

Classification
Physics Abstracts
07.80 — 61.16D

Réactions solide-gaz suivies par microscopie électronique en atmosphère contrôlée (M.E.A.C.).

I. Réalisation d'un microréacteur fonctionnant à haute température et en M.E.A.C.

A. Idouissaaden, L. Ponsolle et M. Clément

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, France

(Reçu le 16 février 1993; accepté le 22 septembre 1993)

Résumé. — Une chambre de réaction en présence de gaz fonctionnant à haute température a été réalisée. L'échantillon observé au microscope électronique peut être chauffé à 1300 K sous une pression de gaz de 200 Torr. L'échantillon est placé sur un film couvrant un trou (0.5 mm) du ruban chauffant en tantale. Le ruban est compris entre deux diaphragmes en molybdène de très faible diamètre pour le passage du faisceau électronique. Une commande accessoire permet le déplacement du four entre les deux diaphragmes du microréacteur. Un pompage auxiliaire assure l'évacuation du gaz du microréacteur vers l'extérieur de la colonne du microscope. Les paramètres de fonctionnement : température, pression du gaz, sections efficaces de la diffusion des électrons à travers les couches gazeuses, ont été déterminés pour les meilleures conditions d'utilisation du microréacteur.

Abstract. — A high temperature reaction specimen chamber for an electron microscope has been realized. The specimen under electron microscope observation can be heated at about 1300 K in a gas at a pressure of about 200 Torr. The specimen is placed on a film covering the minute hole (0.5 mm) in the tantalum ribbon and heated by an electric current sent through the ribbon. The minute hole in the ribbon and molybdenum apertures on either side of the ribbon are set to enable the passage of electron beam. The displacement of the heater is controlled by an accessory operating lever. The overflow gas from the specimen chamber is pumped out separately from the evacuation system of main column. The working parameters: temperature, gas pressure and cross-sections of scattered electrons through gas layers, have been determined for the best use of the microreactor.

1. Introduction.

Parmi les méthodes d'observation *in-situ* comme les traitements thermiques, mécaniques, magnétiques, etc... de l'objet [1], la microscopie électronique en atmosphère contrôlée (M.E.A.C)

est une technique très utile pour l'observation directe de réactions chimiques entre solide et gaz dans des conditions aussi proches que possible de la réalité, avec la possibilité de suivre l'évolution des phénomènes dans le temps.

En général, les dimensions des objets en expérience (grains ou domaines de 0,1 à 10 μm) et la plage des grandissements utilisés (de 5000 à 50000 fois) font que la résolution imposée par les conditions de travail (température élevée, pression de gaz) est nettement suffisante pour l'étude de ces phénomènes. Cependant, cette méthode se heurte à d'importantes difficultés techniques avec l'utilisation de microscopes conventionnels opérant à des tensions accélératrices de l'ordre de 100 kV.

Les chambres à atmosphère contrôlée peuvent être classées en 2 types :

- Les chambres fermées, sans communication avec la colonne du microscope. Les deux diaphragmes limitant le faisceau électronique sont recouverts d'un film de carbone transparent aux électrons [5-11]. Ce procédé est délicat à mettre en oeuvre.
- Les chambres ouvertes, ou à pompage différentiel, fonctionnant en régime dynamique, un pompage auxiliaire assurant une différence de pression de part et d'autre des diaphragmes limitant le passage du faisceau électronique [12, 13].

2. Réalisation du microréacteur.

Dans nos travaux antérieurs sur les systèmes catalytiques et sur la cinétique de combustion des charbons [2, 3, 14], nous avons utilisé une chambre de réaction à pompage différentiel mise au point par Hashimoto *et al.* [12] montée sur un microscope JEM 7 opérant à 100 kV (Fig. 1).

Cet appareillage permet de réaliser des observations qualitatives sous faible pression et à température modérée. Par contre, il est mal adapté pour des études de cinétique de réaction hétérogène nécessitant des observations de longue durée à cause des défauts suivants :

- Le four porte objet est solidaire du microréacteur. Dans les meilleures conditions d'alignement des diaphragmes, la plage observable est de 50 μm , et il est impossible de choisir la région à examiner. Au cours du chauffage, le ruban porte objet subit un léger déplacement qui entraîne la zone étudiée hors du champ d'observation.
- La conception des liaisons électriques est source de rupture de contact en cours de manipulation.
- Le centrage des diaphragmes du microréacteur est difficile à mettre en oeuvre.

Afin de remédier à ces inconvénients, nous avons réalisé un microréacteur comportant les modifications suivantes [22]:

- Facilité d'alignement des diaphragmes de la chambre de réaction.
- Déplacement du four porte objet différencié de celui de l'ensemble du microréacteur, et assuré par une commande auxiliaire. Cette commande est constituée par une tige T portant un excentrique E. La pièce A (Fig. 4), assure la rotation de la tige et permet le déplacement du four suivant l'axe xx' . La pièce B commande la translation de la tige et permet un déplacement du four suivant l'axe yy' .
- Amélioration des contacts électriques.

