

Apport de la microscopie électronique en transmission à l'étude de catalyseurs

F.J. Cadete Santos Aires*, M. Aouine

IRCELYON. Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256 CNRS/Université Lyon1.
2, Avenue Albert Einstein. 69626 – Villeurbanne cedex. France.

Résumé – Les catalyseurs, étant généralement des solides très divisés de dimensions nanométriques, nécessitent l'utilisation de techniques permettant l'identification au niveau nanométrique et sous-nanométrique d'inhomogénéités morphologiques, structurales, interfaciales et de composition chimique ayant un rapport direct avec leurs performances catalytiques. La microscopie électronique en transmission joue un rôle important dans la caractérisation de ces nano-objets. Nous illustrerons ceci par divers exemples d'études de catalyseurs : identification de phases actives, problèmes de désactivation, etc.

1. Introduction

Les réactions catalytiques nécessitent l'adsorption et l'éventuelle dissociation des réactifs à la surface des catalyseurs. Cette prépondérance du rôle de la surface du catalyseur dans l'acte catalytique implique l'utilisation de matériaux très divisés de façon à augmenter le rapport atomes de surface/atomes de volume pour une plus grande efficacité, pour avoir accès à de propriétés spécifiques et dans un souci d'économie d'atomes. Ainsi les catalyseurs sont souvent constitués de particules nanométriques supportées sur des matériaux de faible densité et également plus ou moins divisés suivant les applications.

La plupart des techniques de caractérisation utilisées pour étudier ces matériaux n'ont pas de haute résolution spatiale et apportent ainsi des informations complémentaires spécifiques sur l'ensemble du catalyseur. La microscopie en général et, surtout la microscopie électronique en transmission avec les techniques analytiques qui peuvent lui être associées, a l'avantage de pouvoir sonder les matériaux au niveau sub-nanométrique et d'en extraire des informations très localisées sur la morphologie, les variations de structure et composition chimique, les interfaces dans le matériau. Ces propriétés peuvent ensuite être mises en parallèle avec les informations globales obtenues par d'autres techniques et permettre d'élucider leur comportement en catalyse ainsi que d'orienter la synthèse de matériaux catalytiques à propriétés spécifiques (activité, sélectivité, multifonctionnalité, etc.).

Nous donnerons des exemples d'études de catalyseurs concernant, entre autres, la caractérisation de catalyseurs frais, de l'identification de phases actives, de problèmes de désactivation de catalyseurs ainsi que notre toute première approche en tomographie électronique [1].

2. Microscopes électroniques en transmission

Pour les différentes études ici présentées, nous utilisons deux microscopes électroniques en transmission équipés d'une pièce polaire haute résolution (UHR) et d'un spectromètre EDX Pentafet-LinK Isis d'Oxford Insts. :

- un JEOL JEM 2010 équipé d'un canon thermoionique avec une pointe LaB₆;
- un JEOL JEM 2010F (TEM/STEM), équipé d'un canon à émission de champ de type « Schottky », d'un détecteur HAADF et d'un DigiPEELS de Gatan Inc., permettant l'utilisation de sondes nanométriques et sous-nanométriques (< 0.2 nm – 2.4 nm) avec une intensité suffisante pour des applications analytiques et/ou en imagerie HAADF.

3. Exemples d'études de catalyseurs

Dans la page suivante nous présentons quelques exemples d'études de catalyseurs :

- (i) Catalyseurs frais (Figure 1) : détermination de la structure et de la composition chimique locale de catalyseurs métalliques et bi-métalliques [2] supportés.
- (ii) Dopage de silices mésoporeuses (Figure 2) pour la déshydrogénation oxydante du propane [3]. Le but d'un dopage est généralement de modifier les propriétés (activité/sélectivité) d'un catalyseur ou de le rendre bi-fonctionnel.
- (iii) Désactivation d'un catalyseur à base de Pd par enrobage de la phase active par le support pendant la combustion du méthane [4].
- (iv) Identification d'une nouvelle phase active (MoV_{0.33}Te_{0.22}Nb_{0.11}O_x) dans l'oxydation du propane en acide acrylique. La détermination de la phase s'est faite par l'association de résultats de DRX, d'EDX et de METHR en utilisant une phase proche (Cs_x(Nb,W)₅O₁₄) pour élaborer le modèle [5].
- (v) Tomographie électronique de particules de Pd ayant des morphologies contrôlées [1].

* Auteur à contacter : francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr – Tel : 04 72 44 53 03

