

De l'or pour stabiliser les catalyseurs !

Contrôler le vieillissement d'un catalyseur est d'importance cruciale pour conserver ses propriétés. C'est particulièrement vrai pour des nanoparticules bimétalliques dont la composition peut être modifiée lors de la réaction catalysée. Alors que jusqu'à présent, les observations sur la stabilité des catalyseurs se faisaient essentiellement « post mortem », c'est-à-dire après usage, des chercheurs de l'équipe Physico-chimie et dynamique des surfaces de l'INSPI, en collaboration avec des collègues du synchrotron SOLEIL, ont suivi individuellement par microscopie à effet tunnel (STM) l'évolution sous oxygène de nanoparticules Au-Cu supportées sur $\text{TiO}_2(110)$. Ces expériences ont permis de montrer le lien direct entre stabilité et composition en Au : alors que des particules de cuivre pur se dissocient sous O_2 , des particules bimétalliques comprenant au moins 20% d'Au sont stables. Un effet qui s'explique par la modification de la structure électronique locale du Cu induite par l'Au.

Deux points clés ont permis l'obtention de ces résultats. En premier, nous avons mesuré individuellement la composition des particules, et, en second, nous avons suivi simultanément quatre régions de l'échantillon correspondant à des particules d'Au, de Cu, d'Au-Cu et à la surface nue. Les particules ont ainsi été suivies de leur synthèse jusqu'à leur exposition à de faibles pressions d'oxygène (jusqu'à 10^{-5} mbar) et ce, pour exactement les mêmes conditions expérimentales pour toutes les compositions. Pour cela, nous avons évaporé successivement l'or puis le cuivre, en laissant la pointe du microscope en contact tunnel avec la surface (cf. figure 1a et b). Cela permet de créer des cônes d'ombres sur la surface où il n'y a pas de métal déposé, et ainsi, 4 régions distinctes sur l'échantillon (cf. figure 1c). On peut également retrouver la composition des particules à partir de leur hauteur - mesurée précisément après évaporation d'Au et après évaporation de Cu - et de leur morphologie - précédemment déterminée par diffraction/diffusion de rayons X sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL.

Pour obtenir des mesures les plus précises possible, des outils d'analyse spécifiques d'images STM ont été spécialement développés.

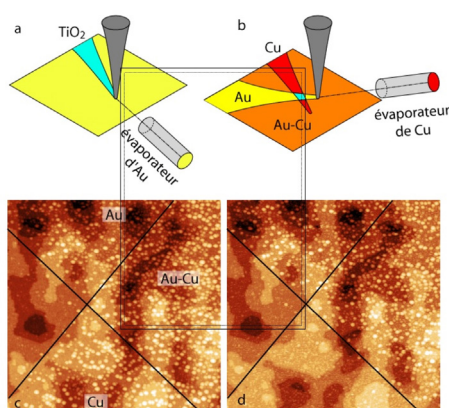


Figure 1

Principe de l'évaporation successive sous pointe STM d'Au et de Cu (a et b). Images de microscopie tunnel du dépôt obtenu à la fin des évaporations (c) et sous 10^{-5} mbar d'oxygène (d), à l'intersection des cônes d'ombre. c) Schéma (l'observation se fait dans la direction transverse γ) ; d) Observation en temps réel de la croissance de deux grains eutectiques (alliage transparent Cu_2Au ; barre : 20 μm).

La figure 1d montre qu'après exposition à 10^{-5} mbar d' O_2 , les particules de Cu ont entièrement disparu, alors que les particules d'Au et les particules de composition moyenne $Au_{40}Cu_{60}$ sont stables. Les atomes d'Au ont donc un effet stabilisant pour des particules bimétalliques exposées à l'oxygène. Elles empêchent les atomes de Cu de quitter les particules et former des complexes atomes de Cu-oxygène à la surface du TiO_2 . Pour déterminer précisément l'effet de l'or, nous avons synthétisé des particules de composition variable en Cu. Pour cela, la pointe STM a été déplacée pendant l'évaporation d'Au de manière à créer un dégradé de composition autour du cône d'ombre. L'observation des particules après exposition à l'oxygène montre que celles-ci n'évoluent pratiquement pas si leur composition en Au est supérieure à 20%, et ce, indépendamment de leur taille (cf. figure 2). En dessous de cette composition critique, la hauteur des particules diminue, et certaines disparaissent, signe de la perte en Cu. On peut estimer la composition finale des particules restantes: elle est en moyenne $Au_{20}Cu_{80}$. Ce résultat s'interprète aisément : les particules de composition en Cu supérieure à 80% perdent des atomes de Cu jusqu'à atteindre la composition $Au_{20}Cu_{80}$.

Reste à déterminer l'origine de cette stabilité. Des mesures de diffraction de rayons X et de photoémission effectuées sur les lignes SIXS et Tempo de SOLEIL apportent des informations complémentaires : sous oxygène, le Cu s'agrège à la surface des particules. On peut donc exclure un effet protecteur d'une couche d'Au en surface. L'explication est à chercher au niveau de la densité d'états électroniques locale : l'Au modifie la position de la bande d du Cu par un effet d'alliage. Celle-ci est alors plus éloignée du niveau de Fermi, ce qui entraîne une diminution de la probabilité d'adsorption dissociative de l'oxygène et de formation d'un complexe adatome de Cu-oxygène.

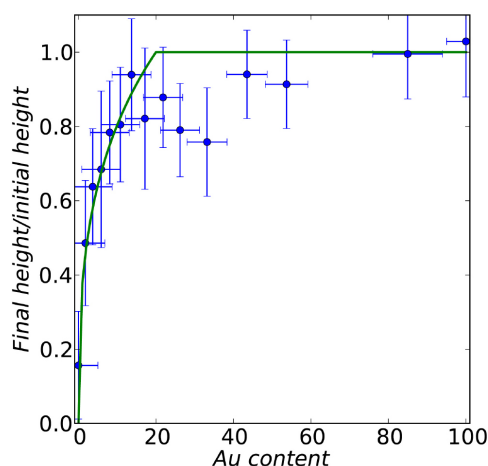


Figure 2
Evolution relative de hauteur pour des particules $AuxCu_{100-x}$ sous 10^{-5} mbar d'oxygène. Chaque point correspond à une moyenne sur plusieurs particules. La courbe continue est l'évolution attendue pour des particules perdant des atomes de Cu jusqu'à atteindre la composition critique $Au_{20}Cu_{80}$.

Ces résultats constituent un nouveau jalon dans l'étude de l'évolution sous réaction de catalyseurs à base d'alliages métalliques. En complément, nous étudions les propriétés catalytiques de ces mêmes particules Au-Cu par des mesures de réactivité pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. En collaboration avec D. Loffreda de l'ENS-Lyon, une modélisation *ab-initio* des nanoparticules supportées et de leur évolution sous gaz est également en cours. La compréhension fine des effets d'alliage sur la stabilité et la réactivité de nanoparticules permet d'envisager un design plus rationnel pour les catalyseurs du futur.

Référence

Critical Au Concentration for the Stabilization of Au–Cu Nanoparticles on Rutile against Dissociation under Oxygen

A. Wilson, R. Bernard, Y. Borensztein, B. Croset, H. Cruguel, A. Vlad, A. Coati, Y. Garreau, G. Prévot, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6, 2050 (2015)
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00791>

Contacts

prevot@insp.jussieu.fr