



ÉCOLE DOCTORALE Physique Chimie-Physique (ED182)
Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE présentée par : **Kassiogé DEMBÉLÉ**

soutenue le : **20 décembre 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique

Étude de catalyseurs hétérogènes à base de Co en conditions réactives « réalistes » par microscopie électronique *in-situ* et *operando*

THÈSE dirigée par :

M. ERSEN Ovidiu

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. EPICIER Thierry

Directeur de Recherche, MATEIS, Lyon

M. KHODAKOV Andrei

Directeur de recherche, UCCS, Lille

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme GIORGIO Suzanne

Professeur, Université d'Aix-Marseille

M. PHAM-HUU Cuong

Directeur de recherche, ICPEES, Strasbourg

Mme GAY Anne-Sophie

Ingénieur de recherche, IFPEN-Solaize

Mme MAURY Sylvie

Ingénieur de recherche, IFPEN-Solaize

Mme MOLDOVAN Simona

Ingénieur de recherche, INSA de Rouen

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été le fruit d'une collaboration entre l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) et l'IFP-Énergie Nouvelles (IFPEN). La thèse a été cofinancée par l'IFPEN et la région Alsace.

Tout d'abord, je tiens sincèrement à remercier mon directeur de thèse, Ovidiu Ersen, de m'avoir donné l'occasion de travailler dans son équipe et sur un sujet plus que passionnant. Tu m'as fait confiance durant ces 3 années de thèse ainsi que durant mes années de stages de Master. Sous ta direction, j'ai eu la chance d'apprendre la microscopie et de découvrir les mondes de la recherche académique et industrielle. Toute ma gratitude !

Ensuite, je remercie profondément mes promotrices de thèse IFPEN, Anne-Sophie Gay et Sylvie Maury, qui ont précisément contribué à l'encadrement de cette thèse. En étant toujours disponibles, vous m'avez conseillé et activement apporté une aide appréciable dans la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie les membres du Jury avec les rapporteurs Andrei Khodakov et Thierry Epicier qui ont pris le temps de lire mon manuscrit et d'en rédiger des rapports détaillés. Merci pour les remarques et les questions concernant l'amélioration de ce travail.

Mes remerciements à la présidente du Jury, Suzanne Giorgio, également examinatrice pour avoir considéré mon manuscrit de thèse et donné son avis perspicace sur les difficultés des travaux de la thèse.

Je remercie vivement Cuong Pham-Huu, également examinateur. Merci pour les nombreux conseils, idées et remarques qui m'ont beaucoup appris sur la démarche d'un scientifique.

Je remercie beaucoup Simona Moldovan, d'avoir accepté l'invitation à ma soutenance de thèse. Tu as activement participé à ma formation au microscope et à l'encadrement de la 1^{ère} partie des travaux de thèse en plus du stage de Master 2. Vraiment merci !

Les travaux de thèse ont été menés bien avec les outils de pointes dont nous disposons à l'IPCMS. Je tiens à remercier le directeur de l'IPCMS, Stefan Haacke ainsi que le responsable du département de Surfaces et Interfaces, Fabrice Scheurer, qui m'ont autorisé à travailler dans les locaux de la plateforme de microscopie.

Je tiens chaleureusement à remercier Charles Hirlimann, qui m'a bien coaché et m'a aidé dans les corrections du présent manuscrit. Ayant une grande vivacité d'esprit, de grandes cultures générales et scientifiques, j'ai toujours appris en ta compagnie.

Je remercie évidemment Mounib Bahri qui a participé à l'encadrement de la 2^{ème} partie de ces travaux. Activement présent dans les expériences, tu m'as beaucoup conseillé et nous avons

formé un duo dynamique de « microscopiste in-situ gaz ». Tu as été comme un grand frère pour moi.

Je remercie particulièrement Dris Ihiawakrim, que j'ai connu dès mon stage de licence. Toujours dynamique et enthousiasmé, sans tes soutiens, ces travaux ne seraient pas aussi aboutis. Je profite également pour remercier Manuel Acosta et Daniel Spor qui m'ont débloqué à de multiples reprises. Vraiment merci à vous !

Je remercie également Georgian Melinte, qui m'a conseillé et aidé comme un grand frère durant ces années de thèse.

Les travaux de cette thèse ont fait partie d'une grappe de thèse IFPEN dont la thématique a concerné l'étude des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt. Je souhaite remercier des collègues d'IFPEN qui ont suivi de près les résultats de mes travaux : Antoine Fécant, Anne-Lise, Antoine Baudot et Didier Espinat. Un très grand merci à Adrien Berliet qui m'a fourni des catalyseurs et qui m'a bien conseillé durant ces travaux de thèse. Merci également à Laure Braconnier à qui j'ai utilisé les catalyseurs.

Je remercie chaleureusement des collègues des laboratoires de Toulouse (Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, et Laboratoire de Chimie de Coordination) qui m'ont fourni une partie des catalyseurs et avec lesquels nous avons mené des discussions scientifiques : Justine Harmel, Katerina Soulantika, Philippe Serp, Adéline Micquelot et Bruno Chaudret.

Je tiens à remercier les collègues de l'Institut de la Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELyon), Édouard Rebmann, Davide Lorito et Yves Schuurman.

J'ai eu de la chance de faire partie d'un projet de laboratoire international associé (LIA)-CNRS. Je remercie nos collègues brésiliens : Jacques Werckmann, Jefferson Cypriano, André Rossi et Marcos Farina.

Merci à toute l'équipe de microscopie, chercheurs permanents, post-doctorants, et doctorant(e)s – anciens et nouveaux – pour leur aide et les moments partagés : Corinne Bouillet, Florian Banhart, Maria Girleanu, Walid Baaziz, Ileana Florea, Ferdaous Ben Romdhane, Mohamed-Alae Aït-Kerroum, Assia Nouar, Nathaly Ortiz-Pena, Othmane Darouich et Sorina Cretu.

J'ai eu l'occasion de partager des moments conviviaux avec des amis durant ces années difficiles. Merci à vous Mathias, Ziyad, Kubra, Ousmane, Aldiouma... Je remercie également l'ADDEPT pour les sorties de l'Institut, et l'équipe de football du CNRS-Cronenbourg.

Enfin, je remercie mes parents et mes grands-parents qui m'ont tant aidé et accompagné durant tout au long de mes études.

Table des matières

Table des matières	5
Introduction	9
Chapitre 1. Introduction à la microscopie électronique operando et état de l'art sur la caractérisation de catalyseurs Fischer-Tropsch à base de Co	12
1.1. Introduction à la Microscopie électronique en transmission (MET) en mode environnemental et operando¹⁸⁻²²	13
1.1.1 Microscopie électronique en transmission (MET)	13
1.1.1.a Principe de la microscopie électronique	13
1.1.1.b Fonctionnement d'un microscope électronique en transmission	15
1.1.2. MET en mode environnemental	17
1.1.2.a MET à pompage différentiel : environnement gazeux de basse pression	18
1.1.2.b MET avec cellule environnementale fermée	19
1.1.3 MET operando	21
1.1.3.a Analyse des gaz par spectroscopie EELS	22
1.1.3.b Analyse des gaz par spectrométrie de masse	22
1.2. Synthèse Fischer-Tropsch (FT)^{9,11,54-56}	24
1.2.1 Procédé de synthèse FT	24
1.2.1.a Réaction Fischer Tropsch (FT)	25
1.2.1.b Distribution des produits de la synthèse FT	27
1.2.2 Catalyseurs FT à base de cobalt : caractéristiques, préparation et désactivation	29
1.2.2.a Caractéristiques des catalyseurs à base de cobalt	30
1.2.2.b De la préparation à la désactivation des catalyseurs à base de Co	33
1.3. Caractérisation des catalyseurs par des techniques avancées de microscopie électronique	36
1.3.1 Études des catalyseurs FT par des techniques avancées de MET ex-situ	36
1.3.2 Microscopie électronique environnementale	38
1.3.3 MET operando : lien entre les modifications des catalyseurs et leurs propriétés catalytiques	43
1.4. Études in-situ et operando des catalyseurs FT par d'autres techniques de caractérisation	46
1.5. Conclusions	50
Chapitre 2. Partie expérimentale	52
2.1. Introduction	53
2.2. Présentation des systèmes catalytiques étudiés	54

2.2.1 Nanostructures de cobalt de morphologie contrôlée	54
2.2.1.a Nanostructures anisotropes de cobalt non supportées : « oursins libres de Co »	54
2.2.1.b Nanostructures de cobalt de morphologie contrôlée et supportées : « araignées supportées »	55
2.2.2 Catalyseurs FT modèles : nanoparticules de Co supportées	56
2.2.2.a Nanoparticules de cobalt supportées sur des nanotubes de carbone dopés à l'azote (Co/N-CNTs)	56
2.2.2.b Catalyseurs modèles au cobalt sur supports oxydes	57
2.3. Présentation des équipements utilisés	63
2.3.1 Caractéristiques du MET	63
2.3.2 Technologie de cellule environnementale pour la MET	64
2.3.3 Mélangeur de gaz	68
2.3.4 Analyseur de gaz résiduel	69
2.4. Méthodologie de l'étude et protocoles utilisés	74
2.4.1. Difficultés de la préparation et de l'assemblage de la cellule environnementale	74
2.4.2 Méthodologie pour la MET in situ et operando	74
2.4.2.a Validation du protocole d'observation en MET in situ sur des nanoparticules de cobalt de morphologie simple	75
2.4.2.b Nanoparticules de cobalt de morphologie contrôlée	79
2.4.2.c NPs de Co/CNTs et sur supports oxydes	79
Chapitre 3. Étude par MET in situ dans des environnements contrôlés de nano-objets de cobalt modèles pour la réaction de synthèse FT	82
3.1. Introduction	83
3.2. Présentation des nanostructures de cobalt non supportées (« oursins libres »)	84
3.3. Comportement des nanostructures de cobalt non supportées	85
3.3.1 Stabilité thermique sous vide	85
3.3.2 Stabilité thermique sous argon	88
3.3.3 Réactivité des nanostructures de Co non supportées sous différentes atmosphères	90
3.3.3.a Comportement sous pression d'hydrogène	91
3.3.3.b Comportement sous atmosphère d'oxygène	92
3.3.3.c Comportement sous O ₂ puis H ₂	95
3.3.3.d Réactivité des oursins libres sous syngas	97
3.3.3.e Réactivité des oursins libres sous CO	98
3.3.4 Bilan des études sur les oursins libres de Co	99
3.4. Étude de nanostructures de cobalt de morphologie contrôlée supportées sur un catalyseur Co/silice-alumine	101
3.4.1 Stabilité thermique des « araignées de cobalt supportées »	102
3.4.2 Comportement sous milieux réactifs	103

3.4.2.a Oxydation des nanoparticules supportées	103
3.4.2.b Comportement sous H ₂ puis sous syngas	104
3.4.3 Bilan des études sur les araignées de Co supportées	107
3.5. Conclusions	109
Chapitre 4. Étude de catalyseurs modèles de cobalt supportés : activation et réactivité en conditions de réaction Fischer-Tropsch	111
4.1. Introduction	112
4.2. Protocole expérimental	114
4.3. Élaboration du protocole d'exploitation des données sur un catalyseur de référence	114
4.3.1 Suivi du catalyseur de référence pendant l'étape d'activation	115
4.3.1.a Phénomènes observés	115
4.3.1.b Application du protocole au suivi du catalyseur pendant la montée en température sous H ₂	121
4.3.1.c Application du protocole ainsi obtenu au suivi du catalyseur au palier de réduction à 430°C	123
4.3.2 Suivi du catalyseur de référence en fonctionnement sous syngas	124
4.3.2.a Mise en place d'un protocole d'analyse des produits de réaction	124
4.3.2.b Protocole d'étude de la sélectivité	126
4.3.2.c Application au suivi en MET operando du fonctionnement du catalyseur de référence	128
4.3.3 Conclusion	131
4.4. Activation et réactivité des catalyseurs Fischer-Tropsch	132
4.4.1 Effet du support	132
4.4.1.a Catalyseurs avec petites tailles de particules de Co ₃ O ₄ , non dopé au Pt	132
4.4.1.b Catalyseurs avec grandes tailles de particules de Co ₃ O ₄ , non promus au Pt	139
4.4.2 Effet de la promotion par le platine	145
4.4.2.a Catalyseurs avec petites tailles de particules de Co ₃ O ₄	145
4.4.2.b Catalyseurs avec grandes tailles de particules de Co ₃ O ₄	151
4.4.3 Microstructure des catalyseurs versus propriétés catalytiques	156
4.5. Catalyseur modèle au Co supporté sur nanotubes de carbone multiparois	159
4.6. Conclusion générale	165
Chapitre 5. Comportement des catalyseurs Fischer-Tropsch à haute température sous syngas	167
5.1. Introduction	168
5.2. Comportement des catalyseurs à des températures entre 300 et 450°C	170
5.2.1 Étude microstructurale du catalyseur de référence : Co-Pt/γ-Al₂O₃-SiO₂-16nm	170

5.2.2 Étude des catalyseurs modèles au Co supportés sur oxyde	171
5.2.2.a Etude microstructurale des catalyseurs modèles au Co supportés sur oxyde	171
5.2.2.b Évolution de la sélectivité à haute température dans les catalyseurs supportés sur oxyde.	174
5.2.3 Discussion sur la stabilité du catalyseur et la réactivité à haute température	175
5.3. Activation du catalyseur vers la formation de nanotubes de carbone (température 450°-700°C)	177
5.3.1 Généralités sur les mécanismes de croissance de nanotubes de carbone	177
5.3.2 Mode de croissance « tip-growth » dans les catalyseurs	178
5.3.3 Mode de croissance « base-growth » avec le catalyseur Co-Pt/SiO₂-12nm	180
5.3.4 Étude de la structure de la particule durant la croissance des nanotubes de carbone	182
5.3.5. Influence de l'hydrogène sur la croissance des nanotubes de carbone	184
5.4. Conclusion	186
Conclusions générales	188
Références bibliographiques	196
Annexe 1	209
Annexe 2	214

Introduction

Inventé par Ernst Ruska (prix Nobel de physique en 1986) et Max Knoll en 1932¹, le microscope électronique en transmission (MET) a permis d'observer pour la première fois des objets à l'échelle nanométrique. Depuis, cet outil de pointe a bénéficié de nombreuses améliorations technologiques, qui permettent d'obtenir des informations sur la morphologie, la structure et la composition chimique d'échantillons issus des différents disciplines (matériaux, biologie...). Un de ces progrès majeurs concerne le développement du MET en mode dit « environnemental ». Ce dernier permet d'étudier *in situ* – dans la colonne du microscope – les échantillons en milieu gazeux ou liquide en températures et pressions, alors que les MET conventionnels imposent un vide poussé ($<10^{-5}$ Pa) dans la colonne. Dans un premier temps, les échantillons ont pu être étudiés sous faible pression de gaz de quelques dizaines de mbar.²⁻⁴ Plus récemment, des cellules dites « environnementales » ont été développées qui permettent d'étudier des échantillons dans un environnement gazeux jusqu'à 1-4 bar.^{5,6} En l'occurrence, l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) s'est équipé en 2014 d'une nouvelle génération de ce type de cellule environnementale MET commercialisée par la société Protochips^{TM,7}.

Dans ce contexte, ce travail de thèse est le résultat d'une collaboration entre l'IPCMS et IFP Energies nouvelles (IFPEN) et il vise un double objectif. Le premier concerne le développement d'une approche d'étude des catalyseurs par microscopie en mode *operando*. Elle permettra de suivre en temps réel l'évolution des catalyseurs dans des conditions opératoires simulant le plus possible leur environnement de fonctionnement et d'étudier simultanément les liens structure-activité/sélectivité.

Le deuxième objectif consiste à utiliser cette approche d'étude pour comprendre l'influence des caractéristiques de catalyseurs à base de cobalt, utilisés pour la réaction de Fischer-Tropsch (taille des particules, nature de support, promotion par le platine) sur leur activation et leur fonctionnement.

Développée par les chimistes allemands Hans Fischer et Franz Tropsch en 1922, la synthèse Fischer-Tropsch (FT) permet d'obtenir des hydrocarbures lourds de haute qualité à partir de gaz de synthèse (ou syngas), H₂ et CO, issus de la valorisation du gaz naturel, du charbon ou de la gazéification de la biomasse.⁸⁻¹² Ce procédé constitue donc une véritable alternative aux procédés de raffinage permettant d'obtenir des carburants à partir du pétrole.

Les catalyseurs utilisés pour la synthèse FT sont généralement des nanoparticules métalliques (Fe, Co, Ni, Ru) déposées sur un support d'oxyde poreux, notamment la silice, l'alumine ou encore le dioxyde de titane. Cependant, une des limites de la synthèse FT concerne la perte de l'activité et/ou de la sélectivité de ces catalyseurs¹³⁻¹⁷ en cours du fonctionnement, ce qui compromet ainsi les performances et la rentabilité de ce procédé. Un accroissement des performances du procédé passe donc par une amélioration des propriétés des catalyseurs et notamment de leur stabilité. Ainsi, la compréhension des phénomènes d'activation et de désactivation de catalyseurs FT est fondamentale, en relation avec l'évolution morphologique et microstructurale de la particule métallique distribuée sur le support. Durant ces dernières années, de nombreuses approches d'étude *ex situ* et *in situ* ont été utilisées dans ce but, mais la plupart d'entre elles nécessite d'extrapoler des résultats *ex situ* pour appréhender les phénomènes subis par les catalyseurs en fonctionnement, ou encore de transposer des informations « moyennes » obtenues sur le catalyseur dans son ensemble à l'échelle de la particule individuelle. Les méthodes que nous avons utilisées permettent de travailler sur des particules uniques en mode *in-situ* et *operando*.

Dans une perspective plus large, cette thèse fait partie d'une grappe de thèses IFPEN dont l'objectif est le développement et la compréhension d'activation puis désactivation/perte de sélectivités des catalyseurs FT à base de cobalt.

Dans un premier chapitre, nous introduisons la technique de microscopie électronique en transmission ainsi que les modes de travail en MET *in-situ* et *operando*. Par la suite, un état de l'art sur la préparation, le fonctionnement et la désactivation des catalyseurs à base de cobalt pour la synthèse Fischer-Tropsch est présenté.

Dans un deuxième chapitre, nous présenterons l'ensemble des catalyseurs étudiés ainsi que des études antérieures réalisées sur ces systèmes. Puis, nous exposerons les outils de pointe qui nous ont permis de réaliser nos études de MET *operando*. Nous finirons par détailler la méthodologie de travail utilisée pour préparer et suivre l'évolution des catalyseurs en MET en mode environnemental.

Les catalyseurs FT classiques sont des systèmes relativement complexes avec la présence de particules de Co_3O_4 de différentes tailles situées dans les porosités des supports d'alumine ou de silice. Ainsi, dans un troisième chapitre, nous étudierons par MET *in-situ*, la stabilité thermique et le comportement sous différentes atmosphères de nano-objets de cobalt de morphologie et de structure contrôlées. Il s'agit de systèmes relativement simples à observer en

microscopie et dans lesquels nous pouvons étudier les phénomènes d'activation et désactivation des catalyseurs.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'activation et du fonctionnement des catalyseurs FT de morphologie de particule non contrôlée, préparés par des méthodes classiques. Ces derniers correspondent à des particules de Co_3O_4 déposées sur des supports d'alumine et de silice et qui sont promus ou non par le platine. La méthodologie d'étude par MET *operando* a été mise au point sur un catalyseur de référence avant de l'appliquer sur une série de catalyseurs FT dont nous ferons varier les caractéristiques (taille des particules, nature du support, promotion par du platine). Ceci nous permettra de mieux comprendre le lien entre les caractéristiques physico-chimiques de ces catalyseurs et leur comportement durant les phases d'activation et de réaction Fischer-Tropsch. L'objectif étant de corréliser leurs propriétés physico-chimiques à leurs performances catalytiques et à leur stabilité sous syngas.

Enfin, un dernier chapitre porte sur l'étude du comportement des catalyseurs à haute température. Le choix d'étudier les catalyseurs à haute température vise à réaliser un vieillissement accéléré et à évaluer sa stabilité sous syngas. Il s'agira d'étudier en temps réel les processus intervenant dans la désactivation des catalyseurs FT à base de cobalt mais également de suivre leur sélectivité vers les différents produits de réaction.

Chapitre 1. Introduction à la microscopie électronique *operando* et état de l'art sur la caractérisation de catalyseurs Fischer-Tropsch à base de Co

1.1. Introduction à la Microscopie électronique en transmission (MET) en mode environnemental et <i>operando</i> ¹⁸⁻²²	13
1.1.1 Microscopie électronique en transmission (MET)	13
1.1.1.a Principe de la microscopie électronique	13
1.1.1.b Fonctionnement d'un microscope électronique en transmission	15
1.1.2. MET en mode environnemental	17
1.1.2.a MET à pompage différentiel : environnement gazeux de basse pression	18
1.1.2.b MET avec cellule environnementale fermée	19
1.1.3 MET <i>operando</i>	21
1.1.3.a Analyse des gaz par spectroscopie EELS	22
1.1.3.b Analyse des gaz par spectrométrie de masse	22
1.2. Synthèse Fischer-Tropsch (FT) ^{9,11,54-56}	24
1.2.1 Procédé de synthèse FT	24
1.2.1.a Réaction Fischer Tropsch (FT)	25
1.2.1.b Distribution des produits de la synthèse FT	27
1.2.2 Catalyseurs FT à base de cobalt : caractéristiques, préparation et désactivation	29
1.2.2.a Caractéristiques des catalyseurs à base de cobalt	30
1.2.2.b De la préparation à la désactivation des catalyseurs à base de Co	33
1.3. Caractérisation des catalyseurs par des techniques avancées de microscopie électronique	36
1.3.1 Études des catalyseurs FT par des techniques avancées de MET <i>ex-situ</i>	36
1.3.2 Microscopie électronique environnementale	38
1.3.3 MET <i>operando</i> : lien entre les modifications des catalyseurs et leurs propriétés catalytiques	43
1.4. Études <i>in-situ</i> et <i>operando</i> des catalyseurs FT par d'autres techniques de caractérisation	46
1.5. Conclusions	50

Ce présent chapitre vise un double objectif. Il s'agit dans un premier temps d'introduire la microscopie électronique dans les modes environnemental et *operando* et d'illustrer les possibilités d'analyse des catalyseurs par ces techniques. Puis, dans un second temps de décrire les catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt et de présenter un état de l'art sur leur caractérisation en se focalisant sur les études in situ portant sur leur activation ou leur désactivation.

1.1. Introduction à la Microscopie électronique en transmission (MET) en mode environnemental et *operando*¹⁸⁻²²

1.1.1 Microscopie électronique en transmission (MET)

1.1.1.a Principe de la microscopie électronique

La microscopie électronique permet d'étudier les matériaux à une échelle nanométrique, voire atomique en utilisant comme sonde un faisceau d'électrons. En effet, les électrons se comportent à la fois comme une onde et une particule (dualité onde-corpuscule).²³ Selon l'équation de Broglie, la longueur d'onde λ associée aux électrons dépend de leur énergie E :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0E}}$$

où h est la constante de Planck, p l'impulsion et m_0 la masse de l'électron.

Comme l'énergie cinétique acquise par les électrons dépend de la tension d'accélération du microscope, cette équation devient :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}}$$

avec e la charge de l'électron et V la tension d'accélération

Ainsi, pour des tensions d'accélération de 100 à 1000 kV, la longueur d'onde associée aux électrons est de l'ordre de 1-3 pm.¹⁸ Il faut rappeler que, selon le critère de Rayleigh, le pouvoir de résolution spatiale (δ) d'un instrument optique dépend de la longueur d'onde (λ) du rayonnement¹⁸ :

$$\delta \approx 1,22 \frac{\lambda}{\beta}$$

où β est le demi-angle de collection de la lentille utilisée.

Ainsi, en considérant la longueur d'onde des électrons accélérés, il est possible de résoudre deux points de l'objet séparés par une distance sub-nanométrique.

Les techniques de microscopie électronique sont basées sur la forte interaction entre la matière et les électrons qui sont des particules chargées. Il s'agit donc d'une interaction de nature coulombienne. Comme illustré par la Figure 1, à leur arrivée sur l'échantillon, les électrons peuvent subir les phénomènes suivants : une transmission directe dans l'échantillon sans diffusion ; une transmission avec diffusion des électrons ; leur absorption et leur rétrodiffusion.

En considérant l'énergie des électrons incidents, deux types de diffusions sont possibles : la diffusion élastique et la diffusion inélastique. Dans le cas de la diffusion élastique, les électrons incidents interagissent avec les noyaux atomiques. Comme ces derniers sont plus lourds, les électrons conservent leur énergie initiale mais sont diffusés à un angle supérieur à 10 mrad par rapport à l'axe du faisceau incident. Il s'agit du phénomène de diffusion dominant en microscopie électronique en transmission (MET)¹⁸ où l'épaisseur de l'échantillon est de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Les électrons diffusés élastiquement sont utilisés pour former les clichés de diffraction ou les images en mode balayage MET (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy).

En revanche, la diffusion inélastique a lieu avec une perte d'énergie des électrons incidents, à la suite d'une interaction avec les électrons de l'échantillon. La diffusion inélastique engendre une multitude de phénomènes : ionisation, émission de rayons X, d'électrons secondaires (électrons éjectés de l'échantillon), d'électrons Auger²⁴ (électrons éjectés de l'échantillon après excitation et désexcitation d'autres électrons de l'échantillon), vibrations phonons et plasmons... Ainsi, les informations pouvant être collectées avec le microscope électronique sont multiples. Non seulement il est possible d'obtenir une image de l'objet, mais aussi de déterminer sa composition chimique, sa morphologie et sa structure locale à une échelle sub-nanométrique.

Pour des raisons de concision nous présentons en annexe 1 les modes de travail en MET, qui sont le fruit de la forte interaction entre les électrons et l'échantillon.

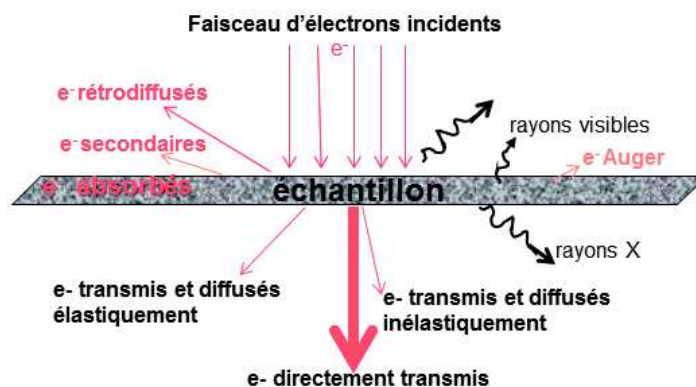


Figure 1. Schéma du principe d'interaction des électrons (e^-) avec la matière.

1.1.1.b Fonctionnement d'un microscope électronique en transmission

Le schéma de la Figure 2 présente les différentes parties de la colonne d'un MET. Celui-ci est principalement constitué de trois étages : le système d'illumination, le niveau objet-lentille objectif et le système de lentilles d'agrandissement et de projection de l'image.

Dans la partie illumination, les électrons sont produits dans un canon à électrons avant d'être accélérés et focalisés sur l'échantillon. Dans le canon à électrons, il existe plusieurs modes d'extraction des électrons. Un premier type consiste à chauffer par effet Joule un filament en tungstène (matériau à haut point de fusion, $T_f = 3660^\circ\text{K}$) ou un cristal en LaB_6 (céramique d'énergie d'extraction des électrons plus faible que le tungstène). On parle parfois de source thermoionique pour ce type de filament. Une deuxième possibilité est d'appliquer un champ électrique intense ($\sim 10^{10}\text{V/m}$) à une pointe ultrafine en tungstène : il s'agit d'une source à effet de champ appelée canon FEG (Field Emission Gun). Une dernière variante combine les deux effets (effet Joule et effet de champ) pour extraire les électrons d'un cristal, généralement fait en ZrO/W .²⁵ Cette dernière technologie permet de générer un faisceau d'électrons relativement cohérent, plus stable et de brillance plus importante par rapport à une source thermoionique – très importants pour la qualité des images haute-résolution – pour un coût plus faible comparé à un canon FEG.

Après l'extraction, les électrons extraits sont accélérés par application d'une tension électrique (généralement 200kV à 300 kV) et guidés par des lentilles condenseurs sur l'échantillon. Ce sont des lentilles magnétiques qui génèrent un champ magnétique variable, ce qui permet de contrôler l'intensité et la distribution spatiale du faisceau d'électrons sur l'échantillon.

Au niveau de l'échantillon, se trouve la lentille la plus importante du microscope puisqu'elle permet de former une première image de l'objet : il s'agit de la lentille objectif. C'est la lentille

dont le champ magnétique est le plus intense. La qualité de cette lentille est déterminante pour l'imagerie à haute résolution.

Enfin, au niveau inférieur de la colonne du MET, des lentilles intermédiaires (projecteurs) permettent l'agrandissement et la projection de l'image de l'échantillon sur l'écran d'observation. Ce dernier peut être un écran fluorescent ou un écran d'ordinateur par l'intermédiaire d'une caméra CCD (Charge-Coupled Device).

Il faut savoir, qu'idéalement dans un système optique parfait, à tout point d'un objet peut être associé un point unique dans l'image formée (Figure 2b). Cependant, comme les lentilles électromagnétiques ne sont pas parfaites, en imagerie haute résolution, plusieurs types d'aberrations (sphériques, monochromatiques, astigmatisme...) peuvent dégrader la qualité de l'image. L'aberration sphérique (Figure 2c) est l'une des sources d'artéfacts les plus importants en imagerie haute résolution. Elle est due à une inhomogénéité du champ magnétique exercé sur les électrons près de l'axe de la colonne du MET sur les électrons en dehors de cet axe.

Une autre source d'artéfact est l'aberration chromatique. Elle provient d'une dispersion de l'énergie des électrons, empêchant de focaliser les électrons issus d'un même point de l'objet (Figure 2d).

Un des progrès majeurs dans la colonne du MET concerne l'utilisation de correcteurs²⁶ d'aberrations sphérique et chromatique, ce qui permet d'améliorer les résolutions, en particulier, d'atteindre une résolution subatomique en mode d'imagerie STEM.²⁶⁻²⁸

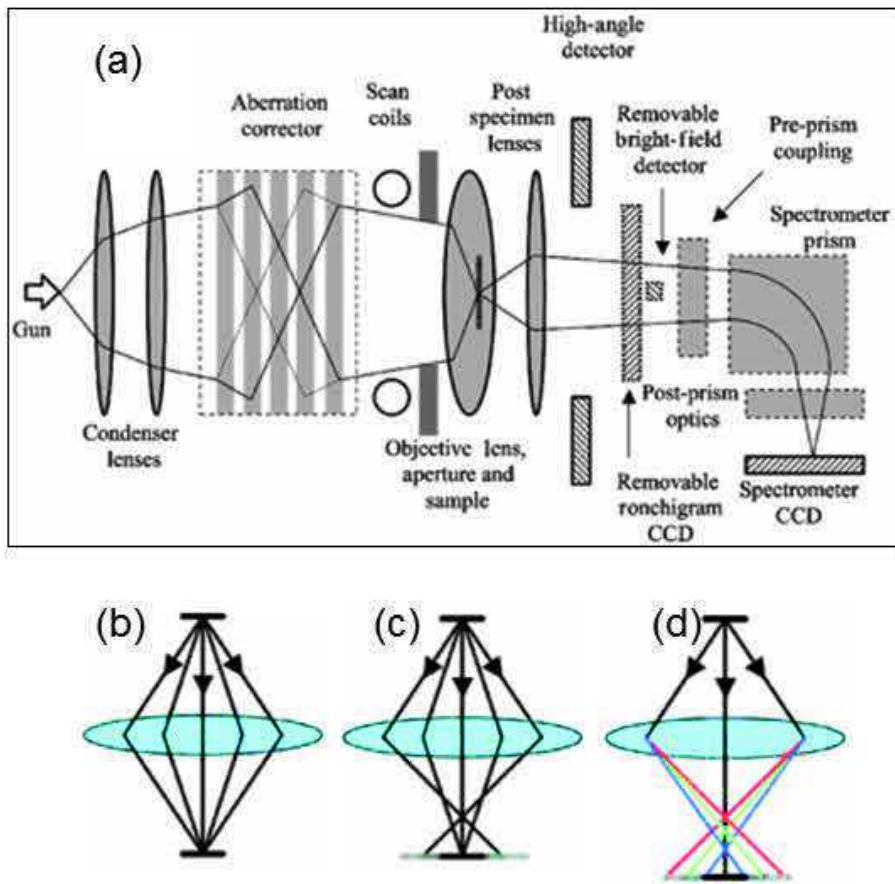


Figure 2. Schéma illustrant les principaux composants de la colonne d'un MET (a). Schémas illustrant une lentille parfaite (b) et dans les cas de présence l'aberration sphérique (c) et de l'aberration chromatique (d).

1.1.2. MET en mode environnemental

L'expérimentation classique dans un MET est généralement réalisée dans le vide relativement élevé du microscope ($<10^{-5}$ Pa) afin de minimiser l'interaction du faisceau d'électrons avec les molécules d'air. Ceci suffit, dans un premier temps, pour obtenir des informations statiques (en conditions d'équilibre) sur les échantillons placés sous vide mais ne permet en aucun cas de suivre leur évolution dans leur milieu de fonctionnement. Le mode dit environnemental lève ce verrou en permettant d'étudier un échantillon aussi bien en milieu gazeux^{3,6,7,29-35} qu'en milieu liquide.³⁶⁻⁴⁰

Dans ce chapitre, nous ne présenterons que le mode environnemental en milieu gazeux qui a concerné ces travaux de la thèse. Une brève présentation de la cellule liquide est donnée en annexe 1.

Analyse en milieu gazeux

Deux technologies sont utilisées pour étudier des échantillons par MET en mode environnemental : le microscope à pompage différentiel et la technologie de cellule environnementale fermée par des membranes transparentes aux électrons.

1.1.2.a MET à pompage différentiel : environnement gazeux de basse pression

Il s'agit d'un MET spécialement dédié à l'étude des échantillons sous atmosphère gazeuse. On parle de « MET environnemental dédié » ou ETEM (Environmental Transmission Electron Microscope). Une modification de la colonne du microscope est réalisée, permettant des pompages différentiels dans les différents étages, (voir schéma de la Figure 3).⁴¹ Ces pompages différentiels permettent de préserver le vide poussé au niveau du canon à électrons et dans les autres parties (lentilles condenseurs et intermédiaires) de la colonne du microscope tout en introduisant une pression jusqu'à 30 mbar autour de l'échantillon. Le volume de cette « cellule environnementale ouverte » est d'environ 1000 cm³.⁴² Le chauffage de l'échantillon est effectué en utilisant un porte-objet chauffant traditionnel.

L'étude des catalyseurs par MET environnemental dédié a été possible dès 1942 avec Ruska, un des inventeurs du microscope électronique, qui a étudié l'oxydation des nanoparticules d'argent.² Des améliorations techniques ont été réalisées vers la fin des années 50⁴³ jusqu'à la fin des années 90.^{3,41}

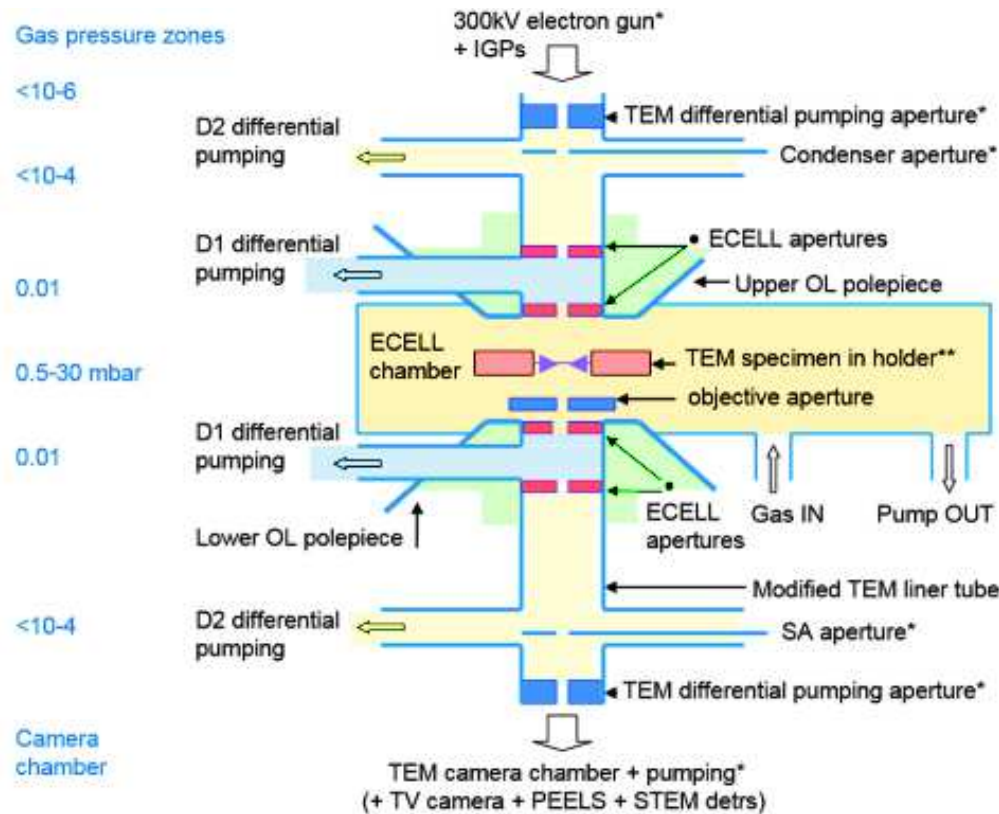


Figure 3 Schéma présentant la colonne d'un microscope à pompage différentiel.⁴¹

1.1.2.b MET avec cellule environnementale fermée

Dans la technologie de cellule environnementale fermée par des membranes transparentes aux électrons, aucune modification n'est faite dans la colonne du MET. Un porte-objet spécifique est utilisé pour introduire le gaz et chauffer l'échantillon. Celui-ci est confiné entre deux membranes transparentes aux électrons et la pression du gaz peut atteindre jusqu'à 1 bar ou plus.^{5,7,44,45}

Similairement au MET environnemental dédié, la technologie de cellule environnementale fermée a débuté par le développement des porte-objets « fait-maison » en laboratoires.^{32,46} Maintenant, des cellules environnementales fermées utilisant des membranes transparentes en nitrure de silicium (SiN_x) et commercialisées par des sociétés telles que Protochips, DensSolutions et Hummingbird Scientific sont plus largement répandues.

Cellule environnementale fermée par des membranes de carbone

Le groupe de Giorgio a été l'un des précurseurs dans le développement de la technologie de cellule environnementale permettant d'obtenir des images en haute résolution.³² La Figure 4 présente les schémas des vues de dessus et de profil du porte-objet. Dans celui-ci, l'échantillon

est déposé sur un fil chauffant en alliage W-Re. Ce fil chauffant est isolé du reste de la cellule par un isolant en céramique. Puis, deux disques en cuivre, fixés sur le porte-objet à l'aide d'un joint torique (O-ring), permettent de sceller la cellule. Ces disques comportent sept trous recouverts par une couche de carbone amorphe d'environ 10 nm d'épaisseur, ce qui constitue les zones transparentes aux électrons. Deux orifices dans le porte-objet permettent l'entrée et la sortie du gaz de la cellule. Cependant, il faut noter que la pression à l'intérieur de cette cellule était limitée initialement à 10 mbar pour un volume relativement faible par rapport à un MET environnemental dédié.

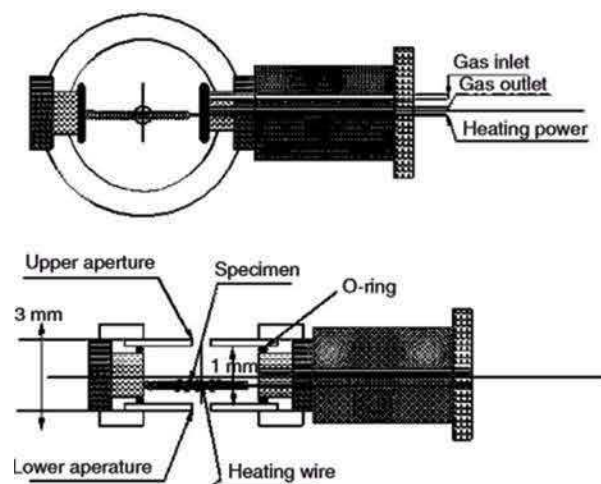


Figure 4 Schéma représentant les vues de haut et de profil d'un porte-objet environnemental de première génération.³²

Cellule environnementale fermée par des membranes de SiN_x : cellule environnementale à haute pression

Plus récemment, les nouvelles générations de cellules environnementales fermées utilisent des membranes en nitrure de silicium (SiN_x). On trouve également dans la littérature le terme de « E-cell » (pour environmental cell) pour désigner ces cellules. Ces membranes sont amorphes, chimiquement inertes et transparentes aux électrons et font environ 30-50 nm d'épaisseur. Elles sont déposées sur des puces consommables qui correspondent à des systèmes microélectromécaniques (MicroElectroMechanical System, MEMS).^{7,44} Ces puces possèdent des contacts électriques permettant de chauffer une membrane en céramique. Cette dernière est directement en contact avec la membrane SiN_x et permet de chauffer l'échantillon (voir schéma de la Figure 5). Le scellement des deux puces sur le porte-objet est réalisé grâce à des joints toriques. L'épaisseur entre les deux membranes fait alors environ 5 μm et le volume de la cellule est de l'ordre d'1 μL .

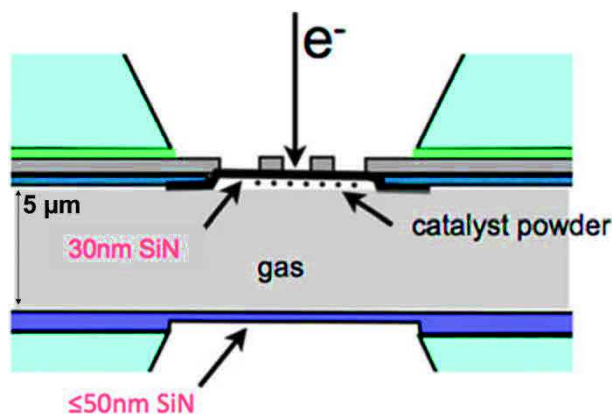


Figure 5. Schéma du principe d'une cellule environnementale fermée.⁷

Une présentation détaillée de la cellule environnementale utilisée dans la thèse sera faite au chapitre 3.

Ces technologies de microscopie environnementale permettent d'avoir une vision directe des modifications sur la morphologie et la microstructure des matériaux sous sollicitation gazeuse et thermique. On parle de microscopie *in situ*. Dans le cas de l'étude de catalyseurs, on cherche à faire un lien entre les modifications du catalyseur et les performances catalytiques. Pour cela, une analyse des réactifs et produits de réaction couplée à la microscopie est nécessaire. On parle de microscopie *operando*.

1.1.3 MET *operando*

Ainsi, la MET en mode *operando* consiste à suivre l'évolution de l'échantillon en temps réel dans des conditions représentatives du processus à étudier, en analysant dans la mesure du possible les produits de réaction dans le cas de la catalyse hétérogène.^{29,47} En pratique, cela revient à associer l'une des technologies de microscopie environnementale à des techniques de spectrométrie. Avec, le MET environnemental dédié où l'épaisseur de la membrane de carbone est faible (~10 nm), la spectroscopie de pertes d'énergies des électrons (EELS) a été la première technique utilisée pour déterminer les produits en formation.^{42,47-49} On analyse directement les gaz au niveau de l'échantillon. Une alternative à la spectroscopie EELS est d'utiliser un analyseur de gaz résiduel (RGA, Residual Gas Analyzer) équipé d'un spectromètre de masse. Placé à la sortie du milieu réactionnel, il permet d'analyser en continu les réactifs et les produits formés durant toute la durée de la réaction. Le RGA peut être utilisé dans les deux approches de microscopie environnementale (MET environnemental dédié et MET avec cellule environnementale).^{47,50} Cependant, il est préférentiellement utilisé avec la technologie de cellule environnementale fermée. En effet, dans ce cas, une faible signature des produits de

réactions est obtenue en EELS, en raison d'une diffusion importante des électrons par les membranes SiN_x.

Dans ce qui suit, nous présenterons les principes de fonctionnement de ces techniques. Le fonctionnement du RGA qui a été l'outil utilisé durant ces travaux de thèse, sera présenté plus en détail.

1.1.3.a Analyse des gaz par spectroscopie EELS

Chenna et Crozier ont été les précurseurs dans le développement du MET *operando* en introduisant l'analyse des produits réactionnels par spectroscopie EELS.^{42,48} Deux méthodes d'analyse de spectres EELS ont été utilisées par les auteurs. Une première exploite la perte d'énergie des électrons incidents suite à leurs interactions avec les électrons de valence (low loss) et l'autre méthode est basée sur l'analyse des pertes d'énergie des électrons incidents à la suite de leurs interactions avec les électrons de cœur (core loss). Dans les deux cas, les spectres EELS sont acquis sur les gaz de référence introduits dans la « cellule environnementale ouverte », puis sur les mélanges de gaz pendant la réaction.

1.1.3.b Analyse des gaz par spectrométrie de masse

L'analyseur de gaz résiduel (RGA) est un outil basé sur l'analyse des produits en phase gazeuse par spectrométrie de masse.⁵¹ Il s'agit là d'un instrument de haute performance car il permet de détecter des quantités de gaz infimes de quelques ppm. Un RGA se compose de deux parties : i) un système de pompage différentiel et ii) un spectromètre de masse.

Système de pompage différentiel

Le spectromètre de masse du RGA fonctionne à faible pression de l'ordre de 10⁻¹¹-10⁻⁵ mbar afin d'éviter d'importantes collisions entre les ions. Il est donc nécessaire de réduire la pression de gaz sortant de la cellule environnementale, ce qui est assuré par un système de pompage différentiel comprenant une pompe mécanique et une pompe turbomoléculaire.

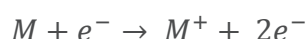
Spectrométrie de masse (SM)^{52,53}

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse destructive qui permet de déterminer les masses des molécules (ou des fragments moléculaires formés pendant l'ionisation) présentes dans un échantillon. Elle est basée sur la séparation des ions moléculaires en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

Un spectromètre de masse est essentiellement constitué de trois parties :

- i) une source d'ionisation dans laquelle les molécules sont ionisées ;
- ii) un analyseur qui permet de séparer les ions moléculaires en fonction de leur rapport m/z ;
- iii) un détecteur permettant de collecter les courants ioniques et de les convertir en un signal électrique transmis à un système d'enregistrement.

Il existe différents types de sources d'ionisation selon le type de molécules (organique, biologique) ou l'état physique de l'échantillon (gaz, liquide, solide). En phase gazeuse, deux types de source d'ionisation sont généralement utilisés : l'ionisation électronique (IE) et l'ionisation chimique (IC). Le premier utilise directement des électrons (e^-) pour ioniser les molécules (M) de l'échantillon :



Dans ce cas, les électrons sont émis à partir d'un filament le plus souvent en tungstène chauffé par effet joule à une température $> 2000^\circ\text{C}$, puis accélérés sous une différence de potentiel de 300 V. Ce voltage leur confère une énergie cinétique d'environ 70 eV, ce qui est suffisant pour ioniser les molécules mais aussi pour provoquer des processus de fragmentation des molécules. La fragmentation des molécules conduit à des superpositions des valeurs m/z de certains réactifs et produits, ce qui pourrait compliquer l'analyse quantitative des produits formés. Par exemple, durant la conversion de CO en CO_2 , une fragmentation de CO_2 ($m/z=44$) pourrait donner des fragments CO ($m/z=28$) et O ($m/z=16$). Ainsi, une partie des fragments du CO_2 formés contribuerait à la signature spectrale des réactifs CO et O_2 .

A la sortie de la source d'ionisation, les ions formés sont ensuite accélérés et focalisés vers l'analyseur du spectromètre. Ce dernier permet de les séparer en fonction de leur rapport m/z . Il existe différents types d'analyseurs : analyseur à temps de vol, magnétique, quadripolaire, trappe à ion... Le choix du type d'analyseur utilisé dépend de la gamme de masses pouvant être balayées mais aussi des différents paramètres importants pour un spectromètre de masse qui sont : la sensibilité, la résolution, la précision de la mesure. La sensibilité correspond au rapport entre le courant ionique détecté et la pression partielle de la source d'ionisation. La résolution détermine la capacité du spectromètre à séparer deux masses voisines. De façon pratique, elle est calculée en faisant le rapport $m/\Delta m$, avec Δm étant la différence entre la masse m et la masse la plus proche.

1.2. Synthèse Fischer-Tropsch (FT)^{9,11,54-56}

1.2.1 Procédé de synthèse FT

La transition énergétique impose de diversifier les sources d'énergie et diminuer la part des énergies fossiles. De plus, avec la croissance démographique, le développement de nouvelles technologies et l'impulsion de nouvelles puissances économiques (Chine, Inde, Brésil...), la demande en énergie est en constante progression. Inversement, la production de pétrole s'approche inéluctablement de son pic. Dans ces contextes, le procédé de synthèse Fischer-Tropsch est une voie alternative pour obtenir des carburants. Ce procédé permet de synthétiser des hydrocarbures lourds (kérosène, gazole, cires...) et légers (méthane, C₂-C₄, essence) à partir d'un mélange de gaz H₂-CO issu de la gazéification de la biomasse (BTL, Biomass To Liquid), du charbon (CTL, Coal To Liquid) ou du gaz naturel (GTL, Gas To Liquid) (cf. schéma ci-dessous).^{9,11,55,56}

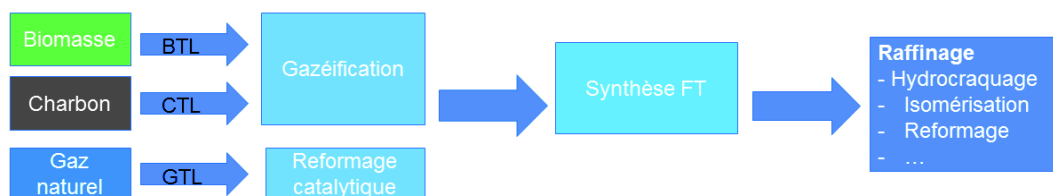


Figure 6. Schéma des différentes étapes du procédé de synthèse FT.

Ce procédé de synthèse a été développé au début des années 20 par les chercheurs allemands Franz Fischer et Hans Tropsch à partir de la revalorisation du charbon (CTL).^{8,57} Puis, durant la seconde Guerre Mondiale, des centaines de milliers de barils furent produits par les allemands et les japonais à partir de ce procédé. Suite à la défaite de l'Allemagne, le procédé a été exporté aux Etats-Unis. Plus tard, dans les années 50, cette technologie CTL est utilisée en Afrique du Sud par la compagnie Sasol. A la suite de l'isolement du régime de l'apartheid, la majorité de carburants du pays étaient produits par ce procédé. Ensuite, à la fin des années 80-début des années 90, de nombreuses autres usines, utilisant les procédés GTL et CTL, ont vu le jour dans les différents continents (cf. Figure 7).^{57,58} Actuellement, plusieurs centaines de milliers de barils par jour⁵⁸⁻⁶⁰ sont produits à travers le monde à partir de la synthèse FT. Les nouveaux projets de constructions d'unités FT (par-exemple Sasol et Shell au Qatar) ont été majoritairement prévus pour le fonctionnement avec le procédé GTL permettant de valoriser les gaz naturels. Cependant, d'autres projets de constructions basés sur le procédé CTL sont également envisagés en Chine (voir Figure 7) qui possède de grandes quantités de charbon.

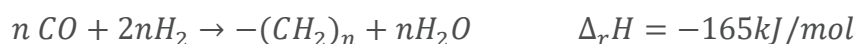


Figure 7. Unités de production FT opérationnelles ou en cours de construction dans le monde.⁵⁹

Les hydrocarbures obtenus par le procédé de synthèse FT suivi de l'étape d'upgrading par hydrocraquage/hydroisomérisation contiennent très peu voire pas de soufre, d'azote ou de composés aromatiques.^{11,61} Par conséquent, le procédé de synthèse FT permet de synthétiser des carburants de très haute qualité. De plus, l'indice de cétane (qui détermine la capacité d'un carburant pour moteur diesel à s'auto-enflammer) de ces hydrocarbures est élevé (>70), ce qui est très avantageux pour les moteurs diesel.¹² Il s'agit aussi de carburants de choix pour l'aviation. Un mélange d'hydrocarbures produits par la synthèse FT avec des carburants de moins bonne qualité est également possible et, ceci, tout en respectant les exigences concernant les spécifications du diesel en soufre et en composés aromatiques. Ceci permet d'améliorer l'indice de cétane d'un carburant de qualité médiocre (<50).

1.2.1.a Réaction Fischer Tropsch (FT)

La réaction FT consiste en une réaction de polymérisation mettant en jeu l'hydrogénation du monoxyde de carbone :



Cependant, la synthèse FT est loin d'être sélective et les chaînes d'hydrocarbures linéaires ne sont pas les seuls produits formés et plusieurs produits non souhaités, dont le méthane et les dérivés oxygénés (alcools, aldéhyde, cétone...) ou encore le coke, sont détectés (cf. Tableau 1). En effet, la sélectivité en produits désirés dépend fortement des conditions opératoires (température, pression, ratio H₂/CO, débit de gaz) ; des caractéristiques du catalyseur utilisé

(nature, teneur en phase active, ajout de promoteurs) ; et de la technologie du réacteur (lit fixe, lit fluidisé, colonne à bulles) utilisés.⁹

Tableau 1. Tableau présentant les réactions et les produits les plus importants recherchés (à gauche) et non souhaités (à droite) durant la synthèse FT.^{62,63}

Fonction chimique du produit principal	Réaction prépondérante	Réactions non-souhaitées	
Alcane (paraffines)	$2n \text{ CO} + (n+1) \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{ CO}_2$	WGS reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
	$n \text{ CO} + (2n+1) \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{ H}_2\text{O}$	formation de CH_4	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Alcènes (Oléfines)	$2n \text{ CO} + n \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{ CO}_2$	formation de CH_4	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
	$n \text{ CO} + 2n \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{ H}_2\text{O}$	Cokéfaction (réaction de Boudouard)	$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$
Alcools	$(2n-1) \text{ CO} + (n+1) \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH} + (n-1) \text{ CO}_2$		
	$n \text{ CO} + 2n \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH} + (n-1) \text{ H}_2\text{O}$		

En raison d'une grande variété de produits formés, le mécanisme de la croissance des chaînes d'hydrocarbures n'est pas encore clairement établi.^{64,65} Plusieurs mécanismes ont été proposés : mécanisme alkyl, mécanisme énol et le mécanisme d'insertion de CO.⁶³⁻⁶⁶ De plus, ces mécanismes peuvent coexister durant la synthèse FT. Toutefois, durant la réaction de polymérisation, trois étapes sont considérées : initiation, propagation et terminaison. Dans l'étape d'initiation, des monomères sont formés après adsorption des réactifs. Ensuite, une croissance de chaînes carbonées est réalisée durant la propagation. Enfin, la croissance de chaînes s'interrompt via la réaction de terminaison au cours de laquelle les produits sont désorbés de la surface du catalyseur donnant lieu à la formation d'une oléfine ou d'une paraffine.

Le mécanisme le plus souvent évoqué est le mécanisme alkyl (cf. Figure 8). Dans l'étape d'initiation, les réactifs CO et H₂ sont adsorbés puis dissociés à la surface des sites actifs du catalyseur, ce qui permet de former des monomères -(CH₂). Ensuite, une croissance de chaînes carbonées a lieu durant l'étape de propagation, ce qui aboutit à la formation des différents produits : paraffines (chaînes saturées d'hydrocarbures linéaires), oléfines (chaînes insaturées d'hydrocarbures linéaires) ...

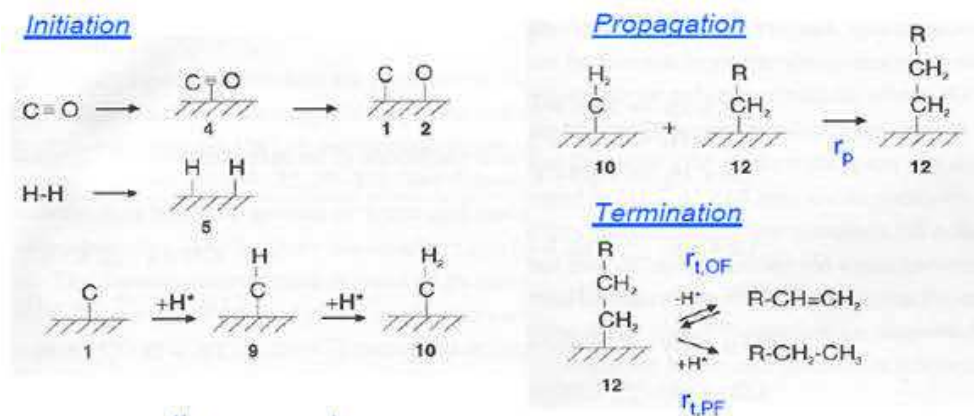


Figure 8. Schéma illustrant les différentes étapes de la synthèse FT dans le cas du mécanisme « alkyl ».

1.2.1.b Distribution des produits de la synthèse FT

La synthèse FT étant une réaction de polymérisation dans laquelle, différents types de produits carbonés sont formés, leur distribution est décrite par le modèle d'Anderson-Schulz-Flory (ASF)^{62,63,67-69} :

$$W_n = n\alpha^{n-1}(1 - \alpha)^n$$

Où W_n est la fraction massique des molécules en fonction de leur nombre d'atomes de carbone (n) et α désigne le coefficient de croissance de chaîne. Ce coefficient α détermine la probabilité de croissance de chaînes carbonées (C_n) en comparant les vitesses de propagation (r_p) de ces chaînes et leur vitesse de terminaison (r_t) :

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t}$$

α est compris entre 0 et 1.

La Figure 9 présente la distribution en produits de la réaction en fonction de la probabilité de croissance de chaîne (α). Plus α est proche de 1, plus la réaction est sélective vers les hydrocarbures lourds. Lorsque α est proche de 0, des chaînes carbonées courtes (méthane et C_2 - C_4) sont majoritairement formées.

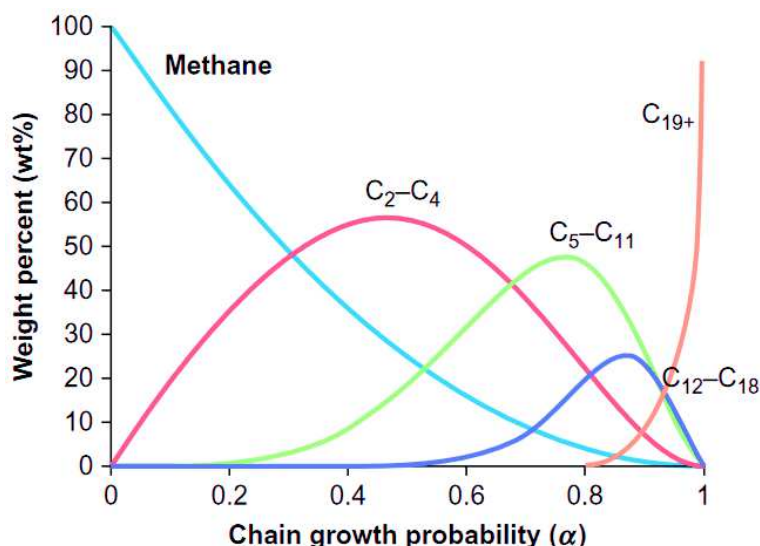


Figure 9. Distribution ASF des produits de réaction de la synthèse FT en fonction du coefficient de croissance des chaînes α .⁶⁶

Encore une fois, les valeurs obtenues en fonction de la valeur α dépendent des conditions opératoires (température et pression, rapport H₂/CO), de la technologie de réacteur et de la nature du catalyseur employées. D'après la littérature, des valeurs d' α maximum de 0,94 et 0,95 peuvent être obtenues respectivement pour les catalyseurs de Co et de Fe.^{9,67}

En général, pour orienter la sélectivité vers les hydrocarbures lourds, la réaction est réalisée à haute pression (20-45 bar).⁹ Le fonctionnement à des fortes conversions de CO jusqu'à 80% permet également d'accroître la quantité de chaînes d'hydrocarbures lourds.⁷⁰ En revanche, une augmentation de la température favorise la formation de chaînes courtes.⁷¹ Dans la pratique, la température de la réaction FT est choisie en fonction du type de catalyseur et de la technologie de réacteur utilisés. Ainsi, les catalyseurs de fer fonctionnent à hautes températures (300-350°C), ce qui produit plutôt des chaînes courtes (C₁-C₁₅) et des molécules valorisables dans l'industrie chimique. Alors que les catalyseurs au cobalt et au fer utilisés à basses températures (200-250°C) permettent d'obtenir des produits C₁-C₁₀₀ valorisables dans le pool carburants diesel ou kérosène.

Différents types de réacteurs sont utilisés industriellement : réacteur à lit fixe, lit fluidisé, slurry (ou colonne à bulles).^{11,63} Le choix du réacteur dépendra du type et de la texturation du catalyseur choisi (Fe, Co) ainsi que de la nature des produits visés et de la température de fonctionnement.⁶³ La plupart des nouveaux réacteurs industriels sont de type slurry (colonnes à bulles dans lequel les catalyseurs sont en suspension sous le flux des gaz réactifs). En effet, la réaction FT est exothermique et des points chauds peuvent être générés dans les réacteurs, ce qui est mieux géré avec les réacteurs slurry. Cependant, la compagnie Shell utilise des réacteurs

avec la technologie à lit fixe (le catalyseur à base de cobalt est placé dans un réacteur multitubulaire) dans lequel les catalyseurs fonctionnent à basse température.⁷²

1.2.2 Catalyseurs FT à base de cobalt : caractéristiques, préparation et désactivation

Plusieurs familles de nanoparticules métalliques (Fe, Co, Ni, Ru...) sont utilisées en tant que phase active des catalyseurs pour la synthèse Fischer-Tropsch. Ces nanoparticules (NPs) sont généralement stabilisées sur des supports d'oxydes poreux (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ...) ^{9,11,56} ou carbonés ⁷³⁻⁷⁶ : on parle de catalyseurs supportés. Ces NPs se trouvent souvent sous forme d'oxydes métalliques qu'il est nécessaire de réduire avant la réaction FT : on parle d'activation du catalyseur.

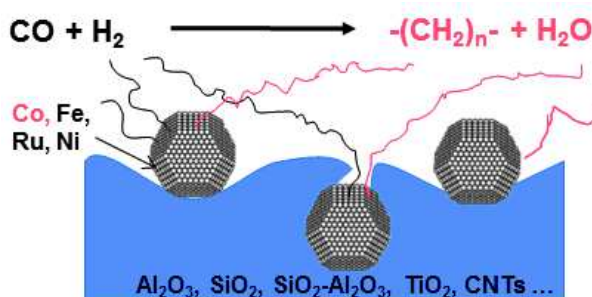


Figure 10. Schéma représentant des catalyseurs typiques utilisés durant la réaction FT. Les nanoparticules métalliques constituent la phase active du catalyseur et sont supportées sur des supports d'oxydes ou carbonés.

Bien que le ruthénium soit très performant pour la conversion de monoxyde de carbone, les NPs de fer et de cobalt sont les plus utilisées en raison de leur coût plus faible.^{9,11,77,78} Le nickel est connu pour ses propriétés hydrogénantes, ce qui favorise davantage la formation de méthane.^{9,54} Les particules de fer sont utilisées à la fois dans le procédé FT haute température (HTFT pour High Temperature FT) et basse température (LTFT pour Low Temperature FT).^{9,77,79} Dans le cas de ces particules de fer, la phase active est constituée de carbure de fer formé durant la réaction par réaction avec le monoxyde de carbone. A haute température, les oléfines, les dérivés oxygénés ainsi que les paraffines à chaînes de carbone relativement courtes ($\text{C}_1\text{-C}_{15}$) sont les produits majoritairement formés, mais la réaction du gaz à l'eau (water gas-shift) se produit facilement.⁸⁰ Le cobalt est uniquement utilisé pour le procédé à basse température, ce qui permet d'obtenir aussi bien des hydrocarbures à chaînes courtes que des longues chaînes d'hydrocarbures ($\text{C}_{15}\text{-C}_{100}$). Les particules de cobalt sont généralement plus résistantes à la désactivation que celles de fer.⁹ Ainsi, malgré son prix relativement élevé

comparé au fer, le cobalt est le métal le plus utilisé industriellement pour la production de carburants diesel ou kérosène. Nous nous intéresserons aux catalyseurs à base de cobalt dans ce travail.

1.2.2.a Caractéristiques des catalyseurs à base de cobalt

Le contrôle des différentes caractéristiques (taille et microstructure des particules, type de support) du catalyseur est déterminant pour garantir de meilleures performances catalytiques (activité, stabilité et sélectivité).^{58,62} Dans la littérature, les catalyseurs FT à base de cobalt les plus couramment étudiés, sont des nanoparticules de quelques nm à quelques dizaines de nm avec des teneurs massiques de cobalt comprises entre 15 et 30 %.⁵⁸ Ces particules sont généralement stabilisées sur des supports d'alumine, silice, silice-alumine, d'oxyde de titane mais aussi sur des matériaux carbonés.^{9,54,58}

Dans ce qui suit, nous présentons les influences des caractéristiques microstructurales du catalyseur qui font l'objet de ce travail de thèse : taille des particules, nature du support et ajout d'un promoteur.

Taille optimale

La taille optimale des nanoparticules de cobalt ne fait pas l'objet d'un consensus. En effet, l'activité, qui est déterminée par le nombre de moles de monoxyde de carbone transformées par site actif du catalyseur pendant une unité de temps (TOF, Turn over frequency)⁸¹, dépend de nombreux facteurs tels que les conditions opératoires (température, pression) et le type de support utilisé. Par exemple, en étudiant des catalyseurs de Co supportés sur des nanofibres de carbone (CNF) avec des tailles de particules allant de 2,6 à 16 nm sous 1,35 bar de syngas à 210°C, den Breejen et al.⁸² ont rapporté une taille optimum de 6-8 nm permettant d'obtenir les meilleures activités (TOF) et sélectivité. Cette taille optimale dépend également de la pression de fonctionnement du catalyseur. Avec un catalyseur Co/ γ -Al₂O₃, Borg et al.⁸³ ont trouvé une taille optimale de 7-8 nm (210°C, 20 bar). Pour le même catalyseur (Co/ γ -Al₂O₃), mais à une température de test différente, Park et al. ont obtenu une taille optimale de 9 nm (220°C et 240°C, 10bar).⁸⁴ Barbier et al. ont rapporté une taille moyenne optimale autour de 6 nm pour des catalyseurs de Co/SiO₂ (170-200°C, 1bar).⁸⁵ Ces études démontrent l'influence de la pression et de la température sur les performances catalytiques des catalyseurs utilisés.

Toutefois, l'ensemble des auteurs s'accorde à dire que, pour des particules de Co de taille inférieure à 6 nm, la réduction des particules est plus difficile, ce qui est attribué à une interaction plus importante entre ces particules et le support. Par conséquent, ces petites

particules présentent de faibles conversions de CO. Par ailleurs, une sélectivité plus importante vers le méthane est rapportée pour les catalyseurs de petite taille de particules de cobalt.

Le rôle des agrégats de particules sur les propriétés catalytiques ne fait pas l'unanimité. En étudiant plusieurs catalyseurs de Co/ γ -Al₂O₃ et Co/ α -Al₂O₃ qui présentaient des agrégats de particules de taille supérieure à 100 nm, aucune relation entre la taille des agrégats et l'activité des catalyseurs (à 210°C et 20bar) n'a été observée par Borg et al.⁸³ En revanche, Munnik et al.⁸⁶ ont indiqué une sélectivité vers C₅₊ plus importante pour de grandes tailles d'agrégats (allant jusqu'à 100-300 nm) dans le cas des catalyseurs de Co/SiO₂ (220°C, 20bar). Cependant, il a été également constaté que l'activité catalytique diminue par la suite à cause du frittage des particules localisées à la surface externe des grains.

Importance des caractéristiques du support

Le type de support utilisé a un impact important sur la dispersion des particules de cobalt, leur réductibilité et leurs propriétés catalytiques.^{9,83,87} Plusieurs aspects sont à considérer : la stabilité thermique et mécanique, la porosité. Des supports d'oxydes poreux comme l'alumine, la silice, la silice-alumine et le dioxyde de titane sont généralement utilisés.^{58,88}

Plus l'interaction entre les particules et le support est importante, plus les catalyseurs sont stables mais plus leur réduction devient difficile. Le classement par ordre croissant d'interaction des particules de Co-support est le suivant : TiO₂ < SiO₂ < Al₂O₃.⁶² En conséquence, la réduction des particules est moins facile sur l'alumine par rapport à la silice et le dioxyde de titane. Parallèlement, en étudiant des particules de Co dont la teneur massique est de 3 %, Reuel et Bartholomew ont rapporté des conversions de CO par ordre croissant suivant : Al₂O₃ < SiO₂ < TiO₂.⁸⁷ Cet ordre de conversion a été relié à une meilleure dispersion du catalyseur sur alumine que sur dioxyde de titane et silice. En relation avec cette dispersion, une sélectivité vers C₅₊ plus importante a été observée sur alumine. Des supports carbonés tels que les nanofibres et nanotubes sont aussi employés en raison de leur faible interaction avec le support, ce qui facilite l'activation du catalyseur.⁷³⁻⁷⁵

Le contrôle de la porosité du support influence le transfert de matière dans le catalyseur (meilleure diffusion des réactifs vers la phase active et des produits après leur désorption), ce qui permet de meilleures performances catalytiques (fortes activité et sélectivité vers C₅₊).⁸⁹ Le choix de la porosité du support permet également de contrôler la taille des particules de cobalt.^{90,91} Saib et al.⁹² ont trouvé une taille moyenne de pores optimale de 10 nm sur une série de catalyseurs de Co/SiO₂ avec différentes tailles de pores (2 à 15 nm). Song et Li⁹³ ont montré que, durant la préparation des catalyseurs Co/SiO₂ sur des supports de différentes taille de pores

(3 à 15 nm), les pores larges de 15 nm conduisent au frittage des particules de Co_3O_4 . Les auteurs ont reporté une meilleure conversion et sélectivité vers C_{5+} pour des supports avec des pores de 6-10 nm. Un résultat similaire de taille moyenne de pore optimale de 10 nm a été trouvé par Xiong et al.⁹⁴ durant l'étude d'une série de catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec des tailles de pores initiales de 10 à 14 nm.

Ajout d'un promoteur

L'ajout d'un promoteur peut avoir plusieurs effets sur les catalyseurs : une meilleure dispersion de la phase active ; un accroissement du taux de réduction et par conséquent une diminution de la température de réduction ; une amélioration de l'activité catalytique ; une meilleure stabilité du catalyseur ; une orientation de la sélectivité vers C_{5+} .^{9,61,95} L'origine des effets des promoteurs sur l'activation n'est pas encore parfaitement compris, mais il est accepté que celui-ci modifie l'environnement électronique et la structure des catalyseurs.⁶¹ En général, une promotion du catalyseur avec les métaux du groupe du platine (Pt, Pd, Ru, Rh, Re, Os et Ir) est réalisée,^{9,54,96} mais d'autres types de promoteurs comme les oxydes de métaux de transitions (Zr, Zn, Mn, Mo, Ta, V) peuvent être employés pour stabiliser le support ou mieux disperser le catalyseur et ainsi améliorer le taux de réduction des particules.^{54,58,61,96}

Dans les travaux de cette thèse, nous étudierons spécifiquement l'effet de la promotion avec le Pt. Selon les études de la littérature, celui-ci peut modifier à la fois la structure et l'environnement électronique du catalyseur.⁶¹ En effet, il a été déjà démontré que l'ajout du Pt a plusieurs effets en permettant de : mieux disperser la phase active durant la préparation ; stabiliser la phase active durant la réduction en limitant la formation d'aluminate ou de silicate de cobalt ; augmenter le taux de réduction des particules ; empêcher la désactivation rapide du catalyseur en maintenant la phase active dispersée et réduite. La dissociation de H_2 sur les atomes de Pt peut aussi indirectement faciliter la dispersion et augmenter l'activité du catalyseur. Cependant, une dissociation importante de H_2 en présence de Pt pourrait également inhiber la croissance de longues chaînes et augmenter la sélectivité envers le méthane.^{91,95}

Vu l'importance des différentes caractéristiques des catalyseurs, les étapes de la préparation et de l'activation du catalyseur sont donc des phases décisives pour le contrôle des propriétés des catalyseurs.

1.2.2.b De la préparation à la désactivation des catalyseurs à base de Co

Préparation et activation

Les catalyseurs supportés sont préparés selon différentes méthodes : imprégnation à sec, co-précipitation, dépôt-précipitation...^{9,62} Cependant, la méthode la plus utilisée est l'imprégnation à sec.⁹ Dans ce procédé de préparation, une solution aqueuse d'un précurseur de sel métallique (nitrate de cobalt, acétate de cobalt ou carbonate de cobalt) est introduite dans la porosité du support (Al_2O_3 , SiO_2 ,...). Puis, cette solution est laissée sous maturation afin de permettre la répartition homogène du précurseur dans les pores du support. Ensuite, un séchage et une calcination sous air ou gaz inerte sont réalisés pour éliminer le solvant et les résidus non métalliques du précurseur (par exemple H_2O et NO_3 pour le nitrate de Co hexahydraté). Durant ces étapes de traitements, la nucléation et la croissance des particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 ont lieu.⁶²

Enfin, une dernière étape de réduction (activation) des particules est réalisée pour obtenir le cobalt métallique. Comme le montre le schéma de la Figure 11, les particules de Co_3O_4 sont initialement réduites en CoO avant de former le Co^0 . Plusieurs voies de réduction des particules sont possibles pour orienter la structure des particules vers les phases hexagonale (hc) et/ou cubique à face centrée (cfc).⁹⁷

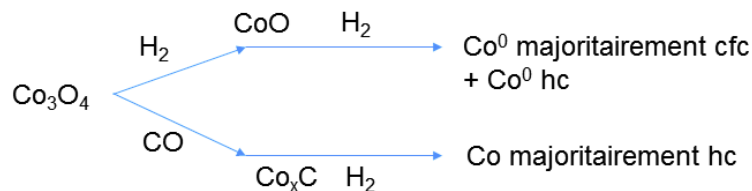


Figure 11. Schéma de différentes voies pour orienter la structure des particules durant la réduction.

Désactivation des catalyseurs

Une limite de la synthèse FT concerne la désactivation progressive des catalyseurs (cf. Figure 12), caractérisée par une diminution de la conversion de CO en cours de réaction. Ceci augmente la sélectivité vers le méthane et diminue la sélectivité vers les hydrocarbures lourds.

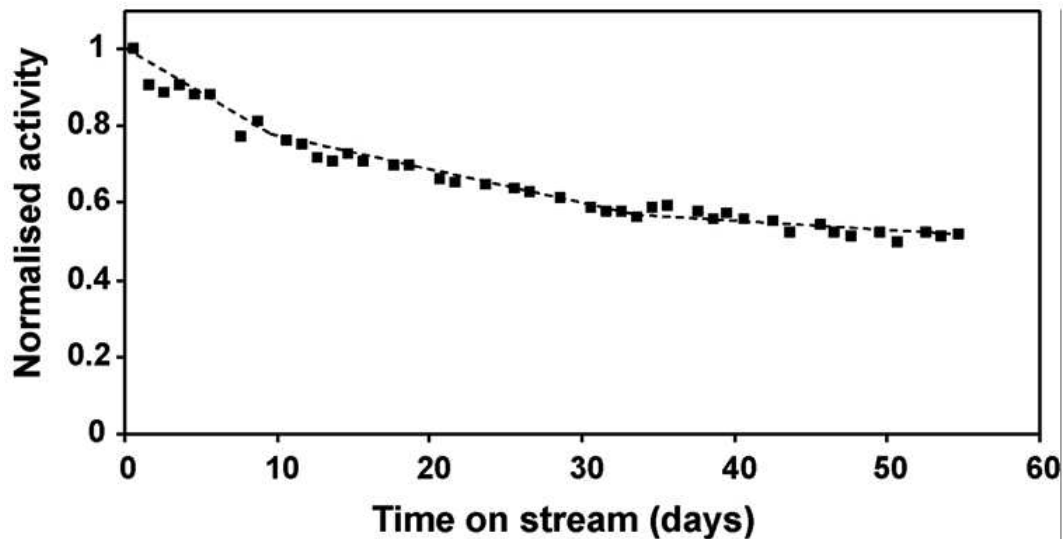


Figure 12. Suivi de la désactivation du catalyseur Co-Pt/Al₂O₃ au cours du temps dans un réacteur industriel de type slurry. (issu de ref.¹³)

Les mécanismes de désactivation possibles sont nombreux : (i) le frittage des particules métalliques ; (ii) la formation de dépôts carbonés ; (iii) la ré-oxydation des particules ; (iv) la formation d'aluminate de cobalt (CoAl₂O₄)^{14,98} ou de silicate de cobalt (CoSiO₂)⁸⁵ ; (v) l'empoisonnement de la surface par le coke ; (vi) l'attrition ; (vii) la reconstruction de surface.^{13,14,99-101}

Il faut noter que plusieurs de ces mécanismes peuvent se produire simultanément. Cependant, les deux mécanismes de désactivation les plus importants sont le frittage des particules et la formation de dépôts carbonés à la surface du catalyseur.^{13,14,100} En effet, le frittage des particules diminue le nombre de sites actifs et donc la probabilité d'adsorption des réactifs et leur réaction à la surface des particules. Selon Saib et al.¹³, le frittage des particules pourrait causer jusqu'à 30 % de perte de l'activité du catalyseur. Le frittage des particules est un processus activé thermiquement et tend à minimiser l'énergie de surface des particules. En générale, deux phénomènes de frittage sont possibles¹⁰² : i) la migration de particules sur le support et leur coalescence et/ou ii) la diffusion des atomes d'une particule vers une autre particule de taille plus grande (on parle de murissement d'Ostwald).

