

Les défis de l'operando, ou comment suivre des nanoparticules à l'échelle atomique lors d'une réaction chimique

La catalyse hétérogène intervient dans près des deux tiers des procédés catalytiques industriels. Pour cela, on utilise des particules de composition, taille et forme optimales. Le défi actuel est de pouvoir suivre toutes leurs caractéristiques pendant la réaction chimique, autrement dit, « operando », afin d'optimiser leurs propriétés. En associant des observations par microscopie tunnel effectuées à l'INSP avec des mesures de diffraction de rayons X rasants et de photoémission sur rayonnement synchrotron, des chercheurs de l'équipe physico-chimie et dynamique des surfaces ont montré comment des nanoparticules d'alliage Au-Cu se réorganisaient à la surface d'un oxyde de titane lors d'une réaction chimique d'oxydation du monoxyde de carbone.

Pour suivre l'évolution de nanoparticules dans leur milieu environnant gazeux, les chercheurs disposent de nos jours d'un arsenal de techniques operando: microscopies électroniques et à champ proche, spectroscopies de rayons X, diffraction de rayons X, chacun donnant des informations parcellaires sur le système étudié. En revanche, leur combinaison permet d'obtenir une vue d'ensemble et d'élucider les phénomènes se produisant. L'exemple choisi ici en est l'illustration parfaite. Les chercheurs se sont intéressés à des particules d'alliage Au-Cu, de quelques nanomètres de diamètre. Ces nanoparticules sont en effet particulièrement prometteuses comme catalyseurs pour la purification de l'hydrogène (par l'oxydation du CO qui contamine l' H_2), étape clé pour leur utilisation dans les piles à combustible.

Les nanoparticules d'alliage Au-Cu ont été obtenues par co-évaporation sur un substrat de TiO_2 , puis exposées à quelques 10^{-5} mbar de CO et/ou d' O_2 à température ambiante. Avant, pendant et après la réaction, les particules étaient observées soit par microscopie à effet tunnel (Fig. 1a), soit par diffraction de rayons X rasants (Fig. 1b), soit par photoémission X, de manière à obtenir des informations respectivement sur leur morphologie, leur structure cristalline, et leur état chimique. La combinaison de ces trois techniques a permis de montrer que le CO seul n'a aucun effet, que l'oxygène induit la ségrégation du cuivre à la surface, pour former une coquille amorphe d'oxyde de cuivre (de type Cu_2O) entourant un cœur cristallin riche en or (Fig. 1c), et que la présence simultanée des deux gaz conduit à une réorientation des particules. On observe alors que les plus petites particules (de taille 1.8 nm environ), initialement de structure icosaédrale et sans orientation particulière vis-à-vis du substrat, prennent une structure cubique à faces centrées, avec des plans (111) ou (112) parallèles à la surface (110) du TiO_2 (Fig. 1d). Ce processus implique une réorganisation complète des particules, probablement rendue possible grâce à la chaleur libérée par la réaction chimique d'oxydation du CO, qui favorise le déplacement des atomes métalliques et conduit ainsi à des particules ayant une forme d'équilibre plus stable.

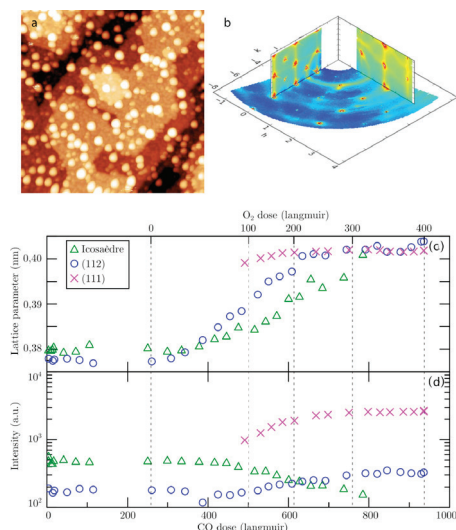


Figure 1

a) Image de microscopie à effet tunnel de la surface de TiO_2 recouvert par des nanoparticules AuCu de diamètre 1 à 2 nm. (taille de l'image 80x80 nm²).
 b) Cartographie par diffraction de rayons X rasants d'un échantillon similaire. On mesure simultanément la diffraction par le substrat et par les nanoparticules cristallines.
 c) Evolution sous CO puis CO+O₂ du paramètre de maille pour différents types de particules.
 d) Evolution des intensités diffractées associées à chaque type de particule.

Ces études démontrent qu'une compréhension fine des phénomènes physico-chimiques se produisant pendant les réactions sous gaz peut être atteinte, grâce à la combinaison de techniques operando complémentaires, donnant des informations morphologiques, structurales et chimiques sur les nanoparticules. Elles montrent ici que la structure du catalyseur est complètement modifiée en présence des gaz. Elles ouvrent la voie à des études plus approfondies pendant les réactions catalytiques en conditions proches des conditions réelles, afin de mieux comprendre les détails de celles-ci et, *in fine*, de permettre une optimisation des caractéristiques des catalyseurs.

Référence

Gas-induced selective re-orientation of Au–Cu nanoparticles on TiO₂ (110)

Axel Wilson, Aude Bailly, Romain Bernard, Yves Borensztein, Alessandro Coati, Bernard Croset, Hervé Cruguel, Ahmed Naitabdi, Mathieu Silly, Marie-Claire Saint-Lager, Alina Vlad, Nadine Witkowski, Yves Garreau, Geoffroy Prévot

Nanoscale, 11, 752 (2019)

<https://dx.doi.org/10.1039/C8NR07645F>

Contact

Geoffroy Prévot : geoffroy.prevot@insp.jussieu.fr