_{m,i}$ le débit massique du composé i. On considère $PCS_{H_2} = 141,9$ MJ/kg et $PCS_{CH_4} = 55,5$ MJ/kg^[4].

5. CINÉTIQUE POUR LA RÉACTION DE METHANATION

Les mesures cinétiques ont été effectuées sur des échantillons chargés à 1 wt% en catalyseur afin d'avoir des conversions $X < 10\%$. La sélectivité est de 100%. Le protocole suivi est le suivant :

- L'échantillon est activé à 400°C pendant 1 heure sous flux de 20 mL/min de H₂. L'avancée de l'activation est suivie par injection des gaz réactionnels dans la GC-MS. On considère que l'activation de l'échantillon est terminée lorsque les valeurs de conversion et de sélectivité sont constantes sur deux injections consécutives.
- Détermination de l'énergie d'activation
 - Débits de 5 mL/min CO₂, 20 mL/min H₂, 15 mL/min Ar
 - Le système est asservi en température dans une gamme de 200°C à 400°C avec un pas de 30°C ou 50°C suivant la précision voulue. Pour chaque température, on effectue 1 injection et on évalue la conversion et la sélectivité du système pour le méthane.
 - On trace $\ln(v)$ en fonction de $1/T$ en utilisant l'équation 2), où X_{CO_2} est la conversion du CO₂ observée, m_{lit} la masse de lit catalytique et n_{CO_2} le débit molaire de CO₂^[5].

$$\text{Équation 2} \quad v = -\frac{X_{CO_2}}{m_{lit}/n_{CO_2}} = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot P_{CO_2}^\alpha \cdot P_{H_2}^\beta$$

- Détermination des ordres partiels
 - Le débit total (CO₂+H₂+Ar) est constant et fixé à 40 mL/min. Les pressions partielles (CO₂ et H₂) sont variées pour accéder aux ordres α et β et le débit d'Ar est ajusté en conséquence.
 - Suite à la détermination de l'énergie d'activation, on fixe la température du système de manière à avoir une conversion proche de 10%.
 - Exemple : détermination de α (ordre partiel du CO₂)
 - On effectue la gamme suivante :
 - 5 mL/min en CO₂ + 20 mL/min en H₂ + 15 mL/min en Ar = 40 mL/min Débit total
 - 10 mL/min en CO₂ + 20 mL/min en H₂ + 10 mL/min en Ar = 40 mL/min Débit total
 - 15 mL/min en CO₂ + 20 mL/min en H₂ + 5 mL/min en Ar = 40 mL/min Débit total
 - 20 mL/min en CO₂ + 20 mL/min en H₂ + 0 mL/min en Ar = 40 mL/min Débit total

- On peut tracer $\ln(v)$ comme fonction de $\ln(P_{CO_2})$. Les gaz sont considérés comme parfaits. On obtient alors la relation suivante (Equation 3) pour laquelle α est le coefficient directeur

Équation 3 $\ln(v) = \alpha \ln(P_{CO_2}) + cste$

REFERENCES

- [1] A. Bordet, *Thèse: Une Nouvelle Génération de Nano-Catalyseurs à Base de Carbure de Fer Pour Le Stockage Chimique de l'énergie*, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, **2016**.
- [2] K. Soulantica, A. Maisonnat, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 1945–1949.
- [3] C. Garnero, *Thèse: Synthèse Organométallique de Nanoparticules de FeCo Pour l'intégration Sur Inductance*, Institut National Des Sciences Appliquées De Toulouse, **2016**.
- [4] B. Boundy, S. Diegel, L. Wright, S. Davis, *Biomass Energy Data Book*, **2011**.
- [5] S. Rahmani, M. Rezaei, *Iran. J. Hydrog. Fuel Cell* **2016**, *3*, 59–71.

- Annexes

CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS DE FeCo@C ET Co@C (CHAPITRE 3)

Collaboration avec L-M. Martinez Prieto (*Instituto de Tecnologia Quimica, Valencia*).

Extrait de la publication en préparation suivante:

Ultra-Stable Magnetic Nanoparticles Encapsulated in Carbon for Magnetically Induced Catalysis

Luis M. Martínez-Prieto,^{1,±} Julien Marbaix,^{2,±} Juan M. Asensio,² Christian Cerezo-Navarrete,¹ Pier-Francesco Fazzini,² Katerina Soulantica,² Bruno Chaudret^{2,*} and Avelino Corma^{1,*}

¹ ITQ, Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València (UPV), Av. de los Naranjos S/N 46022, Valencia, España

² LPCNO, Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, UMR5215 INSA-CNRS UPS, Institut des Sciences appliquées, 135, Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France.

The morphology, composition and crystallinity of **FeCo@C** and **Co@C** were studied by High-resolution TEM (HRTEM), Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX) and Scanning transmission electron microscopy (STEM) using a high-angle annular dark-field detector (HAADF). HRTEM micrographs indicate the existence of crystalline NPs encapsulated by a layer of carbon with a thickness between 2-5 nm (Figures S4 and S5, SI). This carbon layer possess a double function: i) protecting the magnetic FeCo and Co NPs from intense oxidation by air, and ii) preventing their sintering under the high temperatures reached under catalytic conditions. However, the carbon layer is not totally closed, since it presents some gaps. The cracked carbon layer explains the partial oxidation of **Co@C** and **FeCo@C** NP surface after exposure to air.

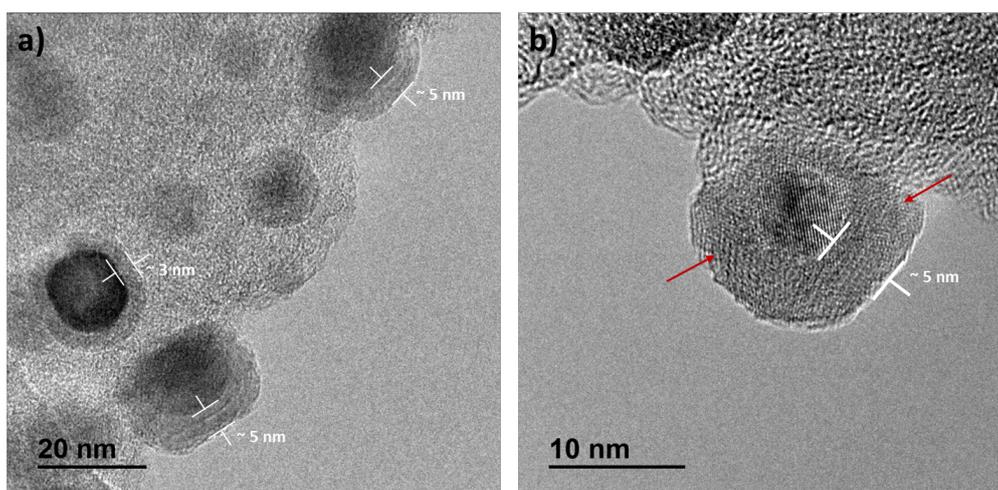


Figure S4. HRTEM images of **FeCo@C**. The gaps of the carbon layer are highlighted by red arrows.