La formation des dépôts carbonés bloque la porosité du support du catalyseur et empêche la diffusion des réactifs vers la surface des particules. Ce phénomène de désactivation est dû à une importante dissociation de CO à la surface des particules. Les espèces carbonées formées durant la synthèse FT sont diverses : carbures de cobalt, carbone polymérique, carbone graphitique et coke... Les carbures de cobalt sont formés à la suite à la dissociation de CO et de la diffusion du carbone sous la surface des particules. La dissociation de CO peut également conduire à la

nucléation et à la polymérisation de carbone à la surface du catalyseur.¹⁰⁰ Il s'agit de la réaction de dismutation de CO (réaction de Boudouard, cf. Tableau 1). La formation de coke peut être liée à la décomposition et à la condensation d'hydrocarbures initialement formés, aboutissant aussi à la formation de longues chaînes carbonés (> C₁₀₀).^{13,100}

La ré-oxydation des particules de cobalt est due à la vapeur d'eau produite durant la synthèse. La ré-oxydation des catalyseurs a été le mécanisme de désactivation le plus étudié dans la littérature.¹³ Toutefois, aucun consensus n'a été encore dégagé sur ce phénomène.^{13,14,103} Plusieurs auteurs ont rapporté la ré-oxydation des particules.^{14,104,105} Plus récemment, dans une étude par XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) réalisée sur un catalyseur Re/Co/ γ -Al₂O₃, Tsakoumis et al. ont montré l'oxydation durant le fonctionnement sous syngas (220°C, 18 bar).¹⁰⁶ Cependant, en étudiant la synthèse FT (230°C, 20 bar, H₂/CO=2) sous différentes pressions de vapeur d'eau (1-1.2 bar puis 4-6 bar), Saib et al.¹⁰³ n'ont pas mis en évidence la ré-oxydation des particules de 6-15 nm. Une poursuite de la réduction des particules est même rapportée, due à CO et H₂ du syngas qui sont réducteurs. Ainsi, la désactivation par ré-oxydation serait limitée en contrôlant la pression partielle de l'eau dans le réacteur et la taille des particules. Puis, dans une revue de la littérature sur le processus de désactivation par oxydation, les mêmes auteurs concluent que la ré-oxydation des particules ne constitue pas une cause majeure de désactivation des catalyseurs.¹⁰⁷

Les formations d'aluminate de cobalt⁹⁸ ou de silicate de cobalt⁷⁸ seraient liées à l'oxydation des petites particules en présence forte de vapeur d'eau. Encore une fois, il s'agirait des phénomènes pouvant être contrôlés avec la taille des particules et la quantité de vapeur d'eau formée et donc les niveaux de conversion visés.¹⁰⁷

L'empoisonnement chimique peut drastiquement entraver l'activité catalytique dans les réacteurs industriels et les nanoparticules de cobalt et de fer peuvent facilement se désactiver en présence de soufre ou d'azote issus du syngas.^{9,11,13,17,77} Ainsi, des teneurs de 0,1 ppm et 0,2 ppm respectivement pour le Co et le Fe suffiraient à empoisonner leur surface dans les réacteurs de type slurry ou à lit fluidisé.⁹

Dans ce qui suit, nous présentons des études non exhaustives mais qui montrent l'intérêt et la capacité des techniques avancées de MET pour comprendre les différents mécanismes mis en jeu durant les différentes étapes de préparation, activation, fonctionnement et désactivation des catalyseurs.

1.3. Caractérisation des catalyseurs par des techniques avancées de microscopie électronique

Dans un premier temps, nous présenterons deux études de catalyseurs FT au cobalt réalisées par des techniques avancées de MET *ex-situ*. La première montre l'importance du contrôle de la structure des catalyseurs sur leurs propriétés catalytiques et la deuxième étude s'intéresse à la désactivation du catalyseur par ré-oxydation.

Ensuite, nous exposerons des études d'activation et de fonctionnement réalisées en MET en mode environnemental. Par la suite, le développement et le potentiel de la microscopie *operando* pour étudier les catalyseurs sont illustrés.

1.3.1 Études des catalyseurs FT par des techniques avancées de MET *ex-situ*

Co/TiO₂-SiC : analyse de la microstructure par couplage HRTEM et EFTEM

Plusieurs études par MET *ex-situ* ont été réalisées pour caractériser la morphologie et la structure ainsi que la composition chimique de particules individuelles de cobalt après le traitement de réduction, mais aussi la localisation du cobalt dans la porosité du support.

Florea et al. ont étudié, par MET *ex-situ*, l'influence du dopage d'un support de SiC par ajout de TiO₂ dans un catalyseur Co/TiO₂-SiC.¹⁰⁸ En effet, un test dans un réacteur slurry (230°C, 40 bar, H₂/CO=2, 20h) a initialement montré que le dopage avec le TiO₂ améliore l'activité catalytique. Le couplage de l'imagerie MET haute résolution (HRTEM, Figure 13 A-D) et de la cartographie chimique (imagerie par énergie filtrée ou EFTEM, cf. Figure 13 E-H) a alors mis en évidence une meilleure dispersion des petites particules (5-20 nm) de Co en présence de TiO₂ (F), alors que des grosses particules (~40 nm) étaient majoritairement localisées au niveau du SiC.

Par ailleurs, le volume du catalyseur a été reconstruit par imagerie 3D en mode EFTEM (tomographie analytique), ce qui a permis d'étudier la porosité du support (cf. Figure 13 G-H). L'analyse des coupes issues du volume reconstruit a permis de localiser les particules dans les mésopores et macropores du support. Il a été montré que ces pores sont interconnectés, ce qui est crucial pour la diffusion des réactifs et des produits, mais aussi pour le contrôle de l'exothermie dans le catalyseur.

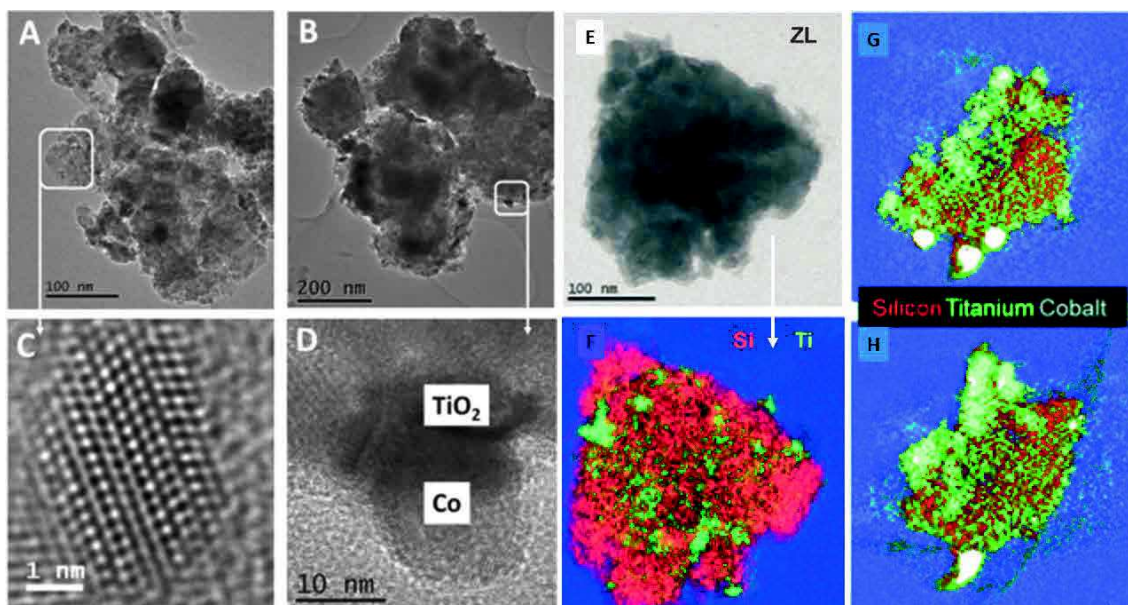


Figure 13. Images MET présentant la dispersion du Co sur le support TiO_2 -SiC (A et B). Images HRTEM des zones encadrées en A et B (C et D), Imagerie par énergie filtrée et cartographie EFTEM de la distribution des éléments dans le catalyseur (E et F). Coupes issues de la reconstruction 3D-EFTEM présentant la distribution des éléments du catalyseur (G et H). (Images adaptées de ref.¹⁰⁸)

CoPt/ γ - Al_2O_3 : mise en évidence de la ré-oxydation par analyse STEM-EELS

L'étude de la ré-oxydation des particules de cobalt en cours de la réaction FT a été réalisée par Lancelot et al.¹⁰⁹ A l'aide des modes STEM et EELS, les auteurs ont analysé, par MET *ex-situ*, la structure des catalyseurs supportés de CoPt/ γ - Al_2O_3 (Co25pds.%Pt0.1pds.%) après activation sous H_2 et tests en synthèse FT de sévérité croissante ($H_2/CO=2$, 20 bar, 220°C (test I), 220°C puis 240°C (Test II) et 220°C et 340°C (test III)).

Pour éviter l'oxydation du catalyseur après test, une boîte à gants a été utilisée pour le transfert des échantillons du réacteur au microscope.

La Figure 14 présente les cartographies des éléments Co et O réalisées sur le catalyseur après tests en conditions standard (220°C, test I) et sévères (test II). Après 20h de réaction dans des conditions classiques de réaction FT, le Co n'est pas oxydé (Figure 14 Test I). Cependant, en utilisant des températures de synthèse FT plus élevées (test II et III), l'oxydation des particules a été observée. En effet, une structure cœur-coquille a été formée à la suite de l'oxydation de la surface (voir image de la cartographie de Test II). Le cœur de la particule est principalement constitué de Co et la coquille de CoO_x (Test II-d). De plus, le spectre EELS du catalyseur oxydé a également présenté un pré-pic avant le seuil d'ionisation K de l'alumine, ce qui n'a pas été constaté après le test à 220°C (Test I). Selon les auteurs, l'oxydation des particules serait due à

une importante production de vapeur d'eau en conditions de synthèse FT relativement sévères (Test II et test III).

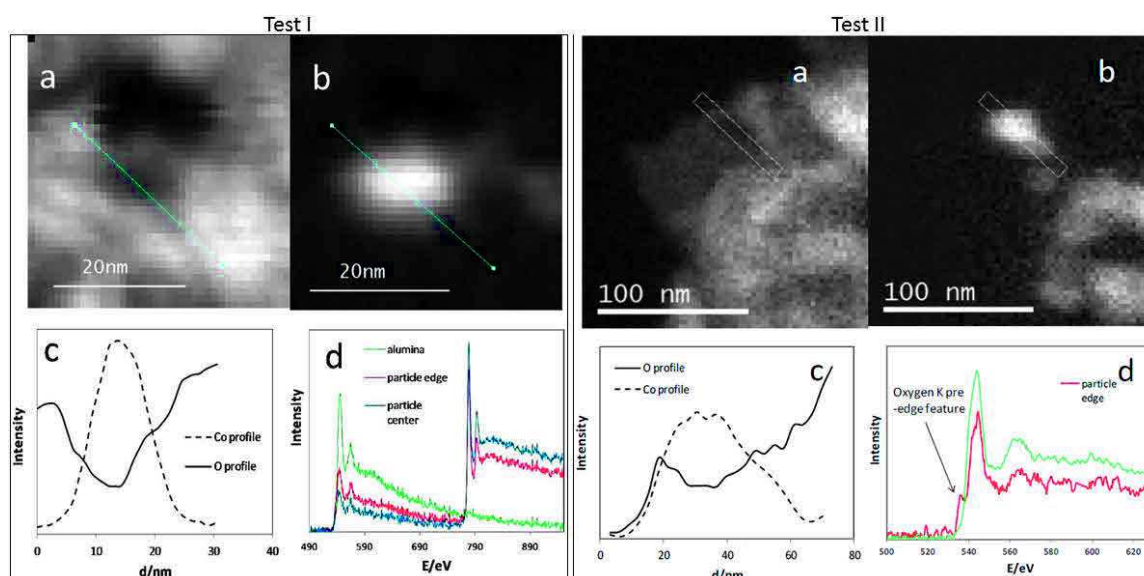


Figure 14. Cartographies STEM-EELS des éléments O et Co dans le catalyseur après des tests Fischer-Tropsch à 220°C (Test I a-b) et 240°C (Test II a-b). Profils d'intensité des particules (c) spectres EELS (d). (Images adaptées de ref.¹⁰⁹)

1.3.2 Microscopie électronique environnementale

Avec la microscopie environnementale, il est possible d'étudier les catalyseurs sous des atmosphères gazeuses contrôlées et à des températures similaires à celles appliquées en conditions industrielles. Ainsi, de nombreuses études sur l'activation et le fonctionnement des catalyseurs ont été réalisées par MET en mode environnemental.^{4,30,31,110–116} Nous présenterons ici quelques études marquantes sur l'activation et le fonctionnement des catalyseurs FT. A noter également que dans l'Annexe 2, nous avons montré la possibilité du MET en mode *environnemental* à étudier et à comprendre l'activation et le fonctionnement d'autres catalyseurs hors FT.

Co/γ-Al₂O₃ : nucléation-croissance des particules de Co durant l'activation

La nucléation-croissance des particules de cobalt supportées a été étudiée par Crozier, Li et al.¹¹⁷ Il s'agit des catalyseurs initialement préparés par imprégnation à sec de nitrate de cobalt sur un support d'alumine gamma. Après des étapes de maturation (30 min) et de séchage à l'air (160°C, 2h), les catalyseurs ont été directement réduits (sans réaliser de calcination pour former le Co₃O₄) dans un MET environnemental dédié sous un mélange de gaz H₂-N₂ (10%-90%, 1 torr, 400°C). Cette réduction a été suivie avec le couplage STEM-EELS. Ainsi, l'imagerie STEM *in*

situ a montré l'apparition des particules due à la nucléation et la croissance du cobalt issu du précurseur (voir la Figure 15). Cependant, la distribution spatiale des particules formées est hétérogène, ce qui a été attribuée à une mauvaise distribution initiale du précurseur et au fait que le catalyseur n'a pas été calciné avant la réduction.

L'analyse par spectroscopie EELS (Figure 15.e) a indiqué la présence de CoO. Cette phase a été repérée par le pré-seuil d'ionisation de la couche K de l'oxygène vers 530°C, ce qui signifie que l'ensemble des particules n'est pas entièrement réduit.

En ajoutant un promoteur de Ru (Co₂₀pds%-Ru₂pds.%/ γ -Al₂O₃), la population de petites particules de Co ou Co-Ru formées est plus importante. De plus, l'analyse EELS a montré une amélioration de la réductibilité des particules. Celles-ci deviennent purement métalliques. En sachant que de meilleures réduction et dispersion des particules favorisent une activité plus importante, il s'agit d'informations fondamentales rapportées par les auteurs.

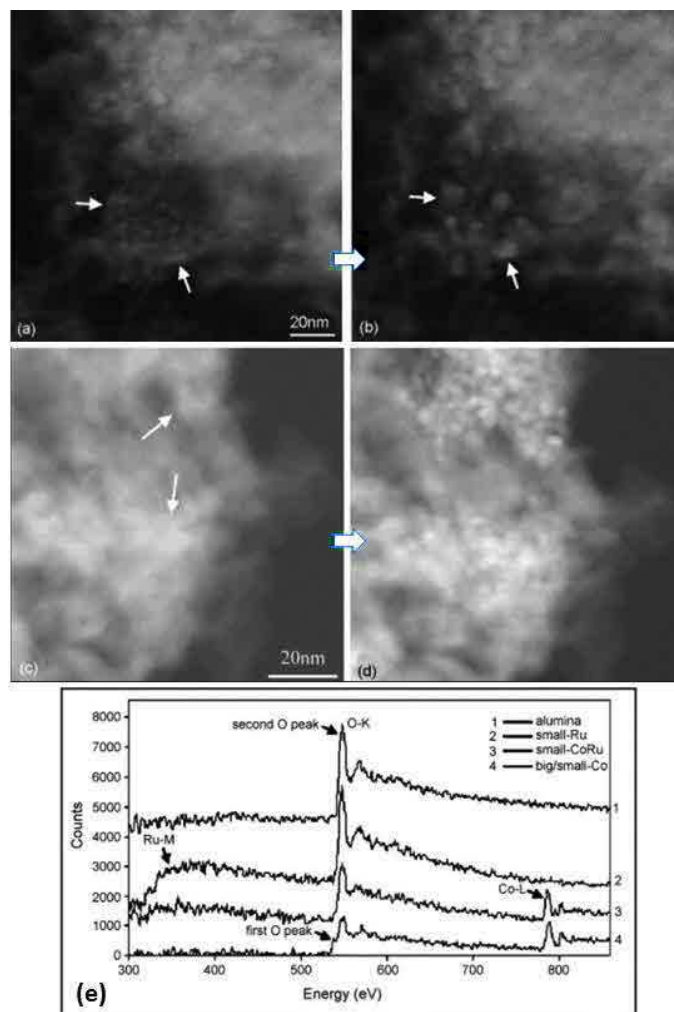


Figure 15. Images STEM in-situ du catalyseur $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous $\text{H}_2\text{-N}_2$ après 20 min (a) et 60 min (b) ; et du catalyseur $\text{Co-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avant réduction (c) et après 2 h de réduction (d). Analyse EELS in-situ sur quatre particules avec et sans ajout de Ru (e). (Images adaptées de ref.¹¹⁷)

Co/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: réduction par MET in-situ de Co_3O_4 vers CoO et Co métallique

La réduction des particules de Co a été également étudiée par Dehghan et al., mais cette fois-ci avec une phase de Co_3O_4 supportée sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.¹¹⁸ L'évolution de la structure et de la morphologie de ce catalyseur ($\text{Co}12\text{pds.}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a été suivie *in-situ* sous atmosphère de H_2 (3,4 mbar, 360°C) par des techniques d'imagerie HRTEM, STEM ainsi que la spectroscopie EELS. La Figure 16 montre le suivi par imagerie STEM-HAADF d'une région avant et après réduction. Sous H_2 (Figure 16b), plusieurs zones contrastant avec le support apparaissent, ce qui a été attribué à la formation des particules métalliques de Co. L'imagerie HRTEM – qui permet de déterminer les distances réticulaires (voir Tableaux 8) – a indiqué la présence des différentes phases CoO , Co cfc et Co hc (Figure 16c-d) en plus de Co_3O_4 . L'analyse chimique (spectroscopie EELS de la Figure 16f) sur une particule (Figure 16e), non préalablement

exposée au faisceau, a indiqué l'absence du seuil d'ionisation lié à la couche K de l'oxygène. Ceci confirme que la réduction des particules n'est pas due au faisceau d'électron mais précisément au dihydrogène.

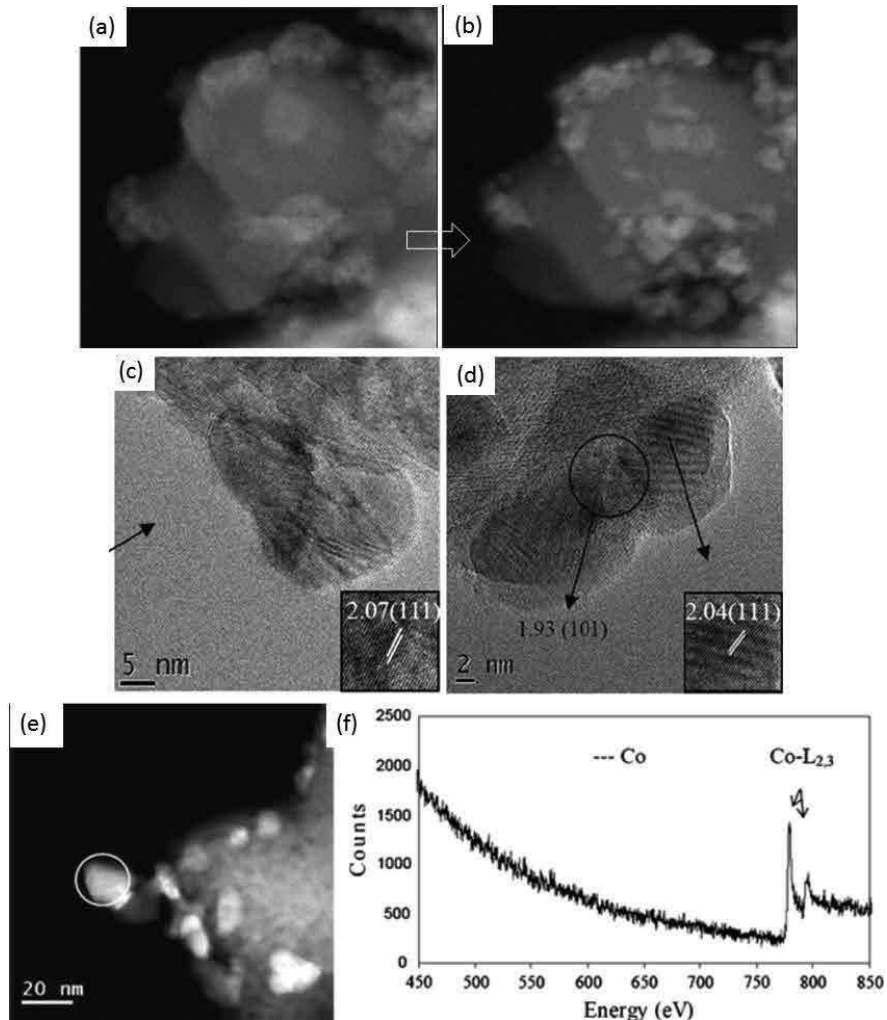


Figure 16. Images STEM-HAADF du catalyseur $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avant (a) et après (b) exposition sous H_2 , et du suivi *in-situ* de la réduction. Imageries HRTEM montrant la présence des phases de Co cfc (c-d) et hc (d). Analyse EELS (f) réalisée sur une particule (e) non initialement observé sous faisceau. (Images adaptées de réf. ¹¹⁸)

Co/SiO₂ : température de réduction optimale de 410°C

Durant la réduction d'un catalyseur modèle de nanocomposites poreuses de $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ (mélange entre le cobalt et le support nanométrique), le lien entre l'évolution de la structure des particules et de l'état de valence du cobalt a été étudié par Xin et al.¹¹⁹ Pour cela, un couplage d'observation MET *in-situ* et d'analyse chimique (spectroscopie EELS) a été réalisé (Figure 17a-d). L'imagerie MET a montré une importante coalescence des particules durant la montée en température sous H_2 de 300 à 600°C (Figure 17b), ce qui a conduit à une diminution du ratio surface sur volume (S/V) des particules.

L'état de valence du cobalt a été déterminé sur les particules en analysant les rapports L_3 et L_2 des seuils d'ionisation de Co des spectres EELS acquis à ces différentes températures (Figure 17c). Cette analyse a permis d'établir un diagramme de réduction des particules en fonction de la température sous H_2 (Figure 17d). Il a été montré que la fraction de particules réduites augmente et atteint un maximum à $600^\circ C$.

Ainsi, en reliant la coalescence avec la fraction de particules réduites, les auteurs ont proposé une température de réduction optimale de $410^\circ C$ (Figure 17d). Il s'agit de la température pour laquelle le frittage est modéré (rapport $S/V > 0.5 nm^{-1}$) alors que la réduction a été bien avancée (au moins 50% des particules sont réduites).

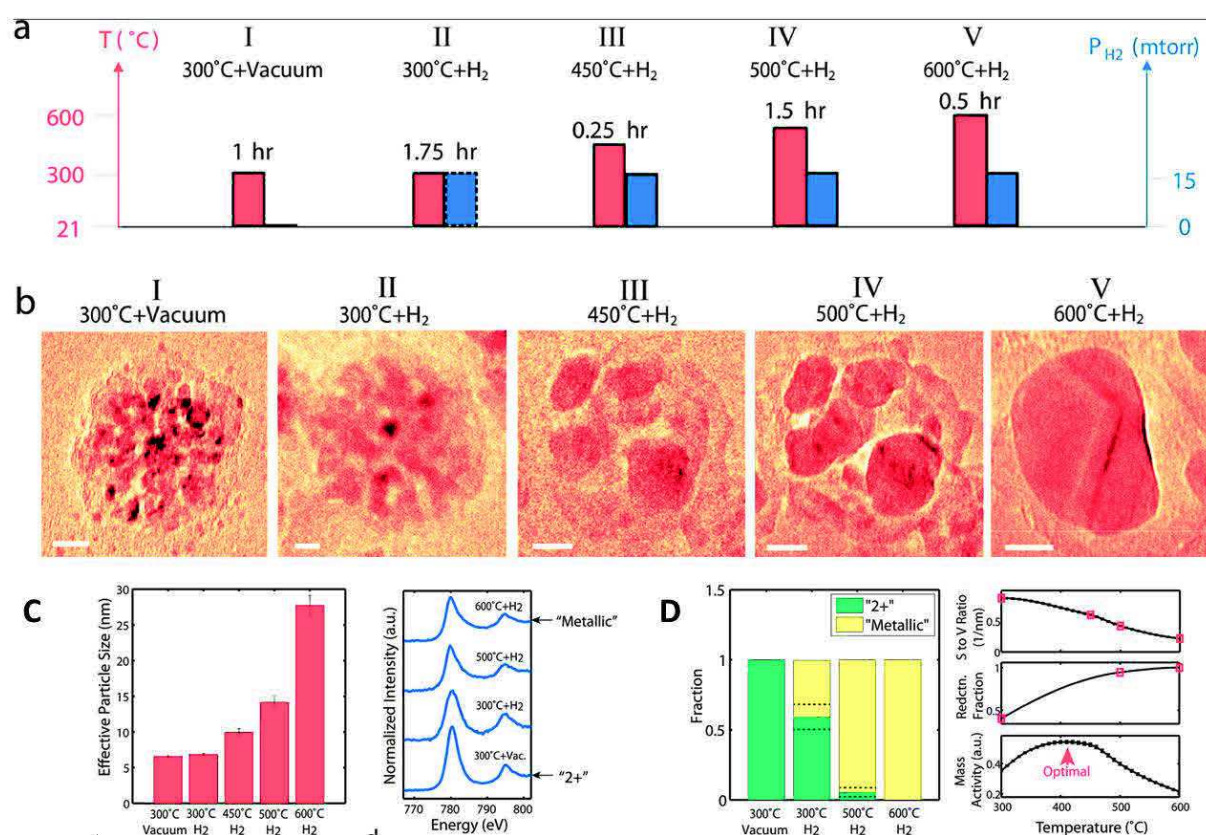


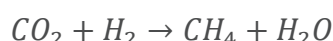
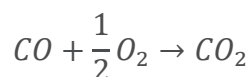
Figure 17. Schéma des différentes étapes de traitement du catalyseur $CoOx/SiO_2$ (a) et images MET in situ correspondantes (la barre d'échelle est égale à 10 nm). Taille des particules en fonction des conditions opératoires et analyse EELS de l'état de valence du Co (c). Analyses de l'état de valence du Co, des rapports S/V , du taux de réduction des particules en fonction de la température de réduction (d). (Images adaptées de réf.¹¹⁹)

1.3.3 MET *operando* : lien entre les modifications des catalyseurs et leurs propriétés catalytiques

Couplage MET environnemental et spectroscopie EELS

Oxydation et méthanation sur Ru/SiO₂

Crozier et Chenna⁴² ont développé le couplage d'imagerie MET *in-situ* avec la spectroscopie EELS pour étudier l'oxydation de CO et la méthanation de CO₂ :



Ces réactions ont été suivies sur un catalyseur modèle de Ru₂pds%/SiO₂ à 1 torr (Figure 18a). Des spectres EELS ont été acquis durant la conversion de CO à des températures de 120°C - 270°C (Figure 18b). L'analyse de ces spectres EELS a montré une augmentation de la conversion de CO en CO₂ avec la montée en température. Ainsi, un rendement de conversion maximum de 50% a été obtenu à 270°C (cf. Figure 18c).

La méthanation de CO₂ a été étudiée entre 350°C et 500°C. Durant cette réaction, la formation sélective et inattendue de CO a lieu à la place de CH₄ (cf. Figure 18d). Cette conversion de CO₂ en CO augmente avec la température pour atteindre 6% à 500°C. Selon les auteurs, la faible conversion de CO₂ serait due à la faible pression d'étude dans le MET environnemental dédié (1 torr du mélange H₂:CO :4 : 1). En effet, une autre étude de méthanation a été réalisée dans un réacteur catalytique dans lequel la pression est de 760 torr. Dans ce réacteur, le méthane est majoritairement formé entre 300°C et 600°C et une activité plus importante de 80% a été obtenue. La réaction devient sélective vers la formation de CO qu'après 600°C.

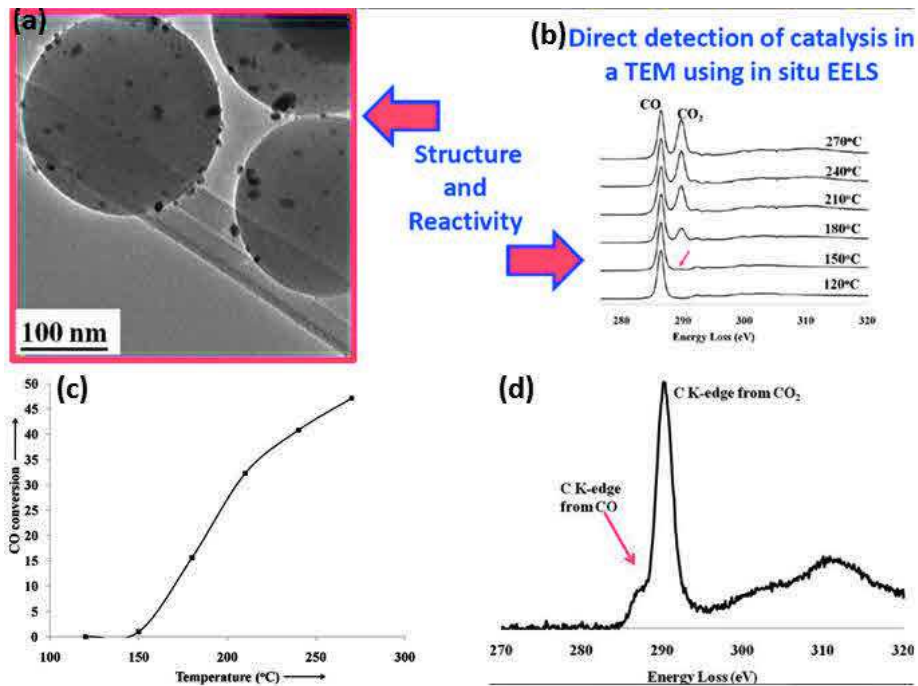


Figure 18. Image MET *in-situ* du catalyseur Ru/SiO₂ (a). Spectres EELS du suivi de la conversion de CO en CO₂ en fonction de la température (b). Suivi de la conversion de CO en fonction de la température d'oxydation de CO (c). Spectre EELS indiquant la formation de CO durant la conversion de CO₂ (d). (Images adaptées de ref.⁴²)

Couplage cellule environnementale et spectrométrie de masse

Comportement oscillatoire des NPs de Pt

Vendelbo et al.¹²⁰ ont également étudié la réaction d'oxydation de CO sur des catalyseurs de Pt, mais cette fois-ci avec la cellule environnementale fermée « fabriquée maison » et dans laquelle la pression peut atteindre 1 bar. Ces auteurs ont analysé les réactifs et les produits en utilisant un analyseur de gaz résiduel, monté en sortie de la cellule, équipé d'un spectromètre de masse. Ainsi, un comportement oscillatoire dans la conversion de CO en CO₂ a été mis en évidence (Figure 19), ce qui correspond à une augmentation puis une diminution successive de la quantité de CO convertie (cf. Figure 18a). Avec l'image MET *in-situ*, ce comportement oscillatoire a été relié à un changement de la morphologie des nanoparticules (cf. Figure 18b). En effet, lorsque la quantité de CO consommée augmente, les particules évoluent d'une morphologie sphérique vers une forme facettée. Puis un retour à la morphologie sphérique a lieu quand la consommation en CO diminue. Avec l'imagerie HRTEM (non présentée ici), il a été démontré que les particules de Pt restent à l'état métallique durant la durée complète de la réaction. Cependant, une restructuration dynamique des facettes du catalyseur a été constatée. En effet, lorsque la particule est à l'état sphérique, des plans (111), (110) et des marches sont observés à la terminaison du cristal, mais durant le facettage, les plans (100) et les marches sont moins abondants.

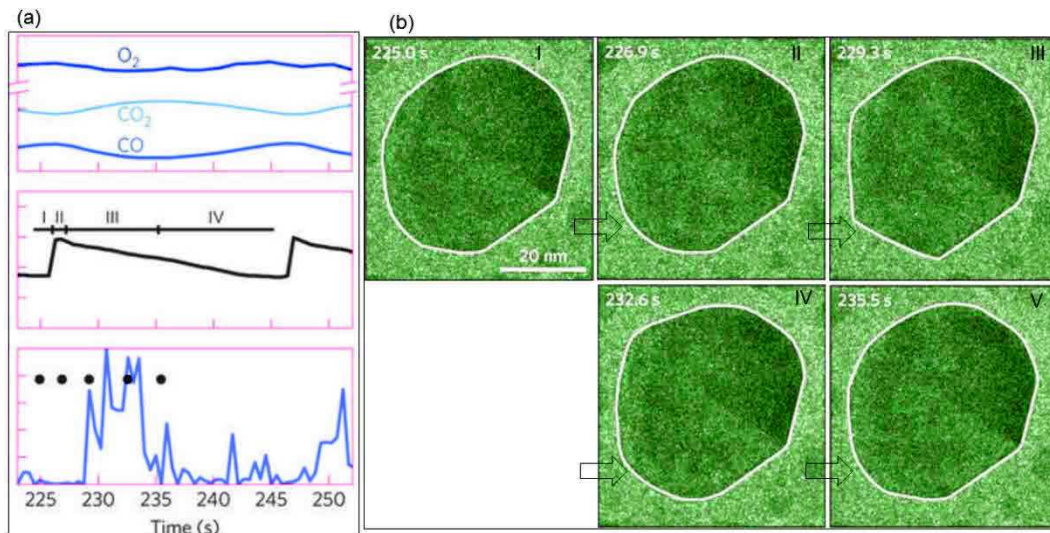
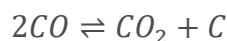


Figure 19. Suivi de l'évolution des réactifs et produit CO, O₂ et CO₂ par spectrométrie de masse (a) ; Image MET in-situ du changement de la morphologie du Pt durant les différentes phases de conversions de CO (b). (adapté de ref.¹²⁰).

Encapsulation du cobalt durant la réaction de dismutation du CO

Bremmer et al.⁵⁰ ont également associé un porte-objet environnemental « fabriqué-maison » à un analyseur de gaz résiduel pour étudier la réaction de dismutation de CO sur des particules de cobalt. Durant cette réaction, réalisée sous 1 bar du mélange N₂-CO (rapport N₂/CO=1) à 500°C, une encapsulation progressive des particules de Co par des feuillets graphitiques a été montrée (Figure 20). Ces couches graphitiques induisent une contrainte d'élongation sur la particule (c), jusqu'à aboutir à sa fragmentation. Selon les auteurs, l'encapsulation des particules de cobalt serait due à la réaction de Boudouard qui permet de former le CO₂ et le carbone à l'état solide :



Cependant, la formation de CO₂ n'a pas été montrée par le suivi par spectrométrie de masse.

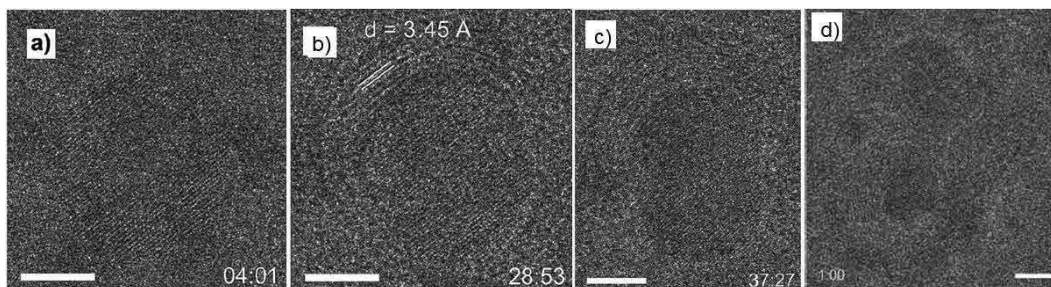


Figure 20. Image MET in-situ des particules de cobalt exposées à 1 bar du mélange de N₂-CO.

1.4. Études *in-situ* et *operando* des catalyseurs FT par d'autres techniques de caractérisation

Hors la microscopie électronique en transmission, plusieurs autres techniques *ex-situ*, *in-situ* et *operando* ont été traditionnellement utilisées pour comprendre la préparation, l'activation, le fonctionnement et la désactivation des catalyseurs FT. La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la taille moyenne des cristallites formées, la structure des particules (oxyde ou métallique) durant l'activation ainsi que l'évolution de la structure durant le fonctionnement du catalyseur.⁷¹ L'activation des particules peut être également étudiée avec la réduction en température programmée (TPR).¹²¹ Par cette technique, le catalyseur est chauffé sous une atmosphère réductrice et la quantité de dihydrogène consommé est mesurée en fonction de la température.

La taille des particules formées et leur taux de réduction peuvent être étudiés par mesure magnétique, en suivant l'aimantation en fonction de la température.¹²²

Pour étudier l'évolution de la structure durant la réduction, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est également employée.^{104,121}

L'analyse des espèces adsorbées à la surface du catalyseur peut se faire avec les techniques de spectroscopie infra-rouge (IR)^{9,123}, Raman¹²⁴ et de photo-électronique X (XPS).¹²⁵ La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour étudier la morphologie des grains de catalyseurs et la dispersion des particules sur le support à l'échelle micrométrique.^{125,126} La répartition du cobalt au sein des grains peut aussi être étudiée avec la microsonde de Castaing.¹²⁷ L'activité du catalyseur ainsi que la cinétique de croissance de chaînes carbonées et la désactivation sont étudiées avec le SSITKA (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis).^{82,88,128-130}

Pour analyser les produits de réaction, la chromatographie en phase gazeuse (GC)¹²³ et la spectrométrie de masse sont des techniques de choix.

Ces différents techniques sont en général couplées pour mieux comprendre l'ensemble des étapes de la préparation, activation et fonctionnement et désactivation⁴⁷. Etant rapidement évoquées dans le présent travail, une revue plus approfondie de ces techniques est donnée dans l'article de revue de Khodakov et al.⁹

Par la suite, nous présentons deux exemples d'études où plusieurs techniques *in-situ* et *operando* ont été couplées pour étudier la préparation, la réduction des catalyseurs ainsi que leur évolution durant la réaction FT.

Co/support carboné (CNF/CF) : désactivation du catalyseur par frittage

En combinant plusieurs outils de caractérisation (TPR-XRD, XAS, spectroscopie Raman et spectrométrie de masse), Tsakoumis et al.¹²¹ ont étudié la préparation, l'activation et le fonctionnement/désactivation d'un catalyseur de Co supporté sur carbone (CNF/CF : Carbon Felt, utilisé comme support pour les nanofibres de carbone) (cf. Figure 21). Après calcination, une analyse DRX sur les particules a montré qu'elles sont initialement à l'état d'oxyde de cobalt spinelle (Co_3O_4). Une mesure de la taille des particules, par STEM ex-situ, a montré une distribution bimodale avec des tailles moyennes de 4,4 nm et 16,6 nm. Puis, durant la réduction des particules de Co_3O_4 , il a été montré la formation de la phase intermédiaire de CoO avant le Co métallique (Figure 21b). Le pic de formation de CoO a été obtenu vers 275°C, puis les deux phases de Co, hexagonale compacte (hc) et cubique à faces centrées (cfc), sont formées simultanément. Mais les particules de Co de structure hc sont majoritaires jusqu'à 418°C, température au-delà de laquelle la phase cfc devient dominante. Un résultat similaire (dépendance des phases métalliques cfc et hc avec la température de réduction) a été obtenu avec l'analyse XAS (Figure 21c).

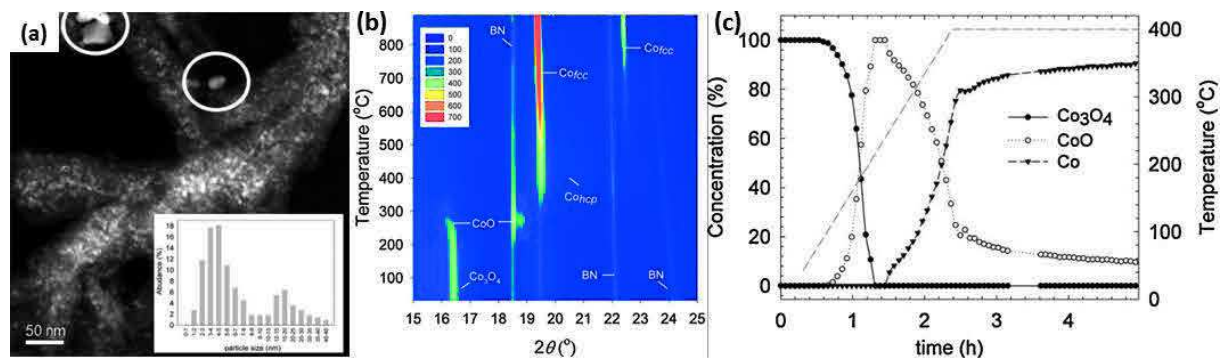


Figure 21. Image STEM montrant la dispersion des particules de Co_3O_4 sur des nanofibres de carbone (a). En inséré, histogramme de la taille moyenne des particules. Diagramme représentant les phases de cobalt présentes en fonction de la température de réduction déterminée par DRX (b) et XANES (c). (Images adaptées de ref.¹²¹)

L'étude du degré d'oxydation du catalyseur durant la synthèse FT (18 bar, 215°C) a été réalisée par EXAFS, ce qui a montré une poursuite de la réduction. Cependant, le frittage des particules a lieu rapidement, ce qui conduit à une diminution du nombre de sites actifs, donc à une réduction de l'activité catalytique.

Par ailleurs, la formation du carbure de cobalt a été étudiée en exposant le catalyseur à une atmosphère pure de CO (8 bar, 300°C). A noter qu'il s'agit d'un des mécanismes de désactivation minoritaire dans les conditions classiques de synthèse FT (haute pression de 20-45 bar, 200-250°C). Après 5h d'exposition au CO, des analyses DRX et XANES ont indiqué la

formation de carbure de cobalt de structure Co_2C et ce dernier a pu être éliminé par un traitement subséquent sous H_2 à 400°C .

Co/Al₂O₃ : désactivation par oxydation de la phase active

En combinant les techniques *in-situ* et *operando* de spectroscopie XAS et Raman, Rochet et al. ont également étudié l'activation des catalyseurs FT ainsi que leur fonctionnement/désactivation.¹⁰⁴ Cette fois-ci, il s'agit des catalyseurs FT classiques de $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ présentant des particules de cobalt de taille moyenne 14 nm.

Durant la réduction des particules Co_3O_4 , ils observent la formation de la phase CoO entre 230°C - 320°C (cf. Figure 22a). Puis, après une durée de réduction de 10h à 400°C , la majorité des particules de cobalt deviennent métalliques. Cependant, l'analyse XANES a montré que 23% des particules sont encore à l'état de CoO .

Ensuite, l'activité et la sélectivité du catalyseur ont été étudiées dans des conditions réactionnelles sous syngas proches de celles utilisées dans un réacteur industriel ($\text{H}_2/\text{CO}=2$, 20 bar, 230°C). Le suivi des réactifs (CO et H_2) et des produits (alcane et eau) a été accompli par spectroscopie Raman (Figure 22). Durant la première heure d'opération à 230°C , une faible conversion de CO (8 %) est observée mais la sélectivité est orientée vers les longues chaînes de carbone (C_{5+}). De plus, une poursuite de la réduction des particules durant le fonctionnement sous syngas FT a été également démontrée, ce qui est en accord avec les observations faites par Tsakoumis et al.¹²¹

Puis, l'activité et la sélectivité de la réaction FT a été étudiée à des températures élevées jusqu'à 270°C . Durant la montée en température, l'analyse XANES a montré une ré-oxydation des petites particules du catalyseur, ce qui a été attribué à la présence de la vapeur d'eau formée par la réaction.

Par la suite, pour éviter un blocage des lignes en sortie du réacteur par les hydrocarbures lourds formés durant la réaction, la température de fonctionnement a été contrôlée. Ainsi, la température a été diminuée et maintenue pendant 8 h à 260°C , puis 4 h à 245°C et 4 h à 230°C . Il a été montré que l'activité et la sélectivité dépendent de la température : en abaissant la température graduellement à 230°C , l'activité du catalyseur diminue alors que la sélectivité vers les chaînes longues augmente.

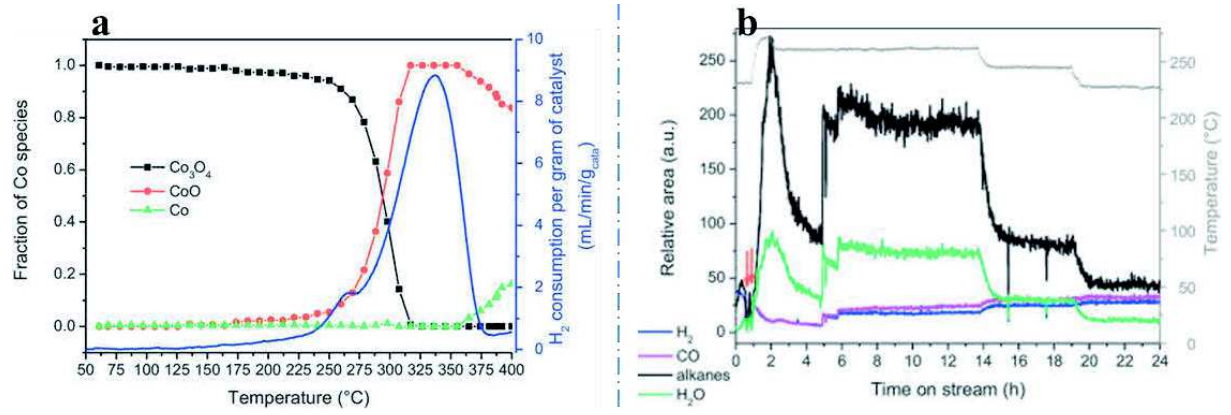


Figure 22. Diagramme présentant la fraction des différentes phases de Co présentes en fonction de la température de réduction ainsi que la quantité d'H₂ consommée durant la réduction en température programmée (courbe bleue) (a). Suivi par spectroscopie Raman de l'évolution des réactifs et des produits de réaction (b). (Images adaptées de réf. ¹⁰⁴)

1.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons commencé par introduire le principe et le fonctionnement de la microscopie électronique en transmission. En effet, en raison de la forte interaction électrons-matière et de la résolution spatiale sub-nanométrique, la microscopie électronique en transmission (MET) est une technique versatile qui permet de caractériser à la fois la morphologie, la structure et la composition chimique des nanomatériaux.

Puis, nous avons présenté la MET en mode environnemental, qui permet d'étudier en direct les modifications des échantillons sous atmosphère contrôlée, ce qui est plus proche de leur environnement de fonctionnement que le vide du MET classique. En milieu gazeux, deux types de technologies ont été présentés : le MET à pompage différentiel (ou MET environnemental dédié) et la cellule environnementale fermée avec des membranes transparentes aux électrons. Ces deux technologies s'avèrent complémentaires lorsque les échantillons sont étudiés à des pressions relativement faibles de quelques mbar ou élevés de 1 bar ou plus. En effet, grâce à une faible épaisseur de la membrane de carbone utilisée avec le MET-dédié, l'imagerie HRTEM et l'analyse chimique EELS sont relativement plus faciles par rapport aux deux membranes transparentes de la cellule environnementale fermée. Cependant, la pression élevée et un meilleur contrôle du gaz à la sortie représentent des réels atouts importants pour la cellule environnementale. Jusqu'à présent la plupart des études MET en mode environnemental ont été effectuées avec le MET environnemental dédié. Avec le développement de la technologie de cellules environnementales fermées, des conditions de pressions de certaines réactions (réduction des catalyseurs, oxydation de CO) sont plus proches des conditions industrielles, ce qui est très avantageux pour comprendre l'évolution des catalyseurs durant leur préparation, activation et fonctionnement/désactivation.

Plus récemment, les progrès technologiques ont permis le développement du MET en mode *operando*, ce qui permet d'étudier simultanément les modifications du catalyseur et de mesurer les produits formés. Deux approches d'étude MET *operando* sont effectuées : le couplage d'imagerie MET en mode environnemental avec la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) directement sur l'échantillon ou avec un analyseur de gaz résiduel (RGA) en sortie de cellule. Le mode MET en mode *operando* permet d'apporter une nouvelle vision sur les liens entre les caractéristiques (morphologie, microstructure...) des catalyseurs et leurs propriétés catalytiques (activité, sélectivité et stabilité).

Par la suite, nous avons introduit la réaction de synthèse Fischer-Tropsch (FT) qui fait l'objet de ces travaux de thèse. Cette réaction est utilisée pour obtenir des chaînes d'hydrocarbures saturées longues à partir du mélange CO-H₂ issu de la biomasse, du charbon ou des gaz naturels. Pour une meilleure rentabilité de la synthèse FT, le type de réacteur ainsi que les caractéristiques des catalyseurs et les conditions opératoires utilisés sont déterminants. Plusieurs catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni...) peuvent être utilisés pour la synthèse FT. Cependant, une attention particulière a été portée sur les catalyseurs au cobalt qui sont les solides privilégiés au niveau industriel. Les catalyseurs FT à base de Co supportés les plus couramment décrits dans la littérature sont déposés sur l'alumine, la silice, le dioxyde de titane ou encore des supports carbonés. Ces catalyseurs contiennent souvent des promoteurs tels que les métaux nobles (Pt, Ru, Re...). Les mécanismes d'activation et de désactivation font encore l'objet de discussion. Dans la dernière partie de ce chapitre, des études non exhaustives de MET *ex-situ*, *in-situ* et *operando* ont démontré la capacité à étudier la préparation, l'activation et le fonctionnement/désactivation des catalyseurs. Puis, nous avons exposé quelques résultats *in-situ et operando* obtenus à l'aide d'autres techniques complémentaires (DRX, XAS, spectroscopies IR et Raman, GC...).

Chapitre 2. Partie expérimentale

2.1. Introduction	53
2.2. Présentation des systèmes catalytiques étudiés	54
2.2.1 Nanostructures de cobalt de morphologie contrôlée	54
2.2.1.a Nanostructures anisotropes de cobalt non supportées : « oursins libres de Co »	54
2.2.1.b Nanostructures de cobalt de morphologie contrôlée et supportées : « araignées supportées »	55
2.2.2 Catalyseurs FT modèles : nanoparticules de Co supportées	56
2.2.2.a Nanoparticules de cobalt supportées sur des nanotubes de carbone dopés à l'azote (Co/N-CNTs)	56
2.2.2.b Catalyseurs modèles au cobalt sur supports oxydes	57
2.3. Présentation des équipements utilisés	63
2.3.1 Caractéristiques du MET	63
2.3.2 Technologie de cellule environnementale pour la MET	64
2.3.3 Mélangeur de gaz	68
2.3.4 Analyseur de gaz résiduel	69
2.4. Méthodologie de l'étude et protocoles utilisés	74
2.4.1. Difficultés de la préparation et de l'assemblage de la cellule environnementale	74
2.4.2 Méthodologie pour la MET in situ et operando	74
2.4.2.a Validation du protocole d'observation en MET in situ sur des nanoparticules de cobalt de morphologie simple	75
2.4.2.b Nanoparticules de cobalt de morphologie contrôlée	79
2.4.2.c NPs de Co/CNTs et sur supports oxydes	79

2.1. Introduction

Les systèmes présentés dans ce chapitre correspondent à des catalyseurs modèles pour la réaction de synthèse Fischer-Tropsch. Ils ont été obtenus et étudiés à travers les collaborations entre l'IPCMS (Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg), IFPEN (IFP Énergies Nouvelles) et deux laboratoires de Toulouse (LPCNO : Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, LCC : Laboratoire de Chimie de Coordination).

Une partie des systèmes étudiés a été synthétisée dans le cadre de la thèse de Justine Harmel¹³¹ portant sur le développement des catalyseurs Fischer-Tropsch (FT) à base de cobalt de morphologie et structure contrôlées. Une autre partie a été préparée durant la thèse de Laure Braconnier dans le but d'étudier l'impact de la structure et de la morphologie des catalyseurs FT à base de cobalt sur leur activation et leurs propriétés catalytiques. Pour ce faire, plusieurs techniques *in-situ* et *operando* ont été employées. Il s'agit des couplages DRX (diffraction des rayons X) -DRIFT (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), magnétisme et chromatographie en phase gazeuse (GC). En utilisant des techniques de MET *in situ* et *operando*, nous nous proposons d'apporter une autre vision, beaucoup plus directe sur l'évolution des particules individuelles et des agrégats de cobalt des catalyseurs durant les étapes d'activation et pendant la réaction Fischer-Tropsch.

Ce chapitre est organisé en trois grandes parties. Dans la première, nous présenterons l'ensemble des systèmes étudiés ainsi que des résultats non exhaustifs de caractérisations réalisées sur ces systèmes lors des différents travaux qui leur ont été dédiés avant ma thèse.^{62,131-133} Puis, dans la deuxième partie, nous exposerons les outils utilisés durant mon travail de thèse qui sont : deux microscopes électroniques en transmission (MET), un mélangeur de gaz, un système de cellule environnementale en phase gaz et un analyseur de gaz résiduel. Dans la dernière partie, nous détaillerons l'approche choisie pour l'étude des différents catalyseurs durant leur activation et évolution sous syngas.

2.2. Présentation des systèmes catalytiques étudiés

Deux types de systèmes ont été étudiés durant la thèse : i) des nanoparticules de cobalt de morphologie contrôlée non supportées ou déposées sur alumine-silicée ; ii) des nanoparticules de cobalt supportées sur alumine, silice, alumine-silicée ou nanotubes de carbone et de morphologie non contrôlée, préparées par des méthodes classiques.

2.2.1 Nanostructures de cobalt de morphologie contrôlée

2.2.1.a Nanostructures anisotropes de cobalt non supportées : « oursins libres de Co »

Dans un premier temps, nous allons présenter les nanoparticules (NPs) de cobalt de morphologie contrôlée et non supportées. Pour simplifier, nous appellerons ces nano-objets de Co « oursins libres », en raison de leur morphologie multipode évoquant celle des oursins de mer. Le choix d'étude de ces oursins libres repose, d'une part, sur le fait que ce sont des nanoparticules métalliques avec un fort ratio d'aspect (longueur/diamètre) et donc une fraction importante d'atomes de cobalt en surface, ce qui est très intéressant pour obtenir de fortes conversions de syngas. D'autre part, les modifications possibles de ces nano-objets, sous différentes conditions réactionnelles, sont plus faciles à observer grâce à l'absence du support. Nous comptons ainsi pouvoir étudier plus facilement les mécanismes possibles de désactivation des catalyseurs durant leur fonctionnement.

Ces systèmes d'oursins libres ont été synthétisés par Justine Harmel durant sa thèse¹³¹ effectuée aux laboratoires LCC et LPCNO. Leur préparation a lieu par voie organométallique via la décomposition thermique d'un complexe métallique de cobalt, $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$, en présence des ligands hexadécylamine (HDA) et acide laurique (LA, Lauric acid) (voir Figure 1 et tableau 1). Ces ligands assurent le contrôle de la croissance et de la stabilité de la morphologie des nano-objets de cobalt¹³⁴. En changeant la vitesse d'ajout des ligands et leurs proportions relatives, il a été possible d'obtenir différentes morphologies de particules : des « nanosphères », des « nano-bâtonnets » et des morphologies de type oursins¹³⁴. C'est l'étude par MET *in situ* de la réactivité, sous gaz de synthèse, de ce dernier type de morphologie qui nous a intéressés.



Figure 23. Schéma de la réaction de synthèse des nano-objets de cobalt par voie organométallique.

2.2.1.b Nanostructures de cobalt de morphologie contrôlée et supportées : « araignées supportées »

Pour étudier l'effet du support sur la stabilité et la réactivité des nanoparticules de cobalt de morphologie contrôlée et également pour pouvoir les tester en catalyse, une croissance des nanoparticules a été réalisée sur un catalyseur classique. Ce dernier correspond à des particules d'oxyde de cobalt supportées sur alumine-silicée (Siralox5 : alumine 95% - silice 5%) et est obtenu par voie classique d'imprégnation d'un précurseur d'acétylacétonate de cobalt, suivi par des étapes de maturation, de séchage et de calcination.

Les nanoparticules de cobalt du catalyseur classique constituent alors les centres de germination et de croissance des nano-objets de morphologie contrôlée. Après lavage et traitement thermique, des ligands résiduels sont présents sur le support, ce qui représente 8 à 10 % de la masse totale des catalyseurs finaux. Les nano-objets obtenus se présentent sous la forme de multipodes à branches longues. On les appelle des « araignées supportées ».

Les caractéristiques de ces différents nano-objets de cobalt sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des nano-objets à base de Co préparés par voie organométallique.

Référence	Description	Condition de synthèse des NPs Rapport précurseur/ HDA/LA	Support	Taille des NPs de Co (MET)
Nanosphères (NSs) et nanobâtonnets (NRs)	NPs de Co de forme sphérique et bâtonnet	1/1,7/ 1,2	Aucun	6 nm pour les nanosphères 5nm×69nm pour les nanobâtonnets
Oursins libres	NPs de Co de morphologie « oursins »	1/2/2	Aucun	10-40 nm × 500 nm
Araignées supportées	7%wt de nano-objets de Co déposés sur Co 8%wt/siralox5. NPs de Co de morphologie « araignée »	1/2/3	Co 8%wt/siralox5 Imprégnation d'un précurseur de Co acac, sur des grains de siralox5 de taille 80 μm	5-7 nm × 120-200 nm

2.2.2 Catalyseurs FT modèles : nanoparticules de Co supportées

Dans la deuxième partie des travaux, nous nous sommes intéressés à l'activation et à la réactivité des catalyseurs modèles constitués de nanoparticules de cobalt déposées sur différents types de supports. Ces catalyseurs sont similaires ou proches des catalyseurs industriels utilisés pour la synthèse Fischer-Tropsch (FT) dans la mesure où le dépôt du cobalt se fait par une voie classique d'imprégnation à sec d'un précurseur organique ou inorganique de cobalt sur un support oxyde.

2.2.2.a Nanoparticules de cobalt supportées sur des nanotubes de carbone dopés à l'azote (Co/N-CNTs)

Les nanotubes de carbone font partie des supports de choix pour la réaction de synthèse FT.^{73,135,136} En effet, une meilleure réductibilité des cristallites de Co_3O_4 est constatée sur ces supports en nanotubes de carbone par rapport à l'alumine ou la silice en raison d'une interaction plus faible entre les nanoparticules de cobalt et les nanotubes. De plus, sur les images de microscopie électronique, le contraste (défini par la différence d'intensité entre deux points de l'image) entre les nanoparticules et le support est plus important avec le support en nanotubes. En effet, les nanotubes sont creux et ont une épaisseur moins importante que les supports d'oxyde d'alumine ou de silice. De plus, le carbone étant un élément léger, il présente un contraste plus fort avec la phase métallique que l'alumine ou la silice. Ceci nous permet de suivre facilement, par microscopie environnementale, les modifications possibles sur les NPs durant leur activation et leur évolution sous syngas.

Les catalyseurs Co/N-CNTs que nous allons présenter ici, ont été préparés par Adeline Miquelot durant son stage de Master 2, réalisé en collaboration entre l'IFPEN et les laboratoires de Toulouse. Une première étape de croissance du support de nanotubes de carbone dopés avec 2% d'azote (d'où l'appellation N-CNT) a été réalisée par CVD (Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur) en utilisant des catalyseurs à base de AlFeCoO_4 . Ces catalyseurs ont été exposés sous acétonitrile préchauffé et entraîné par un mélange de gaz de dihydrogène-argon ($\text{Ar}/\text{H}_2 = 1/0,66$). Ensuite, une étape de purification a été réalisée pour éliminer le catalyseur AlFeCoO_4 . À l'issue de ce traitement, 15% des NPs d' AlFeCoO_4 sont encore présentes dans les nanotubes. Puis, les nanoparticules de cobalt sont déposées sur les nanotubes de carbone par imprégnation à sec du précurseur d'acétate de cobalt, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, suivi d'une calcination sous argon (2h à 300°C) et d'une réduction sous H_2 à 350°C . À titre d'information, les nanotubes possèdent des groupements azotés issus de la

préparation des nanotubes avec l'acétonitrile. Ceux-ci peuvent constituer des points d'ancrage pour le dépôt des NPs de cobalt¹³¹. Un chargement en cobalt de 15 % en masse a été visé sur les nanotubes qui présentent une surface spécifique de 190 m²/g. Il faut également noter qu'en raison d'une interaction relativement faible entre les particules et le support, le frittage survient rapidement durant la réduction sous H₂ à 400°C.

2.2.2.b Catalyseurs modèles au cobalt sur supports oxydes

Afin de mieux comprendre, par MET *operando*, l'activation et le comportement sous syngas des catalyseurs FT classiques, nous avons étudié des nanoparticules d'oxyde de cobalt déposées sur différents supports (alumine-silicée, alumine et silice). Bien que le cobalt soit plus difficile à réduire sur ces différents types de supports par rapport aux nanotubes de carbone, ils sont industriellement utilisés dans la réaction de synthèse FT en raison d'une bonne stabilité et de leur coût relativement plus faible. Par conséquent, ce sont des supports FT les plus couramment étudiés.

Nous avons commencé par étudier un catalyseur Co₃O₄-Pt/ γ -Al₂O₃-SiO₂ dont la taille moyenne des cristallites mesurée par DRX est de 16 nm, dopé au platine Pt (1000 ppm). Il a servi pour la mise au point de la mesure *operando* en utilisant le spectromètre de masse connecté à la sortie de la cellule. Ce catalyseur sera considéré comme notre référence. Il a été choisi car il se réduit facilement en raison de la promotion par le platine et présente une activité catalytique élevée.

Puis, nous nous sommes intéressés au rôle des différentes caractéristiques des catalyseurs sur leur activation et leur évolution sous syngas (cf. Tableau 2). Ainsi deux grands types de support ont été étudiés : l'alumine et la silice. Deux gammes de tailles de particules ont été choisies : des particules de grandes tailles, respectivement 15 nm (taille moyenne des cristallites de Co₃O₄ mesurée par DRX) pour Co₃O₄/ γ -Al₂O₃ et 12 nm pour Co/SiO₂ et des particules de petites tailles, respectivement 6 nm pour Co₃O₄/ γ -Al₂O₃ et 7 nm pour Co/SiO₂. Enfin, l'effet de l'ajout de Pt sur la réduction des catalyseurs a été étudié avec une promotion en Pt allant de 230 à 360 ppm.

La synthèse des catalyseurs a été effectuée par imprégnation à sec d'un précurseur de nitrate de cobalt [Co(NH₃)₂, 6H₂O] sur les supports d'alumine gamma (Puralox) et de silice (Grade DAVISIL). De l'éthylène glycol (EG) a été ajouté dans le précurseur en solution afin d'obtenir une distribution étroite en taille des particules de cobalt et limiter la formation d'agrégats de cobalt. L'ajout de la totalité du cobalt (entre 11 et 14%pds) se fait en deux imprégnations successives. Après chaque imprégnation les étapes suivantes sont réalisées : i) la maturation

(1h30) permettant la migration par capillarité du précurseur dans les pores du support ; ii) le séchage sous air à 85°C pendant une nuit pour éliminer l'eau de la solution d'imprégnation ; iii) et la calcination sous air à 400°C durant 4h afin de décomposer le nitrate de cobalt et de générer des cristallites de Co₃O₄.

Le Tableau 2 résume les propriétés de ces catalyseurs modèles préparés durant la thèse de Laure Braconnier⁶² (catalyseurs sans Pt) et le stage de Master 2 de Daniela Gaspar¹³² (avec Pt). La teneur des catalyseurs en Co₃O₄ a été déterminée par fluorescence des rayons X (XRF), la teneur en platine a été mesurée par ICP (Spectrométrie à plasma à couplage inductif) et la surface spécifique du support par physisorption d'azote. La taille moyenne des particules a été calculée par DRX en utilisant la formule de Scherrer.

Tableau 2. Résumés des caractéristiques des différents catalyseurs étudiés. (adapté des ref.^{62,132})

Nomenclature des catalyseurs	Teneur en Co ₃ O ₄ en % pds (XRF)	Teneur en Pt en ppm (± 10%)	Taille moyenne des cristallites de Co ₃ O ₄ en nm (DRX)	Surface spécifique du support en m ² /g (physisorption N ₂)
Co/Al ₂ O ₃ -15nm	14 ± 5	/	15	166
Co-Pt/Al ₂ O ₃ -15nm	13,2 ± 3	355	15	166
Co/Al ₂ O ₃ -6nm	13,8 ± 3	/	6	166
Co-Pt/Al ₂ O ₃ -6nm	13,3 ± 3	360	6	166
Co ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -16nm	15 ± 3	1000	16	200
Co/SiO ₂ -12nm	11,3 ± 5	/	12	290
Co-Pt/SiO ₂ -12nm	11,6 ± 5	230	13	290
Co/SiO ₂ -7nm	13,6 ± 3	/	7	290
Co-Pt/SiO ₂ -7nm	12,4 ± 3	280	7	290

Nous présentons maintenant les principaux résultats des caractérisations *in situ* de ces catalyseurs, obtenus lors de travaux antérieurs.

En combinant les résultats des différentes techniques *in situ* (TPR, DRX et mesures magnétiques), Laure Braconnier a étudié l'activation des catalyseurs sans Pt sous H₂. Il faut savoir que les particules cobalt métallique de taille jusqu'à 12 nm ont un comportement superparamagnétique.⁶² Par conséquent, en mesurant l'aimantation à saturation, il est possible de déterminer le taux de réduction des particules en fonction de la température. Le graphe de la Figure 24a illustre l'évolution du taux de réduction du cobalt en fonction de la température. Ainsi, il a été montré que le taux de réduction du Co₃O₄ augmente avec la température de réduction. De plus, pour une taille moyenne de cristallites de Co₃O₄ proche, la réductibilité des particules est largement supérieure sur silice que sur alumine. Ceci a été attribué à une interaction plus faible entre les cristallites de Co₃O₄ et le support dans le cas de la silice. Pour un même type de support, les nanoparticules de grosses tailles (12 nm sur silice et 15 nm sur alumine) sont mieux réduites, ceci est dû à une interaction plus faible avec le support par rapport aux nanoparticules de petites tailles (6-7 nm).

Par ailleurs, l'évolution de la structure des catalyseurs a été étudiée par DRX durant la montée en température jusqu'à 700°C. En exemple, les diffractogrammes du catalyseur Co/SiO₂-12nm (catalyseur le mieux réduit) en fonction de la température sont présentés dans la Figure 24b. En décomposant les contributions des différentes phases de cobalt (Figure 24b gauche), il est rapporté que la réduction des nanoparticules de Co₃O₄ se fait en deux étapes, tout d'abord la formation de CoO vers 200°C puis le Co métallique entre 250-300°C.⁶² Il a été montré que la réduction directe sous H₂, conduit à la formation d'un mélange de phase hc et cfc, mais le Co cfc est majoritaire à des températures supérieures à 420°C. Cependant, la réduction complète de CoO en Co des particules n'est complète qu'après 500°C. À des températures de réduction aussi élevées, un frittage des particules est possible, ce qui pourrait diminuer le nombre de sites actifs disponibles.

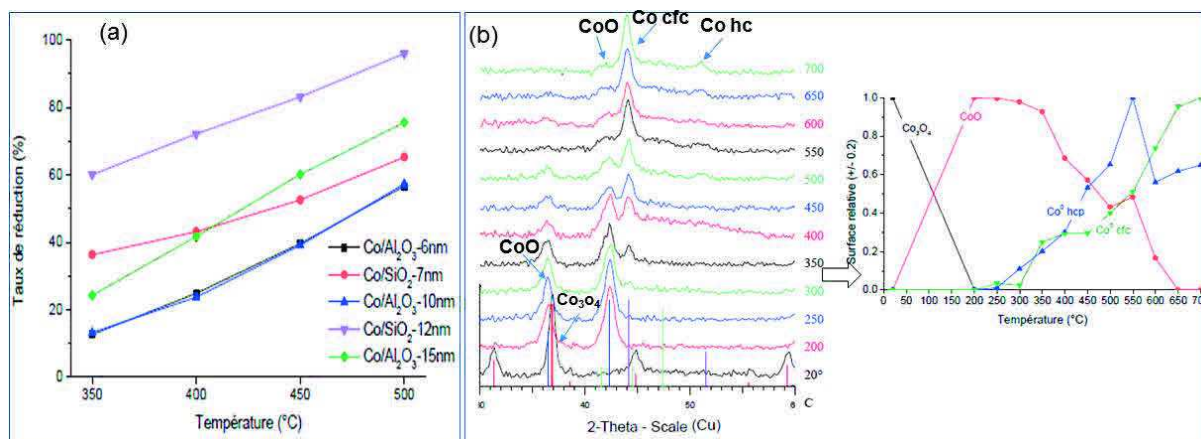


Figure 24. Évolution du taux de réduction mesuré par magnétisme en fonction de la température pour les catalyseurs sans Pt (a). Évolution des espèces à base de cobalt en fonction de la température (b) à gauche diffractogrammes ; à droite décomposition. (Issus de la thèse de Braconnier)⁶²

En combinant les techniques *in situ* et *operando* (DRX, DRIFT et GC), Braconnier a également étudié les performances catalytiques des catalyseurs contenant les plus grosses particules sur alumine (10 nm et 15 nm) et silice (12 nm). Dans ce couplage, la GC a permis d'analyser les produits de la réaction et les analyses DRX et DRIFT de suivre l'évolution en réaction de la structure du cobalt et des espèces adsorbées à la surface de celui-ci.

Le résumé des résultats de conversion et de sélectivité, obtenus après 160h de test FT sous 6 bar de syngas ($H_2/CO=2$) à 230°C, est présenté dans le Tableau 3. Ainsi, les propriétés catalytiques des catalyseurs dépendent clairement du type de support utilisé mais aussi de la taille des particules et de leur structure. En effet, une meilleure conversion de CO a été réalisée sur le support d'alumine de taille 15 nm et dont la structure des particules est cubique à faces centrées (cfc).

L'influence de la taille des particules sur l'activité et de la sélectivité a été étudiée pour des tailles moyennes de 15 nm et de 10 nm sur alumine. Une meilleure conversion de CO a été obtenue sur les grosses particules de 15 nm, attribuée à une meilleure réduction de ces particules. De même, les plus grosses particules conduisent à une meilleure sélectivité envers les hydrocarbures lourds. Braconnier suggère, qu'après la dissociation des réactifs CO et H₂, le temps de séjour des composés CH_x est plus important dans le cas des petites particules de taille moyenne 10 nm. Dans ce cas, ceci favoriserait une forte sélectivité vers le méthane et hydrocarbures légers.

Un autre résultat important à mentionner a été la poursuite de la réduction des catalyseurs sous syngas. Il faut rappeler qu'un résultat similaire a été reporté par Rochet et al.¹³⁷ dans des catalyseurs de Co/ γ -Al₂O₃ durant un test FT sous 20 bar de syngas ($H_2/CO=2$) à 230°C.

Tableau 3. Résumé des performances catalytiques des catalyseurs après 160h de test FT sous 6 bar de syngas ($H_2/CO=2$) à 230°C. Remarque : le catalyseur Co/Al₂O₃-15nm cfc a été testé pendant 30h mais aucune désactivation n'a été observée. (Tableau adapté de la thèse de Laure Braconnier).⁶²

Catalyseur	Co/Al ₂ O ₃ -10nm	Co/Al ₂ O ₃ -15nm	Co/SiO ₂ -12nm
Conversion CO	26 %	33 %	26 %
Sélectivité méthane	33 %	15 %	14 %
Sélectivité C ₅₊ gaz	3 %	2 %	2 %
Sélectivité C ₅₊ liquide	56 %	80 %	20 %

Dans le cas des catalyseurs promus au platine, Daniela Gaspar a obtenu des résultats en cohérence avec ceux obtenus par Laure Braconnier. La Figure 25 présente le taux de réduction en fonction de la température sur les catalyseurs avec Pt. La réduction des particules est plus facilement réalisée sur le support silice et dans le cas des cristallites de Co₃O₄ de grosses tailles. Le taux de réduction obtenu est clairement plus important avec la promotion avec le Pt. Vers 400°C, le taux de réduction des particules est supérieur à 60% dans la majorité des catalyseurs. Des taux de réduction du Co₃O₄ de plus de 75 % ont été atteints à seulement 400°C sur les particules de taille supérieure à 6 nm. Alors qu'à cette même température, mis à part le catalyseur de Co/SiO₂-12nm, le taux de réduction ne dépassait pas 45 % dans les catalyseurs sans Pt.

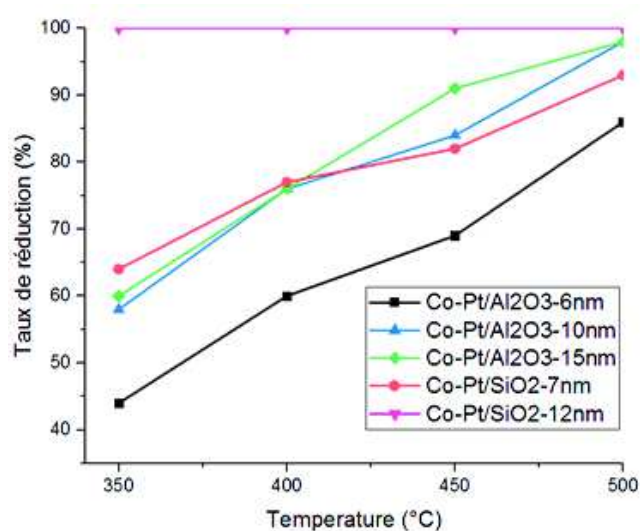


Figure 25. Évolution du taux de réduction des catalyseurs à base de cobalt sur alumine et silice avec Pt en fonction de la température. (Adapté du stage de Daniela Gaspar).

Certains de ces catalyseurs dopés au platine sur support alumine ont été testés durant la thèse d'Edouard Rebmann. D'après ces tests, une meilleure activité des catalyseurs est obtenue avec l'augmentation de la température mais la sélectivité envers les longues chaînes de carbone diminue. La conversion de CO a été plus importante sur les petites particules. En effet, avec le Pt, la réduction des particules a été mieux réalisée sur les petites et grosses particules (par rapport à l'absence de Pt). Ainsi, plus d'atomes métalliques (plus de sites actifs) sont exposés à la surface des catalyseurs de petites tailles et permettent de meilleures conversions de CO.

Tableau 4. Résumé des performances catalytiques des catalyseurs de Co-Pt/Al₂O₃ obtenues après 150h de réaction avec le mélange H₂/CO=2 à 1.7 bar.

Temperature (°C)	Size	X _{CO} (%)	S _{CH₄}	S _{C₂-C₄}	S _{C₅+}}
215°C	6 nm	7.2%	22%	28%	50%
	10 nm	5.4%	23%	26%	51%
	15 nm	5.0%	23%	28%	49%
225°C	6 nm	12.3%	28%	31%	41%
	10 nm	8.8%	27%	30%	43%
	15 nm	8.1%	28%	32%	40%
235°C	6 nm	16.1%	36%	33%	31%
	10 nm	12.1%	36%	32%	32%
	15 nm	11.6%	34%	33%	33%

2.3. Présentation des équipements utilisés

Dans cette partie, nous présentons les différents équipements utilisés durant les travaux de thèse qui sont : deux microscopes électroniques en transmission (MET), un mélangeur de gaz, une cellule environnementale et un analyseur de gaz résiduel. Pour les deux derniers outils, il s'agit là de techniques de pointe qui devraient apporter des informations essentielles dans le domaine de la catalyse hétérogène, en combinaison avec d'autres techniques complémentaires.

2.3.1 Caractéristiques du MET

Durant la thèse, nous avons utilisé deux MET commercialisés par la compagnie japonaise JEOL (Japan Electron Optics Laboratory Company).

Le MET essentiellement utilisé pour les études *in situ et operando* des catalyseurs correspond à un JEOL 2100F fonctionnant à 200 kV. Ce MET possède un canon FEG (Field Emission Gun) de type Schottky avec une pointe en ZrO-W. Il est équipé de plusieurs accessoires. Un correcteur de sonde électronique est employé pour corriger les aberrations sphériques. Il permet d'obtenir des images avec une résolution atomique en mode STEM avec une taille de la sonde électronique de l'ordre de 0,1 nm. Il est possible d'obtenir un fort contraste dans les images STEM champ-sombre grâce à un détecteur annulaire à grand-angle (HAADF detector). Une caméra CCD (US1000[®]XP) permet l'acquisition d'images de haute qualité et le suivi, *in situ*, en mode vidéo des modifications de l'objet à des vitesses allant jusqu'à 30 images/s. La

cartographie chimique des objets peut être étudiée grâce à un spectromètre de pertes d'énergie des électrons (EELS detector) ou un spectromètre de détection des rayons X émis par l'échantillon (EDS).

Un autre microscope électronique JEOL 2100, équipé d'un canon thermo-ionique en LaB₆, a été utilisé pour des observations de MET classique et les études de stabilité thermique des nanoparticules de morphologie contrôlée. Dans ce dernier cas, un porte-objet chauffant commercialisé par la société Gatan est utilisé. Ce MET dispose d'une camera CCD (UltraScan 1000), d'un détecteur annulaire pour l'imagerie STEM champ sombre et d'un spectromètre de rayons X pour l'analyse chimique.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des accessoires disponibles avec les MET de l'IPCMS.

Tableau 5. Récapitulatif des accessoires disponibles avec les microscopes du laboratoire.

Accessoires internes aux MET	Correcteur d'aberration sphérique, spectromètres EELS et EDX, détecteurs annulaire BF, DF, HAADF, cameras CCD (USC 1000-XP et UltraScan 1000)
Accessoires externes aux MET	Plasma cleaner, porte-objet chauffant (Gatan), cellules environnementales en milieux gazeux et liquide (Protochips®) Porte-objets cryo-TEM, STM et embout de p.-o. pour la tomographie

2.3.2 Technologie de cellule environnementale pour la MET

Afin d'étudier les modifications des catalyseurs sous gaz, par microscopie *in situ*, nous avons utilisé un système de cellule environnementale fermée appelé « Atmosphere 200 », commercialisé par la société Protochips®.¹³⁸

Ce système est constitué principalement de deux parties :

- (1) un porte-objet comportant la cellule environnementale (cf. Figure 26a) dans laquelle les catalyseurs étudiés peuvent être chauffés et soumis à un gaz ;
- (2) un collecteur de gaz (gas manifold) permettant de contrôler le gaz d'intérêt dans la cellule. Celui-ci est piloté par un logiciel dédié (voir partie gauche du MET de la Figure 29).

Cellule environnementale

Pour décrire plus en détail la cellule environnementale utilisée, les différentes étapes de l'assemblage de la cellule sont décrites dans les images de la Figure 26b-c. Deux joints toriques sont initialement déposés dans la pointe du porte-objet en titane, ce qui permet de stabiliser les deux puces et d'assurer le confinement de la cellule. Puis, la cellule est isolée du microscope en mettant un couvercle, ce qui permet de voir une zone de dimension $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ (Figure 26c).

Il faut savoir que la puce chauffante sur laquelle est déposé l'échantillon peut être différente selon les modes d'imagerie utilisés. Pour obtenir de meilleures images en STEM, la membrane SiN_x de la petite puce est en contact avec la membrane SiC et constitue la partie chauffante. En effet, comme le montre la Figure 26d, après l'insertion du porte-objet dans le MET, la petite puce est située à la partie supérieure de la cellule. Ainsi, une meilleure convergence du faisceau d'électrons en une sonde est obtenue avant le gaz dans la cellule. Dans ce cas, la grande puce a pour rôle de sceller la cellule et d'assurer la transmission du contact électrique vers la petite puce. C'est le contraire en mode d'imagerie TEM, c.-à-d. la grande puce est en contact avec la plaque de SiC et permet de chauffer l'échantillon et la petite assure juste une bonne réalisation de l'étanchéité. Des puces de forme plus évasée « en aile de papillon » existent également pour les analyses EDS (Energy-dispersive spectrometry).