Afin de ne pas apporter de modification au niveau de la chambre de l'appareillage standard, nous avons conservé le profil et les dimensions externes de l'ancien réacteur.

Le déplacement du microréacteur est assuré par les commandes standards du microscope et celui de la préparation par la commande accessoire (Fig. 4).

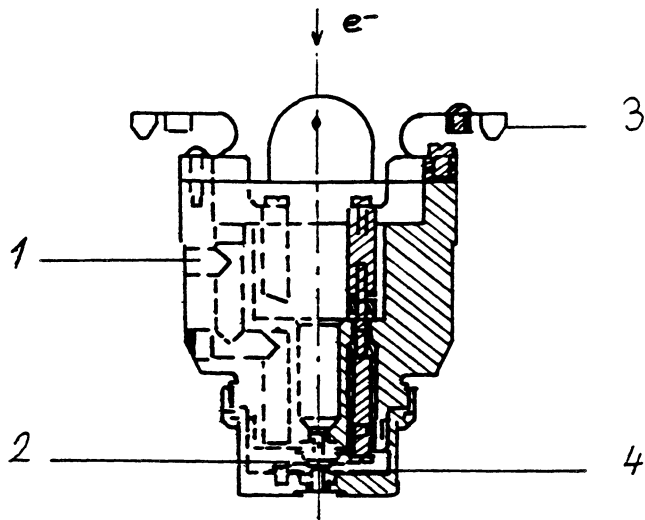


Fig. 1. — Microréacteur réalisé par Hashimoto (Réf. [12]). 1) Entrée des gaz, 2) microfour, 3) électrode, 4) diaphragme en Pt.
 [Microreactor realized by Hashimoto. 1) Gas Inlet, 2) specimen holder (heater), 3) electrode, 4) diaphragm.]

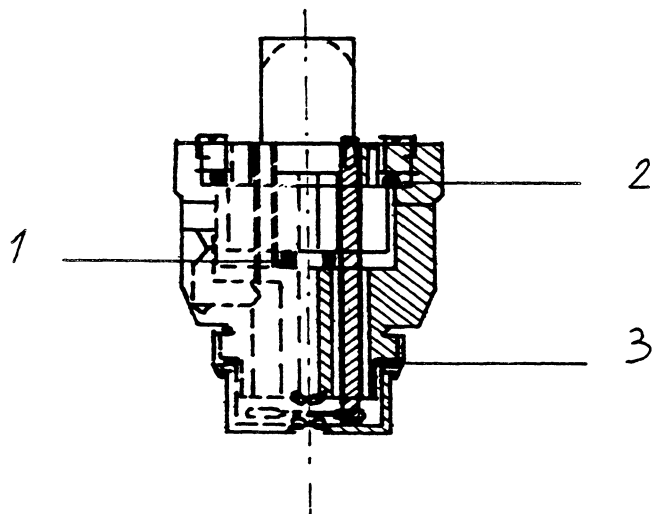


Fig. 2. — Microréacteur dont le fonctionnement a été modifié, 1) Joint J1, 2) joint J2, 3) joint J3.
 [Microreactor which the operate was modified. 1) gasket 1, 2) gasket 2, 3) gasket 3.]