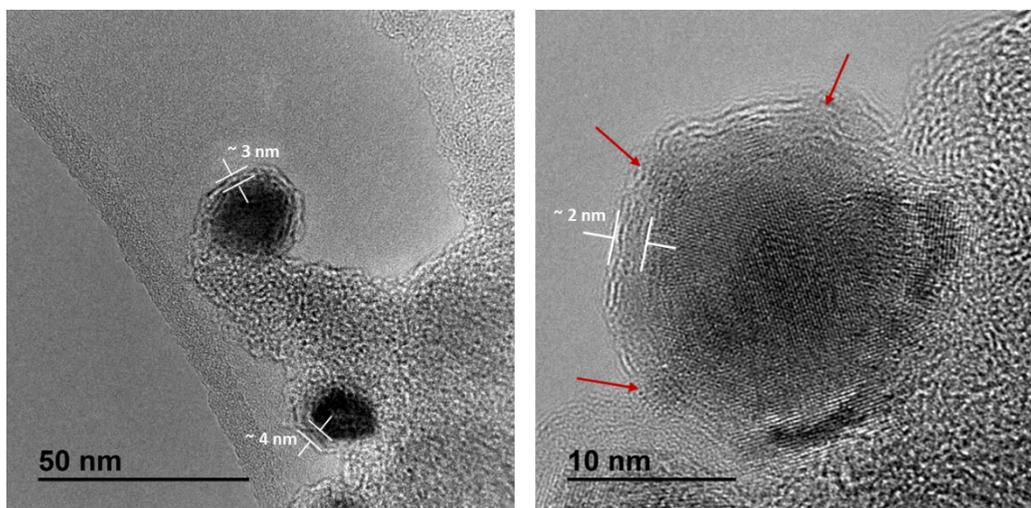


Figure S5. HRTEM images of **Co@C**. The gaps of the carbon layer are highlighted by red arrows.

The carbon-encapsulated Co nanoparticles (**Co@C**) exhibit an *fcc* cobalt core with a lattice spacing of 2.06 Å that corresponds to (111) plane, and cobalt oxide (CoO_x) areas on their surface with a fringe spacing of 2.42 Å, which belongs to (113) plane (Figure S6a, SI). In the same way, the core of **FeCo@C** NPs present a *bcc* structure with a lattice spacing of 2.03 Å with some oxide at the surface (Figure S6b, SI). In both systems, the space between the carbon layers is around of 3.6-3.4 Å.

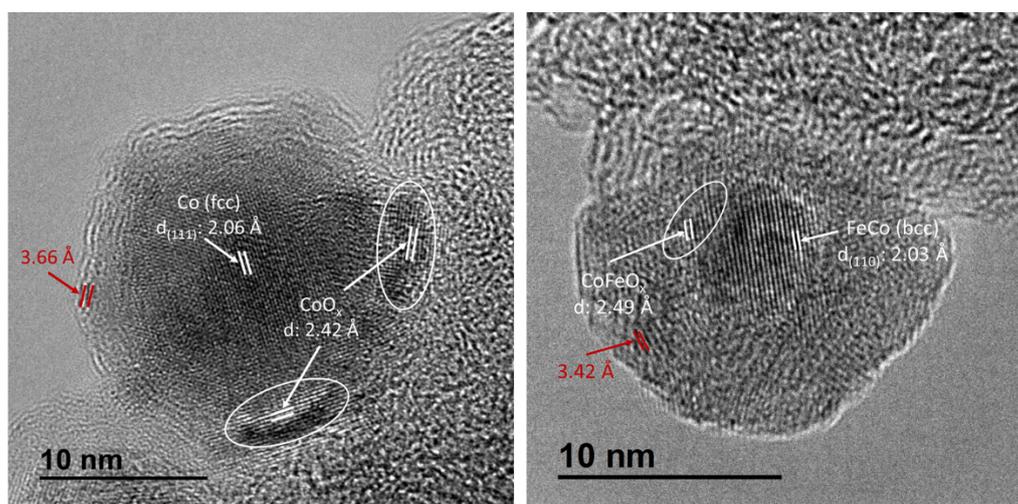


Figure S6. HRTEM images of a) **Co@C** and b) **FeCo@C**. The lattice spacing of **Co** and **FeCo** NPs are in white and the separation of the carbon layers in red.

Figures S7 and S8 show STEM-HAADF images, and EDX analysis of **Co@C** and **FeCo@C**, respectively. EDX mapping of carbon, cobalt and oxygen elements within **Co@C** (Figure S7a-d, SI) confirms the partial oxidation of the enclosed-Co NPs. Elemental mapping of **FeCo@C** shows the bimetallic nature of these NPs, with an atomic composition of Fe₅₃:Co₄₇, which is in agreement with ICP results (Figure S8a-d, SI). In the EDX composition profiles, we can observe how both magnetic NPs can be

embedded in a thin carbon layer (e.g. 1-2 nm, Figure S7e, SI) or in a thicker one (e. g. 4-5 nm; Figure S8e).

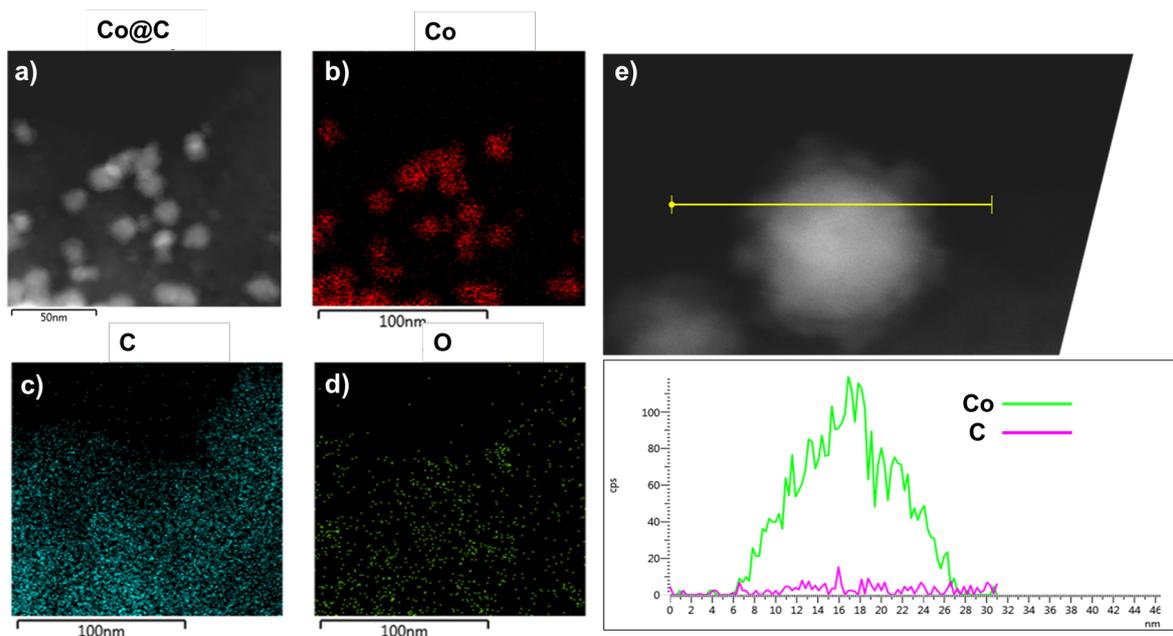


Figure S7. a) STEM-HAADF image, b-d) EDX elemental mapping and e) relative composition profile of **Co@C** determined by EDX.