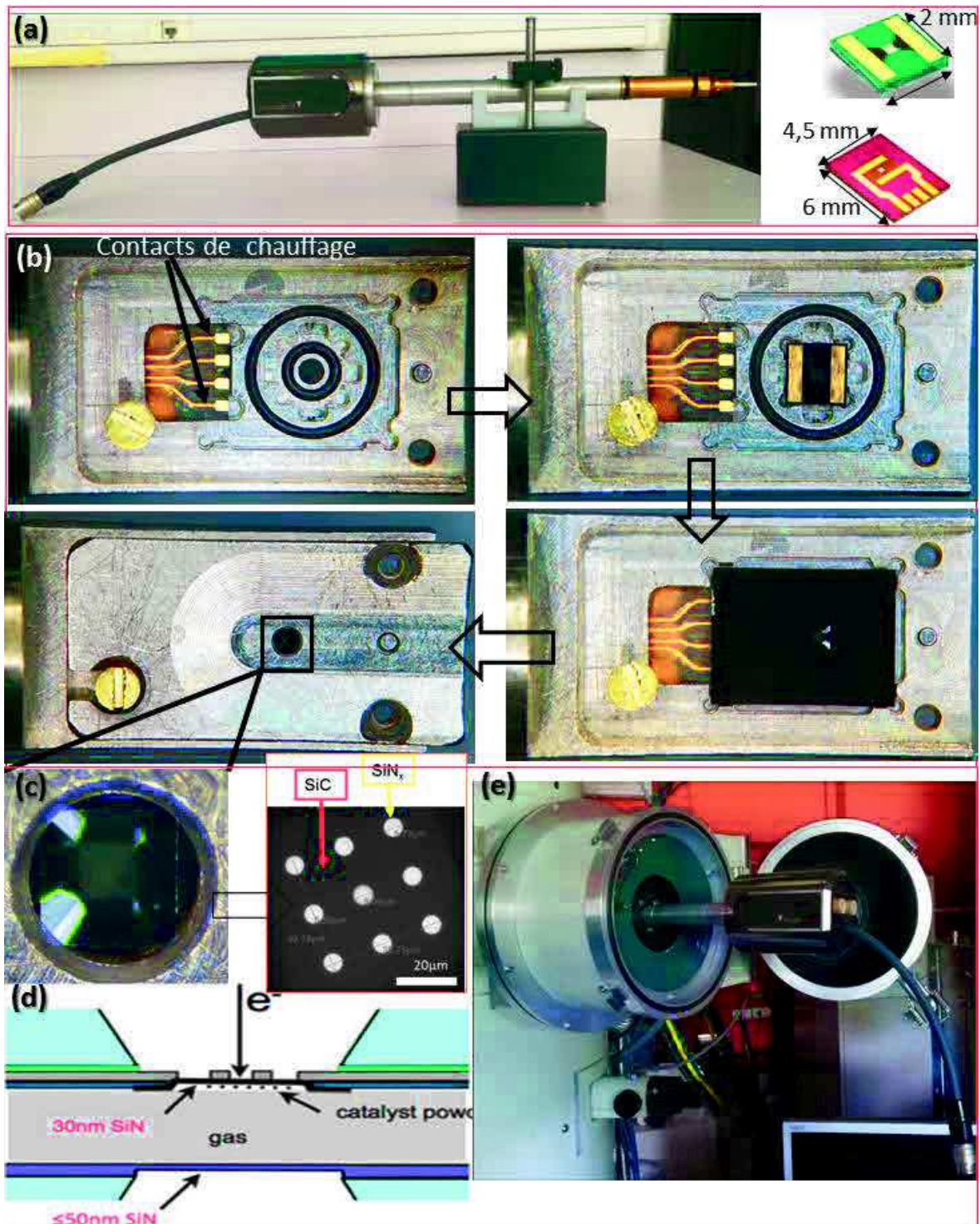


Figure 26. Images du porte-objet et des puces de la cellule environnementale (a). Images successives des différentes étapes de l'assemblage de la cellule (b). Des contacts électriques en or permettent le chauffage de l'échantillon. Deux joints servent à stabiliser et à sceller les deux puces. L'image en microscopie optique après assemblage de la cellule est présentée en (c). L'image à faible grandissement MET montre la surface de la petite puce qui contient 9 trous transparents en SiN_x . Schéma descriptif de la géométrie de l'assemblage ainsi que de l'arrivée des électrons. Image présentant l'insertion du porte-objet dans le microscope à la fin de l'assemblage.

Principe de fonctionnement de la cellule environnementale

Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule est présenté sur la Figure 27 ci-dessous. Un collecteur contenant trois réservoirs de gaz est utilisé pour recevoir les gaz de purge et de réaction. Une pompe est utilisée pour purger les gaz des réservoirs et de la cellule du porte-objet. Deux réservoirs expérimentaux du collecteur permettent le stockage et l'envoi des gaz d'intérêt vers l'échantillon situé dans la cellule. Le troisième réservoir de gaz, qui est relié à la sortie de la cellule et à la pompe, fournit un différentiel de pression pour contrôler et régler la pression dans les réservoirs expérimentaux. Un logiciel dédié, appelé « Atmosphere » permet à l'utilisateur d'entrer les consignes de pression/température et de réaliser le transfert des gaz depuis des réservoirs expérimentaux vers la cellule et leur évacuation. L'envoi des gaz pour alimenter la cellule est accompli à travers un tube capillaire ($\sim 175 \mu\text{m}$ de diamètre interne) en acier inox 316. À la sortie de la cellule, les gaz parcourent un tube en polymère (PEEK pour *PolyEtherEtherKetone*). Ce dernier assure une neutralité électrique entre le MET et le porte-objet. Le diamètre du tube en PEEK est de $50 \mu\text{m}$ de diamètre, suffisant pour permettre un écoulement laminaire des gaz.

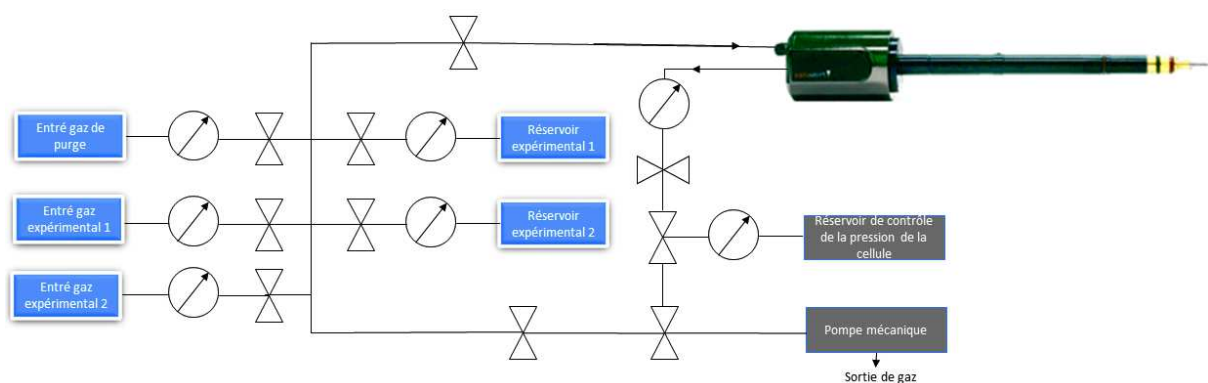


Figure 27. Schéma synoptique du fonctionnement de la cellule environnementale.

Avec ce type de cellule environnementale, il est possible de travailler sous différentes atmosphères neutres (Ar , N_2 , He) ou réactives (H_2 , CO , CO_2 , O_2 ...) aussi bien en mode statique que dynamique. La pression de travail peut être variée de 3 torr (4 mbar) à 760 torr (1 bar). Grâce à la calibration des puces individuelles, le chauffage est contrôlé avec une précision en température de l'ordre de $\pm 3^\circ\text{C}$. Il est également possible de chauffer et de refroidir rapidement (avec des rampes de l'ordre de 5°C/s) l'échantillon sous gaz. La température maximale peut atteindre 1000°C .

2.3.3 Mélangeur de gaz

Nous avons également installé un système permettant de mélanger en amont des gaz (H_2 -Ar, H_2 - N_2 , H_2 -CO...) avant leur introduction dans le système environnemental. La photo de ce mélangeur ainsi que son principe de fonctionnement sont présentés dans la Figure 28. Deux voies d'entrée de gaz sont disponibles pour le mélangeur. Des débitmètres massiques permettent de contrôler le flux de gaz issus des bouteilles. En utilisant un automate, il est alors possible de choisir et de varier la concentration relative de chaque gaz dans un mélange au cours de l'expérience.

L'utilisation de ce mélangeur de gaz présente de nombreux intérêts. Par exemple, l'influence de la pression partielle d'hydrogène durant la réduction des catalyseurs pourrait être étudiée. Dans cette application, le but serait de trouver les conditions idéales de pression partielle pour la réduction en essayant de minimiser le processus de frittage. Il est également possible de varier le rapport H_2/CO du syngas et ainsi de déterminer son effet sur l'évolution des catalyseurs (carburation ? encapsulation de la surface des particules par des dépôts carbonés ?) et sur la sélectivité des produits (plus de méthane ? plus de C_{5+} ?) ; d'introduire de la vapeur d'eau pour étudier l'oxydation des nanoparticules de cobalt durant la synthèse Fischer-Tropsch. Enfin, pour d'autres applications de catalyse, des mélanges de gaz permettant de travailler avec des quantités infimes de gaz nocifs (comme le H_2S) peuvent être envisagés.

À noter que des gaz de puretés supérieurs à 99,99% commercialisés par la société Air Liquide sont utilisés durant toutes les études MET *in-situ*.

L'utilisation du mélangeur de gaz à l'entrée de la cellule a été testée en suivant l'évolution des échantillons d'oursins libres de Co dans un environnement d' O_2 similaire à celui de l'air pur (760 torr, Ar : $O_2=80 : 20$) à une température de 300°C (cf. chapitre 3.2.3). Le résultat du traitement d'oxydation correspondant a été le même que celui observé sous air dans un four tubulaire, i.e. une diffusion des atomes de cobalt dans les oursins, ce qui conduit à la formation de cavités dans les particules (cf. Figure 28c-d).

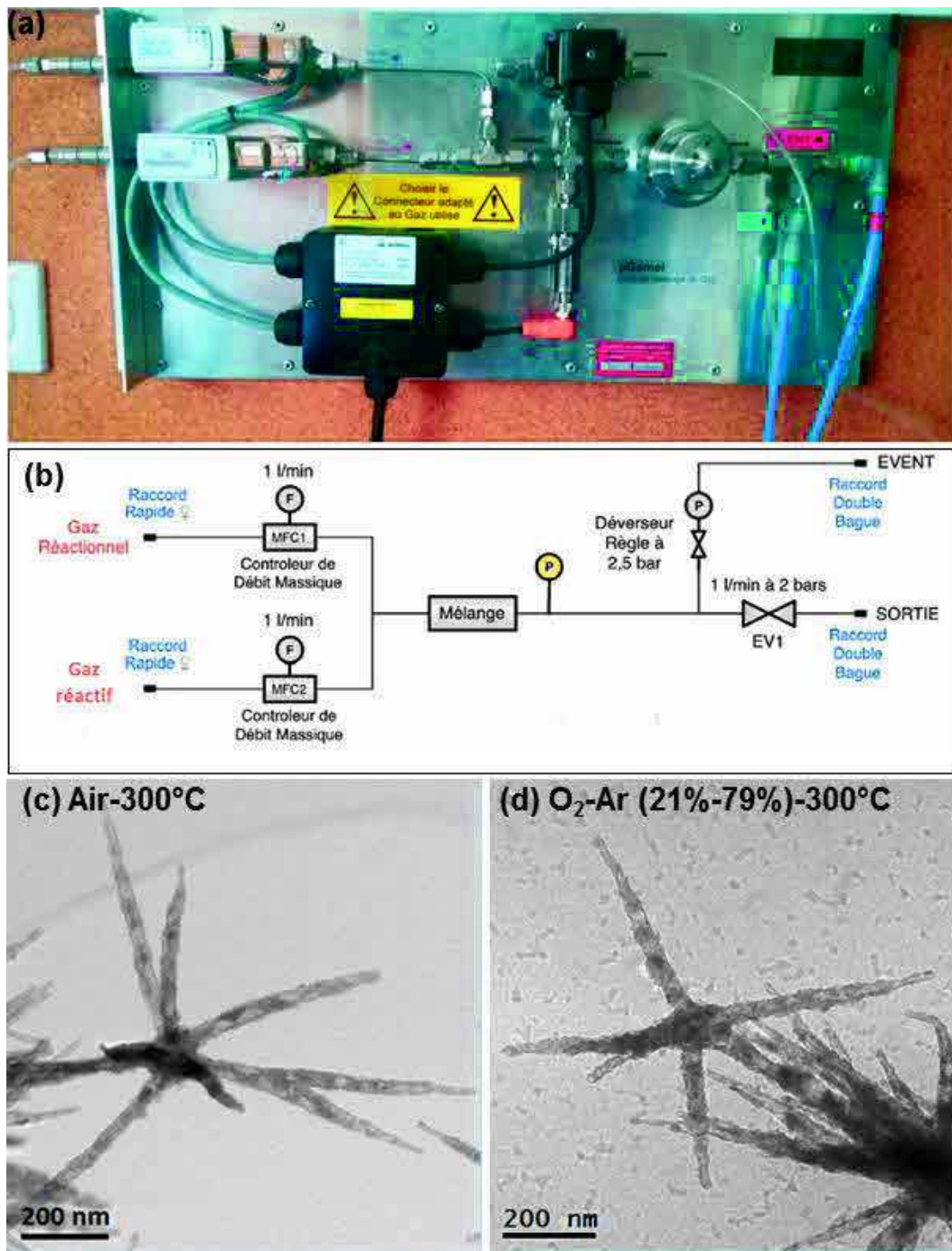


Figure 28. Image du mélangeur de gaz installé à l'entrée de la cellule (a) et schéma synoptique de son principe de fonctionnement (b). Image MET montrant la formation des cavités dans les oursins libres de cobalt durant les expositions *ex situ* à l'air (c) et *in situ* sous mélange de gaz O_2 -Ar (d).

2.3.4 Analyseur de gaz résiduel

Dans la seconde partie de la thèse, nous nous sommes équipés d'un analyseur de gaz résiduel (RGA, Residual Gas Analyser). Celui-ci a été financé dans le cadre du projet ANR 3DCLEAN

dont le but est d'étudier des catalyseurs hétérogènes sous conditions environnementales et en 3D et/ou à l'échelle atomique.

L'analyseur de gaz résiduel est positionné à la sortie de la cellule environnementale afin de détecter les réactifs non transformés et les produits de réaction. Le schéma de ce couplage de cellule environnementale avec le RGA est présenté sur la Figure 29. Cette configuration nous offre la possibilité d'étudier les modifications de l'échantillon sous différentes atmosphères contrôlées et de pouvoir les relier directement avec les produits de réaction détectés : c'est l'un de principes du MET *operando*.

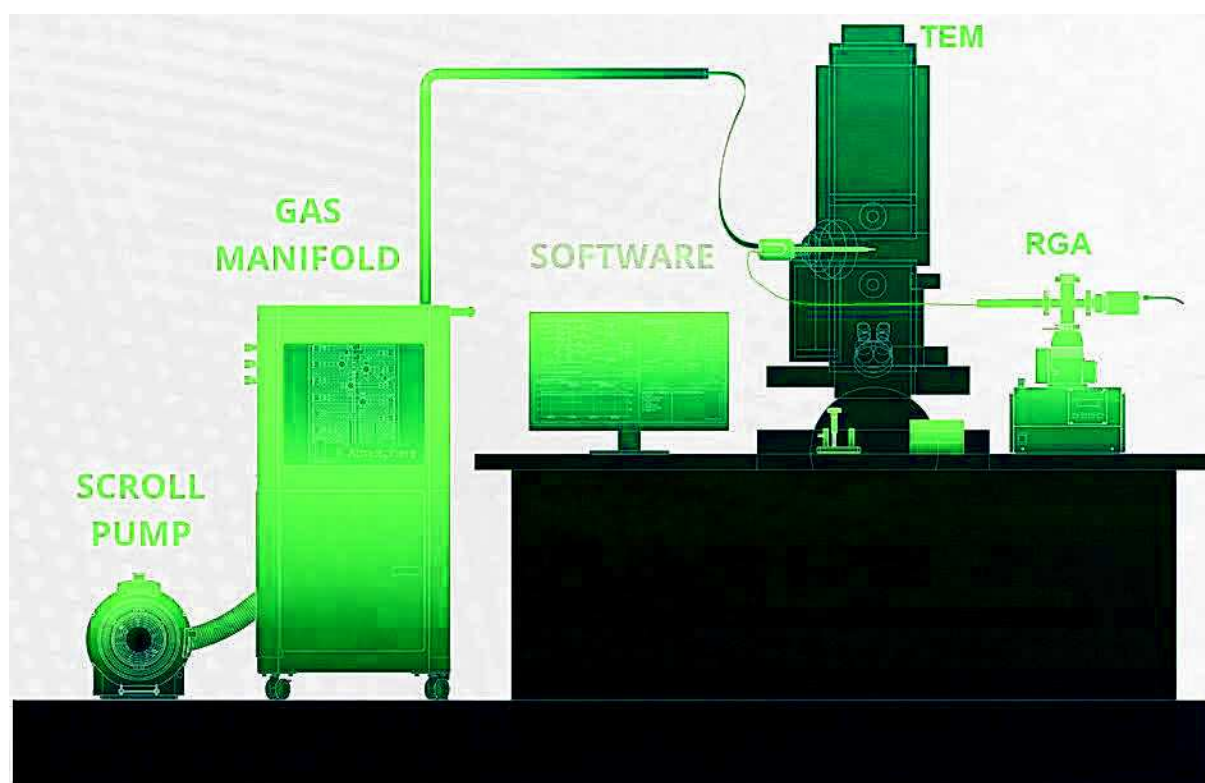


Figure 29. Schéma du couplage de la cellule environnementale MET avec l'analyseur de gaz résiduel.

Dans notre cas, il s'agit d'un analyseur quadripolaire (QMA 200) commercialisé par la société Pfeiffer.¹³⁹ La sensibilité du spectromètre, déterminée par le rapport entre le courant ionique détecté et la pression partielle de la source d'ionisation, est d'environ 10^{-3} - 10^{-5} A/mbar dépendant de la nature de gaz.

La résolution détermine la capacité du spectromètre à séparer deux masses voisines. Il faut noter qu'en spectrométrie de masse, l'unité de masse est exprimée en Dalton (Da) ou en unité de masse atomique (amu, atomic mass unit). Ceci correspond à 1/12 de la masse molaire du carbone-12. De façon pratique, la résolution est calculée en faisant le rapport $m/\Delta m$, avec Δm

étant la différence entre la masse m considérée et la masse la plus proche. Pour suivre les réactifs et les produits, nous avons choisi une résolution de 50. Cette résolution est suffisante dans notre cas, pour distinguer les masses moléculaires adjacentes. La gamme de masse balayée par le spectromètre peut varier de 1 amu (atomic mass unit) à 100 amu, i.e. la masse moléculaire totale du fragment analysé peut atteindre 100 amu (soit jusqu'à des espèces moléculaires C_7 en phase gazeuse). Nous avons étudié la réaction Fischer-Tropsch à pression atmosphérique dans la cellule environnementale, qui favorise surtout la formation de méthane et d'hydrocarbures de chaînes courtes (C_2 - C_4). Nous avons donc suivi l'évolution des masses individuelles jusqu'à 60 amu.

À la sortie de l'analyseur, les fragments ionisés et accélérés arrivent sur un détecteur Faraday. Ce signal peut être amplifié 1000 fois par un second détecteur (SEM, Secondary Electron Multiplier).

Affichage du spectre de masse et analyse spectrale

Pour suivre et identifier les masses présentes dans un échantillon, plusieurs modes d'affichage sont possibles. Dans nos études, nous avons utilisé deux types (voir Figure 30) :

- i) le mode de balayage analogique (scan analog) dans lequel les intensités des courants ioniques sont présentés en fonction des rapports m/z (cf. Figure 30a) ; et
- ii) le mode de détection multiple d'ions (MID, multiple ion detection) qui affiche les valeurs des courants ioniques en fonction du temps (cf. Figure 30b).

Le second type d'affichage est aisé pour suivre l'évolution (la formation, l'augmentation ou la diminution des produits) au cours du temps des masses d'intérêt. Ainsi, nous avons principalement employé ce mode d'affichage MID pour suivre la formation des produits de réaction.

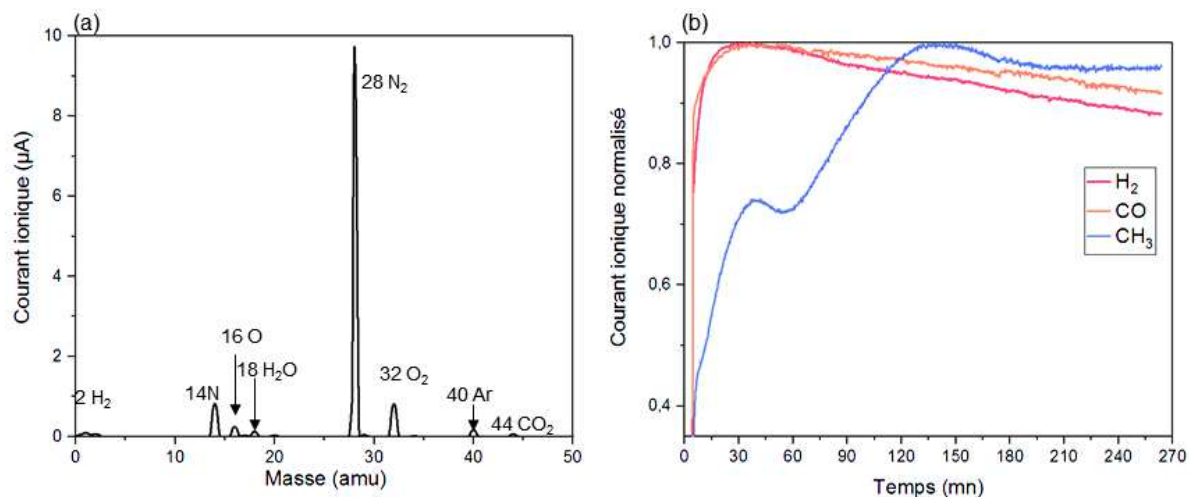


Figure 30. Acquisition du spectre de masse en mode balayage analogique (a) et en mode de détection de multiples d'ions (b).

L'analyse des spectres de masse peut être complexe pour plusieurs raisons. Tout d'abord, des processus de fragmentations simples et multiples sont produits par l'ionisation électronique. Ceux-ci aboutissent à la détection de plusieurs valeurs de masse sur charge pour un même composé (cf. Tableau 6). Par exemple, pour l'eau formée durant la réduction, l'ion principalement détecté a une valeur $m/z=18$, mais avec la fragmentation en OH⁻ et O⁻, les masses $m/z=17$ et $m/z=16$ sont détectées. Par conséquent, des superpositions de masse sur charge sont possibles pour deux molécules différentes. Un autre exemple, durant l'oxydation de CO en CO₂, la masse $m/z=44$ est majoritairement détecté pour CO₂ et $m/z=28$ pour CO. Toutefois, avec la fragmentation du CO₂ en CO⁻, O⁻ et C⁻, les masses sur charge $m/z=28$, 16, 12 sont également détectées pour CO₂ et représentent respectivement ~ 12 %, 9 % et 6 % de $m/z=44$. Pour la même raison, nous utiliserons l'argon ($m/z=40$) en tant que gaz de purge au lieu de l'azote ($m/z=28$) afin d'éviter une confusion avec les observations sous syngas ($m/z(\text{CO})=28$).

De plus, les atomes présentent des isotopes qui, malgré leur faible abondance, sont détectés. Par exemple, des masses sur charges 20 et 19 sont mesurées pour l'eau en raison de la présence des isotopes ¹⁷O et ¹⁸O.

En général, l'interprétation d'un spectre de masse se décompose en deux étapes :

- 1) L'identification de l'ion moléculaire principal.
- 2) L'exploitation des fragments principaux et secondaires.

Dans notre cas, l'exploitation des fragments principaux et secondaires sera cruciale pour déterminer les hydrocarbures présents. Par exemple, durant la synthèse FT, la formation de méthane a lieu et la masse moléculaire $m/z=16$ est détectée. Cependant, avec la fragmentation

du réactif CO ($m/z = 28$), les fragments C ($m/z = 12$) et O ($m/z = 16$) sont détectés, ce qui ne permet pas d'attribuer directement la masse 16 au méthane. Il faudrait donc considérer le fragment principal CH_3^+ ($m/z = 15$) pour identifier le méthane. Ce même constat est valable pour l'éthane, le propane et d'autres hydrocarbures $\text{C}_2\text{-C}_3$ de masses principales 28 et 29. Nous suivrons alors les fragments principaux 27 et 26 et d'autres fragments secondaires pour ces hydrocarbures.

Tableau 6. Exemples de molécules pouvant être détectées et les rapports de masse sur charge des fragments associés

Réactifs et produits	Formule	Masse sur charge (m/z)
Dihydrogène	H_2	2 1
Argon	Ar	40 20 36 18 38 19
Eau	H_2O	18 17 16 20 19
Dioxygène	O_2	32 16 34 33
Diazote	N_2	28 14 29
Air	$\sim\text{N}_2\text{-O}_2$	28 32 14 16 40 29 20 18 34 44 17
Monoxyde de carbone	CO	28 12 29 16 14 30
Dioxyde de carbone	CO_2	44 28 16 12 45 22 46 13 29
Méthane	CH_4	16 15 14 13 12 17
Éthane	C_2H_6	28 27 30 26 29 15 25 14 31
Ethylène	C_2H_4	28 27 26 25 14 24 13 29 12
Propane	C_3H_8	29 26 28 15 27 44 14 43 39 41 42 38 37 40 30 45 25 1
Propylène	C_3H_6	41 39 42 40 38 37 26 15 14 29 28
Butane	C_4H_{10}	43 29 27 28 41 39 58 42 26 15 44 30 59

2.4. Méthodologie de l'étude et protocoles utilisés

2.4.1. Difficultés de la préparation et de l'assemblage de la cellule environnementale

La préparation de l'échantillon sur la membrane ainsi que l'assemblage de la cellule sans casser la membrane est « un exercice » très délicat.

La première difficulté concerne le dépôt de l'échantillon sur la puce.

La surface de la membrane SiN_x sur laquelle est déposé l'échantillon est de très faibles dimensions par rapport à une grille MET classique : elle correspond à environ $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ (contre une surface de 3 mm de diamètre). De plus, les trous dans lesquels sont effectués les observations MET *in-situ* sont relativement petits ($\sim 10 \mu\text{m}$) et il est extrêmement difficile de contrôler manuellement le dépôt dans ces zones.

Plusieurs scénarios peuvent conduire à la rupture de la membrane. Lorsque l'échantillon est trop épais, la membrane SiN_x peut directement céder sous cette masse de l'échantillon ou durant l'assemblage de la cellule. Cependant, si la quantité déposée dans la cellule est trop faible, la quantité de produits réactionnels formée peut être trop faible pour être détectée avec l'analyseur de gaz résiduel (RGA).

Lorsque les puces de la cellule ne sont pas bien déposées sur les joints toriques, ceci crée un déséquilibre durant l'assemblage de la cellule, qui peut briser les membranes SiN_x . Une difficulté supplémentaire peut survenir durant un test permettant de vérifier l'étanchéité de la cellule. En cas d'un mauvais assemblage des puces, une fuite d'air peut casser les membranes SiN_x .

Enfin, après dépôt et assemblage de la cellule, il est nécessaire de vérifier la résistance électrique des contacts électriques. Cette résistance doit se situer dans la bonne gamme (mesurée au moment de la fabrication des puces) afin de contrôler la température de chauffage de l'échantillon. Durant le dépôt, lorsqu'une partie de l'échantillon est déversée sur les contacts électriques en or, la résistance peut augmenter et dépasser la gamme de valeur tolérée, ce qui empêche le contrôle précis de la température à l'intérieur de la cellule.

2.4.2 Méthodologie pour la MET *in situ* et *operando*

Une méthodologie a été définie pour étudier par MET *in-situ* et *operando*, l'activation et l'évolution sous syngas des catalyseurs modèles à base de cobalt.

Tout d'abord, nous avons essayé de contrôler précisément la quantité de catalyseur à déposer dans la cellule environnementale. Ainsi, 16 mg de poudre des catalyseurs broyés ont été mis en suspension dans 10 mL d'éthanol pur puis dispersés sous ultrasons pendant 5 min. Ensuite, nous avons déposé successivement 3 microgouttes d'1 μL de ces suspensions de catalyseurs sur la membrane de la cellule environnementale. Après évaporation de l'éthanol et estimation de la perte de masse de catalyseurs se trouvant en dehors de la zone de réaction de la cellule, ceci reviendrait à un dépôt effectif d'environ 3,5 μg de catalyseur.

Pour les études MET *in-situ*, la cellule environnementale gaz ainsi que l'ensemble du système « Atmosphère » (les capillaires à l'entrée et à la sortie de la cellule, les réservoirs expérimentaux) sont purgés trois fois en utilisant 300 torr ($4,10^4$ Pa) de gaz inerte d'argon. Ceci permet d'éliminer toute pollution potentielle (par exemple la présence d'air dans la cellule durant l'assemblage). Puis, les échantillons sont observés (identifiés) sous flux d'argon à 200°C afin d'éviter toute contamination dans la cellule, avant le suivi durant la réduction et le fonctionnement sous syngas. Plusieurs régions sont suivies, ce qui assure ainsi une représentativité des résultats obtenus. À la fin de chaque traitement, des régions non initialement exposées sous faisceau sont imagées afin de mieux connaître l'influence de ce dernier sur l'évolution de l'échantillon.

Durant les différents traitements sous gaz, nous avons suivi les réactifs et les produits de réaction grâce à l'analyseur de gaz résiduel. D'abord, nous avons calibré le spectromètre de masse en utilisant l'argon en tant que gaz de référence. Puis, nous avons sélectionné les masses ioniques principales et secondaires des différents gaz utilisés (Ar, H₂, CO) et des produits de réaction attendus. Nous avons choisi de suivre chaque masse ionique avec une résolution temporelle de 500 ms. Cette résolution est suffisante pour détecter des variations rapides de courants ioniques, possiblement dues à une formation d'hydrocarbures.

2.4.2.a Validation du protocole d'observation en MET *in situ* sur des nanoparticules de cobalt de morphologie simple

Comme la microstructure des catalyseurs supportés, avec la phase métallique ou oxyde déposée sur les supports oxyde, est complexe, nous avons d'abord commencé par étudier un échantillon contenant des nano-objets de cobalt de morphologie simple (voir Tableau 1) : un mélange de nanosphères (NSs) et de nano-bâtonnets (NRs). Comme ces échantillons ne sont pas supportés, il s'agit d'échantillons pour lesquels l'évolution des particules est relativement facile à observer en MET. Ceci permet de montrer la pertinence de la réalisation des études des catalyseurs par MET avec la cellule environnementale.

La morphologie et la structure de ces systèmes ont d'abord été caractérisées par MET classique. La Figure 31 montre des nano-bâtonnets groupés en agrégats ainsi que des nanoparticules sphériques séparées. Le mode d'imagerie HRTEM a indiqué la présence de la structure hc dans les bâtonnets et plutôt cfc dans les particules sphériques. Un diamètre moyen de 5 nm a été statistiquement mesuré pour les bâtonnets pour une longueur moyenne (plus hétérogène que le diamètre) d'environ 68 nm. Quant aux nanoparticules sphériques, elles ont un diamètre moyen de 6 nm.

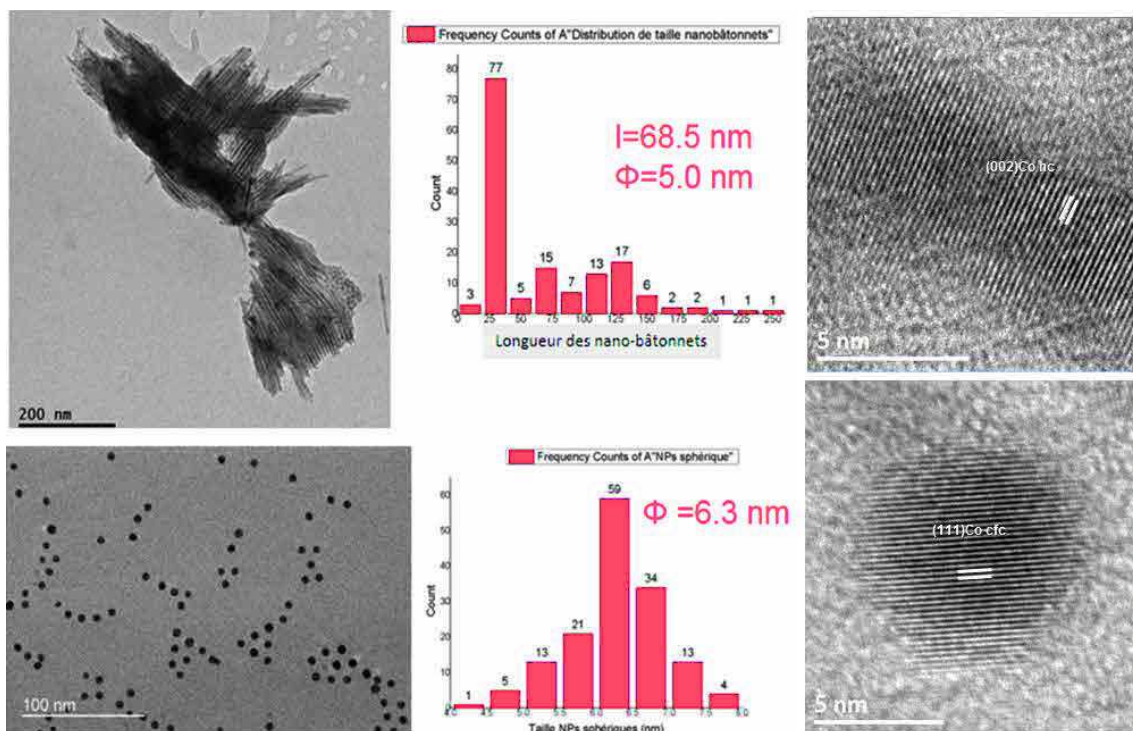


Figure 31. Images MET classique illustrant la morphologie et la structure des nano-bâtonnets et des nanoparticules sphériques de cobalt. L'imagerie HRTEM a montré une structure hc dans les nano-bâtonnets et cfc dans les particules sphériques.

L'échantillon a été observé sous atmosphère neutre d'argon puis en conditions rédox (cf. Figure 32).

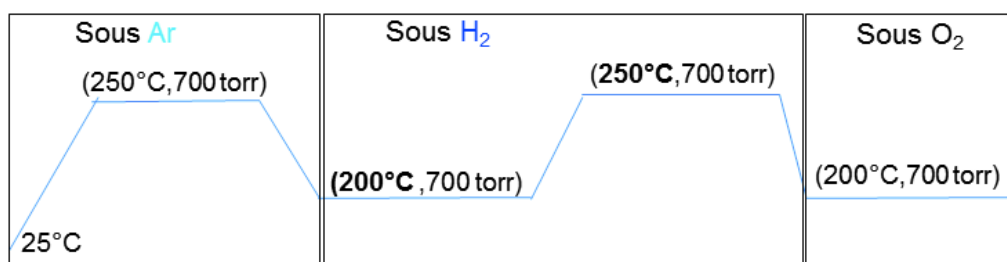


Figure 32. Schéma des différents traitements effectués sur les nano-objets de cobalt de morphologie sphérique et sous forme de nano-bâtonnets.

Les images STEM de la Figure 33 montrent l'évolution des nano-sphères et des nano-bâtonnets de cobalt durant ces différents traitements. Le frittage des nanoparticules a lieu dans le cas des nano-bâtonnets groupés dès le chauffage à 250°C sous Ar (voir les zones encadrées en a-b). Ensuite, le phénomène de frittage est observé pour les nanoparticules sphériques, une fois la membrane soumise à H₂ (c). Ce phénomène de frittage activé thermiquement est accéléré par la présence des atomes d'hydrogène qui réagissent et dégradent les ligands présents à la surface des particules.

L'évolution des nanoparticules a également été suivie durant un traitement sous O₂ (d), pendant lequel le phénomène de frittage devient encore plus marqué.

L'étude de la structure des nano-bâtonnets a été effectuée par imagerie haute résolution en mode STEM-HAADF. Un exemple type est montré dans la Figure 33e, ce qui confirme la possibilité d'atteindre une résolution atomique à travers la cellule environnementale.

Par ailleurs, une analyse de la composition chimique par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) a été réalisée sur un groupe de nano-bâtonnets après oxydation. Le spectre EELS (Figure 33.f) montre la présence de trois seuils d'ionisation, autour de 400 eV, 532 eV et 780 eV, correspondant respectivement aux seuils K de l'azote – présent dans la membrane SiN_x - et de l'oxygène et au seuil L₂₃ du cobalt. De cette manière, l'oxydation de nano-bâtonnets, après un traitement sous O₂, est clairement démontrée.

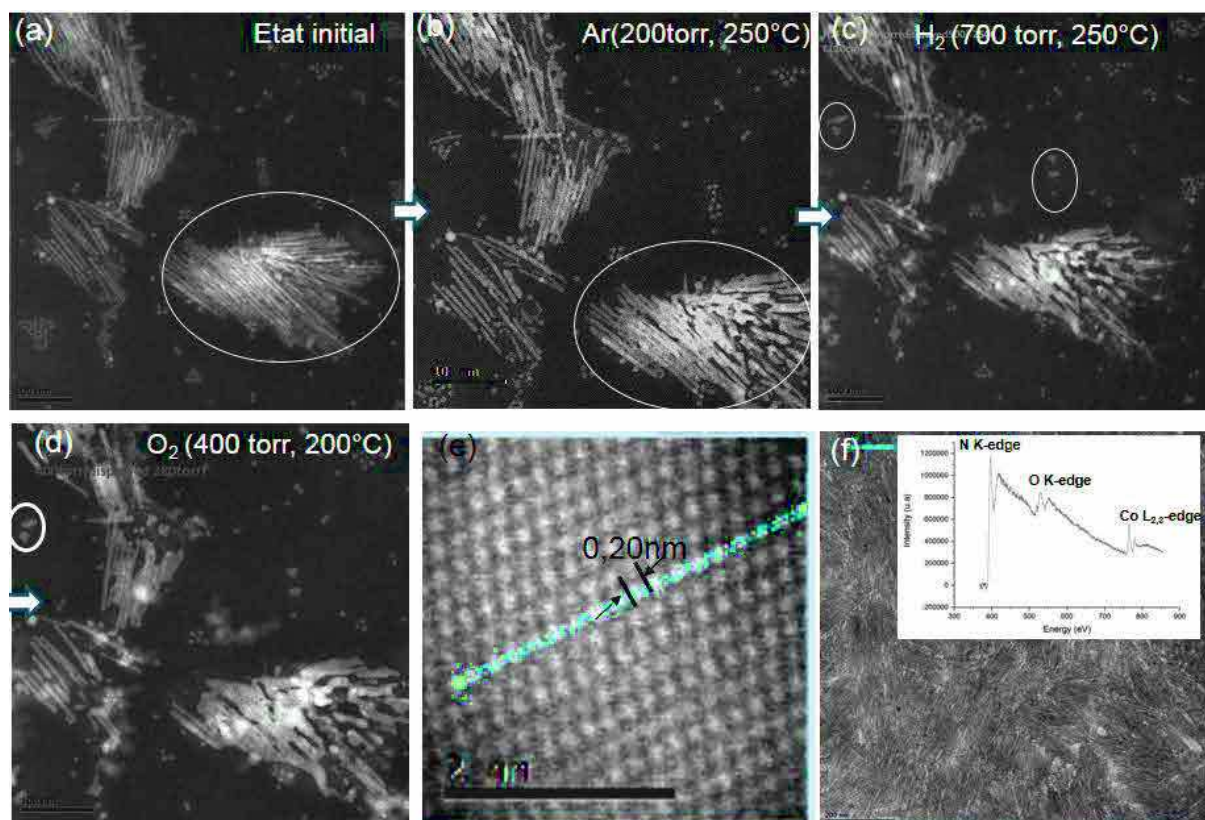


Figure 33. Images STEM in-situ de l'évolution, sous différentes atmosphères, de nano-bâtonnets et de nanosphères sphériques de cobalt : état initial (a), sous Ar (b), H₂ (c) et O₂ (d). Images HR-STEM in-situ sur un nano-bâtonnet (e) et analyse EELS sur un paquet de nano-bâtonnets après oxydation.

Ces observations de frittage et d'oxydation sur des nano-objets de cobalt de morphologie simple montrent le potentiel de la MET équipée d'une cellule environnementale lorsque différentes techniques d'imagerie (ici Haute résolution STEM-HAADF) et de spectroscopie (EELS) sont couplées. Pour la suite des études, nous privilégierons les observations en STEM-HAADF dans les conditions suivantes :

Tableau 7. Paramètres d'illumination du faisceau d'électrons et conditions de détection utilisés.

Densité de courant	Taille de la sonde	Angle de convergence	Angles de collecte interne et externe	Longueur de camera
54 pA	0,1 nm	30 mrad	56-149 mrad	11,2 cm

Du point de vue phénoménologique, un processus très rapide de frittage a été observé lors des traitements de ces échantillons non-supportés. De ce fait, ces nano-objets ont été de bons candidats pour tester la possibilité d'observer les modifications sous gaz des catalyseurs dans la cellule environnementale gaz. Cependant, le frittage qui diminue l'activité des catalyseurs, rend ces nano-objets de cobalt peu intéressants pour la synthèse Fischer-Tropsch. Dans la suite, des structures de cobalt de morphologie oursin ont été analysées. Ces nano-objets sont

intéressants pour la synthèse Fischer-Tropsch grâce à leur morphologie atypique qui accroît le nombre d'atomes de cobalt de surface, comme il sera précisé dans le chapitre 3.

2.4.2.b Nanoparticules de cobalt de morphologie contrôlée

Par la suite, nous nous sommes intéressés à des nano-objets de cobalt de morphologie oursins libres et araignées supportés dont l'étude sera présentée dans le chapitre 3. En utilisant la cellule environnementale gaz, nous avons d'abord étudié i) la stabilité thermique sous vide et sous Ar des oursins libres ; puis ii) leur comportement sous environnement réducteur et oxydant ; et iii) leur réactivité sous syngas (mélange $H_2/CO=2$) et CO pur.

Pour les observations en MET classique ou *in-situ*, les suspensions de poudres des échantillons déposées dans le THF (tetrahydrofurane), sont dispersées sous ultrasons pendant 5 minutes. Puis, à l'aide d'une micropipette, quelques gouttes sont déposées sur la membrane de carbone ou de nitrure de silicium. La stabilité thermique est évaluée par le suivi en température *in-situ* directement dans le vide du microscope (10^{-5} Pa) avec deux types de porte-objets chauffants disponibles : i) le porte-objet Gatan (porte-objet chauffant classique) dans lequel l'échantillon est déposé sur une membrane de carbone ; ii) le porte-objet de Protochips (cellule environnementale gaz) où l'échantillon est déposé sur la membrane de nitrure de silicium.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence du support sur la stabilité thermique et la réactivité des nanoparticules de morphologie contrôlée supportées (« araignées de cobalt supportées »). Le même protocole que pour les oursins libres a été appliqué : nous avons d'abord déterminé la stabilité thermique des araignées supportées avant d'étudier leur réactivité sous air puis sous syngas (H_2/CO de rapport 2) et CO pur.

2.4.2.c NPs de Co/CNTs et sur supports oxydes

L'ultime étape de l'étude a été d'utiliser le couplage de la cellule environnementale gaz avec le RGA pour étudier l'activation et la synthèse FT sur des catalyseurs préparés par une voie classique d'imprégnation à sec d'un précurseur de cobalt organique ou inorganique conduisant à une morphologie non contrôlée. Ce couplage nous a permis d'observer, en direct les changements qui ont lieu durant la réduction et le fonctionnement des catalyseurs, et d'analyser en simultané les produits à la sortie de la cellule. Une nouvelle méthodologie (mode environnemental « *operando* ») d'étude des catalyseurs a été mise en place et a été validée sur un catalyseur dopé au platine $Co_3O_4-Pt/\gamma-Al_2O_3-SiO_2-16nm$. Ensuite, l'influence des différentes

caractéristiques (taille des particules, type de support, promotion avec le Pt) des catalyseurs a été étudiée.

Afin d'étudier et de comparer l'activation de différents catalyseurs étudiés et leur réactivité durant la réaction Fischer-Tropsch, un protocole unique a été systématiquement appliqué.

Similairement aux études de MET *in-situ* sur les oursins, après assemblage de la cellule et son insertion dans le microscope, plusieurs purges sont effectuées sous Ar afin de nettoyer l'ensemble de la cellule, réservoirs expérimentaux et capillaires d'arrivée et de sortie de gaz.

Le schéma du protocole operando MET est présenté dans la Figure 34. Nous avons d'abord identifié plusieurs zones des catalyseurs sous flux de gaz Ar à 200°C. Ce traitement réalisé à une température relativement basse permet d'éliminer de possibles contaminations durant l'observation en MET et ne modifie pas les catalyseurs.

L'étape suivante a consisté à monter en température à 430°C sous flux d'H₂ avec une rampe de 5°C/min afin de réduire les catalyseurs. D'après des mesures magnétiques effectuées par Laure Braconnier⁶² et Daniela Gaspar¹³² cette température est suffisante pour obtenir le cobalt métallique^{62,118}, mais avec un mélange de structure cfc et hc. Elle permet également d'éviter le frittage important des particules ou la formation d'aluminate ou de silicate de cobalt à plus haute température. Durant ce traitement, nous avons suivi plusieurs zones des catalyseurs afin d'étudier l'influence de la montée en température sur la réduction. Puis, les mêmes régions des catalyseurs repérées sous argon ont été imagées à 430°C après 1h et 2h d'exposition sous H₂.

Dans la dernière étape de traitement, nous avons diminué la température à 220°C, éliminé l'hydrogène de la cellule et exposé les catalyseurs au syngas (H₂/CO=2). Il faut préciser que nous travaillons à pression atmosphérique avec la cellule environnementale, ce qui correspond à une condition favorisant la sélectivité vers le méthane et les chaînes courtes. Après, nous nous sommes proposés d'étudier la désactivation des catalyseurs mais aussi leur comportement à des températures élevées de 350°C à 700°C.

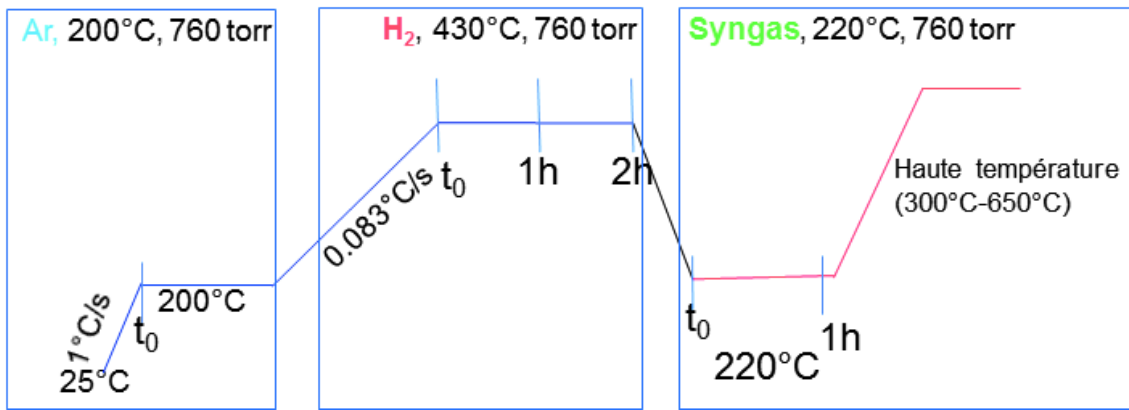


Figure 34. Schéma du protocole d'étude operando MET des catalyseurs modèles de nanoparticules de cobalt supportées.

Chapitre 3. Étude par MET in situ dans des environnements contrôlés de nano-objets de cobalt modèles pour la réaction de synthèse FT

3.1. Introduction	83
3.2. Présentation des nanostructures de cobalt non supportées (« oursins libres »)	84
3.3. Comportement des nanostructures de cobalt non supportées	85
3.3.1 Stabilité thermique sous vide	85
3.3.2 Stabilité thermique sous argon	88
3.3.3 Réactivité des nanostructures de Co non supportées sous différentes atmosphères	90
3.3.3.a Comportement sous pression d'hydrogène	91
3.3.3.b Comportement sous atmosphère d'oxygène	92
3.3.3.c Comportement sous O ₂ puis H ₂	95
3.3.3.d Réactivité des oursins libres sous syngas	97
3.3.3.e Réactivité des oursins libres sous CO	98
3.3.4 Bilan des études sur les oursins libres de Co	99
3.4. Étude de nanostructures de cobalt de morphologie contrôlée supportées sur un catalyseur Co/silice-alumine	101
3.4.1 Stabilité thermique des « araignées de cobalt supportées »	102
3.4.2 Comportement sous milieux réactifs	103
3.4.2.a Oxydation des nanoparticules supportées	103
3.4.2.b Comportement sous H ₂ puis sous syngas	104
3.4.3 Bilan des études sur les araignées de Co supportées	107
3.5. Conclusions	109

3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats des études de stabilité thermique sous vide et de réactivité sous différents gaz de nanoparticules de cobalt de morphologie contrôlée en MET équipée d'une cellule environnementale. À titre de rappel, nous nous sommes intéressés à ces catalyseurs modèles de cobalt car, par leur morphologie anisotrope, ils possèdent un grand nombre d'atomes de cobalt en surface (dispersion élevée) et ils exposent des facettes cristallographiques particulières. Par conséquent, ce sont des candidats potentiellement intéressants pour la synthèse Fischer-Tropsch.

L'utilisation de la cellule environnementale nous permet de suivre en MET en direct l'évolution de ces catalyseurs modèles en température et dans différents environnements gazeux à des pressions jusqu'à 1 bar. Les résultats nous permettront de comprendre les différents processus qui peuvent induire des modifications morphologiques ou structurales des catalyseurs. Ils pourront être transposables aux évolutions subies dans un réacteur à lit fixe.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité thermique et au comportement sous gaz de ces nanoparticules de cobalt de morphologie contrôlée. Dans un premier temps, nous avons travaillé sur des nano-objets non supportés, que l'on a nommés « oursins libres ». Puis, l'influence du support sur la stabilité thermique et le fonctionnement sous syngas a été investiguée avec ces nanoparticules de cobalt déposées sur des catalyseurs classiques (Co/silice-alumine), ces solides seront appelés par la suite les « araignées supportées ».

3.2. Présentation des nanostructures de cobalt non supportées (« oursins libres »)

La Figure 35a montre une image en STEM-HAADF typique des nanostructures de cobalt étudiées. Elles possèdent une morphologie anisotrope multipode avec un cœur dense et des branches longilignes dont les extrémités sont pointues. Nous les appellerons « oursins libres ». Le diamètre des branches mesurées est d'environ 10-40 nm, leur longueur varie et peut atteindre jusqu'à 500 nm. L'analyse de la structure cristallographique par imagerie HRTEM (b) et diffraction électronique (c) confirme la présence d'une phase hexagonale compacte (hc) dans les branches et d'un mélange de phases hexagonale compacte (hc) et cubique à faces centrées (cfc) au centre de la nanostructure.

Liakakos et al.¹³⁴ ont synthétisé et étudié des nano-objets de morphologie similaire. Selon ces auteurs, la formation des structures multipodes de type « oursin libre » est liée à la vitesse d'ajout du précurseur de cobalt dans les ligands organiques (voir chapitre 2). Cette vitesse d'ajout de précurseur est deux fois plus rapide dans le cas de la synthèse des nanoparticules de morphologie type « oursin libre » que dans le cas des nanoparticules sphériques. Dans le cas de la croissance des « oursins libres », deux étapes de croissance ont lieu. D'abord, la particule centrale est formée après la décomposition du précurseur de cobalt, la nucléation et la croissance de germes de cobalt. Puis, le recouvrement par stabilisation de certaines facettes de la particule centrale a lieu avec le ligand d'acide laurique (LA), permettant la croissance orientée des branches de cobalt selon des directions préférentielles.

En analysant la structure des nano-objets de cobalt par DRX, les auteurs ont également rapporté la présence des phases hexagonale et cubique à faces centrées.

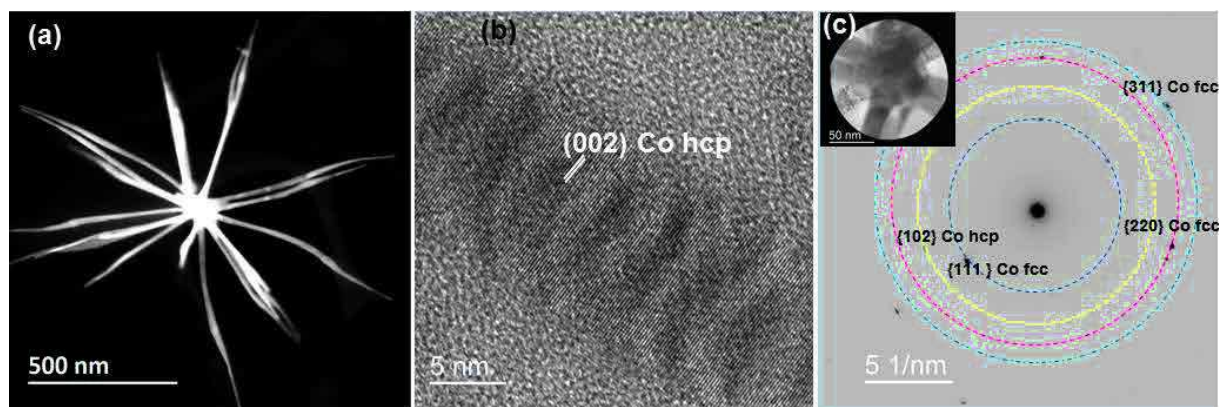


Figure 35. Image en STEM-HAADF des nanoparticules de Co de morphologie type oursins libres (a). Image en HR-TEM sur une branche individuelle (b) et cliché de diffraction sur le centre d'une particule présentée dans l'insert (c).

3.3. Comportement des nanostructures de cobalt non supportées

Avant de présenter la réactivité sous différentes atmosphères des oursins libres, leur stabilité thermique sous vide et en environnement de gaz neutre d'argon a été étudiée. Nous rappelons que la stabilité thermique est un critère essentiel pour l'utilisation des catalyseurs dans toute réaction catalytique.

3.3.1 Stabilité thermique sous vide

Dans le but d'étudier la stabilité thermique des particules, les oursins libres ont subi un traitement thermique sous vide (10^{-5} Pa) dans le microscope. Cette étude *in situ* a été effectuée avec deux types de porte-objets chauffants : un porte-objet chauffant traditionnel (de marque Gatan) et celui de type MEMS correspondant à la cellule environnementale gaz (Atmosphere de ProtochipsTM). Dans le cas du porte-objet Gatan, l'échantillon est déposé sur une membrane de carbone qui est chauffée par effet Joule dans un four en tantale et la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Ainsi, de même que le système de chauffage, la membrane sur laquelle est déposé l'échantillon diffère dans le cas du porte-objet chauffant (membrane de carbone) de celui de la cellule environnementale (membrane SiN_x).

Nous avons étudié l'évolution de la morphologie et de la structure des oursins libres avec la température. Le traitement thermique a d'abord été réalisé dans la gamme de températures utilisée en conditions de synthèse Fischer-Tropsch (210-250°C). Puis, le comportement des nanostructures de cobalt a été suivi à des températures plus élevées, entre 300 et 900°C. Une

rampe de montée en température d'environ 10°C/min a été appliquée avec des paliers tous les 50°C.

Les images de la Figure 36 présentent le résultat de l'évolution des oursins libres durant le chauffage avec le porte-objet Gatan sur lequel l'échantillon est déposé sur la membrane de carbone. Les oursins libres sont restés stables jusqu'à 400°C (voir la Figure 36b). Ceci conforte l'espoir porté concernant leur utilisation en synthèse FT. Au-delà de 400°C, la migration du cobalt commence dans les branches des oursins libres. Ce phénomène de migration de cobalt devient important avec l'augmentation de la température vers 700°C (cf. Figure 36c-d). La vitesse de migration mesurée est de 380 nm/s à 700°C. Elle est orientée des extrémités des branches vers le cœur des oursins libres. La restructuration de ces structures oursins pour atteindre finalement une forme quasi sphérique minimise leur énergie de surface. La migration orientée le long des branches est probablement guidée par la présence des ligands organiques. Avec l'augmentation de la température, ces ligands qui permettaient de stabiliser la morphologie initiale des oursins libres, sont convertis en des structures carbonées, visibles sur la Figure 36d. Cette conversion de ligands est elle-même probablement catalysée par les particules de cobalt. À noter que la morphologie finale du système correspond à une réplique fidèle des branches des oursins libres initiaux avec le remplacement de la surface externe des particules de cobalt par les structures carbonées. Cependant, certaines nanoparticules sont partiellement maintenues dans les branches des oursins libres (Figure 36d). Ce phénomène est vraisemblablement dû à l'encapsulation des particules par les nouvelles structures de carbone formées qui bloquent leur diffusion.

Le même type de migration a été observé dans les deux études réalisées avec les deux types de porte-objets chauffants, cependant elle démarre vers 350°C dans le cas du porte-objet Protochips® et 400°C pour le système Gatan. La différence de température de début de diffusion constatée pourrait être liée à l'emploi de membranes de nature distincte ou à la différence de systèmes de chauffage de l'échantillon.

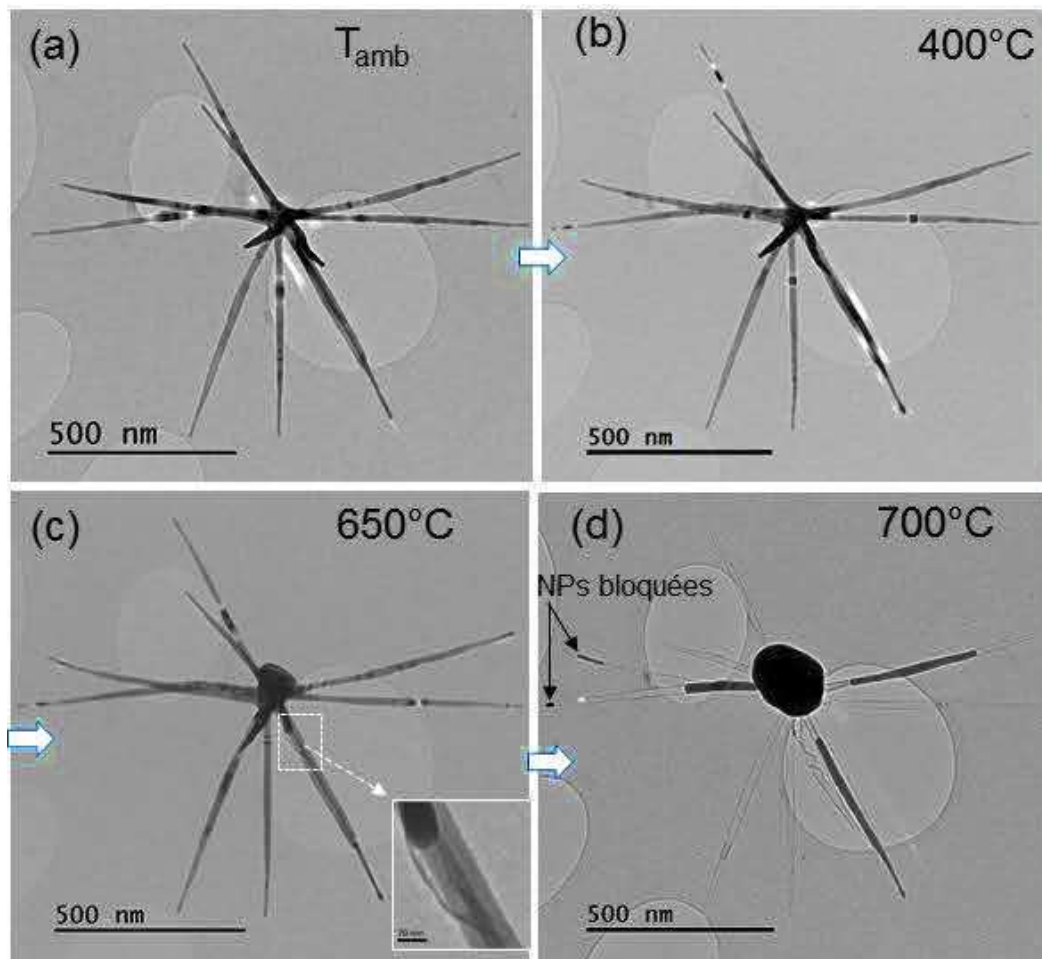


Figure 36. Images MET *in situ* de l'évolution d'un nano-objet de cobalt (a) durant le chauffage thermique à 400°C (b), 650°C (c) et 700°C (d).

L'étude à haute température (entre 700°C et 900°C) a montré la formation de structures graphitiques au niveau des branches (Figure 37a-b) et autour de la particule centrale (Figure 37c). Dans la littérature, plusieurs études sur le chauffage^{140,141} ou l'exposition sous fortes doses d'électrons¹⁴² de nanoparticules métalliques sur support de carbone amorphe ont indiqué la formation des structures carbonées et de couches graphitiques à des températures <1500°C. Celles-ci sont générées grâce à un processus de conversion du carbone, issu d'un précurseur de carbone solide (membrane de carbone, ligands), et qui est activé par les nanoparticules métalliques.

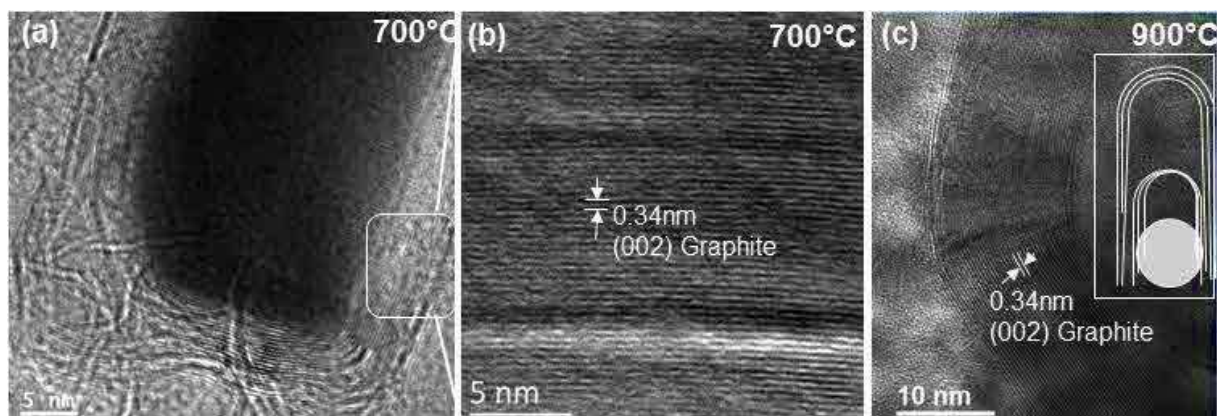


Figure 37. Images HRTEM de la formation de structures graphitiques dans des branches (a-b) et autour du cœur (c) des nano-objets de cobalt.

Notons que le comportement est bien différent vers 700°C -900°C lorsque les oursins libres sont regroupés. Dans ce cas, la morphologie type oursin libre de structures carbonées est perdue (cf. Figure 38) en raison de chemins de diffusion empruntés par les atomes de cobalt plus complexes résultant de l'enchevêtrement des branches.

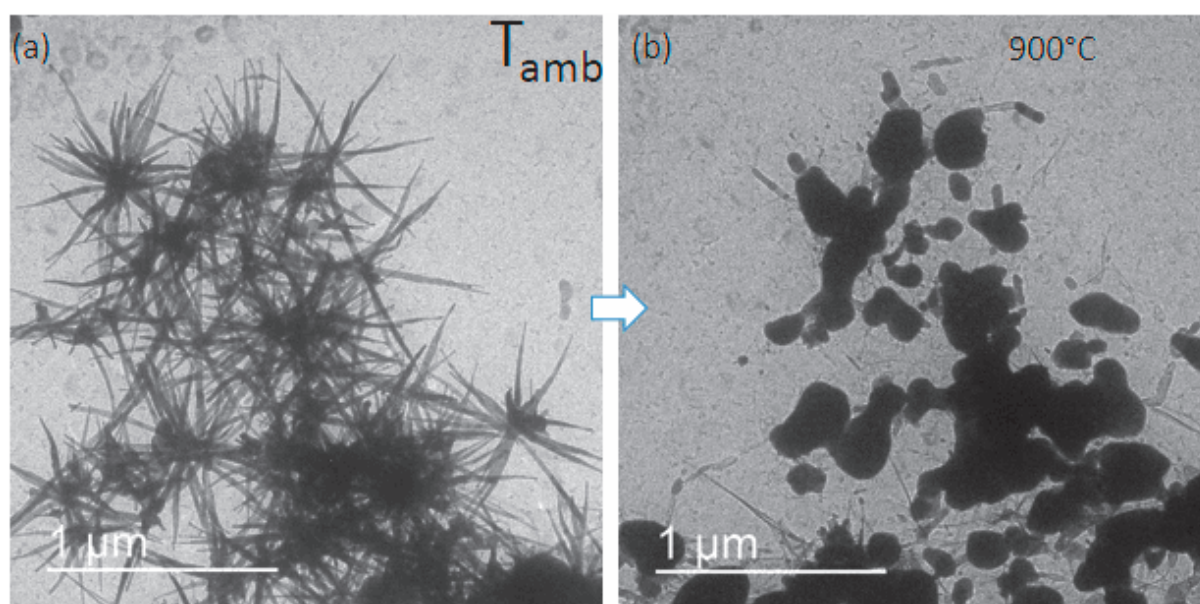


Figure 38. Images MET in situ du suivi sous vide de l'évolution d'un groupe d'oursins libres de cobalt, réalisées avec la cellule environnementale : température ambiante (a) et 900°C (b).

3.3.2 Stabilité thermique sous argon

Afin de déterminer l'influence de la présence d'un gaz dans le milieu environnant de ces nanostructures, le traitement thermique a également été réalisé sous atmosphère inerte d'argon dans la cellule environnementale à une pression de 760 torr (Figure 39). Le comportement

observé est similaire à celui obtenu sous vide avec une migration des atomes de cobalt des extrémités des branches vers la particule centrale (voir zone encerclée de la Figure 39b). Cependant, en travaillant à pression atmosphérique, la température à laquelle commence la diffusion ($\sim 430^\circ\text{C}$) est légèrement supérieure à celle observée sous vide ($\sim 400^\circ\text{C}$). L'argon étant un gaz inerte, un comportement similaire des nanoparticules à celui sous vide est attendu. Le transfert de chaleur par conduction thermique qui permet d'apporter une énergie thermique supplémentaire aux atomes d'argon pourrait expliquer la température de diffusion plus élevée. La formation de structures carbonées dans les branches, comme dans le cas du chauffage sous vide, est également constatée à 600°C (Figure 39d). À plus haute température, à partir de $500\text{-}600^\circ\text{C}$, la disparition des branches a été également observée pour les objets groupés (Figure 39c), de manière similaire à ce qui a été observé durant le traitement thermique sous vide.

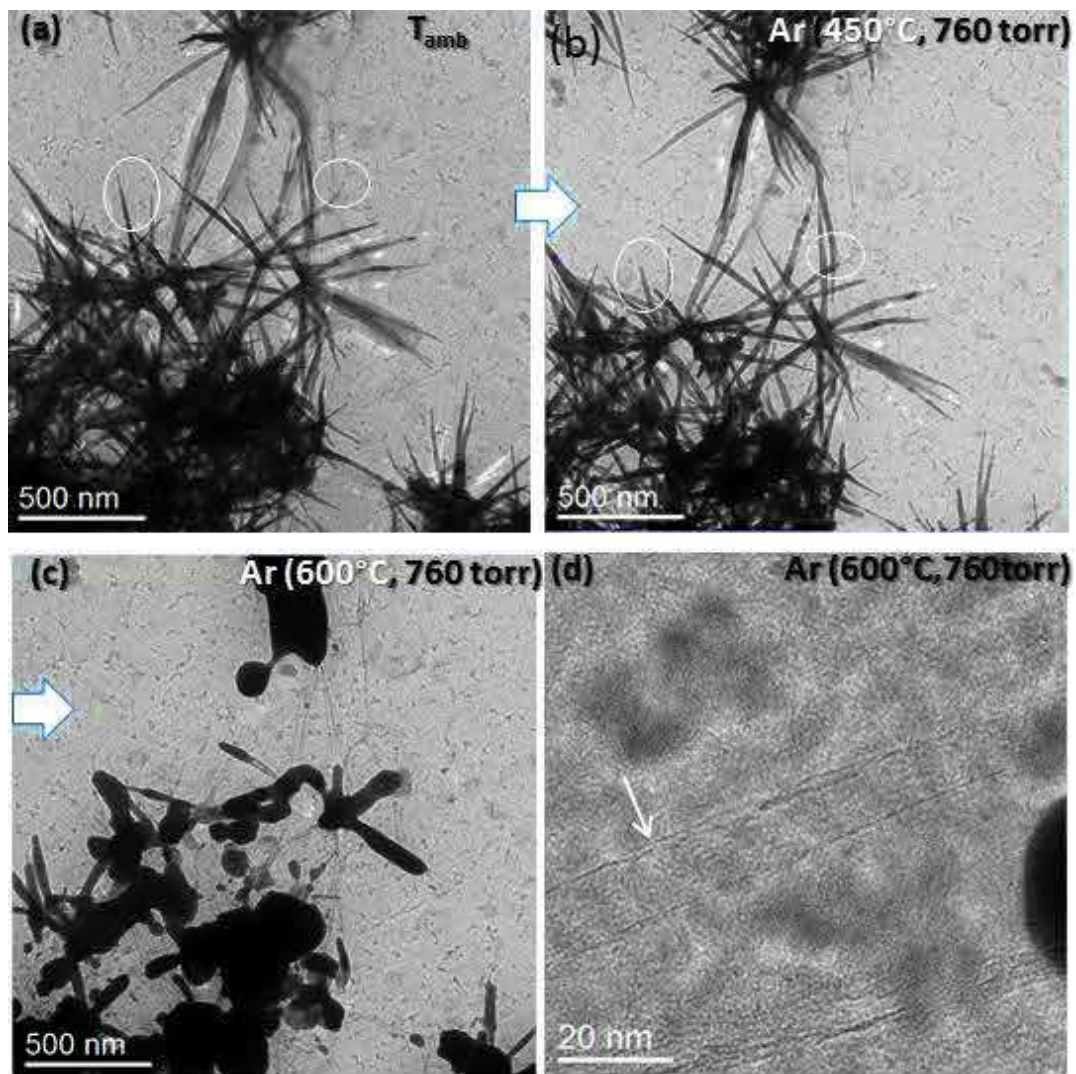


Figure 39. Images MET *in situ* correspondant au suivi sous argon d'un groupe d'oursins à température ambiante (a) 450°C (b), 600°C (c). Image MET *in situ* sous argon montrant la formation de structures carbonées dans une branche d'un oursin à 600°C (d).

3.3.3 Réactivité des nanostructures de Co non supportées sous différentes atmosphères

Une fois réalisées les études de stabilité thermique des oursins libres sous vide et en présence d'un gaz neutre, nous nous sommes intéressés à leur réactivité sous d'autres environnements gazeux plus réactifs. L'activation des catalyseurs avant leur utilisation dans la réaction de synthèse Fischer-Tropsch est une étape obligatoire et nécessite la présence d'un gaz réducteur. Les conditions de réduction des catalyseurs (notamment la température) doivent être optimisées afin de conduire à un taux de réduction élevé, tout en limitant le frittage des particules.

3.3.3.a Comportement sous pression d'hydrogène

Bien qu'après synthèse les oursins libres soient déjà sous forme de cobalt métallique (cf. section 3.2. Présentation des nanostructures de cobalt non supportées (« oursins libres »)), leur étude sous H_2 présente plusieurs intérêts. En effet, le traitement sous hydrogène conduit à une réduction supplémentaire des particules en cas de ré-oxydation de surface durant la préparation pour l'observation en MET *in situ*. De plus, la présence des ligands à la surface des particules peut affecter l'activité et la sélectivité des réactions catalytiques en bloquant l'accès de la surface de cobalt au gaz réactifs ou en empoisonnant la surface.¹⁴³⁻¹⁴⁵ L'exposition sous H_2 doit permettre d'éliminer, au moins partiellement, les ligands – en évitant le frittage – et de faciliter ainsi l'accessibilité des réactifs au cobalt.

Les images de la Figure 40 montrent l'évolution sous H_2 et à différentes températures d'une région de l'échantillon contenant des oursins libres de cobalt. Avec l'augmentation de la température, la morphologie des branches est progressivement perdue (Figure 40b). Cette perte de morphologie, qui débute vers 280°C, conduit à la formation de particules facettées puis à une coalescence totale de toutes les structures proches à une température d'environ 400°C (Figure 40c).

Ainsi, le comportement des oursins libres sous H_2 est totalement différent de celui observé sous vide et sous Ar. Ceci est probablement dû à une réaction entre les atomes d'hydrogène et les ligands organiques hexadecylamine (HDA) et acide laurique (LA) présents à la surface des oursins libres. Cette réaction entre l'hydrogène et les ligands conduit à la dissociation de ces derniers et à la fragmentation des branches en des particules facettées. En sachant que les ligands organiques sont majoritairement constitués de carbone, leur conversion en hydrocarbures est probable. Avec l'augmentation de la température à 400°C, le frittage des fragments de particules a lieu, minimisant ainsi l'énergie de surface totale. La structure s'effondre car elle n'est plus stabilisée par les ligands.

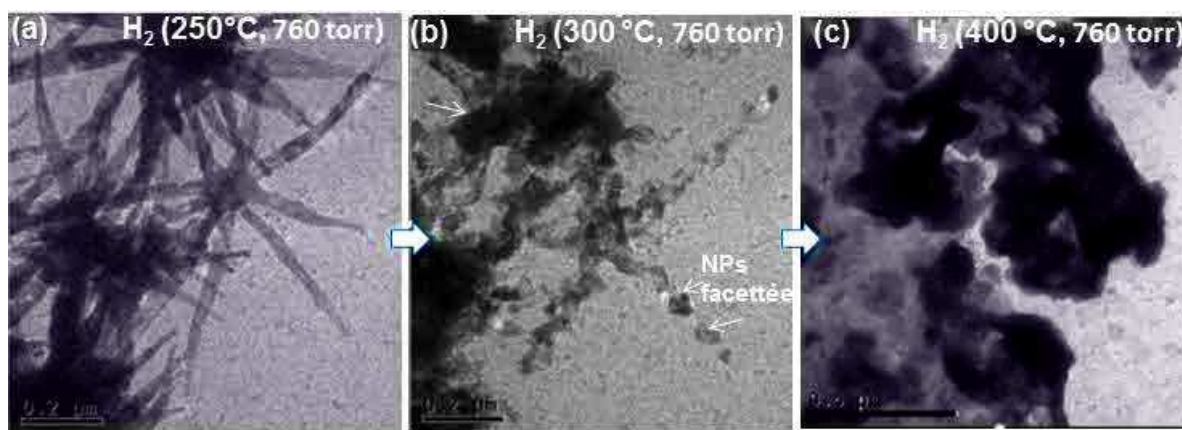


Figure 40. Images MET *in situ* montrant la perte progressive de la morphologie des oursins libres sous 1 bar d' H_2 à des températures de 250°C (a), 300°C (b) et 400°C (c).

Comme l'hydrogène réagit fortement avec les oursins libres (parties métalliques et ligands), il convient de ne pas dépasser la température de 280°C afin de conserver leur morphologie. Un résultat similaire de perte de la morphologie des nanoparticules de cobalt de morphologie (supportées) a été obtenu par Justine Harmel après 20 min de chauffage à 280°C sous mélange Ar- H_2 (97%-3%). Une optimisation de l'élimination des ligands a été réalisée et a permis de proposer un protocole. Elle a ainsi montré durant sa thèse¹³¹ qu'une élimination partielle des ligands résiduels, sous mélange H_2 -Ar à 270°C permet d'augmenter de 10% l'activité de la réaction Fischer-Tropsch sur des nano-objets de cobalt de morphologie similaire et supportés.

Cependant, une autre possibilité d'élimination partielle des ligands serait de les décomposer sous milieu oxydant¹⁴⁶, puis de régénérer le Co métallique par une réduction.^{147,148} Ce type de traitement devrait être optimisé afin de préserver la morphologie et la structure des oursins libres.

3.3.3.b Comportement sous atmosphère d'oxygène

Le traitement sous oxygène permet d'étudier la réaction des ligands organiques avec l'oxygène mais aussi de comprendre l'impact de l'oxydation sur la morphologie des particules de cobalt. En effet, durant la synthèse FT, l'oxydation est proposée, par certains chercheurs, comme l'un des phénomènes de désactivation du catalyseur.^{137,149} Cette oxydation est attribuée à la réaction entre le catalyseur et les molécules d'eau formées durant la réaction¹⁴⁹.

Pour obtenir de premières informations sur les phénomènes d'oxydation, un traitement *in situ* sous O_2 a été réalisé sur cet échantillon. Il est en effet plus délicat d'introduire de la vapeur d'eau dans la cellule. Si dans un premier temps, nous étudions l'oxydation des particules sous O_2 , nous envisageons de développer à la suite des travaux de thèse la possibilité de travailler

sous vapeur d'eau. Le résultat de l'évolution, sous O₂ à pression atmosphérique, des oursins libres est illustré sur la Figure 41. L'image en (b) indique la formation de cavités au sein des branches (voir flèche) et dans le cœur des oursins libres (voir image en insert), ou encore celle de nanofils à base de cobalt aux centres de branches (indiqués par une flèche). Ce phénomène de formation de cavités dans les particules a lieu vers 300°C et la structure ainsi générée reste stable à des températures plus élevées, vers 500°C. La formation de cavités dans les particules suite à leur oxydation relève de l'effet Kirkendall.¹⁵⁰ Ce phénomène résulte de la différence de vitesse de diffusion entre deux atomes. Dans notre cas, le mécanisme à l'origine de l'apparition de ces cavités peut s'expliquer comme suit : i) l'oxydation de la surface des particules de cobalt ; ii) les diffusions concomitantes des atomes de Co vers l'extérieur des parois des branches et des atomes d'O vers l'intérieur. Mais la diffusion des atomes de Co est plus rapide que celle des atomes d'O, ce qui conduit à la formation des cavités dans les branches. Cet effet Kirkendall a été illustré dans plusieurs études d'oxydation de nanoparticules métalliques (Co, Fe, Ag, Au, etc.).^{150,151} Il a même été exploité par Hon Jin Fan et al.¹⁵¹ pour synthétiser des nanotubes de ZnAl₂O₄ à partir de nanofils d'Al₂O₃ enveloppés dans une couche de ZnO.

L'imagerie à haute résolution en mode STEM-champ clair a permis de mettre en évidence la présence de particules d'oxyde avec plusieurs orientations cristallines (cf. Figure 41d). L'analyse de la composition chimique par STEM-EELS (Figure 41e) a également été réalisée. Une quantification des éléments C et O a permis d'obtenir des ratios atomiques O/Co de 3/1 à la surface des parois des branches (zone 3), 2/1 dans les cavités des branches (zone 2) et de 3/2 dans le nanofil central des branches. Ceci montre que l'oxydation est plus prononcée au niveau des parois externes que dans le cœur des nanofils.

