

L'imagerie LIBS en catalyse hétérogène

La spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS, pour « laser-induced breakdown spectroscopy ») est une technique de caractérisation élémentaire dont le principe combine l'ablation laser et la spectroscopie d'émission optique [1-2]. Le concept a été introduit en 1963 par J. Debras-Guédon et N. Liodec [3]. La majorité des éléments peut être détectée, y compris les éléments légers (Li, C, B, H, etc.) sans difficulté analytique spécifique. Son atout principal est sûrement sa sensibilité puisqu'elle rend possible la détection d'éléments chimiques à l'échelle de la ppm (partie par million). Un faisceau laser impulsionnel de haute énergie est focalisé à la surface, produisant l'ablation de quelques fractions de microgramme de matière. La matière vaporisée se transforme instantanément en plasma dont le rayonnement est à l'origine d'un spectre d'émission optique multi-élémentaire provenant de chaque espèce chimique en présence. Il est donc représentatif de la composition chimique de la surface analysée. Cette émission est collectée, par exemple par une fibre optique, puis conduite jusqu'à un spectromètre optique qui permet d'associer à chaque longueur d'onde du rayonnement collecté une intensité, qui est liée à l'abondance de l'espèce chimique considérée.

La diversité applicative de cette technologie est très large et couvre les domaines de la biologie, de la géochimie, de la géologie, de l'environnement, de la sécurité, de l'archéologie [4], et également des matériaux industriels dans des champs variés tels que la catalyse, la métallurgie, la microélectronique, le nucléaire ou encore les matériaux synthétiques (par exemple les polymères) pour n'en citer que quelques-uns. Cette technologie est compatible avec l'analyse des liquides et des poudres, au même titre que les solides, dont les tailles caractéristiques sont comprises entre quelques centaines de μm^2 et jusqu'à plusieurs m^2 .

L'analyse LIBS appliquée à l'imagerie chimique

La LIBS permet l'analyse chimique locale (détection de la composition chimique en un point). Cette particularité a été mise au profit de l'analyse spatialement résolue pour la première fois à la fin des années 1990 [5]. L'objectif est de générer des cartographies chimiques des différentes espèces sur une surface donnée [6]. Le principe de l'imagerie LIBS repose alors sur la génération d'une série de plasmas à différentes positions de la surface. L'avantage majeur de cette imagerie est sa vitesse d'analyse élevée (acquisition d'une centaine à un millier de points de mesure par seconde). Dans la configuration la plus courante, l'échantillon est déplacé sous le faisceau de manière synchronisée avec la cadence des impulsions laser. Chaque tir laser correspond à un pixel de l'image finale et donne un spectre d'émission représentatif de la composition de la matière en ce point. Le résultat d'une seule analyse LIBS fournit autant d'images chimiques de la surface analysée qu'il existe de raies d'émission détectées. La résolution spatiale de l'imagerie LIBS est modulable et peut atteindre l'échelle du micromètre. C'est une technique versatile qui sait s'adapter à l'état, à la forme, aussi bien qu'à la taille du matériau. En outre, l'analyse LIBS est réalisée en conditions de pression et de température ambiantes et reste peu destructive car l'ablation réalisée est de l'ordre d'une fraction de μg par tir laser.

Il convient de préciser que les performances de l'analyse LIBS restent dépendantes des caractéristiques et des composants de l'appareil utilisé [6]. Dans la suite, on considère un système de micro-analyse LIBS qui comprend un laser nanoseconde Nd:YAG fonctionnant à une fréquence de répétition de 100 Hz émettant à la longueur d'onde fondamentale 1 064 nm. Dans les résultats présentés ci-après, l'énergie du laser est de l'ordre du millijoule. Une telle configuration permet d'atteindre une résolution spatiale de mesure de 10 μm .

Applications à la catalyse hétérogène

Les applications de la LIBS à la catalyse hétérogène s'avèrent multiples : le seul prérequis étant que la taille de l'échantillon ne doit pas être inférieure à la résolution de la mesure. C'est le cas par exemple des catalyseurs d'hydrotraitement ou de reformage catalytique, ou encore des catalyseurs d'hydrogénation caractérisés par des tailles millimétriques.