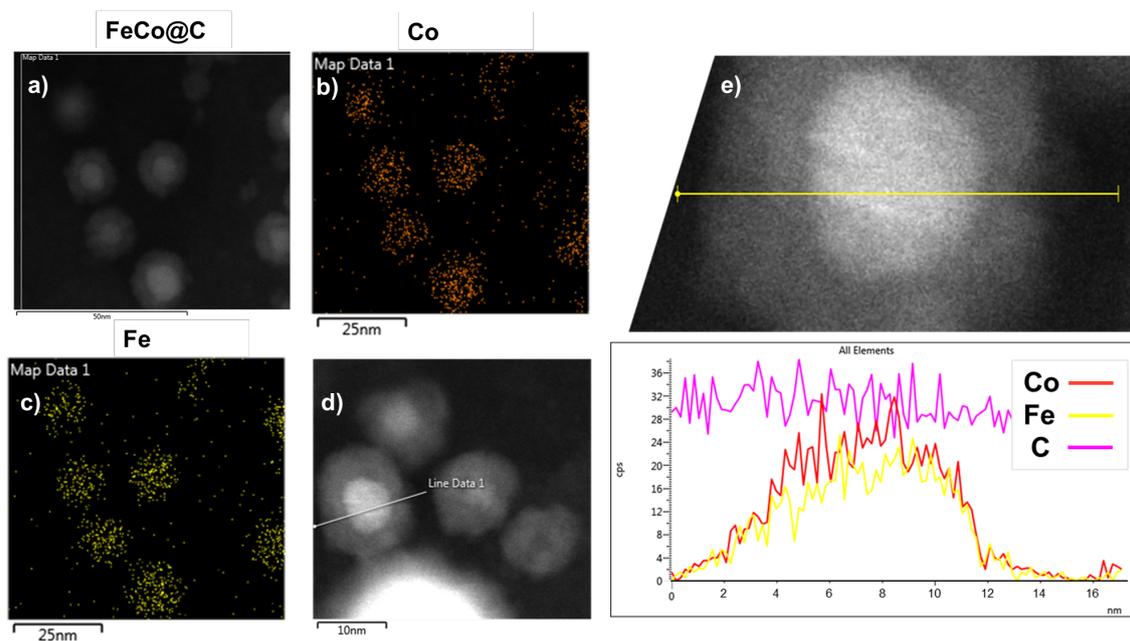


Figure S8. a) STEM-HAADF image, b-c) EDX elemental mapping and d-e) relative composition profile of **FeCo@C** determined by EDX.

Figure S9 (see SI) shows X-Ray diffraction (XRD) diffractograms for **Co@C** and **FeCo@C**. Both materials present a (002) peak at $2\theta = 26.4^\circ$ with an interlayer separation of $d = 3.36 \text{ \AA}$, which corresponds to the carbon material. In addition, **Co@C** XRD mostly exhibits *fcc*-Co and CoO_x peaks with relatively low intensities due to the low metal loading ($\sim 5\%$). **FeCo@C** XRD also presents some

minor peaks, which correspond to *bcc* FeCo and FeCo oxides (FeCoO_x). XRD confirms the partial oxidation of the magnetic NPs encapsulated by the cracked carbon layers when they are exposed to air. These results are in good agreement with HRTEM and EDX observations.

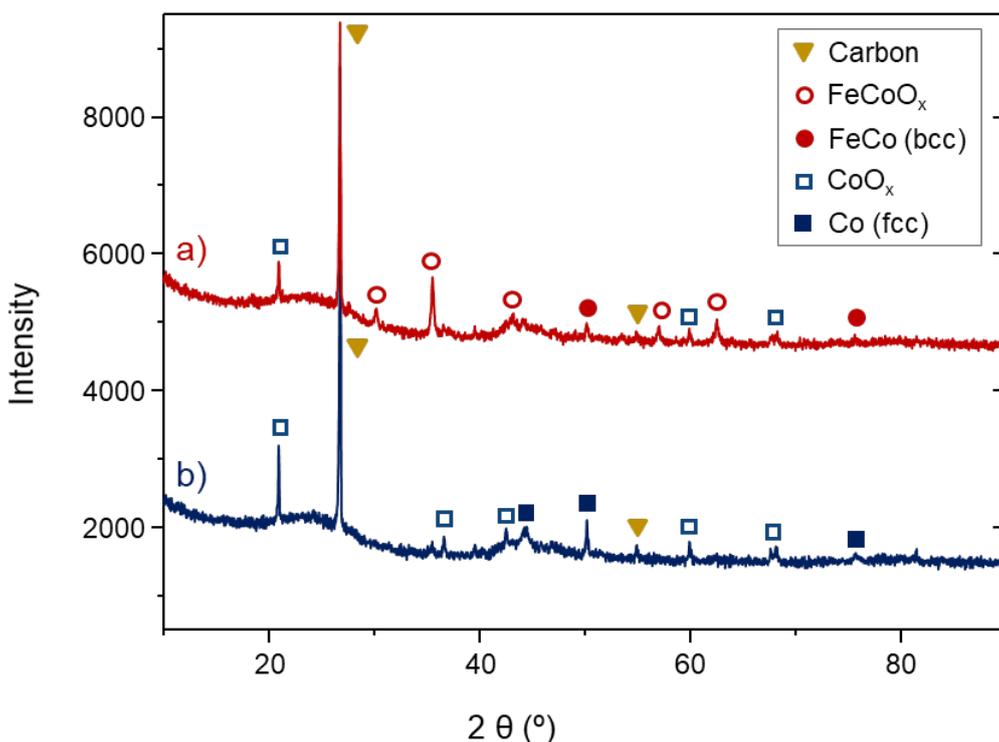
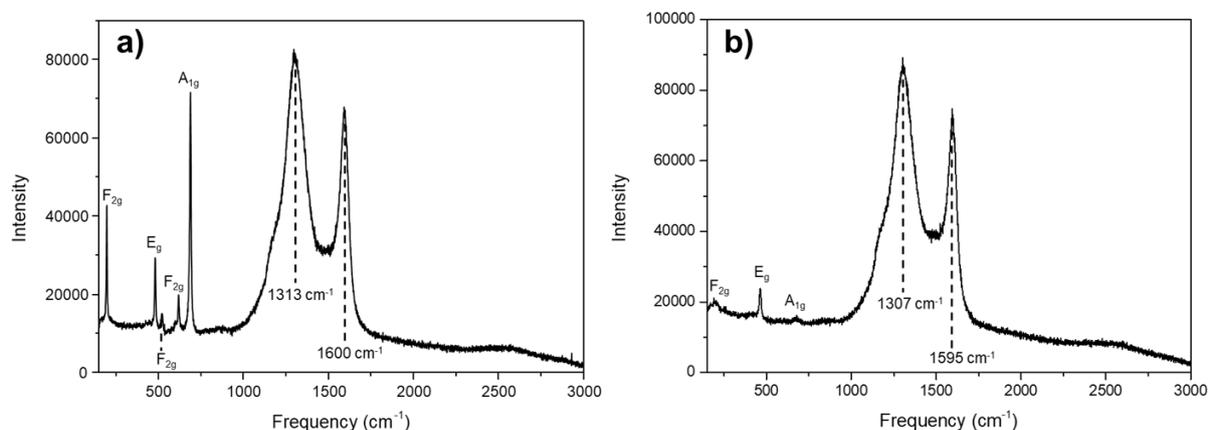