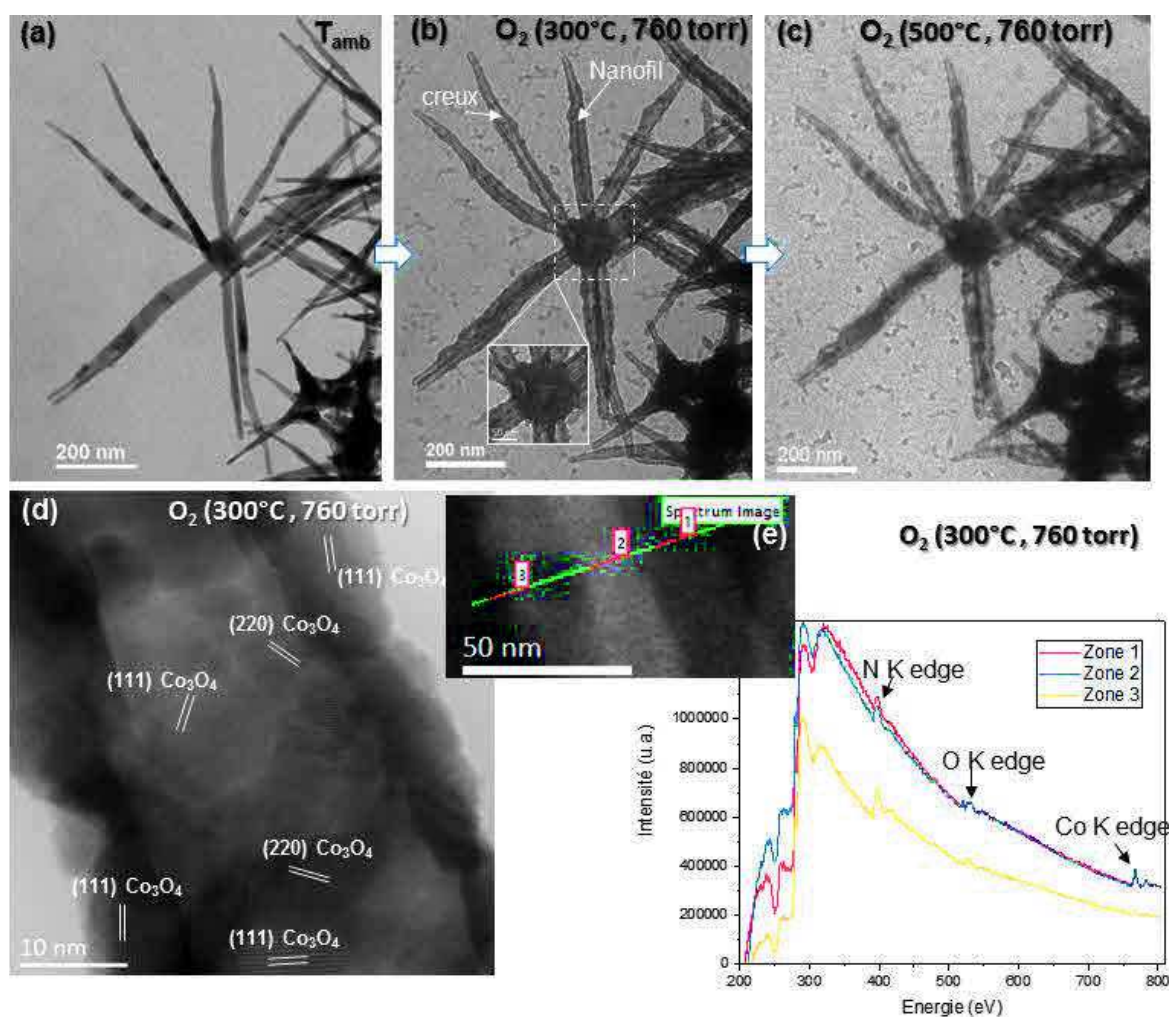


Figure 41. Suivi par MET *in situ* de l'oxydation des structures de cobalt de type « oursin libre » (a) à 300°C (b) et 500°C (c). Analyse de la composition chimique des branches par imagerie champ clair HR-STEM (d) et analyse de la composition chimique par EELS sur une branche d'oursins libres après oxydation (e).

À titre de comparaison, un traitement *in situ* d'oxydation des nano-objets de cobalt a également été effectué sous un mélange avec Ar : O₂ (79% : 21%) similaire à la proportion d'oxygène dans l'air. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure 42. Les structures finales à 300°C sont similaires à celles obtenues durant le traitement *in situ* sous O₂ pur avec la formation de cavités dans les branches des oursins libres (Figure 42b) et la formation de particules d'oxyde de cobalt polycristallines (Figure 42c).

Il faut noter que les mêmes phénomènes de formation de cavités et de polycristaux d'oxyde de Co ont été observés durant le chauffage *ex situ* sous air des oursins libres dans un four. Ceci démontre la représentativité des traitements en MET *in situ*.

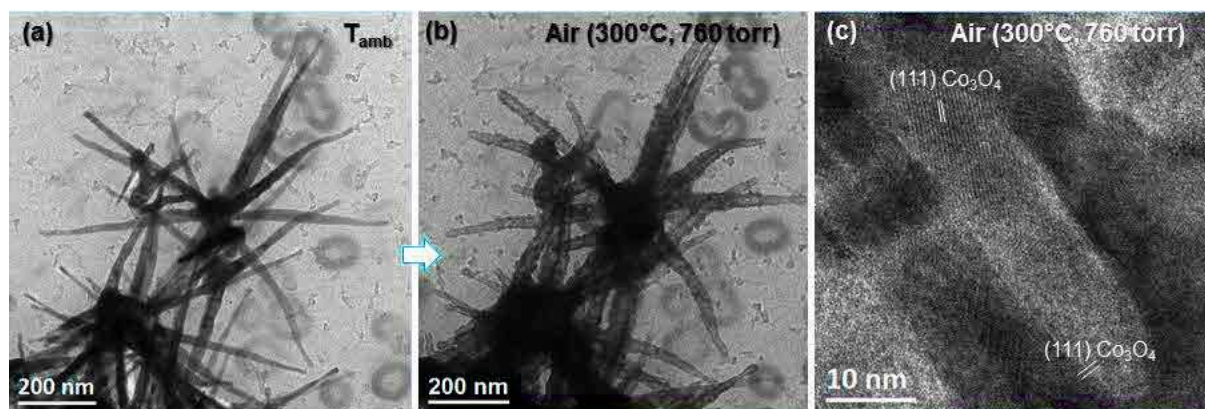


Figure 42. Images MET in situ d'un groupe d'oursins sous Ar (a) sous air à 300°C (b). Image HRTEM in situ illustrant la formation de polycristaux d'oxyde de cobalt (c).

Une question subsidiaire qui reste à ce stade de l'étude et à laquelle nous allons essayer de répondre par la suite est la suivante : la conservation de la morphologie des branches serait-elle due à la présence de structures carbonées à la surface entre 300 et 500°C ou à leur conversion, à la suite de l'interaction avec les atomes de cobalt et d'oxygène, en carbure et/ou oxyde de cobalt ?

3.3.3.c Comportement sous O₂ puis H₂

Une fois les deux types de comportement (durant la réduction et durant l'oxydation) mis en évidence, nous avons également souhaité suivre le même nano-objet soumis successivement aux deux environnements. Ce type de procédure peut être également associé, du point de vue de la catalyse, à la régénération de la phase active de cobalt par un traitement de réduction des oursins ayant subi une désactivation par oxydation.

Les images de la Figure 43 présentent l'évolution des particules sous H₂ à 200°C (c, e et f) et 700°C (d) après oxydation à 300°C (b). La morphologie type « oursins libres » est globalement maintenue. Mais, lors de la réduction, les atomes de cobalt situés dans les parois externes des branches diffusent à nouveau vers le centre des branches (Figure 43c-d). L'analyse par imagerie HRTEM de la structure des branches a confirmé le caractère métallique de ces structures de cobalt (Figure 43f). Weststrate et al.¹⁵² ont étudié l'oxydation et la régénération de particules de cobalt déposées sur une fine membrane de silice. À titre de comparaison, ces auteurs ont également constaté la présence de cavités dans les particules durant l'oxydation. Puis, une exposition sous H₂ a permis de générer des particules métalliques de taille plus petite que celles préalablement formées sous O₂. Cette diminution de la taille des particules est expliquée par la disparition des cavités formées sous O₂ avec la fragmentation et la dispersion des particules de

cobalt sur la silice. Cependant, dans notre cas, la fragmentation des particules durant la réduction n'a pas eu lieu, ce qui pourrait être dû à une stabilisation de la structure par les ligands.

Une observation surprenante a concerné certaines branches dans lesquelles des particules de cobalt sphériques « résiduelles », d'environ 10 nm, sont restées piégées dans les parois des branches (voir flèches de la Figure 43e). La présence d'une phase de faible numéro atomique moyen à l'extérieur de branches pourrait être à l'origine du blocage des particules dans les parois des branches. Elles pourraient résulter d'une réaction complexe avec les ligands organiques (HDA et LA) durant le traitement sous O_2 . Pour rappel, nous avons fait les hypothèses d'élimination de ces ligands, de formation de structures carbonées ou encore de formation de carbure de cobalt sous O_2 . Il n'a pas été possible de confirmer ces hypothèses par des analyses.

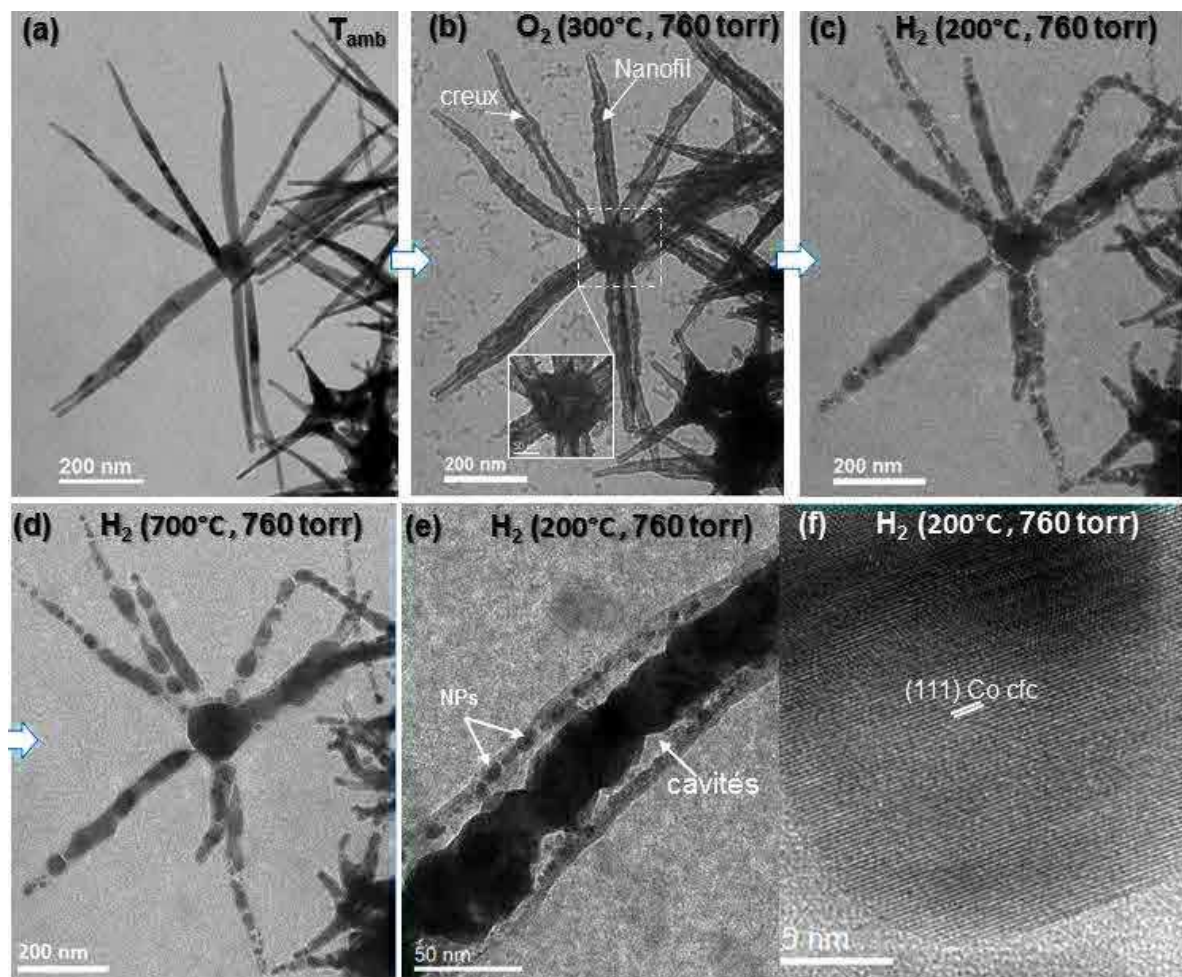


Figure 43. Évolution suivie par MET in situ de la morphologie des branches de structures de type « oursin libre » (a) sous environnement d' O_2 (b) et ensuite d' H_2 à 200°C (c, e-f) et 700°C (d).

3.3.3.d Réactivité des oursins libres sous syngas

Enfin, la réactivité des nanostructures de cobalt a été étudiée en réalisant des traitements sous syngas dans les conditions suivantes : $H_2/CO=2$, $P = 700$ torr, $T = 200^\circ\text{C}$ à 230°C (Figure 44). Il s'agit des conditions de température et de composition de gaz similaires à celles utilisées durant la synthèse FT, bien que les pressions et conditions hydrodynamiques restent éloignées de la réalité industrielle. Avant cela, un traitement préliminaire a été réalisé sous H_2 (Figure 44b) à basse température (200°C , 4h) dans le but de s'affranchir de toute ré-oxydation de surface des oursins libres durant l'étape de préparation pour les observations en MET *in situ* et de favoriser une élimination contrôlée des ligands de la surface des nanoparticules.

L'évolution de la morphologie globale des oursins libres sous syngas (Figure 44c) est très modeste comparée à l'état initial (Figure 44a). Cependant, l'analyse de la structure par imagerie HRTEM a montré la formation de carbure de cobalt dans les branches (cf. Figure 44d), une information fondamentale en sachant que le phénomène de carburation est recensé comme l'une des voies possibles de désactivation et de perte de sélectivité du catalyseur.¹⁵³ La formation de carbure de cobalt (Co_2C) durant la synthèse FT a été rapportée par plusieurs équipes sur des catalyseurs de cobalt supporté.^{13,14} Celle-ci est liée à la dissociation des molécules de CO à la surface des particules puis à la diffusion des atomes de carbone dans les particules pour former du Co_2C . Dans leurs études de couplage DRX-spectroscopie Raman et GC, Cats et Weckhuysen¹⁵⁴ ont observé la formation de Co_2C uniquement à haute pression de syngas (10 bar) dans les catalyseurs de cobalt supportés sur TiO_2 . À noter que dans notre cas précis, les ligands organiques résiduels – qui sont probablement encore présents sous syngas pour maintenir la morphologie – peuvent constituer une source supplémentaire de carbone, facilitant ainsi la formation des carbures de cobalt à plus basse pression. En effet, Ibrahim et al.¹⁵⁵ ont montré la formation de carbure de cobalt (Co_2C) dans des nano-bâtonnets de cobalt durant un chauffage à 300°C sous azote. Dans leur étude, la source de carbone pour former le carbure de cobalt correspond justement aux ligands organiques utilisés pour le contrôle et la stabilisation de la morphologie des nano-bâtonnets.

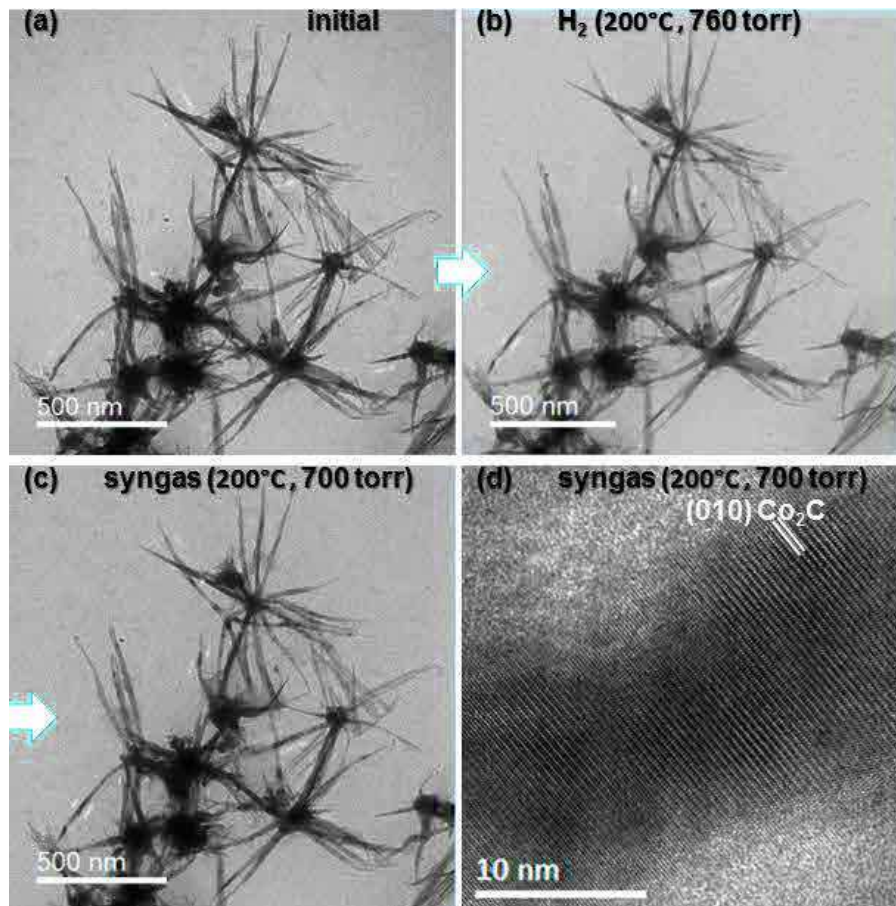


Figure 44. Images MET in situ correspondant : à l'état initial des oursins libres de cobalt (a) ; à leur évolution sous H_2 (b), puis sous syngas (c). Analyse de la structure d'une branche par imagerie HRTEM (d).

3.3.3.e Réactivité des oursins libres sous CO

Suite à l'observation précédente, une étude approfondie de la désactivation par carburation a été réalisée en soumettant cette fois-ci les nano-objets de cobalt à une atmosphère de CO pur (700torr, entre 220°C et 300°C). À noter que le gaz CO étant un gaz réducteur, il a été décidé de ne pas réaliser de prétraitement sous H_2 . Les images de la Figure 45 montrent le suivi d'une région type des oursins libres exposés au CO. La formation des cavités a été observée dans les branches à partir de 220°C (Figure 45b), mais pas dans le cœur de la particule. Ce phénomène a été accentué avec l'augmentation de la température jusqu'à 300°C. Par analyse d'images en HRTEM, la présence d'une phase de carbure de cobalt (Co_2C) a été décelée dans les branches des oursins libres (Figure 45d et e). L'une des hypothèses du déroulement de ce processus complexe est que la formation de cavités dans les branches a lieu après la dissociation de CO à la surface des branches puis la diffusion plus rapide des atomes de Co vers l'extérieur de la branche par rapport aux atomes de C et O qui diffusent au cœur.

De plus, la présence de couches graphitiques autour des branches a été observée par imagerie à haute résolution (Figure 45c et f). Leur formation se produit à une température relativement basse, vers 300°C. Elle pourrait être due à la dissolution des atomes de C (provenant de ligands résiduels et/ou de CO) dans les particules de cobalt durant leur diffusion.

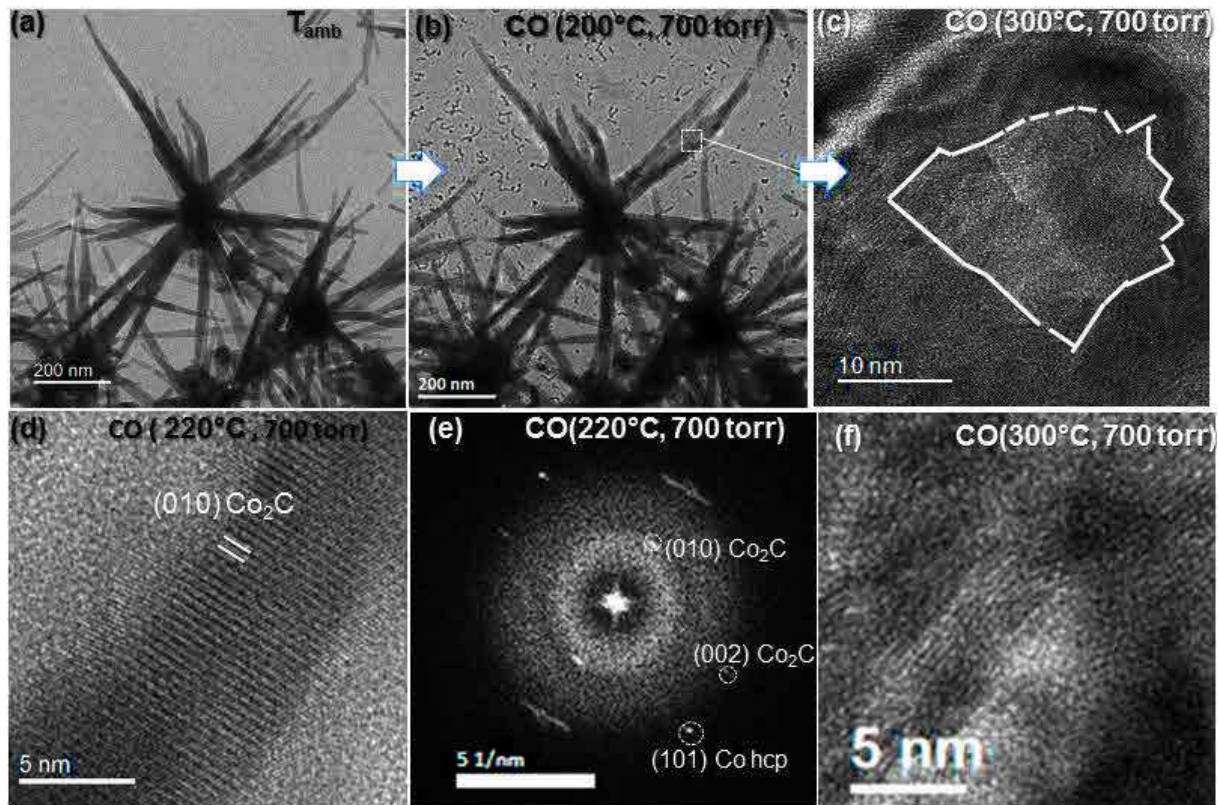


Figure 45. Suivi par MET in situ d'une zone typique des oursins libres avant traitement (a) et soumise à un environnement de CO (b). Formation de cavités dans les branches (c). Image HRTEM de la formation de carbure de cobalt (Co_2C) (d) et transformée de Fourier (FFT) calculée sur une branche montrant la présence des plans Co_2C et Co hcp (e). Image HRTEM de la formation de structures carbonées dans les parois des branches (f).

3.3.4 Bilan des études sur les oursins libres de Co

En utilisant la microscopie électronique en transmission couplée à une cellule environnementale, nous avons étudié la stabilité thermique de nanostructures de cobalt anisotropes de morphologie contrôlée non supportées, appelées « oursins libres » sous vide et sous pression d'argon ainsi que leur comportement sous gaz réactifs. Le bilan des résultats obtenus est présenté dans la Figure 46.

Plus précisément, nous avons montré la stabilité des particules jusqu'à 350°C-400°C sous vide. Avec l'augmentation de la température au-delà, la migration des atomes de cobalt a lieu dans les branches des oursins libres. Cette migration est guidée des extrémités des branches vers la

particule centrale grâce aux couches de ligands organiques. À haute température (vers 700-900°C), des structures carbonées se forment autour des branches à la suite de la conversion du carbone issu des ligands organiques, réaction catalysée par la phase métallique. La morphologie finale du système ressemble à celle des oursins libres initiaux avec les structures graphitiques creuses remplaçant les parois des branches et le cœur qui contient la plupart des atomes de cobalt.

Sous argon, un comportement similaire des oursins libres à celui lors du traitement sous vide est observé. La différence réside uniquement dans la température de migration des particules qui est supérieure sous Ar (430°C) à celle dans le vide (350°C-400°C).

En revanche, sous H₂, la morphologie des oursins est progressivement perdue durant la montée en température de 280°C à 400°C, vraisemblablement en raison de la réaction entre les atomes d'hydrogène du gaz et les atomes de carbone issus des ligands. Cette réaction de décomposition des ligands est probablement activée par les particules métalliques. Il faudra donc rester à basse température (T<280°C) sous H₂ dans le but d'éliminer les ligands organiques autour des particules, de réduire les particules de cobalt potentiellement ré-oxydées pendant la préparation pour les observations par microscopie tout en préservant la morphologie des oursins libres.

Une autre possibilité d'élimination partielle des ligands a été étudiée en exposant les oursins libres à de l'oxygène pur afin de brûler les ligands puis à de l'hydrogène pour régénérer le Co métallique. Le premier traitement sous oxygène est également bien utile pour comprendre le comportement des particules sous milieu oxydant, comme dans le cas d'une production importante d'eau durant la synthèse FT. L'oxydation des particules a été marquée par la formation de cavités dans les branches et le cœur des oursins (effet Kirkendall). Elle a conduit à la formation de polycristaux de cobalt entourant les cavités des branches. Un traitement consécutif sous H₂ a permis de remplir partiellement ces cavités suite à la reformation d'un nanofil de Co métallique au cœur des branches.

Enfin, le comportement des catalyseurs sous syngas à des températures de 200°C-230°C a été investigué. Si la morphologie globale des catalyseurs est maintenue dans ces conditions, la formation d'une phase de carbure de cobalt a lieu. Cette observation est fondamentale en sachant que la carburation est l'une des causes de désactivation et de perte de sélectivité des catalyseurs FT. Le même processus de carburation s'est opéré durant le suivi des oursins libres sous CO pur en plus de deux autres phénomènes : la formation de cavités dans les branches et la formation de couches graphitiques à une température relativement basse (300°C).

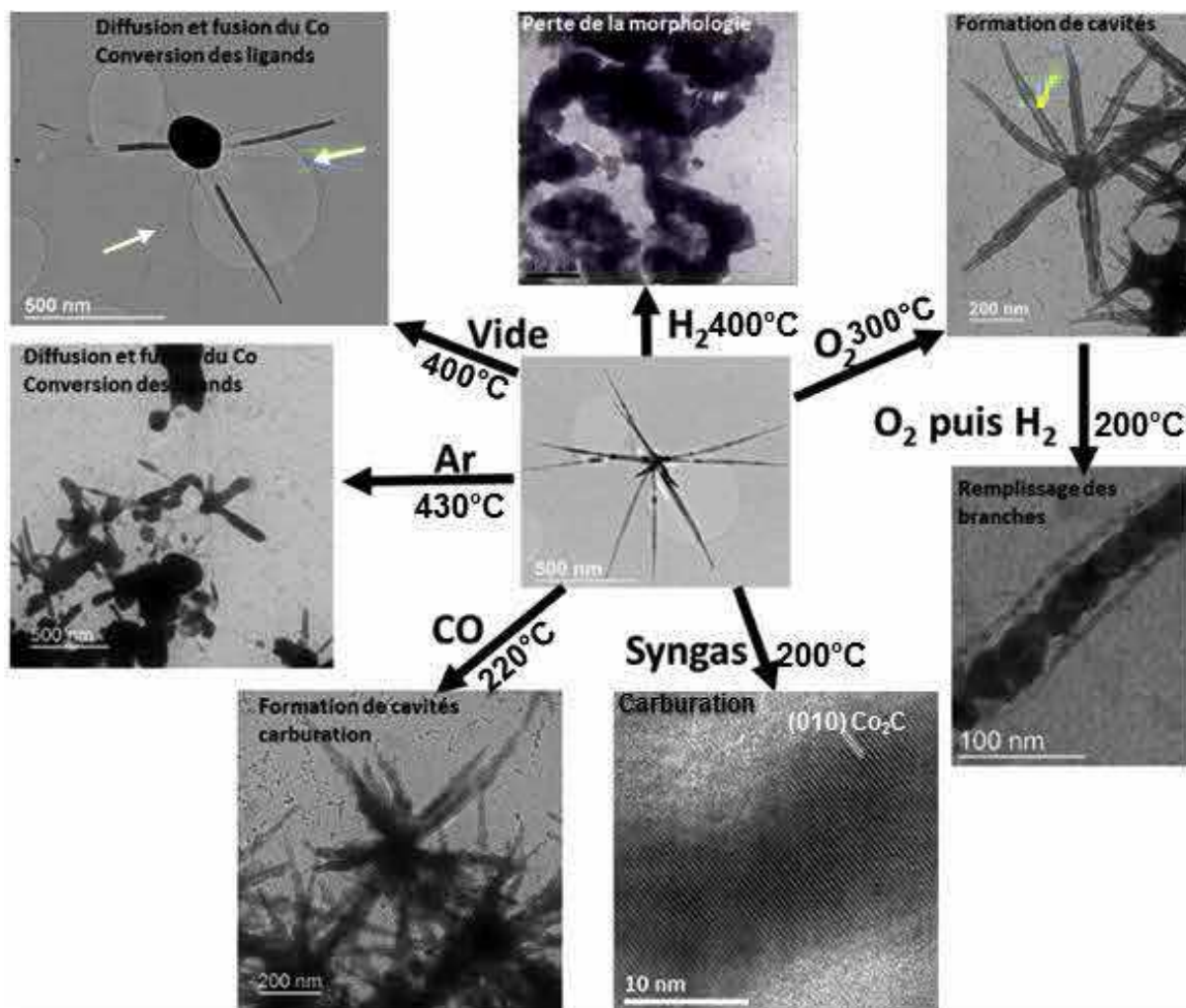


Figure 46. Bilan des résultats obtenus par MET in situ en mode environnemental sur les nanostructures de cobalt de type « oursin libre ».

Plus généralement, ces études sur les oursins libres nous ont permis d’avoir une vision directe des phénomènes de désactivation possible sur des NPs non supportées.

3.4. Étude de nanostructures de cobalt de morphologie contrôlée supportées sur un catalyseur Co/silice-alumine

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l’effet du support sur les nanoparticules de cobalt de morphologie contrôlée déposées sur silice-alumine et avec une morphologie multipode proche de celle des oursins libres. Ces nano-objets de Co ont été préparés dans des conditions similaires à celles des oursins libres mais avec la présence, cette fois-ci, d’un catalyseur dont les particules de cobalt servent de germes pour la croissance de structures anisotropes. Plus précisément, cette synthèse conduit à la formation de nanostructures avec des branches de diamètre d’environ 5-7 nm et de longueurs 200 nm. Dans la suite, nous appellerons ces

nanostructures supportées « araignées de cobalt supportées » du fait de leur diamètre des branches plus faibles par rapport aux oursins libres de cobalt (10-40 nm). Les études des modifications microstructurales de ces systèmes par microscopie électronique dans différents environnements seront présentées dans la suite, en utilisant une approche comparable à celle utilisée pour les oursins libres.

Comme dans le cas des nanostructures non supportées de type « oursins libres », nous avons d'abord déterminé la stabilité thermique des « araignées de cobalt supportées » et ensuite étudié leur réactivité sous différents milieux réactifs.

3.4.1 Stabilité thermique des « araignées de cobalt supportées »

La stabilité thermique des araignées de cobalt supportées a été étudiée sous vide en les soumettant, aux mêmes conditions de température (25-900°C) que les oursins libres. La Figure 47 montre le résultat obtenu sur une des régions étudiées. Ainsi, la morphologie des araignées est restée stable jusqu'à environ 600°C, température à laquelle la migration des particules de cobalt démarre dans les extrémités des branches (voir les zones marquées par les flèches dans la Figure 47b). On peut donc en conclure que la température à laquelle démarre la migration des particules de Co est bien supérieure dans le cas des araignées supportées (600°C) par rapport à celle observée pour les oursins libres (350°C-400°C). On peut en déduire que le support joue un rôle de frein dans la migration des particules de Co.

Une autre particularité ici est la formation de grosses particules de cobalt (taille 15-25 nm) sur le support au-delà de 600°C, par exemple dans les régions encerclées sur la Figure 47b et e. Celle-ci est le résultat d'un processus de migration et de coalescence des petites particules présentes et bien dispersées dans le catalyseur initial.

À des températures plus élevées, vers 700°C (Figure 47c et e), la diffusion des particules de cobalt vers le cœur est accélérée mais un phénomène de fragmentation des branches se produit sur la plupart des régions étudiées. Les particules de cobalt obtenues par fragmentation sont stabilisées par les structures issues de ligands organiques. Ici le phénomène de fragmentation des branches a été plus important à haute température que dans le cas des oursins libres de cobalt où l'on avait plutôt une diffusion quasi-totale des atomes de cobalt vers la particule centrale. De manière purement hypothétique, cette différence pourrait s'expliquer par le plus grand diamètre des branches dans le cas des oursins libres (10-40 nm). En effet, le plus petit diamètre des branches des araignées supportées (5-7 nm) signifie que plus d'atomes de cobalt se trouvent en surface et en contact avec les ligands dont la proportion est plus grande et donc

l'effet stabilisateur de la structure plus important. Ceci pourrait favoriser la fragmentation des branches pour former des particules de cobalt sphériques, forme qui a une plus basse énergie de surface et qui sont en plus rapidement encapsulées et stabilisées par des structures carbonées. Entre 700°C-900°C, la coalescence des particules sur le support devient trop importante et inhibe l'effet stabilisateur induit par la présence du support de silice-alumine.

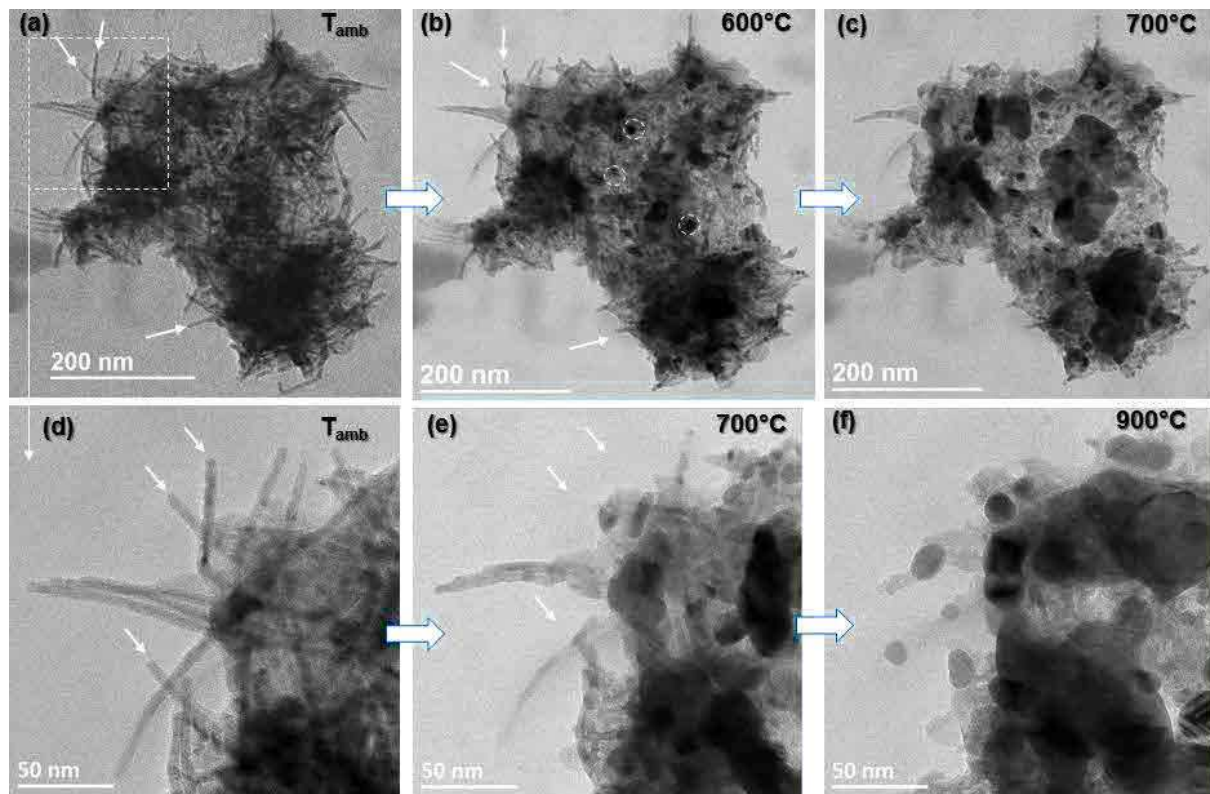


Figure 47. Images MET *in situ* enregistrées dans la cellule environnementale montrant l'évolution des « araignées supportées » durant le traitement thermique sous vide à température ambiante (a et d), 600°C (b), 700°C (c et e) et 900°C (f).

3.4.2 Comportement sous milieux réactifs

3.4.2.a Oxydation des nanoparticules supportées

Dans le cas de l'oxydation des oursins libres, nous avons montré un comportement similaire durant le chauffage *ex situ* et *in situ* sous air et aussi sous O₂ pur. Ainsi pour les araignées supportées, nous avons choisi d'étudier leur oxydation uniquement *ex situ*. Les images MET de la Figure 48 représentent l'état final de ces nano-objets supportés après un traitement d'oxydation sous air à 300°C avec une rampe de montée en température de 5°C/min.

La morphologie des branches reste conservée (voir Figure 48) mais l'analyse de la structure par imagerie HRTEM (b) a confirmé l'oxydation du cobalt. La formation de cavités par effet Kirkendall a été également observée (cf. Figure 48c) dans les cœurs des nano-objets (diamètre >10 nm) mais bien plus rarement dans le cas des branches probablement en raison de leur faible diamètre (5-7 nm). Ainsi, ces résultats montrent l'existence d'une taille critique pour la formation des cavités. Ceci est en accord avec les études de réduction-oxydation des nanoparticules de cobalt réalisées par Sadasivan et al.¹⁵⁶ Ces auteurs ont montré la formation de cavités dans les particules de 11 et 29 nm durant leur oxydation. Ce qui n'a pas été le cas pour des petites nanoparticules de 6 nm. En effet, plus les nanoparticules sont petites, plus le nombre d'atomes de surface augmente, mais surtout plus la différence entre les longueurs de chemin de diffusion de deux types d'atomes (métal et oxygène) est faible, ce qui réduit la tendance à la formation de cavités.

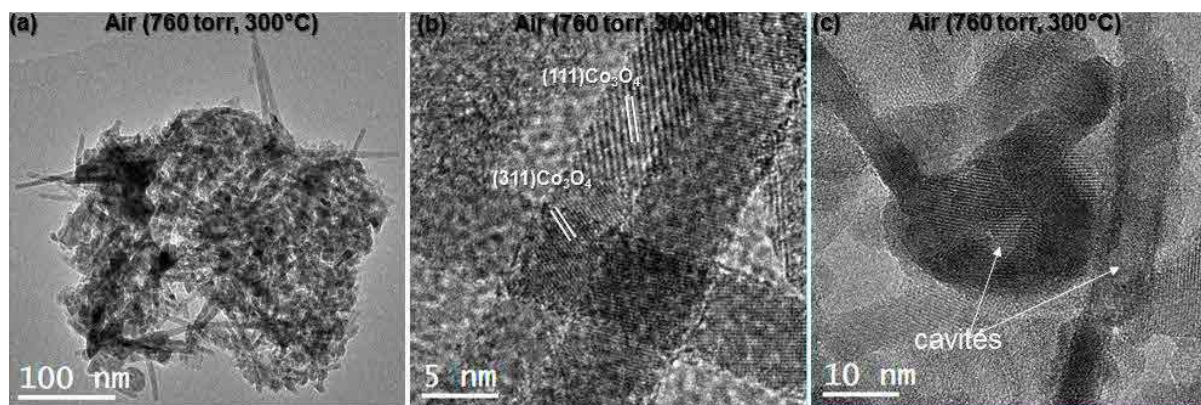


Figure 48. Image MET d'une région des araignées de cobalt supportées sur silice-alumine soumises à un traitement ex situ d'oxydation à l'air. Images HRTEM montrant la présence des particules de structure Co_3O_4 (b) et la formation de cavités dans les particules dans une branche de 8 nm de diamètre (c).

3.4.2.b Comportement sous H_2 puis sous syngas

Afin d'étudier le comportement des araignées supportées durant la réaction Fischer-Tropsch, nous les avons pré-exposées à H_2 , comme dans le cas des oursins libres pour éliminer toute oxydation de surface et éliminer une partie des ligands. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 49. Un processus de fragmentation des branches, similaire à celui observé sous vide, a lieu sous hydrogène (Figure 49b) mais cette fois-ci à une température plus basse, vers 300°C. Ceci est probablement dû à une réaction entre les atomes d'hydrogène et les ligands organiques présents à la surface du catalyseur. La fragmentation des particules se poursuit durant le fonctionnement sous syngas (Figure 49c).

Une autre observation importante est la formation d'une couche amorphe autour de certaines branches des nanostructures, ce qui pourrait être attribué, en l'absence de mesures supplémentaires, à la croissance d'une couche de carbone de type coke. Cette observation est essentielle dans la perspective de l'utilisation de ces nanostructures métalliques pour la synthèse FT en sachant que le cokage réduit l'accessibilité à la surface des particules de cobalt. La formation de coke pourrait être due à la conversion de résidus de ligands initialement présents sur le support et/ou alors à une importante dissociation de CO suivie de la nucléation-croissance de carbone autour des particules. Une autre hypothèse serait la formation de produits FT avec des longues chaînes, mais étant donné la faible pression (1 bar) par rapport aux pressions de travail dans les réacteurs FT (20-45 bar), cette hypothèse est moins probable.

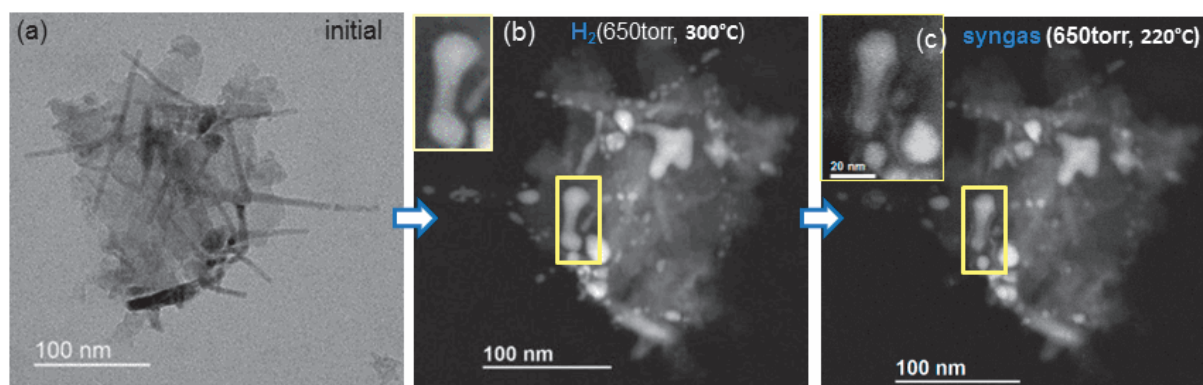


Figure 49. Images MET in situ caractéristiques montrant une région des araignées de cobalt supportées (a) et de son évolution durant un traitement d'activation sous H₂ (b) et sous syngas (c).

À noter que ce catalyseur modèle d'araignées de Co supportées a été également testé dans un réacteur catalytique type slurry IFPEN. Ce test a été réalisé sous un mélange H₂/CO = 2 à 220°C mais à une pression élevée de 20 bar et le débit des gaz réactifs a été ajusté de façon à maintenir la conversion de CO à 45%. Ainsi une activité plus faible (10%) a été obtenue par comparaison au catalyseur classique de référence « IFPEN » (avec 100 % d'activité) ayant la même teneur en cobalt (15%). De même la sélectivité, déterminée par la probabilité de croissance de chaînes α , est inférieure pour les araignées de cobalt supportées ($\alpha=0,80$) par rapport au catalyseur de référence ($\alpha=0,90$). La sélectivité vers le méthane est de 12% pour les araignées supportées contre 8% dans le cas du catalyseur de référence. Quant à la sélectivité vers les hydrocarbures C₅₊, celle-ci est plus faible pour les araignées supportées (70%) en comparaison avec le catalyseur de référence (83%). La faible activité des araignées de cobalt supportées serait due à la présence d'importantes quantités de ligands résiduels issus de la préparation du catalyseur. En revanche, la faible sélectivité proviendrait de petites particules de Co de structure

hexagonale compacte dans les branches qui ne favorisent pas la croissance de longues chaînes d'hydrocarbures.

3.4.2.c Comportement sous CO

En procédant de la même manière que pour les oursins libres, le phénomène de carburation a également été étudié pour les araignées de cobalt supportées. Les images de la Figure 50 illustrent ce traitement thermique sous CO pur. Comme dans le cas des oursins libres sous CO, la formation de couches de carbone graphitique a été mise en évidence autour des particules par imagerie à haute résolution STEM en mode champ clair (Figure 50e). De manière similaire au résultat du traitement d'oxydation des oursins libres de cobalt, la formation de cavités par effet Kirkendall a été observée dans les branches épaisses de 10 à 15 nm (Figure 50d) ainsi que la formation de structures polycristallines de Co_3O_4 . Cependant, aucune phase de carbure n'a été observée dans le cas des objets analysés.

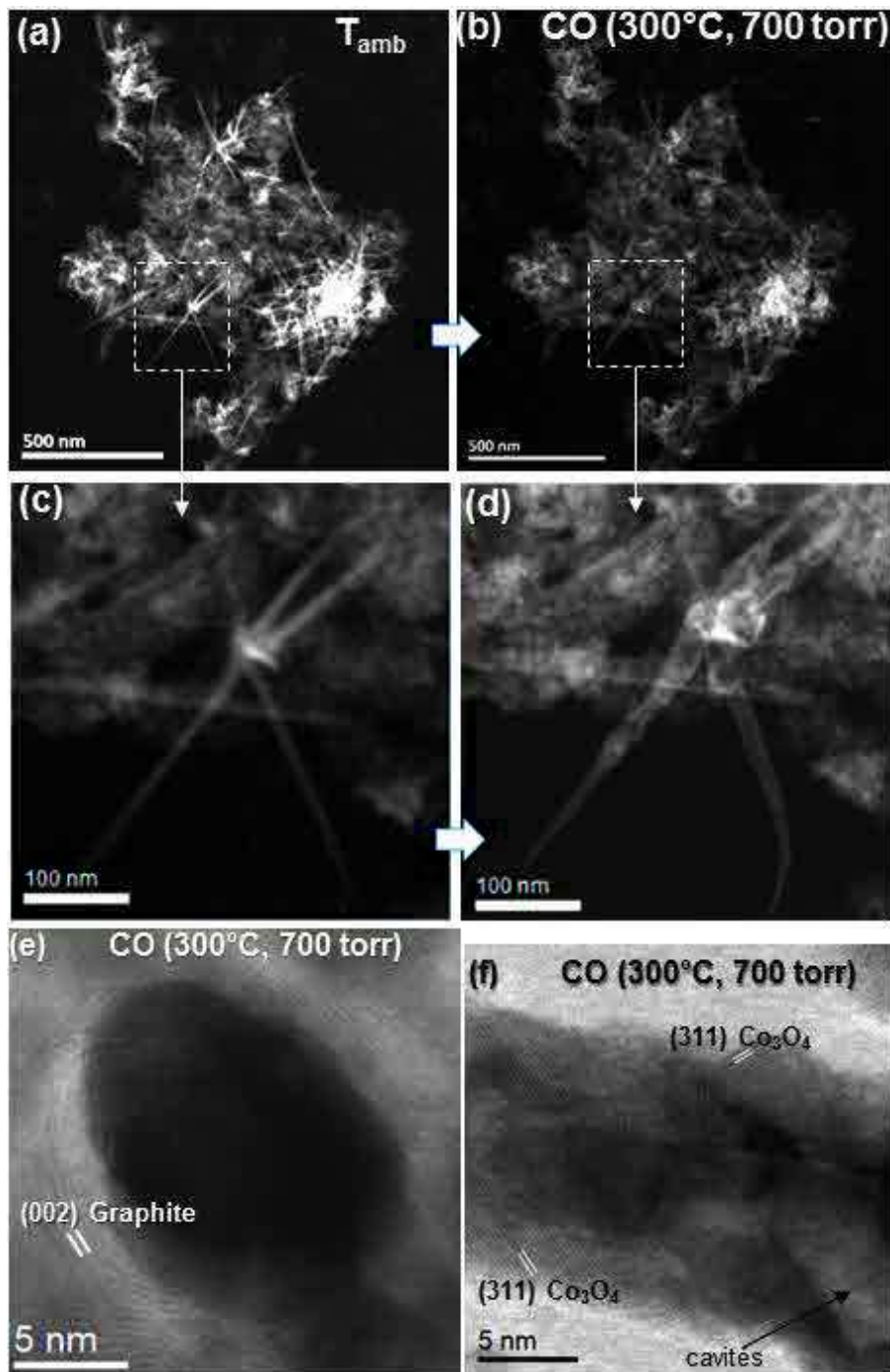


Figure 50. Images STEM-HAADF d'une région des nano-objets de cobalt supportées à l'état initial (a) et de son évolution dans un environnement de CO à 300°C (b). Images agrandies des zones encadrées en a et b montrant la formation des cavités dans les araignées (c-d). Images HRTEM indiquant l'encapsulation d'une particule par une couche de carbone graphitique (e) et la présence d'une structure polycristalline de Co_3O_4 (f).

3.4.3 Bilan des études sur les araignées de Co supportées

La stabilité thermique de nano-objets de Co de type araignée supportés et leur évolution dans différents types d'environnement ont été étudiées. Nous avons montré que la présence du

support de silice-alumine permet de stabiliser la morphologie des nanostructures de cobalt : les araignées supportées sont restées stables jusqu'à environ 600°C contre seulement 350°C-400°C pour les oursins libres. Toutefois, la présence d'une quantité plus importante de ligands à la surface des particules dans le cas des araignées de cobalt supportées pourrait également contribuer à une meilleure stabilisation de la morphologie. Avec l'augmentation de la température, une fragmentation des branches s'est produite dans les araignées supportées contrairement aux oursins libres dans lesquels une diffusion vers le centre des particules a lieu. La fragmentation semble être favorisée par le plus faible diamètre des branches (de 5 à 7 nm) et conduit à une formation de petites particules sphériques qui sont rapidement stables du point de vue thermodynamique surtout si elles sont encapsulées par des structures carbonées.

L'étude d'oxydation *ex situ* sous air a montré la formation de structures polycristallines d'oxyde de cobalt mais aussi la formation de cavités dans les particules. Ce dernier phénomène a été observé uniquement aux centres des branches épaisses (taille >10 nm).

Durant l'exposition sous milieu réducteur d'H₂, la forte réactivité du système métallique entouré des ligands organiques a conduit à un processus de fragmentation des particules dans les branches. Cette fragmentation a lieu à une température de 300°C et est accentuée durant le fonctionnement sous syngas. Dans le cas du traitement sous CO pur, la formation de cavités est observée ainsi que la formation de couches de carbone autour des particules de Co. En revanche, la formation de structures de carbure de cobalt n'a pas été mise en évidence dans les zones étudiées. La complexité du système et des processus qui interviennent durant ces traitements ne nous permettent pas encore de comprendre l'absence de formation de la phase carbure dans les catalyseurs supportés, alors qu'elle apparaît dans les oursins libres. La cinétique du processus de carburation est sans doute très différente entre les deux systèmes étant données les différences en termes de diamètre des branches, de densité de ligands et de densité de défauts structuraux.

3.5. Conclusions

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission couplée à une cellule environnementale permettant de réaliser des observations dans des environnements parfaitement contrôlés nous a permis d'obtenir une vision directe des modifications ayant lieu sur des catalyseurs modèles de cobalt durant leur fonctionnement sous vide ou dans des milieux oxydo-réducteurs. L'intérêt potentiel de ces structures pour la réaction de synthèse FT est dû à la possibilité de contrôler leur morphologie par l'ajout des ligands organiques, ce qui permet d'avoir une grande quantité d'atomes de cobalt métallique en surface et un contrôle de la nature des faces exposées.

Deux types de catalyseurs modèles de cobalt de morphologie contrôlée ont été présentés : i) des nano-objets de cobalt anisotropes non supportés et ii) des nano-objets de cobalt de morphologie similaire formés à partir de particules de cobalt de morphologie non contrôlée supportées sur silice-alumine. Nous avons d'abord étudié la stabilité thermique puis la réactivité des nano-objets sans support, appelés « oursins libres ». Ensuite, l'influence du support a été étudiée en utilisant les nano-objets supportés, que l'on a nommés « araignées de cobalt supportées ».

La stabilité thermique est un critère essentiel lorsqu'il s'agit de l'utilisation des nano-objets en réaction de synthèse FT. Grâce au chauffage *in situ* sous vide du microscope, nous avons montré la stabilité des oursins libres à basses températures jusqu'à 350°C-400°C. La présence du support de silice-alumine a augmenté la température de stabilité thermique jusqu'à 600°C. Dans le cas des oursins libres, où les branches sont plus longues et plus larges, une diffusion quasi-totale des atomes de cobalt des branches a lieu, celle-ci étant orientée des extrémités des branches vers le cœur par les ligands. Puis, à haute température, vers 700°C-900°C, les ligands décomposés sont convertis en des structures carbonées, suite à la migration du cobalt vers le centre. Dans les araignées supportées, les branches des particules sont fines et plus courtes et la migration des particules dans les extrémités des branches est réalisée uniquement vers 600°C. À des températures plus élevées, entre 700°C et 900°C, on observe la fragmentation des particules dans les branches et la formation des structures carbonées, bien visibles, qui finissent par encapsuler les particules de cobalt. De même, un important frittage des particules a lieu. Il s'agit des particules qui n'ont pas servi de germes pour la croissance des araignées.

Comme les nano-objets de cobalt possèdent une grande quantité de ligands en surface, nous avons envisagé de les réduire partiellement tout en préservant leur morphologie. Ainsi, leur comportement a été étudié sous différents types d'environnement. Durant la réduction sous

hydrogène, une réaction entre l'hydrogène et les ligands, catalysée à la surface des particules, conduit à la perte progressive de la morphologie des oursins libres et à leur frittage entre 280°C et 400°C. Dans le cas du suivi des nano-objets supportés, sous hydrogène, la fragmentation des branches en des particules plus stables démarre à 300°C.

Sous O₂, dans les deux cas, la morphologie globale des nano-objets de cobalt a été conservée malgré les formations, par effet Kirkendall, de cavités dans les particules de diamètre > 10 nm et de cristallites de cobalt de différentes orientations. Il a été possible de régénérer les particules de cobalt métallique sous H₂, mais de taille différente, après décomposition des ligands sous air.

Durant le fonctionnement sous syngas, des mécanismes de désactivation importants ont été identifiés. Ainsi, la formation de carbure de cobalt a été constatée dans les branches des oursins libres alors que c'est l'encapsulation de cobalt par des structures graphitiques dans les araignées de cobalt supportées qui prévaut. Cette différence dans le mécanisme de la désactivation pourrait être due à des tailles de branches de cobalt différentes dans les oursins libres et araignées supportées, mais aussi due à la présence d'une quantité de ligands plus importante dans les araignées supportées.

Grâce à ces études par MET *in situ* sur les nano-objets de cobalt de morphologie contrôlée, nous avons réussi à obtenir des informations pertinentes sur les phénomènes de désactivation qui peuvent avoir lieu durant la synthèse FT.

Après l'étude de nano-objets de cobalt supportés de morphologie anisotrope, nous allons poursuivre avec les études de réduction et de réactivité sous syngas sur des catalyseurs supportés préparés par des voies classiques comportant des nanoparticules de cobalt de morphologie non contrôlée.

Chapitre 4. Étude de catalyseurs modèles de cobalt supportés : activation et réactivité en conditions de réaction Fischer-Tropsch

4.1. Introduction	112
4.2. Protocole expérimental	114
4.3. Élaboration du protocole d'exploitation des données sur un catalyseur de référence	114
4.3.1 Suivi du catalyseur de référence pendant l'étape d'activation	115
4.3.1.a Phénomènes observés	115
4.3.1.b Application du protocole au suivi du catalyseur pendant la montée en température sous H ₂	121
4.3.1.c Application du protocole ainsi obtenu au suivi du catalyseur au palier de réduction à 430°C	123
4.3.2 Suivi du catalyseur de référence en fonctionnement sous syngas	124
4.3.2.a Mise en place d'un protocole d'analyse des produits de réaction	124
4.3.2.b Protocole d'étude de la sélectivité	126
4.3.2.c Application au suivi en MET operando du fonctionnement du catalyseur de référence	128
4.3.3 Conclusion	131
4.4. Activation et réactivité des catalyseurs Fischer-Tropsch	132
4.4.1 Effet du support	132
4.4.1.a Catalyseurs avec petites tailles de particules de Co ₃ O ₄ , non dopé au Pt	132
4.4.1.b Catalyseurs avec grandes tailles de particules de Co ₃ O ₄ , non promus au Pt	139
4.4.2 Effet de la promotion par le platine	145
4.4.2.a Catalyseurs avec petites tailles de particules de Co ₃ O ₄	145
4.4.2.b Catalyseurs avec grandes tailles de particules de Co ₃ O ₄	151
4.4.3 Microstructure des catalyseurs versus propriétés catalytiques	156
4.5. Catalyseur modèle au Co supportés sur nanotubes de carbone multiparois	159
4.6. Conclusion générale	165

4.1. Introduction

Le procédé de synthèse Fischer-Tropsch (FT) permet d'obtenir des hydrocarbures à partir d'un mélange de gaz H₂-CO (appelé syngas), issu de la valorisation de la biomasse, des gaz naturels (CO₂, CH₄) ou du charbon.^{9,11,157} Le rendement de la synthèse FT dépend non seulement de la technologie du réacteur et des conditions de température et de pression utilisées mais aussi des propriétés du catalyseur.

Plusieurs phases actives métalliques (Ru, Ni, Co, Fe) sont utilisées pour catalyser la réaction FT.^{9,11,54} Cependant, les nanoparticules (NPs) de fer et de cobalt sont les plus employées en raison d'un coût relativement faible pour le fer, et d'une grande stabilité et sélectivité vers les hydrocarbures à longues chaînes pour les catalyseurs à base de cobalt. Il est à préciser que dans le cas des particules de fer, une phase intermédiaire de carbure de fer est formée sous syngas et constitue la phase active.

Pour stabiliser ces NPs métalliques, différents supports d'oxydes métalliques (TiO₂, MgO, Al₂O₃, SiO₂) ou carbonés (nanofibres ou nanotubes de carbone...) sont généralement utilisés.^{9,54,73,74,76} Le type de support employé joue un rôle important sur la dispersion des NPs, mais aussi sur le type d'interaction NPs/support.⁸⁷ Ceci a un impact direct sur la réduction et les performances catalytiques (notamment la stabilité) du catalyseur. Parmi les supports les plus utilisés en synthèse FT, la silice a été rapportée comme celui permettant une conversion maximale de CO par site actif de cobalt.⁸⁷ En effet, pour une même taille de particule, la réduction des cristallites d'oxyde de cobalt est plus facile à réaliser sur ce support, en raison d'une interaction plus faible.

En général, un promoteur est ajouté afin d'accroître la dispersion des particules sur le support, d'augmenter leur taux de réduction et d'améliorer ainsi leurs performances catalytiques.¹⁵⁸ Il s'agit des métaux de transitions (Ru, Pd, Pt, Rh, Re, Cu...) ou d'oxydes métalliques (ZrO₂, La₂O₃, MnO, ZnO, CeO₂...).

Il existe un grand intérêt à connaître l'évolution de la morphologie et de la microstructure des particules durant leur réduction et leur fonctionnement sous syngas. Jusqu'à présent, plusieurs couplages de techniques *in-situ* et *operando* (DRX, XAS, TPR, IR, GC) ont été employés qui ont permis d'étudier l'échantillon de façon macroscopique.

Dans notre cas, il s'agit d'utiliser un couplage original de MET en mode *environnemental* avec la spectrométrie de masse : on parle dans ce cas de MET *operando*. L'avantage de cette technique est lié à la possibilité de suivre, *in-situ* et en direct, les modifications (morphologie,

structure, taille) des particules individuelles des catalyseurs et de pouvoir les relier à leurs propriétés catalytiques (activité, sélectivité et désactivation). Ainsi, ce type d'étude, en apportant une nouvelle vision sur le comportement du catalyseur pendant son cycle de vie (lors de l'activation et pendant son fonctionnement) permet de comprendre les phénomènes d'activation et de désactivation des catalyseurs.

Pour ce faire, nous nous intéressons ici à des catalyseurs FT qui correspondent à des nanoparticules de cobalt imprégnées dans des supports de silice et d'alumine (voir Figure 51). Précisons que ces catalyseurs sont similaires aux catalyseurs FT industriels dans la mesure où le mode de préparation choisi (imprégnation à sec par une solution aqueuse du précurseur de cobalt) ne permet pas de contrôler *à priori* la morphologie des NPs. Notre objectif est de suivre en direct les différents phénomènes qui se produisent durant l'activation et le fonctionnement des catalyseurs et de mieux comprendre l'impact des caractéristiques des catalyseurs en termes de taille des particules, nature du support, ajout du platine, durant ces étapes.

Un premier catalyseur composé de Co_3O_4 supporté sur silice-alumine a été étudié durant l'activation et au cours de la réaction FT. Grâce à une teneur élevée en Pt de 1000 ppm, ce catalyseur se réduit facilement et présente une activité catalytique élevée. Nous nous servons de ce catalyseur comme référence pour identifier des paramètres permettant de caractériser l'état de réduction des particules durant le traitement d'activation sous H_2 ainsi que pour étudier le comportement de la phase active sous syngas des catalyseurs à base de cobalt (Figure 51). Ce premier système nous a permis de mettre au point un protocole de traitement des données qui sera ensuite systématiquement appliqué aux autres catalyseurs.

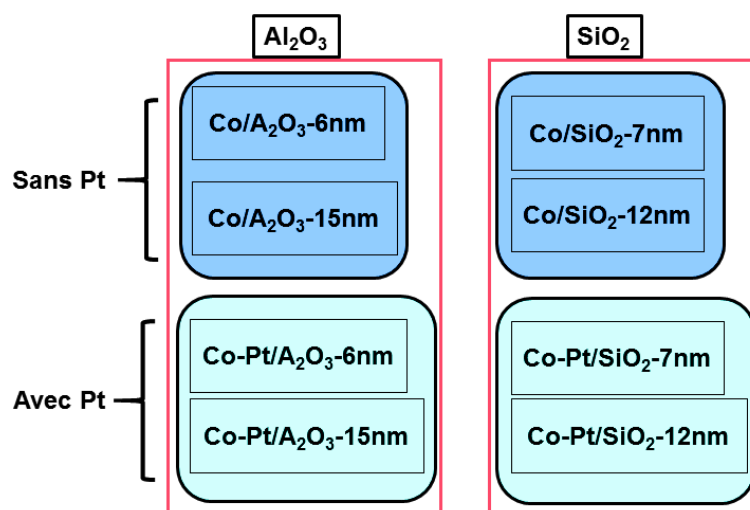


Figure 51. Schéma descriptif des caractéristiques des catalyseurs étudiés par MET operando.

4.2. Protocole expérimental

Rappelons qu'un protocole expérimental a été mis en place (voir Chapitre 2) pour le suivi des catalyseurs par MET *in situ*. Il consiste à repérer plusieurs régions d'intérêt dans des échantillons de catalyseurs sous atmosphère neutre d'argon (voir Figure 52). Dans le cas des catalyseurs modèles au cobalt, nous suivons ces mêmes régions durant leur activation sous 1 bar (760 torr) d'hydrogène. Ce traitement de réduction est effectué avec une rampe de montée en température de 5°C/min de 200°C à 430°C puis cette température est maintenue pendant 2h. Durant la montée en température, nous observons plusieurs régions d'intérêt afin d'identifier les températures caractéristiques de début de la réduction. Durant la stabilisation à 430°C, nous observons les zones d'intérêt au début du palier, puis au bout d'une et deux heures. Enfin, nous avons étudié les catalyseurs en fonctionnement sous syngas à 220°C, température traditionnellement utilisée en synthèse Fischer-Tropsch. Des observations sont réalisées tout au long du palier. Afin de réaliser l'étude complète au MET dans une même journée, la durée de fonctionnement sous syngas à 220°C a dû être limitée à 2 h maximum. Par souci de concision, nous discuterons les résultats à travers quelques images représentatives (mais non exhaustives) des régions étudiées.

Le chapitre 5 sera consacré au suivi de la réactivité des catalyseurs à des températures supérieures à 220°C (250°C-650°C).

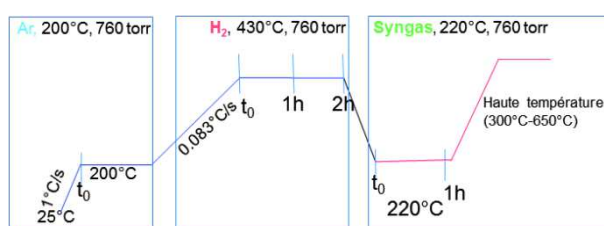


Figure 52. Protocole de traitement des catalyseurs suivis par MET *operando*. Plusieurs zones des catalyseurs sont initialement repérées sous Ar avant leur activation sous H_2 à 430°C et leur fonctionnement sous syngas à 220°C et à haute température.

4.3. Élaboration du protocole d'exploitation des données sur un catalyseur de référence

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à un catalyseur de référence : Co-Pt/Al₂O₃-SiO₂-16 nm. Ce catalyseur possède une morphologie de particules et de support similaire à la série de catalyseurs que nous allons étudier par la suite. La différence majeure entre le solide de

référence et la série présentée dans la Figure 51 est leur teneur en Pt (1000 ppm pour le catalyseur de référence contre 200-360 ppm pour les autres catalyseurs promus). En sachant que le Pt permet de dissocier H_2 , ceci facilite la réduction des particules de Co_3O_4 en cobalt métallique et par conséquent lui confère une meilleure activité.¹⁵⁸

Le but de l'étude de l'activation de ce catalyseur de référence est de voir quels seraient les paramètres les plus pertinents, issus de l'exploitation des données, pour décrire l'avancement de l'étape de réduction et la phase chimique finale (oxyde ou métal) des nanoparticules. Ces paramètres seront utilisés pour comparer la série de catalyseurs présentée dans la Figure 51 du point de vue de la cinétique de réduction.

Il est important de mentionner qu'en microscopie électronique conventionnelle, la diffraction électronique est un outil parfaitement adapté pour identifier le changement d'état cristallographique ou même chimique des particules. Cependant, dans le cas de nos études par microscopie environnementale, le mode STEM-HAADF est généralement utilisé, ce qui fournit plutôt des informations sur la taille, la morphologie, la densité massique (ou numéro atomique moyen) des particules.

4.3.1 Suivi du catalyseur de référence pendant l'étape d'activation

4.3.1.a Phénomènes observés

La Figure 53 présente une région typique du catalyseur de référence observé initialement sous gaz inerte d'argon (a) et après 11 min à 430°C sous dihydrogène (b). Des agrégats de particules de taille 20-40 nm avec une structure poreuse sont initialement observés sous Ar. Puis, sous H_2 , d'importantes modifications s'ensuivent : une augmentation du contraste entre les particules et le support ; la diffusion des particules à la surface du support ; la disparition de la structure poreuse et la fragmentation dans les agrégats de particules ; le changement de la morphologie des particules avec la formation de particules sphériques elliptiques et/ou facettées. Ces phénomènes sont visiblement accentués lorsque les images sous Ar et H_2 sont respectivement colorisées en rouge et en vert puis additionnées (Figure 53c). Dans l'image issue de la fusion des deux traitements, les zones apparues en jaune représentent celles pour lesquelles les particules de cobalt n'ont pas évolué.

Certains éléments présentés ci-dessus (disparition de la structure poreuse et fragmentation des agrégats de particules, changement de morphologie des particules) sont des caractéristiques

générales que nous retiendrons comme signes de la réduction. Cependant, la plupart pourrait être la conséquence d'un seul et même phénomène qui est la densification des nanoparticules. Notons que la réduction des particules de Co_3O_4 conduit à la formation d'eau, ce qui peut être suivi en temps réel grâce au couplage avec la spectrométrie de masse (Figure 53d) ; la formation et l'élimination d'eau ont été observées expérimentalement pour tous les échantillons étudiés.

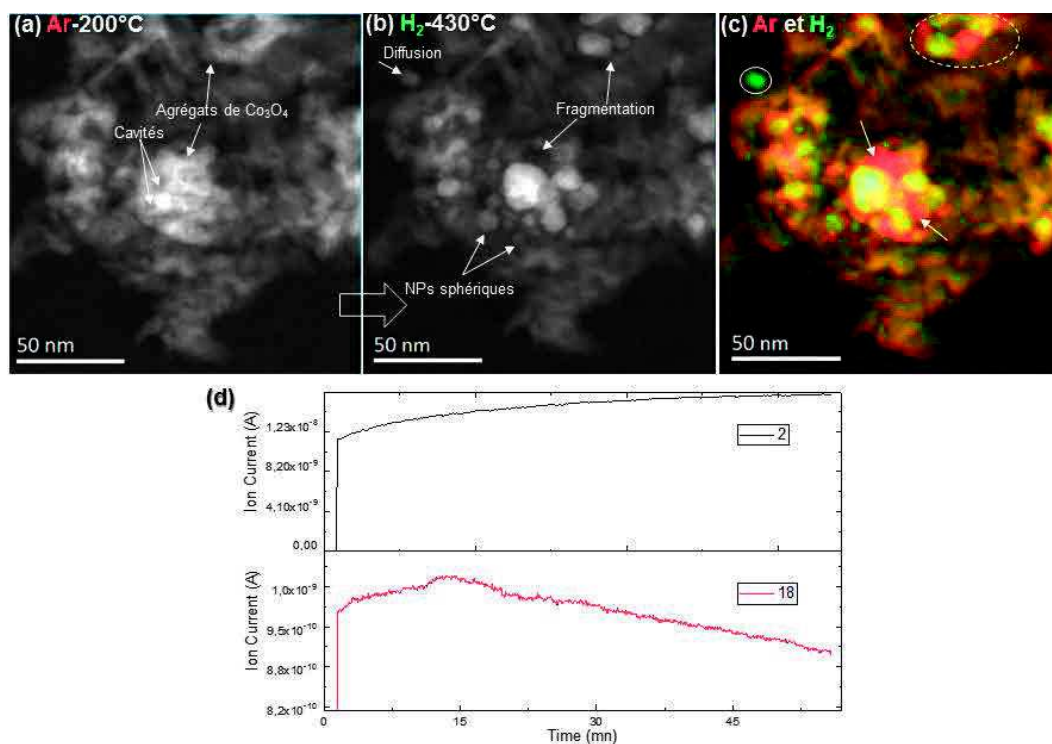


Figure 53. Images STEM-HAADF du suivi in-situ de l'évolution du catalyseur $\text{Co-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-16nm}$ sous Ar à 200°C (a) et après 11min sous H_2 à 430°C (b). Addition des images enregistrées sous Ar (coloriée en rouge) et sous H_2 (coloriée en vert) (c). Suivi par spectrométrie de masse (d) du réactif H_2 ($m/z=2$) et de l'eau ($m/z=18$).

Dans ce qui suit, nous allons expliquer en quoi certaines des observations précédemment faites constituent des indices caractéristiques de la réduction des particules.

Disparition de la structure poreuse et fragmentation des agrégats de particules de cobalt

Plusieurs études ont systématiquement montré la fragmentation des particules de structure poreuse à des températures relativement basses (360 et 425°C) aussi bien à 1 bar qu'à faible pression de quelques mbar sous différentes atmosphères.^{118,152} Weststrate et al. ont étudié la dispersion de particules de cobalt déposées sur des supports modèles de silice et d'alumine à travers des traitements d'oxydation puis de réduction.¹⁵² Grâce à la microscopie électronique traditionnelle *ex-situ*, ils ont montré la formation de cavités dans les particules par effet

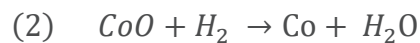
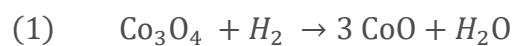
Kirkendall durant le traitement d'oxydation, puis la disparition de ces cavités après réduction sous H₂ (425°C, 1bar), conséquence de la fragmentation des particules.

Dehghan et al.¹¹⁸ ont également rapporté des observations similaires de dispersion de phase active de cobalt durant la réduction suite à la fragmentation au sein d'agrégats d'oxyde de cobalt, conduisant à la diminution de la taille de particules. Ces résultats ont été obtenus sur un catalyseur de 12%pdsCo/0,5%pdsRe/ α -Al₂O₃ sous faible pression d'H₂ de 3,4 mbar à 360°C en utilisant un microscope électronique dédié en mode environnemental.

Dans notre cas, la fragmentation des particules dans des agrégats a été aussi observée *in situ* à une température relativement basse, aux environs de 370°C.

Ainsi, le phénomène de fragmentation peut s'avérer très intéressant durant la réduction des particules pour générer de petites particules mieux dispersées sur le support du catalyseur, ce qui peut augmenter la surface active et donc conduire à des activités catalytiques plus élevées.⁸⁷

L'élément moteur de la fragmentation est la réduction des nanoparticules de Co₃O₄ en CoO puis en Co⁰ sous H₂, ce qui permet le départ de l'oxygène sous forme de molécules d'eau :



Ainsi, avec le départ de l'oxygène, l'interaction entre les particules de Co₃O₄ est probablement affaiblie dans les joints de grains des agrégats, ce qui entraîne la séparation des particules et la fragmentation.

Densification des particules

La Figure 54 présente les mailles élémentaires des différentes phases d'oxyde de cobalt et de cobalt métallique. En sachant que la distance métal-métal est relativement plus faible par rapport à celle métal-oxygène, avec l'élimination de l'oxygène durant la réduction, la densité atomique moyenne augmente. La contraction du paramètre de maille entre l'oxyde et la phase métallique correspond à un facteur 0,796.

Comme l'intensité des images STEM-HAADF est quasi-proportionnelle au carré du numéro atomique des éléments de l'échantillon¹⁵⁹, la densification se caractérise par une augmentation du contraste entre les particules et le support. Autrement dit, l'étude de la densification des particules revient à étudier l'évolution du contraste HAADF entre les particules et le support.

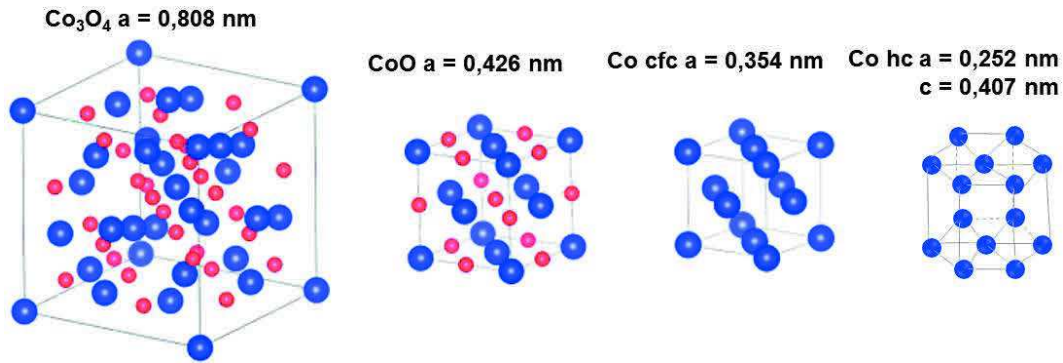


Figure 54. Paramètres de mailles des différentes phases de cobalt. (adapté de ¹⁶⁰)

Ainsi, nous avons étudié la densification des nanoparticules individuelles en analysant leurs profils d'intensité HAADF sous Ar et sous H₂ (Figure 56c).

Il faut savoir que le traitement thermique du catalyseur sous H₂, peut induire un faible déplacement du porte-objet environnemental, ce qui peut être suffisant pour changer la mise au point au niveau de l'objet. Ainsi, il est indispensable d'ajuster les réglages du microscope (courant dans les lentilles correspondantes) et les paramètres d'acquisition du détecteur STEM-HAADF (la luminosité et le contraste) pour obtenir à nouveau sous H₂ une image nette de la même zone initialement observée sous Ar. Par conséquent, les intensités moyennes d'une seule et même zone observée sous Ar puis sous H₂ peuvent évoluer, même si cette zone n'a pas subi de modifications (par exemple, une zone de la membrane de SiN_x). Ainsi, nous avons établi un protocole de traitement des images pour comparer les profils d'intensité HAADF des mêmes particules, mesurés sous Ar et H₂.

Le protocole d'analyse des profils d'intensité HAADF des particules est décrit dans le schéma de la Figure 55. Tout d'abord, le signal de bruit dans l'image est réduit en appliquant un filtre médian sur l'image. Puis, l'intensité moyenne du fond $I_{moy\ Bgd}$ a été calculée sur une zone sans échantillon, puis soustraite de l'intensité en chaque pixel de l'image. Le contraste de l'image sous Ar est alors calculé comme le rapport :

$$\frac{I_{particules_{Ar}} - I_{moy\ Bgd_{Ar}}}{I_{moy\ Bgd_{Ar}}}$$

où $I_{particules_{Ar}}$ et $I_{moy\ Bgd_{Ar}}$ sont respectivement les intensités HAADF de la particule et du fond étudiées sous Ar.

Pour comparer le contraste de l'image sous Ar avec celui sous H₂, une normalisation des intensités du fond sous H₂ et sous Ar est réalisée, pour les raisons précisées ci-dessus, en déterminant le rapport noté α :

$$\frac{I_{Bgd_{H_2}}}{I_{Bgd_{Ar}}} \cong \alpha.$$

Puis le contraste sous H₂ est calculé suivant l'équation ci-dessous :

$$\frac{I_{particules_{H_2}} - \alpha * I_{moy\ Bgd_{Ar}}}{\alpha * I_{moy\ Bgd_{Ar}}}$$

À noter que ce protocole d'analyse de contraste HAADF peut être considéré uniquement lorsque l'épaisseur du support du catalyseur est conservée durant la durée de l'expérience. De plus, il est nécessaire de garder la même sensibilité du détecteur, i.e. même longueur de caméra et la même durée d'acquisition de l'image STEM-HAADF.

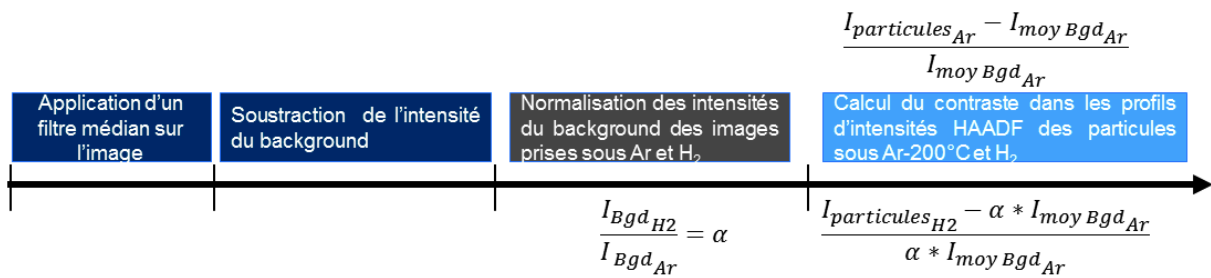


Figure 55. Schéma du protocole d'analyse des profils STEM-HAADF permettant d'étudier la densification des particules.