Ici, on considère le cas courant des catalyseurs millimétriques solides mis en forme (extrudés, billes, trilobes, quadrilobes, etc.). La méthode de préparation usuelle des échantillons pour l'analyse LIBS consiste en un

processus simple qui ne nécessite que peu d'étapes. Les grains de catalyseurs sont enrobés dans une résine acrylique ou époxy, puis les sections à analyser doivent être polies mécaniquement. L'enrobage permet d'éviter la rupture des supports catalytiques, fragiles, lors de l'étape de polissage. Le polissage permet d'assurer une surface plane, requise pour une bonne répétabilité de la focalisation laser tir à tir nécessaire à l'imagerie. Aucune étape de séchage ou de calcination n'est nécessaire. Les grains de catalyseurs peuvent alors être analysés directement, de manière simultanée ou individuelle. Ce sont donc des coupes transverses de grains de catalyseurs qui sont analysées, permettant d'accéder à un maximum d'informations pertinentes pour la compréhension des procédés impliqués.

• Caractérisation des procédés de synthèse de catalyseurs

L'imagerie LIBS est capable de fournir la répartition multi-élémentaire sur l'ensemble de la coupe d'un grain de catalyseur millimétrique en un temps caractéristique de l'ordre de la minute.

La distribution d'espèces métalliques actives déposées sur un support catalytique ainsi qu'une estimation locale de leur concentration peuvent être déterminées pour le contrôle post-fabrication, l'étude de mise au point de nouvelles synthèses ou encore le suivi de procédés d'imprégnation. L'imagerie LIBS se veut un outil essentiel pour comprendre la genèse d'une phase active optimisée, gage de la compétitivité du catalyseur.

Le premier exemple est relatif aux extrudés de catalyseurs d'hydrotraitement à base de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fabriqués par imprégnation à sec avec des solutions contenant les précurseurs des phases actives (figure 1). L'imagerie LIBS a permis l'analyse de la répartition spatiale multi-élémentaire visant aussi bien les espèces majeures (élément actif Ni et additif C) que les espèces en traces présentes à des concentrations de l'ordre de la ppm (impuretés Mg, Ca, Na). Les surfaces analysées correspondent à des sections de catalyseurs supportés pour le suivi de l'étape de maturation, correspondant à la transformation progressive du grain imprégné vers son état d'équilibre suite à l'imprégnation [7].

Les répartitions du métal actif (Ni) et de l'additif (C) ont été suivies au cours du temps, permettant la prise en compte des phénomènes d'adsorption sur la surface du support catalytique et des transferts de matière ayant lieu ou non au cours de la maturation. Les systèmes catalytiques imprégnés ont pu être cartographiés de manière inédite

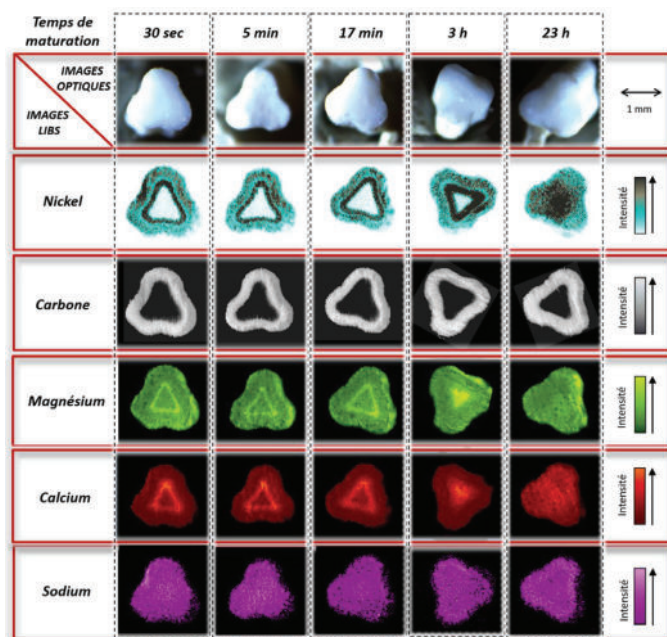


Figure 1 - Suivi multi-élémentaire par LIBS du processus de maturation d'extrudés de catalyseurs d'hydrotraitement [7]. Les images sont données en échelle de couleurs arbitraires qui peuvent être directement corrélées aux estimations des teneurs élémentaires correspondantes par une stratégie d'étalonnage explicitée dans la littérature permettant une mesure semi-quantitative [8]. Pour chaque temps de la maturation, la section de grain correspondante a été caractérisée de façon multi-élémentaire en 30 secondes.