Figure S9. XRD spectra of a) **FeCo@C** and b) **Co@C**.

Raman spectra of **Co@C** and **FeCo@C** NPs (Figures S10 and S11, SI) display two major bands at 1313-1307 cm^{-1} (D peak) and 1600-1595 cm^{-1} (G peak), associated to hydrocarbon materials. The high intensity of the D peak is related to the large percentage of disorder present in these carbon materials. The region between 200 and 800 cm^{-1} of **Co@C** spectrum exhibits the typical vibrational modes of Co_3O_4 ($3F_{2g}$, E_g , and A_{1g}) at 194 (F_{2g}), 474 (E_g), 517 (F_{2g}), 619 (F_{2g}) and 691 (A_{1g}) cm^{-1} . **FeCo@C** spectrum also shows the FeCo_2O_4 vibrational modes but with a lower intensity and slightly shifted to minor frequencies 189 (F_{2g}), 465 (E_g), and 672 (A_{1g}).



Figures S10 and S11. Raman spectra of: a) **Co@C** and b) **FeCo@C**.

The oxidation state and reducibility of these carbon-encapsulated magnetic NPs was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature-programmed reduction (TPR). By TPR we found that the reduction temperature for **Co@C** and **FeCo@C** were 320 °C and 351 °C, respectively (Figures S12-S13). Therefore, Figure S12 (see SI) shows the Co2p area of **Co@C** before and after reduction by H₂ at 400 °C. The as-synthesized **Co@C** spectrum present a main peak at 780.7 eV that can attributed to CoO_x species. Whereas, after reduction conditions (400 °C under H₂ atmosphere during 4 h), the CoO_x surface was totally reduced to Co⁰ since the spectrum only exhibits a single signal at 778.4 eV, characteristic of metallic cobalt. A similar behavior was observed for **FeCo@C** (Figures S13 and S14), where we can see a clear the reduction of Fe and Co in Fe2p and Co2p region, respectively. These results confirm that the surface of the as-synthesized samples is fully oxidized but, under reductive conditions, this surface is easily reduced, which might increase the magnetic heating capacity of the materials.

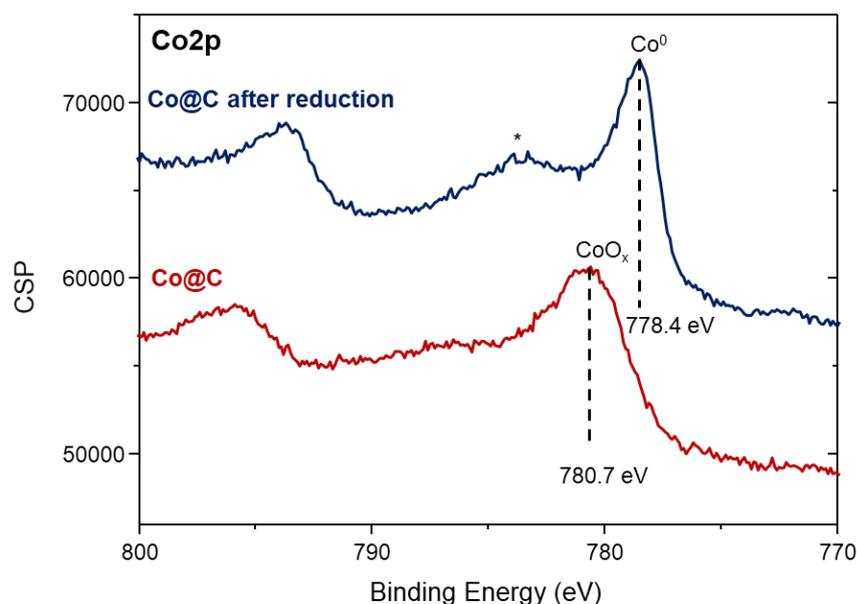


Figure S12. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the Co2p signal of **Co@C** before (red) and after reduction by H₂ at 400 °C (blue). * correspond to the loss feature.

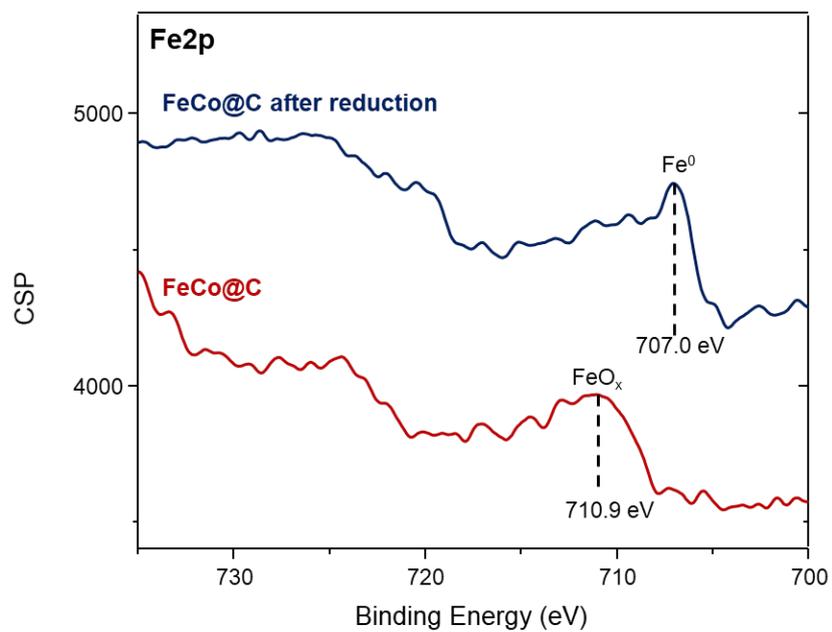


Figure S13. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the Fe2p signal of **FeCo@C** before (red) and after reduction by H₂ at 400 °C (blue).