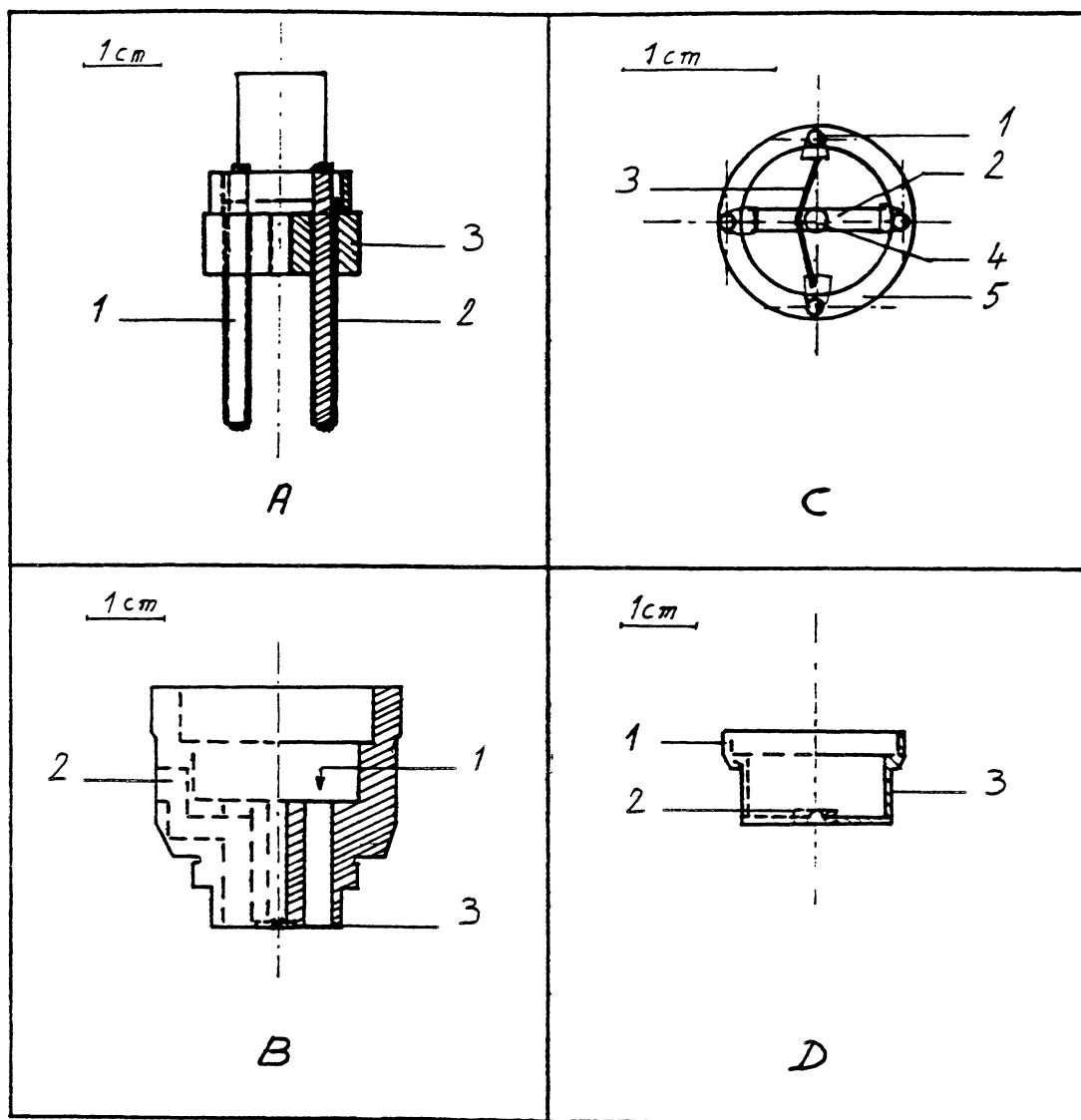


Fig. 3. — Détails des différentes parties composant le nouveau microréacteur. A : 1) électrode, 2) gaine isolante, 3) support des électrodes. B : 1) passage des électrodes, 2) entrée des gaz, 3) diaphragme. C : 1) électrode, 2) ruban chauffant, 3) thermocouple, 4) échantillon, 5) mica. D : 1) bague filetée, 2) diaphragme, 3) capuchon.

[Detail of different parts of the microreactor. A: 1) electrode, 2) insulator, 3) electrode support. B: 1) electrode passage, 2) gas inlet, 3) diaphragm. C: 1) electrode, 2) heater, 3) thermo-couple, 4) specimen, 5) mica. D: 1) screw ring, 2) diaphragm, 3) cap.]

3. Les paramètres de fonctionnement du microréacteur.

Nous avons déterminé les paramètres et les conditions d'utilisation du microréacteur. Ces paramètres sont : la température du microfour, la pression des gaz et leurs débits à travers les

