

Application de la microscopie électronique 3D à l'étude des matériaux pour la catalyse hétérogène

Ovidiu Ersen^{a,*}, Jacques Werckmann^a, Corinne Ulhaq^a, Charles Hirlimann^a, Fanny Tihay^b, Cuong Pham-Huu^c, Corinne Crucifix^d, Patrick Schultz^d

^a Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

^b Institut Français de Pétrole

^c Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse

^d Institut de Génétique et Biologie Moléculaire et Cellulaire

La microscopie électronique 3D en mode conventionnel a été appliquée à l'étude des nano-objets dans le but d'obtenir des informations quantitatives sur la morphologie ou la structure interne des objets, ainsi que sur la distribution spatiale des nano-composants dans une matrice. Pour un ensemble de catalyseurs distribués dans un volume, en utilisant la reconstruction obtenue à partir d'une série de projections, l'analyse statistique de leurs caractéristiques géométriques, positions ou densité volumique devient ainsi possible. La sensibilité de cette technique au caractère volumique des objets nous permet d'obtenir des informations difficilement accessibles par d'autres techniques de caractérisations, comme par exemple la porosité ou la surface spécifique d'un nanomatériau poreux, paramètre d'une importance cruciale en catalyse.

Les derniers progrès réalisés en science des matériaux nécessitent une détermination et un contrôle de la microstructure à une échelle parfois subnanométrique. Il s'agit surtout des nanomatériaux qui sont présents dans de nombreux domaines d'intérêt majeur, comme la catalyse, l'électronique de spin, l'industrie pharmaceutique, les bioénergies. Leurs propriétés macroscopiques dépendent étroitement de leur structure, morphologie ou composition chimique à l'échelle nanométrique. Pour caractériser et améliorer ces nanostructures composites artificielles qui deviennent de plus en plus complexes, il faut donc mettre en place des techniques capables de fournir des informations réelles sur leur organisation à cette échelle et de préférence dans toutes les dimensions de l'espace. En microscopie électronique, la technique associée est la microscopie électronique à trois dimensions (3D-TEM) [1,2] qui permet de reconstruire le volume d'un objet à partir des observations faites à deux dimensions.

Une première classe d'objets à laquelle nous avons appliqué cette technique concerne les systèmes dans lesquels des nanotubes de carbone ont été utilisés comme support pour insérer des catalyseurs à l'intérieur sous forme de nanoparticules ou de nanofils à partir d'un sel métallique en solution aqueuse. Ainsi, pour un système composé d'un nanotube et des nanoparticules de Pd, l'exploitation quantitative du volume reconstruit nous a permis d'obtenir une distribution statistique de la taille de particules, mais également d'estimer la proportion des particules situées à l'intérieur par rapport au nombre total, ce qui est impossible à partir des projections. De cette manière nous avons pu mettre en évidence l'influence du diamètre intérieur du nanotube sur le processus d'insertion des nanoparticules et montrer que, pour un diamètre inférieur à 15 nm, les forces capillaires ne sont plus suffisantes pour faire pénétrer dans le nanotube la solution de sel métallique. De plus, l'analyse du volume reconstruit de l'objet a également mis en évidence la présence d'une phase résiduelle située à l'intérieur et à l'extérieur du nanotube, avec un contraste nettement amélioré dans les sections volumiques par rapport aux projections de départ (Figures 1b et 1c).

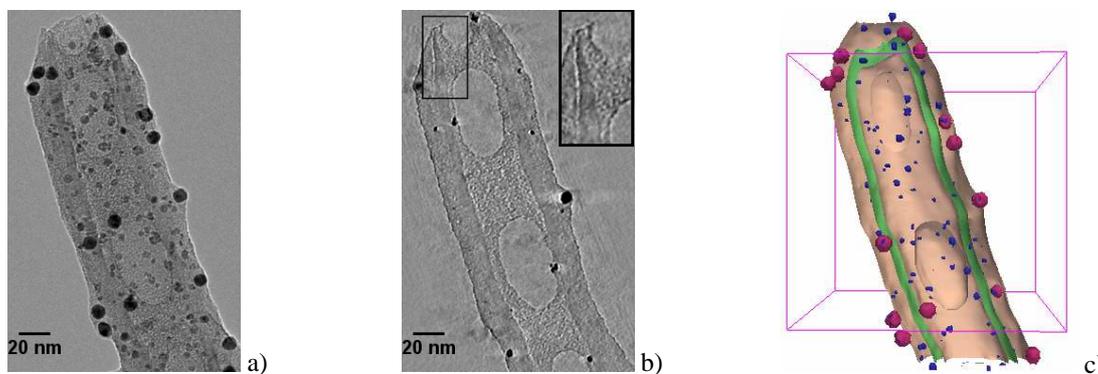


Fig. 1 : Application de la TEM-3D à un nanomatériau de structure interne complexe, composé d'un nanotube de carbone, une phase résiduelle à l'intérieur et entourant la surface externe, des nanoparticules de palladium et des billes d'or : a) image en champ clair appartenant à la série de projections de départ; b) section par le volume reconstruit de l'ensemble; c) modélisation de la reconstruction (le nanotube de carbone en vert, la phase résiduelle en orange, les particules de Pd en bleu et les billes d'Or en rouge).