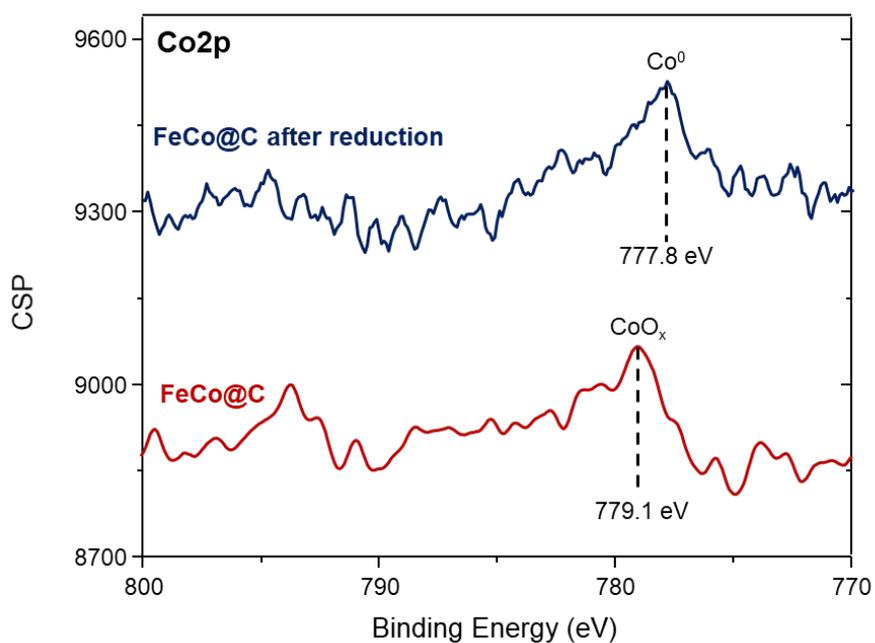


Figure S14. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the Co2p signal of **FeCo@C** before (red) and after reduction by H₂ at 400 °C (blue).

MESURE DE CINETIQUE (DONNEES BRUTES, CHAPITRE 4)

MESURE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

- Ni/CeO₂ (1 wt%) : 1g, Poudre de fer : 2g

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT (Pa) |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|-------------|------------|--------|-----------|
| 190 | 186 | 50 | 25 | 5 | 20 | | | | 120000 |
| 200 | 196,5 | 50 | 25 | 5 | 20 | 1,634551401 | 1,6345514 | 100 | 120000 |
| 215 | 212 | 50 | 25 | 5 | 20 | 4,36218872 | 4,36218872 | 100 | 120000 |
| 230 | 227 | 50 | 25 | 5 | 20 | 9,10765452 | 9,10765452 | 100 | 120000 |

- Ni/Paille (1,3 wt%) : 730 mg

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT Pa |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|-------------|------------|--------|---------|
| 250 | 250 | 40 | 15 | 5 | 20 | 1,082364027 | 1,08236403 | 100 | 120000 |
| 270 | 270 | 40 | 15 | 5 | 20 | 3,842669348 | 3,84266935 | 100 | 120000 |
| 290 | 290 | 40 | 15 | 5 | 20 | 5,595244366 | 5,59524437 | 100 | 120000 |
| 310 | 310 | 40 | 15 | 5 | 20 | 7,714189411 | 7,71418941 | 100 | 120000 |
| 330 | 330 | 40 | 15 | 5 | 20 | 7,373420849 | 7,37342085 | 100 | 120000 |

MESURE DES ORDRES PARTIELS

Ni/CeO₂ (1 wt%) : 1g, Poudre de fer : 2g

- Ordre CO₂
 - Frais

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit Argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT (Pa) |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|------------|------------|--------|-----------|
| 215 | 212 | 40 | 15 | 5 | 20 | 2,60157619 | 2,60157619 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 10 | 10 | 20 | 1,7047281 | 1,7047281 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 5 | 15 | 20 | 1,21043655 | 1,21043655 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 0 | 20 | 20 | 1,26737124 | 1,26737124 | 100 | 120000 |

- Après 4 heures

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit Argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT (Pa) |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|------------|------------|--------|-----------|
| 215 | 212 | 40 | 15 | 5 | 20 | 2,60157619 | 2,60157619 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 10 | 10 | 20 | 1,23326615 | 1,23326615 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 5 | 15 | 20 | 0,91043364 | 0,91043364 | 100 | 120001 |
| | | 40 | 0 | 20 | 20 | 1,02878441 | 1,02878441 | 100 | 120000 |

- Ordre H₂
 - Frais

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit Argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT (Pa) |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|------------|------------|--------|-----------|
| 215 | 212 | 40 | 15 | 20 | 5 | 0,24010957 | 0,24010957 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 10 | 20 | 10 | 0,33973591 | 0,33973591 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 5 | 20 | 15 | 0,59906567 | 0,59906567 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 0 | 20 | 20 | 1,26737124 | 1,26737124 | 100 | 120000 |

- Après 4 heures

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit Argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT (Pa) |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|------------|------------|--------|-----------|
| 215 | 212 | 40 | 15 | 20 | 5 | 0,13886376 | 0,13886376 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 10 | 20 | 10 | 0,30339314 | 0,30339314 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 7 | 20 | 13 | 0,34625035 | 0,34625035 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 5 | 20 | 15 | 0,50171762 | 0,50171762 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 0 | 20 | 20 | 1,02878441 | 1,02878441 | 100 | 120000 |

Système

Ni/Paille (1,3 wt%) : 730 mg

- Ordre CO₂

- Frais

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit Argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT (Pa) |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|-------------|-------------|--------|-----------|
| 310 | 310 | 40 | 15 | 5 | 20 | 7,714189411 | 7,714189411 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 10 | 10 | 20 | 3,086438888 | 3,086438888 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 5 | 15 | 20 | 2,302546697 | 2,302546697 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 0 | 20 | 20 | 1,894737795 | 1,894737795 | 100 | 120000 |

- Après 4 heures

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit Argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT (Pa) |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|-------------|-------------|--------|-----------|
| 310 | 310 | 40 | 15 | 5 | 20 | 5,702552739 | 5,702552739 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 10 | 10 | 20 | 2,655356404 | 2,655356404 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 5 | 15 | 20 | 1,940378356 | 1,940378356 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 0 | 20 | 20 | 1,796328578 | 1,796328578 | 100 | 120000 |