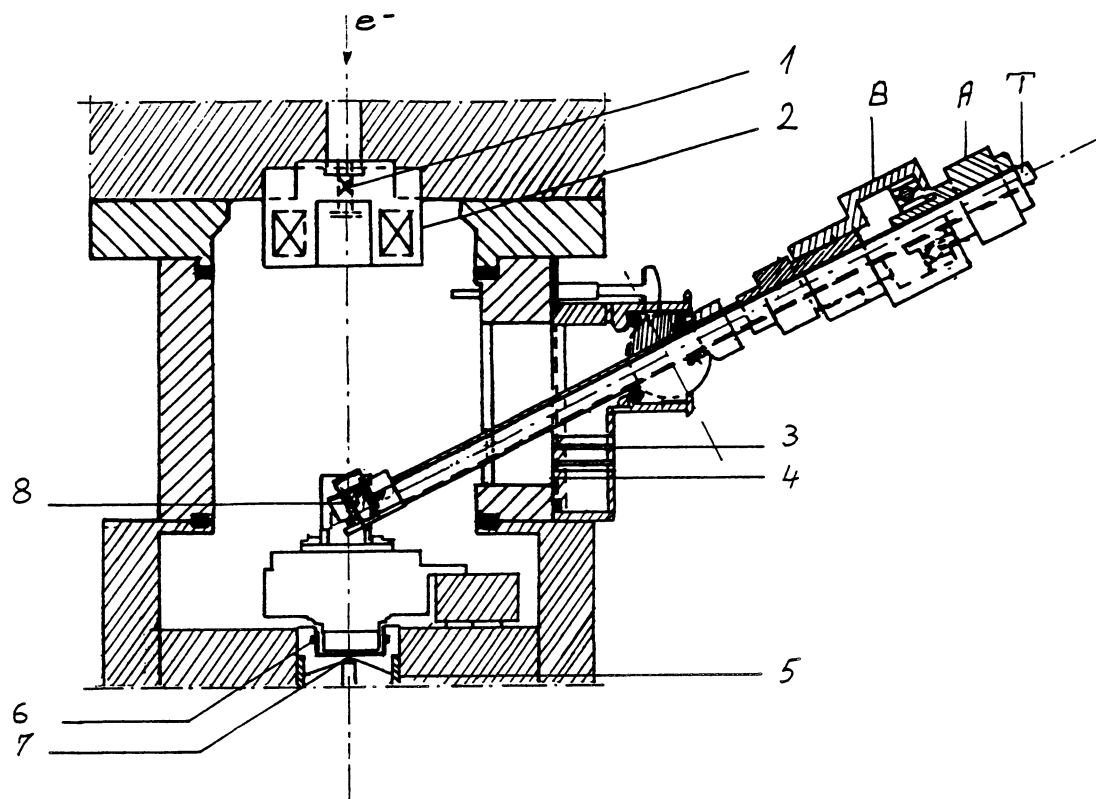


Fig. 4. — Coupe de la colonne du microscope avec les accessoires du microréacteur. 1) Diaphragme, 2) bobine défectrice, 3) liaisons électriques, 4) sas d'isolation atmosphérique, 5) bobine polaire, 6) joint, 7) diaphragme, 8) excentrique.

[Cross section of the electron microscope column with microreactor accessories. 1) diaphragm, 2) pole piece of deflector lens, 3) electric contacts, 4) airlock room, 5) pole piece of objective lens, 6) gasket, 7) diaphragm, 8) eccentric.]

diaphragmes et les sections efficaces de diffusion des électrons à travers le gaz.

3.1 CONDITIONS THERMIQUES. — Alimentation par une batterie de 12 Volts pour le chauffage par effet Joule du microfourn. Les courbes de la figure 5 montrent la variation de la température en fonction de l'intensité du courant électrique et de la pression du gaz.

3.2 LIMITES DE PRESSION D'UTILISATION. — Le débit du gaz à travers les deux diaphragmes a été déterminé à partir de l'expression classique simplifiée de la mécanique des fluides [13, 15 - 17] sous les hypothèses suivantes :

- Les gaz se comportent comme des gaz parfaits.
- Les détentes et les compressions sont adiabatiques.
- Système sans échange de chaleur avec l'extérieur.
- Ecoulement athermique.
- Fluide visqueux.