La Figure 56c présente un exemple typique de cette analyse de contraste HAADF sur une particule initialement observée sous Ar (particule encadrée en (a)) puis sous H₂ à 430°C (b). La densification des particules sous H₂ se traduit par un contraste STEM-HAADF de la particule plus important (+20 %) par rapport à l'observation réalisée sous Ar. Il faut noter également une réduction de 8% de la largeur du profil, ce qui correspond à une diminution de la taille apparente de la particule, suite au départ de l'oxygène dans les particules de Co₃O₄.

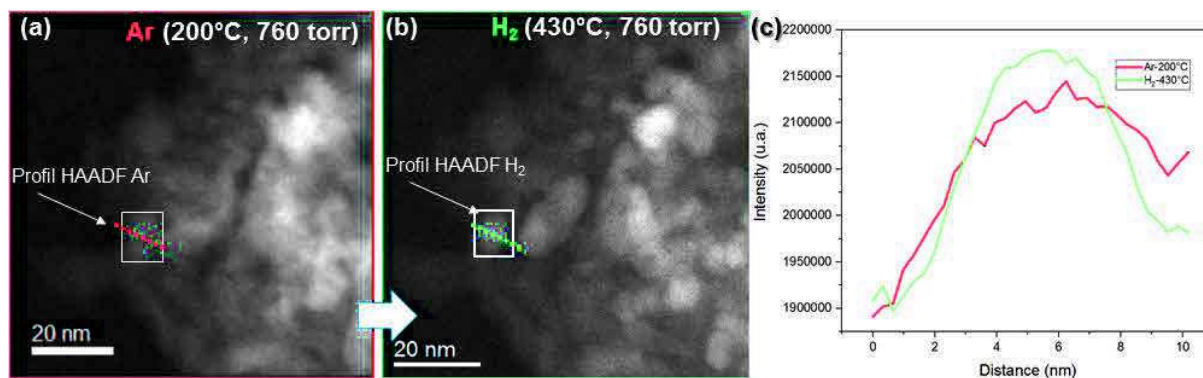


Figure 56. Image STEM-HAADF du suivi de la densification d'une particule initialement observée sous Ar (a) puis sous H₂ (c). Contraste HAADF déterminé à partir des profils d'intensité sur la particule encadrée dans les images en (a) et (b).

Changement de morphologie des particules

Plusieurs études ont mis en évidence le changement de la morphologie des nanoparticules métalliques durant leur exposition à des environnements réactifs.^{32,120,161,162} En utilisant le MET en mode *environnemental*, Uchiyama et al. ont rapporté la conservation de la morphologie facettée de nanoparticules d'or supportées sur le dioxyde de cérium (CeO₂) durant la réaction d'oxydation de CO par l'air à 1 mbar.¹⁶³ Mais lorsque les particules d'or sont exposées sous 1 mbar d'oxygène pur, un changement de leur morphologie en particules sphériques est observé. Ce changement de la morphologie des particules dépendant du type d'environnement gazeux a été associé à une importante activité catalytique du catalyseur. En effet, sous mélange CO/air, l'adsorption de CO à la surface des terrasses et des bords des particules permet de stabiliser des facettes préférentielles du cristal. Puis, durant le fonctionnement sous oxygène pur, les atomes d'oxygène dissociés recouvriraient aussi bien les surfaces des terrasses que l'ensemble des sites de défauts du cristal, ce qui conduit à la formation d'une morphologie sphérique. D'autres études *in-situ* réalisées par Giorgio et al.¹⁶¹ ont également montré le changement de morphologie des particules d'or sur le dioxyde de titane (Au/TiO₂) en fonction de l'environnement de gaz. Ainsi, lorsque les particules sont exposées à 2 mbar d'H₂, une morphologie facettée est obtenue, puis un retour à la morphologie sphérique est observé sous 2 mbar d'O₂.

Par la suite, nous tiendrons compte de ces phénomènes caractéristiques pour suivre et comparer les différents catalyseurs durant la montée en température et pendant le palier sous H₂.

4.3.1.b Application du protocole au suivi du catalyseur pendant la montée en température sous H₂

Pour mieux distinguer les particules du support et suivre plus facilement les modifications ayant lieu en leur sein durant l'activation, nous avons effectué un traitement supplémentaire sur les images STEM-HAADF. Pour cela, nous avons utilisé un filtre passe-bande sur les images pour accentuer le contraste entre les particules et le support. Ceci revient à appliquer un filtre gaussien bidimensionnel sur l'image.

Le suivi des régions d'intérêt de l'échantillon de catalyseur durant la montée en température sous H₂ jusqu'à 430°C a montré l'apparition des signes de réduction (tels que décrits au paragraphe 4.2.1.1) vers 290°C. Un exemple de région suivie durant la montée en température est présenté dans la Figure 57. Des cavités sont présentes dans les agrégats de particules dans l'image sous H₂ à 287°C (Figure 57a), probablement créées durant la calcination sous air. La disparition des cavités et des phénomènes de diffusion et coalescence des particules apparaissent dans certains agrégats de cobalt à 340°C (voir la zone encerclée par un trait plein dans la Figure 57b). Puis, d'importantes fragmentations dans les agrégats de particules sont constatées à 380°C (cf. zones encerclées par des pointillés dans la Figure 57c). Ces phénomènes sont accompagnés par le changement de la morphologie des particules et leur diffusion (voir les zones indiquées par les flèches). Au-delà de 400°C (voir Figure 57e et g), l'ensemble des modifications semblent être achevées à l'exception du frittage par diffusion et coalescence des particules sur le support. Ainsi, une température de réduction de 400°C pourrait être suffisante pour réduire ce catalyseur et éviter le frittage des particules réduites.

Durant la montée en température, nous avons suivi la taille moyenne de dizaines de particules individuelles dans plusieurs régions. Le graphe présenté dans la Figure 57f montre l'évolution en fonction de la température de la taille moyenne dans trois zones caractéristiques du catalyseur. Cette taille moyenne diminue entre 280°C et 340°C, suite à une disparition progressive de la porosité dans les particules et à leur densification. Puis, on constate une augmentation de la taille moyenne des particules, probablement à cause de la diffusion et la coalescence de celles-ci sur le support.

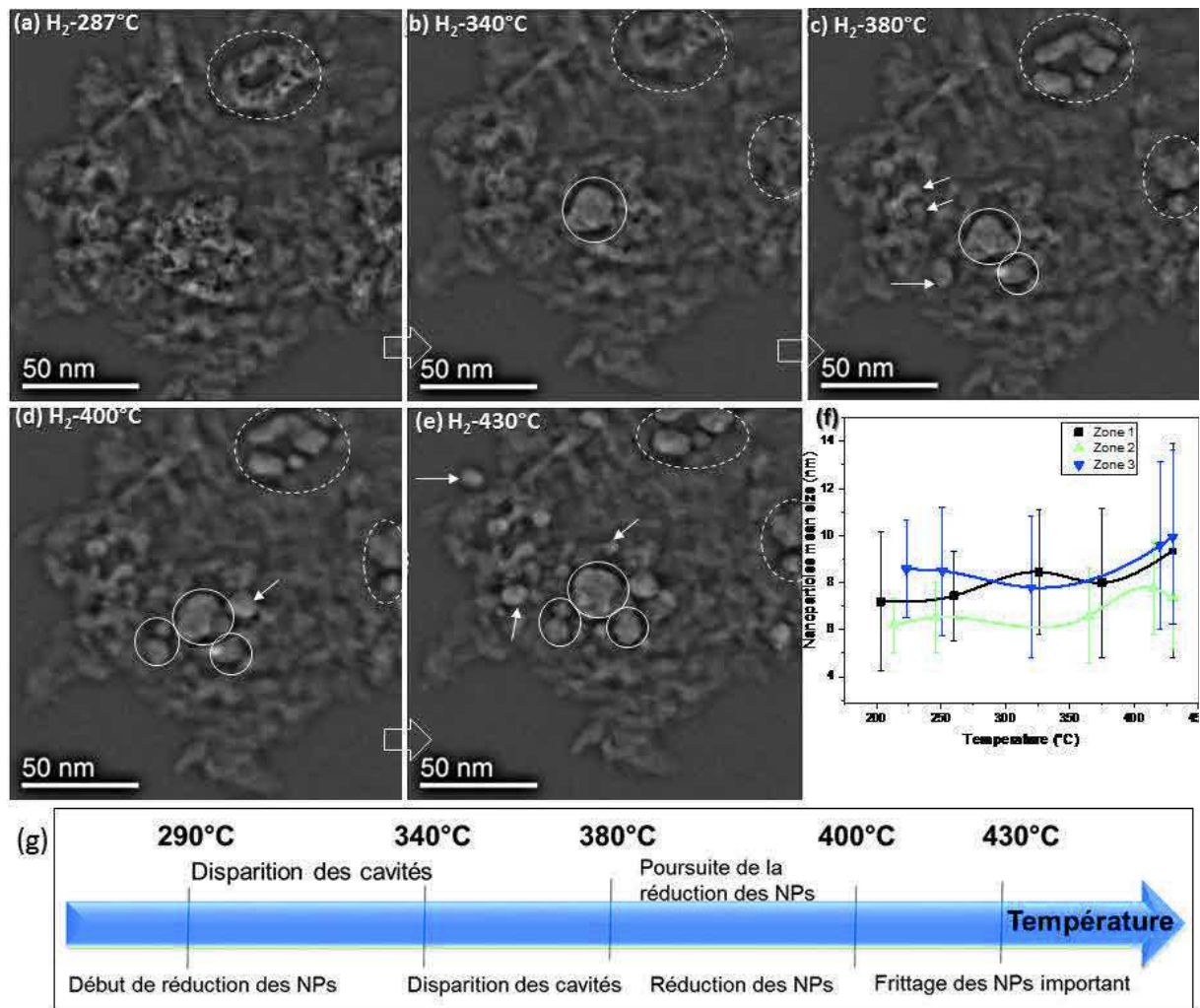


Figure 57. Images STEM-HAADF filtrées du suivi en température du catalyseur $Co-Pt/Al_2O_3-SiO_2-16nm$ sous H_2 à : 287°C (a), 340°C (b), 380°C (c), 400°C (d) et 430°C (e). Evolution de la taille des particules durant la montée en température dans trois régions du catalyseur (images non présentées) (f). Schéma représentant la chronologie des différents phénomènes réalisés durant la réduction (g).

Le taux de réduction des particules a été étudié en s'intéressant à l'évolution du contraste durant la montée en température jusqu'à 430°C sous H_2 . La Figure 58a-b présente l'évolution du contraste HAADF sur une même particule à différentes températures sous H_2 : 246°C, 310°C, 365°C, 415°C et 430°C. Il s'avère que le contraste HAADF augmente avec la température de réduction, ce qui démontre une densification progressive de la particule. Ce résultat est appuyé par une diminution de la largeur à mi-hauteur du profil d'intensité (équivalent au diamètre apparent de la particule).

L'affichage de l'évolution du contraste HAADF en fonction de la température (Figure 58b) a indiqué deux inflexions vers 300°C et 400°C. En absence d'analyse par imagerie haute-résolution STEM-HAADF nous ne pouvons affirmer qu'il s'agisse de la conversion de Co_3O_4

en CoO puis de CoO en Co⁰, mais c'est une hypothèse réaliste. En effet, plusieurs études ont montré la possibilité de former le CoO vers 200°C-300°C et le Co⁰ vers 250°C-500°C.^{97,164,165}

À titre de confirmation, une réduction en température programmée (TPR) du catalyseur a été suivie à pression atmosphérique mais sous H₂ dilué dans Ar (5%H₂-95%Ar). Cette analyse a montré la réduction des cristallites de Co₃O₄ en CoO vers 260-296°C, puis en Co métallique vers 390°C, en cohérence avec nos résultats.

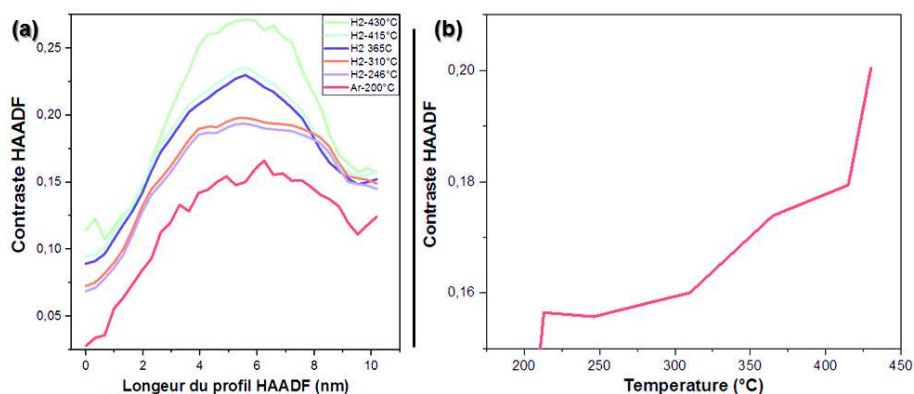


Figure 58. Profils d'intensité HAADF à travers une particule suivie à différentes températures sous H₂ (a). Évolution du contraste HAADF moyen de la particule en fonction de la température (b).

4.3.1.c Application du protocole ainsi obtenu au suivi du catalyseur au palier de réduction à 430°C

L'analyse du contraste HAADF des particules individuelles après 1h et 2h de suivi sous H₂ à 430°C, n'a pas permis de montrer clairement une augmentation du degré de réduction en utilisant les paramètres caractéristiques de la réduction définis ci-dessus. En sachant que ce catalyseur se réduit facilement grâce à une teneur élevée en Pt (1000 ppm) et que nous travaillons sous 1 bar d'H₂ pur, ceci pourrait être dû au fait que la réduction est déjà complète dès que la température de 430°C est atteinte. Karaca et al.⁹⁷ ont également rapporté, par réduction en température programmée (1 bar du mélange 5%H₂-95%Ar), une réduction complète d'un catalyseur Co₃O₄(25pds%)-Pt(0.1pds%)/Al₂O₃-11nm à des températures allant de 300°C à 550°C .

Durant l'étude de l'influence de la durée du palier à 430°C sous H₂ sur le processus de réduction, nous avons également suivi l'évolution de la taille moyenne des particules de cobalt. En considérant en première approximation que la morphologie des nanoparticules reste sphérique, nous avons manuellement mesuré le diamètre apparent de plus de 150 particules (Figure 59a-b). Une certaine stabilité du catalyseur est observée avec la taille moyenne des particules qui varie seulement de 8,9 nm (avec un écart type de 2,5 nm) à 9,5 ± 2,8 nm. Cette

conservation globale de la microstructure de la phase active (due à un faible frittage) est essentielle pour maintenir une surface active et une activité catalytique importante. Cependant, une analyse plus détaillée de certaines particules individuelles (Figure 59c-f) montre que le frittage peut être cependant observé dans quelques rares régions du catalyseur. Comme le montrent les images de la Figure 59c-f, ce mécanisme de frittage peut être associé au mûrissement d'Ostwald avec une diminution progressive de la taille des particules numérotées « 2 » et « 4 » au détriment des particules n°« 1 » et « 3 », mais également à un processus de migration-coalescence pour d'autres (voir la zone encadrée).

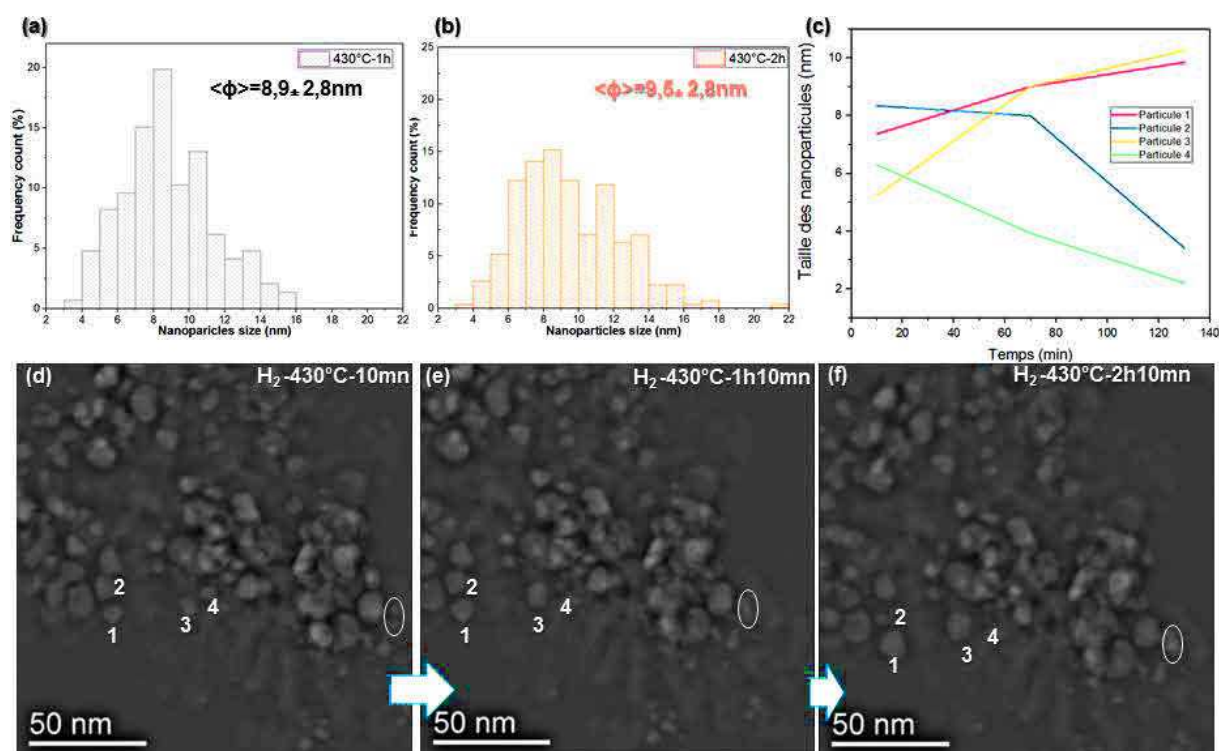


Figure 59. Histogrammes de la taille moyenne des particules à 430°C sous H₂ après 1h (a) et 2h (b). Évolution de la taille de quelques particules individuelles en fonction de la durée du palier à 430°C sous H₂ (c). Images STEM-HAADF filtrées du suivi in situ de l'évolution des nanoparticules sous H₂ à 430°C pendant 10 min (d), 1h10min (e) et 2h10min (f).

4.3.2 Suivi du catalyseur de référence en fonctionnement sous syngas

4.3.2.a Mise en place d'un protocole d'analyse des produits de réaction

Après l'activation des particules, nous avons étudié l'évolution du catalyseur sous 1 bar de syngas (H₂/CO=2) à 220°C puis à des températures plus élevées (250°C-600°C). Durant cette exposition, les réactifs et les produits de réaction ont été suivis avec l'analyseur de gaz résiduel (RGA). À titre de rappel, la fragmentation des gaz – qui intervient dans la chambre d'ionisation

du spectromètre – induit une superposition des masses moléculaires détectées (cf. Chapitre 2, 2.3.4 Analyseur de gaz résiduel). Par conséquent, il n'est pas possible de déterminer précisément la sélectivité vers les différents produits de la réaction en suivant directement les masses principales des hydrocarbures. Ainsi, les hydrocarbures C_1 , C_2 , C_3 et C_{4+} ont été étudiés en suivant respectivement les fragments principaux $m/z=15$, 27, 26 et 43 (cf. Tableau 6 du chapitre 2). Ce suivi nous a permis de montrer la formation d'hydrocarbures (C_1 , C_2 , C_3 et C_{4+}) (Figure 60) mais également de CO_2 ($m/z=44$), ce qui confirme l'activité catalytique des particules de cobalt durant la réaction Fischer-Tropsch.

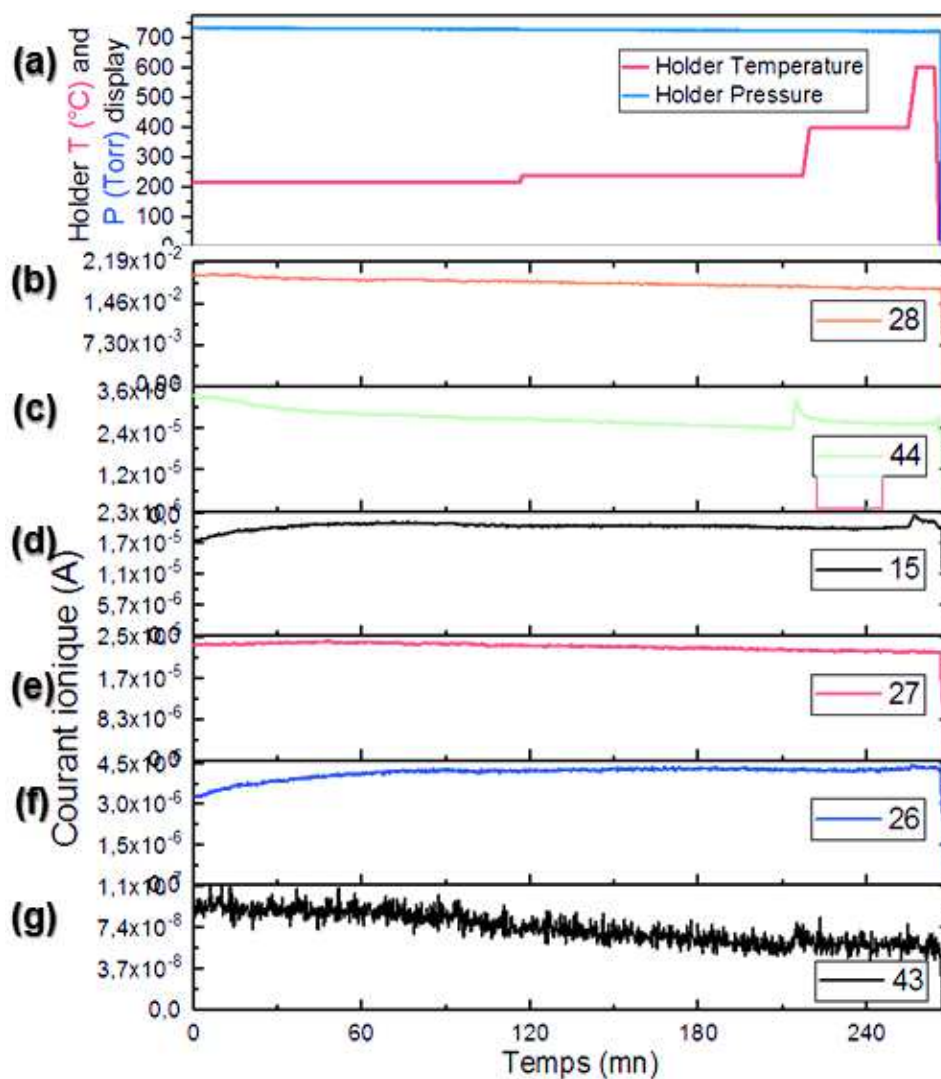


Figure 60. Conditions de suivi en température et pression de la réaction FT en fonction du temps (a) Suivi par spectrométrie de masse du réactif CO ($m/z=28$) (b), des produits CO_2 ($m/z=44$) (c) et des fragments principaux d'hydrocarbures C_1 ($m/z=15$) (d) C_2 ($m/z=27$) (e), C_3 ($m/z=26$) (f) et C_{4+} ($m/z=43$) (g).

4.3.2.b Protocole d'étude de la sélectivité

Nous avons établi un protocole permettant d'identifier et de comparer qualitativement les différents produits de réaction.

En effet, la sélectivité (S_{C_x}) de la réaction FT envers les différents produits C_x (CO_2 , C_n) est déterminée par l'équation suivante⁶² :

$$S_{C_x} = \frac{D_{sortie} C_{x_{sortie}}}{D_{entrée} C_{CO_{entrée}} - D_{sortie} C_{CO_{sortie}}}$$

où $D_{entrée}$ et D_{sortie} correspondent respectivement au débit volumique des gaz entrants et sortants de la cellule ; $C_{CO_{entrée}}$ et $C_{CO_{sortie}}$ sont les concentrations volumiques de CO à l'entrée et à la sortie de la cellule ; et $C_{x_{sortie}}$ la concentration volumique du produit x à la sortie de la cellule. $D_{entrée}C_{CO_{entrée}} - D_{sortie}C_{CO_{sortie}}$ représente la quantité de CO consommée durant la réaction FT.

En mode de fonctionnement dynamique de la cellule, nous considérons, en première approximation, que les valeurs de débits de gaz à l'entrée et à la sortie de la cellule dépendent uniquement du diamètre des lignes de l'appareil et sont dans notre cas égaux. Ainsi, la sélectivité résultante correspondrait à :

$$S_{C_x} = \frac{C_{x_{sortie}}}{C_{CO_{entrée}} - C_{CO_{sortie}}}$$

Pour établir les valeurs de S_{C_x} , nous avons considéré pour la valeur $C_{CO_{entrée}}$ celle mesurée par le spectromètre de masse en début d'expérience quand la quantité de CO consommée est encore négligeable et pour $C_{CO_{sortie}}$ la valeur après 1h d'expérience. Une étude préliminaire nous a par ailleurs montré que l'évolution de S_{C_x} au cours du temps est obtenue plus facilement par une simple mesure de :

$$S_{C_x} = \frac{I_{x_{sortie}}}{I_{CO_{sortie}}}$$

que nous avons dès lors utilisé systématiquement.

L'utilisation de ces rapports de courants ioniques ne modifie pas l'ordre de détection d'hydrocarbures C_1-C_{4+} observé dans la Figure 60, mais permet de normaliser les valeurs S_{C_x} en sachant que la conversion du CO est très faible et que celui-ci reste le gaz majoritairement détecté.

De plus, en considérant les valeurs maximales des produits, CO_2 et C_1-C_{4+} , nous avons pu établir un diagramme des rapports $\frac{I_{x_{sortie}}}{I_{CO_{sortie}}}$. Ce type de représentation nous permettra, par la suite, de comparer qualitativement les fragments d'hydrocarbures C_1-C_{4+} obtenus avec les différents

catalyseurs, en s'intéressant en particulier à leur évolution par rapport aux valeurs maximales atteintes durant l'expérience.

4.3.2.c Application au suivi en MET operando du fonctionnement du catalyseur de référence

La Figure 61 présente l'évolution du catalyseur de référence durant le fonctionnement sous 1 bar de syngas à 220°C. Des modifications peuvent être observées au niveau des particules (Figure 61b-c), suggérant ainsi une évolution sensible du catalyseur induite par le milieu réactionnel. L'évolution microstructurale du catalyseur peut être associée à un processus activé thermiquement et conduit à un phénomène de diffusion à l'échelle atomique. De manière globale, au niveau du grain catalytique, ceci induit une diminution en taille de certaines particules au profit du grossissement d'autres particules (voir particules indiquées par des flèches dans la Figure 61b), conduisant au final à une augmentation de la taille moyenne des particules (11,3 nm par rapport à 9,8 nm, voir les histogrammes dans la partie d et e de la Figure 61).

Dans le cas des particules individuelles, n'ayant pas subi de diffusion, le contraste HAADF (cf. Figure 61c) est relativement plus important (70%) sous syngas par rapport à celui sous H₂, ce qui suggère une poursuite de la densification de ces particules.

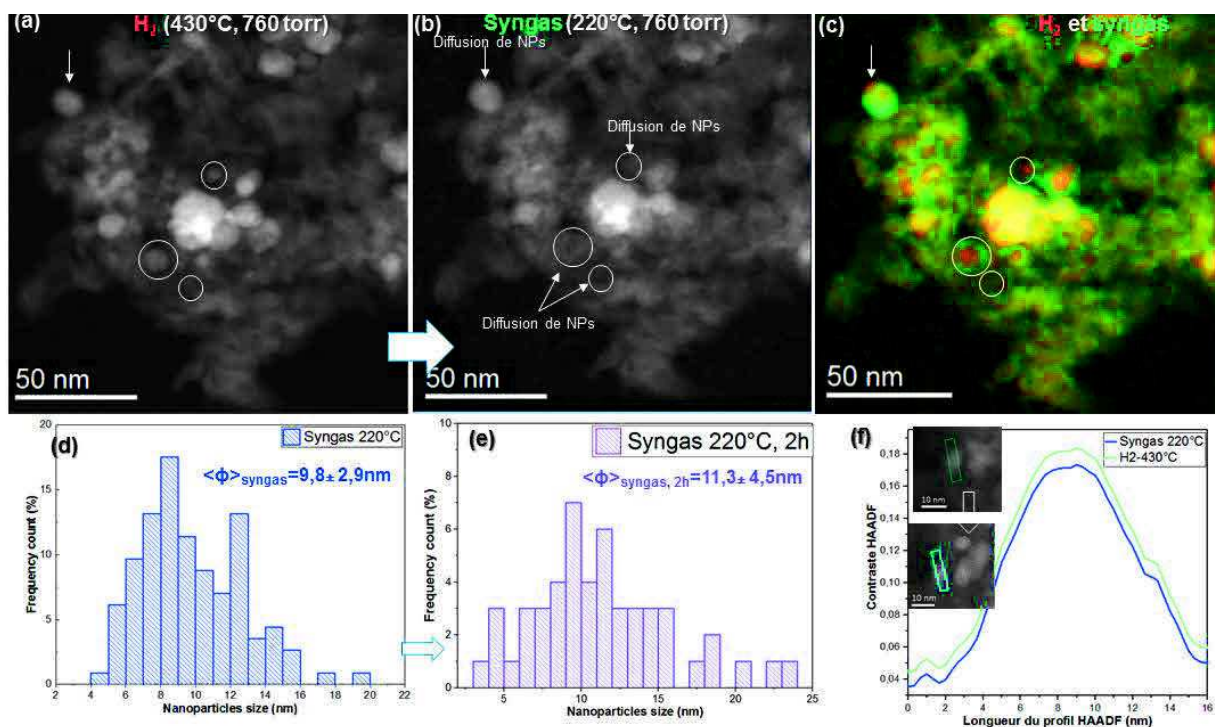


Figure 61. Images STEM-HAADF du suivi in-situ de l'évolution du catalyseur Co-Pt/Al₂O₃-SiO₂-16nm sous H₂ (a) puis sous syngas (b). Superposition des images prises durant l'exposition sous H₂ (colorisée en rouge) et sous

syngas (colorisée en vert) (c). Histogrammes de la distribution de la taille moyenne des particules avant 1h (d) et après 2h (e) de fonctionnement sous syngas. Analyse du contraste HAADF sur une particule observée sous H_2 à $430^\circ C$ et sous syngas à $220^\circ C$ (f).

La Figure 62 (ci-dessous) présente le protocole thermique appliqué sous syngas (a) dans la cellule, la valeur absolue du courant ionique de la masse principale du réactif CO (b) ainsi que les rapports d'intensités des produits de la réaction sur celle de CO (c-h) et leurs maximums de détection à $220^\circ C$.

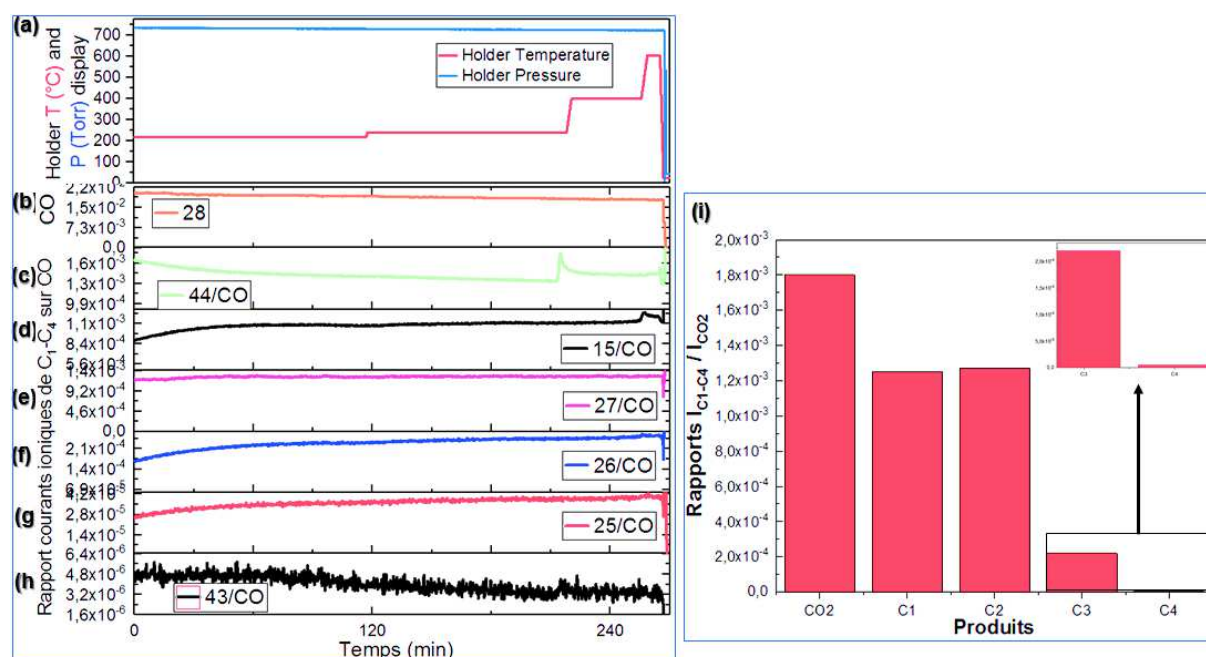


Figure 62. Protocole de suivi en température et pression de la réaction FT en fonction du temps (a) Suivi par spectrométrie de masse du réactif CO (b) et des rapports de courants ioniques des produits de réaction sur celui de CO (c-h) : CO_2 ($m/z=44$), C_1 ($m/z=15$), C_2 ($m/z=27,25$), C_3 ($m/z=26$), et C_{4+} ($m/z=43$). Diagramme avec les durées pour lesquelles les valeurs maximales des produits de CO_2 et C_1-C_{4+} sont détectées durant la réaction Fischer-Tropsch sur le catalyseur $Co-Pt/Al_2O_3-SiO_2-16nm$ (i).

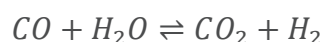
Compte tenu des phénomènes de fragmentation liés à l'analyse par spectrométrie de masse (Tableau 6 du chapitre 2) et des interférences possibles entre fragments, nous avons retenu comme traceurs les rapports « masse sur charge » suivants : $m/z = 15$ pour les C_1 , $m/z = 27$ et 25 pour les C_2 , $m/z = 26$ pour les C_3 , $m/z = 43$ pour les C_{4+} , $m/z = 28$ pour le CO, $m/z = 2$ pour le H_2 et $m/z = 44$ pour le CO_2 . Nous constatons une contribution de la masse de CO_2 ($m/z=44$) dans le fragment principal de C_{4+} ($m/z=43$). En effet, le courant ionique de ce dernier fragment a tendance à suivre le même profil. De même, pour les C_2 , on a probablement un recouvrement de la masse $m/z = 28$ de CO avec la masse $m/z=27$. Il est donc préférable de suivre les C_2 avec le $m/z=25$ (Figure 62g), un autre de leurs fragments secondaires. En revanche, il s'agit d'un

fragment minoritaire, son intensité est donc faible, notamment si on veut comparer aux intensités des autres hydrocarbures (C₁, C₃), suivis, eux, sur le fragment principal. Ainsi pour comparer les intensités, on se fierait plutôt à la masse sur charge de 27 et pour le profil d'évolution au m/z = 25.

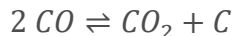
Lorsque nous chauffons à 220°C, le courant ionique de CO₂ diminue (voir Figure 62c) alors qu'il augmente pour C₁-C₃ et se stabilise pour C₄₊. Puis, lorsque la température est augmentée à 400°C, on note un pic de production de CO₂ (m/z=44), avant une stabilisation à un niveau supérieur à celui mesuré à 220°C.

Cette conversion importante de CO en CO₂ pourrait avoir deux origines qui sont :

i) la réaction de retour à l'eau (Water Gas Shift)^{166,167} dans laquelle les molécules d'eau formées durant la synthèse FT réagissent avec le CO selon l'équation :



ii) la réaction de disproportion de CO¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ qui permet une nucléation-croissance de couches carbonées à la surface du catalyseur :



En général, la réaction de retour à l'eau a lieu dans des conditions de forte production d'eau, i.e., de fortes conversions de CO⁷⁰ alors que la réaction de disproportion de CO se produit en présence d'importantes quantités/dissociation de CO ou à des températures élevées.

Dans notre cas, la détection du maximum de CO₂ est importante à une température élevée de 400°C, ce qui suggère qu'ici la réaction de disproportion de CO est probable.

Concernant la formation d'hydrocarbures C₁-C₄₊ (Figure 62d-h), les courants ioniques de méthane (caractérisé par le rapport m/z=15), de C₂ (m/z=25) et de C₃ (m/z=26) augmentent avec la durée de chauffage à 220°C. Après 150 min de réaction, leurs quantités maximales détectées sont atteintes à 220°C et lorsque nous chauffons de 400°C à 600°C un pic de production de ces produits (C₁ et C₃) est observé. Ces résultats soulignent une activité du catalyseur plus importante à haute température (400-600°C).

L'ordre de détection croissant probable sous 1 bar de syngas à 220°C serait : C₄₊ < C₃ < C₂ < C₁.

Bien que la réaction de synthèse FT sous pression atmosphérique ne favorise pas la croissance de chaînes et que la configuration actuelle de notre système de MET *operando* ne nous permette pas d'étudier tous les fragments principaux d'hydrocarbures plus lourds (C_{5+}), nous ne pouvons pas exclure l'hypothèse de leur formation. En effet, Chu et al.⁹¹, ont démontré la formation d'hydrocarbures C_{5+} durant la réaction sous syngas à 1 bar et à 200°C dans un réacteur à lit fixe sur des catalyseurs de cobalt supportés sur alumine. Malgré une faible conversion de 5,6 % sur un catalyseur de Co(15%pds)/Al₂O₃-9,5nm, les auteurs ont rapporté une sélectivité vers le méthane de l'ordre 70%. Bezemer et al., ont également rapporté la formation d'hydrocarbures C_{5+} durant le suivi sous 1 bar de syngas atmosphérique et à 210°C sur des nanoparticules de cobalt supportées sur des nanofibres de carbone.⁷⁴

4.3.3 Conclusion

En utilisant un MET en mode *operando*, nous avons pu suivre la réduction et le comportement en fonctionnement d'un catalyseur FT de référence (Co-Pt/Al₂O₃-SiO₂-16nm). En utilisant ce catalyseur, nous avons identifié des phénomènes caractéristiques liés à la réduction des particules de Co₃O₄ : i) la densification de la structure des particules après le départ de l'oxygène ; ii) la disparition progressive des cavités dans les agrégats de Co₃O₄ vers 290-300°C et la fragmentation au sein des agrégats de particules vers 370°C ; iii) le changement de la morphologie des particules. D'autres phénomènes comme le frittage des particules par migration-coalescence vers 340°C et par mûrissement d'Ostwald à 430°C ont été également observés.

Durant le fonctionnement du catalyseur sous syngas, le suivi par imagerie STEM-HAADF a montré la mobilité des particules de cobalt avec une diminution de la taille de certaines particules et une augmentation dans d'autres cas. L'activité catalytique du catalyseur est confirmée par la détection d'hydrocarbures C_1 - C_{4+} (en accord avec la conversion vers des hydrocarbures de chaînes courtes attendues à pression atmosphérique) et CO₂.

Plus généralement, l'étude de ce catalyseur nous a permis d'établir une approche d'étude des catalyseurs durant leur activation sous H₂ et leur fonctionnement sous syngas. Nous allons nous servir de cette approche pour mieux comprendre et comparer l'influence des différentes caractéristiques microstructurales des catalyseurs sur leur comportement pendant les étapes d'activation et leur réactivité en synthèse Fischer-Tropsch.

4.4. Activation et réactivité des catalyseurs Fischer-Tropsch

La première étude a concerné l'effet du type de support (alumine ou silice) utilisé sur l'activation et le fonctionnement des catalyseurs. Pour cela, nous nous sommes intéressés à des catalyseurs ayant des tailles moyennes de particules de Co_3O_4 relativement petites (Co/SiO_2 -7nm et $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -6nm) puis plus grandes (Co/SiO_2 -12nm et $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -15nm) (voir le schéma de la Figure 63).

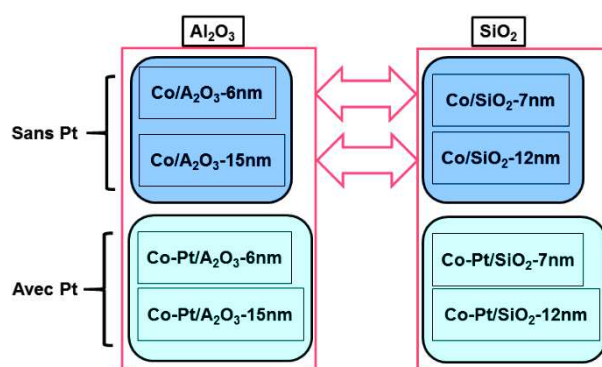


Figure 63. Étude de l'effet du support dans les catalyseurs de Co/SiO_2 et $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.4.1 Effet du support

4.4.1.a Catalyseurs avec petites tailles de particules de Co_3O_4 , non dopé au Pt

Activation des catalyseurs

Nous avons d'abord étudié l'impact du type de support sur l'activation des catalyseurs en exposant ceux présentant des particules de Co_3O_4 de petite taille (Co/SiO_2 -7nm et $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -6nm) sous 1 bar d' H_2 en augmentant la température entre 200°C et 430°C. Une première identification des zones d'intérêt des catalyseurs sous Ar a montré des particules relativement bien réparties sur la silice (Figure 64a et c) de même que sur l'alumine (Figure 64f et h). Un contraste relativement plus fort entre les particules et le support est observé sur le support de silice, ce qui est probablement dû à une densité plus importante de l'alumine par rapport à la silice. Le suivi sous H_2 des régions d'intérêt des catalyseurs et l'analyse du contraste HAADF ont montré la réduction du Co_3O_4 aussi bien sur silice (voir Figure 64a-e) que sur alumine (Figure 64f-j) à la fin de la montée en température à 430°C. Cependant, un frittage des particules relativement plus important est observé sur la silice par rapport à l'alumine. Ce phénomène est dû à une forte densité de particules sur le support favorisant leur coalescence mais surtout à une interaction plus faible entre les particules et la silice favorisant leur migration.

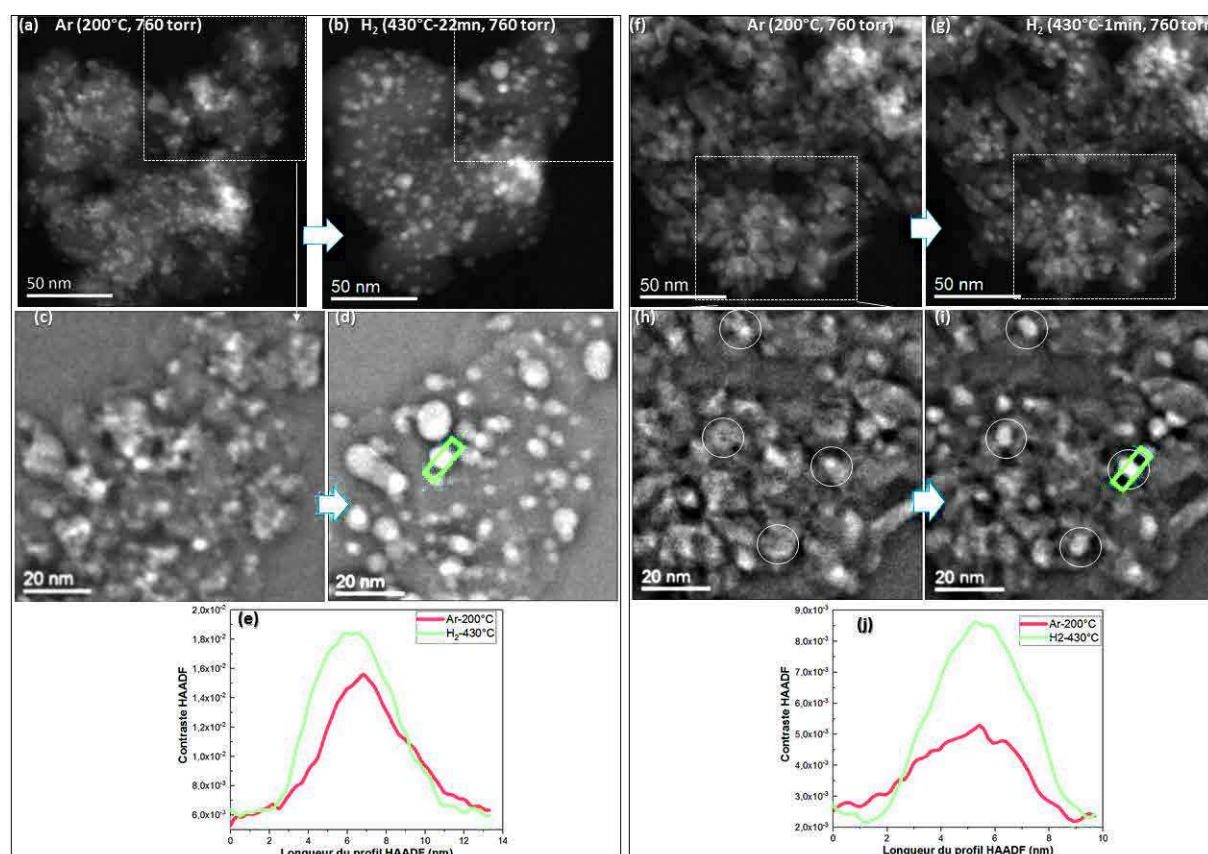


Figure 64. Images STEM-HAADF de l'exposition sous Ar puis sous H₂ des catalyseurs Co/SiO₂-7nm après 22 min (a-b) et Co/Al₂O₃-6nm après 1 min (f-g). Les images filtrées en (c-d) et (h-i) correspondent aux régions agrandies des zones encadrées dans les images précédentes. Contrastes HAADF sous Ar (en rouge) et H₂ (en vert) à 430°C (i et j) déterminés à partir des profils d'intensité sur les particules sélectionnées dans les images en (e) et (i).

À titre de rappel, Laure Braconnier⁶² a également étudié ces systèmes, par TPR et DRX *in situ*, et a mis en évidence que la réduction des particules est plus facilement réalisée sur le support de silice que sur le support à l'alumine. Sous mélange H₂-Ar (5%H₂-95%Ar), le profil TPR a indiqué des températures d'émergence de CoO vers 280°C et de Co⁰ vers 400°C pour la silice contre respectivement 320°C et 500°C pour l'alumine. Les analyses DRX *in situ* sous 1 bar d'H₂ ont montré l'apparition de Co hc vers 300°C-350°C et le Co cfc vers 350°C-400°C pour le catalyseur Co/Al₂O₃-6nm contre respectivement 250°C-300°C et 300°C-350°C pour le catalyseur Co/SiO₂-7nm. Mais pour cela, un palier en température d'1h30 min a été réalisé tous les 50°C entre 200°C et 500°C. Plusieurs autres études ont confirmé la même tendance avec une réduction des particules plus facile sur la silice que l'alumine, et qui est due à une interaction plus faible entre les particules et la silice.^{87,96}

Pour mieux évaluer l'influence du support, nous avons suivi l'évolution de la phase active sur les différents catalyseurs d'une part pendant la montée en température, puis lors du palier à 430°C.

Suivi pendant la montée en température

Le suivi de l'évolution des caractéristiques de particules correspondant aux deux catalyseurs durant la montée à 430°C sous H₂ a confirmé une réduction plus facile des particules d'oxyde de cobalt lorsqu'elles sont déposées sur la silice (voir Figure 65). La température caractéristique de l'activation du processus de réduction a été estimée pour le catalyseur sur support de silice vers 240°C (cf. Figure 65b) contre 300°C pour celui sur l'alumine (voir Figure 65f). De plus, la réduction semble être achevée rapidement vers 360°C sur la silice (voir Figure 65c).

En effet, sur la silice, la disparition des cavités dans les particules (cf. cercle noté « 2 ») et la fragmentation des agrégats (cercle n°3) apparaissent déjà vers 240°C. Ces phénomènes ont lieu en concomitance avec le début de frittage des particules. Puis, entre 240°C et 360°C (voir Figure 65c), un léger changement de la morphologie vers des particules de forme quasi-sphérique a lieu et la migration-coalescence des particules est observée entre plusieurs particules proches. Après 360°C, la migration-coalescence des particules est l'unique phénomène constaté (cf. Figure 65d). Mais, il s'agit là d'un phénomène minoritaire qui ne concerne pas les particules individuelles isolées sur le support.

Dans le cas de l'alumine (Figure 65e-f), la densification des particules (voir zones encerclées en f) et la perte de cavités dans des particules apparaissent tardivement vers 300°C. Puis, durant la montée entre 340°C-380°C, la fragmentation de certaines particules (g) est observée et les phénomènes de densification et de perte de cavités des particules (g-h) se poursuivent jusqu'à 430°C.

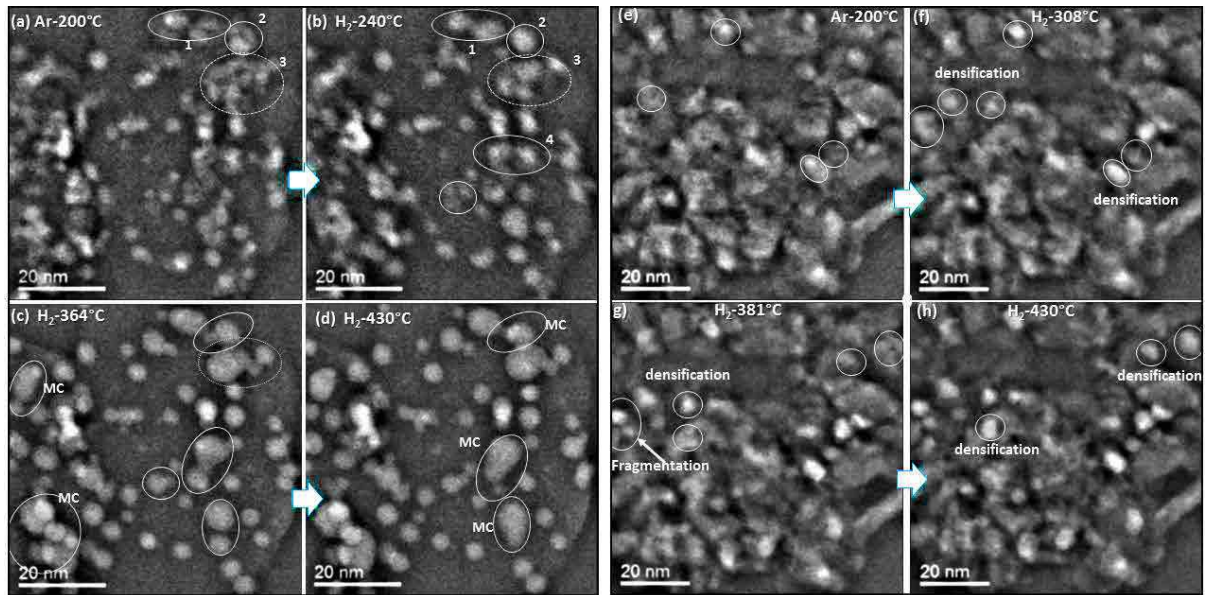


Figure 65. Images filtrées des catalyseurs $\text{Co/SiO}_2\text{-7nm}$ (a-d) et $\text{Co/Al}_2\text{O}_3\text{-6nm}$ (e-h) initialement observés sous Ar (a et d) puis le suivi in-situ de la montée en température jusqu'à 430°C sous H_2 (b-d et f-h).

Suivi pendant la durée du traitement thermique sous H_2 à 430°C

Une durée de traitement thermique plus importante peut généralement augmenter le taux de réduction du cobalt. Ainsi, nous avons suivi l'évolution de la phase active des catalyseurs à différentes durées de palier sous H_2 à 430°C (Figure 66). Dans les deux catalyseurs ($\text{Co/SiO}_2\text{-7nm}$ et $\text{Co/Al}_2\text{O}_3\text{-6nm}$), la morphologie de type sphérique des particules est conservée, ce qui montre une stabilité du catalyseur. De même, la taille moyenne des particules est globalement maintenue, puisque celle-ci passe de $5,3 \pm 1,6\text{nm}$ à $5,4 \pm 1,7\text{nm}$ pour le catalyseur $\text{Co/SiO}_2\text{-7nm}$ et de $5,2 \pm \text{nm}$ à $5,5 \pm 1,2\text{nm}$ pour le $\text{Co/Al}_2\text{O}_3\text{-6nm}$. Cette conservation de microstructure de la phase active est importante pour les propriétés catalytiques. Le suivi de la densification des particules n'indique pas un degré de réduction plus important après 1h ou 2h sous H_2 à 430°C , ce qui pourrait suggérer que la réduction de ces particules est déjà totale après 1h. Il n'est toutefois pas exclu que certaines particules d'oxydes soient encore présentes.

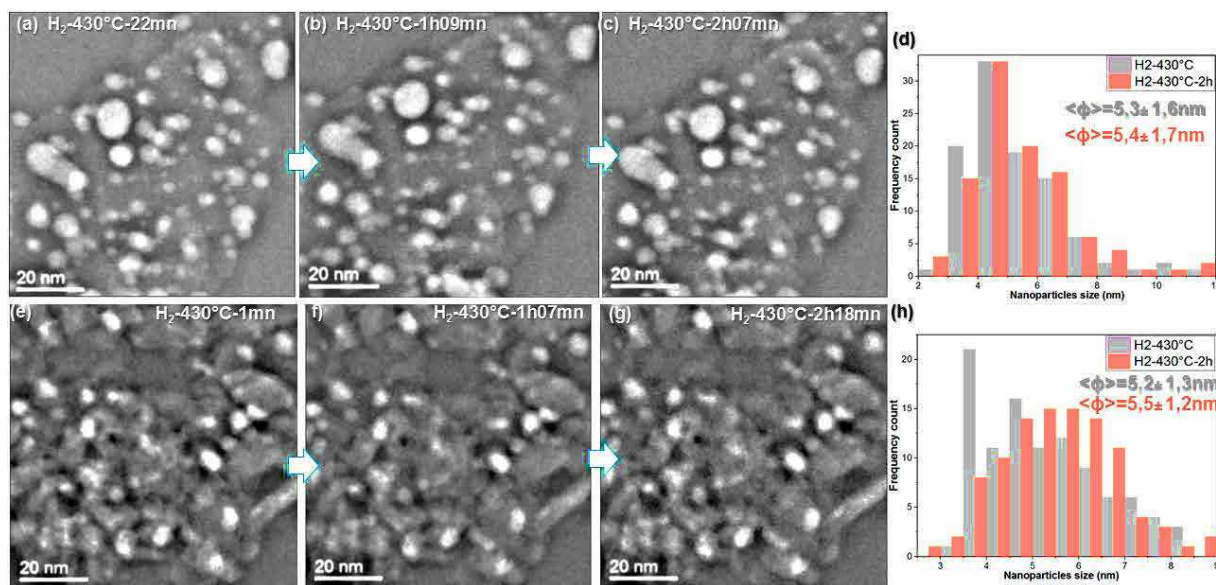


Figure 66. Images STEM-HAADF filtrées correspondant au suivi in-situ des catalyseurs $\text{Co/SiO}_2\text{-7nm}$ (a-c) et $\text{Co/Al}_2\text{O}_3\text{-6nm}$ (e-g) à différentes durées de traitement thermique à une température constante de 430°C . Histogrammes de la taille moyenne des particules des catalyseurs $\text{Co/SiO}_2\text{-7nm}$ (d) et $\text{Co/Al}_2\text{O}_3\text{-6nm}$ (h) sous H_2 à 430°C au début du palier et après 2h.

Comportements sous syngas

Après l'activation, les comportements de ces catalyseurs, $\text{Co/SiO}_2\text{-7nm}$ et $\text{Co/Al}_2\text{O}_3\text{-6nm}$, ont été étudiés sous 1 bar de syngas à 220°C pendant 1h. Cette durée de fonctionnement relativement courte a été choisie pour des raisons pratiques. La désactivation subie par le catalyseur en fonctionnement sera simulée en travaillant à haute température. En suivant plusieurs régions d'intérêt de ces catalyseurs, les images STEM-HAADF ont montré une stabilité globale de la morphologie. La taille moyenne des particules est également conservée dans les deux supports. Celle-ci passe de $5,4 \pm 1,7 \text{ nm}$ à $6,1 \pm 1,6 \text{ nm}$ pour la silice et de $5,5 \pm 1,2 \text{ nm}$ à $5,0 \pm 1,0 \text{ nm}$. Cette stabilité de la microstructure des catalyseurs est attendue après une durée de fonctionnement relativement courte. Toutefois, comme le montrent les particules indiquées par des flèches en Figure 67e et f, quelques rares particules ont disparu sur le support d'alumine, probablement à la suite de leur diffusion (flèches sur Figure 67) et coalescence avec d'autres particules, ce qui démontre une évolution du catalyseur.

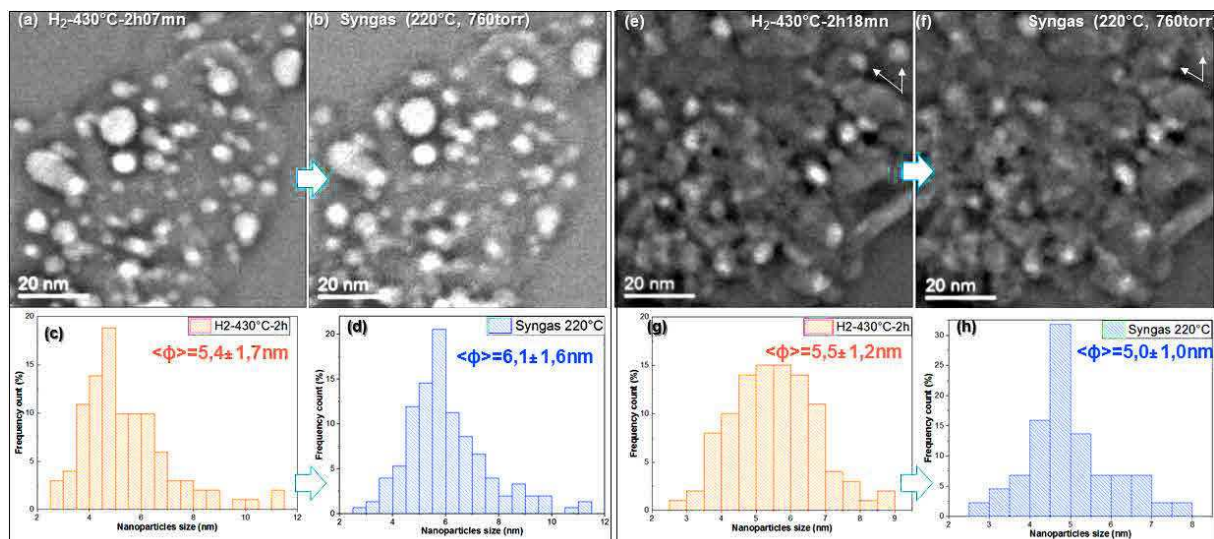


Figure 67. Images STEM-HAADF filtrées des catalyseurs $\text{Co/SiO}_2\text{-7nm}$ et $\text{Co/Al}_2\text{O}_3\text{-6nm}$ observés sous H_2 (a et e) puis après 1h de fonctionnement sous syngas (b et f). Histogrammes de la distribution de taille des particules après 2h de sous H_2 à 430°C (c et g) et durant la première heure de fonctionnement sous syngas (d et h).

Analyse des produits de réaction

Le suivi des produits de réaction a confirmé la formation d'hydrocarbures $\text{C}_1\text{-C}_4+$ (Figure 68). L'analyse relative des fragments principaux d'hydrocarbures C_1 ($m/z=15$), C_2 ($m/z=27$ (non montré) et 25), C_3 ($m/z=26$) et C_4+ ($m/z=43$) par rapport au CO ($m/z=28$) a montré le même ordre croissant de détection des produits dans les deux catalyseurs : $\text{C}_4+ < \text{C}_3 < \text{C}_2 < \text{C}_1$. Le profil des courants ioniques montre une tendance à l'augmentation avec le temps de la sélectivité en hydrocarbures $\text{C}_1\text{-C}_3$ pour les deux types de support. Une sélectivité plus stable vers le C_4+ est obtenue pour le catalyseur supporté sur silice. En effet, après avoir atteint sa valeur maximale (30 min), la quantité de C_4+ détectée ($m/z=43$) diminue légèrement avant de se stabiliser (45 min) sur l'alumine alors qu'une stabilisation de cette masse est observée avec la silice.

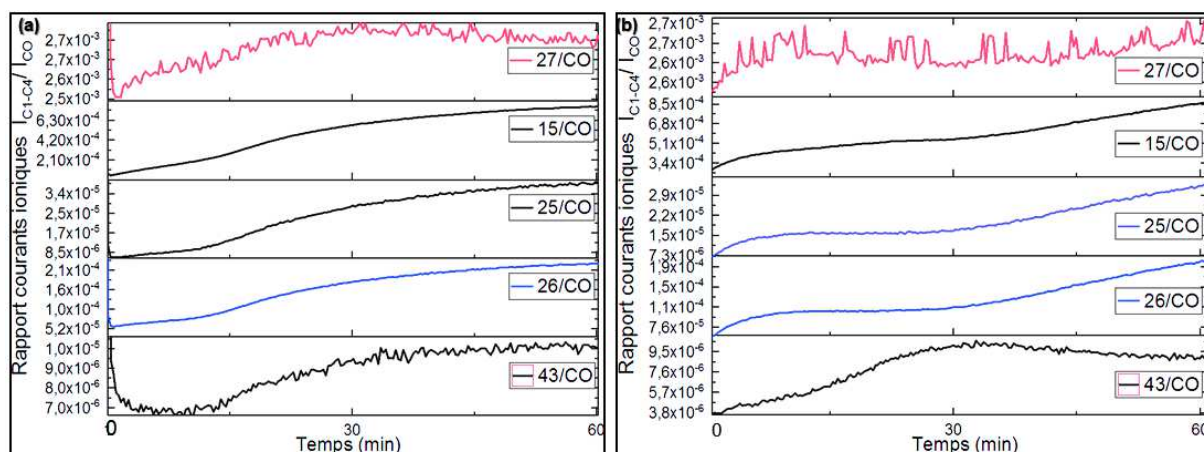


Figure 68. Suivi par spectrométrie de masse des rapports de courants ioniques correspondant aux principaux fragments des composés C_1 ($m/z=15$), C_2 ($m/z=27$ et $m/z=25$), C_3 ($m/z=26$) et C_{4+} ($m/z=43$) rapporté à celui de CO en fonction du temps sous 1 bar de syngas ($CO/H_2=2$) à $220^\circ C$, pour les catalyseurs Co/SiO_2-7nm (a) et Co/Al_2O_3-6nm (b).

Les maximums des rapports de courants ioniques correspondant aux fragments C_1-C_{4+} sur celui de CO ont été étudiés (Figure 69). Ainsi, le support de silice présente une conversion en C_2-C_3 légèrement plus importante que l'alumine. Ce dernier présente des conversions plus importantes en C_1 et C_{4+} . Précisons que dans ce diagramme nous avons considéré uniquement le fragment $m/z=25$ pour les hydrocarbures C_2 , en raison de la contribution de CO ($m/z=28$) avec le fragment $m/z=27$, nous n'avons pas présenté cette masse sur charge. Par conséquent, les hydrocarbures C_2 sur la figure paraissent moins importants que C_3 quantifiés à travers le fragment de masse $m/z=26$.

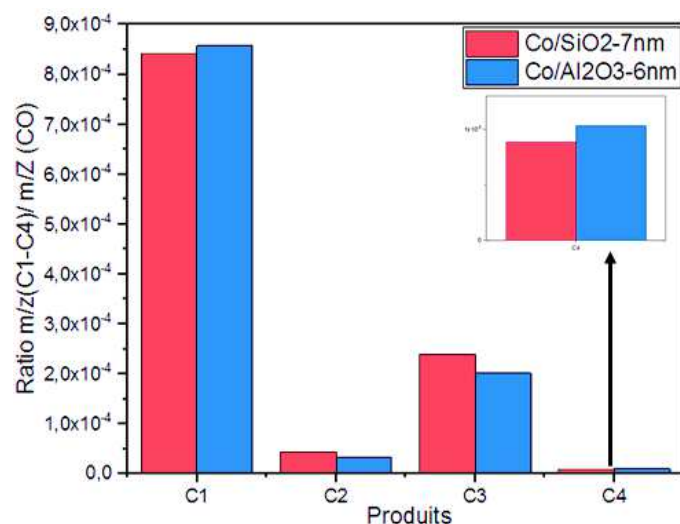


Figure 69. Diagramme des valeurs maximums des produits de réaction de type C₁-C₄+ détectés durant la réaction Fischer-Tropsch sur les catalyseurs Co/SiO₂-7nm et Co/Al₂O₃-6nm.

4.4.1.b Catalyseurs avec grandes tailles de particules de Co₃O₄, non promus au Pt

À titre de rappel, la nature du support n'est pas le seul paramètre influent et il est également nécessaire de contrôler la taille des particules de cobalt pour espérer améliorer les propriétés catalytiques. Nous avons donc également étudié l'évolution des cristallites de Co₃O₄ de grandes tailles durant la réduction et le fonctionnement sous syngas en considérant les deux types de support, silice et alumine.

Activation des catalyseurs

Le suivi de plusieurs régions du catalyseur Co/SiO₂-12nm pendant le traitement thermique sous H₂ jusqu'à 430°C a clairement montré des signes de réduction des particules sur la silice (voir Figure 70a-d) : le changement de la morphologie en des particules quasi-sphériques et leur densification (Figure 70e). En revanche, les modifications du catalyseur Co/Al₂O₃-15nm sont très peu perceptibles même après 2h d'exposition sous H₂ à 430°C (Figure 70e-h). Ceci est probablement dû à une interaction plus forte entre les particules et le support d'alumine.⁸⁷ Cependant, l'analyse du contraste a montré une densification des particules, signe de réduction. Laure Braconnier^{62,171} a également rapporté une réduction plus facile sur le catalyseur Co/SiO₂-12nm par rapport au catalyseur Co/Al₂O₃-15nm. En effet, l'analyse TPR a montré la réduction de Co₃O₄ en CoO vers 260-280°C puis de CoO en Co⁰ vers 380°C dans le catalyseur Co/SiO₂-12nm contre 350°C pour le CoO et 400°C pour le Co⁰ pour le catalyseur Co/Al₂O₃-15nm. De plus, l'étude DRX a permis d'identifier les deux phases de Co hc et Co cfc vers 250-300°C pour le catalyseur Co/SiO₂-12nm contre 300-350°C pour le catalyseur Co/Al₂O₃-15nm.

Nous avons donc étudié plus en détail les évolutions du catalyseur supporté sur silice lors de la montée en température à 430°C et pendant le palier à cette température.

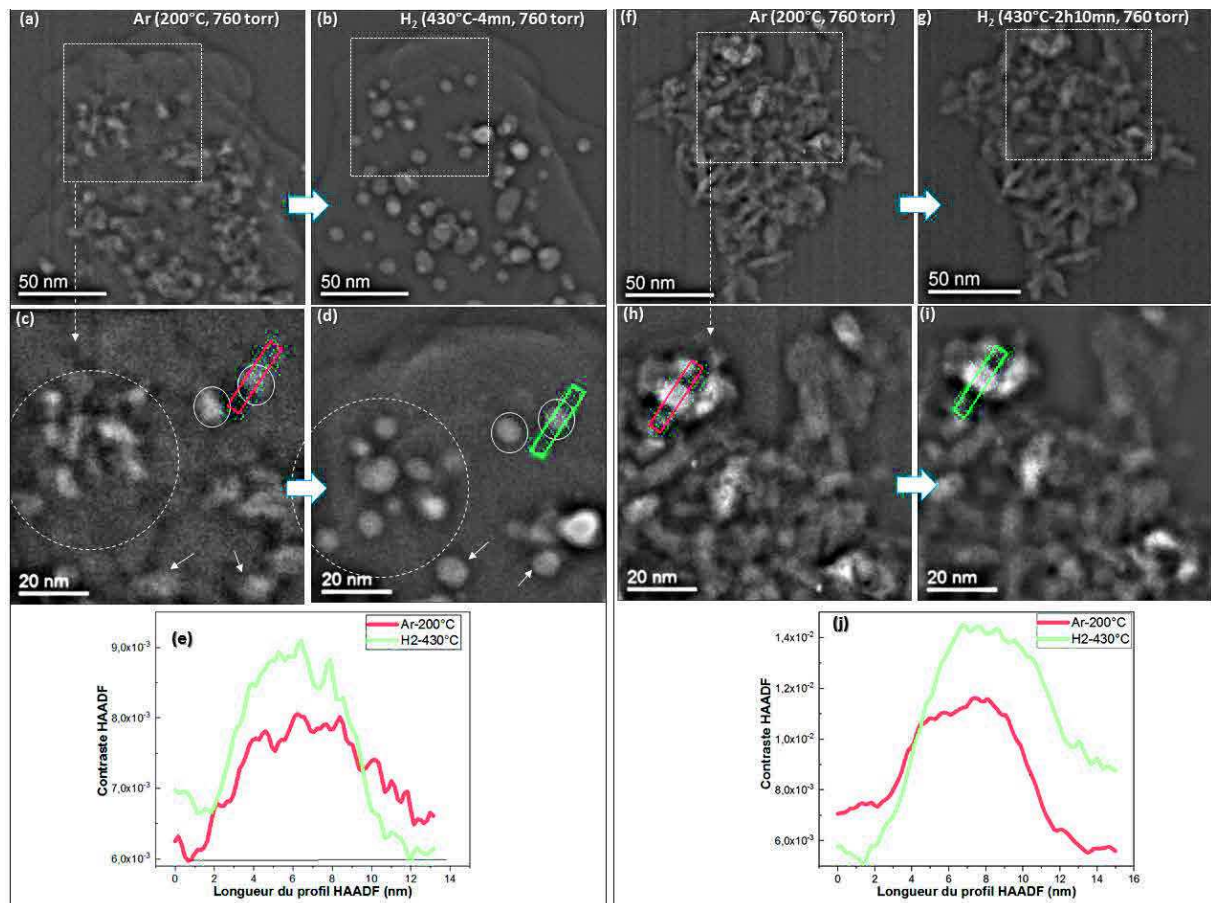


Figure 70. Images STEM-HAADF filtrées correspondant à l'exposition sous Ar puis sous H_2 des catalyseurs Co/SiO_2-12nm (a-b) et Co/Al_2O_3-15nm (e-f). Les images en (c-d) et (g-h) sont des vues agrandies des zones encadrées dans les images à plus faible grandissement. Contrastes HAADF sous Ar (en rouge) et H_2 (en vert) à 430°C (i et j) déterminés à partir des profils d'intensité sur les particules sélectionnées dans les images en (d) et (i).

Suivi pendant la montée en température sur le catalyseur Co/SiO_2-12nm

Dans le catalyseur Co/SiO_2-12nm , où la réduction des particules a été facile, nous avons suivi l'évolution des particules durant la montée en température sous H_2 (Figure 71). Le début de la densification des particules a lieu vers 250-280°C (Figure 71b) avec l'augmentation du contraste entre les particules et le support (voir particule n° « 1 »). Il faut rappeler que des signes de réduction ont été constatés à une température vers 240°C pour le catalyseur CO/SiO_2-7nm . Ainsi, il s'agit des températures d'émergence de la réduction qui sont proches pour les deux tailles de catalyseurs sur silice. La fragmentation des agrégats a été également constatée dans cette gamme de température de 250°C-280°C. Puis, entre 300°C et 370°C (Figure 71c-d), un

changement important est observé dans la morphologie des particules individuelles et des agrégats de particules, i.e. celle-ci passe d'une forme légèrement allongée vers une morphologie plus sphérique. Dans cette même gamme de température, le frittage a lieu dans certaines particules (voir particules n° « 2 ») ainsi que la fragmentation dans des agrégats de particules (voir particule indiquée n° « 3 »). Entre 370°C et 400°C (Figure 71d-e), l'ensemble des modifications sur les particules individuelles et les agrégats de particules semble être achevé et uniquement la coalescence des particules se poursuit à 430°C (voir particule n° « 4 » en f).

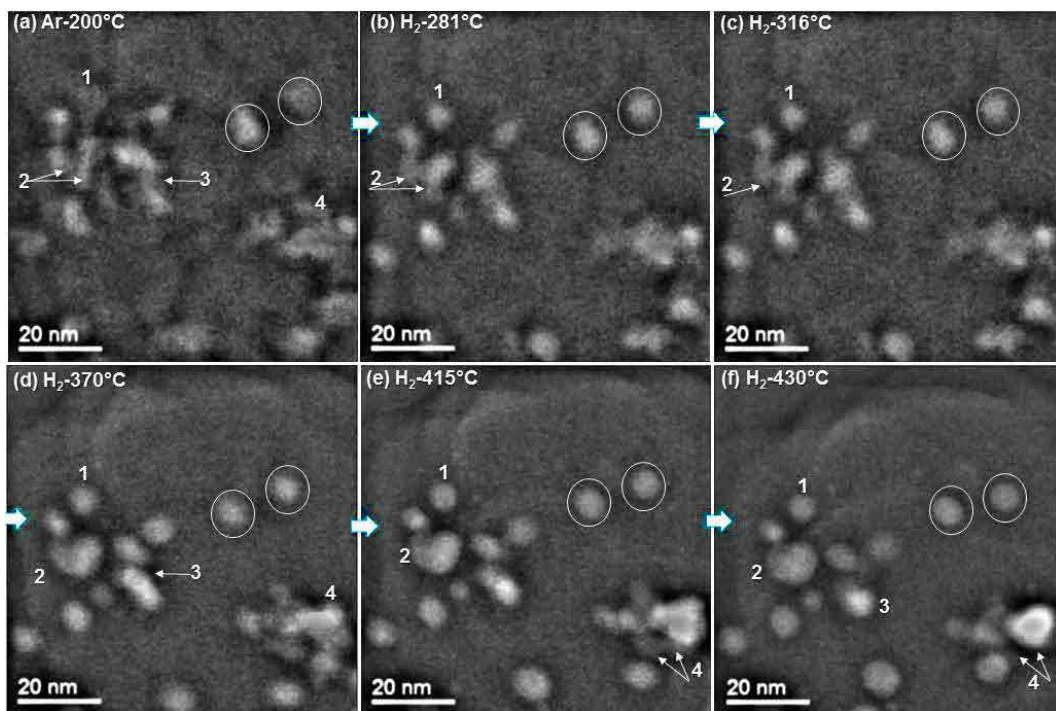


Figure 71. Images STEM-HAADF filtrées de quelques particules typiques dans le catalyseur Co/SiO₂-12nm initialement observées sous Ar (a) et de leur suivi in-situ durant la montée en température à 430°C sous H₂ (b-f).

Suivi pendant le palier sous H₂ à 430°C

Le suivi du catalyseur Co/SiO₂-12nm durant le traitement thermique à 430°C sous H₂ après 1h20 min et 2h10 min a montré une stabilité en ce qui concerne la morphologie. La taille moyenne des particules est passée de 8,9±2,6nm à 9,1±2,5nm. (Figure 72), ce qui suggère que la majorité des particules sont réduites à 430°C. Les phénomènes de diffusion et de frittage des particules (voir zone indiquée par une flèche) sont négligeables. Cette stabilité de la phase active est cruciale pour obtenir de bonnes performances catalytiques.

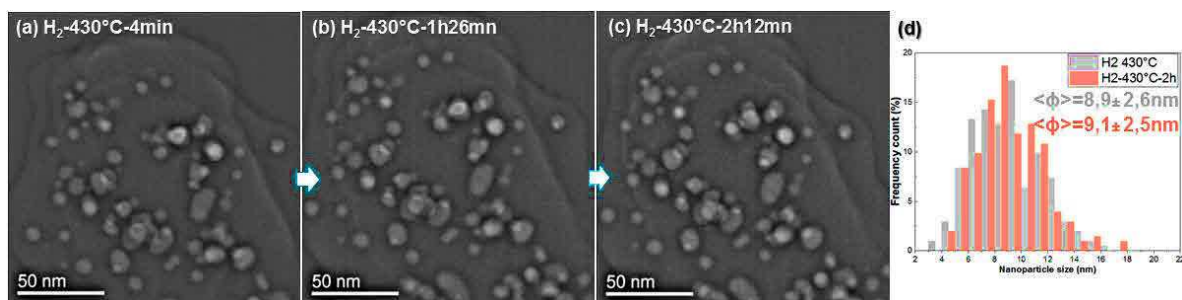


Figure 72. Images filtrées correspondant au suivi in-situ du catalyseur Co/SiO₂-12nm à 430°C sous H₂ après 4min (a), 1h30min (b) et 2h10min (c). Histogramme de la distributions de taille des catalyseurs sous H₂ à 430°C et après 2h à 430°C (d).

Comportement sous syngas

Après l'activation, nous avons suivi sous 1 bar de syngas (H₂/CO=2) à 220°C les deux catalyseurs (Co/SiO₂-12nm et Co/Al₂O₃-15nm). La morphologie des particules est conservée sous syngas pour le catalyseur Co/SiO₂-12nm (Figure 73a-b). De plus, la taille moyenne des particules est maintenue à 9,9±2,9 nm (Figure 73c). Par contre, dans le catalyseur supporté sur alumine (Figure 73d-f), des modifications associées à la diffusion des particules ont été observées. Il pourrait s'agir de la poursuite de la réduction des particules. En effet, les réactifs H₂ et CO sont connus pour leurs propriétés réductrices et plusieurs études ont montré une réduction des particules ou la poursuite de leur réduction en présence de ces gaz.^{62,97,172,173}

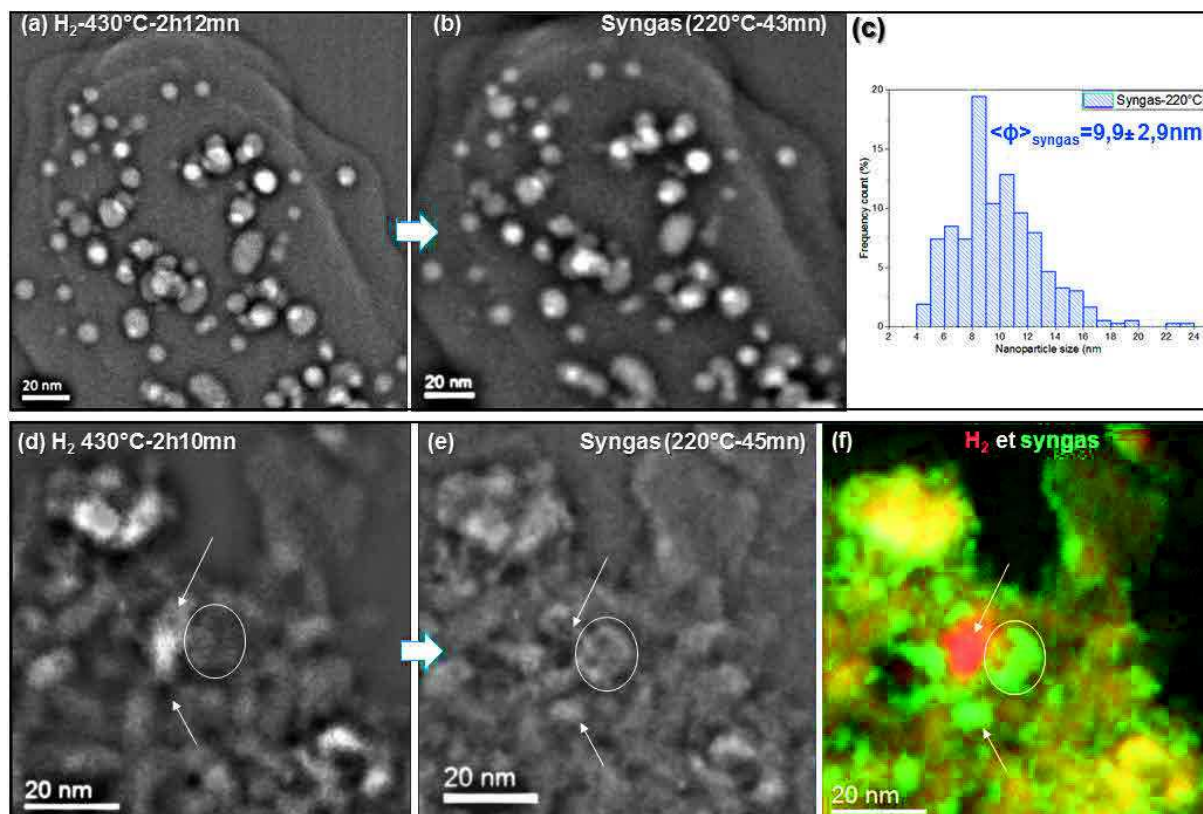


Figure 73. Images STEM-HAADF filtrées correspondant au suivi in-situ de l'évolution des catalyseurs de Co/SiO₂-12nm et Co/Al₂O₃-15nm sous H₂ (a et d) puis sous syngas (b et e). Histogramme de la distribution de taille des particules du catalyseur Co/SiO₂-12nm. Superpositions des images colorisées (d) et (e) du catalyseur Co/Al₂O₃-15nm (f).

