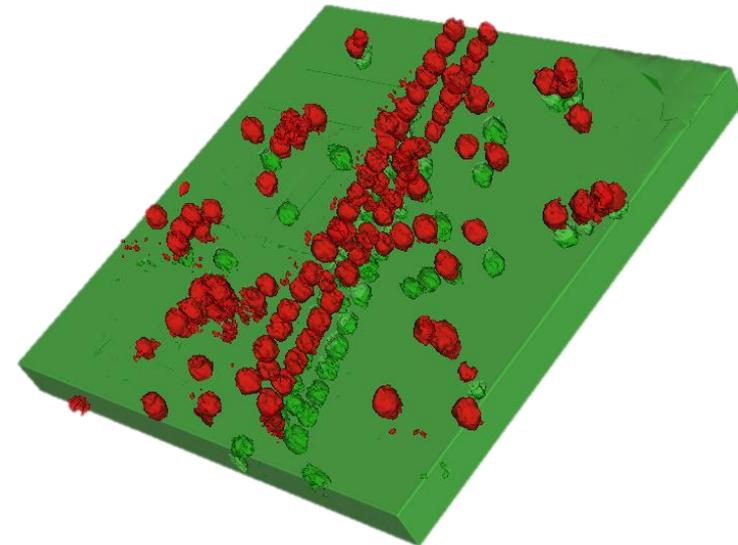
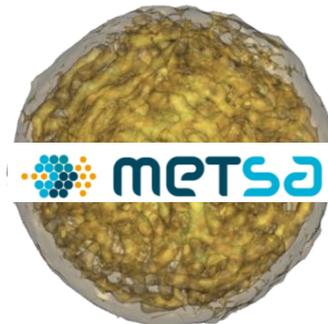
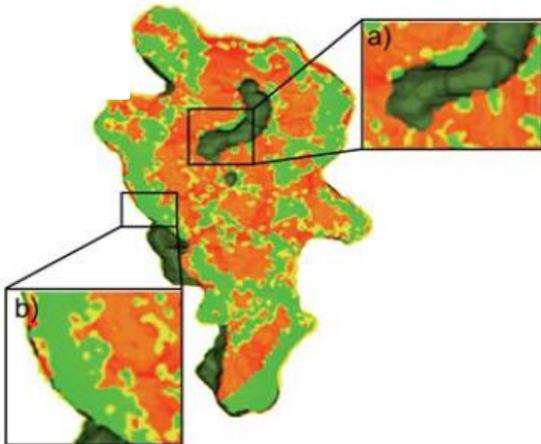




Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg



Simona MOLDOVAN, Dris IHIAWAKRIM,
Ovidiu ERSEN, Charles HIRLIMANN, Kassioyé DEMBELE



IPCMS - UMR 7504

Nanomaterials and Nanoscience

Development and study of nano-objects or nanostructured materials

- ⇒ Synthesis, characterization, numerical simulations
- ⇒ by a multi-scale approach:
 - ❖ isolated molecules → aggregates
 - ❖ 1D and 2D nano-objects → organized nanostructures

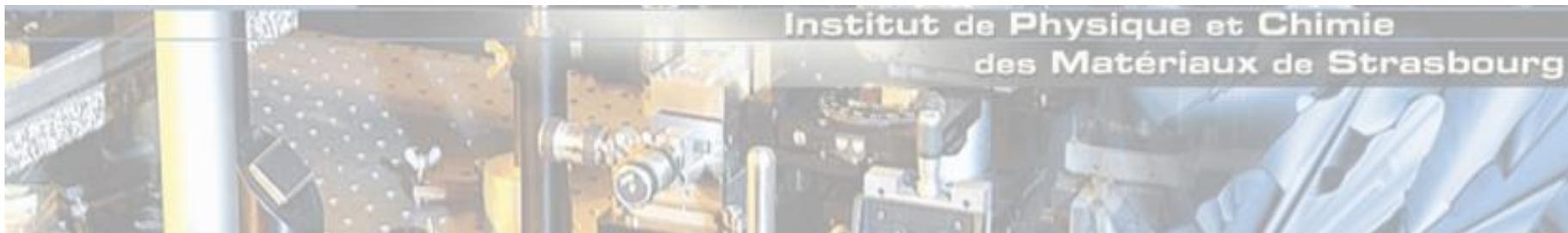
150 permanents (chercheurs, enseignants, ingénieurs, techniciens)

100 non-permanents (doctorants, post-doctorants)

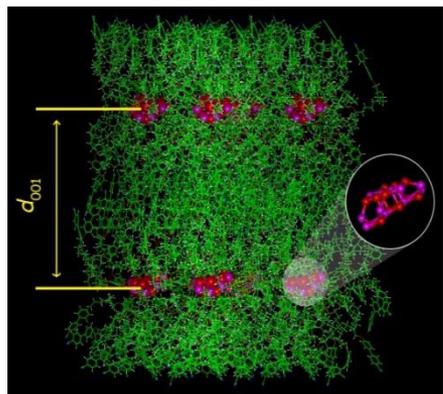


Institut de
Physique
Institut de
Chimie





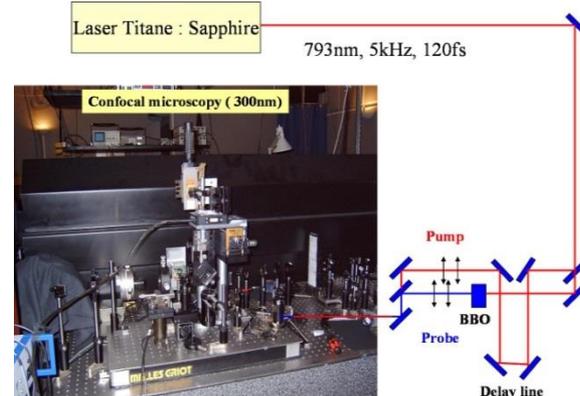
Département des Matériaux Organiques (DCMO)



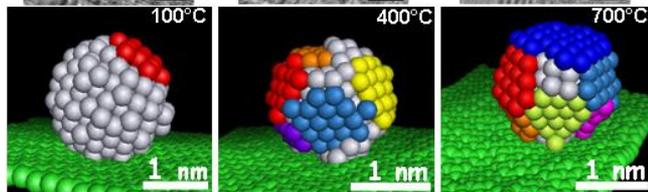
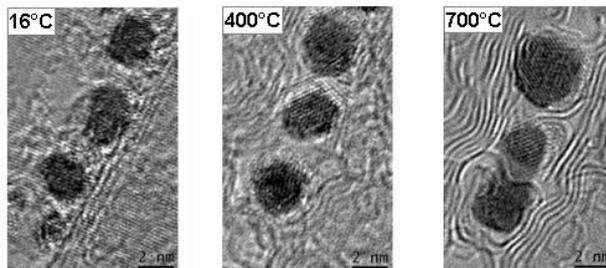
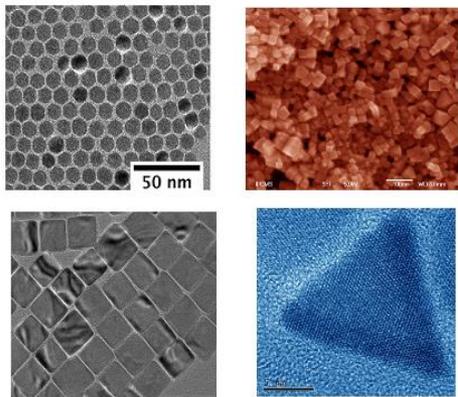
Département Surfaces et Interfaces (DSI)