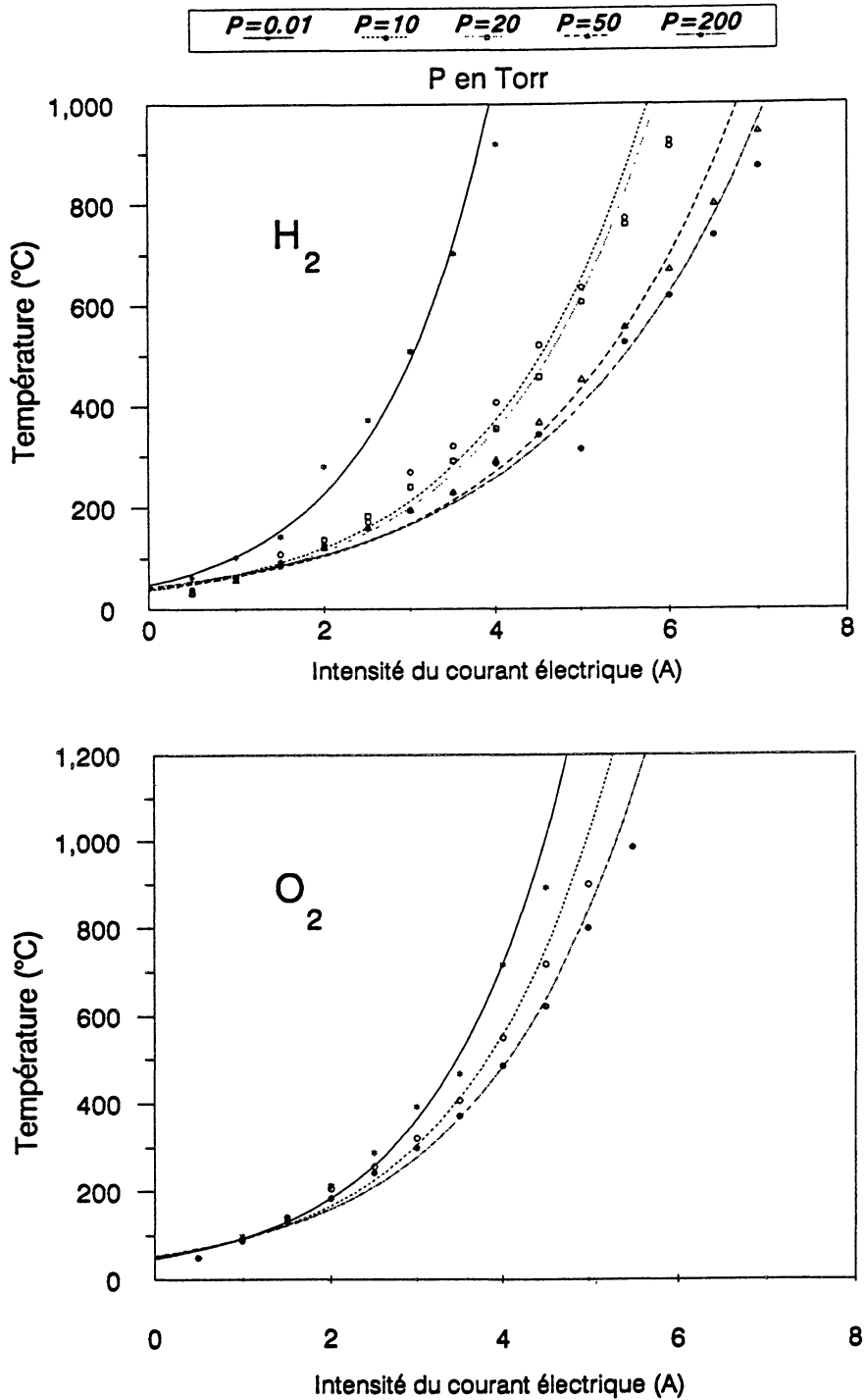


Fig. 5. — Variation de la température en fonction de l'intensité.
 [Variation of temperatures to the heating electric current.]

$$Q = S \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{R \cdot T_A}{M}} \cdot \sqrt{\left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{2}{\gamma}} \cdot \left(1 - \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)} \quad (1)$$

- Q = débit en litre par heure.
 P_A = pression dans le microréacteur.
 P_B = pression dans la colonne.
 S = surface du diaphragme.
 R = constante des gaz parfaits.
 M = masse molaire du gaz.
 T_A = température absolue dans l'enceinte A.
 γ = coefficient adiabatique.

On pose

$$r = \frac{P_B}{P_A} \quad (2)$$

Le débit atteint une valeur maximale pour

$$\frac{dQ}{dr} = 0 \quad (3)$$

Cette égalité est vérifiée pour

$$r_c = \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (4)$$

- r_c = rapport critique des pressions
 P_A = pression constante dans le microréacteur
 P_{B1} = pression de 10^{-2} Torr dans la colonne au dessus du microréacteur
 P_{B2} = pression de 10^{-5} Torr dans la colonne du microréacteur

pour $r < r_c$ la vitesse du gaz à travers le diaphragme est équivalente à la vitesse de propagation du son.

Pour l'oxygène $r_c = 0,535$

Pour l'azote $r_c = 0,528$

Pour l'hydrogène $r_c = 0,529$

Tableau I. — Débit du gaz à travers les diaphragmes 1 (100 μm) et 2 (70 μm) du microréacteur.
 [Gas debit through diaphragms 1 (100 μm) and 2 (70 μm) of microreactor.]

Nature du gaz	Débit (l.h ⁻¹)		
	Q1 diaph. 1	Q2 diaph. 2	Q3 total
Oxygène	7,5	3,7	11,1
Azote	8,1	4,0	12,0
Hydrogène	20,7	10,1	30,8

3.3 DÉTERMINATION DES SECTIONS EFFICACES DANS LES GAZ. — Une étude expérimentale nous a permis de déterminer les coefficients de transmission des électrons à travers les couches gazeuses comprises entre les deux diaphragmes du microréacteur, à des tensions d'accélération des électrons de 80 et 100 kV, et à différents angles d'ouverture du faisceau électronique à travers les diaphragmes de contraste de l'objectif. Ces résultats nous ont conduit à déterminer les valeurs des sections efficaces partielles σ dont le calcul et la définition sont développés aux références 18 à 22.

L'intensité recueillie sur l'écran du microscope est proportionnelle à I_0 lorsqu'il n'y a pas de gaz, et à I_a en présence du gaz. Les conditions de fonctionnement restent inchangées. Le coefficient de proportionnalité est le même dans les deux cas. Le coefficient de proportionnalité est défini comme suit :

$$T(a) = \frac{I_a}{I_0} = \exp(-N\sigma(a \rightarrow \pi) \cdot t) \quad (5)$$

qui correspond au coefficient de transmission.

I_0 : faisceau électronique incident.

I_a : faisceau diffusé par la préparation dans un angle a

N : nombre de centres diffusant le faisceau.

σ : section efficace de la diffusion électronique dans l'intervalle $[\alpha, \pi]$.

t : épaisseur de la couche gazeuse entre les deux diaphragmes du microréacteur ($t = 1,7$ mm).

