



**HAL**  
open science

# Structure, morphologie et activité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>(110) : une étude in operando par GIXD et GISAXS au cours de l'oxydation du CO

Issam Laoufi

► **To cite this version:**

Issam Laoufi. Structure, morphologie et activité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>(110) : une étude in operando par GIXD et GISAXS au cours de l'oxydation du CO. Physique [physics]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENY070 . tel-00681873

**HAL Id: tel-00681873**

**<https://theses.hal.science/tel-00681873>**

Submitted on 22 Mar 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE**

Spécialité : **Physique / nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Issam LAOUFI**

Thèse dirigée par **Marie-Claire SAINT-LAGER**

préparée au sein de l'Institut NEEL, CNRS/UJF

dans l'École Doctorale de Physique

**Structure, morphologie et activité catalytique  
des nanoparticules d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>(110) :  
une étude *in operando* par GIXD et GISAXS  
au cours de l'oxydation du CO**

Thèse soutenue publiquement le **13 décembre 2011**

devant le jury composé de :

<b>M Claude HENRY</b>	<b>Président</b>
<b>M Yves GARREAU</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme Catherine LOUIS</b>	<b>Rapporteuse</b>
<b>Mme Yvette JUGNET</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>M Roberto FELICI</b>	<b>Examineur</b>
<b>M Gilles RENAUD</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mme Marie-Claire SAINT-LAGER</b>	<b>Examinatrice</b>





*A la mémoire de ma grand-mère...*



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au département MCMF à l'institut Néel/CNRS à Grenoble. Je tiens donc à remercier Monsieur Benoit Boulanger ancien directeur du département, et Monsieur Alain Ibanez qui lui a succédé par la suite, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je souhaite remercier particulièrement madame Marie-Claire Saint-Lager pour m'avoir encadré, dans d'excellentes conditions, durant ces trois ans de thèse. Je la remercie pour la formation scientifique et technique qu'elle m'a apportée, pour son soutien, ses qualités humaines et pour m'avoir corrigé ce manuscrit. Je suis sincèrement très heureux de l'avoir eu comme directrice de thèse.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Catherine Louis et Yves Garreau pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Claude Henry, président du jury de thèse, Roberto Felici, Yvette Juget et Gilles Renaud, examinateurs, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Cette thèse à caractère expérimental n'aurait pu aboutir sans l'aide et la compétence technique et scientifique de Stéphanie Garaudée, Pierre Taunier, Aude Bailly et Pierre Dolle. Je tiens à les remercier pour leur disponibilité, leur savoir-faire et leurs conseils.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration avec l'institut des nanoSciences de paris (INSP). Toute ma gratitude va à Rémi Lazzari, Jacques Jupille, Gregory Cabailh et Hervé Bruckel qui ont largement contribué à l'avancement de ce travail. Je les remercie pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir, toujours très précieuses.

Je tiens à remercier toutes les personelles de la ligne de lumière BM32, avec qui j'ai travaillé lors des expériences à l'ESRF : Odile Robach et Olivier Ulrich. Je les remercie pour leur aimable accueil et pour leur participation.

Un grand merci à l'ensemble des membres du MCMF et particulièrement à l'équipe SIN pour leur accueil chaleureux et leur gentillesse.

Bien évidemment je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement mes parents, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté au cours de ces longues années d'études et sans lesquels je n'en serai pas là aujourd'hui. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Je ne saurais finir sans avoir une pensée amicale pour l'ensemble des stagiaires, thésards ou post-docs (Adrien B, Anne L, Audrey D, Cécile P, Emmanuelle J, Pierre D, Sandra P. R, Simon J, Houmed G, Julien L, Lihua C, Marta E, Marcio S, Mehdi M, Vincent K, Vinicius Q et tous ceux que je n'ai pas cité) à qui je garderai un très bon souvenir de ces trois années passées.