Analyse des produits de réaction

Le suivi des produits de réaction a confirmé la formation d'hydrocarbures C₁-C₄₊ (Figure 74). Un profil de courant ionique similaire à celui observé sur les catalyseurs de petites tailles est constaté : i) l'ordre croissant de maximum des produits détectés est C₄₊ < C₃ < C₂ < C₁ ; les fragments C₁-C₃ détectés augmentent avec la durée d'exposition sous syngas ; une légère diminution avant une stabilisation avec le temps de la quantité du fragment C₄₊ (m/z=43) est constatée sur l'alumine alors qu'une augmentation a lieu sur la silice. Cette différence dans la détection de C₄₊ pourrait être liée à un état de réduction des particules plus avancé sur la silice.

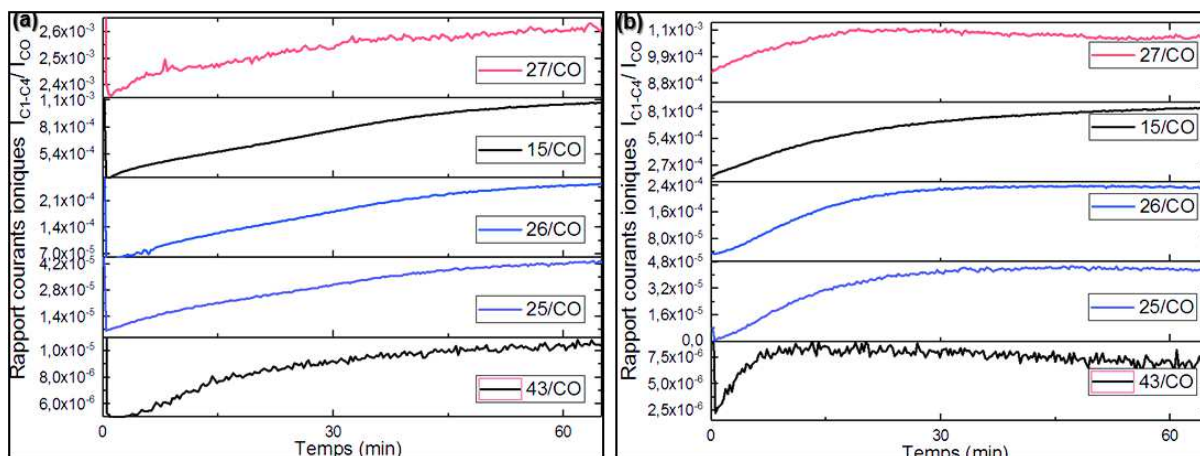


Figure 74(a) Suivi par spectrométrie de masse des rapports de courants ioniques correspondant aux principaux fragments des composés C_1 ($m/z=15$), C_2 ($m/z=27$ et 25) C_3 ($m/z=26$) et C_{4+} ($m/z=43$) rapportés à celui de CO en fonction de temps sous 1 bar de syngas ($CO/H_2=2$) à $220^\circ C$, pour les catalyseurs Co/SiO_2-12nm (a) et Co/Al_2O_3-15nm (b).

Une comparaison des valeurs maximales des rapports de courants ioniques des fragments C_1-C_{4+} sur celui de CO a montré une formation plus importante dans l'ensemble des produits C_1-C_{4+} avec la silice (Figure 75). Ce résultat est probablement lié à l'étape de réduction qui a permis d'obtenir plus de phase active sur la silice.

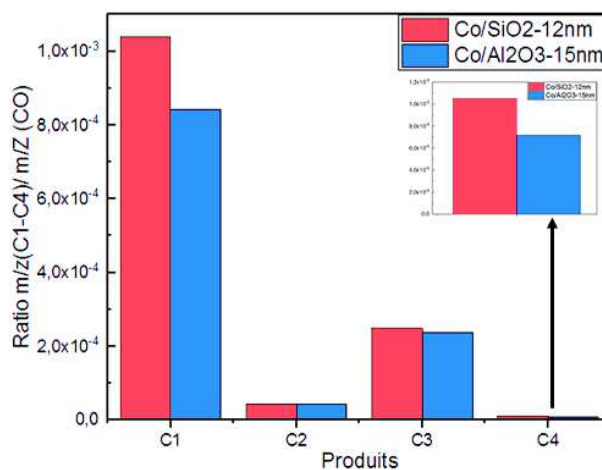


Figure 75. Diagramme des valeurs maximales des produits de C_1-C_{4+} détectés durant la réaction Fischer-Tropsch sur les catalyseurs de grande taille des particules Co/SiO_2-12nm (en rouge) et Co/Al_2O_3-15nm (en bleu).

4.4.2 Effet de la promotion par le platine

4.4.2.a Catalyseurs avec petites tailles de particules de Co_3O_4

La promotion du catalyseur avec le platine a pour rôle de diminuer la température de réduction et d'accroître son taux de réduction, ce qui permet d'atteindre des conversions de CO plus importantes en hydrocarbures.^{61,95,96,158} Comme pour les catalyseurs précédents, nous allons présenter l'évolution de la phase active durant l'activation et sous syngas des catalyseurs promus au Pt (voir Figure 76).

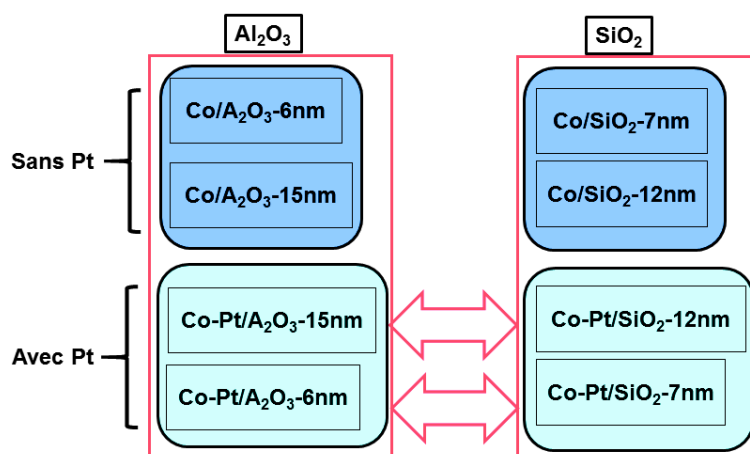


Figure 76. Schéma de l'étude de l'effet de la promotion dans les catalyseurs de Co/SiO_2 et $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$.

Activation des catalyseurs

Les images de la Figure 77(a, c) et (e, g) présentent respectivement des régions typiques des catalyseurs Co-Pt/SiO_2 -7nm et $\text{Co-Pt/Al}_2\text{O}_3$ -6nm à l'étape initiale sous 1 bar d'argon à 200°C. Une structure creuse est initialement observée dans les particules sur silice (Figure 77c). Durant la montée en température à 430°C sous 1 bar d' H_2 , l'identification des paramètres tels que la disparition des cavités dans les particules, la densification des particules ont montré la réduction des particules pour les deux catalyseurs Co-Pt/SiO_2 -7nm et $\text{Co-Pt/Al}_2\text{O}_3$ -6nm (Figure 77). Pour le catalyseur supporté sur silice, la réduction était déjà complète dans le catalyseur non promu, l'ajout de platine n'apporte que peu de bénéfice. Dans le cas de l'alumine (Figure 77f-j), la réduction des particules apparaît beaucoup plus marquée en présence du Pt : disparition des cavités dans les particules et agrégats ; fragmentation d'agrégats de particules ; formation de particules sphériques ; et densification des particules.

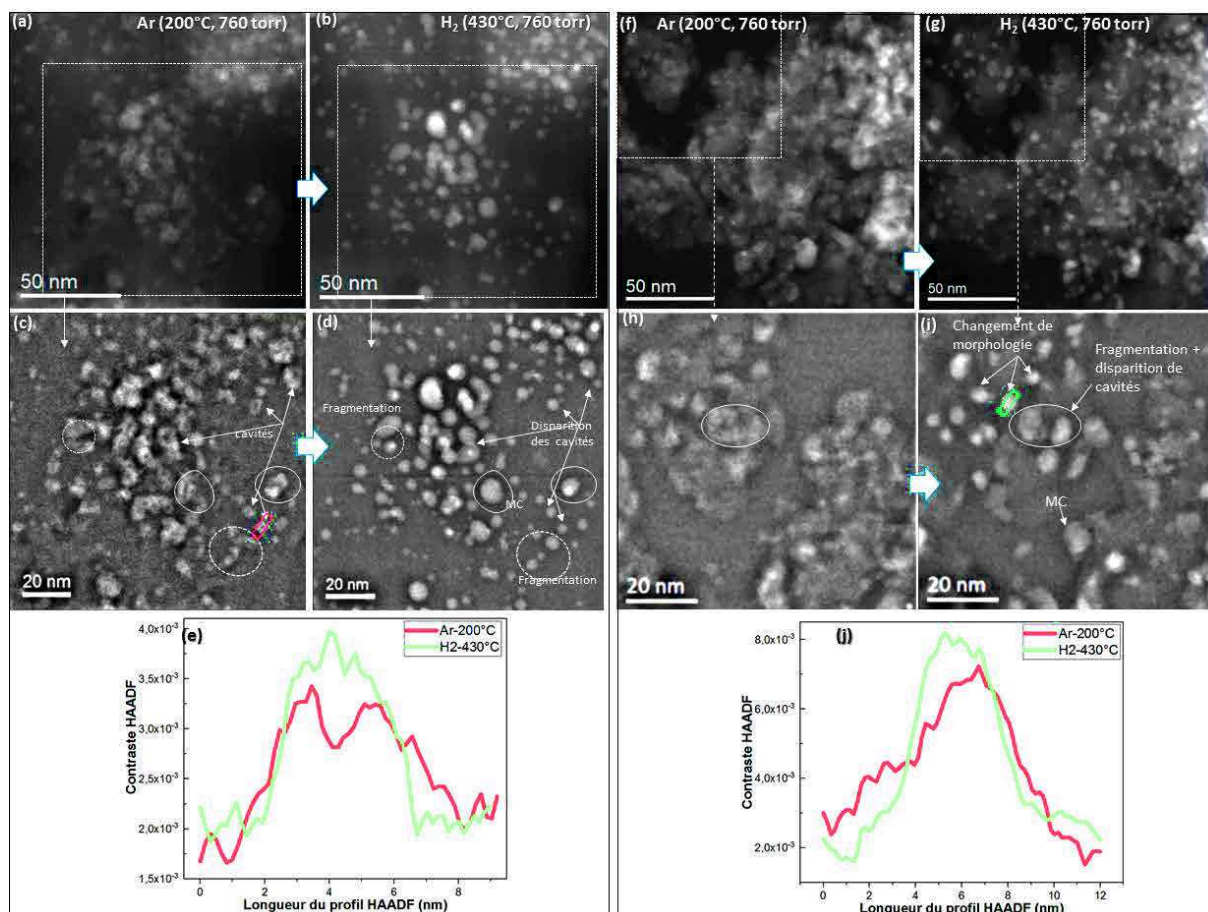


Figure 77. Images STEM-HAADF d'une région typique des catalyseurs Co-Pt/SiO₂-7nm (a-b) et Co-Pt/Al₂O₃-6nm (f-g) exposés sous Ar puis sous H₂. Images filtrées des zones marquées sur les images précédentes (c-d et h-i). Contrastes HAADF sous Ar et H₂ à 430°C (j et i) déterminés à partir des profils d'intensité sur les particules sélectionnées dans les images en (c) et (h).

Effet de la montée en température sous H₂

Dans le catalyseur Co-Pt/SiO₂-7 nm, le suivi de l'évolution de la phase active des catalyseurs durant la montée en température (Figure 78) a montré un début de réduction vers 230°C-240°C, correspondant à la disparition des cavités dans les particules et la formation des particules sphériques. Entre 240°C et 280°C, la réduction est poursuivie et accentuée dans les différentes zones du catalyseur avec la continuation de la fragmentation des agrégats et disparition des cavités. Entre 280°C et 300°C (Figure 78c), la migration-coalescence (MC) des particules est observée. Ce phénomène se poursuit avec l'augmentation de la température jusqu'à 430°C (Figure 78d).

Dans le cas du catalyseur Co-Pt/Al₂O₃-6nm (Figure 78e-h), aucune évolution des particules n'est observée jusqu'à 270°C. Entre 280°C et 300°C, apparaissent la densification des particules ainsi que la fragmentation des agrégats de particules. Vers 300°C-350°C, la

disparition des cavités dans les particules est observée. Après, entre 350°C et 430°C, la densification est poursuivie, mais le frittage par migration et coalescence des particules est identifié dans plusieurs zones du catalyseur.

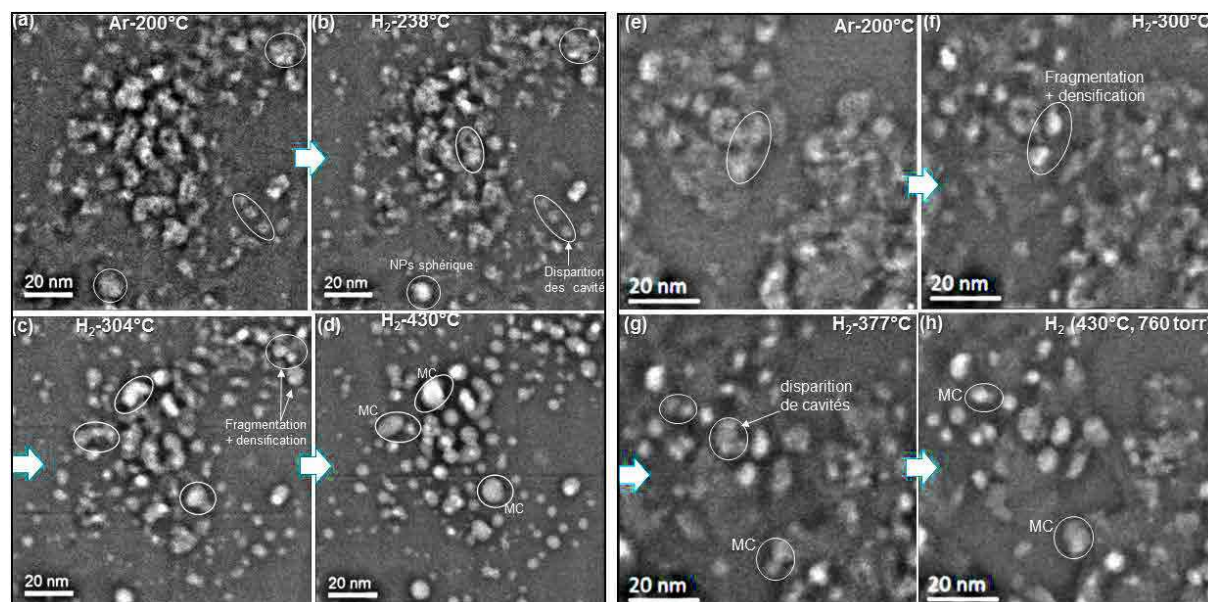


Figure 78. Images STEM-HAADF filtrées des catalyseurs $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-}7\text{nm}$ et $\text{Co-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{nm}$ observés sous Ar (a et e) et suivi *in-situ* de la montée en température à 430°C sous H_2 (b-d et f-h).

À noter qu'une étude TPR, sous mélange $\text{H}_2\text{-Ar}$ (5% $\text{H}_2\text{-}95\%\text{Ar}$), a confirmé des températures d'émergence de CoO vers 250°C et de Co^0 vers 500°C pour le catalyseur $\text{Co-Pt}/\text{SiO}_2\text{-}7\text{nm}$ contre respectivement 250°C et 450°C pour le $\text{Co-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{nm}$. Une analyse DRX *in situ* réalisée sous 1 bar d' H_2 a confirmé l'apparition des phases de CoO vers 200°C pour les catalyseur $\text{Co-Pt}/\text{SiO}_2\text{-}7\text{nm}$ et 250°C pour le catalyseur $\text{Co-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{nm}$. Les deux phases de Co^{hc} et Co^{cfc} sont simultanément formées vers 300°C dans les deux catalyseurs. Ainsi, l'ajout de Pt permet de réduire la température de réduction des catalyseurs, notamment celui sur alumine.

Durée du palier sous H_2 à 430°C

L'étude de la durée du traitement thermique à 430°C sous H_2 a montré une stabilité de la morphologie des particules aussi bien dans le catalyseur $\text{Co-Pt}/\text{SiO}_2\text{-}7\text{nm}$ (Figure 79a-c) que $\text{Co-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{nm}$ (Figure 79d-f). La taille moyenne des particules est stable durant la durée du palier de réduction à 430°C sous H_2 . Celle-ci est passée de $6,2 \pm 2,3$ nm (sous $\text{H}_2\text{-}430^\circ\text{C}$) à $6,1 \pm 1,9$ nm (après 3h sous H_2) pour le catalyseur $\text{Co-Pt}/\text{SiO}_2\text{-}7\text{nm}$ et reste à $5,0 \pm 1,0$ nm après 2h de réduction pour le catalyseur $\text{Co-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{nm}$.

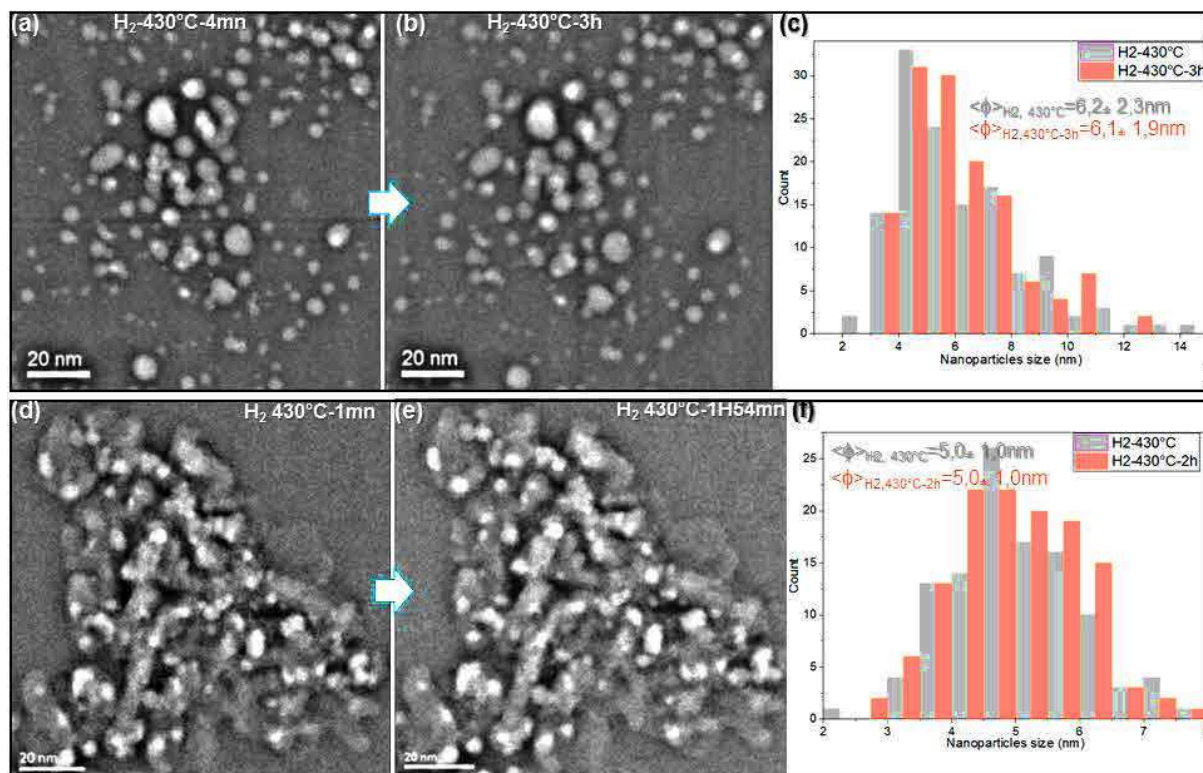


Figure 79. Images STEM-HAADF filtrées correspondant au suivi *in-situ* des catalyseurs Co-Pt/SiO₂-7nm (a-b) et Co-Pt/Al₂O₃-6nm (d-e) à différentes durées de chauffage à 430°C. Histogrammes de la distribution de taille des particules des catalyseurs Co-Pt/SiO₂-7nm (c) et Co-Pt/Al₂O₃-6nm (f) sous H₂ à 430°C et après 2h et 3h...

Comportements des catalyseurs sous syngas

Après l'activation des particules, nous avons étudié le fonctionnement des deux catalyseurs sous 1 bar de syngas à 220°C pendant 1 heure. Les images STEM-HAADF du suivi *in-situ* sous syngas (Figure 80) ont montré une stabilité globale de la morphologie des particules pour les deux catalyseurs. Des tailles moyennes de $7,1 \pm 2,4$ nm pour le catalyseur sur silice (Co-Pt/SiO₂-7nm) et $5,7 \pm 1,1$ nm pour celui sur alumine (Co-Pt/Al₂O₃-6nm) ont été obtenues.

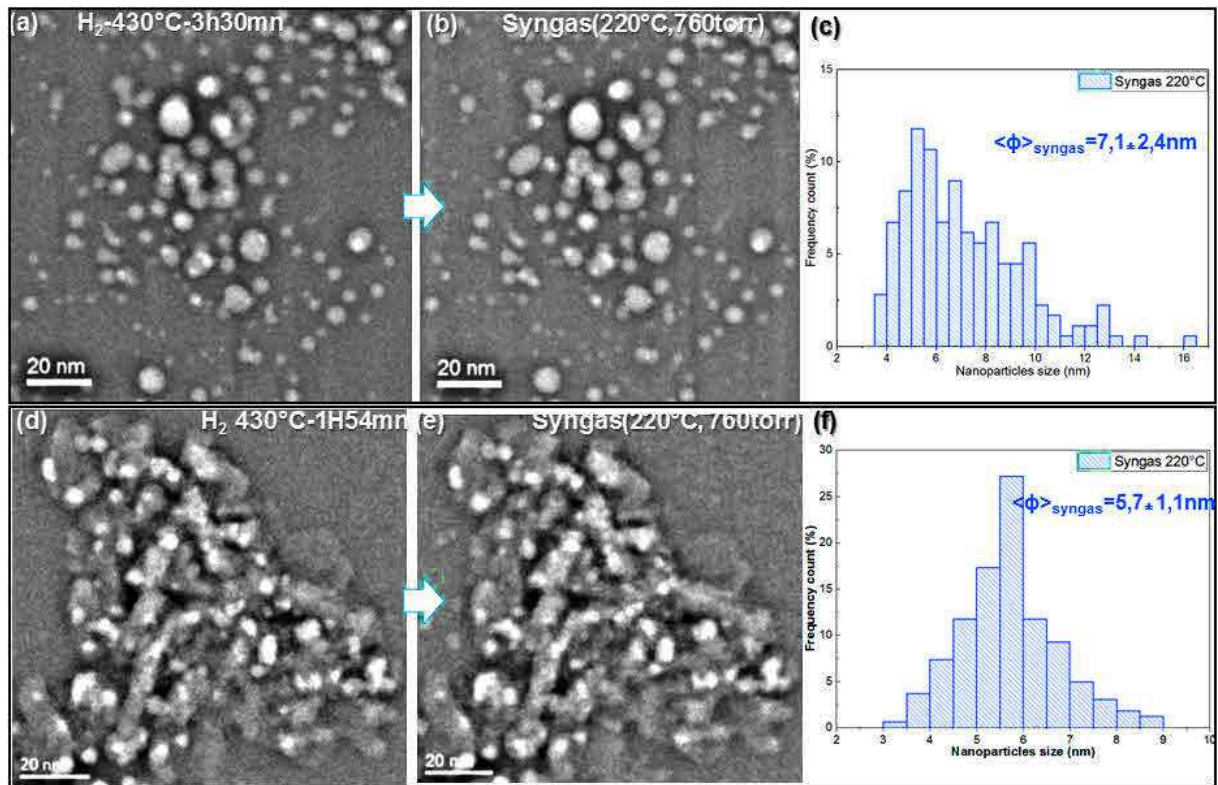


Figure 80. Images STEM-HAADF filtrées correspondant au suivi in-situ de l'évolution des catalyseurs Co-Pt/SiO₂-7nm et Co-Pt/Al₂O₃-6nm sous H₂ (a et c) puis sous syngas (b et d).

Analyse des produits de réaction

Le suivi des produits de la réaction durant le fonctionnement des catalyseurs sous 1 bar de syngas à 220°C est présenté dans la Figure 81. Encore une fois, les hydrocarbures C₁-C₄₊ ont été détectés pour les deux catalyseurs Co-Pt/SiO₂-7nm (Figure 81a) et Co-Pt/Al₂O₃-6nm (Figure 81b). L'analyse des fragments d'hydrocarbures a montré un comportement similaire aux catalyseurs sans Pt : l'ordre croissant de détection des produits est C₄₊ < C₃ < C₂ < C₁ ; les quantités de C₁-C₃ détectées augmentent avec le temps avec les deux catalyseurs. Comme dans le catalyseur supporté sur alumine sans Pt (Co-/Al₂O₃-6nm), la quantité du fragment C₄₊ (m/z=43) détectée diminue légèrement après 37 min de fonctionnement avant de se stabiliser vers 45 min.

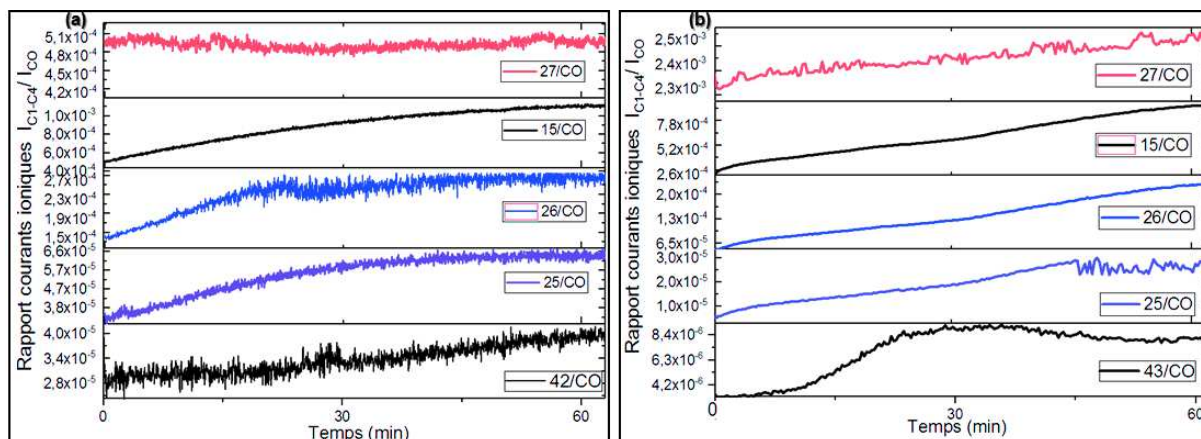


Figure 81. Suivi par spectrométrie de masse des rapports de courants ioniques correspondant aux principaux fragments des composés C_1 ($m/z=15$), C_2 ($m/z=27$ et 25) C_3 ($m/z=26$) et C_{4+} ($m/z=42$) rapportés à celui de CO en fonction de temps sous 1 bar de syngas ($CO/H_2=2$) à $220^\circ C$ pour les catalyseurs Co-Pt/SiO₂-7nm (a) et Co-Pt/Al₂O₃-6nm (b). Remarque : La masse $m/z=42$ a été suivie pour les hydrocarbures C_{4+} en raison de la baisse du signal de $m/z=43$ dès le début du fonctionnement sous syngas.

Le résultat de l'effet du Pt sur la conversion des produits C_1 - C_{4+} dans la série de catalyseurs de petites tailles de particules avec les supports d'alumine et de silice est résumé dans la Figure 82. L'ajout du Pt a permis d'avoir une conversion plus importante en C_1 - C_{4+} dans le cas de la silice. En effet, la promotion avec le Pt limite le frittage des particules sur silice ce qui permet de maintenir la dispersion des sites actifs et d'assurer une meilleure activité catalytique.

Dans l'alumine, la conversion en C_1 et C_3 est plus importante avec l'ajout du Pt alors que les fragments C_2 et C_{4+} ont légèrement diminué. En supposant que la promotion par le Pt permettrait de réduire plus facilement des cristallites de cobalt de petites tailles jusqu'alors difficilement réductibles, la sélectivité en méthane pourrait augmenter. Un résultat similaire de conversion de CO plus importante et d'une légère augmentation de la sélectivité en méthane en présence de Pt ont été rapportés par Chu et al.⁹¹ En ajoutant 1000 ppm dans un catalyseur de Co(15%_{pds})/Al₂O₃, les auteurs ont montré, sous 1 bar de syngas ($H_2/CO=2$) à $180^\circ C$, un accroissement de la conversion de 2,2 % de CO sans le Pt à 18,4 % avec l'ajout du Pt. La sélectivité en méthane a légèrement augmenté de 5,4% sans Pt à 7,4% avec le Pt.

Concernant l'effet du support pour les catalyseurs contenant du Pt, les conversions en C_1 - C_{4+} ont été plus importantes avec la silice, probablement en raison d'un taux de réduction plus élevé.

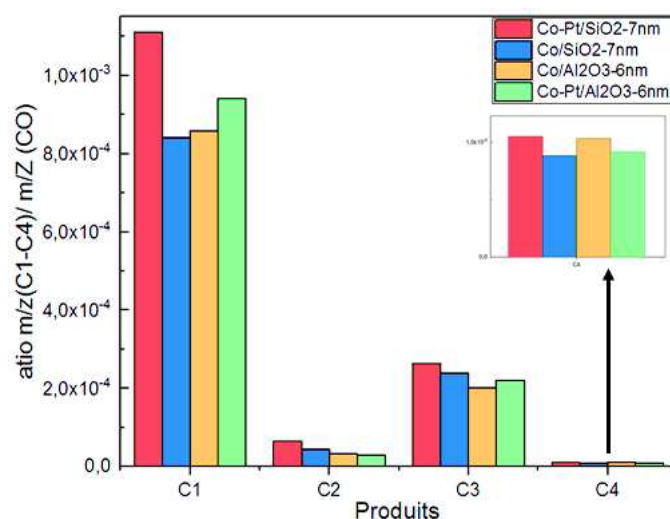


Figure 82. Diagramme des valeurs maximales en produits C_1 - C_{4+} détectés durant la réaction Fischer-Tropsch sur les catalyseurs : Co-Pt/SiO₂-7nm, Co/SiO₂-7nm, Co /Al₂O₃-6nm et Co-Pt/Al₂O₃-6nm.

4.4.2.b Catalyseurs avec grandes tailles de particules de Co₃O₄

Activation des catalyseurs

La Figure 83 présente deux régions caractéristiques des catalyseurs Co-Pt/SiO₂-12nm et Co-Pt/Al₂O₃-15nm. Des particules avec des cavités et des agrégats de particules de taille supérieure à 15 nm ont été initialement observées sous argon. Le suivi de ces catalyseurs (Figure 83b, d et g, h) sous 1 bar d'H₂ à 430°C a mis en évidence la réduction des particules correspondant à un changement de la morphologie allongée en des particules sphériques ; à la fragmentation des agrégats et à la mobilité des particules sur le support. De plus, les analyses des contrastes HAADF sur des particules observées sous Ar puis H₂ ont également suggéré une densification des particules aussi bien sur alumine (Figure 83i) que sur silice (Figure 83j). La taille moyenne des particules du catalyseur Co/SiO₂-12nm diminue d'environ 25% à $8,7 \pm 2,6$ nm. À titre de rappel, sans le Pt, les modifications sur le catalyseur Co/Al₂O₃-15nm étaient peu perceptibles (Figure 70e-h). Ainsi, ces études soulignent encore une fois l'effet promoteur du Pt dans le cas de la réduction de cobalt supporté sur alumine.

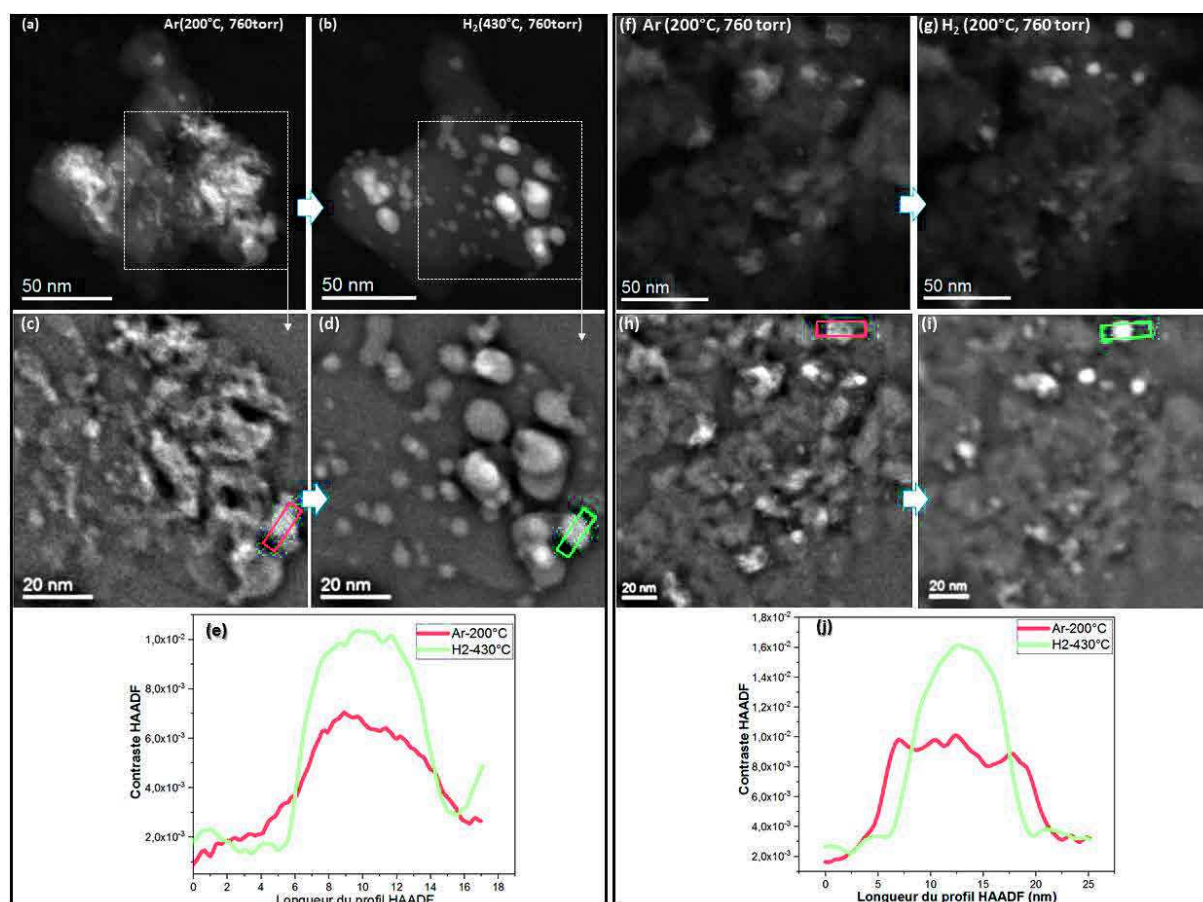


Figure 83. Images STEM-HAADF de deux régions typiques des catalyseurs $\text{Co-Pt/SiO}_2\text{-12nm}$ et $\text{Co-Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-15nm}$ exposés sous Ar (a, e, et f) puis sous H_2 (b et g). Images zoomées et filtrées de l'exposition sous Ar (c et g) puis H_2 (d et h) des régions encadrées en (a) et (b) et des zones en (e) et (f). Contrastes HAADF sous Ar et H_2 à 430°C (i et j) déterminés à partir des profils d'intensité sur les particules sélectionnées dans les images en (d) et (i).

Suivi pendant la montée en température

Dans le catalyseur supporté sur silice, des indices de réduction sont constatés dès les premières images acquises après 250°C (Figure 84). Une apparition de la fragmentation des particules ainsi que la migration-coalescence dans les agrégats de particules sont observées dès les premières images. Puis, entre 260°C et 290°C (Figure 84b-c), la disparition de la structure poreuse a lieu ainsi que la poursuite de la migration-coalescence (MC). Ces processus sont accentués durant la montée en température à 400°C . Entre 410°C et 430°C , seuls des phénomènes de diffusion des particules sur le support et de mûrissement d'Ostwald (OR) se poursuivent.

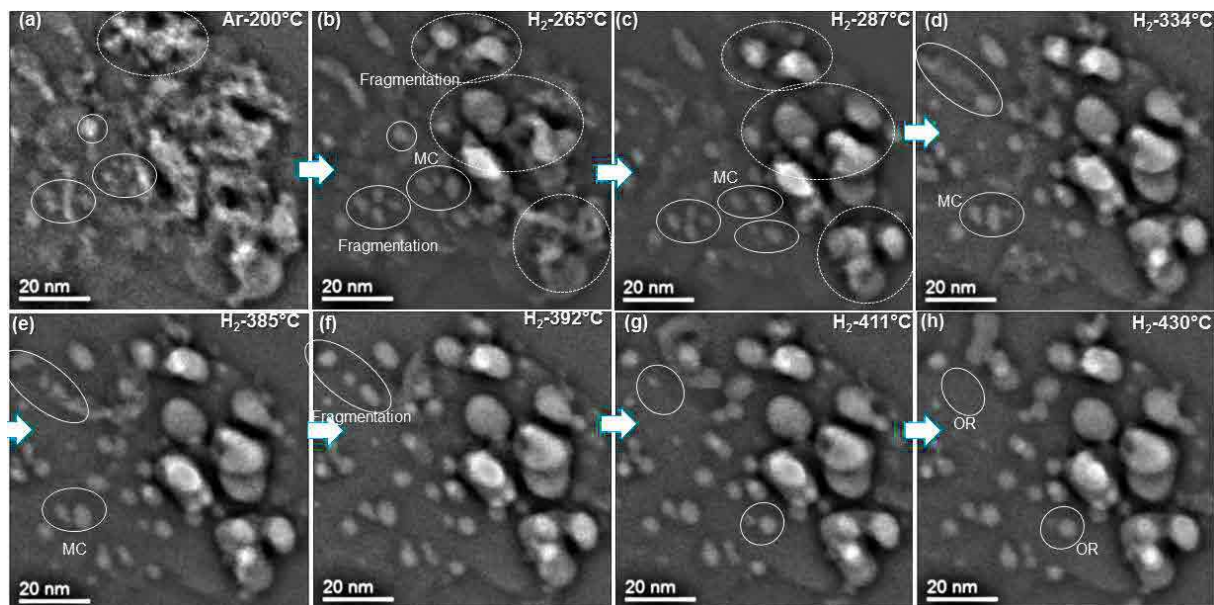


Figure 84. Images filtrées du catalyseur Co-Pt/SiO₂-12nm initialement observé sous Ar (a) et suivi in-situ durant la montée en température sous H₂ (b-h).

Suivi pendant le palier de réduction

L'étude de la durée de traitement thermique sous H₂ sur le catalyseur le mieux réduit (Co-Pt/SiO₂-12nm) est présentée dans la Figure 85. Comme le montrent les images de l'état initial à 430°C et après 2h30 min de réduction, une certaine stabilité du catalyseur est observée. On observe uniquement un léger phénomène de frittage par migration-coalescence ou mûrissement d'Ostwald (Figure 85).

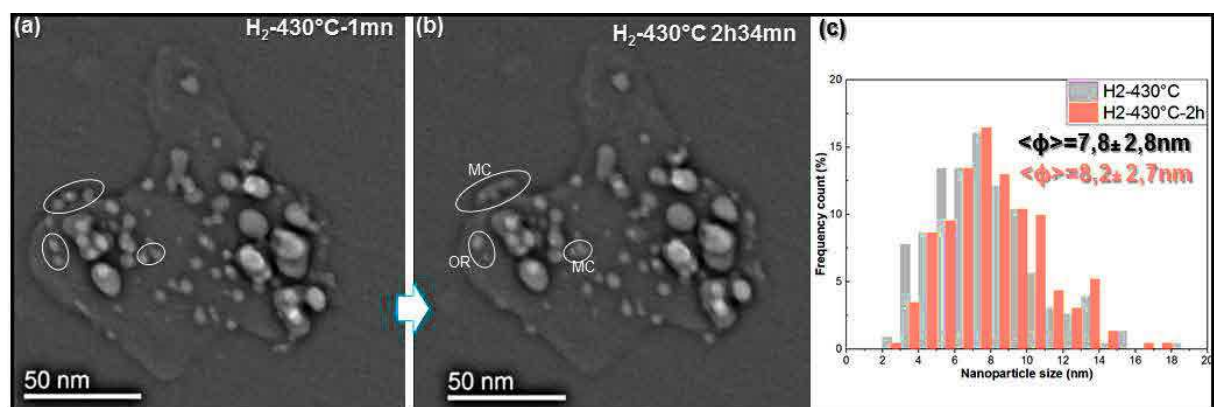


Figure 85. Images STEM-HAADF filtrées correspondant au suivi in-situ des catalyseurs Co-Pt/SiO₂-12nm à 430°C avant (a) et après 2 h de chauffage à 430°C. Histogrammes de la distribution de taille des particules (c) du catalyseur sous H₂ à 430°C

Comportement sous syngas

Sous 1 bar de syngas à 220°C, l'étude du comportement du catalyseur sur silice (Figure 86a-c) a montré globalement une stabilité de la morphologie et de la taille des particules. En sachant que le catalyseur est initialement réduit sous H₂, l'analyse du contraste HAADF (Figure 86c) ne montre pas une augmentation de la densification de la particule.

Dans le cas du suivi du catalyseur Co-Pt/Al₂O₃-15nm sous syngas (Figure 86d-e), d'importantes modifications sont observées et correspondent au changement de la morphologie des particules ainsi que la poursuite de la mobilité des particules sur le support (voir particules indiquées par des flèches). Des fragmentations dans les agrégats de particules ont également lieu (cf. zones encerclées). Ces modifications suggèrent que la réduction du catalyseur n'était pas achevée durant l'exposition sous H₂ et une probable poursuite de la réduction a lieu durant le fonctionnement sous syngas. L'analyse du contraste HAADF (Figure 86f) a montré une densification de la particule, ce qui confirme la poursuite de la réduction sous syngas.

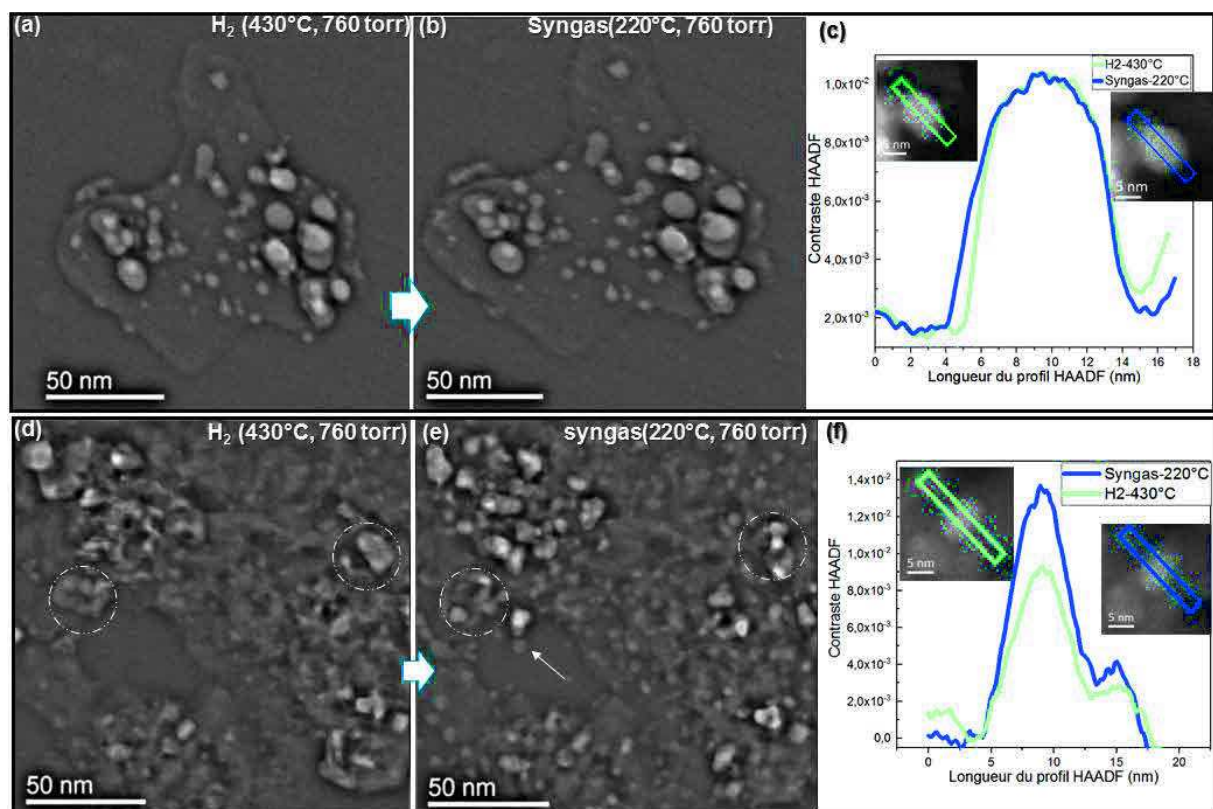


Figure 86. Images STEM-HAADF filtrées correspondant au suivi in-situ des catalyseurs Co-Pt/SiO₂-12nm (a-b) et Co-Pt/Al₂O₃-15nm (d-e) à 430°C sous H₂ et sous syngas. Contrastes HAADF sous H₂ (en vert) à 430°C et syngas (en bleu) sur les catalyseurs Co-Pt/SiO₂-12nm (c) et Co-Pt/Al₂O₃-15nm (f).

Analyse des produits de réaction

Le suivi des produits de réaction durant le fonctionnement sous syngas à 220°C a révélé la formation d'hydrocarbures C₁-C₄₊ dans les deux catalyseurs, Co-Pt/SiO₂-12nm (Figure 87a) et Co-Pt/Al₂O₃-15nm (Figure 87b). L'analyse de ces produits C₁-C₄₊ a montré des tendances similaires aux catalyseurs de petites tailles de particules, i.e. les quantités de C₁-C₃ détectées augmentent avec la durée de fonctionnement sous syngas. Cependant, cette fois-ci, pour le catalyseur supporté sur alumine, la quantité détectée du fragment C₄₊ (m/z=43) est stabilisée après avoir atteint sa valeur maximale. Ceci pourrait être lié ici à une poursuite de la réduction qui augmente le nombre de site actifs et donc accroît la conversion de CO.

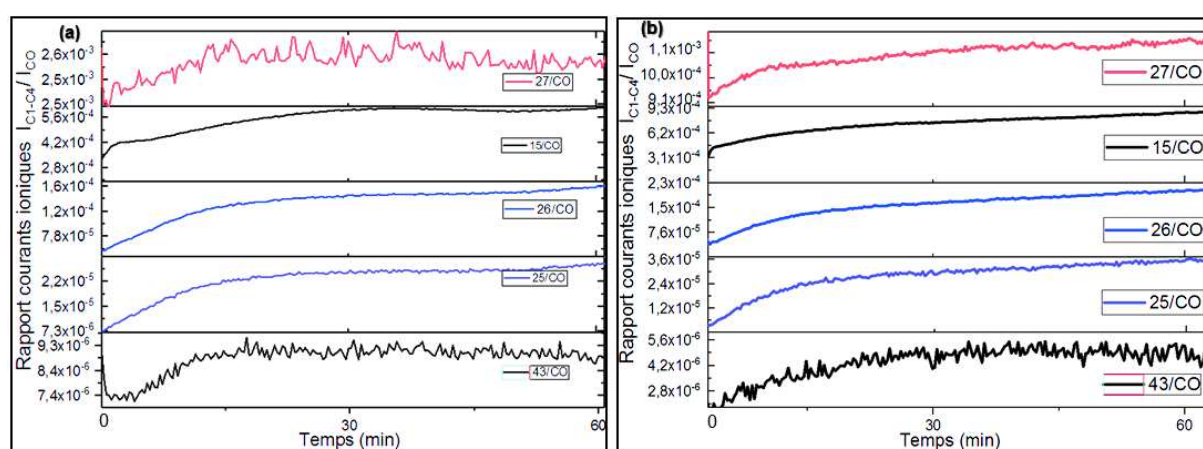


Figure 87. Suivi par spectrométrie de masse des rapports de courants ioniques correspondant aux principaux fragments des composés C₁ (m/z=15), C₂ (m/z=27 et 25) C₃ (m/z=26) et C₄₊ (m/z=43) rapportés à celui de CO en fonction de temps sous 1 bar de syngas (CO/H₂=2) à 220°C des catalyseurs Co-Pt/SiO₂-12nm (a) et Co-Pt/Al₂O₃-15nm (b).

En s'intéressant aux valeurs maximales des rapports des courants ioniques C₁-C₄₊ sur celui de CO (Figure 88), l'ajout du Pt a permis d'augmenter la conversion en C₁ dans le catalyseur sur alumine Co-Pt/Al₂O₃-15nm.

En comparant les différents catalyseurs supportés, c'est les catalyseurs avec des petites tailles de particules et avec le Pt (de Co-Pt/SiO₂-7nm puis Co-Pt/Al₂O₃-6nm) qui présentent les plus grandes conversions de CO en C₁-C₄₊. Ceci serait dû à une réduction plus facile sur ce catalyseur.

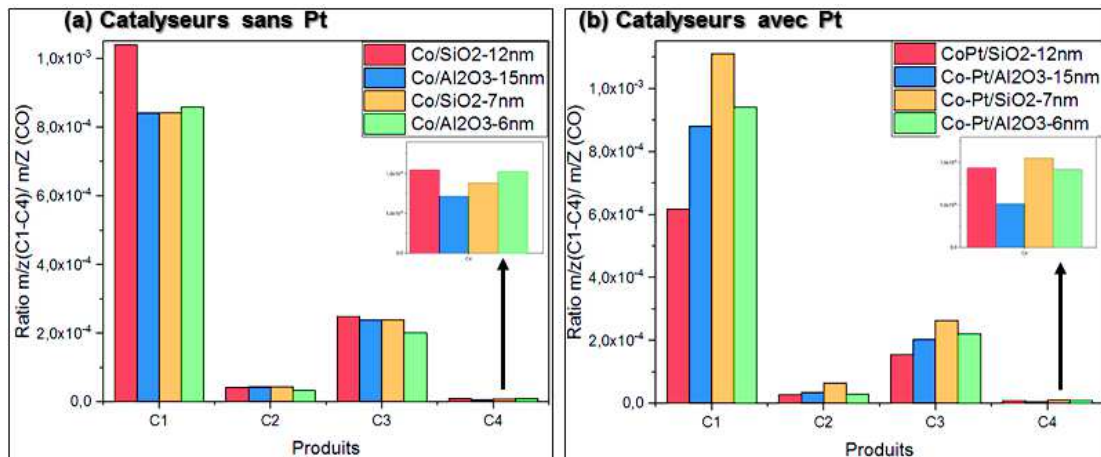


Figure 88. Diagramme des valeurs maximums des produits de C_1 - C_{4+} détectés durant la réaction Fischer-Tropsch sur les catalyseurs de différentes tailles qui sont supportés sur alumine et silice sans et avec platine.

4.4.3 Microstructure des catalyseurs versus propriétés catalytiques

À partir d'un couplage entre un microscope électronique équipé d'une cellule environnementale gaz et un spectromètre de masse, nous avons mis en place une approche d'étude des catalyseurs durant leur activation (*in situ*) et leur fonctionnement (*operando*).

Nous nous sommes initialement intéressés à la réduction d'un catalyseur de référence, très actif Co-Pt/Al₂O₃-SiO₂ sous 1 bar d'H₂ pur et à 430°C. L'étude de l'activation de ce catalyseur nous a permis d'identifier des descripteurs de la réduction des particules : i) la densification des particules caractérisée par l'augmentation du contraste HAADF entre les particules et le support ; ii) la fragmentation des particules dans des agrégats de cobalt et la disparition des cavités ; iii) et le changement de la morphologie allongée des particules vers des formes sphériques, elliptiques et/ou facettées.

En se basant sur ces phénomènes associés à la réduction, nous avons pu étudier l'effet des différentes caractéristiques des catalyseurs durant l'activation : l'effet du support, de la taille de particules et de l'ajout de platine en promoteur. La Figure 89 présente les températures à partir desquelles la réduction a été observée. À travers notre étude, nous avons clairement montré que la réduction des particules est plus facile sur la silice par rapport à l'alumine. Elle se traduit par une fragmentation des agrégats et une densification des petites particules, creuses à l'état oxyde. Cette tendance a été observée aussi bien pour les catalyseurs avec les petites tailles de particules (Figure 65) qu'avec les grandes tailles (Figure 70). Ainsi, nos résultats sont en accord avec les études *in situ* de TPR et DRX précédemment réalisées sur ces mêmes catalyseurs⁶², ainsi qu'avec d'autres résultats rapportés dans la littérature.^{87,96,174} Cette réduction plus aisée avec la silice est due à une interaction plus faible entre les particules et la silice par rapport à l'alumine.

Ceci explique également le frittage des particules observé sur la silice, notamment dans les particules de petites tailles. Comme le frittage des particules pourrait avoir un effet négatif sur les propriétés catalytiques du catalyseur en diminuant le nombre de sites actifs, il faut trouver un compromis pour le catalyseur optimal. Ainsi, notre étude montre que des températures de réduction de 360°C pourraient être envisagées avec le catalyseur de Co/SiO₂-7nm et 400°C pour le catalyseur de Co/SiO₂-12nm.

L'impact de la taille des particules sur la réduction a été clairement montré sur l'alumine. La réduction a été mieux réalisée avec le catalyseur ayant des petites tailles de particules (Co/Al₂O₃-6nm) avec un début de la réduction des particules vers 300°C (Figure 65f). Quant au catalyseur Co/Al₂O₃-15nm, les phénomènes associés à la réduction des particules ont été très peu perceptibles (Figure 70f-g). Cependant, l'analyse du contraste HAADF a suggéré une densification des particules de ce catalyseur. De plus, par spectrométrie de masse, une certaine activité a été observée durant le fonctionnement sous syngas, ce qui confirme au moins une réduction partielle du catalyseur.

Le troisième paramètre que nous avons étudié est l'ajout du Pt. Avec la silice, la réduction des particules dopées au platine a lieu facilement à basse température et il a été difficile d'évaluer précisément l'effet du Pt sur la température de réduction. Néanmoins, l'ajout du Pt semble permettre de limiter le frittage. En effet, celui-ci a été légèrement plus important dans le catalyseur sans Pt (Co/SiO₂-7nm) (Figure 65a-d).

Dans le cas de l'alumine, pour les catalyseurs de taille 6 nm (Co/Al₂O₃-6nm et Co-Pt/Al₂O₃-6nm), l'effet promoteur du Pt a été clairement montré avec une température d'activation de la réduction plus basse vers 270°C-280°C (Figure 77f-j) ; la fragmentation des agrégats de particules et leur diffusion ont été observées sur le catalyseur Co-Pt/Al₂O₃-6nm (Figure 83e-h). Toutefois, l'exposition du catalyseur Co/Al₂O₃-15nm au syngas semble conduire à une poursuite de la réduction du catalyseur.

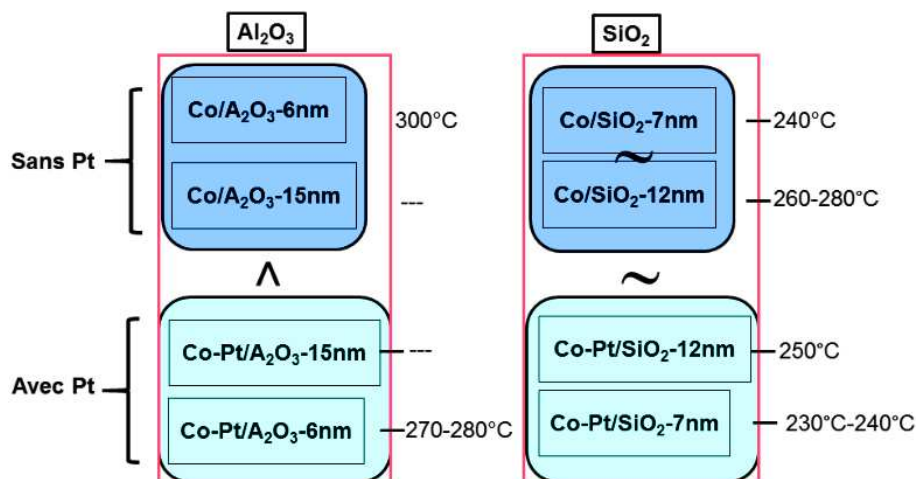


Figure 89. Schéma-bilan sur la température de début de réduction des catalyseurs.

Par la suite, les catalyseurs ont été étudiés en conditions réactionnelles sous 1 bar de syngas à 220°C pendant 1h minimum (résultats présentés dans ce chapitre). En sachant que nous souhaitons étudier la désactivation des catalyseurs et que pour une limitation technique liée à l'utilisation du MET, nous ne pouvons pas rester longtemps sous syngas, la température de fonctionnement a été augmentée à des températures plus élevées de 300°C-650°C (prochain chapitre). Nous avons ici plutôt étudié la « mise sous régime » du catalyseur. Le suivi systématique des grains choisis par STEM-HAADF a globalement montré une stabilité de la morphologie des catalyseurs sur le support silice durant le fonctionnement sous syngas à 220°C. Ce résultat est attendu en sachant que la durée de fonctionnement a été relativement courte.

Les catalyseurs sur alumine présentent des comportements variables. Un résultat similaire de conservation de la morphologie et taille des particules a été observé pour les catalyseurs ayant des petites tailles de particules : Co-Pt/Al₂O₃-6nm (Figure 64f-i) et Co/Al₂O₃-6nm (Figure 77f-i). Cependant, des modifications correspondant à la diffusion des particules sur le catalyseur sont mises en évidence sur les catalyseurs avec des grandes tailles de particules (Co/Al₂O₃-15nm et Co-Pt/Al₂O₃-15nm), suggérant une probable poursuite de la réduction et/ou de l'activation de leur activité catalytique pour la synthèse d'hydrocarbures. En suivant le fonctionnement du même catalyseur sans Pt (Co/Al₂O₃-15nm) sous syngas par DRX, Braconnier a également rapporté la poursuite de la réduction.⁶²

Avec le spectromètre de masse du RGA, nous avons suivi les produits de réaction. Ainsi, nous avons démontré la formation d'hydrocarbures C₁-C₄ ainsi que du CO₂. Des profils similaires ont été constatés dans la détection des courants ioniques des fragments d'hydrocarbures : le même ordre de détection croissant de C₄ < C₃ < C₂ < C₁ ; les quantités détectées des fragments C₁-C₃ augmentent avec la durée de suivi sous syngas ; sur alumine, le courant ionique du

fragment principal de C_{4+} diminue légèrement après avoir atteint un maximum de détection puis se stabilise alors qu'une stabilisation de ce fragment a lieu sur la silice.

L'ajout de Pt a globalement permis d'augmenter la conversion de CO en C_1 - C_{4+} dans les catalyseurs (Figure 88). Ceci est vraisemblablement dû à une augmentation du taux de réduction.

Plus généralement, ces études nous ont permis de proposer une nouvelle approche d'étude *operando* des catalyseurs ainsi que d'apporter de nouveaux éléments sur la compréhension des phénomènes d'activation de catalyseurs Fischer-Tropsch de caractéristiques variables.

En adoptant la même méthodologie que sur les supports d'alumine et de silice, nous allons présenter l'étude de l'activation et de la réactivité d'un catalyseur pour lequel des nanoparticules de cobalt ont été déposées sur des nanotubes de carbone dopés à l'azote : Co/N-CNTs.

4.5. Catalyseur modèle au Co supporté sur nanotubes de carbone multiparois

Il s'agit là d'un système potentiellement intéressant pour la réaction de synthèse FT. En effet, l'interaction entre les particules de cobalt et les nanotubes de carbone (CNTs) sont plus faibles par rapport aux supports d'oxyde poreux^{73,175}. Ceci permet généralement d'avoir une réduction plus facile et d'obtenir des performances catalytiques supérieures avec les nanotubes de carbone par rapport aux supports oxydes poreux. Xiong et al.¹⁷⁶ ont même montré, par analyse DRX, que les nanoparticules de Co_3O_4 /CNTs peuvent s'autoréduire en présence du carbone des nanotubes durant leur chauffage à 480°C sous atmosphère neutre de N_2 .

Il faut également rappeler que les nanotubes de carbone sont des supports creux et possèdent une épaisseur relativement faible. Ainsi, un meilleur contraste est obtenu en imagerie par rapport à l'utilisation des supports d'oxydes poreux, ce qui facilite les observations au MET.

Présentation du catalyseur

La Figure 90 présente des nanoparticules, à base de cobalt, supportées sur des nanotubes de carbone dopés à l'azote (Co/N-CNTs). L'image en (a) montre une répartition uniforme des nanoparticules sur le support. Les nanotubes de carbone mesurent plusieurs micromètres de longueur et jusqu'à 30–60 nm de diamètre externe. Avec le dopage à l'azote, une structure de type « bambou » est généralement obtenue, avec des arches qui se ferment au fur et à mesure

le long de l'axe du tube.^{177,178} Il faut également préciser ici que le dopage à l'azote devrait favoriser le greffage des précurseurs de cobalt utilisés pour la croissance des particules sur les nanotubes. En mesurant plus de 150 nanoparticules, une taille moyenne de $15,9 \pm 4,7$ nm a été obtenue. L'analyse par imagerie HRTEM (Figure 90b) illustre l'encapsulation de certaines particules de cobalt par des plans graphitiques. L'imagerie STEM-HAADF (Figure 90c) a indiqué la présence de cavités dans les particules, ce qui est probablement dû à leur oxydation (effet Kirkendall) à la suite d'une exposition à l'air à la fin de la préparation. Le phénomène d'oxydation a été confirmé par une étude ex-situ de DRX qui a montré la présence des trois phases de cobalt : Co^0 , CoO et Co_3O_4 .

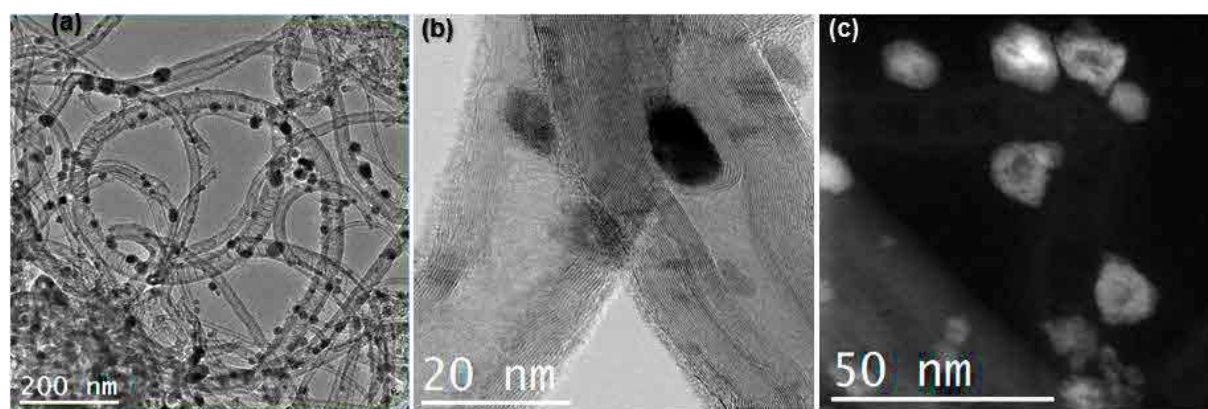


Figure 90. Images MET de nanoparticules de Co_3O_4 sur des nanotubes de carbone dopés à l'azote (a). Image HRTEM de l'encapsulation des nanoparticules par des multifeuillets de graphène (b) et image STEM-HAADF montrant la présence de cavités dans les nanoparticules (c).

Activation du catalyseur Co/N-CNTs

Comme le catalyseur a été oxydé après l'exposition à l'air, il est nécessaire de le réduire (activation du catalyseur) avant d'étudier son comportement sous gaz de synthèse. Cette réduction doit se faire à une température bien contrôlée. En effet, en raison d'une faible interaction entre les nanoparticules et les nanotubes de carbone, leur chauffage aboutit facilement au frittage des nanoparticules.¹²¹ Ceci a été confirmé par une étude préliminaire (stage de Adeline Miquelot) dans laquelle le frittage des nanoparticules a été observé dès la température de réduction de 400°C . Ce frittage n'est pas souhaitable pour maintenir une bonne dispersion de la phase active et obtenir une meilleure activité en réaction de synthèse FT. Ainsi, nous avons choisi de réduire le catalyseur à 300°C sous 1 bar d' H_2 .

Durant l'observation préliminaire sous gaz inerte d'argon (Figure 91a) à 200°C , les cavités sont présentes dans les particules. Sous H_2 (Figure 91b), des phénomènes caractéristiques de la

réduction des particules sont observés : la disparition des cavités dans les particules, la diminution de leur taille et leur densification ainsi que la fragmentation au sein des agrégats de particules. Ces phénomènes sont mis en évidence lorsque nous superposons les images prises sous Ar et H₂, colorisées respectivement en rouge et en vert (Figure 91c).

L'analyse du contraste HAADF sur les particules (Figure 91d) a confirmé la densification des particules sous H₂. De cette analyse d'intensité HAADF, nous notons que la largeur du profil devient étroite sous H₂, ce qui correspond à une diminution de 25 % de la taille apparente de la particule. En mesurant des diamètres apparents de 150 particules sous Ar et H₂ (Figure 91e), nous avons confirmé la diminution de la taille apparente des particules de $15,9 \pm 4,7$ nm à $13,1 \pm 3,9$ nm. Pour rappel, le passage de la phase active à la phase réduite entraîne une contraction d'un facteur 0,796 du diamètre des particules de cobalt.

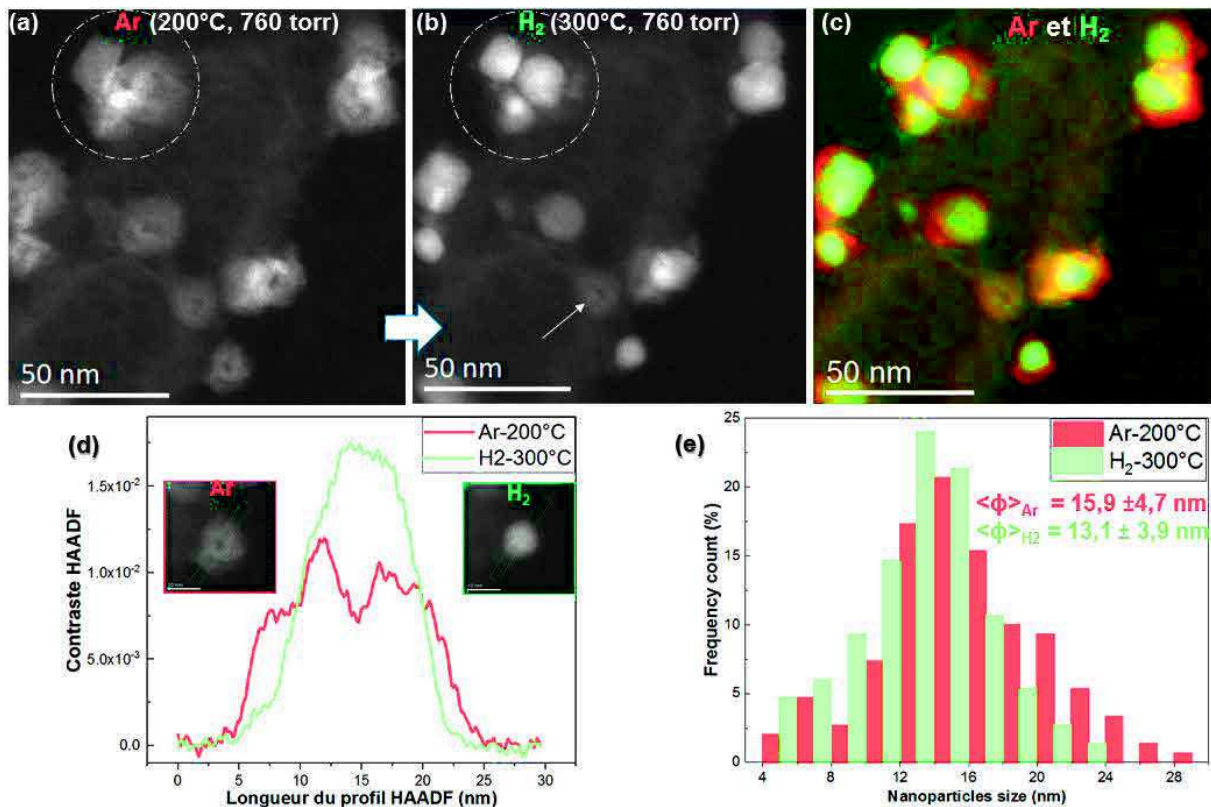


Figure 91. Images STEM-HAADF correspondant au suivi in-situ de l'évolution des nanoparticules de Co/N-CNTs sous Ar (a), H₂ (b). Superposition des images colorisées prises sous Ar (en rouge) et sous H₂ (en vert) (c). Profil d'intensité autour d'une particule individuelle observée sous Ar (en rouge) et H₂ (en vert). Histogrammes (e) de la distribution de taille des particules observées sous Ar (en rouge) et H₂ (en vert).

Il faut préciser que le frittage des particules a rarement été observé, ce qui conforte notre choix de la température de réduction de 300°C. Mais la présence résiduelle de cavités dans quelques

rare particules (voir la particule indiquée par une flèche en Figure 91b) suggère que l'ensemble des particules du catalyseur n'est pas entièrement réduit.

En ce qui concerne la structure des nanoparticules métalliques formées, il n'a pas été possible de réaliser des images en haute résolution en STEM-HAADF, qui auraient permis d'identifier précisément la nature des phases présentes. En effet, le rapprochement de l'analyseur de gaz résiduel pour suivre les produits de réaction a introduit des vibrations durant l'acquisition. Toutefois, plusieurs études ont montré avec les techniques *in-situ* de TPR et DRX que la réduction sous H₂ des NPs de Co₃O₄ aboutit à la formation de CoO puis au mélange de Co⁰cfc et hc^{104,118,121}. En l'occurrence, Tsakoumis et al.¹²¹ ont étudié la réduction des NPs d'oxyde de cobalt Co₃O₄ de taille 16,6 nm, déposées sur des nanofibres de carbone elles-mêmes supportées sur des feutres de carbone (Co/CNF/CF). Grâce à un couplage TPR-DRX, les auteurs ont montré le début de formation de CoO vers 184°C puis de mélange Co hc et cfc après 275°C.

Après le traitement d'activation sous H₂, nous avons étudié le comportement du catalyseur sous syngas.

Suivi du fonctionnement du catalyseur sous syngas

Comportement du catalyseur sous syngas

La réaction de synthèse FT a été étudiée sous 1 bar de syngas à 220°C pendant 3h puis à 500-600°C pendant 40 min. L'évolution d'une région typique du catalyseur est présentée dans la Figure 92. Une stabilité de la morphologie des nanoparticules a été globalement observée dans l'ensemble des régions étudiées. En revanche, nous avons remarqué la poursuite de la disparition des cavités dans quelques particules (voir NPs encerclées) non réduites, associée à leur densification et à une diminution de taille. Ceci est probablement dû à la poursuite de la réduction sous milieu réducteur de CO et H₂. Un résultat similaire de poursuite de la réduction sous syngas a été observé par Tsakoumis et al.¹²¹, dans le cas des nanoparticules de cobalt supportées sur des nanofibres de carbone.

La stabilité du catalyseur pourrait s'expliquer par une courte durée de réaction (3h40) ne permettant pas de conduire à une réelle désactivation du catalyseur. À noter qu'après 48 h de test de leur catalyseur (Co(9%pds, 14nm)/CNFs) à 1 bar de syngas à 220°C, Bezemer et al.¹⁷⁹ n'ont pas observé de frittage des particules.

Il faut également rappeler qu'une ré-oxydation des catalyseurs peut intervenir lorsque la vapeur d'eau formée est importante durant la réaction. Ceci nécessite des conversions de CO bien plus importantes que celles réalisables à pression atmosphérique.¹⁰⁷

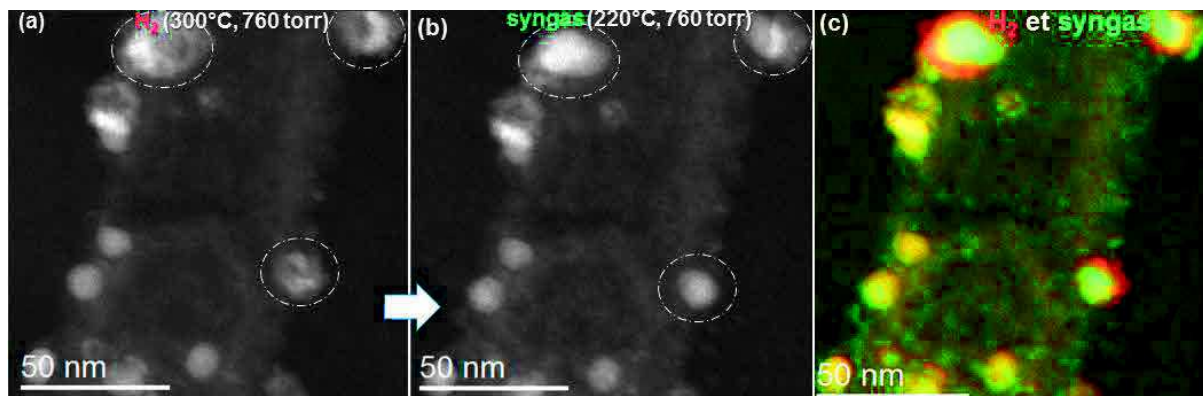


Figure 92. Images STEM-HAADF correspondant au suivi des NPs de Co/N-CNTs sous H_2 (a) puis sous syngas (b). Superposition des images acquises sous H_2 et sous syngas colorisées respectivement en rouge et en vert (c)

Analyse des produits de réaction

Durant l'exposition des catalyseurs sous syngas, nous avons également suivi les produits de réaction avec l'analyseur de gaz résiduel (Figure 93). Comme avec les supports d'alumine et de silice, les hydrocarbures C_1 - C_{4+} et le CO_2 (cf. Figure 93c-h) sont formés.

Le suivi des maximums des rapports des produits de réaction sur celui de CO (Figure 93i) a montré un comportement similaire aux catalyseurs sur supports d'oxydes : $C_{4+} < C_3 < C_2 < C_1$. Mais une conversion de CO moins importante vers les C_1 - C_{4+} a été mise en évidence par rapport aux catalyseurs Co/ Al_2O_3 -15nm et Co/ SiO_2 -12nm. Ceci pourrait être dû d'une part à l'encapsulation initiale de certaines particules par des couches de graphitiques (Figure 90b), inhibant ainsi l'adsorption et la dissociation de CO ; et d'autre part à la présence de composés azotés formés après le dopage des nanotubes à l'azote. Ces mêmes raisons pourraient expliquer la stabilisation dans la détection des produits (Figure 93) durant le fonctionnement de ce catalyseur à des températures plus élevées de 500-600°C.

À titre de comparaison, ces catalyseurs ont été testés dans un réacteur à lit fixe par l'IFPEN pendant 3 jours à 216°C avec un ratio de gaz ($H_2/CO=2$) identique à celui utilisé dans notre étude mais à pression élevée (20 bar).¹³¹ Une analyse par chromatographie en phase vapeur a montré une activité quasiment nulle du catalyseur (0,01% de conversion de CO).

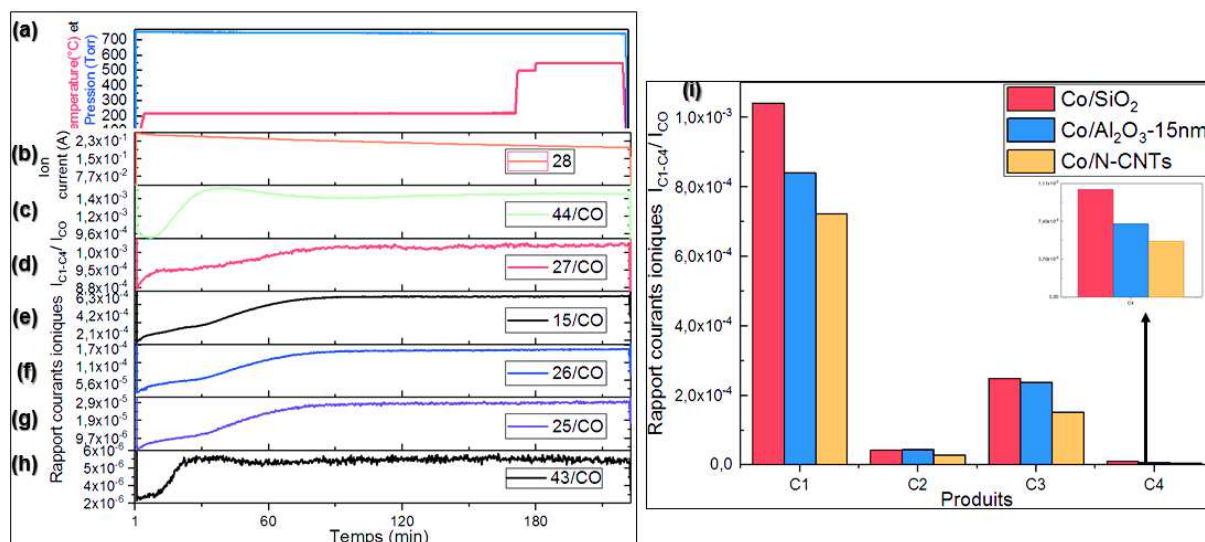


Figure 93. Protocole en température et en pression de la réaction FT en fonction du temps dans le catalyseur modèle de Co/N-CNTs (a). Suivi au cours du temps par spectrométrie de masse du réactif CO (b) et des rapports des courants correspondant à des masses m/z des produits de réaction sur celui de CO (c-h). Diagramme illustrant les valeurs maximales des rapports des courants des produits de CO₂ et C₁-C₄₊ sur celui de CO (i).