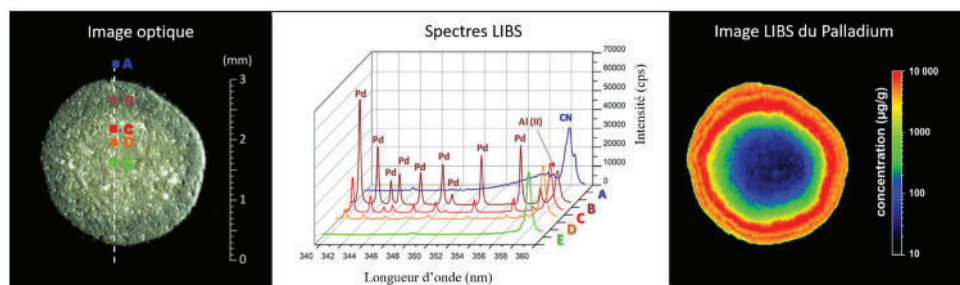


Figure 2 - Analyse LIBS semi-quantitative de la répartition du palladium de la ppm au %m [8].

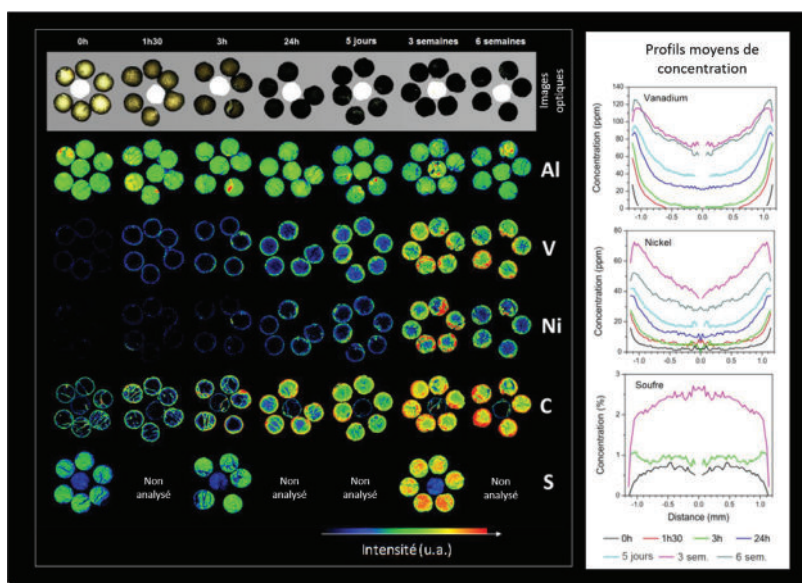


Figure 3 - Imagerie et profils LIBS de la diffusion d'impuretés dans des supports de catalyseurs d'hydrotraitement [10].

à des temps très courts de maturation, de l'ordre de la minute du fait de la rapidité de l'analyse.

Un second exemple de résultat semi-quantitatif est illustré en figure 2. La distribution du palladium, élément actif dans des catalyseurs d'hydrogénation supportés sur alumine, a pu être estimée sur une large gamme dynamique de la ppm jusqu'à l'échelle du % massique [8]. Les résultats de cette analyse ont permis par la suite d'estimer l'épaisseur de la croûte de Pd dans les catalyseurs (liée à l'activité apparente) par une méthodologie numérique dérivée [9].

• Compréhension des procédés catalytiques

La caractérisation multi-élémentaire obtenue en une seule analyse LIBS rend possible le suivi simultané des différentes espèces mobiles au sein d'un même grain et la comparaison de leur caractère diffusif intra-granulaire. L'exploitation des résultats permet d'obtenir plusieurs formats de données complémentaires, par exemple la traduction des images élémentaires en profils moyens de concentration qui représentent les phénomènes de transferts de matière des molécules du bord jusqu'au cœur des grains. Ces profils sont obtenus par application d'un algorithme de transformée de distance associé à une stratégie d'étalonnage [10]. Ainsi il est possible d'extraire un format de données compatibles avec les modèles numériques, à partir de l'analyse de grains récupérés à différents instants du déroulement d'un procédé donné, offrant alors une solution fiable et précise pour contribuer à l'amélioration de la modélisation des procédés catalytiques. En outre, la capacité de la LIBS pour la détection des éléments légers tels que le carbone renforce l'intérêt d'appliquer cette technique à l'analyse des impuretés piégées sur les grains en sortie des procédés pour progresser dans la compréhension des processus de cokage et de désactivation.