A l'aide d'une cage de Faraday, on mesure l'intensité I_0 du faisceau électronique. Le faisceau étant parallèle en agissant sur les courants des condensateurs du microscope, on mesure l'intensité I_a en fonction de la pression du gaz et en présence des diaphragmes de contraste de l'objectif. Les pressions utilisées sont de 20, 40, 70, 100, 120 et 150 Torr dans le microréacteur.

Le contraste de l'image est défini comme suit :

$$-\log(T(a)) = \log \frac{I_0}{I_a} = \frac{2,303 \cdot N_0}{A} \cdot \sigma(a \rightarrow \pi) \cdot \rho \cdot t \quad (6)$$

$\rho \cdot t$ = épaisseur massique.

A = nombre atomique.

$$N = \frac{N_0 \cdot \rho}{A}$$

ρ = masse volumique.

N_0 = nombre d'Avogadro.

Nous avons représenté la variation du contraste en fonction de l'épaisseur massique d'oxygène et d'hydrogène (Figs. 6, 7). La pente de ces droites nous permet de déterminer les sections efficaces en dehors d'un angle α (angle d'ouverture de l'objectif).

Cette étude expérimentale nous a permis de déterminer les sections efficaces pour l'hydrogène et l'oxygène dont les valeurs sont reportées au tableau III. Ces deux gaz seront les plus utilisés comme réactifs pour mener des réactions chimiques hétérogènes dans le microréacteur. La grandeur $\sigma(a \rightarrow \pi)$ caractérise le contraste de la diffusion simple. Elle est reliée à l'intensité I_a des électrons transmis à l'intérieur du diaphragme objectif après avoir traversé la couche gazeuse.

La section efficace dépend de la tension d'accélération des électrons, de la nature du gaz, de sa pression et de l'angle d'ouverture de l'objectif a .

Tableau II. — *Valeurs des angles d'ouverture des diaphragmes de contraste.*
 [Aperture angles of contrast diaphragms.]

Angle d'ouverture	$\Theta \cdot 10^{-4}$ rad (U= 80KV)	$\Theta \cdot 10^{-4}$ rad. (U= 100KV)
α_1	2,40	2,60
α_2	1,95	2,15
α_3	1,15	1,25

4. Conclusion.

Le microréacteur réalisé peut fonctionner sous faible pression, de 10^{-2} à 200 Torr sans trop perturber le vide secondaire de la colonne du microscope. La température du microfour chauffé par effet Joule peut atteindre 1300 K, pour une intensité du courant électrique de 5,5 A en présence de 200 Torr d'oxygène, et de 7.5 A dans le cas de l'hydrogène à la même pression. Les fuites de gaz vers la colonne du microscope à température ambiante sont constantes à travers les diaphragmes, et la vitesse des gaz est égale à la vitesse de propagation du son.

Tableau III. — *Valeurs des sections efficaces différentielles de diffusion des électrons à travers les couches gazeuses.*

[Differential cross sections of scattered electrons through gas layers.]

Nature du gaz	U (K. V)	$\sigma \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ (α_0)	$\sigma \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ (α_1)	$\sigma \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ (α_2)	$\sigma \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ (α_3)
Oxygène. Z=8	80	41,8	51,0	52,3	60,0
	100	41,9	44,0	44,7	51,8
Hydrogène. Z=1	80	3,7	5,0	5,4	-
	100	3,4	4,6	4,8	-

α_0 : Sans diaphragme objectif.

Les valeurs de la section efficace de diffusion des électrons montrent qu'on peut obtenir un très bon contraste de l'image en présence des gaz, et cela jusqu'à une pression de 200 Torr.

Le problème le plus important résolu dans ce travail est le déplacement de l'échantillon à l'intérieur de la microchambre. Le diamètre de la région observée passe de 0,05 mm à 0,5 mm, permettant ainsi l'exploration de la surface totale de la préparation et le rattrapage des déplacements du porte objet sous l'effet de l'échauffement.

L'étude des conditions de fonctionnement nous montre que dans les domaines d'observation