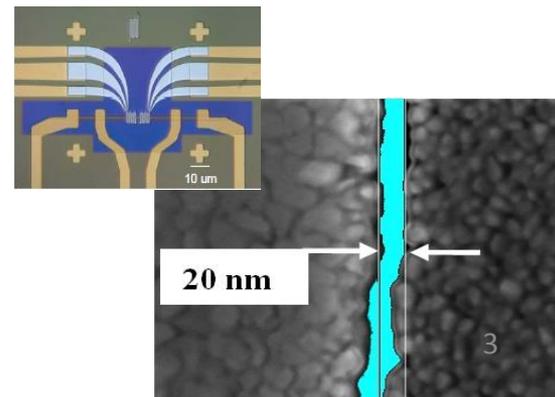
Département d'Optique ultrarapide et de Nanophotonique (DON)



Département des Matériaux Inorganiques (DCMI)



Département Magnétisme des Objets NanoStructurés (DEMON)



Transmission Electron Microscopy @ IPCMS

JEOL 2100F



«Analytical» configuration:

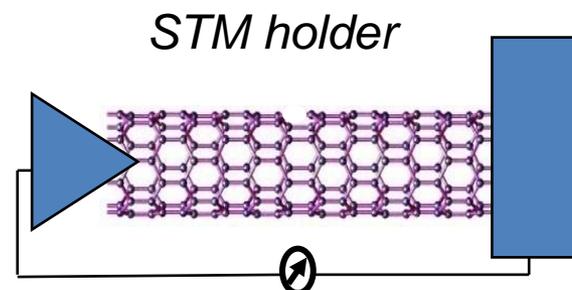
- spherical aberrations probe corrector
- EELS TRIDIEM spectrometer (EELS, EFTEM)

Resolution:

- TEM 2.1 Å
- STEM: 1.12 Å
- EELS: 0.7 eV

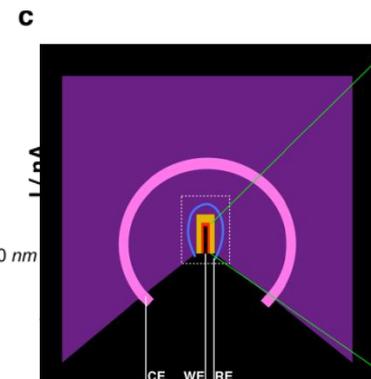
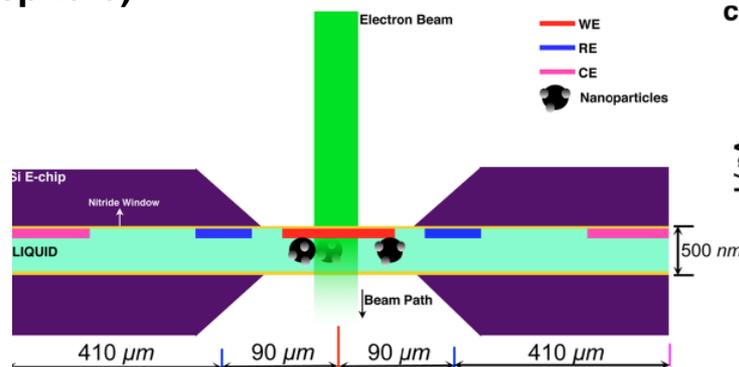
Accessories-holders:

- High tilt
- Tilt-rotation
- High temperature
- High angle cryogenic
- STM-TEM
- Holography bi-prism device



New holders:

- Environmental high-pressure Cell (Atmosphere)
- Electrochemistry Cell (Poseidon 510)

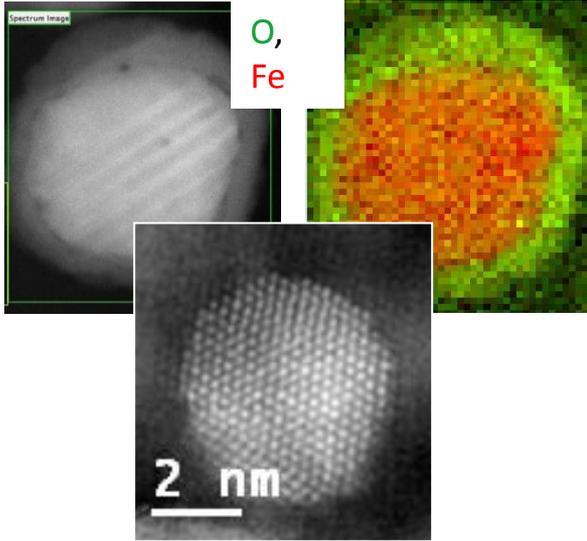


Thématiques équipe « TEM »

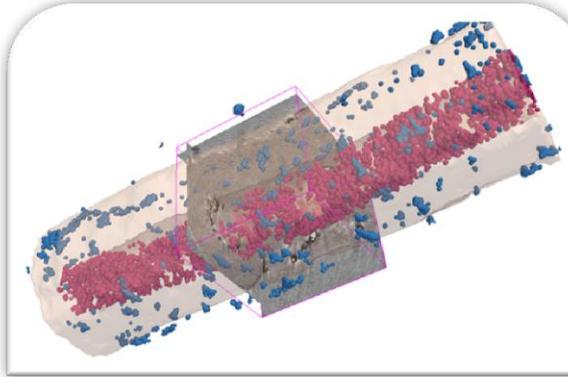
F. Banhart
D. Ihiwakrim
C. Ulhaq

O. Ersen
S. Moldovan
C. Hirlimann

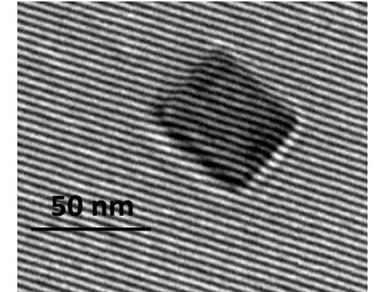
Imagerie à haute résolution
& spectroscopies EELS, EDX



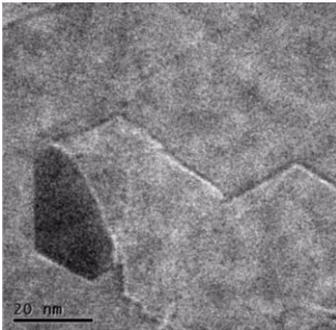
Imagerie 3D par
tomographie électronique