# Liste des acronymes et abréviations

AES	Auger Electron Spectroscopy
CFC	Cubique à Faces Centrées
CN	Coordination Number
EJM	Epitaxie par Jet Moléculaire
ESR	Electron-Spin Resonance
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility.
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
GISAXS	Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering
GIXD	Grazing incidence X-ray diffraction
GMT	Goniomètre Multi-Techniques
IRAS	Infrared Reflection Absorption Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MC	Monocouche
NP	Nanoparticules
STM	Microscopie à effet tunnel
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
TOF	Turn Over Frequency
UHV	Ultra Haut Vide
u.r.r.	Unités du réseau réciproque
XANES	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy



XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
2D	bidimensionnel(le)
3D	tridimensionnel(le)

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	9
<b>Chapitre 1 L'or et la catalyse</b> .....	13
1- Introduction .....	13
L'or : de l'état massif .....	13
... à l'échelle nanométrique .....	14
2- La catalyse .....	15
2-1 Qu'est ce qu'un catalyseur ?.....	15
2-2 La catalyse en science des surfaces .....	17
2-2-1 Pourquoi l'or massif est-il inerte ? .....	17
2-2-2 Modifier la réactivité d'une surface .....	20
2-2-3 Comment rendre l'or moins noble ? .....	22
3- Origines de l'activité catalytique de l'or pour l'oxydation du CO.....	25
3-1 Nature des sites actifs .....	25
3-1-1 Rôle du substrat.....	26
3-1-2 Sites de basse coordinence .....	28
3-1-3 Effet quantique de taille.....	29
3-1-4 Particules 2D .....	30
3-1-5 Nanoparticules ioniques et particules sub-nanométriques.....	31
3-2 Mécanismes de la réaction d'oxydation du CO .....	33
4- Relation entre les paramètres structuraux et géométriques des nanoparticules d'or supportées et leur activité catalytique	37
5- Etude <i>in operando</i> de catalyseurs modèles par GISAXS et par diffraction X : du gap de pression au gap de structure.....	41
Références.....	44

<b>Chapitre 2 Techniques expérimentales</b> .....	49
1- Introduction .....	49
2- Description du dispositif expérimental.....	51
2-1 Chambre de préparation.....	51
2-2 Chambre de réaction .....	52
2-3 Distribution de gaz.....	54
2-4 Diffractomètre et mécanique de positionnement de l'échantillon.....	56
2-5 Adaptation de la chambre de réaction pour le GISAXS.....	58
3- Méthodes expérimentales .....	59
3-1 Préparation des échantillons.....	59
3-1-1 Préparation du substrat.....	60
3-1-2 Réalisation du dépôt d'or .....	60
3-2 Analyse des gaz .....	61
3-2-1 Principe de la spectrométrie de masse .....	61
3-2-2 Application au suivi de la réaction d'oxydation du CO .....	61
3-3 Mesures sous faisceau X.....	64
3-3-1 Principe des mesures.....	64
3-3-2 Particularité des rayons X en incidence rasante.....	66
3-3-3 Réseau réciproque de $\text{TiO}_2(110)$ .....	66
Références.....	68
<b>Chapitre 3 Relation entre la taille et l'activité catalytique de nanoparticules d'or supportées</b> .....	69
Introduction .....	69
<b>Partie I Optimisation des paramètres expérimentaux et procédure d'analyse de l'activité catalytique</b> .....	71
1- Méthode expérimentale de la détermination de la réactivité .....	72
1-1 Optimisation des conditions de mesure de l'activité catalytique .....	72
1-1-1 Contrôle de la quantité de CO introduite dans la chambre de réaction.....	73

1-1-2 Stabilité des mesures d'activité .....	73
1-2 Analyse quantitative de l'activité catalytique pour l'oxydation du CO. ....	74
1-2-1 Conversion des courants ioniques $I_{28}$ et $I_{44}$ en pressions partielles $P_{CO}$ et $P_{CO_2}$ .....	74
1-2-2 Calcul de l'activité catalytique .....	78
1-2-3 Evaluation de la réactivité résiduelle. ....	81
2- Dépendance de l'activité en fonction de la quantité d'or déposé.....	82
2-1 Résultats obtenus en laboratoire .....	82
2-2 Résultats obtenus à l'ESRF .....	84
2-3 Relations entre l'activité catalytique et la quantité d'or déposée.....	85
<b>Partie II Variation de l'activité catalytique en fonction de la taille des nanoparticules d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>(110).....</b>	<b>87</b>
1- Introduction .....	87
2- La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS)....	87
2-1 Principe de la technique .....	88
2-2 Formalisme.....	90
2-3 Analyse quantitative.....	91
3- Détermination <i>in operando</i> des paramètres géométriques .....	94
3-1 Evolution GISAXS en UHV .....	94
3-2 Evolution GISAXS au cours de la réaction d'oxydation de CO.....	95
4- Dependence de la taille et l'activité catalytique.....	96
4-1 Comparaison des résultats enregistrés en UHV et pendant la réaction...	96
4-2 Relation entre la taille et l'activité catalytique des nanoparticules d'or ....	99
5- Comparaison aux résultats connus.....	100
Conclusion.....	103
Références.....	105