* Auteur à contacter : ovidiu.ersen@ipcms.u-strasbg.fr – Tel : 03 88 10 71 02

Pour un autre système composé d'un nanotube de carbone avec des agrégats métalliques à l'intérieur organisés sous forme de nanofils, l'utilisation de la TEM-3D nous a permis entre autres de déterminer la quantité du métal inséré à l'intérieur par rapport au volume totale disponible.

Une étude similaire a été réalisée sur des systèmes dans lesquels des nanoparticules aux propriétés catalytiques (Pd) sont dispersées dans une matrice (ici un mésoporeux de type SBA15). Dans ce cas particulier, en modélisant le volume obtenu par reconstruction séparément pour les particules et pour le support, nous avons pu obtenir de manière très précise la densité volumique des particules insérées, ainsi que leur distribution en taille.

Un deuxième exemple concerne les applications où les paramètres d'intérêt sont étroitement liés à la morphologie d'un objet ou d'un ensemble d'objets. Dans ce cas, les reconstructions obtenues nous permettent d'accéder à la topographie de la surface de séparation entre deux nano-objets (figure 2a) ou à l'ensemble des morphologies individuelles des objets appartenant à une collection qui sont difficiles à analyser à partir d'une projection à cause de la superposition des détails les concernant (figure 2b).

Une application typique de la microscopie électronique 3D concerne l'étude des matériaux à porosité contrôlée dédiés à la catalyse. L'analyse des volumes obtenus par reconstruction permet d'accéder à une représentation directe du réseau poreux, information très utile pour comprendre la réactivité du solide catalytique. Dans ce contexte, la microscopie 3D peut apporter des informations d'une grande importance comme le type de porosité (ouverte ou fermée) ou la forme de pores, mais également des estimations des paramètres quantitatifs d'intérêt comme le volume poreux ou la surface spécifique. De telles études ont été effectuées sur des zéolites dans lesquels une partie de l'alumine a été éliminée par une attaque acide pour créer des mésopores à l'intérieur et favoriser la diffusion des réactifs et produits (Figure 2c).

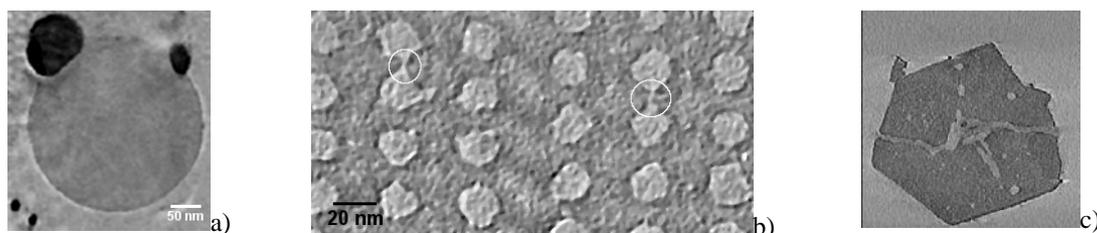


Fig. 2 : Sections par les volumes obtenus suite à l'application de la microscopie électronique 3D à l'étude des nano-objets avec des buts très variés: a) pour déterminer la surface de séparation entre une particule métallique et la bille de silice sur laquelle elle a été déposée ; b) pour résoudre individuellement la morphologie des cavités sphériques arrangées périodiquement et leur connectivité (structure mésoporeuse de type FDU-12) ; c) afin de calculer le volume poreux et la surface spécifique d'une zéolite désaluminée.

A travers les différents exemples présentés nous avons souhaité mettre en évidence l'apport essentiel de la microscopie électronique 3D à l'étude des nanomatériaux de structure interne et organisation complexe. De plus, notre but est de montrer qu'il ne s'agit pas uniquement d'une technique d'observation et de représentation en 3D des nano-objets, elle permet aussi d'obtenir des paramètres quantitatifs difficilement accessibles par d'autres techniques d'investigation directe de la structure.

- [1] P.A. Midgley, M. Weyland, *3D electron microscopy in physical science: development of Z-contrast and EFTEM tomography*, Vol. 96, 2003, p. 413.
- [2] A.J. Koster, U. Ziese, A.J. Verkleij, A.H. Janssen and K.P. de Jong, *Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy: A Novel Imaging Characterization Technique with Nanometer Scale Resolution for Materials Science*, J. Phys. Chem. B, Vol. 104, 2000, p. 9368.