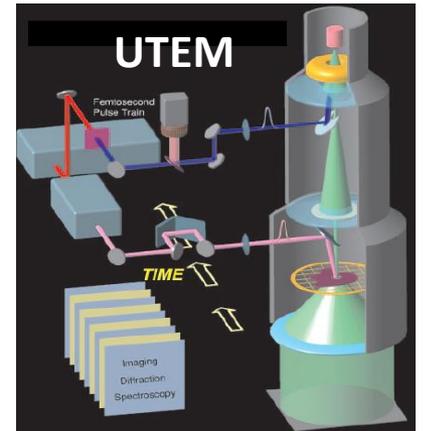
Holographie
électronique



Microscopie
environnementale



Microscopie
résolue en temps

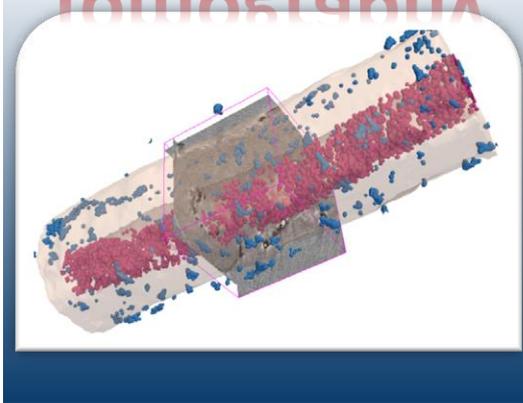




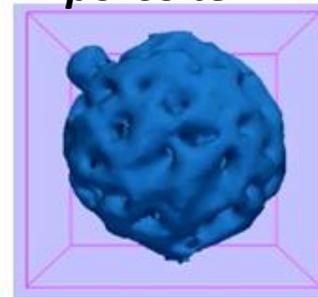
Dr. Simona MOLDOVAN,
Mr. Dris IHIAWAKRIM
Dr. Charles HIRLIMANN
Prof. Ovidiu ERSEN



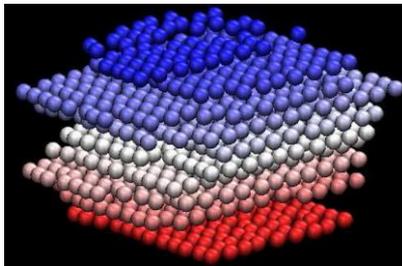
Tomography



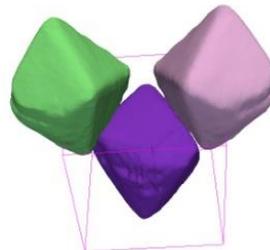
Etudes de porosité



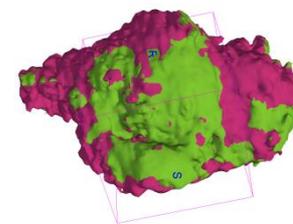
Ordre à longue distance



Cristallographie de surface

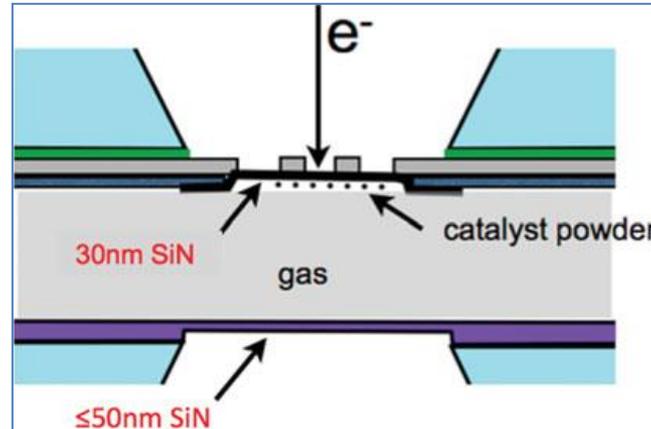
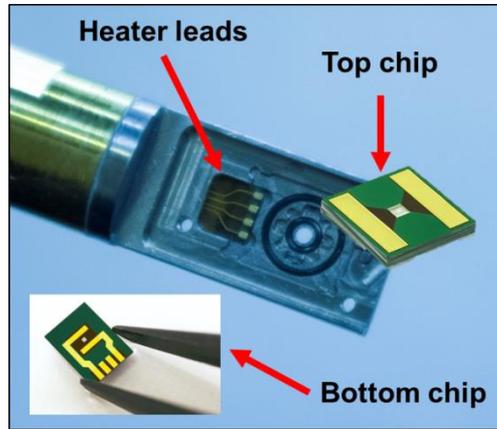


Composition chimique 3D



Microscopie électronique environnementale: équipement

Protochips™ Atmosphere



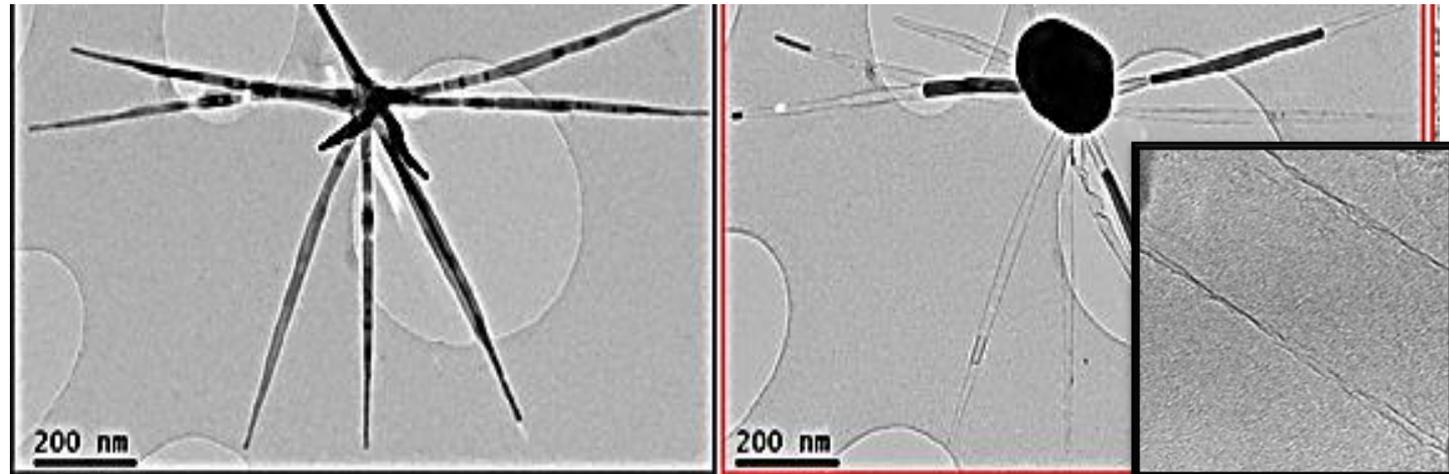
- Haute température ($< 1000^\circ\text{C}$, précision $\pm 3^\circ\text{C}$, dynamique $100^\circ\text{C}/\text{sec}$)
- Haute pression (10 mbar – 1 bar)
- Fonctionnement statique et dynamique
- Contrôle informatique: température, pression et débit
- Compatibilité des gaz : H_2 , N_2 , O_2 , Ar, He, air, vapeurs d'eau, CH_4 dilué, NH_3 dilué etc.
- Possibilité d'introduire deux gaz reactants