Conclusions

En utilisant la cellule environnementale, nous avons étudié sous 1 bar d'H₂ l'évolution des particules dans un catalyseur fait de particules de Co/N-CNTs. En se basant sur la même approche d'étude du catalyseur de référence, nous avons montré qu'il est possible de réduire à 300°C le catalyseur Co/CNTs tout en limitant le frittage des particules.

La réactivité du catalyseur a été étudiée avec le couplage de la cellule environnementale avec l'analyseur de gaz résiduel. La morphologie et la taille des nanoparticules apparaissent stables durant le fonctionnement à 220°C et une certaine activité catalytique pour la réaction FT a été montrée avec la formation d'hydrocarbures C₁-C₄₊ et CO₂.

4.6. Conclusion générale

L'utilisation du MET en mode *in-situ* et *operando* nous a permis de suivre en direct la réduction (l'activation) et le fonctionnement des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt. Pour cela, une méthodologie d'étude des catalyseurs a été établie et testée sur un catalyseur de référence. Il s'agit de particules de Co_3O_4 supportées sur alumine-silicée, promues avec 1000 ppm de platine (Co-Pt/ Al_2O_3 - SiO_2 -16nm), ce qui les rend très actives pour la conversion de CO. Notre approche d'étude consiste à observer par imagerie STEM-HAADF et à repérer plusieurs régions d'intérêt du catalyseur sous atmosphère inerte d'Ar à 200°C. Puis, l'évolution de la morphologie et la densification des particules de ces zones sont étudiées durant la montée en température à 430°C sous 1 bar d' H_2 ainsi que durant le palier de deux heures à cette température. Des protocoles d'analyse des images STEM-HAADF ont été établis pour mettre en évidence des paramètres caractéristiques de la réduction des particules. Il s'agit des phénomènes de i) densification des particules ; ii) la disparition de cavités dans les particules et la fragmentation des agrégats de particules ainsi que iii) le changement de la morphologie des particules de forme allongée vers sphérique. Ces paramètres « descripteurs » de la réduction ont été corroborés avec la formation d'eau détectée par la spectrométrie de masse.

Puis, l'évolution de la morphologie, la densification des particules ainsi que les produits d'hydrocarbures C_1 - C_{4+} formés ont été étudiés durant le fonctionnement sous 1 bar de syngas à 220°C. Un protocole d'analyse des quantités de ces produits de réaction a été mis en place. En considérant les masses moléculaires principales des produits C_1 - C_{4+} , leurs quantités détectées sont normalisées par rapport à celle du réactif CO. Ainsi, nous avons pu comparer et établir un classement des produits majoritairement détectés : $\text{C}_{4+} < \text{C}_3 < \text{C}_2 < \text{C}_1$.

Cette méthodologie de suivi des modifications des catalyseurs durant la réduction puis d'analyse des produits de réaction durant le fonctionnement sous syngas a été appliquée sur une série de catalyseurs Fischer-Tropsch. L'objectif était d'étudier l'influence de différentes caractéristiques microstructurales des catalyseurs (taille des particules, type de support utilisé et promotion avec le Pt) sur l'activation et le fonctionnement sous syngas. Ainsi, nous avons noté une réduction plus facile sur la silice par rapport à l'alumine, ce qui est associé à une interaction plus faible entre les particules et la silice. Dans les catalyseurs sur silice (Co/ SiO_2 -7nm et Co/ SiO_2 -12nm), des températures initiales de réduction de 240°C-260°C ont été identifiées et il est difficile de précisément distinguer l'effet lié à la taille des particules. Cependant, durant la montée en température à 430°C, un léger frittage des particules intervient dans ces catalyseurs (Co/ SiO_2 -7nm et Co/ SiO_2 -12nm), ce qui peut diminuer la phase active. Par

conséquent, des températures de réduction optimales respectives de 360°C et 400°C ont été proposées pour les catalyseurs Co/SiO₂-7nm et Co/SiO₂-12nm.

Par contre, dans le cas de l'alumine, la réduction des particules semble mieux se produire dans les catalyseurs de petites tailles de particules (Co/Al₂O₃-6nm).

Nous avons également montré une meilleure réduction des particules avec le dopage par le platine. Cet effet de la promotion a été notamment plus important sur les catalyseurs sur alumine. En sachant que les catalyseurs sur silice ont initialement été bien réduits sans l'ajout de platine, il a été difficile de précisément évaluer l'effet de la promotion. Néanmoins, un frittage moins important a été constaté dans le catalyseur présentant de petites tailles de particules (Co/SiO₂-7nm).

Lorsque le dépôt des catalyseurs dans la cellule est contrôlé, l'analyse des produits de réaction nous permet de comparer qualitativement l'effet de la microstructure des catalyseurs durant le fonctionnement sous 1 bar de syngas à 220°C. En sachant que la synthèse FT a été réalisée à pression atmosphérique, le méthane a été l'hydrocarbure majoritairement détecté. Un ordre de détection croissant de C₄₊ < C₃ < C₂ < C₁ a été constaté dans l'ensemble des catalyseurs. De plus, les hydrocarbures C₁-C₃ détectés augmentent avec la durée de fonctionnement sous syngas ; le fragment principal de C₄₊ diminue après avoir atteint un maximum de détection sur alumine alors qu'une stabilisation de ce fragment a lieu sur la silice. Il a également été montré que le dopage des catalyseurs avec le Pt augmente la conversion vers les produits C₁-C₄₊, ce qui peut être dû à un taux de réduction plus important avec l'ajout du Pt.

Par la suite, l'activation et l'évolution sous 1 bar de syngas des catalyseurs modèles de cobalt supportés sur des nanotubes de carbone ont été étudiées. En utilisant la même approche d'étude que le catalyseur de référence, nous avons démontré la possibilité de réduire sans frittage les particules à une température relativement basse de 300°C. Le suivi du catalyseur durant le fonctionnement sous syngas a indiqué d'une part une poursuite de la réduction de certains agrégats de particules et d'autre part la formation d'hydrocarbures C₁-C₄₊ avec un ordre de détection identique aux catalyseurs sur alumine et silice (C₄₊ < C₃ < C₂ < C₁).

Chapitre 5. Comportement des catalyseurs Fischer-Tropsch à haute température sous syngas

5.1. Introduction	168
5.2. Comportement des catalyseurs à des températures entre 300 et 450°C	170
5.2.1 Étude microstructurale du catalyseur de référence : Co-Pt/γ-Al₂O₃-SiO₂-16nm	170
5.2.2 Étude des catalyseurs modèles au Co supportés sur oxyde	171
5.2.2.a Etude microstructurale des catalyseurs modèles au Co supportés sur oxyde	171
5.2.2.b Évolution de la sélectivité à haute température dans les catalyseurs supportés sur oxyde.	174
5.2.3 Discussion sur la stabilité du catalyseur et la réactivité à haute température	175
5.3. Activation du catalyseur vers la formation de nanotubes de carbone (température 450°-700°C)	177
5.3.1 Généralités sur les mécanismes de croissance de nanotubes de carbone	177
5.3.2 Mode de croissance « tip-growth » dans les catalyseurs	178
5.3.3 Mode de croissance « base-growth » avec le catalyseur Co-Pt/SiO₂-12nm	180
5.3.4 Étude de la structure de la particule durant la croissance des nanotubes de carbone	182
5.3.5. Influence de l'hydrogène sur la croissance des nanotubes de carbone	184
5.4. Conclusion	186

5.1. Introduction

Dans le précédent chapitre, nous avons étudié le comportement des catalyseurs au cobalt en conditions de synthèse Fischer-Tropsch (FT) sous 1 bar de syngas ($H_2/CO=2$) à $220^\circ C$. Nous avons montré une stabilité des catalyseurs de cobalt supporté sur silice. Dans le cas du cobalt supporté sur alumine, une densification des particules de grande taille a été observée, ce qui a été attribué à une poursuite de la réduction au début de la réaction catalytique. Le suivi des produits de la réaction a montré une augmentation de la quantité d'hydrocarbures C_1-C_{4+} détectée avec le temps, en cohérence avec le fait que la phase active a continué à se former par réduction au début des conditions réactionnelles. Cependant, aucune désactivation n'a pas été observée, probablement en raison de la durée courte de l'expérience (uniquement 1h de fonctionnement sous syngas).

En effet, une étude *operando* (couplage de techniques DRX-DRIFT et GC) de la réactivité des catalyseurs Co présentant des tailles des particules similaires (Co/ Al_2O_3 -15nm et Co/ SiO_2 -12nm) a été précédemment réalisée sous 6 bar de syngas à $230^\circ C$.⁶² Après 160h de fonctionnement, aucune désactivation n'a été constatée dans ces conditions sur le catalyseur supporté sur alumine. En revanche, dans le catalyseur sur silice, la désactivation est observée mais après une durée de réaction de 80h. Il s'agit là de durées de fonctionnement des catalyseurs qui sont trop importantes pour être réalisées dans un microscope électronique. Aussi, pour étudier les mécanismes de la désactivation des catalyseurs par MET environnementale, nous avons décidé d'augmenter la température de la réaction jusqu'à $500^\circ C$ - $650^\circ C$.

À ces températures dans la cellule environnementale, les mécanismes de désactivation susceptibles d'avoir lieu sont nombreux.^{13,100} Tout d'abord, la température peut induire un frittage des particules, ce qui diminue le nombre de sites actifs. Overett et al. ont rapporté sur des catalyseurs de Co/ Al_2O_3 dans des conditions FT (20 bar de $H_2/CO=2$, $230^\circ C$) que le frittage des particules peut réduire l'activité du catalyseur jusqu'à 30 %.¹³ De plus, en sachant que la températures de Hüttig ($0,3 T_{fusion}$) et de Tamman ($0,5 T_{fusion}$) déterminent respectivement les températures de mobilité atomique dans les sites défectueux (marches, coins...) à la surface et dans le bulk des particules, le frittage pourrait avoir lieu selon le mûrissement d'Ostwald.^{180,181} Toutefois, lorsque les particules sont supportées, ce phénomène de frittage serait vraisemblablement moins prononcé.

La deuxième cause de désactivation est le dépôt d'espèces carbonées à la surface des particules de cobalt métallique.^{182,183} Ceci est dû à une importante dissociation des molécules de CO qui

ne peuvent pas toutes être converties en hydrocarbures, puis à une nucléation des atomes de carbone en excès et à leur polymérisation à la surface du catalyseur. En cas d'importante dissociation de CO, la formation de carbure de cobalt pourrait avoir lieu, ce qui diminuerait l'activité et la sélectivité vers C₅₊ du catalyseur.^{153,183} Un autre mécanisme de la désactivation correspondrait à une reconstruction de la surface des particules (création ou perte de terrasses ou de marches monoatomiques...). La reconstruction de la surface peut être induite par l'adsorption des molécules de CO à la surface des particules.^{74,184}

Enfin, une autre source de désactivation possible serait la formation d'aluminate de cobalt ou de silicate de cobalt, ce qui correspond à un renforcement de l'interaction entre les particules de cobalt et le support. Ce phénomène a été surtout rapporté dans des conditions de forte production d'eau.^{98,185}

Dans ce qui suit, nous étudierons la stabilité des catalyseurs sous syngas mais à haute température. En augmentant la température par rapport aux conditions traditionnelles auxquelles s'opèrent la synthèse FT (220-240°C), nous faisons l'hypothèse que les mécanismes de désactivation restent les mêmes mais que le phénomène est accéléré. Ainsi, les catalyseurs modèles étudiés au chapitre 4 pendant les étapes de réduction et de fonctionnement sous syngas à 220°C ont été soumis en fin d'expérience à des paliers progressifs de températures plus élevées (entre 300 et 700°C). Il est important de mentionner que, selon certaines études antérieures², les deux principaux mécanismes de désactivation dans les catalyseurs à base de cobalt seraient le frittage des particules et le dépôt d'espèces carbonées sur la surface du catalyseur ; notre attention s'est donc naturellement portée au suivi de ces deux phénomènes lors de l'augmentation de la température.

De manière simultanée au suivi par TEM des changements microstructuraux avec la température, nous étudions l'évolution de la sélectivité en hydrocarbures C₁-C₄₊ dans les différents catalyseurs en utilisant le spectromètre de masse afin de s'assurer que nous sommes toujours en conditions de synthèse FT. La sélectivité de la réaction vers les chaînes d'hydrocarbures courtes (surtout le méthane) devrait augmenter à haute température en raison d'une importante dissociation d'H₂ favorisant les réactions d'hydrogénation.^{11,70}

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus à des températures « moyennes », jusqu'à 400°C, et ensuite nous décrivons individuellement les phénomènes apparaissant à plus haute température (500-650°C).

5.2. Comportement des catalyseurs à des températures entre 300 et 450°C

5.2.1 Étude microstructurale du catalyseur de référence : Co-Pt/ γ -Al₂O₃-SiO₂-16nm

La stabilité thermique sous syngas a d'abord été étudiée sur le catalyseur de référence très actif, Co-Pt/Al₂O₃-SiO₂-16 nm en augmentant, par paliers successifs, la température de 220°C à 700°C. Au cours de ce traitement, une encapsulation des particules de cobalt par des structures carbonées a été mise en évidence vers 350°C (voir les flèches indiquées dans la Figure 94a). Cette encapsulation des particules est due à la réaction de dismutation de CO qui permet de former le CO₂ (cf. chapitre précédent) mais aussi à l'obtention de carbone en excès à la surface des particules suivie par une nucléation et une croissance de couches de carbone à partir de la surface. Par la suite, en poursuivant le chauffage vers 400 - 450°C, les couches de carbone amorphe sont graphitisées (Figure 94b).¹⁰⁰ Des résultats similaires d'encapsulation de particules métalliques sous CO pur ont été rapportés sur des nanoparticules de fer¹⁸⁶ et de nickel.¹⁸⁷

La morphologie de certaines particules est facettée, ce qui est en lien avec la présence d'une phase métallique à la suite de l'expulsion des atomes de carbone vers la surface et la création de couches graphitiques. En ce qui concerne le frittage, l'analyse des données expérimentales a montré qu'il n'est pas prédominant dans le domaine de température exploré, ce qui démontre une fois de plus la bonne stabilité thermique du catalyseur de référence.

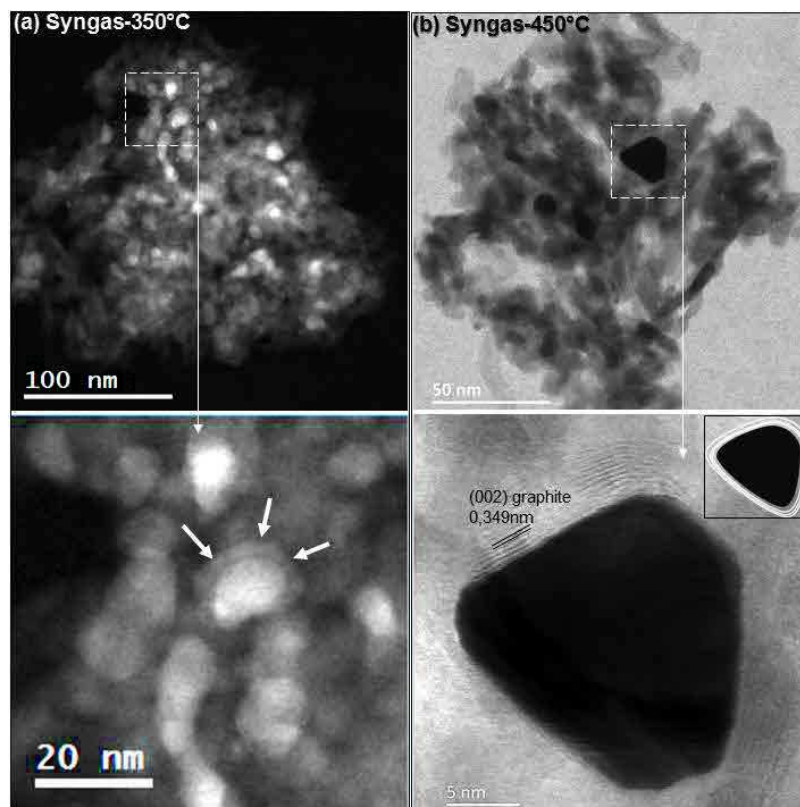


Figure 94. Images STEM-HAADF en (a) montrant l'encapsulation à 350°C et images STEM-BF de l'encapsulation d'une particule à 450°C ainsi que son facettage (b).

Une étude similaire de fonctionnement sous syngas à des températures plus élevées que celles caractéristiques de la réaction FT a été menée sur la série de catalyseurs décrits dans le chapitre précédent, de caractéristiques microstructurales variables (en termes de taille des particules, type de support et promotion ou non par du Pt).

5.2.2 Étude des catalyseurs modèles au Co supportés sur oxyde

5.2.2.a Etude microstructurale des catalyseurs modèles au Co supportés sur oxyde

Durant le fonctionnement sous syngas à 400°C, l'évolution de la taille moyenne des particules a été étudiée dans plusieurs régions des catalyseurs modèles, tout d'abord ceux présentant des petites tailles de particules afin de savoir plus précisément si le frittage des particules se produit. La Figure 95 présente des images STEM-HAADF des zones caractéristiques de ces catalyseurs sous syngas à 400°C. Pour l'ensemble de ces catalyseurs, les particules restent relativement bien distribuées sur le support et leur taille semble être globalement conservée. Pour confirmer cela, nous avons mesuré la taille moyenne de plus de 100 particules en faisant l'approximation que leur morphologie est sphérique. Ainsi, la taille moyenne est passée de $6,1 \pm 1,6$ nm (à 220°C) à $6,6 \pm 1,7$ nm (à 400°C) pour le catalyseur Co/SiO₂-7nm et de $7,1 \pm 2,4$ nm (à 220°C)

à $6,2 \pm 1,9$ nm (à 400°C) dans le catalyseur avec le Pt (Co-Pt/SiO₂-7nm). En considérant la dispersion de la mesure partiellement prise en compte par les écarts-types, nous concluons que la taille moyenne des particules est généralement conservée pour les catalyseurs déposés sur silice.

Un résultat similaire de conservation de la taille des particules est obtenu dans les catalyseurs sur alumine : la taille moyenne des particules est passée de $5,0 \pm 1,0$ nm (à 220°C) à $4,9 \pm 1,2$ nm (à 400°C) dans Co/Al₂O₃-6nm et de $5,7 \pm 1,0$ nm (à 220°C) à $4,9 \pm 1,1$ nm (à 400°C) dans Co-Pt/Al₂O₃-6nm. En conséquence, l'ensemble des résultats montre que l'augmentation de la température n'entraîne pas un frittage considérable des particules quel que soit le support et la présence d'une promotion par Pt dans les catalyseurs étudiés.

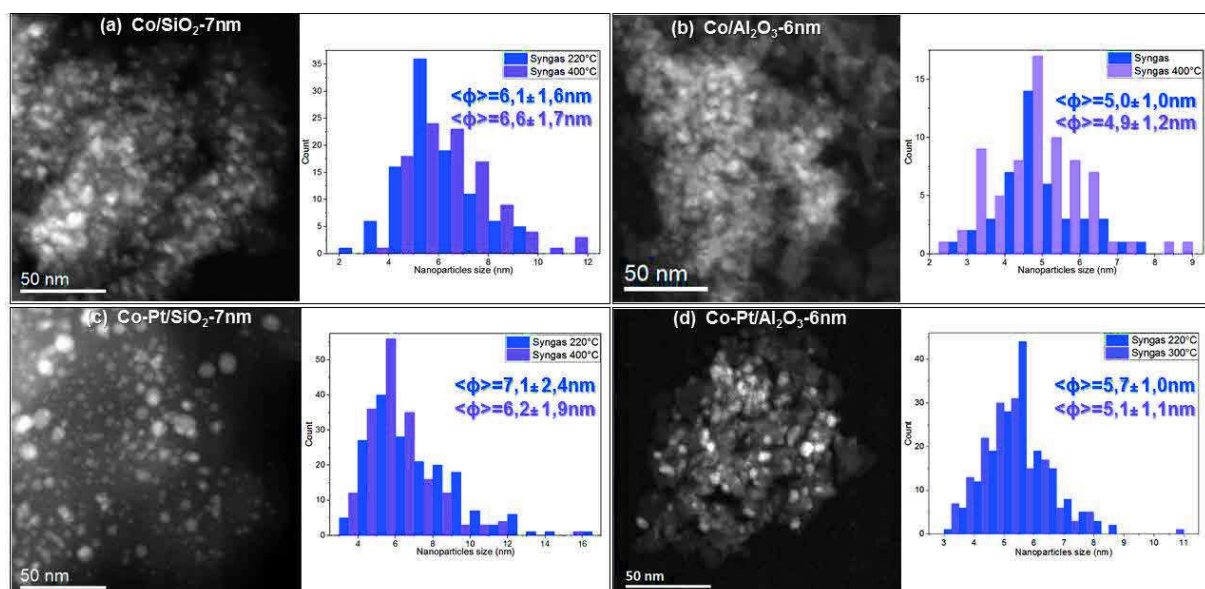


Figure 95. Images STEM-HAADF des catalyseurs et distribution des tailles de particules sous syngas à 400°C et à 220°C : Co/SiO₂-7nm (a), Co/Al₂O₃-6nm (b), Co-Pt/SiO₂-7nm (c) et Co-Pt/Al₂O₃-6nm (d).

Une étude similaire de l'évolution de la taille moyenne des particules de cobalt sous syngas à 400°C a été réalisée sur les catalyseurs présentant de plus grandes tailles de particules. La Figure 96 montre des images STEM-HAADF des zones typiques dans lesquelles la taille moyenne des particules a été mesurée. Encore une fois, la taille moyenne des particules a été conservée : celle-ci passe de $10,3 \pm 2,4$ nm (220°C) à $8,5 \pm 2,2$ nm (400°C) dans Co/SiO₂-12nm (Figure 96a) et de $6,9 \pm 3,0$ nm à $8,1 \pm 4,1$ nm Co-Pt/SiO₂-12nm (Figure 96b). Dans le catalyseur sur alumine étudié (Co-Pt/Al₂O₃-16 nm), le nombre de particules mesurées à 220°C a été trop faible (moins de 50 NPs) pour réaliser des statistiques de taille significatives. Seule la taille sous

syngas à 400°C a été mesurée et on obtient une taille moyenne de $8,1 \pm 2,1$ nm sur 109 particules.

Ainsi, après des durées de fonctionnement de 30 mn à 1 h à 400°C sous syngas, la désactivation par le frittage est négligeable, quel que soit le support, la taille de particules et la présence ou non du promoteur de Pt.

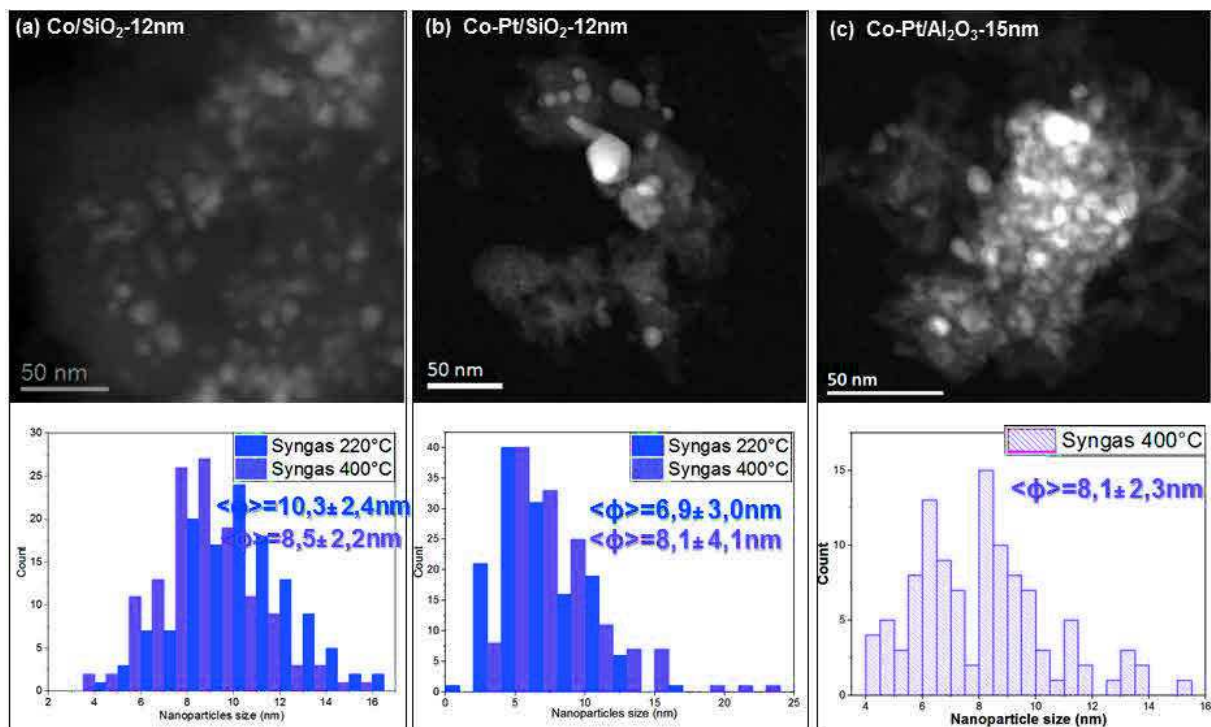


Figure 96. Images STEM-HAADF et distributions statistiques en taille de particules durant le fonctionnement sous syngas à 400°C et 220°C : Co/SiO₂-12nm (a), Co-Pt/SiO₂-12nm (b) et Co-Pt/Al₂O₃-15nm (c).

Cependant, l'encapsulation de certaines particules a été encore une fois observée sur les catalyseurs supportés sur alumine (Figure 97). Il s'agit d'une encapsulation des particules par des structures graphitiques (voir zones indiquées par les flèches). Comme mentionné précédemment, l'encapsulation est due à la réaction de dissociation de CO, puis à la nucléation de carbone et la croissance de couches de carbone qui deviennent graphitiques. Cette encapsulation des particules par le carbone influence certainement l'accessibilité des réactifs à la surface des particules et par conséquent change l'activité du catalyseur.

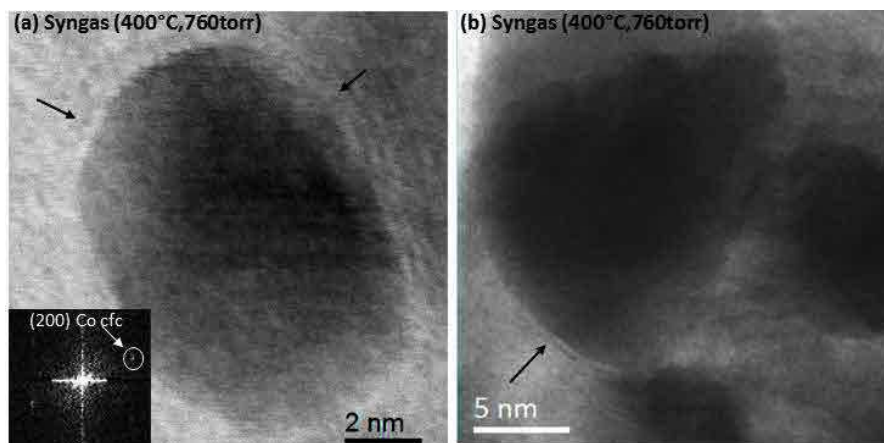


Figure 97. Images in-situ STEM-BF montrant l'encapsulation des catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -6nm (a) et $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -15nm (b) sous syngas 400°C par des structures carbonées partiellement graphitisées.

5.2.2.b Évolution de la sélectivité à haute température dans les catalyseurs supportés sur oxyde.

Durant la montée en température sous syngas, nous avons également étudié la sélectivité des catalyseurs. Le suivi des ratios des courants ioniques des hydrocarbures C_1 - C_{4+} / CO (cf. chapitre 4) en fonction de la température de fonctionnement est présenté dans la Figure 98.

La quantité de méthane (le produit majoritaire) détecté a augmenté pour l'ensemble des catalyseurs en présence ou non de Pt, quelle que soit la taille des particules de Co. En effet, en plus de la conversion directe de CO en méthane, la réaction d'hydrogénolyse – qui permet de décomposer des liaisons C-C formées autour de la particule par action de l'hydrogène – devient plus importante à hautes températures.⁷⁰

En l'absence de Pt (Figure 98a), les quantités d'hydrocarbures C_2 - C_{4+} détectés sont stables pour les catalyseurs de petites tailles de particules de cobalt. En revanche, dans le catalyseur $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -15nm, la conversion en hydrocarbures C_2 - C_3 se stabilise et le fragment C_{4+} diminue. Avec la promotion par le Pt (Figure 98b), la quantité de méthane détecté est plus importante, ce qui semble cohérent avec les résultats antérieurs qui ont montré globalement une meilleure activité catalytique des catalyseurs promus avec du Pt.

De plus, une augmentation avec le temps de la sélectivité en hydrocarbures C_2 a lieu dans l'ensemble des catalyseurs avec Pt, à l'exception du $\text{Co-Pt}/\text{SiO}_2$ -7nm. Par contre, les quantités d'hydrocarbures C_3 - C_{4+} sont globalement stables dans les catalyseurs de petites particules de cobalt, seul le catalyseur $\text{Co-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -15nm a présenté une augmentation de C_3 et une diminution de C_{4+} .

L'ensemble de ces résultats confirme une orientation de la sélectivité vers le méthane à haute température, tout en restant dans un processus de synthèse assimilable à la réaction FT mais dans des conditions « méthanantes », c'est-à-dire plus favorables à la production du méthane.

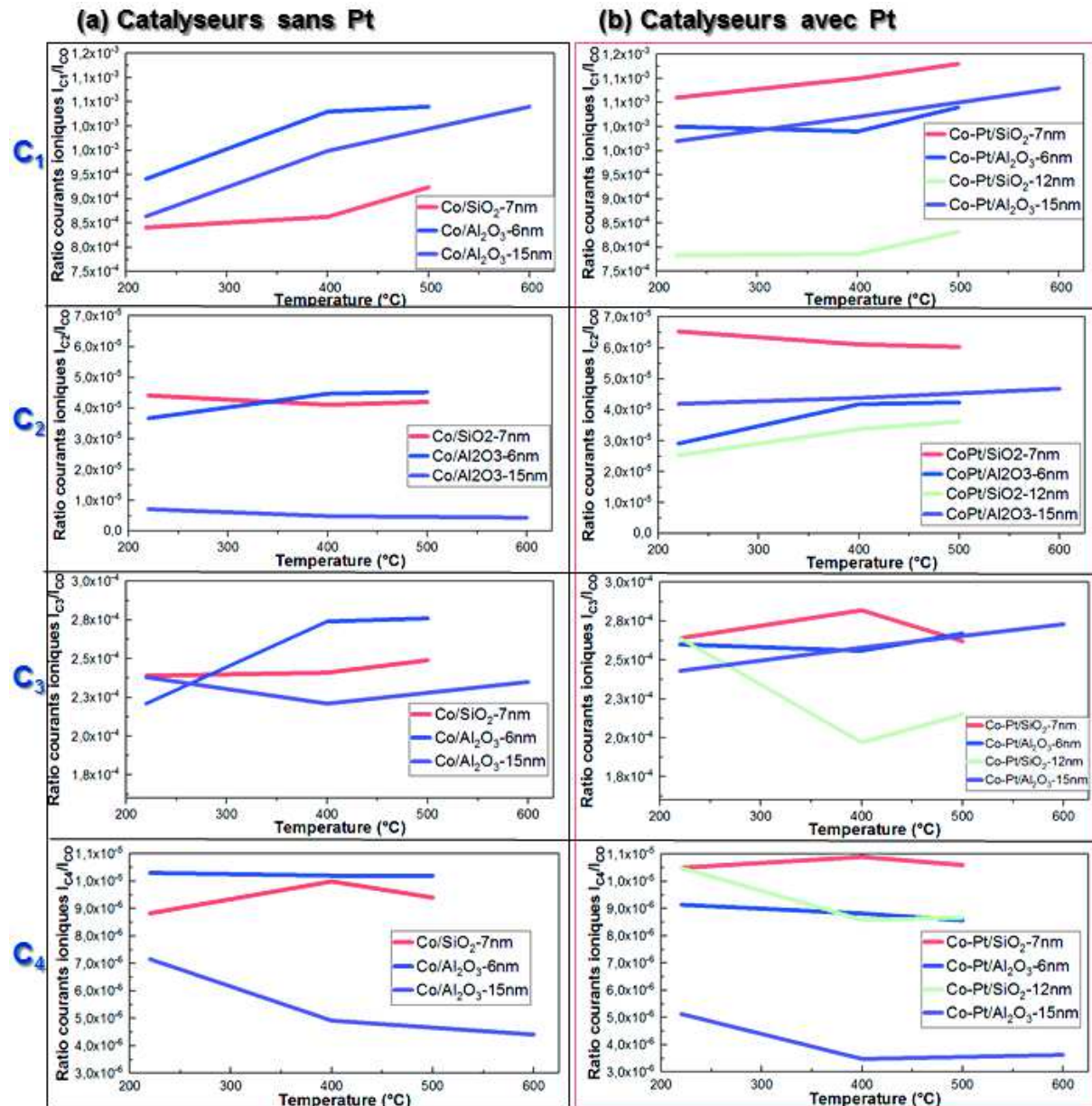


Figure 98. Suivi en température de l'évolution de la sélectivité vers les hydrocarbures C₁-C₄+ avec les catalyseurs sans Pt (a) et avec Pt (b).

5.2.3 Discussion sur la stabilité du catalyseur et la réactivité à haute température

En mesurant la taille moyenne des particules, nous avons montré une stabilité globale de la taille des particules pour l'ensemble des catalyseurs. Cependant, plusieurs auteurs ont rapporté

le frittage des particules durant le fonctionnement des catalyseurs FT à base de Co réalisé via le mûrissement d'Ostwald¹⁸⁸ ou la migration-coalescence des particules.^{189,190} Cependant, ces études ont été réalisées dans des conditions de pressions de syngas plus importantes (10-35 bar), ce qui peut favoriser des fortes conversions de CO (60-90%) et/ou accroître la pression partielle d'eau formée dans le réacteur, alors que notre étude est effectuée sous pression relativement faible d'1 bar de syngas où une conversion de CO relativement faible (20-30% maximum) est attendue.⁶² Ainsi, la quantité d'eau formée durant la réaction ainsi que la durée de réaction sont insuffisantes pour favoriser le frittage des particules.

Cependant, nous avons constaté une encapsulation de certaines particules particulièrement pour les catalyseurs supportés sur l'alumine. Ceci pourrait réduire l'accessibilité de la surface du cobalt aux réactifs et ainsi inhiber l'activité.¹⁸³ Cependant, malgré l'encapsulation, le suivi des produits de réaction a montré une augmentation de la quantité de méthane au cours du temps sous charge. Il est important de préciser ici que, selon Menon¹⁹¹, en présence de dihydrogène, les couches carbonées autour des particules ne constituent pas nécessairement une source de désactivation des catalyseurs. En effet, les molécules dihydrogène empêchent la désactivation par encapsulation en réagissant progressivement avec les atomes de carbone dissociés présents à la surface des catalyseurs pour former le méthane.

Il faut également rappeler que la cellule environnementale correspond à un réacteur à lit fixe dans lequel de très faibles quantités de catalyseurs sont étudiées. Par conséquent, les effets liés à la présence de porosité dans le support du catalyseur peuvent être négligeables. Ainsi, le blocage de la diffusion des réactifs dans la porosité du support par les espèces carbonées sont minimisées.

Pour ce même catalyseur, en augmentant encore plus la température sous syngas, un autre processus est activé : il s'agit de la croissance des nanostructures de carbone de type nanotube ou nanofibre en utilisant le CO comme précurseur du carbone. La discussion des résultats correspondants et du mécanisme proposé font l'objet du sous-chapitre suivant.

5.3. Activation du catalyseur vers la formation de nanotubes de carbone (température 450°-700°C)

5.3.1 Généralités sur les mécanismes de croissance de nanotubes de carbone

À une température d'environ 450°C, la formation des nanotubes de carbone est susceptible de se produire en utilisant les particules de cobalt comme catalyseurs et les molécules de CO comme précurseur du carbone. Il s'agit du procédé de croissance des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical vapor deposition, CVD)^{192,193} dans lequel un composé organique (gaz précurseur, éthylène par exemple) est décomposé à la surface d'un catalyseur métallique qui est généralement composé de nanoparticules de Fe, Co et Ni.

Plusieurs études *ex-situ* et *in-situ* sur la croissance des nanotubes/nanofibres de carbone par CVD ont été réalisées en utilisant comme catalyseurs des nanoparticules métalliques (Fe, Co, Ni...).^{100,169,194-198} Il est généralement accepté que la croissance des nanotubes/nanofibres a lieu avec la décomposition du gaz précurseur, la dissolution du carbone dans la particule puis la nucléation et la croissance de carbone à la surface des particules. Toutefois, le mécanisme de croissance des nanotubes/nanofibres n'est pas encore clairement établi et a fait l'objet de nombreuses controverses.^{192,199} D'une part, ceci est dû à une relation complexe entre les conditions de synthèse (type de gaz précurseur, sa pression, température, la taille et la nature des particules catalytiques, l'interaction avec le support...) et les caractéristiques des nanotubes ou nanofibres formés. D'autre part, il n'y a pas de consensus sur l'état (solide, liquide ou mélange solide-liquide) des particules durant la croissance des nanotubes ainsi que sur leur évolution structurale (formation de carbures métalliques ou les particules restent-elles métalliques ?).

De manière générale, il existe deux modes de croissance des nanostructures de type nanotube ou nanofibre de carbone : les modes « tip-growth » et « base-growth » (voir les schémas de la Figure 99). Le premier mode (Figure 99a) a lieu avec l'avancement des particules catalytiques en dehors du support/substrat tout en restant au sommet du tube qui est en train de se former, les feuillets graphitiques étant rejetés du côté adjacent et/ou à l'arrière les particules. En revanche, dans le « base-growth » (Figure 99b), les particules restent fixées sur le support/substrat et rejettent les nanotubes ou les nanofibres de carbone qui sont en train de croître vers l'extérieur.

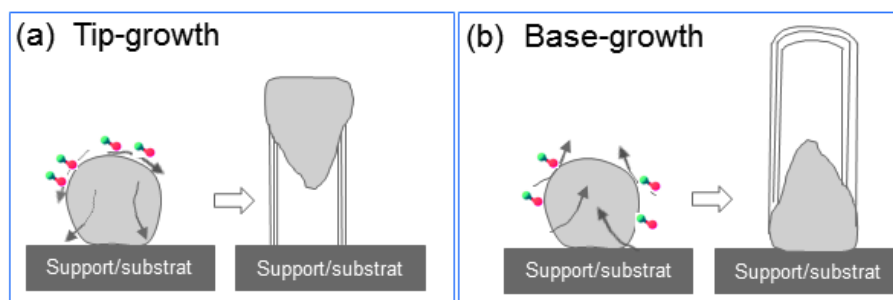


Figure 99. Schéma illustrant les deux modes de croissances des nanotubes de carbone : tip-growth (a) et base-growth (b).

5.3.2 Mode de croissance « tip-growth » dans les catalyseurs

L'étude de nos catalyseurs modèles au cobalt sous syngas entre 450°C et 650°C a montré comme on pouvait s'y attendre la formation de nanotubes de carbone. Dans la majorité des catalyseurs, la croissance des nanotubes se fait par le mode « tip-growth » (cf. Figure 100), sauf le catalyseur Co-Pt/SiO₂-12nm qui sera traité par la suite. L'évolution de la morphologie des particules de cobalt durant la croissance des nanotubes a été suivie en temps réel grâce à des enregistrements vidéo. La Figure 100 présente des séquences d'images correspondant au suivi de la croissance des nanotubes dans les catalyseurs Co-Pt/Al₂O₃-SiO₂-16 nm et Co/SiO₂-7 nm. Une déformation notable de la particule, correspondant à une élancement de la partie arrière, est constatée durant la croissance des nanotubes (Figure 100ab et e-f). Des multifeuillets de graphène sont observés sur les côtés adjacents des particules et ces multifeuillets sont inclinés par rapport à l'axe de la croissance des nanotubes (voir les schémas en insert). Au fur et à mesure que les particules avancent, de nouveaux feuillets de graphène sont observés dans les côtés adjacents des particules. Ces côtés peuvent donc être associés aux plans de rejet du carbone sur lesquels se forment les plans graphitiques qui sont les éléments constitutifs des nanotubes de carbone. Deux types d'empilements de feuillets de graphène sont observés : un empilement de feuillets inclinés donnant lieu à la formation des nanotubes de carbone de structure « arêtes de poisson » (Figure 100a-c) et un arrangement des feuillets sous forme d'une « pile d'assiettes » (Figure 100d-f).

Il faut aussi noter que la croissance des nanotubes de carbone est un phénomène qui se produit dans notre cas en trois dimensions, étant donnée l'architecture du catalyseur. En effet, les particules détachées du support et localisées en bout du nanotube générant les feuillets de graphène changent fréquemment d'orientation et aucune direction de croissance ne semble être favorisée.

En raison d'une distribution hétérogène de la taille des particules dans l'ensemble des catalyseurs, le diamètre des nanotubes de carbone formés varie de 2 à 24 nm. En sachant que le frittage est difficilement possible une fois que la croissance de structures carbonées démarre, il s'agit de la taille initiale des particules avant leur diffusion en dehors du support. Par ailleurs, la vitesse de croissance des nanotubes est importante, des forêts de nanotubes de carbone de plusieurs micromètres de longueurs ont été rapidement formées. À partir de l'analyse d'une séquence d'images issues d'une vidéo, nous avons mesuré la longueur de plusieurs branches des nanotubes de carbone. Une vitesse moyenne de croissance de $2\mu\text{m}/\text{min}$ a été calculée.

Les différents aspects tels que la présence de différents types empilements de feuillets, l'absence de direction de croissance préférentielle suggèrent que les nanostructures de carbone comportent beaucoup de défauts structuraux.

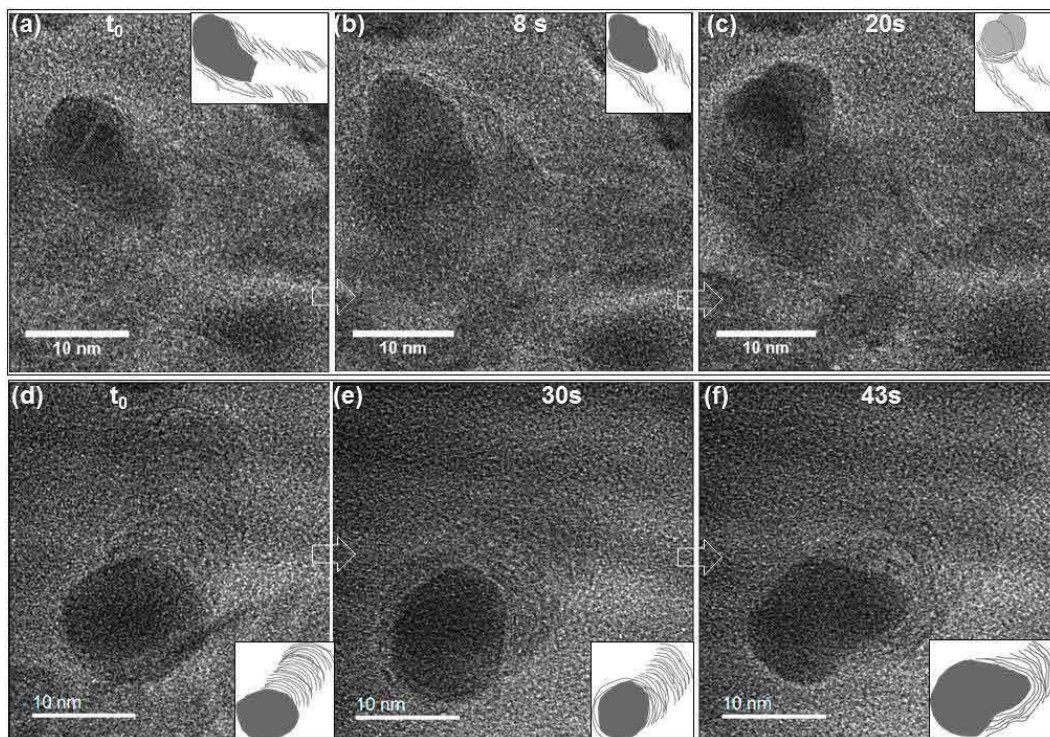


Figure 100. Séquence d'images TEM correspondant au suivi de la croissance in-situ sous syngas (650°C , 760Torr) de nanotubes de carbone dans les catalyseurs : $\text{Co-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-16 nm}$ (a-c) et $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-7 nm}$ (d-f). Les nanotubes sont formés selon le mode de croissance « tip-growth ».

D'après la littérature, les modes de croissance des nanotubes/nanofibres de carbone sont fortement dépendants de l'interaction entre les particules catalytiques et leur support.²⁰⁰ Lorsque cette interaction est faible et que la température est suffisamment élevée, les particules sont susceptibles de se détacher du support et le mode de croissance « tip-growth » est favorisé.²⁰⁰ Inversement, le mode de croissance « base-growth » semble correspondre à une

forte interaction entre les particules et le support ne permettant pas le détachement des particules du support.²⁰⁰

Un autre élément déterminant le mode de croissance correspond à l'existence d'un gradient de température entre le sommet de la particule et l'interface avec le support.^{200,201} Lorsque le support du catalyseur est chauffé mais sans préchauffage du gaz précurseur, la température à l'interface de la particule avec le support devient plus importante par rapport à celle au sommet de la particule. Ainsi, un gradient de température apparaît dont la direction est dirigée de l'interface avec le support vers le sommet de la particule. Par conséquent, après dissolution du carbone dans la particule, une saturation de carbone plus importante a lieu à son sommet, ce qui faciliterait la précipitation du carbone au sommet puis la croissance de nanotubes de carbone selon le mode « base-growth ». Inversement, lorsque le gaz précurseur est préchauffé de telle sorte que la température au sommet de la particule est plus importante qu'à l'interface avec le support, la direction du gradient de température généré est orientée vers le support. Une saturation plus importante du carbone se produit à l'interface de la particule avec le support, ce qui permettrait la précipitation du carbone à l'interface puis la formation de nanotubes de carbone selon le mode de croissance « tip-growth ».

5.3.3 Mode de croissance « base-growth » avec le catalyseur Co-Pt/SiO₂-12nm

Pour le catalyseur Co-Pt/SiO₂-12nm, la croissance des nanotubes se produit selon le mode « base-growth » (Figure 101). Ceci est un résultat surprenant (mais qui a été confirmé en reproduisant l'expérience) dans la mesure où les autres catalyseurs déposés sur le même support mais présentant des tailles de particules élevées ou promus au Pt ont montré le mécanisme de croissance « tip-growth » dans les mêmes conditions.

Un autre phénomène constaté durant la croissance « base-growth » du catalyseur Co/SiO₂-12nm a été la formation de nanotubes de carbone de structure type bambou. Le mécanisme de la croissance de cette structure bambou est décrit par les schémas en insérés dans la Figure 101. À l'instant initial t_0 , la face avant de la particule est allongée (Figure 101a). Puis, après 5-7s (Figure 101b-c), une élévation plus importante de la particule a lieu puis l'avant de cette dernière est entouré par une couche de carbone. Cette couche carbonée est perpendiculaire aux multi-parois des nanotubes. Après 10s, la particule est davantage allongée et la couche de carbone s'est éloignée de la particule (Figure 101d). Après, une contraction rapide de la particule est observée (Figure 101e). Par la suite, ce même processus se répète ; de manière

phénoménologique, nous pouvons l'associer à un processus cyclique de dissolution d'un nombre relativement important d'atomes de carbone dans la particule suivie ensuite par leur réjection accompagnée par un changement de forme de la particule et par la formation des plans graphitiques. Ce processus cyclique est similaire à un phénomène de relaxation structurale d'un système soumis à des contraintes d'environnement (ici, les atomes de carbone dissociés à la surface des particules) qui change de comportement lorsque le seuil critique d'un paramètre donné est atteint. Ce paramètre pourrait être dans notre cas l'extension spatiale de la phase riche en carbone ou la concentration en carbone maximum admissible à l'intérieur de la particule de Co. Ce processus cyclique de dissolution-rejection génère ainsi des compartiments dans les nanotubes de carbone, avec des arches qui se ferment au fur et à mesure, ce qui définit la structure de type bambou (Figure 101f-h). Dans notre cas, une longueur moyenne des compartiments de 17,5 nm a été mesurée.

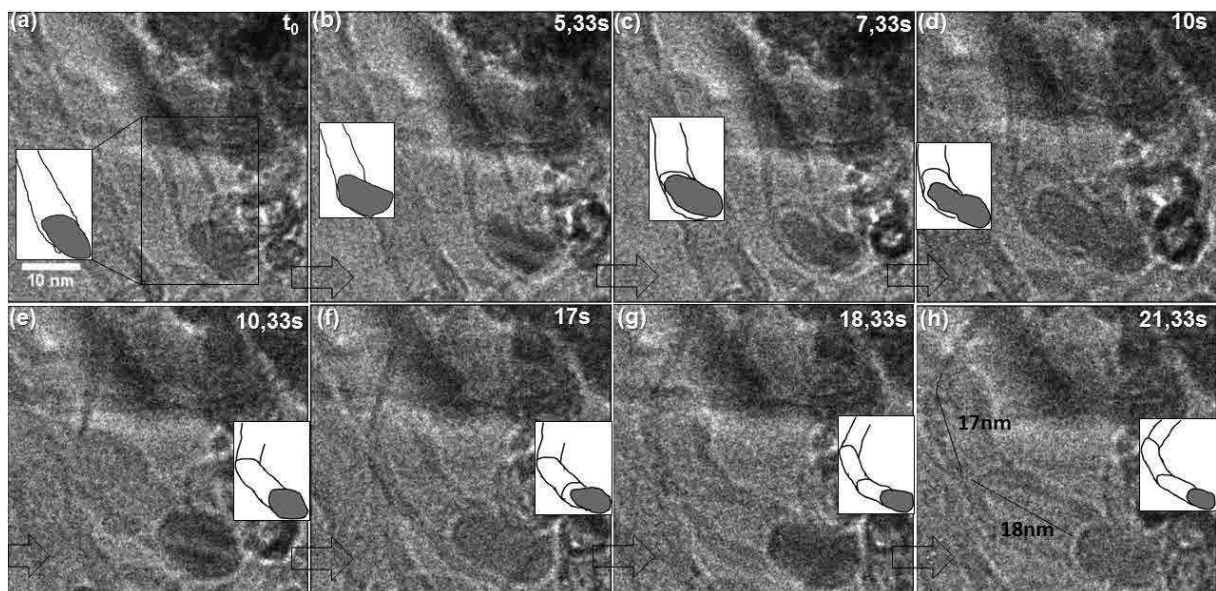


Figure 101. Séquence d'images MET correspondant au suivi in-situ sous syngas (650°C, 760 torr) de la croissance de nanotubes de carbone de structure type « bambou » avec le catalyseur Co-Pt/SiO₂-12nm (a-h). Une contraction rapide des particules a été observée après son élongation entre l'intervalle de temps 10s (d) et 10,33s (e). Les schémas en insérés décrivent le scénario de croissance de la structure bambou.

D'autres études ont décrit la possibilité de réaliser les deux modes de croissance (tip et base-growth) en changeant la taille des particules^{202,203}, le degré d'oxydation des particules²⁰⁴ ou encore en contrôlant la porosité du support.²⁰⁵ Cependant, du point de vue fondamental, l'interaction entre les particules et le support semble être le paramètre fondamental qui favorise l'un ou l'autre mode de croissance. Par conséquent dans notre cas, ce raisonnement suggérerait

que le mode de croissance « base-growth » serait plus probable avec le support à base d'alumine que sur la silice.

Dans le scénario où le gradient de température entre l'apex de la particule et l'interface avec le support favoriserait l'un ou l'autre mode de croissance, nous pouvons nous attendre au type de croissance « tip growth » pour l'ensemble des catalyseurs, y compris le catalyseur Co-Pt/SiO₂-12nm. En effet, le syngas n'a pas été préchauffé et les conditions d'étude en température et en pression de syngas des catalyseurs sont similaires. Ainsi, l'observation du mode de croissance « base-growth » pour l'un de nos catalyseurs est bien surprenante. Ceci pourrait avoir un lien avec la préparation du catalyseur. En effet, il s'agit du catalyseur dont la teneur en Pt a été la plus faible (230 ppm) après l'étape d'imprégnation. Une hypothèse serait l'existence d'une relation structurale particulière entre la particule et le support qui pourrait expliquer la forte interaction, très probablement, entre les deux.

Traditionnellement, les nanotubes de carbone de structures bambou sont synthétisés par CVD à partir de la décomposition thermique sous H₂ d'un précurseur de carbone (C₂H₆) et en présence d'un composé azoté (par exemple l'ammoniaque).¹⁷⁸ La structure des arches serait stabilisée par la présence d'atomes d'azote.¹⁷⁸ Ainsi, la formation de la structure bambou n'est pas forcément due au mode de croissance base-growth. En effet, Hofmann et al., ont également rapporté la formation de la structure type-bambou durant la formation des nanotubes de carbone par tip-growth sur des particules de Ni sur SiO_x via la décomposition de l'acétylène.¹⁹⁴ Selon ces auteurs, la croissance de la structure bambou est due à une contraction abrupte des particules juste après leur élongation. Les images en (d) et (e) de la Figure 101 confirment cette possibilité avec une contraction rapide de la particule en moins d'une seconde.

5.3.4 Étude de la structure de la particule durant la croissance des nanotubes de carbone

Afin d'obtenir d'autres informations sur la relation complexe entre les caractéristiques des particules et celles de nanostructures de carbone ainsi synthétisées, les changements microstructuraux au niveau des particules durant la croissance des nanotubes de carbone a été étudiée. Pour cela, nous avons enregistré des séquences vidéo en mode d'imagerie MET haute-résolution (HRTEM) avec une résolution de trois images par seconde dans le catalyseur Co/SiO₂-7 nm. L'analyse de la structure des particules indique dans un premier temps la présence de particules de cobalt de structure hexagonale compacte (Figure 102a-b). Puis, la

phase de carbure de cobalt Co_3C apparaît en concomitance avec le changement de la morphologie de la particule (Figure 102c-d). Ce changement de morphologie se poursuit lorsque la formation de carbure de Co_2C a lieu (Figure 102e-h).

Ces résultats ont ainsi permis de montrer que la croissance des nanotubes de carbone implique une restructuration dynamique du catalyseur dans laquelle les phases de carbures de cobalt (Co_2C et Co_3C) apparaissent progressivement et coexistent avec la phase métallique.

Comme mentionné auparavant, la restructuration des particules est accompagnée par un changement de morphologie qui se traduit par un processus cyclique d'élongation-contraction à l'arrière des particules. En effet, l'élongation semble avoir lieu à la suite d'une importante dissolution du carbone dans la partie arrière des particules (Figure 102c-d), alors que le mouvement de contraction semble intervenir après le rejet du carbone.

La restructuration dynamique du catalyseur permet une réorientation continue des plans de rejet de carbone par les particules, ce qui expliquerait le changement d'orientation des particules observé dans la Figure 100 et donc la croissance « 3D » des nanotubes de carbone.

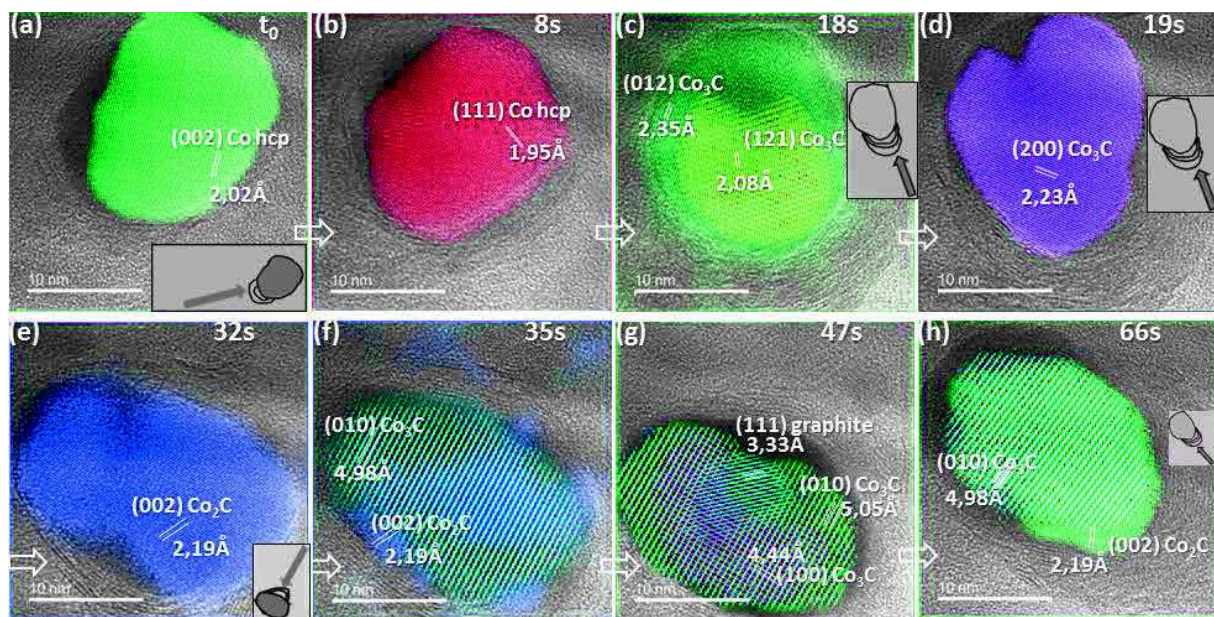


Figure 102. Séquence d'images HRTEM correspondant au suivi de la structure d'une particule durant la croissance des nanotubes de carbone dans le catalyseur $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-}7\text{nm}$ à 500°C sous 1 bar de syngas. Les schémas en insert indiquent la direction de diffusion de la particule. La structure hexagonale compacte est initialement observée (a-b) avant le carbure de Co_3C (c-d) et les mélanges de phase Co_2C et Co_3C .

Plusieurs auteurs ont rapporté la restructuration des particules au cours de la croissance *in-situ* étudiée par MET environnementale.^{194,195,197,206} Cependant, comme évoqué précédemment, le type de structure des particules impliqué dans le processus continue de faire débat. Par exemple,

Helveg et al.¹⁹⁵ ont rapporté une restructuration des particules de Ni durant la croissance des nanotubes de carbone. Cependant, selon eux, la restructuration concerne la surface des particules où des marches monoatomiques sont formées et constituent des centres de nucléation et de croissance des feuillets de graphène. Ainsi, les particules resteraient à l'état métallique et la diffusion du carbone serait limitée à la surface des particules. Toutefois, Hofmann et al.²⁰⁷ ont suggéré, à travers des études complémentaires de MET en mode environnemental et d'analyse XPS *in-situ*, qu'une diffusion de carbone dissocié a lieu à la surface et dans la subsurface des particules des mêmes catalyseurs de Ni. D'autres études plus récentes réalisées par Takeda et al.¹⁹⁷ ainsi que Sharma et al.²⁰⁶ ont démontré la coexistence des phases carbures et métalliques, ce qui confirme bien la dissolution de carbone dans la particule métallique. Ainsi, le mécanisme de croissance observé dans notre cas se rapproche davantage de celui constaté par les deux derniers groupes cités : le carbone diffuse bien dans la particule et les phases de carbure métallique (ou au moins riches en carbone) interviennent fortement dans le processus de croissance des nanotubes et conditionnent les caractéristiques des nanostructures obtenues.

5.3.5. Influence de l'hydrogène sur la croissance des nanotubes de carbone

Les expériences ayant été réalisées sous syngas avec le CO comme gaz précurseur pour la croissance de nanostructures carbonées, le rôle de l'hydrogène dans ce processus a été étudié en exposant le catalyseur de référence (Co/Al₂O₃-SiO₂-16nm) sous gaz pur de CO. Encore une fois, des nanotubes de carbone ont été formés (cf. Figure 103a), mais cette fois-ci les feuillets de graphène des parois des nanotubes de carbone sont parallèles à l'axe de croissance : on parle de croissance tangentielle. De plus, une distorsion plus importante des nanotubes de carbone est produite par rapport aux nanotubes de carbone obtenus sous mélange CO-H₂ (cf. Figure 103b et d-f). En effet, des nanotubes de carbone de forme hélicoïdale ont été observés (voir schémas de la Figure 103d-f), liée à des changements d'orientation des particules très fréquents durant la croissance des nanotubes.

Enfin, nous avons également noté que les longueurs des nanotubes de carbone formés sous le mélange CO-H₂ sont plus importantes que celles des nanotubes de carbone formés sous CO seul. Simultanément, une encapsulation plus importante des particules a été réalisée sous CO (Figure 103c).

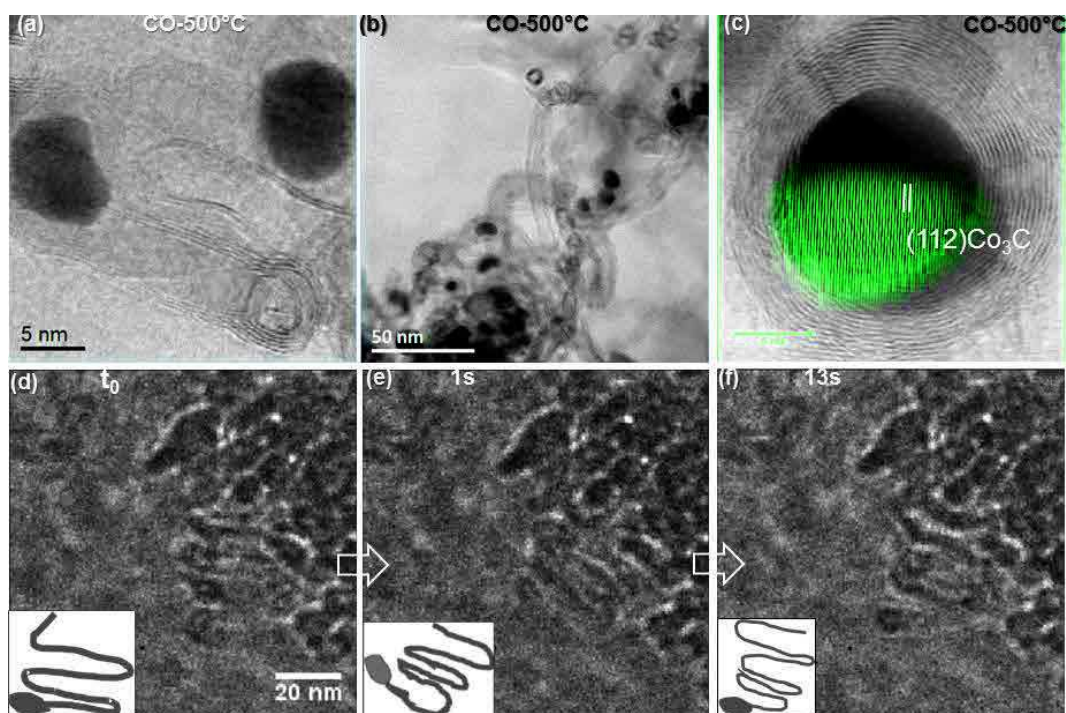


Figure 103. Images STEM-BF de la croissance des nanotubes de carbone sous 1 bar de CO pur à 500°C (a), de l'enroulement la formation de nanotubes de carbone de forme hélicoïdale (b) ; Image Haute-résolution STEM-BF d'une nanoparticule encapsulée par 16 feuillets graphitiques (c) et suivi MET in situ à 500°C du processus de formation d'un nanotube de carbone de forme « serpentine » (d-f).

Plusieurs études *ex-situ* ont reporté une différence dans la structure des nanotubes formés sous CO pur et sous mélange CO-H₂.^{186,208-210} Pinheiro et al. ont également constaté la formation de nanotubes de carbone dont l'arrangement des feuillets est longitudinal (croissance tangentielle) sous CO pur et sous la forme d' « arêtes de poisson » (croissance perpendiculaire) sous mélange CO-H₂ dans un catalyseur Co/ γ -Al₂O₃.^{208,209} Nolan et al.²¹⁰ ont également rapporté des résultats similaires pour un catalyseur Ni/Al₂O₃-SiO₂. Selon ces derniers, la formation des nanotubes implique des feuillets de graphène de « structure ouverte », i.e. la surface de la particule n'est pas complètement encapsulée par le carbone et c'est là que ces structures carbonées se forment par l'attachement progressif des atomes de carbone. Toujours selon ces mêmes auteurs, cette configuration des feuillets graphitiques est énergétiquement défavorable par rapport à la conformation où les structures carbonées encapsulent entièrement la particule (en condition de mouillage complet). Cependant, en présence d'H₂, une adsorption des atomes d'hydrogène au bord de la « structure ouverte » des feuillets graphitiques permettrait de stabiliser la structure de type « arête de poisson ».

Une cinétique de croissance des nanotubes de carbone plus importante sous mélange CO-H₂ a été également montrée, via MET *ex-situ*, par Pinheiro et al.²⁰⁸ et Bladh et al.¹⁸⁶ respectivement

avec des catalyseurs de Co et de Fe. En effet, sous syngas ($H_2/CO=2$), en plus de la réaction de dismutation de CO, il est possible de décomposer le CO en du carbone solide par réaction d'hydrogénation^{186,211} :



Ainsi, les deux réactions de dismutation de CO et de son hydrogénation pourraient accroître la cinétique de croissance des nanotubes sous syngas.

L'apport en H_2 avec le syngas, pourrait également inhiber l'encapsulation des particules (plus important sous CO, cf. Figure 103c) avec l'hydrocraquage des espèces carbonées. Il s'agit de l'hydrogénolyse qui produit un effet « nettoyant » de la surface des particules. Des conclusions similaires ont été rapportées durant la formation des nanotubes de carbone avec les nanoparticules de Fe^{212} et de Ni^{213} .

5.4. Conclusion

Afin d'obtenir par MET *in-situ* et *operando* plus d'informations sur les mécanismes de désactivation des catalyseurs, nous avons étudié leur comportement sous syngas à des températures plus élevées, allant de 400 à 650°C.

En comparant des particules sous syngas à 220°C et 400°C, nous avons montré une stabilité de leur taille moyenne sur tous les catalyseurs de Co étudiés, quel que soit le support, la taille de particules ou la présence du promoteur de Pt.

Cependant, une encapsulation des particules par des structures carbonées a été observée dans certains catalyseurs sur alumine. Cette encapsulation par les dépôts carbonés est due à la réaction de dismutation de CO à la surface des catalyseurs puis à la nucléation et la croissance de structures de carbone.

Durant la montée progressive en température sous syngas, l'évolution de la sélectivité de la réaction Fischer-Tropsch a été étudiée avec le suivi d'hydrocarbures C_1-C_{4+} par spectrométrie de masse. Pour l'ensemble des catalyseurs, la conversion en méthane a augmenté. Ceci montre que l'encapsulation des particules ne conduit pas nécessairement à une désactivation du catalyseur en ce qui concerne la dissolution des gaz précurseurs à sa surface. La promotion avec le Pt a permis de réaliser une conversion plus importante en méthane par rapport aux catalyseurs sans Pt. Il s'agit d'une tendance précédemment observée durant l'exposition sous syngas à 220°C et qui est maintenue avec la montée en température.

Le suivi des catalyseurs, par MET *in-situ*, à des températures de 450°C-650°C a permis de mettre en évidence l'activation d'un autre processus dans ces conditions, il s'agit de la croissance des nanotubes de carbone. Il est donc important de mentionner que l'hypothèse émise au départ d'une élévation de température permettant de simuler le temps long de la désactivation pour un catalyseur FT est donc erronée puisque l'élévation de température a donné lieu à un processus imprévu qui est celui de la croissance de nanotubes. Une désolidarisation des particules de cobalt qui sortent du support a lieu en raison de la croissance de nanotubes de carbone selon le mode de croissance appelé « tip-growth ». Ceci a été constaté pour la majorité des catalyseurs, à l'exception du Co-Pt/SiO₂-12nm pour lequel les particules restent fixées sur le support malgré la croissance de nanotubes (mode « base-growth »).

Durant la croissance des nanotubes de carbone, l'évolution de la structure des particules a été suivie à haute résolution HRTEM. Ainsi, une restructuration progressive des particules a été observée accompagnée d'un mouvement successif d'élongation-contraction et d'un changement global de forme. Nous avons précisément montré que la dissolution du carbone dans les particules a lieu réellement ce qui conduit à la formation de carbures de cobalt (Co₂C et Co₃C) dont la présence conditionne les caractéristiques finales des nanotubes de carbone.

Finalement, le rôle de H₂ a été étudié en exposant le catalyseur Co-Pt/Al₂O₃-SiO₂-16nm à une atmosphère pure de CO. Dans ce cas, des nanotubes de carbone multi-parois sont formés avec des plans graphitiques continus selon l'axe de croissance, mais avec une distorsion relativement importante. En revanche, sous syngas les nanotubes de carbone formés présentent des empilements de feuillets de graphène sous forme d'arête de poisson ou de pile d'assiettes. La cinétique de croissance des nanotubes de carbone a été plus rapide sous syngas et les longueurs des nanotubes sont plus importantes que sous CO pur. Cette différence de cinétique de croissance peut être expliquée par d'éventuelles réactions d'hydrogénation de CO ainsi que par le mécanisme d'hydrogénolyse des structures carbonées encapsulées à la surface des particules qui permet de les garder catalytiquement actives.

Conclusions générales

Les travaux de cette thèse constituent le premier corpus de résultats expérimentaux exploratoires du fonctionnement en opération (*operando*) de nanoparticules catalytiques. Cette exploration est le résultat d'une collaboration forte avec la société ProtochipsTM qui a choisi notre équipe pour tester une des nouvelles générations de cellules environnementales fermées d'une part et d'autre part du couplage original d'une cellule environnementale avec un analyseur de gaz résiduel (RGA) doté d'un spectromètre de masse. Cette combinaison nous a permis de suivre *in-situ* à l'aide d'une cellule environnementale pour les gaz les processus d'activation, fonctionnement, désactivation de catalyseurs de la réaction FT et de suivre les modifications morphologiques et microstructurales de ces catalyseurs en lien avec les produits de réactions détectés.

Les catalyseurs FT classiques sont des systèmes relativement complexes, composés de nanoparticules de cobalt de taille nanométrique variable, déposées sur un support oxyde poreux. Ainsi, afin de comprendre la stabilité thermique et le fonctionnement des catalyseurs à base de cobalt, deux types de nano-objets de cobalt métallique, de morphologie contrôlée par des ligands organiques et qui sont supportés ou non, ont d'abord été étudiés par MET *in situ* avec la cellule environnementale. Du fait de la morphologie très bien définie de ces catalyseurs, du point de vue pratique, il s'agit de systèmes relativement simples à observer par rapport aux catalyseurs FT préparés par des méthodes classiques. Ils se présentent sous forme de nanostructures anisotropes multipodes. Le chauffage *in situ* sous le vide du microscope du catalyseur non supporté, que l'on a nommé « oursins libres », a mis en évidence la stabilité de la morphologie à des températures allant jusqu'à 350°C-400°C. Après 400°C, la migration du cobalt depuis les extrémités des branches des oursins libres vers le centre est observée. Ce phénomène est plus accentué avec l'augmentation de la température de chauffage à 700°C. Une décomposition du carbone des ligands organiques, qui permettait de stabiliser la morphologie des oursins libres, en des structures carbonées a lieu. Ceci a conduit à la formation d'une structure finale carbonée de forme similaire aux branches des oursins libres de cobalt. Des comportements similaires ont été observés sous Ar.

Nous avons mis en évidence l'effet du support sur la stabilité thermique des nano-objets de cobalt dans le cas du catalyseur supporté que l'on a appelé « araignées supportées » en raison de leur morphologie de branches plus fines et moins larges que celle des oursins. En effet, la

présence d'un support de silice-alumine pour ce catalyseur, a montré une stabilité de la morphologie des particules de cobalt jusqu'à une température de 600°C.

En sachant que ces nano-objets de cobalt possèdent une grande quantité de ligands en surface, nous avons envisagé de réduire partiellement les ligands tout en conservant leur morphologie. Ainsi, leur comportement a été étudié sous différents types d'environnement. Durant le suivi par MET *in situ* des oursins libres sous 1 bar d'H₂ pur, nous avons montré une perte rapide de la morphologie vers 280°C, conduisant au frittage des particules. Ceci est attribué à une réaction catalytique de décomposition des ligands organiques par les atomes de dihydrogène à la surface des oursins. Dans le cas des araignées de cobalt supportées, sous hydrogène, une fragmentation des branches en des particules plus stables a lieu à 300°C.

Sous atmosphère oxydante, la morphologie globale des nano-objets de cobalt a été conservée malgré les formations de cavités (effet Kirkendall) dans les particules de diamètre > 10 nm et de cristallites de cobalt de différentes orientations. Il a été possible de régénérer les particules oxydées en cobalt métallique sous H₂, mais de taille différente, après décomposition des ligands sous air.

Durant le fonctionnement sous gaz de synthèse (syngas), constitué d'un mélange de gaz H₂-CO de rapport H₂/CO=2, des mécanismes de désactivation importants ont été identifiés. Cette désactivation a été la formation de carbure de cobalt dans les branches des oursins libres mais plutôt de l'encapsulation de cobalt par des structures graphitiques dans les araignées de cobalt supportées. Cette différence dans le mécanisme de la désactivation pourrait être due à des tailles de branches de cobalt différentes dans les oursins libres et araignées supportées, mais aussi à la présence d'une quantité de ligands plus importante dans les araignées supportées.

Par la suite, nous avons utilisé le couplage de MET en mode environnemental avec l'analyseur de gaz résiduel pour suivre en direct l'activation ainsi que le fonctionnement et la désactivation de catalyseurs Fischer-Tropsch préparés selon des méthodes plus classiques à base de cobalt. Pour cela, une méthodologie d'étude des catalyseurs a été établie et testée sur un catalyseur de référence, Co-Pt/Al₂O₃-SiO₂-16nm. En sachant que ce catalyseur est promu avec 1000 ppm de platine, celui-ci est facilement réduit sous H₂ et présente une bonne activité en réaction Fischer-Tropsch. Notre approche a consisté à repérer plusieurs régions d'intérêt du catalyseur sous atmosphère inerte d'Ar à 200°C. Puis, l'évolution de la morphologie des particules de ces zones a été étudiée durant la montée en température à 430°C sous 1 bar d'H₂ ainsi que durant le palier de deux heures à cette température. Nous avons utilisé principalement le mode d'imagerie par STEM-HAADF et des protocoles d'analyses des images STEM-HAADF ont été établis pour

mettre en évidence des paramètres caractéristiques de la réduction des particules. Ainsi, plusieurs phénomènes ont été identifiés : i) la densification des particules, ii) la disparition des cavités dans les particules et la fragmentation des agrégats de particules et iii) le changement de la morphologie des particules de forme allongée vers sphérique. Ces phénomènes « descripteurs de la réduction » des particules ont été corroborés avec la formation d'eau détectée par le spectromètre de masse.

Ensuite, nous avons étudié l'évolution de la morphologie des particules ainsi que les produits d'hydrocarbures C_1 - C_{4+} formés durant le fonctionnement sous 1 bar de syngas à 220°C. Un protocole d'analyse des quantités de ces produits de réaction par spectrométrie de masse a été mis en place et a permis d'établir un classement en terme de sélectivité des produits majoritaires détectés : $C_{4+} < C_3 < C_2 < C_1$.

Cette méthodologie de suivi des modifications des catalyseurs durant la réduction et durant le fonctionnement sous syngas couplée à l'analyse des produits de réaction, a été appliquée sur une série de catalyseurs FT modèles à base de cobalt. L'objectif était d'étudier l'influence de différentes caractéristiques des catalyseurs (taille des particules, type de support utilisé et promotion par le Pt) sur l'activation et le fonctionnement sous syngas. Ainsi, nous avons noté une réduction plus facile du cobalt sur la silice par rapport à l'alumine, ce qui a été associé à une interaction plus faible entre les particules et la silice. Dans les catalyseurs sur silice (Co/SiO₂-7nm et Co/SiO₂-12nm), des températures initiales de réduction de 240°C-260°C ont été identifiées. Durant la montée en température à 430°C, un léger frittage des particules intervient dans ces catalyseurs (Co/SiO₂-7nm et Co/SiO₂-12nm), ce qui peut diminuer le nombre de sites actifs. Par conséquent, des températures de réduction optimales respectives de 360°C et 400°C ont été proposées pour les catalyseurs Co/SiO₂-7nm et Co/SiO₂-12nm. Sur alumine, la réduction commence à des températures supérieures à 300°C et le catalyseur ne semble que partiellement réduit à la fin du palier à 430°C. Dans ce cas, la réduction semble néanmoins facilitée dans les catalyseurs présentant une taille de particules plus petite, contrairement à ce qui est généralement admis.

Nous avons également montré une meilleure réduction des particules avec la promotion par le platine, surtout pour les catalyseurs sur alumine. En sachant que les catalyseurs sur silice sont très facilement réduits sans ajout de platine, il a été difficile de mettre en évidence l'effet positif de la promotion sur ce support. En revanche, la présence de platine semble limiter le frittage dans les catalyseurs sur silice présentant de petites tailles de particules (Co-Pt/SiO₂-7nm).

Durant le fonctionnement sous 1 bar de syngas à 220°C, une stabilité globale de la morphologie et de la taille des particules a été constatée sur les catalyseurs initialement bien réduits sous H₂ : il s'agit des particules supportées sur silice et du catalyseur sur alumine présentant de petites tailles de particules promues par le Pt (Co-Pt/Al₂O₃-6nm). En revanche, une évolution de la morphologie et une densification des particules sur les catalyseurs sont observées avec les catalyseurs sur alumine composés de grandes tailles de particules, suggérant ainsi une poursuite de la réduction sous syngas.

Pour des raisons pratiques, la durée de fonctionnement à 220°C de ces catalyseurs FT modèles a été limitée à 1h, durée trop courte pour mettre en évidence une désactivation du catalyseur. Ainsi, nous avons choisi d'augmenter la température à 300°C-650°C pour simuler un vieillissement accéléré du catalyseur. En comparant des particules sous syngas à 220°C et 400°C, nous avons montré une stabilité de leur taille moyenne sur tous les catalyseurs de Co étudiés, quel que soit le support, la taille de particules ou la présence ou non du promoteur de Pt. En revanche, une encapsulation des particules par des structures carbonées a été observée dans certains catalyseurs sur alumine. Cette encapsulation par les dépôts carbonés est due à la réaction de dismutation de CO à la surface des catalyseurs puis à la nucléation et la croissance de structures de carbone. À des températures de 450°C-650°C, la croissance de nanotubes de carbone est catalysée par les particules de cobalt.