<b>Chapitre 4 Evolution des nanoparticules d'or sous l'effet des gaz réactifs</b>	107
1- Introduction	108
1-1 Croissance des nanoparticules	108
1-2 Mûrissement d'Ostwald	109
1-3 Migration et coalescence des particules	111
1-4 Contexte de l'étude sur les nanoparticules d'or supportés	112
1-5 Méthode expérimentale	113
1-5-1 Protocole expérimental	113
1-5-2 Méthode de suivi des particules	114
2- Evolution des nanoparticules d'or sous gaz réactifs	115
2-1 Evolution selon la taille	115
2-2 Evolution des nanoparticules selon la nature du gaz	117
2-2-1 Effet de l'oxygène et de la température	117
2-2-2 Effet du CO et du mélange réactionnel	119
2-2-3 Variation de la distance inter-particules sous l'effet des gaz réactifs selon la direction cristallographique du TiO <sub>2</sub> (110)	120
3- Corrélation entre l'évolution des nanoparticules sous gaz réactifs et leur activité catalytique	124
Conclusion	129
Références	131
<b>Chapitre 5 Cristallographie des nanoparticules d'or sur TiO<sub>2</sub>(110) au cours de la réaction d'oxydation du CO</b>	107
1- Introduction	133
2- Epitaxie des nanoparticules d'or sur TiO <sub>2</sub> (110)	134
3- Empilement CFC	137
4- Méthode expérimentale	139
5- Evolution des spectres de diffraction sous environnement gazeux	141

6- Structure cristallographique des NPs d'or en cours de réaction.....	143
7- Paramètre de maille des nanoparticules d'or en cours de réaction.....	145
7-1 Dans le plan.....	145
7-2 Hors du plan.....	146
8- Taille des domaines en condition de réaction déterminée par GIXD...	147
8-1 Détermination du diamètre des nanoparticules .....	147
8-2 Détermination de la hauteur des nanoparticules .....	148
Conclusion .....	150
Références.....	152
<b>Conclusion générale</b> .....	153
<b>Résumé</b> .....	157



## Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans l'objectif de comprendre les propriétés catalytiques de l'or. Deux découvertes clés ont fait de l'or, le plus noble des métaux, un enjeu des recherches en catalyse. En 1985, Hutchings prévoyait que l'or serait le meilleur des catalyseurs pour la conversion d'acétylène en chlorure de vinyle. Quelques années plus tard, Haruta et coll. montrait que l'or pouvait être un catalyseur très actif à des températures modérées pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone dès lors qu'il se présente sous forme de particules de diamètre inférieur à 5 nm et qu'il est supporté sur des oxydes tels que  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Depuis, un grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux a été consacré aux propriétés catalytiques de l'or sans pour autant aboutir à les comprendre. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le mécanisme de la réaction d'oxydation du CO sur ces nanoparticules même si c'est l'une des réactions les plus simples qui existe.

Le fait que la taille apparaisse comme un facteur déterminant de ces propriétés nous a incités à nous intéresser à ce sujet. En effet, notre équipe s'est impliquée dans le développement d'un appareillage permettant le suivi *in operando*, par des techniques de diffusion des rayons x, des surfaces de catalyseurs modèles au cours d'une réaction chimique donnée. Nous avons donc l'outil qui, pour la première fois à notre connaissance, pouvait permettre la caractérisation de la taille, de la morphologie et de la structure des nanoparticules d'or en même temps que la mesure de leur activité catalytique. C'est dans cette optique qu'a été entreprise cette étude *in operando* par diffusion aux petits angles et aux grands angles, en incidence rasante, au cours de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone sur des nanoparticules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2(110)$ .

