

# Microscopie électronique « operando » pour le suivi in-situ de l'activation des catalyseurs et des réactions catalytiques

Simona Moldovan<sup>1</sup>, Ovidiu Ersen<sup>1</sup>, Sophie Carencu<sup>2</sup>, David Porthault<sup>2</sup>, Clément Sanchez<sup>2</sup>, Jean-Jacques Gallet<sup>3,4</sup>, Fabrice Bournel<sup>3,4</sup>, Giorgia Olivieri<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Universités – UPMC Univ Paris 06 – CNRS – Collège de France, 11 Place Berthelot, 75005 Paris.*

<sup>3</sup>*Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, Sorbonne Universités – UPMC Univ Paris 06 – CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France*

<sup>4</sup>*Synchrotron-Soleil, L'orme des Merisiers, 91190 Saint Aubin, France*

simona.moldovan@ipcms.unistra.fr; Téléphone : 0388107104; Fax : 0388107248

## 1. INTRODUCTION

Afin de comprendre le comportement dynamique des nanomatériaux à l'échelle atomique dans des conditions proches de celles utilisées dans les applications, des nouvelles méthodologies d'analyse en microscopie électronique en transmission ont été développées. Elles consistent à placer les structures d'intérêt dans des environnements parfaitement contrôlés et les étudier en utilisant les modes de travail compatibles avec cette contrainte d'environnement. Le développement des microscopes environnementaux proprement dits ont permis ces dernières années de réaliser des expériences in-situ avec une résolution atomique, mais ceci à des pressions relativement faibles (autour de 25 mbar) qui ne reflètent pas toujours celles que le matériau subit lors de son utilisation. Ces conditions ne sont pas représentatives de l'utilisation de ces matériaux dans des applications, plus particulièrement dans le domaine de la catalyse où les pressions dans les réacteurs sont largement supérieures ou dans celui des matériaux où l'interaction entre la phase gazeuse et la matière est un facteur important dans la transformation du matériau. Pour résoudre ces inconvénients, une nouvelle génération de porte-objet environnemental a été développée, permettant de travailler dans des conditions extrêmes de température et pour des pressions allant jusqu'à une atmosphère.

Dans ce cadre général, le but de l'étude présentée ici est de suivre les transformations structurales, morphologiques et chimiques des systèmes nanoparticulaires à base de borure de cobalt (CoB) soumis à des conditions environnementales représentatives pour leur utilisation (différents gaz à des pressions atmosphériques). Ces nanostructures sont susceptibles d'être utilisées en catalyse pour des réactions de méthanation et par conséquent cette approche devrait permettre un couplage direct entre la réaction catalytique et leur caractérisation structurale et chimique sous conditions réactionnelles.

## 2. RESULTATS

### 2.1 Conditions expérimentales

Les nanocristaux de CoB ont été synthétisés en utilisant un procédé en phase liquide en milieu « sels fondus » avec comme précurseur un borohydrure et un sel de cobalt [1, 2]. L'étude par microscopie électronique en mode champ sombre annulaire du système initial a démontré la formation des nanoparticules de CoB avec des diamètres allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, dans une matrice amorphe de bore. La présence des clusters métalliques a été également observée dans la matrice.

Les études in-situ par microscopie environnementale ont été réalisées en insérant l'échantillon sous forme de poudre dans un porte-objet environnemental « Atmosphere » (PROTOCHIPS), permettant d'atteindre des pressions atmosphériques et avec une précision de contrôle de la température de quelques degrés. Les échantillons ont été soumis successivement à un traitement thermique de décontamination sous atmosphère d'Ar à 150°C, ensuite à une température de 400°C en milieu réducteur de H<sub>2</sub> pur et finalement à un environnement réactionnel de CO<sub>2</sub>, toutes les étapes étant réalisées sous une pression de gaz de 1 atm. Le suivi in-situ des agrégats choisis a été réalisé en utilisant le mode d'imagerie champ sombre annulaire aux grands angles dans lequel le contraste, proportionnel au numéro atomique moyen, permet de séparer facilement la phase métallique de la matrice. Le microscope utilisé est un JEOL 2100F équipé d'un correcteur d'aberration sphérique au niveau de la sonde électronique, avec une résolution limite de 0.11 nm en mode STEM. La présence du gaz à l'intérieur de la cellule et de deux membranes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (épaisseur totale environ 50 nm) qui la délimitent permet cependant l'obtention des images de haute résolution.

### 2.2 Suivi par MET in-situ sous Ar@150°C, H<sub>2</sub>@400°C, CO<sub>2</sub>@400°C, à pression atmosphérique

Les images STEM-HAADF d'un agrégat représentatif de l'ensemble de l'échantillon sont présentées dans la figure ci-dessous. Notons que les images ont été enregistrées dans les conditions environnementales précisées et

n'ont pas nécessité de revenir dans le domaine des basses températures ou pressions ou d'attendre la stabilisation de la zone choisie après un changement des paramètres.