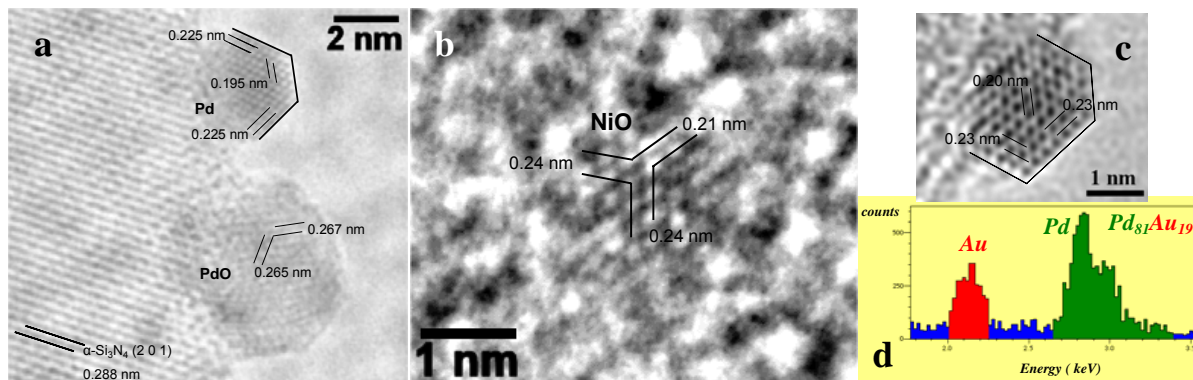


Figure 1 – Catalyseurs frais : (a) co-existence de nanoparticules de Pd et de PdO sur α -Si $_3$ N $_4$ (catalyseur de combustion du méthane) ; (b) nanoparticule de NiO synthétisée par ablation laser dans l'eau ; (c) Nanoparticule de PdAu synthétisée par ablation laser sous vide et le spectre EDX associé (d).

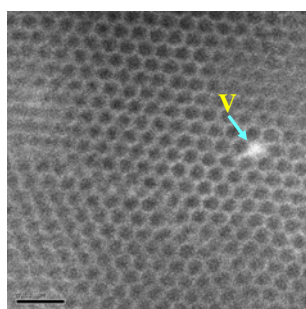


Figure 2 – Identification par HAADF de dopants VO $_x$ dans une silice mésoporeuse (pore : 3 nm).

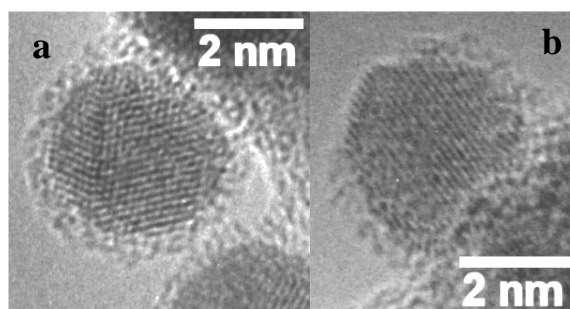


Figure 3 – Désactivation d'un catalyseur [5] : Nanoparticules de PdO sur β -Si $_3$ N $_4$ totalement (a) et partiellement (b) enrobées pendant la combustion du méthane.

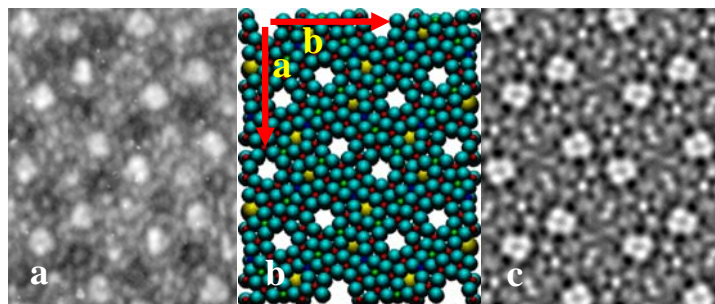


Figure 4 – Identification d'une nouvelle phase active dans l'oxydation de propane en acide acrylique (MoV $_{0,33}$ Te $_{0,22}$ Nb $_{0,11}$ O $_x$) [4] : (a) image expérimentale ; (b) modèle ; (c) image simulée.

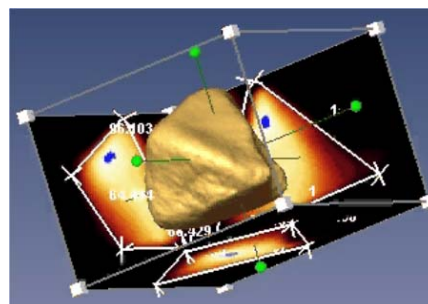


Figure 5 – Reconstruction 3D (tomographie par imagerie HAADF) d'une bi-pyramide de Pd (~ 30 nm) [1].

4. Conclusion

La microscopie électronique avec les techniques analytiques associées est un outil de choix incontournable pour extraire des informations locales au niveau nanométrique et atomique sur la morphologie, la structure, la composition chimique, l'interface avec le support de catalyseurs. Ces informations sont essentielles pour comprendre les performances catalytiques de ces matériaux et pour pouvoir envisager la synthèse de nouveaux catalyseurs à propriétés spécifiques. L'avenir des études de catalyseurs par microscopie électronique passe indubitablement par l'accès à des appareils environnementaux [6] permettant de « visualiser » au niveau nanométrique et sous-nanométrique les étapes de synthèse menant au catalyseur et ensuite de suivre leur comportement et leur évolution pendant l'acte catalytique.

5. Références

- [1] développée, dans le cadre du CLYME, en étroite collaboration avec (et sous l'impulsion de) T. Epicier et S. Benlekbir (MATEIS, Insa de Lyon) avec des synthèses de M. Bausach et G. Berhault (IRCELYON).
- [2] F.J. Cadete Santos Aires et al., Proc. EUREM XII (Brno), Vol.II (Physical Sciences), 2000, 395-396.
- [3] M. Aouine, B. Kilos, J.C. Volta (non publié).
- [4] M. Aouine et al., Chem. Commun., 2001, 1180-1181.
- [5] F.J. Cadete Santos Aires et al., Catal. Today **117** (2006) 518-524.
- [6] S. Giorgio et al., Ultramicroscopy **106** (2006) 503-507.