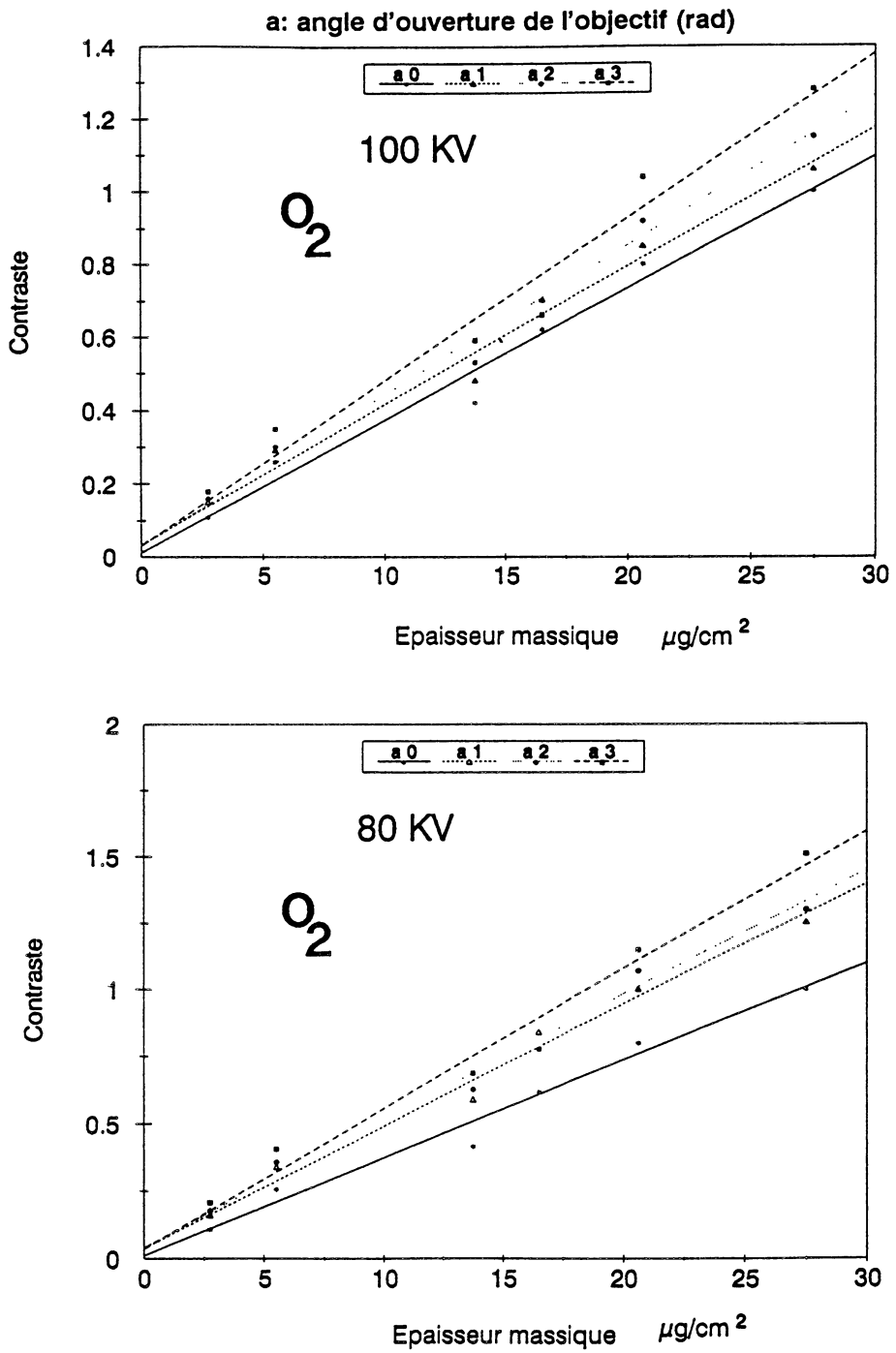


Fig. 6. — Variation du contraste en fonction de l'épaisseur massique d'oxygène.
 [Variation of contrast to thickness of weight of oxygen.]