Le traitement initial sous Ar permet d'acquérir des images à haute résolution en mode STEM en s'affranchissant de l'effet de contamination inhérent au dépôt de ce type d'échantillon préparé par drop-casting sur les membranes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Des nanoparticules de CoB et des clusters métalliques ont été ainsi observés dans la matrice de bore. Le traitement en atmosphère réductrice de  $\text{H}_2$  conduit à une transformation du cobalt dans sa phase métallique et à une migration vers l'extérieur des agrégats. Finalement, nous avons constaté que l'exposition du même agrégat à une atmosphère de  $\text{CO}_2$  ne conduit pas à reformer la structure initiale.

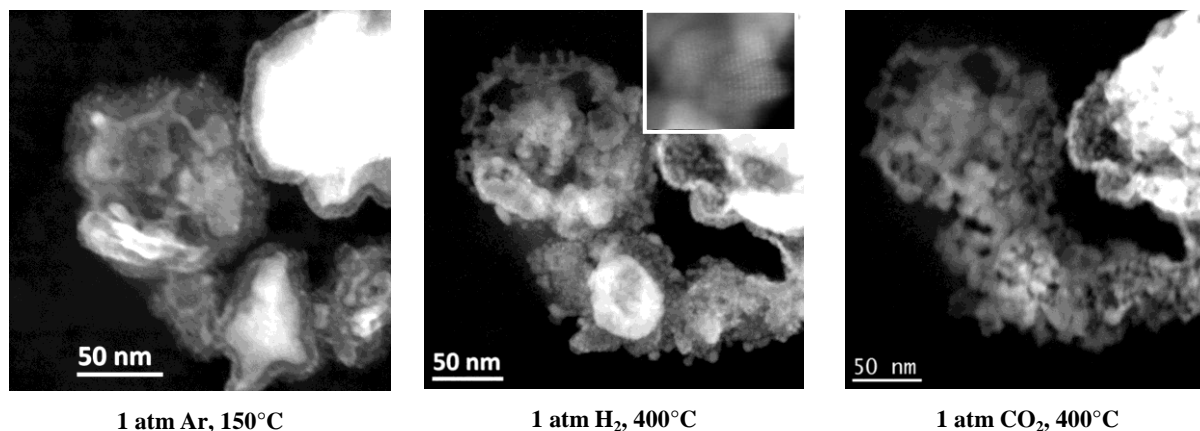


Figure 1. Images STEM-HAADF d'un agrégat de CoB@B choisi, dans les conditions environnementales suivantes : Ar à 1 atm et 150°C (gauche),  $\text{H}_2$  à 1 atm et 400°C (milieu),  $\text{CO}_2$  à 1 atm et 400°C. En insert au milieu : image haute résolution d'une nanoparticule de Co réduite instantanément sous  $\text{H}_2$ .

### 2.3 Discussion des résultats obtenus par TEM « operando » et XPS

Ces observations en microscopie environnementales ont permis de corroborer des observations réalisées sur la station *Near-Ambient Pressure XPS* de la ligne *TEMPO B* au synchrotron *SOLEIL*. Cette spectroscopie in-situ montre que les nanoparticules de CoB exposées à un gaz réducteur ( $\text{H}_2$ ) se décomposent pour donner du cobalt métallique et des oxydes de bore. La microscopie environnementale a ici confirmé cette ségrégation et a montré son influence sur la structure locale du matériau.

## 3. CONCLUSION

La microscopie électronique environnementale en mode operando permet de simuler des conditions réactionnelles d'activation et d'utilisation des catalyseurs sous forme de nanoparticules. Ceci est possible aujourd'hui grâce au développement des nouvelles cellules environnementales permettant de suivre ces processus à l'échelle nanométrique à haute température et haute pression dans différents types d'environnement. La conception de ces nano-réacteurs permet de contrôler parfaitement les conditions réactionnelles au voisinage de l'objet, avec une dégradation minimale des résolutions spatiales et énergétiques. Pour une meilleure compréhension de la dynamique des processus impliqués, une comparaison avec d'autres méthodes d'étude in-situ, comme par exemple l'XPS sous pression proche de l'ambiante, est indispensable, en permettant d'obtenir des informations à différentes échelles avec différentes sensibilités. Dans le cas du système CoB, l'étude des caractéristiques de la phase métallique dans des environnements neutres, réducteurs et réactionnels a permis de mettre en évidence la diffusion des atomes de cobalt et leur ségrégation à des endroits spécifiques du catalyseur, en parfait accord avec les résultats obtenus par XPS. D'autres systèmes similaires (borures et nitrures métalliques) sont en cours d'étude pour déterminer leur évolution à travers les différentes phases métastables à l'échelle nanométrique lorsqu'ils sont soumis à des conditions réactionnelles proches de celles utilisées dans les réacteurs.

## REFERENCES

- [1] D. Portehault, S. Devi, P. Beaunier, C. Gervais, C. Giordano, C. Sanchez, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3262.
- [2] S. Carencu, D. Portehault, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7981.