Le contrôle du dépôt de la quantité des catalyseurs dans la cellule environnementale a permis de relier qualitativement l'effet des caractéristiques des catalyseurs sur les produits formés. Étant donné que la synthèse FT est étudiée ici à pression atmosphérique, le méthane a été l'hydrocarbure majoritairement détecté. Un ordre de détection croissant de C₄₊ < C₃ < C₂ < C₁ a été constaté dans l'ensemble des catalyseurs. De plus, la sélectivité en hydrocarbures C₁-C₃ détectés augmente avec la durée de fonctionnement sous syngas ; les hydrocarbures C₄₊ ont été mieux détectés sur la silice avec leur quantité qui augmente avec le temps, ce qui est possiblement dû à un état de réduction des particules plus poussé. Il a également été montré que la promotion des catalyseurs par le Pt augmente la conversion du CO en produits C₁-C₄₊, ce qui peut être dû à un taux de réduction plus important avec l'ajout du Pt.

Par la suite, l'activation et l'évolution sous 1 bar de syngas à 220°C d'un catalyseur modèle de cobalt supporté sur des nanotubes de carbone dopés à l'azote ont été étudiés. En utilisant la même approche d'étude que pour le catalyseur de référence, nous avons démontré la possibilité de réduire sans frittage les particules à une température relativement basse de 300°C. Le suivi du catalyseur durant le fonctionnement sous syngas a indiqué d'une part une poursuite de la

réduction de certaines particules et d'autre part la formation d'hydrocarbures C_1 - C_{4+} avec un ordre de détection identique aux catalyseurs sur alumine et silice ($C_{4+} < C_3 < C_2 < C_1$).

En synthèse de l'ensemble des études réalisées, nous pouvons conclure que, parmi les propriétés du catalyseur, c'est le type de support (sans support, support de nanotubes de carbone, de silice ou d'alumine) qui a un rôle prépondérant sur la réductibilité et la stabilité des nanoparticules. Selon la nature des interactions avec les nanoparticules, on peut ainsi faciliter la réduction, avec comme inconvénient une tendance accrue au frittage. Concernant les mécanismes de désactivation des catalyseurs, aussi bien les études sur les catalyseurs de morphologie contrôlée que celles sur catalyseurs modèles ont montré soit la formation de carbure de cobalt soit des mécanismes d'encapsulation des nanoparticules par des couches carbonées, pouvant même conduire dans des conditions extrêmes à la formation de nanotubes de carbone. Aucun frittage notable n'a été mise en évidence, ni de phénomènes de ré-oxydation (modulo les conditions expérimentales employées).

Perspectives

En sachant que dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'évolution des particules des différents catalyseurs à une échelle nanométrique, l'étape suivante serait d'étudier les modifications des particules à une échelle atomique. Des améliorations techniques, apportées récemment, ont permis d'éloigner la pompe primaire du RGA de l'environnement porte-échantillon, ce qui permet d'obtenir des images haute-résolution en mode STEM-HAADF. Ceci nous permettrait de distinguer plus facilement les phases de CoO et Co^0 présentes durant la réduction ainsi que de mesurer plus précisément l'influence de la taille des particules sur leur température de réduction. Par ailleurs, une étude plus approfondie du facettage des particules et des phénomènes de reconstruction de surface serait rendue accessible.

En même temps que cette amélioration technique, nous avons réduit la ligne de sortie des produits de réaction vers le spectromètre du RGA, ce qui nous permet de détecter plus rapidement les produits de réaction.

Dans le but de mieux comprendre l'influence des paramètres de la réduction des catalyseurs FT, il serait également intéressant de mélanger le dihydrogène avec l'argon et de faire varier leur ratio. Ceci permettrait de ralentir la cinétique de réduction des particules sur silice et de pouvoir comparer l'effet lié à la taille des particules sur la réduction.

Une autre voie de réduction possible consiste à orienter la structure des particules afin d'obtenir des particules de cobalt métallique de structure majoritairement hexagonale et qui pourraient être plus actives pour la synthèse FT. Comme expliqué précédemment, dans le cas des catalyseurs supportés de morphologie de particules non contrôlée, ceci est réalisé par des traitements de carburation sous CO pur puis de décarburation sous H₂.

En ce qui concerne le fonctionnement sous syngas, nous avons essayé de simuler le vieillissement de catalyseurs en augmentant la température vers 300°C-700°C. Cependant, ces études n'ont pas permis de mettre en évidence une prédominance des phénomènes de désactivation comme le frittage des particules mais il s'agit d'une approche différente permettant de simuler des fortes conversions et d'étudier l'effet de l'eau. Dans l'avenir, différents ratios de H₂/CO pourraient être utilisés pour étudier l'évolution des catalyseurs dans des conditions opératoires plus « méthanantes » ou au contraire pour optimiser la conversion vers les hydrocarbures C₅₊. La ré-oxydation des catalyseurs durant le fonctionnement sous syngas a été un des mécanismes les plus discutés^{13,107}, et celui est rapporté en présence d'importante quantité de vapeur d'eau. Etant donné qu'à pression atmosphérique et au vu des faibles quantités de catalyseurs pouvant être déposées dans la cellule, la conversion de CO est relativement basse pour former d'importantes quantités de vapeur d'eau, la ré-oxydation est fort peu probable dans notre cas. Ainsi, il serait intéressant de simuler des conversions plus élevées en introduisant simultanément le syngas et de la vapeur d'eau afin de mieux mettre en évidence les phénomènes de désactivation liés à l'eau.

Plus généralement, les travaux que nous avons présentés ont montré la possibilité d'étudier le fonctionnement des catalyseurs dans des conditions réalistes simulant leurs conditions d'utilisation. La porte est ouverte à un large programme de recherche sur d'autres familles de catalyseurs métalliques pour d'autres types de réactions, se produisant en phase gaz. Par exemple, il serait possible d'étudier les relations structure-activité durant la réaction de méthanation de CO₂ dans les catalyseurs de Pd supportés sur alumine ou de silice ou encore durant l'oxydation de CO dans les catalyseurs de Ru supportés sur silice. De plus, il est envisageable d'étudier la genèse des phases actives de catalyseurs métalliques supportés tout au long de leur cycle de vie : de l'étape de séchage à l'étape de calcination sous air ou argon ; puis activation sous H₂ ; enfin en fonctionnement sous gaz de synthèse. L'effet de la désactivation et de la régénération des catalyseurs pouvant aussi être suivie à la fois en termes de modifications microstructurales et d'évolution des performances catalytiques.

L'objectif ultime du développement de notre approche d'étude MET *operando*, consisterait à quantifier la sélectivité vers les produits de réaction ainsi que la conversion du gaz de synthèse afin de comparer les activités des catalyseurs. Ceci permettrait de mieux corrélérer la sélectivité d'une réaction catalytique liée aux conditions de fonctionnement (pression, température, nature des gaz) mais aussi des propriétés des catalyseurs utilisés. Pour cela, il serait nécessaire de contrôler précisément la masse de catalyseur déposé dans la cellule. Les lignes d'entrée des réactifs dans la cellule et de sortie des produits vers le spectromètre de masse du RGA doivent être chauffées pour éviter une éventuelle condensation d'eau ou de produits de réaction. Ensuite, il serait nécessaire d'analyser l'ensemble des fragments obtenus – à la suite de l'ionisation électronique – pour chaque gaz réactif et produit. La sélectivité de la réaction vers un produit donné sera alors déterminée en faisant une analyse par combinaison linéaire des fragments principaux et secondaires.

Références bibliographiques

1. Knoll, M. & Ruska, E. Das Elektronenmikroskop. *Z. Für Phys.* **78**, 318–339 (1932).
2. Ruska, E. Beitrag zur übermikroskopischen Abbildung bei höheren Drucken. *Kolloid-Z.* **100**, 212–219
3. Baker, R. T. K. & Harris, P. S. Controlled atmosphere electron microscopy. *J. Phys. [E]* **5**, 793 (1972).
4. Boyes, E. D. & Gai, P. L. Environmental high resolution electron microscopy and applications to chemical science. *Ultramicroscopy* **67**, 219–232 (1997).
5. Alan, T. *et al.* Micro-fabricated channel with ultra-thin yet ultra-strong windows enables electron microscopy under 4-bar pressure. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 081903 (2012).
6. Creemer, J. F. *et al.* Atomic-scale electron microscopy at ambient pressure. *Ultramicroscopy* **108**, 993–998 (2008).
7. Allard, L. F. *et al.* Novel MEMS-Based Gas-Cell/Heating Specimen Holder Provides Advanced Imaging Capabilities for In Situ Reaction Studies. *Microsc. Microanal.* **18**, 656–666 (2012).
8. Stranges, A. N. A History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926–45. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Davis, B. H. & Ocelli, M. L.) **163**, 1–27 (Elsevier, 2007).
9. Khodakov, A. Y., Chu, W. & Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem Rev* **107**, 1692–1744 (2007).
10. Steynberg, A. P. Chapter 1 - Introduction to Fischer-Tropsch Technology. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Steynberg, A. & Dry, M.) **152**, 1–63 (Elsevier, 2004).
11. Dry, M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catal. Today* **71**, 227–241 (2002).
12. Dry, M. E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77**, 43–50 (2002).
13. Saib, A. M. *et al.* Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Catal. Today* **154**, 271–282 (2010).
14. Tsakoumis, N. E., Rønning, M., Borg, Ø., Rytter, E. & Holmen, A. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review. *Catal. Today* **154**, 162–182 (2010).
15. Rytter, E. & Holmen, A. Deactivation and Regeneration of Commercial Type Fischer-Tropsch Co-Catalysts—A Mini-Review. *Catalysts* **5**, 478–499 (2015).
16. Schanke, D. *et al.* Reoxidation and Deactivation of Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts. *Energy Fuels* **10**, 867–872 (1996).
17. Steynberg, A. P., Deshmukh, S. R. & Robota, H. J. Fischer-Tropsch catalyst deactivation in commercial microchannel reactor operation. *Catal. Today* (2017). doi:10.1016/j.cattod.2017.05.064
18. Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. (Springer US, 2009).
19. Colliex, C. *La Microscopie Electronique*. (Presses universitaires de France, 1998).

20. Reimer, L. & Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy*. **36**, (Springer-Verlag New York, 2008).
21. Peter J, G., John, H. & Richard, B. *Electron Microscopy and Analysis*. (Taylor & Francis, 2001).
22. Jürgen Thomas, T. G. *Analytical Transmission Electron Microscopy, An Introduction for Operators*. (Springer, 2014).
23. *Recherches sur la théorie des quanta*. (Masson Paris, 1963).
24. Prutton, M. & El Gomati, M. M. *Scanning Auger electron microscopy*. (John Wiley & Sons, 2006).
25. Swanson, L. W. & Schwind, G. A. Review of ZrO/W schottky cathode. *Handb. Charg. Part. Opt.* 1–28 (1997).
26. Varela, M. *et al.* Materials Characterization in the Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscope. *Annu. Rev. Mater. Res.* **35**, 539–569 (2005).
27. Haider, M., Hartel, P., Müller, H., Uhlemann, S. & Zach, J. Current and future aberration correctors for the improvement of resolution in electron microscopy. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **367**, 3665–3682 (2009).
28. Batson, P. E., Dellby, N. & Krivanek, O. L. Sub-ångstrom resolution using aberration corrected electron optics. *Nature* **418**, 617–620 (2002).
29. Crozier, P. A. & Hansen, T. W. In situ and operando transmission electron microscopy of catalytic materials. *MRS Bull.* **40**, 38–45 (2015).
30. Gai, P. L. & Boyes, E. D. Advances in atomic resolution in situ environmental transmission electron microscopy and 1Å aberration corrected in situ electron microscopy. *Microsc. Res. Tech.* **72**, 153–164 (2009).
31. Jinschek, J. R. Advances in the environmental transmission electron microscope (ETEM) for nanoscale in situ studies of gas–solid interactions. *Chem. Commun.* **50**, 2696–2706 (2014).
32. Giorgio, S. *et al.* Environmental electron microscopy (ETEM) for catalysts with a closed E-cell with carbon windows. *Ultramicroscopy* **106**, 503–507 (2006).
33. Wu, F. & Yao, N. Advances in windowed gas cells for in-situ TEM studies. *Nano Energy* **13**, 735–756 (2015).
34. Jiang, Y. *et al.* Recent advances in gas-involved in situ studies via transmission electron microscopy. *Nano Res.* 1–26 (2017). doi:10.1007/s12274-017-1645-9
35. Su, D. S., Zhang, B. & Schlögl, R. Electron Microscopy of Solid Catalysts—Transforming from a Challenge to a Toolbox. *Chem. Rev.* **115**, 2818–2882 (2015).
36. de Jonge, N., Pfaff, M. & Peckys, D. B. Chapter One - Practical Aspects of Transmission Electron Microscopy in Liquid. in *Advances in Imaging and Electron Physics* (ed. Hawkes, P. W.) **186**, 1–37 (Elsevier, 2014).
37. Jonge, N. de, Peckys, D. B., Kremers, G. J. & Piston, D. W. Electron microscopy of whole cells in liquid with nanometer resolution. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 2159–2164 (2009).
38. Peckys, D. B., Bandmann, V. & de Jonge, N. Chapter 14 - Correlative Fluorescence and Scanning Transmission Electron Microscopy of Quantum Dot-Labeled Proteins on Whole Cells in Liquid. in *Methods in Cell Biology* (ed. Verkade, T. M.-R. and P.) **124**, 305–322 (Academic Press, 2014).

39. Wu, F. & Yao, N. Advances in sealed liquid cells for in-situ TEM electrochemical investigation of lithium-ion battery. *Nano Energy* **11**, 196–210 (2015).
40. Wu, F. & Yao, N. In Situ Transmission Electron Microscopy Studies in Gas/Liquid Environment. (2016). doi:10.5772/62551
41. Gai, P. L. & Boyes, E. D. In-situ environmental (scanning) transmission electron microscopy of catalysts at the atomic level. *J. Phys. Conf. Ser.* **522**, 012002 (2014).
42. Chenna, Santosh, Crozier. Operando Transmission Electron Microscopy: A Technique for Detection of Catalysis Using Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Transmission Electron Microscope. **2**, 2395–2402 (2012).
43. Heide, H. G. Elektronenmikroskopie von Objekten unter Atmosphärendruck oder unter Drucken, welche ihre Austrocknung verhindern. *Naturwissenschaften* **47**, 313–317 (1960).
44. Creemer, J. F. *et al.* A MEMS Reactor for Atomic-Scale Microscopy of Nanomaterials Under Industrially Relevant Conditions. *J. Microelectromechanical Syst.* **19**, 254–264 (2010).
45. Yokosawa, T., Alan, T., Pandraud, G., Dam, B. & Zandbergen, H. In-situ TEM on (de)hydrogenation of Pd at 0.5–4.5 bar hydrogen pressure and 20–400°C. *Ultramicroscopy* **112**, 47–52 (2012).
46. Parkinson, G. M. High resolution, in-situ controlled atmosphere transmission electron microscopy (CATEM) of heterogeneous catalysts. *Catal. Lett.* **2**, 303–307 (1989).
47. Miller, B. K. & Crozier, P. A. Analysis of Catalytic Gas Products Using Electron Energy-Loss Spectroscopy and Residual Gas Analysis for Operando Transmission Electron Microscopy. *Microsc. Microanal.* **20**, 815–824 (2014).
48. Crozier, P. A. & Chenna, S. In situ analysis of gas composition by electron energy-loss spectroscopy for environmental transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **111**, 177–185 (2011).
49. Yamamoto, K., Iriyama, Y. & Hirayama, T. Operando observations of solid-state electrochemical reactions in Li-ion batteries by spatially resolved TEM EELS and electron holography. *Microscopy* **66**, 50–61 (2017).
50. Bremmer, G. M. *et al.* In situ TEM observation of the Boudouard reaction: multi-layered graphene formation from CO on cobalt nanoparticles at atmospheric pressure. *Faraday Discuss.* **197**, 337–351 (2017).
51. O’Hanlon, J. F. *A User’s Guide to Vacuum Technology: O’Hanlon/Vacuum Technology 3e.* (John Wiley & Sons, Inc., 2003). doi:10.1002/0471467162
52. March, R. E. & Todd, J. F. J. *Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry: March/Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry.* (John Wiley & Sons, Inc., 2005). doi:10.1002/0471717983
53. Batey, J. H. The physics and technology of quadrupole mass spectrometers. *Vacuum* **101**, 410–415 (2014).
54. Jahangiri, H., Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K. & Gu, S. A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catal Sci Technol* **4**, 2210–2229 (2014).
55. Anderson, R. B., Kölbl, H. & Rálek, M. *The Fischer-Tropsch synthesis.* (Academic Press, 1984).

56. Schulz, H. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. Gen.* **186**, 3–12 (1999).
57. Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis: Advances and Applications. *CRC Press* (2016). Available at: <https://www.crcpress.com/Fischer-Tropsch-Synthesis-Catalysts-and-Catalysis-Advances-and-Applications/Davis-Occelli/p/book/9781466555297>. (Accessed: 15th October 2017)
58. Khodakov, A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. *Catal. Today* **144**, 251–257 (2009).
59. Liu, Y., Ersen, O., Meny, C., Luck, F. & Pham-Huu, C. Fischer–Tropsch Reaction on a Thermally Conductive and Reusable Silicon Carbide Support. *ChemSusChem* **7**, 1218–1239 (2014).
60. Liu, Z., Shi, S. & Li, Y. Coal liquefaction technologies—Development in China and challenges in chemical reaction engineering. *Chem. Eng. Sci.* **65**, 12–17 (2010).
61. Morales, F. & Weckhuysen, B. M. [info:eu-repo/dai/nl/285484397. Promotion effects in Co-based Fischer-Tropsch catalysis. *Catalysis* 1 (2006).
62. L. Braconnier. Relations propriétés-structure de solides modèles à base de cobalt supporté: caractérisation operando de la phase active par couplage DRX-DRIFT et magnétisme. (Thèse de Doctorat UCBL 2009-2012).
63. Guillou, L. Synthèse de Fischer-Tropsch en réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi. (Ecole Centrale de Lille; Université de Technologie de Compiègne, 2005).
64. Davis, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. *Fuel Process. Technol.* **71**, 157–166 (2001).
65. Ojeda, M. *et al.* CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis. *J. Catal.* **272**, 287–297 (2010).
66. Shao, M., Li, Y., Chen, J. & Zhang, Y. Chapter Six - Mesoscale Effects on Product Distribution of Fischer–Tropsch Synthesis. in *Advances in Chemical Engineering* (eds. Marin, G. B. & Li, J.) **47**, 337–387 (Academic Press, 2015).
67. Chen, W. *et al.* Recent advances in the investigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts. *Catal. Today* (2017). doi:10.1016/j.cattod.2017.09.019
68. Zhang, Q., Deng, W. & Wang, Y. Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis. *J. Energy Chem.* **22**, 27–38 (2013).
69. Rebmann, E. Mechanistic investigation on cobalt based Fischer-Tropsch catalysts. (Thèse de Doctorat UCBL, 2012-2016).
70. Yang, J., Ma, W., Chen, D., Holmen, A. & Davis, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity. *Appl. Catal. Gen.* **470**, 250–260 (2014).
71. Rønning, M. *et al.* Combined XRD and XANES studies of a Re-promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalyst at Fischer–Tropsch synthesis conditions. *Catal. Today* **155**, 289–295 (2010).
72. Dry, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. *Appl. Catal. Gen.* **138**, 319–344 (1996).

73. Tavasoli, A., Abbaslou, R. M. M., Trepanier, M. & Dalai, A. K. Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor. *Appl. Catal. Gen.* **345**, 134–142 (2008).
74. Bezemer et al. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *JACS* **128**, 3956–3954 (2006).
75. Iqbal, S. *et al.* Fischer Tropsch Synthesis using promoted cobalt-based catalysts. *Catal. Today* **272**, 74–79 (2016).
76. Kern, C., Jess, A. & Jung, A. Carbon Nanomaterials as Supports for Fischer-Tropsch Catalysts. in *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis* (eds. Occelli, M. & Davis, B.) (CRC Press, 2009). doi:10.1201/9781420062571.ch2
77. Dry, M. E. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts. *Catal. Lett.* **7**, 241–251 (1990).
78. Enrique Iglesia. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **161**, 59–78 (1997).
79. Jager, B. & Espinoza, R. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Today* **23**, 17–28 (1995).
80. de Smit, E. & Weckhuysen, B. M. The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2758 (2008).
81. Ribeiro, F. H., Wittenau, A. E. S. V., Bartholomew, C. H. & Somorjai, G. A. Reproducibility of Turnover Rates in Heterogeneous Metal Catalysis: Compilation of Data and Guidelines for Data Analysis. *Catal. Rev.* **39**, 49–76 (1997).
82. den Breejen, J. P. *et al.* On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer–Tropsch Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7197–7203 (2009).
83. Borg, Ø. *et al.* Fischer–Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. *J. Catal.* **259**, 161–164 (2008).
84. Park, J.-Y. *et al.* Fischer–Tropsch catalysts deposited with size-controlled Co₃O₄ nanocrystals: Effect of Co particle size on catalytic activity and stability. *Appl. Catal. Gen.* **411–412**, 15–23 (2012).
85. Barbier, A., Tuel, A., Arcon, I., Kodre, A. & Martin, G. A. Characterization and Catalytic Behavior of Co/SiO₂ Catalysts: Influence of Dispersion in the Fischer–Tropsch Reaction. *J. Catal.* **200**, 106–116 (2001).
86. Munnik, P., de Jongh, P. E. & de Jong, K. P. Control and Impact of the Nanoscale Distribution of Supported Cobalt Particles Used in Fischer–Tropsch Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 7333–7340 (2014).
87. Reuel, R. C. & Bartholomew, C. H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt. *J. Catal.* **85**, 78–88 (1984).
88. Frøseth, V. *et al.* Steady state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) of CO hydrogenation on different Co catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **289**, 10–15 (2005).
89. Iglesia, E., Soled, S. L., Baumgartner, J. E. & Reyes, S. C. Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Catal.* **153**, 108–122 (1995).
90. Borg, Ø. *et al.* Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *J. Catal.* **248**, 89–100 (2007).

91. Chu, W. *et al.* Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer–Tropsch catalysts. *J. Catal.* **252**, 215–230 (2007).
92. Saib, A. M., Claeys, M. & van Steen, E. Silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support. *Catal. Today* **71**, 395–402 (2002).
93. Song, D. & Li, J. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* **247**, 206–212 (2006).
94. Xiong, H., Zhang, Y., Wang, S. & Li, J. Fischer–Tropsch synthesis: the effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst. *Catal. Commun.* **6**, 512–516 (2005).
95. Diehl, F. & Khodakov, A. Y. Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals: a Review. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP* **64**, 11–24 (2009).
96. Jacobs, G. *et al.* Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **233**, 263–281 (2002).
97. Karaca, H. *et al.* Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer–Tropsch synthesis. *J. Catal.* **277**, 14–26 (2011).
98. Jacobs, G. *et al.* Fischer–Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **233**, 215–226 (2002).
99. Moulijn, J. A., van Diepen, A. E. & Kapteijn, F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? *Appl. Catal. Gen.* **212**, 3–16 (2001).
100. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. Gen.* **212**, 17–60 (2001).
101. Senecal, P. *et al.* Real-Time Scattering-Contrast Imaging of a Supported Cobalt-Based Catalyst Body during Activation and Fischer–Tropsch Synthesis Revealing Spatial Dependence of Particle Size and Phase on Catalytic Properties. *ACS Catal.* **7**, 2284–2293 (2017).
102. DeLaRiva, A. T., Hansen, T. W., Challa, S. R. & Datye, A. K. In situ Transmission Electron Microscopy of catalyst sintering. *J. Catal.* **308**, 291–305 (2013).
103. Saib, A. M., Borgna, A., van de Loosdrecht, J., van Berge, P. J. & Niemantsverdriet, J. W. XANES study of the susceptibility of nano-sized cobalt crystallites to oxidation during realistic Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. Gen.* **312**, 12–19 (2006).
104. Rochet, A., Moizan, V., Diehl, F., Pichon, C. & Briois, V. Quick-XAS and Raman operando characterisation of a cobalt alumina-supported catalyst under realistic Fischer–Tropsch reaction conditions. *Catal. Today* **205**, 94–100 (2013).
105. Schanke, D. *et al.* Study of the deactivation mechanism of Al₂O₃-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Catal. Lett.* **34**, 269–284 (1995).
106. Tsakoumis, N. E. *et al.* Evaluation of Reoxidation Thresholds for γ -Al₂O₃-Supported Cobalt Catalysts under Fischer–Tropsch Synthesis Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3706–3715 (2017).
107. van de Loosdrecht, J. *et al.* Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation? *Catal. Today* **123**, 293–302 (2007).
108. Florea, I., Liu, Y., Ersen, O., Meny, C. & Pham-Huu, C. Microstructural Analysis and Energy-Filtered TEM Imaging to Investigate the Structure-Activity Relationship in Fischer-Tropsch Catalysts. *ChemCatChem* **5**, 2610–2620 (2013).

109. Lancelot, C. *et al.* Direct Evidence of Surface Oxidation of Cobalt Nanoparticles in Alumina-Supported Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. *ACS Catal.* 4510–4515 (2014). doi:10.1021/cs500981p
110. Gai, P. L. Environmental high resolution electron microscopy of gas-catalyst reactions. *Top. Catal.* **8**, 97–113 (1999).
111. Gai, P. L. Developments of electron microscopy methods in the study of catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5**, 371–380 (2001).
112. Gai, P. L. Developments in in situ Environmental Cell High-Resolution Electron Microscopy and Applications to Catalysis. *Top. Catal.* **21**, 161–173 (2002).
113. Sharma, R. An Environmental Transmission Electron Microscope for in situ Synthesis and Characterization of Nanomaterials. *J. Mater. Res.* **20**, 1695–1707 (2005).
114. Hansen, T. W. & Wagner, J. B. Catalysts under Controlled Atmospheres in the Transmission Electron Microscope. *ACS Catal.* **4**, 1673–1685 (2014).
115. Takeda, S., Kuwauchi, Y. & Yoshida, H. Environmental transmission electron microscopy for catalyst materials using a spherical aberration corrector. *Ultramicroscopy* doi:10.1016/j.ultramic.2014.11.017
116. Banerjee, R. & Crozier, P. A. In Situ Synthesis and Nanoscale Evolution of Model Supported Metal Catalysts: Ni on Silica. *J. Phys. Chem. C* **116**, 11486–11495 (2012).
117. Li, P., Liu, J., Nag, N. & Crozier, P. A. In situ synthesis and characterization of Ru promoted Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **307**, 212–221 (2006).
118. Dehghan R. In-Situ Reduction of Promoted Cobalt Oxide Supported on Alumina by Environmental Transmission Electron Microscopy. **141**, 754–761 (2011).
119. Xin, H. L. *et al.* Revealing Correlation of Valence State with Nanoporous Structure in Cobalt Catalyst Nanoparticles by In Situ Environmental TEM. *ACS Nano* **6**, 4241–4247 (2012).
120. Vendelbo, S. B. *et al.* Visualization of oscillatory behaviour of Pt nanoparticles catalysing CO oxidation. *Nat. Mater.* **13**, 884–890 (2014).
121. Tsakoumis, N. E. *et al.* A combined in situ XAS-XRPD-Raman study of Fischer–Tropsch synthesis over a carbon supported Co catalyst. *Catal. Today* **205**, 86–93 (2013).
122. Fischer, N., Clapham, B., Feltes, T., van Steen, E. & Claeys, M. Size-Dependent Phase Transformation of Catalytically Active Nanoparticles Captured In Situ. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 1342–1345 (2014).
123. McNab, A. I., McCue, A. J., Dionisi, D. & Anderson, J. A. Combined quantitative FTIR and online GC study of Fischer-Tropsch catalysts. *J. Catal.* **353**, 295–304 (2017).
124. Fischer, N., Minnermann, M., Baeumer, M., van Steen, E. & Claeys, M. Metal Support Interactions in Co₃O₄/Al₂O₃ Catalysts Prepared from w/o Microemulsions. *Catal. Lett.* **142**, 830–837 (2012).
125. Sharma, B. K. *et al.* Studies on cobalt-based Fischer–Tropsch catalyst and characterization using SEM and XPS techniques. *Appl. Catal. Gen.* **211**, 203–211 (2001).
126. Kalakkad, D. S., Shroff, M. D., Köhler, S., Jackson, N. & Datye, A. K. Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **133**, 335–350 (1995).
127. Cook, K. M., Perez, H. D. & Hecker, W. C. Corrigendum to “Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: Effects of noble metal type, distribution, retention,

- chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size” [Appl. Catal. A 449 (2012) 69–80]. *Appl. Catal. Gen.* **472**, 205–206 (2014).
128. Shannon, S. L. & Goodwin Jr, J. G. Characterization of catalytic surfaces by isotopic-transient kinetics during steady-state reaction. *Chem. Rev.* **95**, 677–695 (1995).
129. Carvalho, A. *et al.* Elucidation of deactivation phenomena in cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis using SSITKA. *J. Catal.* **344**, 669–679 (2016).
130. Qi, Y., Yang, J., Chen, D. & Holmen, A. Recent Progresses in Understanding of Co-Based Fischer–Tropsch Catalysis by Means of Transient Kinetic Studies and Theoretical Analysis. *Catal. Lett.* **145**, 145–161 (2015).
131. Harmel, J. Synthèse de nano-catalyseurs hybrides à base de cobalt pour la catalyse Fischer-Tropsch. (Thèse de doctorat INSA de Toulouse 2013-2016).
132. Gaspar, D. *Platinum Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts Effect on the morphology, structure and reducibility XRD Modeling of metallic cobalt stacking faults in model catalysts by WSIMVAX software.* 90 (Stage, Institut Français de Pétrole Energies Nouvelles, 2011).
133. Miquelot, A. *Décoration au platine de catalyseurs à base de nanoparticules de cobalt sur support carboné pour la synthèse Fischer -Tropsch.* 50 (Stage Université de Bordeaux, 2017).
134. Liakakos, N. *et al.* The Big Impact of a Small Detail: Cobalt Nanocrystal Polymorphism as a Result of Precursor Addition Rate during Stock Solution Preparation. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17922–17931 (2012).
135. Fu, T. & Li, Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis. *Chem. Eng. Sci.* **135**, 3–20 (2015).
136. Tavasoli, A., Trépanier, M., Dalai, A. K. & Abatzoglou, N. Effects of Confinement in Carbon Nanotubes on the Activity, Selectivity, and Lifetime of Fischer–Tropsch Co/Carbon Nanotube Catalysts. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 2757–2763 (2010).
137. Rochet, A., Moizan, V., Diehl, F., Pichon, C. & Briois, V. Quick-XAS and Raman operando characterisation of a cobalt alumina-supported catalyst under realistic Fischer–Tropsch reaction conditions. *Catal. Today* **205**, 94–100 (2013).
138. Protochips | In Situ TEM Holders and SEM Stages. (2017). Available at: <http://www.protochips.com/products/atmosphere/>. (Accessed: 27th January 2016)
139. Pfeiffer-Vacuum. (2016). Available at: <https://www.pfeiffer-vacuum.com/en/>.
140. Gorbunov, A., Jost, O., Pompe, W. & Graff, A. Role of the catalyst particle size in the synthesis of single-wall carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 563–567 (2002).
141. Sinclair, R., Itoh, T. & Chin, R. In situ TEM studies of metal–carbon reactions. *Microsc. Microanal.* **8**, 288–304 (2002).
142. Aikawa, S., Kizu, T. & Nishikawa, E. Catalytic graphitization of an amorphous carbon film under focused electron beam irradiation due to the presence of sputtered nickel metal particles. *Carbon* **48**, 2997–2999 (2010).
143. Campisi, S., Chan-Thaw, C. E., Wang, D., Villa, A. & Prati, L. Metal nanoparticles on carbon based supports: The effect of the protective agent removal. *Catal. Today* **278**, 91–96 (2016).

144. Lopez-Sanchez, J. A. *et al.* Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles. *Nat. Chem.* **3**, 551–556 (2011).
145. Shen, J., Ziaei-Azad, H. & Semagina, N. Is it always necessary to remove a metal nanoparticle stabilizer before catalysis? *J. Mol. Catal. Chem.* **391**, 36–40 (2014).
146. Li, D. *et al.* Surfactant Removal for Colloidal Nanoparticles from Solution Synthesis: The Effect on Catalytic Performance. *ACS Catal.* **2**, 1358–1362 (2012).
147. Huang, W., Hua, Q. & Cao, T. Influence and Removal of Capping Ligands on Catalytic Colloidal Nanoparticles. *Catal. Lett.* **144**, 1355–1369 (2014).
148. Niu, Z. & Li, Y. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. *Chem. Mater.* **26**, 72–83 (2014).
149. Claeys, M. *et al.* Impact of Process Conditions on the Sintering Behavior of an Alumina-Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalyst Studied with an in Situ Magnetometer. *ACS Catal.* **5**, 841–852 (2015).
150. Wang, W., Dahl, M. & Yin, Y. Hollow Nanocrystals through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Chem. Mater.* **25**, 1179–1189 (2013).
151. Fan, H. J. *et al.* Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. *Nat. Mater.* **5**, 627–631 (2006).
152. Weststrate, C. J. *et al.* Cobalt Fischer–Tropsch Catalyst Regeneration: The Crucial Role of the Kirkendall Effect for Cobalt Redispersion. *Top. Catal.* **54**, 811–816 (2011).
153. Weller, S., Hofer, L. J. E. & Anderson, R. B. The Role of Bulk Cobalt Carbide in the Fischer–Tropsch Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 799–801 (1948).
154. Cats, K. H. & Weckhuysen, B. M. Combined Operando X-ray Diffraction/Raman Spectroscopy of Catalytic Solids in the Laboratory: The Co/TiO₂ Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst Showcase. *ChemCatChem* **8**, 1531–1542 (2016).
155. Ibrahim, M. *et al.* Carbon Coating, Carburization, and High-Temperature Stability Improvement of Cobalt Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **117**, 15808–15816 (2013).
156. Sadasivan, S., Bellabarba, R. M. & Tooze, R. P. Size dependent reduction–oxidation–reduction behaviour of cobalt oxide nanocrystals. *Nanoscale* **5**, 11139 (2013).
157. Zhang, Q., Kang, J. & Wang, Y. Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. *ChemCatChem* **2**, 1030–1058 (2010).
158. Alan, J.-M., Griboval-Constant, A., Khodakov, A. Y. & Diehl, F. Cobalt supported on alumina and silica-doped alumina: Catalyst structure and catalytic performance in Fischer–Tropsch synthesis. *Comptes Rendus Chim.* **12**, 660–667 (2009).
159. Sohlberg, K., Pennycook, T. J., Zhou, W. & Pennycook, S. J. Insights into the physical chemistry of materials from advances in HAADF-STEM. *Phys Chem Chem Phys* **17**, 3982–4006 (2015).
160. Ward, M. R., Boyes, E. D. & Gai, P. L. In Situ Aberration-Corrected Environmental TEM: Reduction of Model Co₃O₄ in H₂ at the Atomic Level. *ChemCatChem* **5**, 2655–2661 (2013).
161. Giorgio, S., Cabié, M. & Henry, C. R. Dynamic observations of Au catalysts by environmental electron microscopy. *Gold Bull.* **41**, 167–173 (2008).
162. Hideto, Y. *et al.* Temperature-Dependent Change in Shape of Platinum Nanoparticles Supported on CeO₂ during Catalytic Reactions. *Appl. Phys. Express* **4**, 065001 (2011).

163. Uchiyama, T. *et al.* Systematic Morphology Changes of Gold Nanoparticles Supported on CeO₂ during CO Oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 10157–10160 (2011).
164. Ernst, B., Bensaddik, A., Hilaire, L., Chaumette, P. & Kiennemann, A. Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer–Tropsch reaction: In situ EXAFS compared to XPS and XRD. *Catal. Today* **39**, 329–341 (1998).
165. Khodakov, A. Y. *et al.* Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer–Tropsch Catalysts. *J. Catal.* **168**, 16–25 (1997).
166. Chen, Y.-Y., Dong, M., Wang, J. & Jiao, H. On the Role of a Cobalt Promoter in a Water-Gas-Shift Reaction on Co-MoS₂. *J. Phys. Chem. C* **114**, 16669–16676 (2010).
167. Newsome, D. S. The Water-Gas Shift Reaction. *Catal. Rev.* **21**, 275–318 (1980).
168. Khassin, A. A., Yurieva, T. M., Zaikovskii, V. I. & Parmon, V. N. Effect of metallic cobalt particles size on occurrence of CO disproportionation. Role of fluidized metallic cobalt-carbon solution in carbon nanotube formation. *React. Kinet. Catal. Lett.* **64**, 63–71 (1998).
169. Thaib, A., Martin, G. A., Pinheiro, P., Schouler, M. C. & Gadelle, P. Formation of carbon nanotubes from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ and Co/SiO₂ catalysts. *Catal. Lett.* **63**, 135–141 (1999).
170. Pinheiro, J. P., Schouler, M. C. & Gadelle, P. Nanotubes and nanofilaments from carbon monoxide disproportionation over Co/MgO catalysts: I. Growth versus catalyst state. *Carbon* **41**, 2949–2959 (2003).
171. Braconnier, L. *et al.* How does activation affect the cobalt crystallographic structure? An in situ XRD and magnetic study. *Catal. Today* **215**, 18–23 (2013).
172. Wu, C. H., Eren, B., Bluhm, H. & Salmeron, M. B. Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Cobalt Foil Model Catalyst under CO, H₂, and Their Mixtures. *ACS Catal.* **7**, 1150–1157 (2017).
173. Kizilkaya, A. C. (Ali C., Niemantsverdriet, J. W. (Hans) & Weststrate, C. J. (Kees-J. Oxygen Adsorption and Water Formation on Co(0001). *J. Phys. Chem. C* **120**, 4833–4842 (2016).
174. Storsæter, S., Tøtdal, B., Walmsley, J. C., Tanem, B. S. & Holmen, A. Characterization of alumina-, silica-, and titania-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *J. Catal.* **236**, 139–152 (2005).
175. Liu, Y., Dintzer, T., Ersen, O. & Pham-Huu, C. Carbon nanotubes decorated α -Al₂O₃ containing cobalt nanoparticles for Fischer-Tropsch reaction. *J. Energy Chem.* **22**, 279–289 (2013).
176. Xiong, H., Motchelaho, M. A. M., Moyo, M., Jewell, L. L. & Coville, N. J. Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer–Tropsch synthesis. *J. Catal.* **278**, 26–40 (2011).
177. Boncel, S., Pattinson, S. W., Geiser, V., Shaffer, M. S. P. & Koziol, K. K. K. En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 219–233 (2014).
178. Amadou, J. *et al.* N-doped carbon nanotubes for liquid-phase CC bond hydrogenation. *Catal. Today* **138**, 62–68 (2008).

179. Bezemer, G. L. *et al.* Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3956–3964 (2006).
180. Morris D. Argyle and Calvin H. Bartholomew, Catalysts | Free Full-Text | Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, *Catalysts*, **5**(1), 145-26 (2015).
181. Martin T.E., Gai, P. L., Boyes E. D., Dynamic Imaging of Ostwald Ripening by Environmental Scanning Transmission Electron Microscopy, *ChemCatChem*, **7**, 3705-3711 (2015).
182. Keyvanloo, K. *et al.* Kinetics of deactivation by carbon of a cobalt Fischer–Tropsch catalyst: Effects of CO and H₂ partial pressures. *J. Catal.* **327**, 33–47 (2015).
183. Moodley, D. J. *et al.* Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions. *Appl. Catal. Gen.* **354**, 102–110 (2009).
184. Wilson, J. & de Groot, C. Atomic-Scale Restructuring in High-Pressure Catalysis. *J. Phys. Chem.* **99**, 7860–7866 (1995).
185. Mohandas, J. C. *et al.* Fischer–Tropsch Synthesis: Characterization and Reaction Testing of Cobalt Carbide. *ACS Catal.* **1**, 1581–1588 (2011).
186. Bladh, K., Falk, L. K. L. & Rohmund, F. On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase. *Appl. Phys. A* **70**, 317–322 (2000).
187. McCarty, J. G. & Wise, H. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel. *J. Catal.* **57**, 406–416 (1979).
188. Kistamurthy, D., Saib, A. M., Moodley, D. J., Niemantsverdriet, J. W. & Weststrate, C. J. Ostwald ripening on a planar Co/SiO₂ catalyst exposed to model Fischer–Tropsch synthesis conditions. *J. Catal.* **328**, 123–129 (2015).
189. Kiss, G., Kliewer, C. E., DeMartin, G. J., Culross, C. C. & Baumgartner, J. E. Hydrothermal deactivation of silica-supported cobalt catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. *J. Catal.* **217**, 127–140 (2003).
190. Sadeqzadeh, M. *et al.* Mechanistic Modeling of Cobalt Based Catalyst Sintering in a Fixed Bed Reactor under Different Conditions of Fischer–Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 11955–11964 (2012).
191. Menon, P. G. Coke on catalysts-harmful, harmless, invisible and beneficial types. *J. Mol. Catal.* **59**, 207–220 (1990).
192. Shah, K. A. & Tali, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **41**, 67–82 (2016).
193. Rodriguez, N. M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *J. Mater. Res.* **8**, 3233–3250 (1993).
194. Hofmann, S. *et al.* In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation. *Nano Lett.* **7**, 602–608 (2007).
195. Helveg, S. *et al.* Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature* **427**, 426–429 (2004).

196. Yoshida, H., Takeda, S., Uchiyama, T., Kohno, H. & Homma, Y. Atomic-Scale In-situ Observation of Carbon Nanotube Growth from Solid State Iron Carbide Nanoparticles. *Nano Lett.* **8**, 2082–2086 (2008).
197. Kohigashi, Y., Yoshida, H., Homma, Y. & Takeda, S. Structurally inhomogeneous nanoparticulate catalysts in cobalt-catalyzed carbon nanotube growth. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 073108 (2014).
198. Sharma, R. & Iqbal, Z. *In situ* observations of carbon nanotube formation using environmental transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 990–992 (2004).
199. Kumar, M. & Ando, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 3739–3758 (2010).
200. Bower, C., Zhou, O., Zhu, W., Werder, D. J. & Jin, S. Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2767–2769 (2000).
201. Lo, A.-Y., Liu, S.-B. & Kuo, C.-T. Effect of Temperature Gradient Direction in the Catalyst Nanoparticle on CNTs Growth Mode. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1393–1402 (2010).
202. Li, C. *et al.* Diameter dependent growth mode of carbon nanotubes on nanoporous SiO₂ substrates. *Mater. Lett.* **63**, 1366–1369 (2009).
203. Gohier, A., Ewels, C. P., Minea, T. M. & Djouadi, M. A. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size. *Carbon* **46**, 1331–1338 (2008).
204. Dijon, J. *et al.* How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition. *Carbon* **48**, 3953–3963 (2010).
205. Chen, P.-L., Chang, J.-K., Kuo, C.-T. & Pan, F.-M. Anodic aluminum oxide template assisted growth of vertically aligned carbon nanotube arrays by ECR-CVD. *Diam. Relat. Mater.* **13**, 1949–1953 (2004).
206. Lin, P. A. *et al.* Direct evidence of atomic-scale structural fluctuations in catalyst nanoparticles. *J. Catal.* **349**, 149–155 (2017).
207. Hofmann, S., Csányi, G., Ferrari, A. C., Payne, M. C. & Robertson, J. Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth. *Phys. Rev. Lett.* **95**, (2005).
208. Pinheiro, P., Schouler, M. C., Gadelle, P., Mermoux, M. & Dooryhée, E. Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ catalysts. *Carbon* **38**, 1469–1479 (2000).
209. Pinheiro, J. P., Schouler, M. C. & Dooryhee, E. In situ X-ray diffraction study of carbon nanotubes and filaments during their formation over Co/Al₂O₃ catalysts. *Solid State Commun.* **123**, 161–166 (2002).
210. Nolan, P. E., Schabel, M. J. & Lynch, D. C. Hydrogen control of carbon deposit morphology. *Carbon* **33**, 79–85 (1995).
211. Moisala, A., Nasibulin, A. G. & Kauppinen, E. I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S3011 (2003).

212. Yu, Z., Chen, D., Tøtdal, B. & Holmen, A. Effect of Support and Reactant on the Yield and Structure of Carbon Growth by Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. B* **109**, 6096–6102 (2005).
213. La Cava, A. I., Bernardo, C. A. & Trimm, D. L. Studies of deactivation of metals by carbon deposition. *Carbon* **20**, 219–223 (1982).
214. Pennycook S. T.-J, Nellist P.-D., *Scanning Transmission Electron Microscopy*. (Springer New York, 2011). doi:10.1007/978-1-4419-7200-2
215. Eyring, L., Buseck, P. R. & Cowley, J. M. *High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques*. (Oxford University Press, 1992).
216. Champness, P. E. *Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope*. (2001).
217. Van Grieken, R. & Markowicz, A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. (CRC Press, 2001).
218. Egerton, R. F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Rep. Prog. Phys.* **72**, 016502 (2009).
219. Ring, E. A. & de Jonge, N. Microfluidic System for Transmission Electron Microscopy. *Microsc. Microanal.* **16**, 622–629 (2010).
220. Woehl, T. J., Evans, J. E., Arslan, I., Ristenpart, W. D. & Browning, N. D. Direct in Situ Determination of the Mechanisms Controlling Nanoparticle Nucleation and Growth. *ACS Nano* **6**, 8599–8610 (2012).
221. Liao, H.-G., Cui, L., Whitlam, S. & Zheng, H. Real-Time Imaging of Pt₃Fe Nanorod Growth in Solution. *Science* **336**, 1011–1014 (2012).
222. Gu, M. *et al.* Demonstration of an Electrochemical Liquid Cell for Operando Transmission Electron Microscopy Observation of the Lithiation/Delithiation Behavior of Si Nanowire Battery Anodes. *Nano Lett.* **13**, 6106–6112 (2013).
223. Peckys, D. B. & de Jonge, N. Visualizing Gold Nanoparticle Uptake in Live Cells with Liquid Scanning Transmission Electron Microscopy. *Nano Lett.* **11**, 1733–1738 (2011).
224. Chenna, S. & Crozier, P. A. In situ environmental transmission electron microscopy to determine transformation pathways in supported Ni nanoparticles. *Micron* **43**, 1188–1194 (2012).
225. Hansen, L. P., Johnson, E., Brorson, M. & Helveg, S. Growth Mechanism for Single- and Multi-Layer MoS₂ Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **118**, 22768–22773 (2014).
226. Zhang, L., Miller, B. K. & Crozier, P. A. Atomic Level In Situ Observation of Surface Amorphization in Anatase Nanocrystals During Light Irradiation in Water Vapor. *Nano Lett.* **13**, 679–684 (2013).

Annexe 1

Présentation de différents modes de travail en MET

Mode TEM¹⁸ : appelé aussi conventionnel ou classique, dans ce mode le faisceau d'électrons arrive parallèlement à la colonne du microscope (voir Figure 104). Il s'agit du mode d'imagerie MET le plus simple et le plus employé pour étudier la morphologie et la structure des échantillons. En insérant le diaphragme de la lentille objectif, deux modes d'imagerie sont possibles : le mode champ clair dans lequel uniquement les électrons directement transmis sont utilisés pour former l'image de l'échantillon et le mode champ sombre où les électrons diffusés sont exploités. Le contraste de l'image en mode MET est dû au contraste de masse-épaisseur et/ou au contraste de diffraction. Plus, l'échantillon est épais, plus la diffusion des électrons est importante. Ainsi, moins d'électrons sont collectés en imagerie champ clair et l'image apparaît sombre (inversement clair en champ sombre). De même, lorsqu'un échantillon cristallin étudié est orienté selon l'axe du faisceau d'électrons (appelé axe de zone), la diffusion des électrons est importante, moins d'électrons sont collectés en imagerie champ clair et l'image paraît sombre comparée à celle d'un objet de même nature et composition mais non orienté selon l'axe de zone.

Mode STEM²¹⁴ : également nommé mode à balayage MET, le STEM consiste à focaliser le faisceau d'électron en une sonde qui balaie l'échantillon point par point et ligne après ligne. Puis, à la sortie de l'échantillon, le faisceau d'électrons peut être collecté par un détecteur annulaire ou circulaire. Le grand intérêt de ce mode est la possibilité d'utiliser un détecteur HAADF afin de collecter les électrons transmis et diffusés élastiquement à un grand angle. En effet, plus un atome est lourd, plus la probabilité de diffusion des électrons à forts angles est importante. Ceci permet de générer un contraste lié à la nature chimique de l'échantillon : on parle de mode à contraste chimique.

Mode haute résolution MET²¹⁵ : l'image de l'objet formée par interférence entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés est agrandie afin de pouvoir observer les plans réticulaires, les colonnes atomiques, les atomes, ou les défauts présents dans l'objet. Il est possible de réaliser l'imagerie haute résolution aussi bien en TEM (HRTEM) qu'en STEM (HR-STEM). Ce mode est essentiel pour l'analyse de la structure de l'échantillon avec le MET.

Mode diffraction²¹⁶ : ce mode permet d'étudier la cristallinité de l'objet. En effet, les électrons étant à la fois particule et onde, ils interagissent fortement avec l'échantillon. Pour les

échantillons cristallins, la diffraction des électrons par les plans réticulaires donne lieu à des taches lumineuses (ou spot) correspondant à des interférences constructives dans l'espace réciproque. L'espacement entre ces taches lumineuses est caractéristique des distances inter-réticulaires présentes dans l'échantillon.

Modes de spectroscopie EDX²¹⁷ et EELS²¹⁸: afin de connaître la composition chimique et de réaliser des études qualitatives et quantitatives des éléments de l'échantillon, il est possible d'utiliser les deux techniques complémentaires de spectroscopie en MET : la spectroscopie des rayons X (EDX) et la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS). La première analyse l'énergie des photons X émis par l'échantillon excité par les électrons et les pics du spectre sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Cependant, l'efficacité de détection de rayons X émis par les éléments légers (H, He et Li) est faible avec le spectromètre EDX (faible rendement de fluorescence). Il est alors nécessaire d'utiliser la spectroscopie EELS. Celle-ci consiste à mesurer les pertes d'énergie du faisceau d'électrons incident après la traversée de l'échantillon. La spectroscopie EELS permet d'analyser ces éléments légers mais aussi d'autres éléments plus lourds. Avec l'analyse EELS, il est également possible de déterminer l'épaisseur de l'échantillon, d'étudier la nature des liaisons chimiques (métallique, oxyde), de la structure électronique (densité d'état, bande gap, transition inter et intra-bande) ...

Pour exemple, la Figure 105 présente un spectre EELS de la distribution de pertes d'énergies des électrons primaires après la traversée d'un échantillon de NiO. Tout d'abord, un pic intense est observé à 0 eV (zero loss peak), ce qui correspond aux électrons primaires transmis directement sans avoir subi de pertes d'énergies. Un autre pic beaucoup plus faible en intensité mais avec un domaine de perte plus large suit le zero loss. Ceci correspond à la perte d'énergie liée à l'excitation atomique (vibration plasmon) de l'échantillon. Après des pertes d'énergies supérieures à 50 eV sont liées à l'ionisation de l'échantillon. Par-exemple, le seuil d'ionisation de la couche K de l'atome d'oxygène est observé à 532 eV et celui de la couche L de Ni vers 855-870 eV.

Mode d'imagerie à filtrage d'énergie des électrons ou EFTEM²¹⁸ : dans le mode d'imagerie filtrée ou mode EFTEM (Energy Filtered TEM), les électrons arrivent parallèlement dans la colonne du microscope tout comme en TEM classique mais sous de l'échantillon, on positionne une fente (voir Figure 104), afin de sélectionner les électrons ayant subi une perte d'énergie déterminée, pour former l'image dite chimiquement sélective. Cette technique est très utile pour étudier la répartition spatiale des différents éléments présents dans l'échantillon.

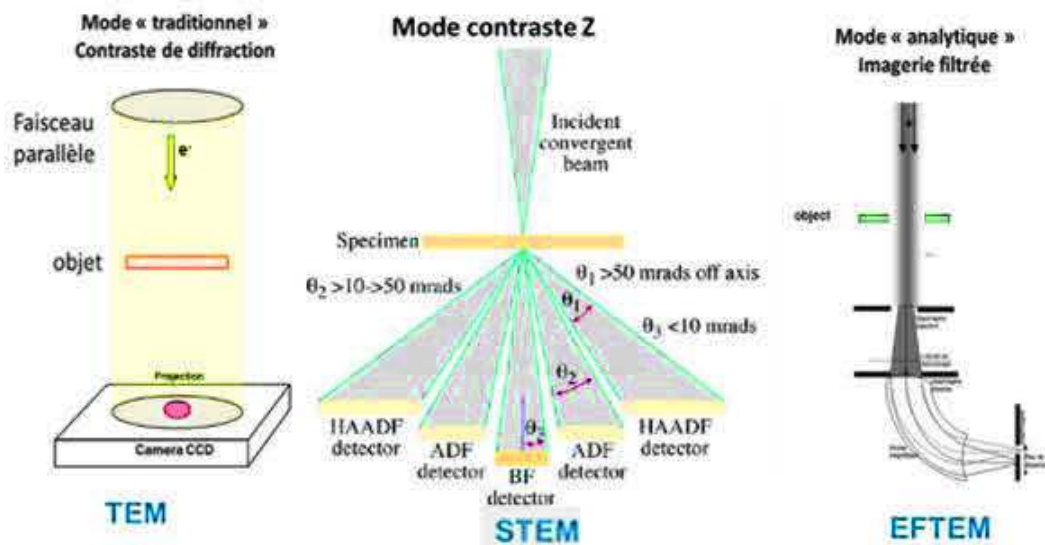


Figure 104. Schémas présentant les trois principaux modes d'imagerie utilisés en MET.

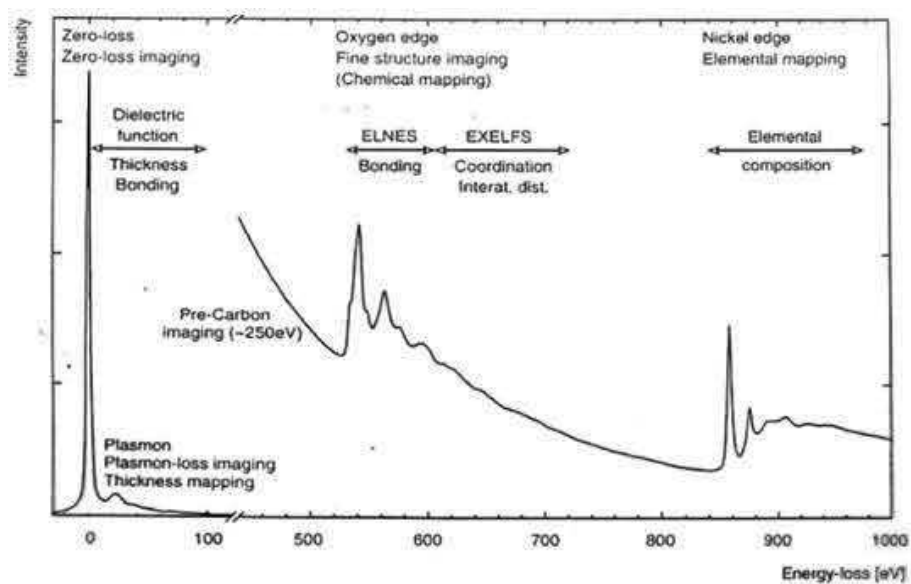


Figure 105. Spectre de pertes d'énergie des électrons d'un échantillon de NiO. (<http://www.polymat.lth.se/courses/microchar/2015mikroanalysec4CH.pdf>).

MET environnemental en milieu liquide

Pour étudier les échantillons en milieu liquide, la technologie de cellule environnementale fermée entre deux membranes est utilisée (cf. Figure 106).^{39,219} Comme en milieu gazeux, un porte-objet spécial équipé de puces (consommables) avec des membranes de nitrure de silicium transparentes aux électrons est employé. La Figure 106 présente le principe de base du

fonctionnement de la cellule.³⁷ L'échantillon, évoluant dans un flux de liquide, est confiné dans une cellule d'environ 10 μm d'épaisseur entre les deux puces (zone représentée en bleue). En sachant que le milieu liquide est plus dense, la diffusion des électrons est plus importante. Ceci limite la résolution du MET à quelques nanomètres.

La cellule liquide s'avère utile pour comprendre *in-situ* les mécanismes de croissance des nanoparticules^{220,221} ou de dissolutions des espèces réactives ; les cycles d'oxydo-réduction en électrochimie²²² ; les processus d'hydratation et le séchages des matériaux biologiques.²²³

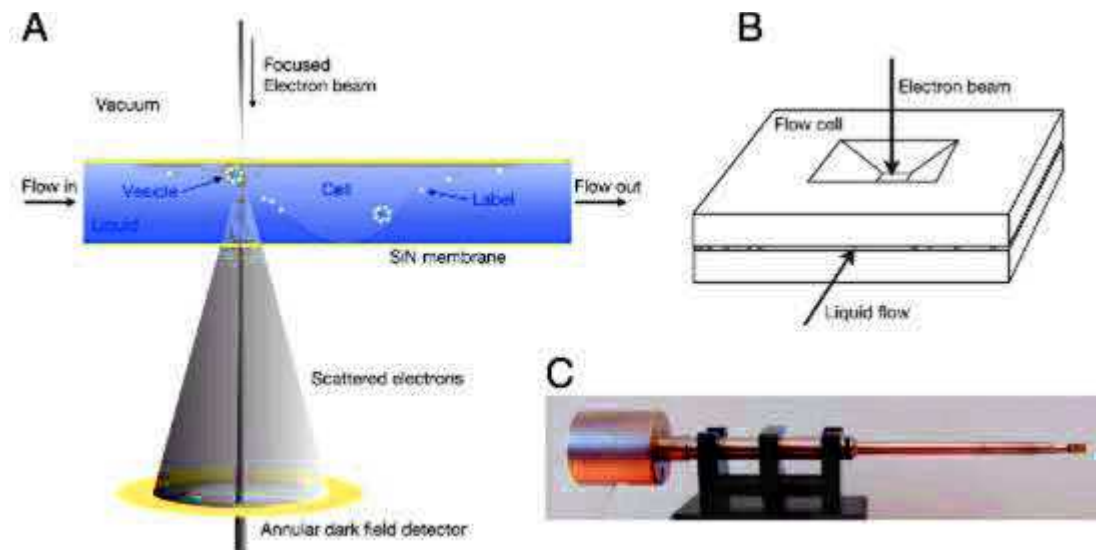


Figure 106. Schéma décrivant le principe de formation de l'image formée en mode STEM avec la cellule liquide.³⁷

Distances réticulaires des phases de cobalt

Tableaux 8. Tableaux présentant les distances réticulaires principalement observées sur les des différentes phases de cobalt. À noter qu'il s'agit des données cristallographiques issues de la diffraction des rayons X (PDF, Powder diffraction file) : Co hc (PDF n°00-005-0727), Co cfc (n°00-015-0806), CoO, Co₃O₄ (n°00-042-1467), Co₂C (04-004-4639), Co₃C (00-026-0450).

Co hc		
d (Å)	hkl (%)	D (1/nm)
2,17	100 (20%)	4,61
2,02	002 (60%)	4,91
1,91	101 (100%)	5,22
1,15	102 (80%)	8,70

Co cfc		
d (Å)	hkl (%)	D (1/nm)
2,05	111 (100%)	4,89
1,77	200 (42%)	5,64
1,25	220 (17%)	7,98
1,07	311 (15%)	9,35

CoO		
d (Å)	hkl (%)	D (1/nm)
2,46	111 (67%)	4,07
2,13	200 (100%)	4,69
1,5	220 (45%)	6,67
1,28	311 (16%)	7,81

Co ₃ O ₄		
d (Å)	hkl (%)	D (1/nm)
4,66	111 (19%)	2,15
2,85	220 (34%)	3,51
2,43	311 (100%)	4,12
2,02	400 (19%)	4,98
1,56	511 (29%)	6,45
1,43	440 (34%)	7,04

Co ₂ C		
d (Å)	hkl (%)	D (1/nm)
3,12	011 (4%)	3,21
2,42	110 (22%)	3,32
2,19	002 (34%)	4,57
2,12	111 (100%)	4,73
1,98	210 (80%)	5,04

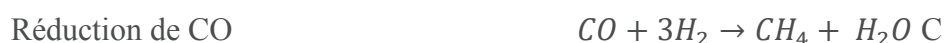
Co ₃ C		
d (Å)	hkl (%)	D (1/nm)
6,81	(001)	1,47
4,04	(011)	2,48
2,07	121 (35%)	4,83
2,02	210 (35%)	4,92
1,99	103 (100%)	0,50

Annexe 2

Etude MET *in-situ* de l'activation et du fonctionnement d'autres types de catalyseurs (hors Fischer-Tropsch)

Ni/SiO₂ en milieu redox : transformations de la structure du catalyseur dépendant du type de gaz utilisé

Chenna et Crozier ont étudié l'évolution de la structure du catalyseur de Ni/SiO₂ durant des réactions d'oxydoréduction ²²⁴ :



La Figure 107 présente le suivi d'une région des particules de NiO initialement activées sous H₂ (Figure 107a). Une analyse des clichés de diffraction électronique a indiqué la réduction des particules de NiO en Ni⁰ de structure cfc. Puis, durant l'oxydation du méthane (Figure 107b-c), la structure NiO est régénérée et des cavités sont formées dans les particules de taille supérieure à 4 nm. Il s'agit là d'une ré-oxydation des particules par effet Kirkendall. En effet, l'oxydation de la surface des particules est initialement réalisée, puis la diffusion ionique (anion d'oxygène, cation de cobalt) est thermiquement activée dans les particules. Les anions d'oxygène diffusent vers l'intérieur mais les cations de Ni diffusent plus rapidement vers la surface, ce qui crée des cavités dans les particules (voir schéma de la Figure 107e).

Par la suite, la réaction de réduction de CO par H₂ a été réalisée sur le catalyseur oxydé. Ceci a conduit à une structure cœur-coquille dans laquelle le cœur de la particule est métallique et la coquille oxyde (Figure 107d). La formation de telles structures indique que la réduction des particules n'est pas complète ; et elle a été attribuée encore une fois à une différence de vitesse de diffusion des ions Ni et O dans NiO. Cette fois, les cations de Ni⁺ diffusent plus rapidement vers le centre de la particule que les anions O₂⁻ vers la surface (Figure 107f).

Une autre étude de la transformation de la structure des particules a été leur réduction sous atmosphère pure de CH₄ (Figure 107g-h) après le traitement sous CO-H₂. Dans ce cas, l'imagerie HRTEM a montré des franges de Moiré correspondant à une superposition des phases Ni et NiO. Mais avec la durée de traitement, certaines particules présentent uniquement le Ni⁰. Certaines de ces particules sont observées encapsulées par des feuillets graphitiques

(Figure 107h). Cette encapsulation est due à la dissociation de CO selon la réaction $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$. Bien que les produits de réaction n'aient pas été analysés, on peut supposer que l'encapsulation pourrait réduire l'accessibilité de la surface des particules et ainsi diminuer l'activité catalytique.

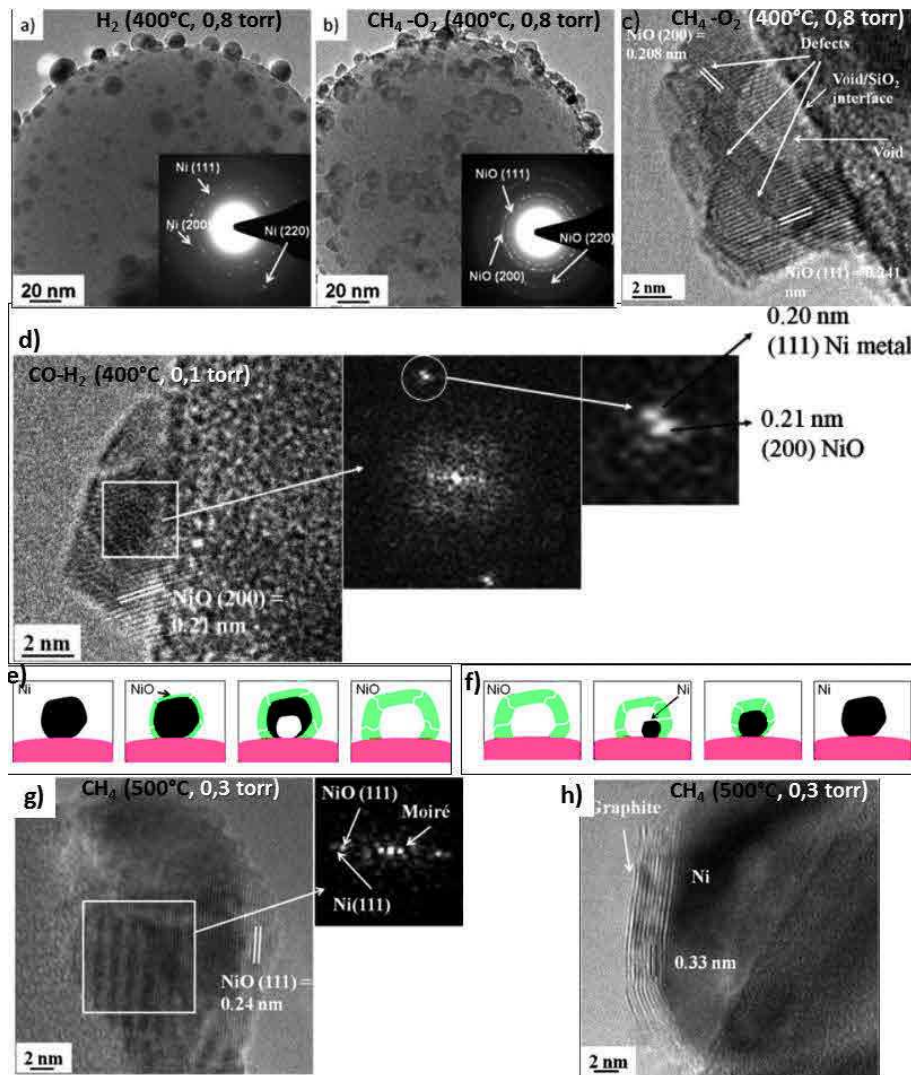


Figure 107. Images MET et clichés de diffraction de l'activation du catalyseur Co/SiO₂ sous H₂ (a) puis de son évolution durant l'oxydation du méthane (b-c). Image HRTEM et analyse Fourier de la réduction de CO (d). Schémas représentant le mécanisme de formation des cavités dans les particules durant l'oxydation de CO (e-f) puis de la régénération de Co métallique durant la réduction de CO (g) et de la réduction des particules sous CH₄ (h). (Images adaptées de réf.²²⁴.)

Cu/ZnO : réduction *in-situ* à haute pression de gaz

La possibilité de suivre la réduction et la diffusion des particules durant la réduction d'un catalyseur CuO/ZnO sous haute pression d'H₂ (1,2 bar) a été rapportée par Creemer et al.⁶ Pour cela, un porte-objet comportant une cellule environnementale fermée basée sur la technologie

MEMS (Microelectromechanical system) a été utilisée. Les images de la Figure 108 présentent le suivi MET *in situ* sous H₂ d'une région à température ambiante (a), 330°C (b) et 500°C (c-d). Ainsi, une fragmentation des particules est observée (indiquées par les flèches bleues) durant leur réduction. Avec l'augmentation de la température au-dessus de 260°C, certaines particules diffusent sur le support de ZnO (cf. zone encadrée en blanc dans l'image (b)). Il a été également possible d'acquérir des images HRTEM avec une résolution spatiale inférieure à 0,18 nm (cf. Figure 108d), ce qui a confirmé la réduction de la particule.

Une limite de ce porte-objet a été la présence d'importantes dérives durant le chauffage de l'échantillon. Ainsi, il a été nécessaire d'enregistrer les images avec un temps d'acquisition relativement faible. Les images présentées dans la Figure 108 correspondent à une moyenne de quatre images consécutives, enregistrées avec un temps d'acquisition relativement faible de 0,145 s.

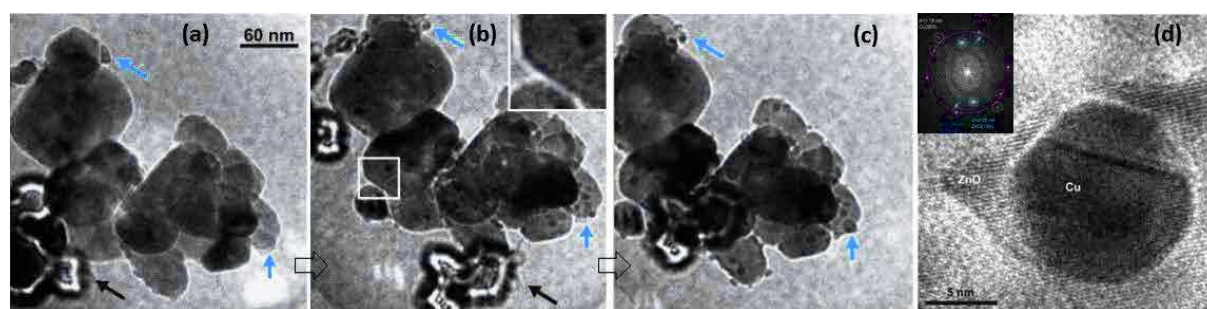


Figure 108. Images du suivi de la réduction du catalyseur supporté de CuO/ZnO à température ambiante(a), 330°C (b) et 500°C(c). Imagerie HRTEM de la réduction d'une particule en Cu (d). (Images adaptées de ref.⁶)

Synthèse de nanofeuillets de MoS₂

Les feuillets de MoS₂ sont utilisés dans l'industrie du raffinage pour l'hydrodésulfuration de coupes pétrolières. Dans l'équipe d'Helveg, un microscope à pompage différentiel a été entièrement dédié à l'étude des catalyseurs sous environnement corrosif. Ceci a permis de synthétiser, pour la première fois dans un MET, des nanofeuillets de MoS₂.²²⁵ Les images MET de la Figure 109 présentent le suivi MET *in-situ* de la sulfuration du catalyseur MoO₃/MgAl₂O₄ sous 1mbar d'un mélange de gaz H₂-H₂S (9 :1) à 720°C. Le mécanisme de nucléation-croissance des feuillets MoS₂ a été étudié. La réduction initiale des particules MoO₃ et la sulfuration permettent la croissance de monofeuillets de MoS₂ (Figure 109b). Le suivi d'une région a montré une poursuite de la croissance du monofeuillet avant une stabilisation (Figure

109b-d). Puis, la croissance d'une deuxième et troisième monocouche (Figure 109e-f) se fait progressivement par ajout d'un second monofeuillet stable puis d'un troisième (layer-by-layer).

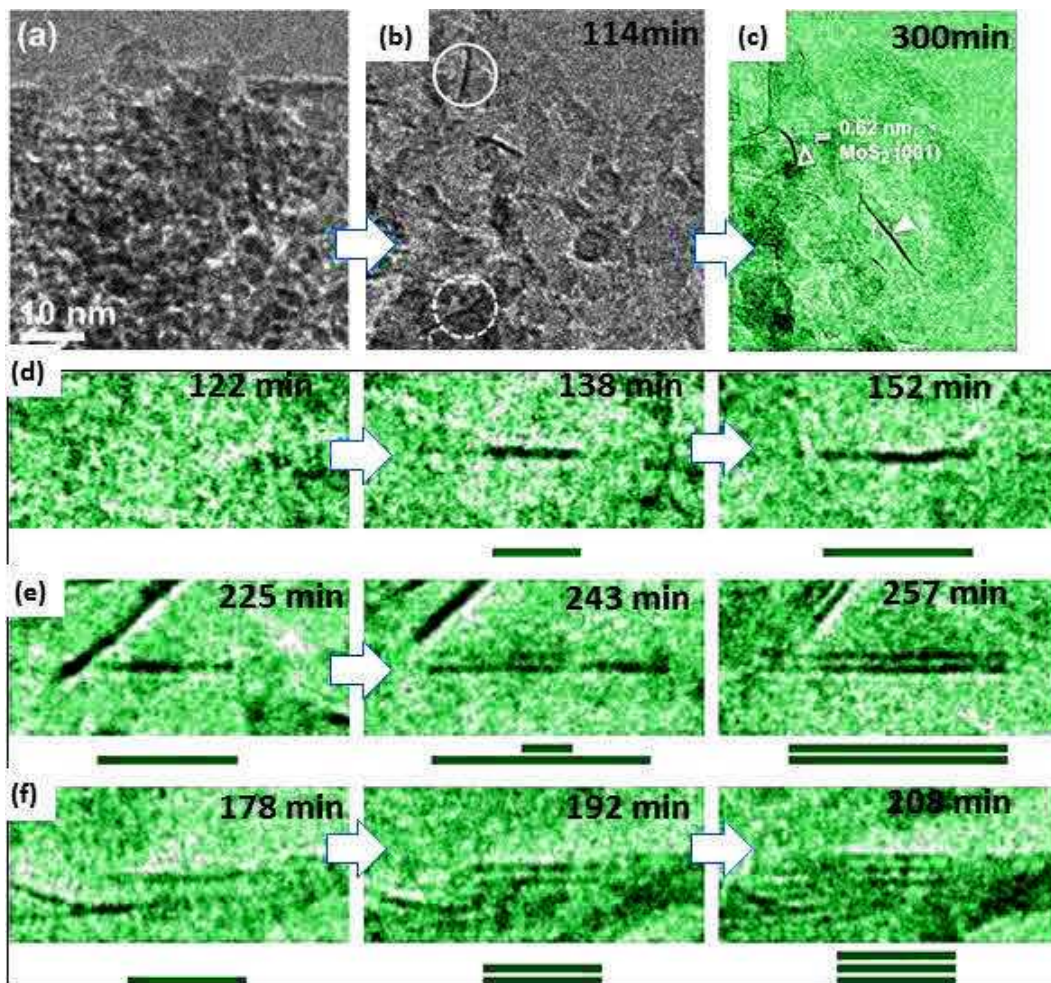


Figure 109. Images MET in-situ de la croissance de monofeuillets (a- d) et suivi de la croissance progressive de multifeuillets de MoS_2 sous mélange $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ (e et f) sur un catalyseur de $\text{MoO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$. La dimension des images en (d-f) est de $17.3 \times 7.9 \text{ nm}^2$. (Images adaptées de ref.²²⁵).

Photocatalyse : évolution de la surface de NPs de TiO_2 sous lumière et vapeur d'eau

L'une des avancées technologiques réalisées en microscopie électronique a été également la possibilité d'étudier l'échantillon exposé sous gaz et rayonnement lumineux. Ceci a un intérêt indéniable pour la compréhension des réactions photocatalytiques. Dans l'équipe de Crozier, une fibre optique servant à guider la lumière sur l'échantillon, a été incorporée dans un MET à pompage différentiel.²²⁶ Ainsi, les auteurs ont suivi la réaction de dissociation des molécules d'eau photocatalysée par des particules de TiO_2 de structure anatase (Figure 110). Après 40h de fonctionnement, la première couche superficielle de TiO_2 de structure anatase devient

amorphe et lisse. L'analyse par spectroscopie EELS (non présentée ici) a montré la présence des atomes de Ti avec un état de valence 3+ dans les régions exposées à la lumière. Selon les auteurs, l'amorphisation de la surface des particules et le lissage de la surface s'expliquent par la génération des lacunes d'oxygène à la surface des particules, ce qui a lieu à la suite d'une réaction photocatalytique. En effet, l'adsorption de photons par les particules de TiO₂ génère les paires électrons-trous liées (exciton) qui diffusent dans la particule. L'électron généré permet de réduire le Ti⁴⁺ en Ti³⁺ et les atomes d'oxygène se trouvent piégés par le trou. En même temps, des groupements hydroxyles sont photocatalysés à la surface des particules. Ces groupements hydroxyles (OH) viennent occuper les défauts de surface des particules, ce qui rend la couche de surface amorphe et lisse.

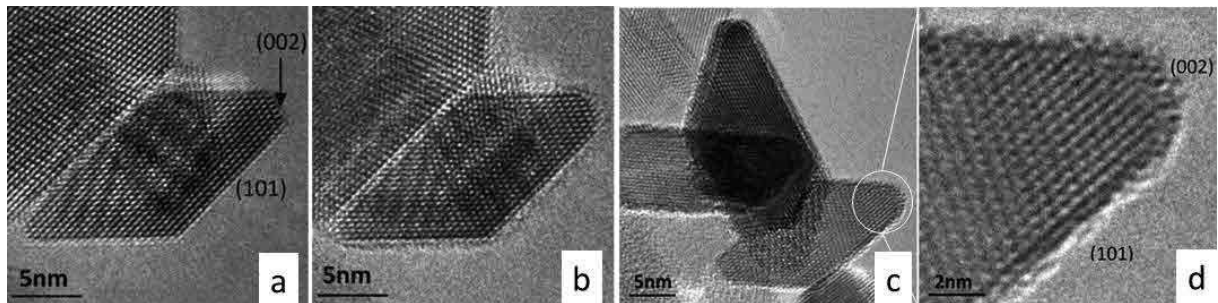


Figure 110. Image HRTEM des particules de TiO₂ avant insertion d'eau (a), après 20h (b) et 40h (c) d'exposition à la lumière sous H₂O. Agrandissement d'une zone du catalyseur (c) montrant une amorphisation partielle. (Images adaptées de réf.²²⁶)

Kassiogé DEMBÉLÉ

Étude de catalyseurs hétérogènes à base de Co en conditions réactives « réalistes » par microscopie électronique *in- situ et operando*

Résumé

Nous avons étudié des catalyseurs de cobalt utilisés pour la synthèse Fischer-Tropsch des hydrocarbures en suivant les processus d'activation, de fonctionnement et de désactivation par microscopie électronique en transmission *in-situ* environnementale. Une méthodologie *operando* a été développée en couplant ces études structurales dans une cellule environnementale à la mesure de gaz résiduels par spectrométrie de masse. Utilisant des nano-objets de morphologie contrôlée, nous avons mis en évidence des mécanismes de désactivation des catalyseurs par frittage des particules, ré-oxydation, encapsulation et carburation. Pour les catalyseurs supportés, leur activation se distingue par une densification des particules. Nous avons démontré que la réduction des particules est plus facile sur silice que sur alumine ainsi qu'en présence des atomes de Pt. Durant leur fonctionnement sous gaz de synthèse, nous avons détecté la formation d'hydrocarbures. Cette méthodologie a donné accès aux propriétés physico-chimiques d'une série de catalyseurs de cobalt, ouvrant ainsi la voie à des études approfondies de catalyseurs hétérogènes par microscopie *operando*.

Mots clés : Microscopie électronique en transmission, *in situ*, environnemental, *operando*, catalyseurs, Fischer-Tropsch, cobalt

Abstract

In this work, we studied cobalt catalysts used in producing hydrocarbons through the Fischer-Tropsch synthesis process, in which their activation, operation and deactivation mechanisms are recorded using *in-situ* and environmental transmission electron microscopy. An *operando* methodology was developed by combining electron microscopy-based structural studies in an environmental cell and mass spectrometry analysis of the reacting gases. Using controlled-morphology nanocatalysts we have demonstrated that deactivation occurs through particles sintering, re-oxidation, encapsulation and carburization. The activation of supported catalysts arises due to particles densification. It was clearly established that the reduction of the nanoparticles is better enhanced on a silica support than on an alumina one. Also, Pt doping of the catalysts greatly increases their reduction. By analysing the hydrocarbons formed during the Fischer-Tropsch reactions of a series of cobalt catalysts, we could obtain a comprehensive physico-chemical characterization, thus opening the way to *in-depth* studies of heterogeneous catalysts by *operando* microscopy.

Keywords : Transmission electron microscopy, *in situ*, environmental, *operando*, catalysts, Fischer-Tropsch, cobalt