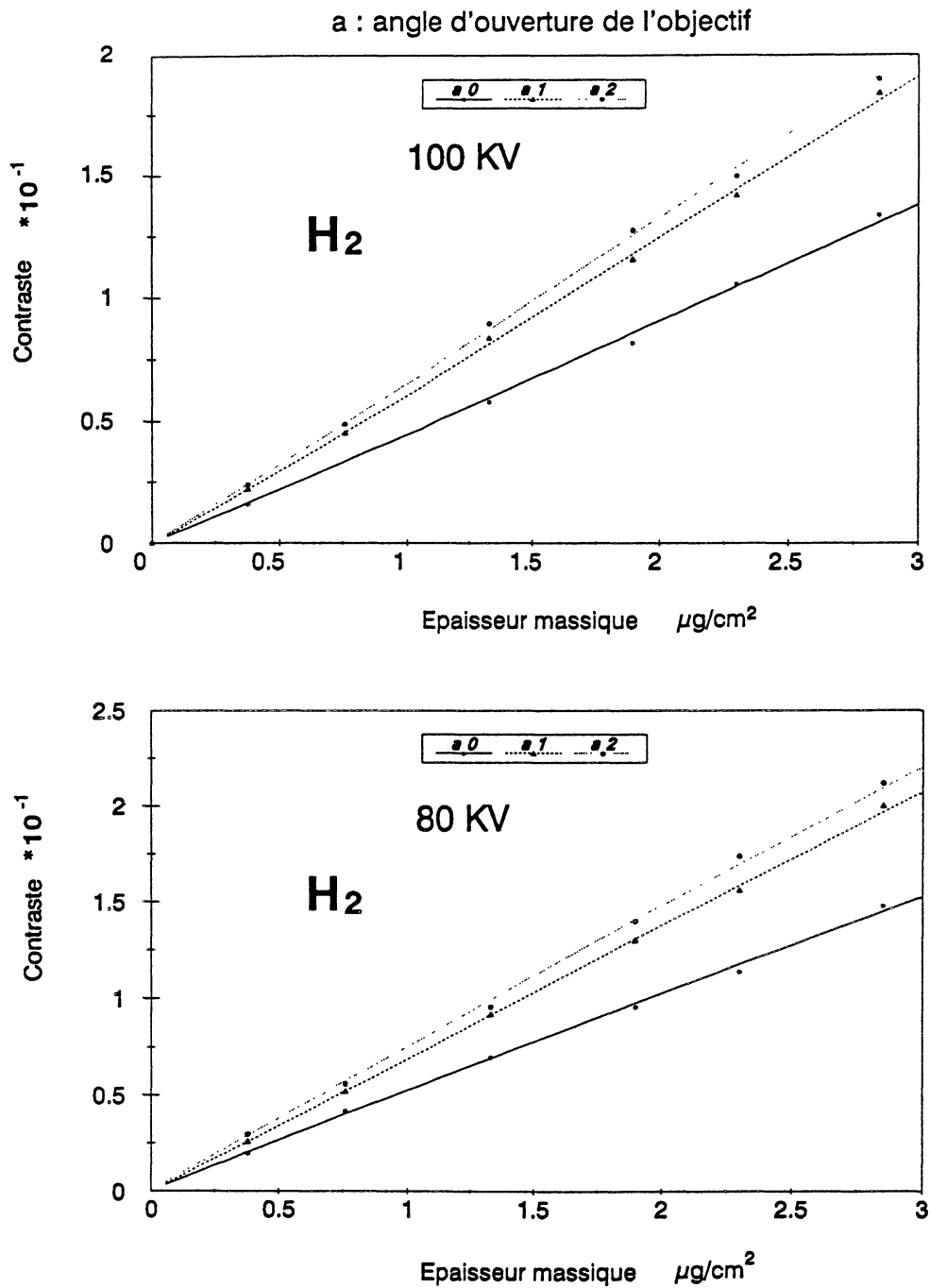


Fig. 7. — Variation du contraste en fonction de l'épaisseur massique d'hydrogène.
[Variation of contrast to thickness of weight of hydrogen.]

normalement utilisés :

- Grandissement maximal de 50 000.
- Pression de 200 Torr.
- Température maximale de 1300 K.

cette chambre de réaction permet l'obtention d'images de qualité et de définition correctes.

Bibliographie

- [1] KUBIN L., LEPINOUX, *J. Microsc. Spectrosc. Electr.* **9** (1984) 319.
- [2] PONSOLLE L., WROBEL G., TAKAHASHI N. and ITO K., *J. Electr. Microsc.* **19** (2) (1970) 141.
- [3] PONSOLLE L., WROBEL G., GERMAIN J.E., *C.R. Acad. Sc. Paris* **268** (1969) 1484.
- [4] MARTON L., *Bull. Class. Sc. Acad. Roy. Belg.* **21** (1935) 553.
- [5] ABRAMS I.M., Mc BAIN J.W., *J. Appl. Phys.* **15** (1944) 607.
- [6] ITO T., HIZIYA K., *J. Electr. Microsc. Jpn.* **6** (1958) 4.
- [7] STOJANOVA I.G., *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S.* **23** (4) (1959) 490.
- [8] STOJANOVA I.G., Colloque de Microsc. Electron. Moscou (17 Dec. 1958), *Biofisika* **4** (1959) 483.
- [9] HEIDE H.G., *J. Cell. Biol.* **13** (1962) 147.
- [10] DUPOUY G., PERRIER F. and DURRIEU L., *C.R. Acad. Sci. Paris* **254** (1962) 3786.
- [11] NAGATA F., *Jpn. J. Appl. Phys.* **11** (9) (1972) 1239.
- [12] HASHIMOTO H., NAIKI T., ETO T. and FUJIWARA K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **7** (1968) 946.
- [13] LACAZE J.C., Mémoire C.N.A.M. (Toulouse, 1976).
- [14] JABKHIRO H., Thèse 181-182 (Université de Lille, 1986).
- [15] DUVAUT G., Mécanique des milieux continus, Masson Ed. (1989).
- [16] STRELKOV S., *Mécanique*, Mir Moscou Ed. (1987) 363.
- [17] Sedille, Précis de mécanique des fluides, Dunod Paris. (1962) 6 - 98.
- [18] BOTHE W., *Ann. Der Phys.* **6** (1949) 44.
- [19] MARAIS B., *C.R. Acad. Sc. Paris* **270 B** (1970) 1149.
- [20] ARNAL F., MARAIS B. and VERDIER P., *C.R. Acad. Sc. Paris* **278 B** (1974) 759.
- [21] LOCATELLI D., Thèse 760 (Université de Toulouse, 1981).
- [22] IDOUSSAADEN A., Thèse 944, Université de Lille, p. 57.