- Ordre H₂

- Frais

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit Argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT (Pa) |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|------------|------------|--------|-----------|
| 290 | 290 | 40 | 15 | 20 | 5 | 0,05882249 | 0,05882249 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 10 | 20 | 10 | 0,582393 | 0,582393 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 5 | 20 | 15 | 1,27449607 | 1,27449607 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 0 | 20 | 20 | 1,8947378 | 1,8947378 | 100 | 120000 |

- Après 4 heures

| T consigne (°C) | T relevée (°C) | Débit total | Débit Argon | Debit CO2 (mL/min) | Debit H2 (mL/min) | X(CO2) | Y(CH4) | S(CH4) | PTOT (Pa) |
|-----------------|----------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|------------|------------|--------|-----------|
| 290 | 290 | 40 | 15 | 20 | 5 | 0,05463843 | 0,05463843 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 10 | 20 | 10 | 0,53719223 | 0,53719223 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 5 | 20 | 15 | 1,14199726 | 1,14199726 | 100 | 120000 |
| | | 40 | 0 | 20 | 20 | 1,79632858 | 1,79632858 | 100 | 120000 |

SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

La spectroscopie Mössbauer (ou résonance gamma nucléaire) du ^{57}Fe consiste en l'absorption résonnante d'un rayon gamma émis par une source de ^{57}Co radioactive. En d'autres termes, elle permet d'observer dans les solides l'absorption résonnante de photons gamma. L'énergie de la source étant constante, les niveaux d'énergie du ^{57}Fe sont sondés en modifiant l'énergie de la source par effet Doppler, soit, en modifiant la vitesse relative de la source par rapport à l'échantillon. Le spectre obtenu est par conséquent exprimé en unité de vitesse et traduit l'environnement des atomes de fer. Au sein d'un réseau cristallin, on identifie la nature des interactions dites hyperfines. Elles sont de nature électrique ou magnétique et provoquent une levée de dégénérescence (respectivement en doublet et sextet) des niveaux énergétiques atomiques. La distribution spectrale des photons émis et absorbés est une fonction lorentzienne qu'il est possible d'interpréter comme la contribution de ces différentes interactions hyperfines:

- Le déplacement isomérique δ (mm/s). L'interaction électrique entre la charge du noyau et les charges électrostatiques environnantes provoque un déplacement des niveaux d'énergie fondamentaux et excités du ^{57}Fe . Le déplacement isométrique correspond au décalage induit par ce déplacement entre les raies d'absorption et d'émission de ces niveaux. Il apporte des informations sur la nature des liaisons et l'état d'oxydation de l'atome absorbant.
- L'éclatement quadripolaire Q (ou Δ) (mm/s) : renseigne sur le gradient électrique de l'atome (soit la symétrie électrique du noyau) qui lève la dégénérescence de chaque niveau de spin. On le mesure par l'éclatement du signal en doublet et cela apporte des informations sur la modification du gradient de champ électrique du noyau (défauts ponctuels et déformations).
- Le champ hyperfin $\mu_0 H_{\text{hyp}}$ (ou simplement H) (T) : il est proportionnel à l'effet d'interaction magnétique (EM) entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique interne (ou externe) au solide. Cela induit l'éclatement du signal en sextet et renseigne sur la capacité de couplage magnétique du noyau et un champ magnétique interne ou externe au solide.
- Un paramètre additionnel d'ajustement de la largeur des pics du sextet, W (mm/s).

Ces différentes interactions sont schématisées ci-dessous sur la Figure 1 tirée de l'article de J.M.M. Millet sur l'usage de la spectroscopie Mössbauer pour des applications en catalyse^[1].

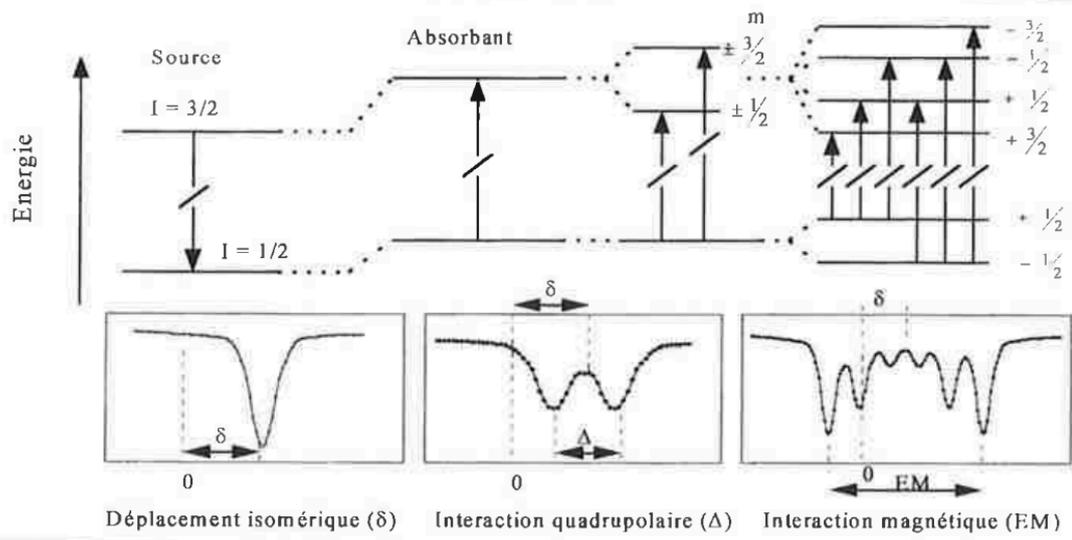


Figure 1: Actions des interactions hyperfines sur les niveaux nucléaires et leurs effets sur les spectres Mössbauer. Cas du ^{57}Fe . Figure tirée de ^[1]

MESURES ZFC/FC

Les mesures FC/ZFC (*Field Cooling/Zero Field Cooling* en anglais) permettent d'accéder aux paramètres magnétiques intrinsèques de nanoparticules magnétiques (T_B et K_{eff} notamment) mais apportent aussi des renseignements sur les éventuelles interactions subsistantes dans un échantillon. Pour limiter, voir tenter d'éliminer, les interactions inter-particules, on travaille dans un échantillon très fortement dilué et immobilisé dans une matrice organique. Dans notre cas, la matrice est le tétracosane.

