

# Microscopie analytique

## Composition des catalyseurs à l'échelle nanométrique

La microscopie électronique conventionnelle est utilisée depuis longtemps pour caractériser la texture et la structure des catalyseurs (voir fiche catalyse 16). Les microscopes électroniques sont maintenant équipés de dispositifs d'analyse permettant de déterminer la composition locale des phases présentes dans les solides. Cette microscopie analytique s'impose rapidement comme une technique essentielle de caractérisation des catalyseurs hétérogènes.

### Instrumentation

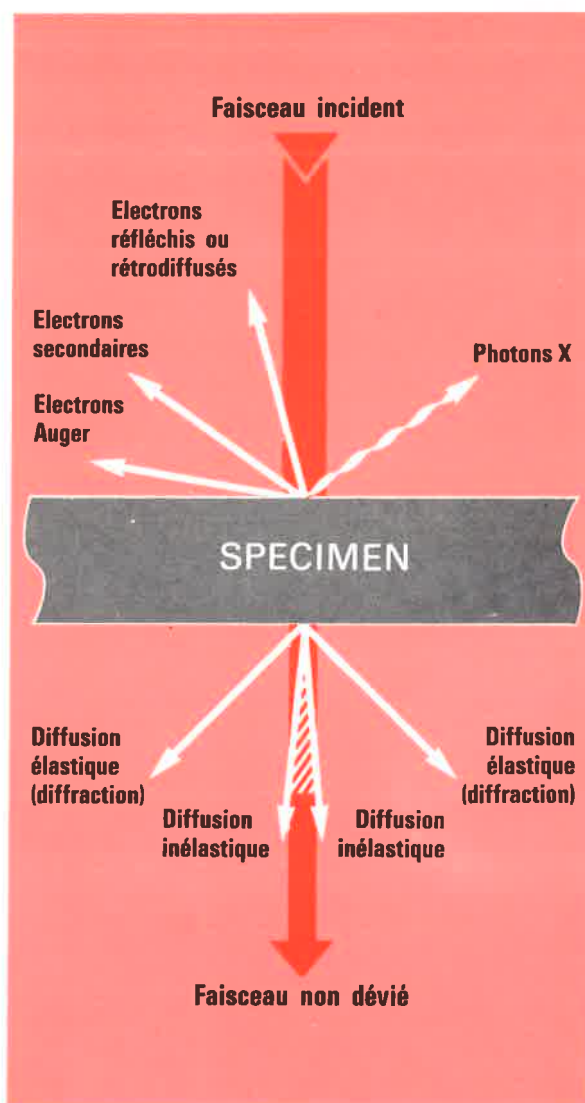
L'interaction du faisceau d'électrons primaires ( $> 100$  keV) avec la matière entraîne l'émission de différents signaux (figure 1) qui peuvent être utilisés pour un type particulier d'analyse sur une zone repérable par l'image de microscopie. La spectroscopie d'émission de rayons X avec analyse en dispersion d'énergie (EDX) est effectuée grâce à une diode Si-Li située dans la colonne d'un microscope SEM (balayage) ou STEM (balayage en transmission). Elle permet l'analyse quantitative des différents éléments ( $Z > Na$ ) présents dans le volume balayé par la sonde électronique.

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) permet d'analyser les éléments légers grâce à un spectromètre sélectionnant en énergie les électrons transmis par l'échantillon. Un spectre caractéristique est donné figure 2. La position du pic de perte d'énergie permet d'identifier les atomes, son intensité est proportionnelle à leur concentration et les structures fines (EXELFS analogue à l'EXAFS) donnent des informations sur la coordination des atomes.

La résolution spatiale de ces analyses est conditionnée par la taille de la sonde (5 à 10 nm ; 1 nm dans le cas d'une source à émission de champ). Une cartographie élémentaire est obtenue par une acquisition point par point des signaux (image numérique filtrée en énergie).