À titre d'exemple, la figure 3 illustre l'imagerie LIBS multi-élémentaire de la diffusion intra-granulaire d'espèces asphalténiques dans des supports

catalytiques aluminiques, utilisés lors des procédés d'hydrotraitement de résidus. Les distributions spatiales de Ni, V, S et C ont été suivies simultanément, en fonction du temps de résidence des catalyseurs dans le réacteur, avec des limites de détection inférieures à la dizaine de ppm pour les traces métalliques (Ni, V) et de l'ordre d'une centaine de ppm pour C. Les profils LIBS résultants ont permis d'identifier des paramètres clés impliqués dans le transport intragranulaire des asphaltènes lors des procédés d'hydrotraitement (coefficients de diffusion moléculaire, constantes d'équilibre d'adsorption, coefficients thermodynamiques ou encore rayons de gyration) pour différentes

espèces en présence, par ajustement entre les valeurs simulées et expérimentales [11].

Dans le cadre de l'étude de la désactivation par cokage des catalyseurs métalliques, la technique LIBS offre la possibilité de construire des cartographies de l'élément C, témoin de la répartition du coke. En outre, la mesure de l'hydrogène représente aujourd'hui l'une des perspectives potentielles, permettant d'envisager de coupler les cartographies du carbone avec les cartographies du ratio H/C pour qualifier la nature du coke et son degré d'aromaticité.

L'imagerie LIBS n'a pas dit son dernier mot

Quel que soit le domaine d'application, l'utilisation de la technique LIBS dans les milieux académiques et industriels connaît une forte croissance actuellement, aussi bien dans le cadre de l'analyse quantitative ou de l'imagerie élémentaire au service de la R&D ou du contrôle de production. Les développements instrumentaux et méthodologiques sont nombreux [6] et les potentialités d'applications au service de la catalyse hétérogène sont multiples, faisant de l'imagerie LIBS un candidat digne d'intérêt pour devenir une approche de référence en caractérisation élémentaire spatialement résolue des catalyseurs. De nouveaux potentiels applicatifs, en cours de développement et très précieuses pour l'élaboration de catalyseurs dans le futur, pourront venir s'ajouter aux exemples cités précédemment tels

que, par exemple, l'analyse de la porosité des catalyseurs ou encore l'imagerie spatiale 3D (tridimensionnelle) des mesures de composition chimique.

L'auteure remercie Loïc Sorbier (IFPEN Solaize) et Vincent Motto-Ros (Institut Lumière Matière, Villeurbanne) pour leur contribution technique.

- [1] D. L'Hermite, J.-B. Sirven, LIBS : spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser, *Techniques de l'ingénieur*, **2015**, 2870.
- [2] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [3] J. Debras-Guédon, N. Liodec, De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments, *C. R. Acad. Sci.*, **1963**, 257, 3336.
- [4] V. Detalle et al., Un nouvel outil analytique pour l'étude in situ de la peinture murale et des polychromies, *L'Act. Chim.*, **2007**, 312-313, p. 98-104.
- [5] H. J. Häkkinen, J.E.I. Korppi-Tommola, UV-laser plasma study of elemental distributions of paper coatings, *Appl. Spectrosc.*, **1995**, 49, p. 1721-28.
- [6] L. Jolivet et al., Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging, *Spectrosc. Acta B*, **2019**, 151, p. 41-53.
- [7] L. Jolivet et al., Direct multi-elemental imaging of freshly impregnated catalyst by laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Catal.*, **2021**, 401, p. 183-187.
- [8] F. Trichard et al., Quantitative elemental imaging of heterogeneous catalysts using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrosc. Acta B*, **2017**, 133, p. 45-51.
- [9] L. Sorbier et al., Calculation of catalyst crust thickness from full elemental laser-induced breakdown spectroscopy images, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **2018**, 304, 012016.
- [10] F. Trichard et al., Imaging of alumina supports by laser-induced breakdown spectroscopy: a new tool to understand the diffusion of trace metal impurities, *J. Catal.*, **2018**, 363, p. 183-190.
- [11] L. Jolivet, Apport de la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) pour la modélisation des procédés de raffinage, Thèse de doctorat, Université de Lyon, **2020**.

Cette fiche a été réalisée par **Lina JOLIVET**, ingénieure R&D, Ablatom (Villeurbanne) et IFPEN (Solaize) (l.jolivet@ablatom.com ; lina.jolivet@ifpen.fr).

Les fiches « Catalyse » sont coordonnées par Franck LAUNAY (franck.launay@sorbonne-universite.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.