Initialement: difficile de mélanger de gazes → difficile de suivre de réactions complexes (ex: synthèse de l'ammoniac) → **système externe sur mesure en cours d'installation**

III. Microscopie électronique environnementale: *thématiques*

- Cinétique de transformation des nanoparticules (métalliques, oxydes, sulfures, nitrures, phosphures etc.)
- Interaction et diffusion des nanoparticules sur un support sous atmosphère contrôlée
- Catalyse: suivi in-situ de réactions catalytiques et les phénomènes d'activation/désactivation des catalyseurs

- Croissance in-situ des nano-objets



Croissance de NTC à partir des structures de Co de type « araignée »
B. Chaudret, K. Soulantika, P. Serp, Toulouse

Microscopie électronique environnementale:

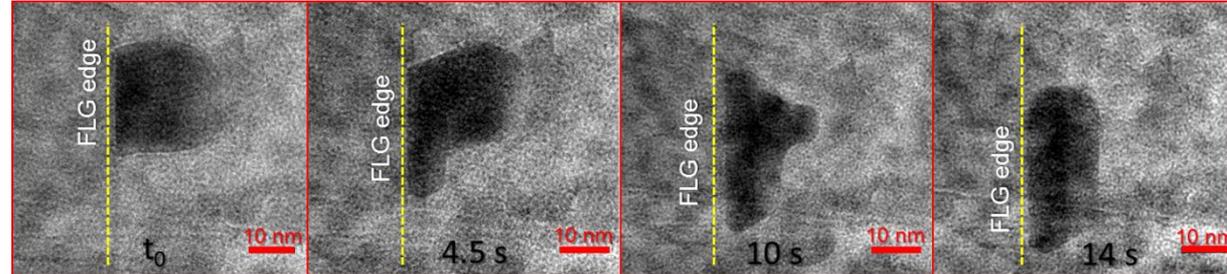
Ex1: Étude en temps réel de la nanostructuration du graphène multifeuillet

Conditions: 1 atm H₂, 800°C

Remarque: contrôle de la température indispensable, sinon processus trop « rapide »....

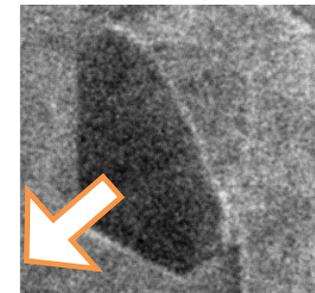
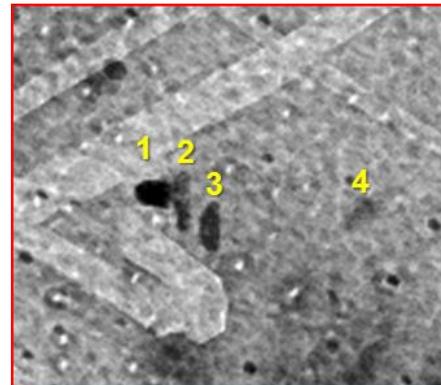
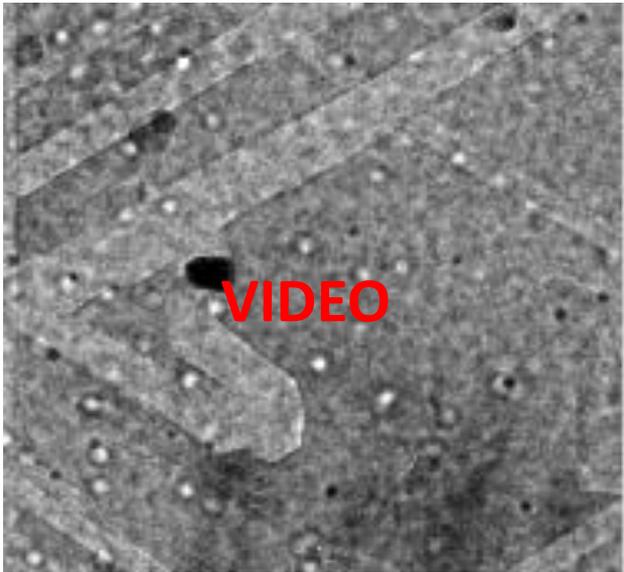
Dynamique « complexe » du processus d'hydrogénation :
particule « vivante »

Maximiser la surface de contact (minimiser l'énergie)



La dissolution du carbone
facilite le changement de forme

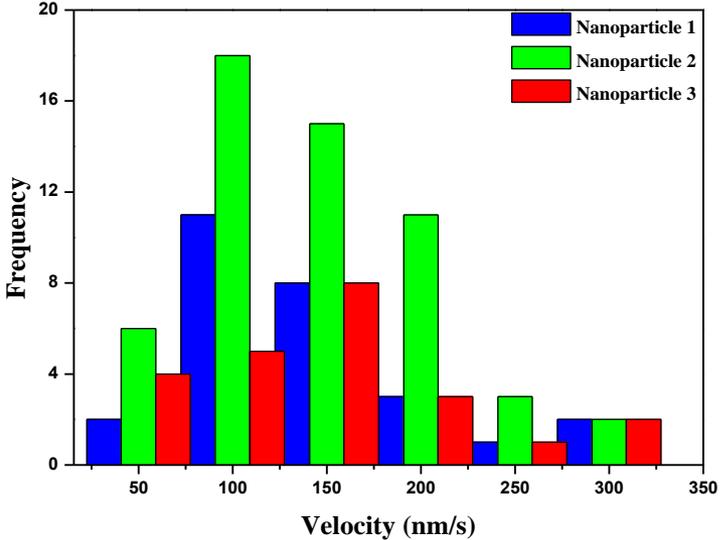
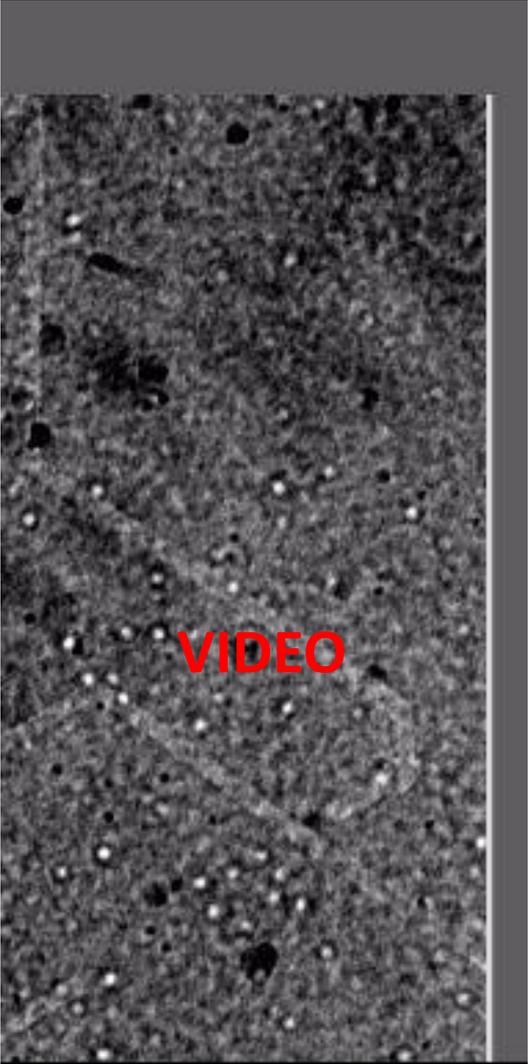
Deux facettes [110] →
activation du processus