### Applications

- Composition des bimétalliques, des clusters hétéronucléaires, des oxydes et sulfures mixtes.
- Composition des zéolithes : rapports X/Si ( $X = Al, P, Fe...$ ) distribution des espèces extra-réseau (cations...).
- Distribution des promoteurs et des poisons sur les phases actives et sur les supports.
- Localisation et structure des dépôts de carbone.

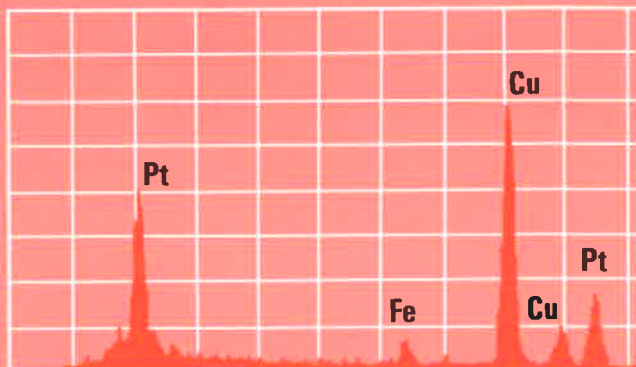


# EXEMPLES D'APPLICATION

## I. Spectroscopie d'émission X (EDX)

- Catalyseur Pt-Fe/charbon actif (composition nominale Pt:Fe = 80:20)

Spectre EDX d'une particule de 2 nm (analyseur : Tracor, microscope : VG HB 501). L'analyse effectuée à partir des pics d'émission du platine et du fer donne une composition : Pt:Fe = 77:23.

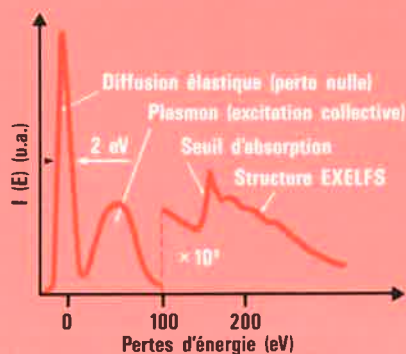


- Catalyseurs Fe-M/MgO (M = Co, Ru, Os) issus de précurseurs organométalliques  $H_2FeOs_3(CO)_{13}$ ;  $H_2FeRu_3(CO)_{13}$   $HFeCo_3(CO)_{12}$  (composition nominale Fe/M = 0,33)

Analyses sur des particules isolées de 1,5-3 nm (moyenne sur 20 analyses)  
Fe/Os = 0,27 (0,08) ; Fe/Ru = 0,30 (0,15) ; Fe/Co = 0,33).

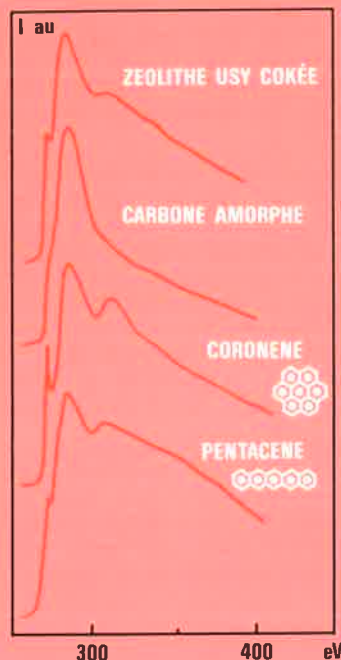
## II. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

- Détection et structure de dépôts de carbone sur les catalyseurs



▲ Spectre de perte d'énergie, allure générale.

► Spectres EELS du carbone enregistrés sur une zéolithe USHY cokée. Comparaison avec des carbones de structure connue.



## Pour en savoir plus

(1) J.P. EBERHART, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin, Paris, 1976.

(2) B. JOUFFREY, A. BOURRET, C. COLLIEX, Microscopie Électronique en Science des Matériaux, Édition du CNRS, Paris, 1983.

(3) H. DEXPERT, P. GALLEZOT, C. LECLERCQ, Techniques physiques appliquées à la Catalyse (B. IMELIK et J. VÉDRINE eds), Technip, Paris, 1988.