

## Microscopie électronique operando pour la catalyse hétérogène

Mounib Bahri<sup>a\*</sup>, Walid Baaziz<sup>a</sup>, Kassioyé Dembélé<sup>a,b</sup>, Anne-Sophie Gay<sup>b</sup>, Charles Hirlimann<sup>a</sup>, Ovidiu Ersen<sup>a\*</sup>.

- a. Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS – Université de Strasbourg, 23 rue du Loëss, 67034 Strasbourg, cedex 2, France.
  - b. IFP– Énergies Nouvelles (IFPEN), 69360 Solaize, France.
- \* [mounib.bahri@ipcms.unistra.fr](mailto:mounib.bahri@ipcms.unistra.fr), [ovidiu.ersen@ipcms.unistra.fr](mailto:ovidiu.ersen@ipcms.unistra.fr)

Durant ces dernières années, la microscopie électronique environnementale en milieu gaz à haute température est devenue un outil indispensable pour étudier en temps réel les modifications structurales dans les matériaux nanostructurés. La dynamique des processus physico-chimiques activés à l'interface solide/gaz par la présence d'un environnement de gaz particulier ou par la température est devenue également accessible par l'observation directe de changements induits dans la phase solide. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'une des contraintes d'analyse est de pouvoir étudier les nano-catalyseurs à des pressions représentatives des processus à étudier qui sont de l'ordre de 1 atmosphère pour un grand nombre de réactions d'intérêt. Ceci est possible aujourd'hui en utilisant des cellules fermées par deux membranes, avec les grains catalytiques insérés à l'intérieur et traversés par le gaz, qui peuvent être utilisés comme porte-objet dans le microscope [1]. La possibilité d'analyser les produits de réaction à la sortie de cette cellule en utilisant un analyseur de gaz résiduel permet de corréliser les changements structuraux aux niveaux de catalyseurs à leurs performances catalytiques et ouvre une multitude de possibilités d'études à travers ce mode d'analyse qui fait partie des techniques *in-situ operando*.

Pour illustrer les possibilités de cette méthodologie de suivi *in operando* des processus catalytiques, nous présentons ici trois types d'études. Le premier se propose de suivre en temps réel la croissance des nanotubes de carbone multi-parois catalysée par des nanoparticules de ruthénium dans des conditions proches de celles utilisées dans les réacteurs : les résultats obtenus nous ont permis de proposer un nouveau modèle de croissance basé sur une oscillation de relaxation entre la phase carbure et la phase métallique qui se traduit par une variation cyclique de la cinétique de croissance. Le deuxième exemple concerne l'étude *in-situ* de la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> en considérant comme catalyseur des particules de Ni supportées sur de l'alumine ; l'étude *in operando* de ce système a permis d'obtenir deux informations fondamentales du point de vue de la mécanistique du processus catalytique: *i*) la détection du CO comme produit de réaction dont la concentration augmente avec la consommation du CO<sub>2</sub>, ce qui signifie que la réaction se produit en deux étapes, et *ii*) l'augmentation progressive de la production du méthane avec la température simultanément à l'apparition de particules de taille plus petite et de clusters, ce qui conduit à une augmentation de la surface « active » des nanoparticules.

Comme dernier exemple, la stabilité thermique de nanostructures Pd@SiO<sub>2</sub> a été étudiée pour la première fois par microscopie électronique en utilisant une approche de type « étude d'objet unique » qui combine le mode environnementale à pression atmosphérique à la tomographie électronique. Ceci nous a permis de corréliser les informations sur la stabilité thermique des particules (diffusion, fragmentation, coalescence) à l'évolution de leur forme 3D et cristallographie de surface.

[1] L. F. Allard, S. H. Overbury, W. C. Bigelow, M. B. Katz, D. P. Nackashi, J. Damiano, *Microsc. Microanal.* 2012, 18, 656 - 666.