Microscopie électronique environnementale:

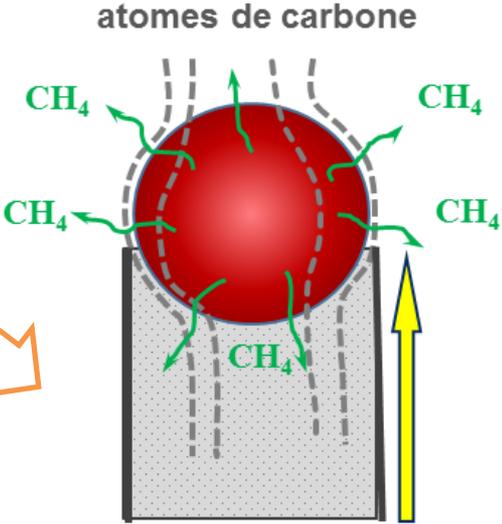
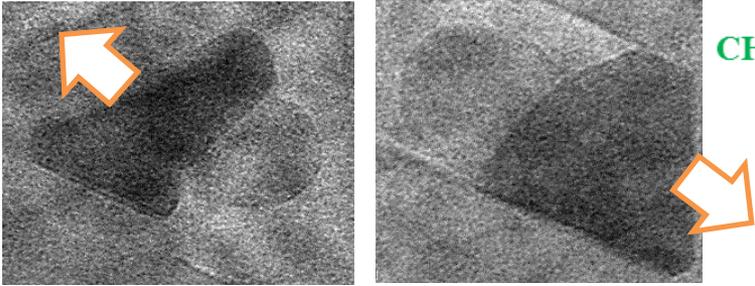
Ex1: Étude en temps réel de la nanostructuration du graphène multifeuillet

Mécanistique: vitesse de « découpe » presque constante (100 – 200 nm/s)



Equilibre entre:

- i) dissolution du carbone à l'avant
- ii) diffusion à travers la particule



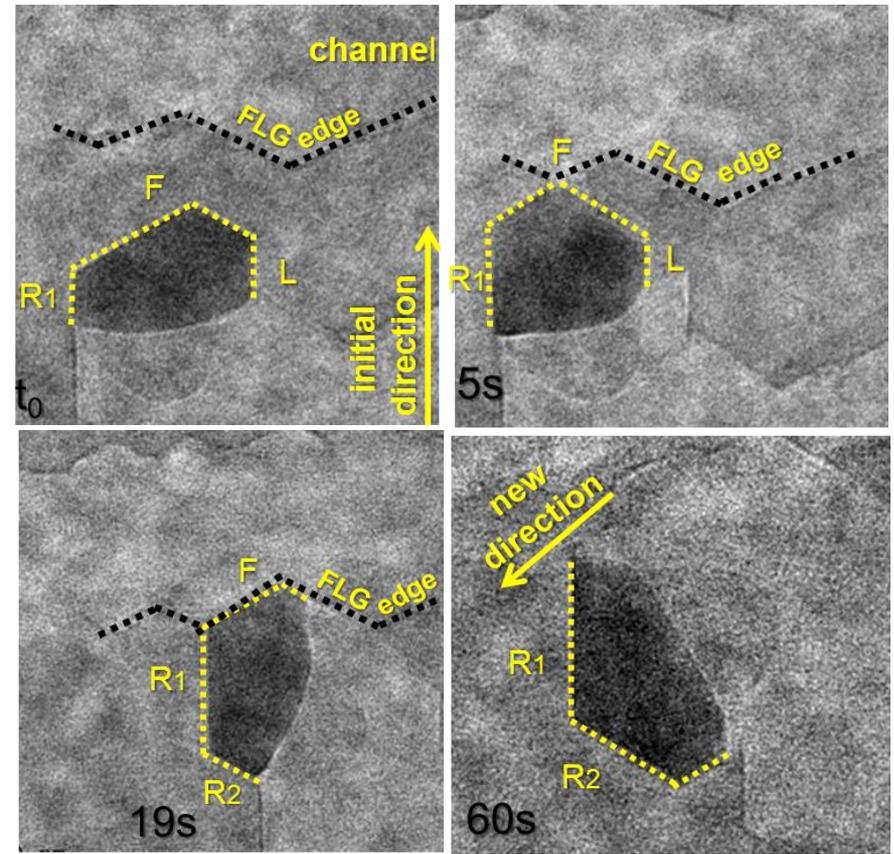
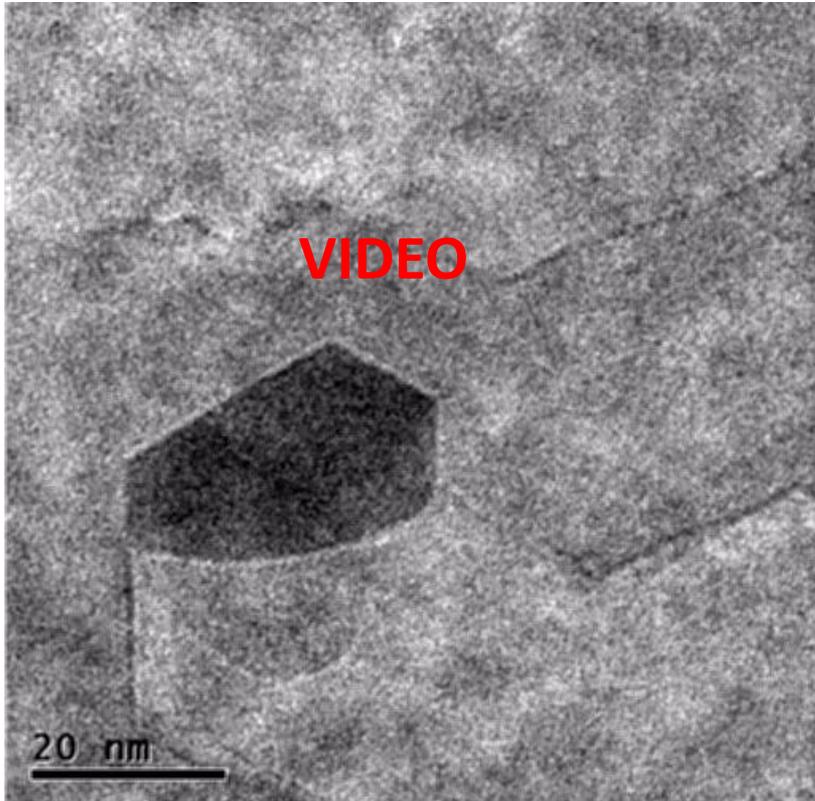
iii) élimination du carbone → CH₄