La mesure ZFC commence par refroidir l'échantillon sans champ magnétique jusqu'à 5K, température inférieure à la température de blocage des nanoparticules. Leur aimantation est alors distribuée aléatoirement et de manière homogène dans toutes les directions de l'espace. L'aimantation moyenne est donc nulle. Si on leur applique un faible champ magnétique, ce champ permet de rester dans l'hypothèse dite de régime de réponse linéaire, pour laquelle la dérivée de la susceptibilité magnétique χ définie par $\chi = \frac{M}{H}$ est constante. L'aimantation est mesurée en fonction de la température, jusqu'à 300K. Les particules restent dans un état bloqué mais leurs moments s'alignent légèrement sur le champ et l'aimantation mesurée augmente. Au voisinage de T_B les particules passent alors d'un état bloqué à l'état superparamagnétique et l'aimantation chute en $1/T$.

La mesure FC commence à 300K après avoir effectué la ZFC. En laissant le champ appliqué on baisse la température. Ainsi, à haute température, les particules sont dans leur état superparamagnétique, et les courbes ZFC et FC se superposent. En refroidissant, les particules sont à nouveau bloquées, mais les moments magnétiques restent alignés sur celui du champ magnétique appliqué. Dès lors, l'aimantation n'est pas nulle. Dans un cas idéal de particules sans aucune interaction et parfaitement monodisperses, la séparation des courbes ZFC/FC se produit à T_B . Dans un échantillon plus réaliste où la taille des particules est polydisperse, le décrochage des courbes se produit à une température appelée température d'irréversibilité T_{irr} avec $\Delta T_{B/\text{irr}}$ proportionnel à la distribution en volume des particules. Les courbes ZFC, FC ainsi que T_{irr} et T_B sont représentées sur la Figure 2 ci-dessous.

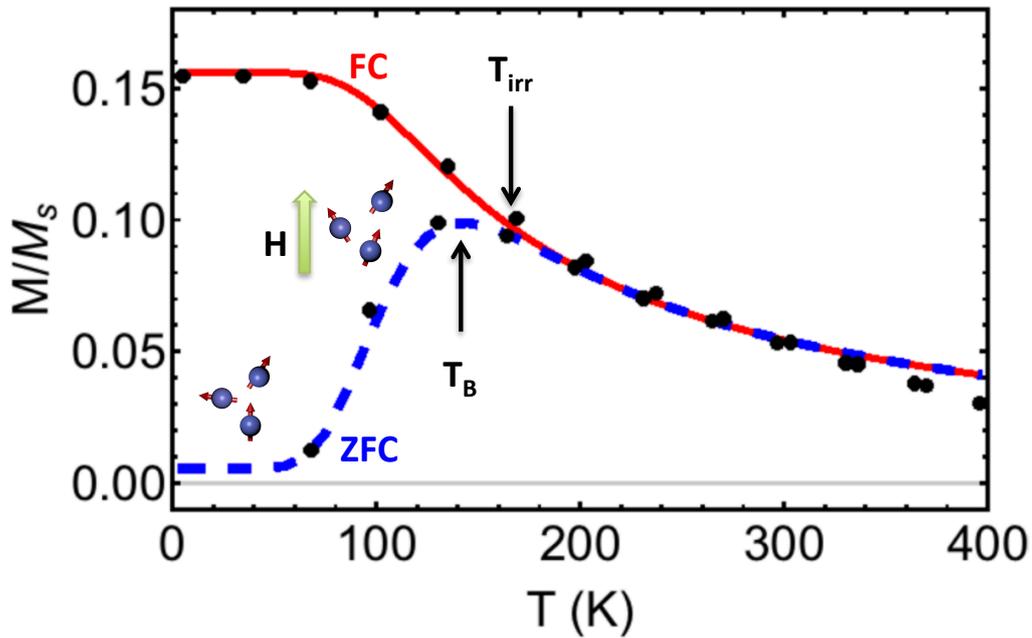


Figure 2: Interprétation des courbes ZFC/FC, figure tirée et adaptée de ^[2] dans le cas de particules de 7nm de Fe₃O₄ soumises à un champ de 100e

Dans le cas idéal où les interactions entre particules ont été éliminées par dilution, l'expression de la susceptibilité magnétique (Equation 1) mesurée sur la courbe FC en fonction de 1/T permet d'obtenir une droite passant par 0. L'écart à 0 obtenu dans un échantillon permet alors d'estimer la force des interactions restantes entre particules exprimée par la température d'interaction inter-particules θ , ou énergie de couplage dipolaire. Cette analyse est appelée de Curie-Weiss.

$$\text{Équation 1} \quad \chi(T) = \frac{M(T)}{H} = \frac{\mu_0 M_s^2(T)V}{3k_B(T-\theta)}$$

SPECTROSCOPIE EELS/EDS

Afin d'analyser la structure et la composition de nanoparticules, il est possible d'ajouter à l'observation par microscopie électronique en transmission des techniques de spectroscopies basées sur l'interaction inélastique des électrons du faisceau incident avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon étudié. Ces interactions provoquent la transition des électrons vers un état excité. Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon X et d'une perte d'énergie de l'électron du faisceau incident. Ces phénomènes sont caractéristiques d'un élément chimique et peuvent être étudiés de deux manières (Figure 3)^[3]:

- Analyse dispersive en énergie des rayons X (*energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS*)

Cette technique permet d'étudier les rayons X générés par le retour à l'état fondamental des électrons excités par le faisceau incident. L'énergie associée est caractéristique des éléments chimiques qui composent l'échantillon étudié.

- Pertes d'énergie (*electron energy loss spectrometry, EELS*)

Par cette méthode, on étudie la perte en énergie des électrons ayant traversé l'échantillon. En effet, le choc inélastique d'un électron du faisceau incident entraîne un transfert d'énergie à un électron de l'échantillon. Cette énergie est encore une fois caractéristique des éléments qui composent l'échantillon étudié et est mesurée à l'aide d'un spectromètre localisé à la base de la colonne du MET.

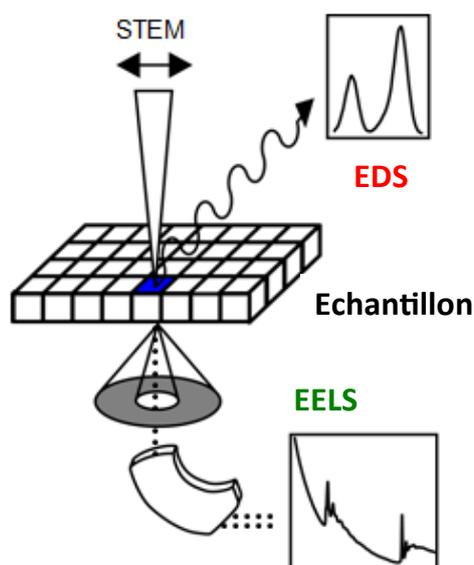


Figure 3: Représentation schématique des techniques de spectroscopies EDS et EELS

L'utilisation de ces deux méthodes de caractérisation est généralement complémentaire dans la mesure où le domaine énergétique mesuré par EDS est plus étendu que par EELS mais sa résolution

en énergie est plus faible^[3,4]. Il a été discuté que pour certains éléments tels que les métaux de transition, l'EELS permet une meilleure détectabilité que l'EDS^[5]. Cependant, la dégradation de l'échantillon sous le faisceau incident limite la précision de la caractérisation. La modification de l'intensité du courant ou de la tension d'accélération ne permettent a priori pas de s'affranchir de ce phénomène. Ainsi, les particules de FeCo ont été caractérisées au LPCNO par spectroscopie EELS de manière plus précise que par EDS^[6]. Pour ces raisons, nous avons donc opté pour la caractérisation des alliages Fe-Co par la technique EELS non pas en effectuant une cartographie (temps d'acquisition long devant la vitesse de dégradation sous le faisceau) mais par tracé d'un profil le long duquel on peut analyser la composition élémentaire.