Microscopie électronique environnementale:

Ex1: Étude en temps réel de la nanostructuration du graphène multifeuillet

Changement de trajectoire au bord de la feuille:

restructuration de la particule (changement du facetage)



*Somme de longueurs de contact
presque constante, avant et après*

Microscopie électronique environnementale:

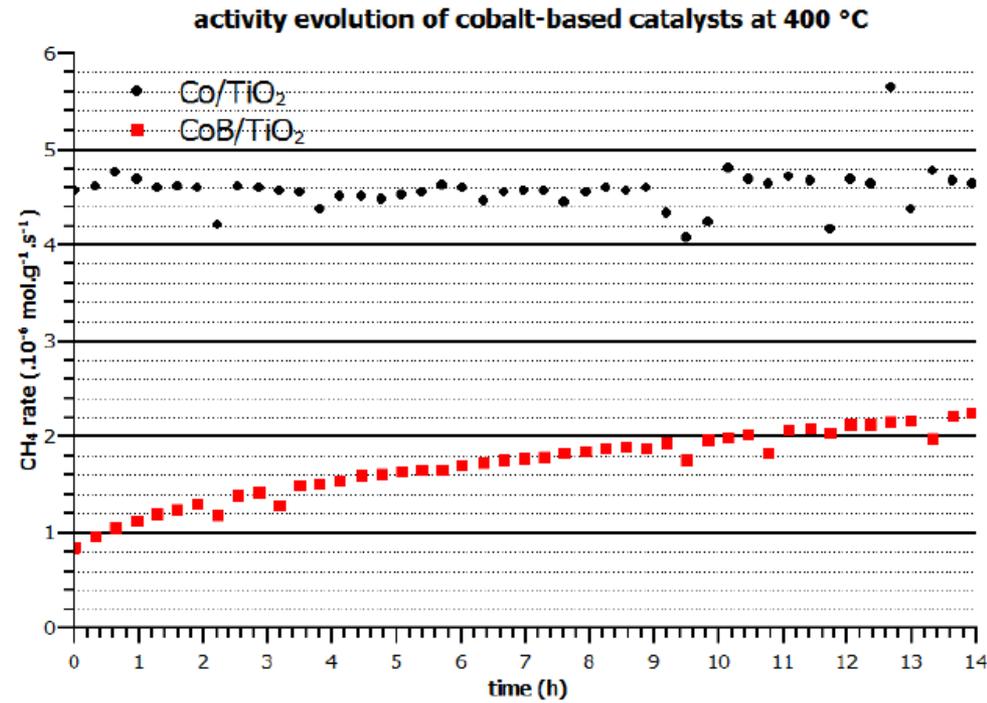
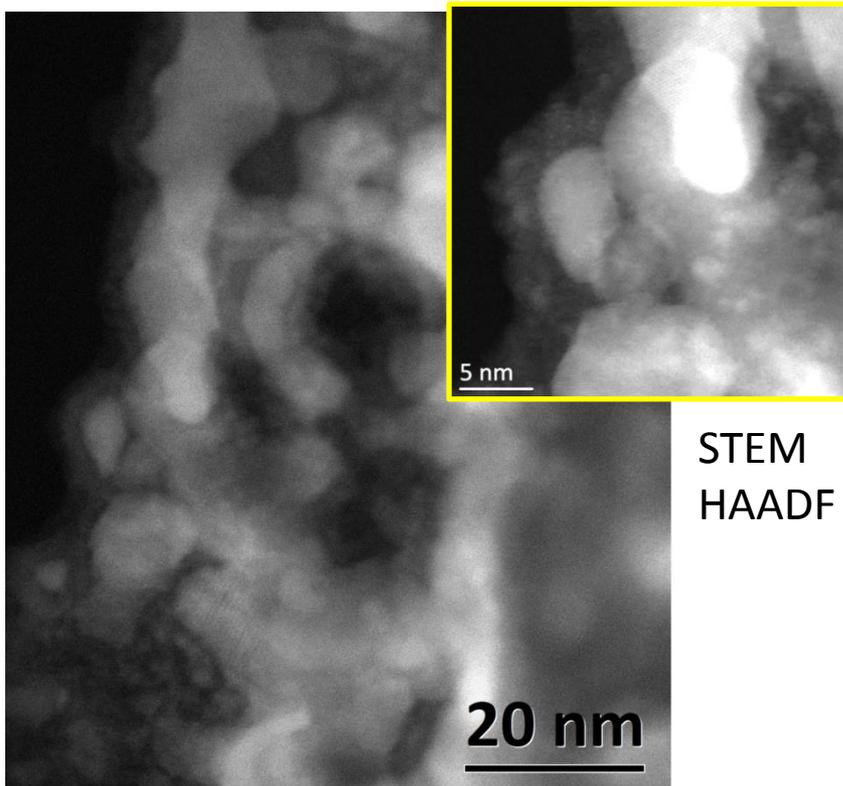
Ex 2: dissociation de particules & changement de phase



Nanoparticules CoB dans une matrice amorphe (B): évolution sous H_2 , $CO_2 + H_2$

Collaboration D. Portehault, S. Carencio, C. Sanchez

CoB - catalyseur pour la réaction: $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$

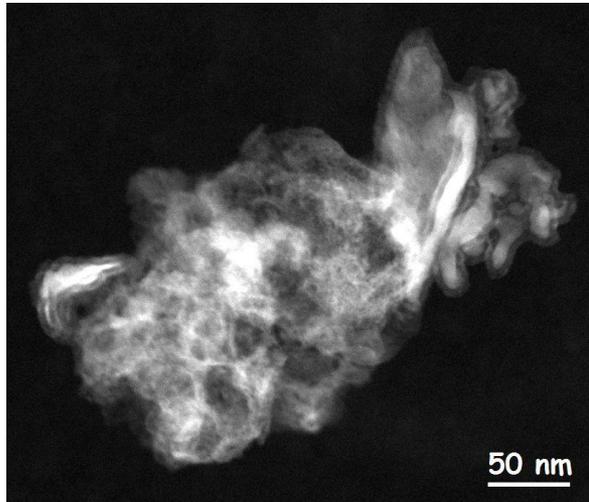


Microscopie électronique environnementale:

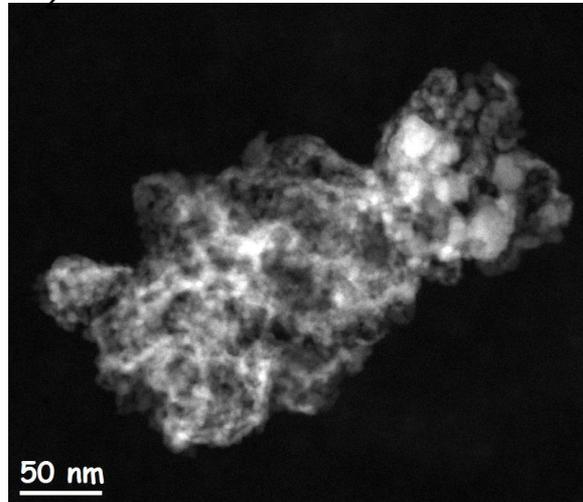
Ex 2: dissociation de particules & changement de phase



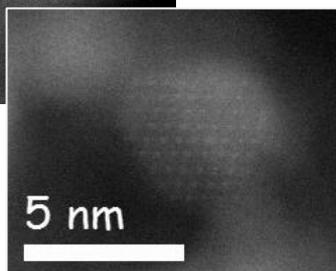
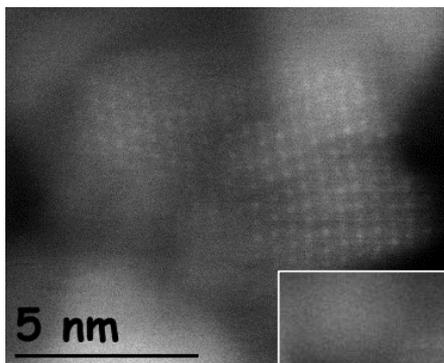
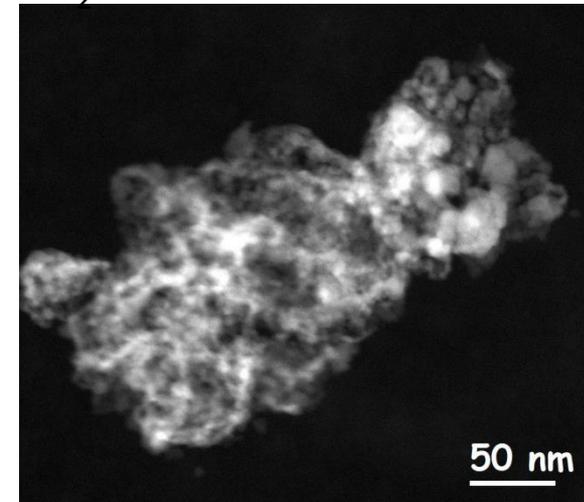
Ar à 200 torr et 150°C



H₂ à 700 torr et 400°C

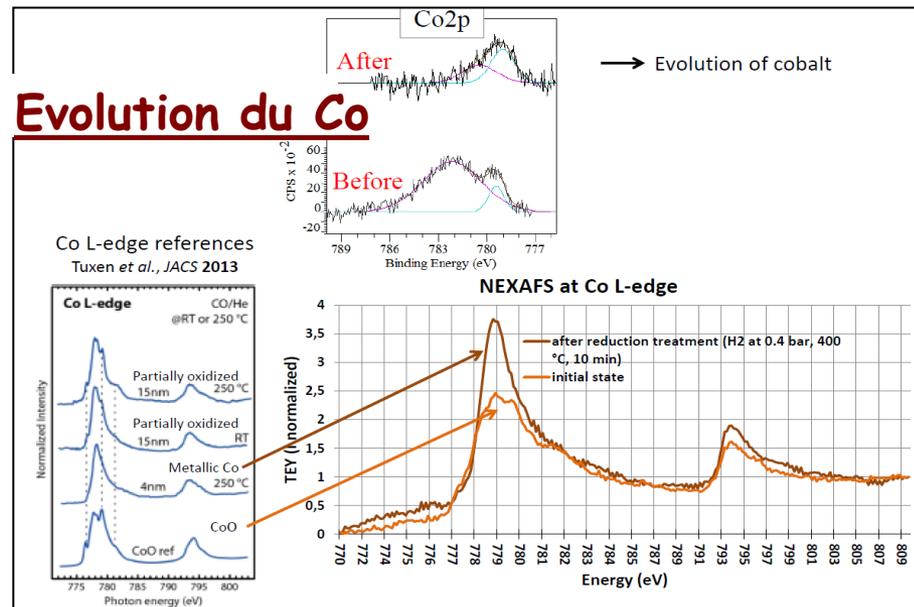


CO₂ à 700 torr et 400°C



← **Co⁰ NPs** →

Evolution du Co

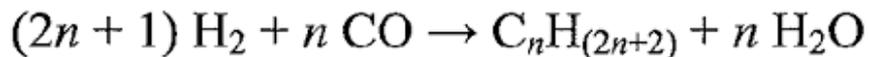


III. Microscopie électronique environnementale:

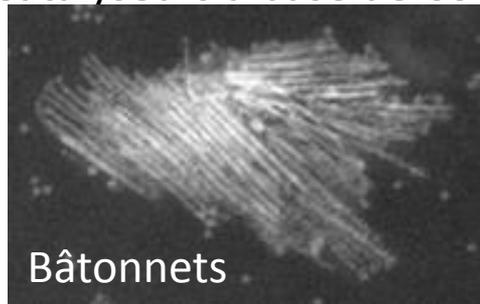
Ex 3: Réaction FISCHER TROPSCH

Thèse K. Dembélé, IPCMS - IFPEN

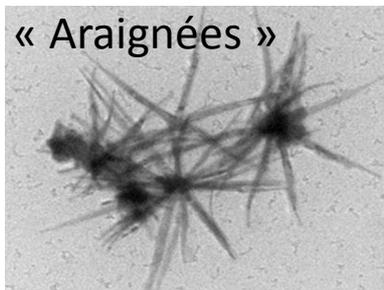
TEM environnemental



Catalyseurs à base de Co



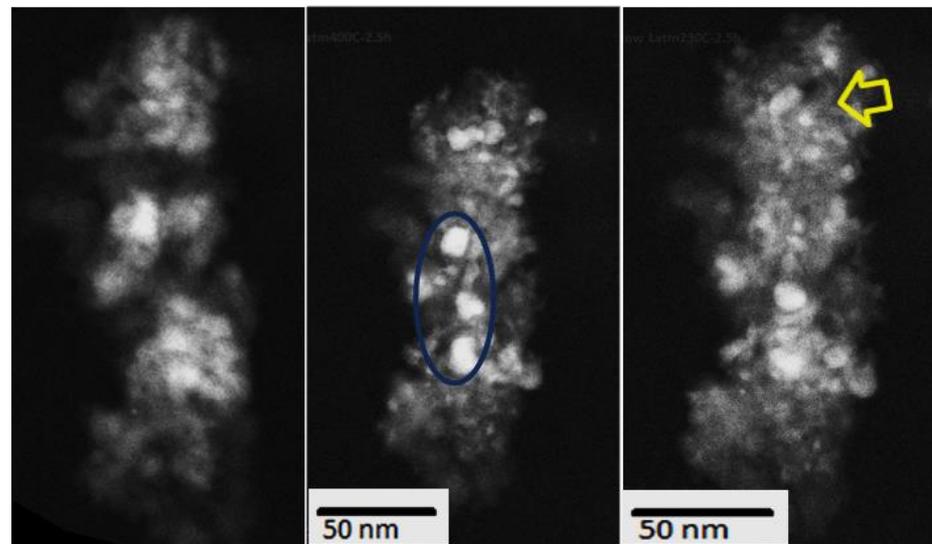
« Araignées »



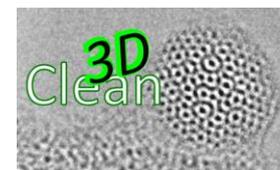
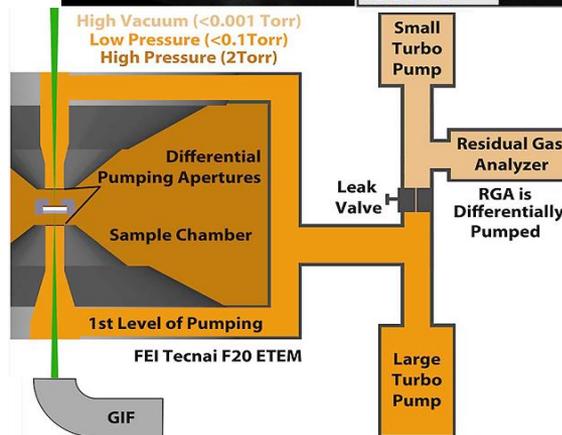
Co/alumine

1 atm H₂
400°C

1 atm syngas (H₂&CO)
250°C



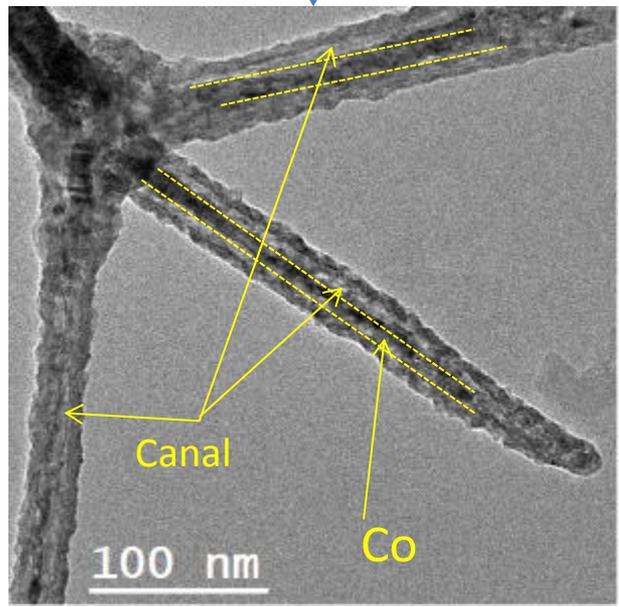
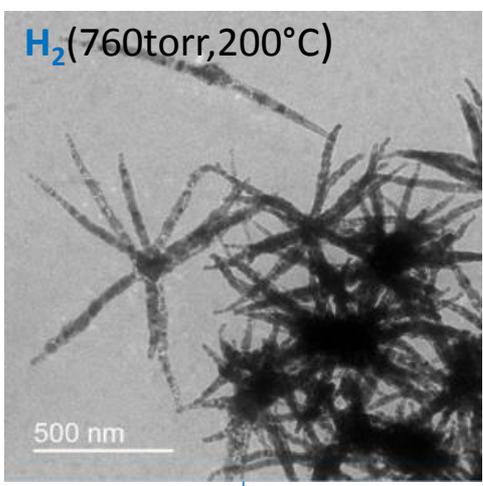
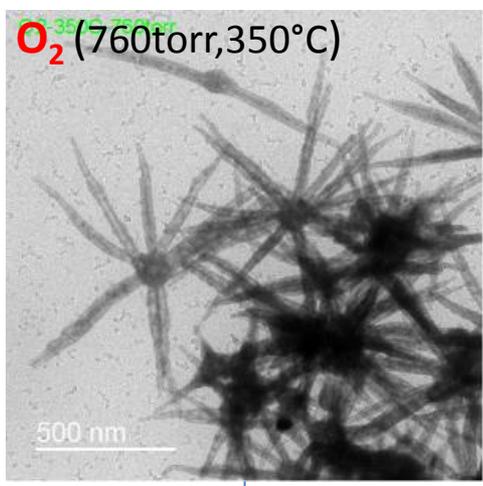
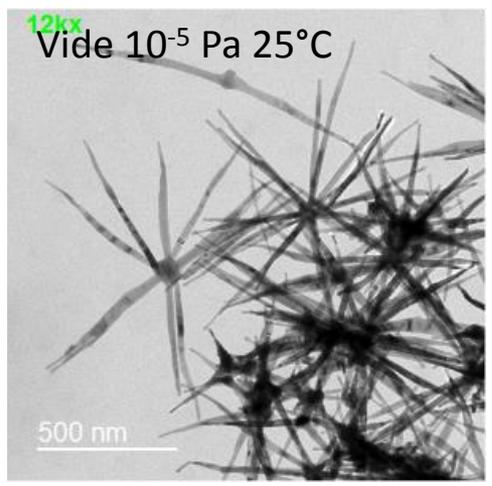
Nécessité de quantifier les produits de réaction → ANALYSEUR DE GAZES (RGA)
Installation prévue pour janvier 2016



III. Microscopie électronique environnementale:

Ex. 4: Réduction & Oxydation de nanostructures métalliques

Thèse K. Dembélé, IPCMS - IFPEN



33nm
60nm
105°
114°
105°

2 nm

Co hcp & Co fcc

10 1/nm

Conclusions

- Le système E-cell TEM est très adapté pour le déclenchement et le suivi en temps réel des réactions catalytiques dans la gamme des hautes pressions & hautes températures
- Le système d'analyse de gazes résiduels RGA permet de quantifier les produits de réaction, à comparer avec les quantifications EELS
- Idéalement, en combinaison avec la tomographie électronique, on peut également accéder à des caractéristiques 3D au cours de la réaction
- Développement des algorithmes de type CS (TV – minimization) pour l'analyse et l'acquisition des images en mode environnemental