RÉFÉRENCES

- [1] J. Millet, *Actual. Chim.* **1997**, 39–40.
- [2] K. L. Livesey, S. Ruta, N. R. Anderson, D. Baldomir, R. W. Chantrell, D. Serantes, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1–9.
- [3] B. Jouffrey, M. Karlik, *Tech. l'Ingénieur* **2008**, 0–8.
- [4] A. Varambhia, L. Jones, A. London, D. Ozkaya, P. D. Nellist, S. Lozano-Perez, *Micron* **2018**, *113*, 69–82.
- [5] R. F. Egerton, M. Watanabe, *Ultramicroscopy* **2018**, *193*, 111–117.
- [6] C. Garnero, M. Lepasant, C. Garcia-Marcelot, Y. Shin, C. Meny, P. Farger, B. Warot-Fonrose, R. Arenal, G. Viau, K. Soulantica, et al., *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1379–1386.

Multi-scale approach of catalysis activated by magnetic heating for renewable energy storage

The depletion of fossil-based energy along with the increase of greenhouse gases emissions incite the investigation of alternative energy production ways and CO₂ valorisation processes. In this context, magnetically induced catalysis enables to reach these targets in an adaptive and dynamic way, which is not possible by technologies based on classical heating, and offers the possibility to store the excess of intermittent renewable energy production. For example, this technology can be used through a power-to-gas process thanks to the Sabatier reaction coupled with CO₂ capture and water electrolysis.

In this PhD thesis, we study the magnetically induced catalysis through a multi-scale approach. We first focused on the synthesis and characterization of nano-heating materials. Then, in a second step, we adjusted the composition of the catalytic bed in order to maximize the performances and the energy efficiency of the process while evaluating its environmental impact.

Thus, in the case of FeC, we highlight the effect of the heating agents agglomeration on their heating performances in order to optimize this property thanks to an appropriate use of ligands. Furthermore, the temperature reached through magnetic hyperthermia could be adjusted by tuning their Curie temperature (ferro to paramagnetic transition) through the progressive incorporation of Co in Fe_{1-x}Co_x alloys. This enabled us to perform high temperature catalysis (>600°C) with significant activation of highly endothermic reactions such as dry reforming of methane and propane, and dehydrogenation of propane. The encapsulation of these heating agents offers high stability to the catalytic system despite the high thermal energy and important amount of deposited carbon through catalysis.

Moreover, we highlighted key parameters for the CO₂ methanation process optimization such as gas flow, up/downflow configuration and the properties of the heating material. This way, we identified a cheap, highly efficient and easy to prepare composition that enables us to magnetically activate the Sabatier reaction with an energy efficiency up to 30%. This value can be projected in a near future up to 75%. This work has allowed envisaging the design of a catalytic reactor for a pilot process purpose. Finally, the environmental analysis of this alternative power-to-gas process coupled with CO₂ capture and water electrolysis has been performed both at the 2020 and 2050 horizons by a life cycle assessment. The results demonstrate the high interest of this process, environmentally comparable with traditional external-heated ones, and validate the strategy of coupling renewable energies with this technology for their successful storage despite their intermittency.

Keywords: Synthesis / Catalysis / Magnetism / Energy

Etude multi-échelle de l'activation de réactions catalytiques par chauffage magnétique pour le stockage des énergies renouvelables

La déplétion des énergies fossiles et l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre nous incitent à étudier des voies alternatives de production d'énergie mais aussi de valorisation du CO₂. L'activation de réactions catalytiques par chauffage magnétique permet, dans ce contexte, de répondre à ces objectifs en offrant la possibilité de stocker de manière dynamique et adaptable les énergies renouvelables intermittentes, ce qui n'est pas possible pour les technologies basées sur un chauffage classique. Cette technologie permet par exemple d'effectuer le procédé power-to-gas par la réaction de Sabatier couplée à la capture du CO₂ et l'électrolyse de l'eau.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié de manière multi-échelle l'activation de réactions catalytiques en travaillant d'abord sur la synthèse et la caractérisation de nano-agents chauffants puis sur la composition du lit catalytique afin d'optimiser les performances catalytiques et de maximiser l'efficacité énergétique du procédé tout en évaluant son impact environnemental.

Les résultats obtenus nous ont permis de comprendre l'effet de l'agglomération des agents chauffants sur leurs propriétés de chauffe afin d'optimiser leur synthèse dans le cas des carbures de fer grâce à l'utilisation de ligands adaptés. Dans un second temps, l'incorporation de Co dans des alliages Fe_{1-x}Co_x nous a permis d'ajuster la température réactionnelle par augmentation de la température de Curie du matériau (transition ferro-paramagnétique) tout en conservant de bonnes propriétés de chauffe afin d'activer des réactions d'intérêt pétrochimique (réformage à sec du méthane et du propane, déshydrogénation du propane) opérant à hautes températures (>600°C). L'encapsulation des agents chauffants dans une coquille de carbone offre une bonne stabilité au système, malgré la haute température atteinte et le dépôt important de carbone.

De plus, nous avons pu mettre en lumière l'importance de paramètres clés dans l'optimisation du procédé de méthanation du CO₂ tels que le débit des gaz réactionnels, la configuration ascendante ou descendante des flux gazeux mais aussi le choix du matériau chauffant. De cette manière, nous sommes parvenus à identifier une composition peu onéreuse, efficace et facile à préparer dont l'efficacité énergétique dépasse 30% et pouvant être raisonnablement projetée à plus de 75% dans un futur proche. Ce travail d'optimisation du lit catalytique et de pré-dimensionnement de réacteur nous permettent alors d'envisager une installation pilote du procédé. L'analyse environnementale du power-to-gas activé par chauffage magnétique couplé aux technologies de capture du CO₂ et d'électrolyse de l'eau aux horizons 2050 rend le procédé comparable avec les technologies traditionnelles par chauffage externe et confirme l'intérêt du couplage avec les énergies renouvelables intermittentes.

Mots clés : Synthèse / Catalyse / Magnétisme / Energie