Le premier chapitre donne quelques éléments bibliographiques sur l'or et la catalyse, concernant la théorie et les modèles qui ont été proposés pour expliquer les propriétés catalytiques de l'or en relation avec les propriétés physico-chimiques qui apparaissent à l'échelle nanométrique. Il revient sur le lien qui existe entre la réactivité de l'or et ses paramètres géométriques et structuraux. Il se conclut en situant ce travail dans la dynamique des



développements menés dans notre équipe en vue de combler le fossé entre l'approche « science des surfaces » et les catalyseurs réels.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de l'ensemble du dispositif : la chambre de préparation des catalyseurs modèles, la chambre de réaction où sont réalisées simultanément les mesures d'activité catalytiques et de diffusion des rayons x, le dispositif de distribution de gaz, le diffractomètre sur lequel notre appareillage fonctionne à l'ESRF. Les méthodes expérimentales sont ensuite présentées : la préparation des échantillons, le suivi des gaz par spectrométrie de masse d'où est déduite l'activité catalytique des nanoparticules d'or, le principe de la diffusion aux petits angles en incidence rasante (acronyme anglais GISAXS) et de la diffraction X en incidence rasante (GIXD).

La mesure de la relation entre la taille des nanoparticules et leur activité catalytique est exposée dans le chapitre trois. Celui-ci est divisé en deux parties. Dans la première, seront expliqués les tests réalisés en laboratoire afin d'optimiser le dispositif et la procédure expérimentale pour obtenir une mesure du taux de conversion du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) avec une grande précision et une bonne reproductibilité. C'est dans cette phase qu'ont été déterminées les épaisseurs des dépôts d'or qui correspondent aux meilleures activités pour mieux cibler les mesures sous faisceau X. La relation entre les paramètres géométriques des nanoparticules, déterminés par GISAXS, et leur activité catalytique est décrit dans deuxième partie de ce chapitre après avoir présenté la procédure d'analyse GISAXS.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'évolution des nanoparticules d'or quand elles sont exposées aux gaz réactifs en distinguant l'effet de la température, de chacun des gaz et l'action spécifique du mélange réactif composé d'oxygène et du CO. Les résultats de ce chapitre soulignent l'importance des études *in operando* pour établir une relation entre les paramètres géométriques des particules et leur activité.

Le cinquième chapitre est consacré à la détermination des paramètres structuraux par GIXD et les changements qui interviennent en conditions de réaction par rapport au cristal d'or massif. Nous montrerons comment nous pouvons en conclure que les particules vues par GISAXS sont les mêmes que

celles par GIXD afin de corrélérer ces changements structuraux avec la relation établie entre la taille et l'activité catalytique par GISAXS.



# Chapitre 1

## L'or et la catalyse

### 1- Introduction

#### L'or : de l'état massif ...

L'or est de tous les métaux celui qui a le plus fasciné l'homme par son aspect jaune et brillant, sa rareté et son inaltérabilité. A l'état brut, il se trouve sous forme de poudre (sables aurifères) ou de grains plus ou moins gros (les pépites). Il existe aussi, plus rarement, sous forme de minerais (calavérite ou krennélite  $\text{AuTe}_2$ ). Ses propriétés les plus utilisées dans l'industrie sont sa malléabilité, sa réflectivité, sa résistance à la corrosion et ses bonnes conductivités thermique et électrique.

Quelques unes de ses propriétés physiques sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous.

Symbole	Au
Numéro atomique	79
Configuration électronique	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Masse volumique	$13.3 \text{ g.cm}^{-3}$ à $20^\circ\text{C}$
Masse atomique	$196.96655 \text{ g.mol}^{-1}$
Structure cristalline	Cubique faces centrées
Rayon atomique (Van der Waals)	0.144 nm
Etat d'oxydation	III et I

Tableau 1 : Propriétés physiques de l'or massif

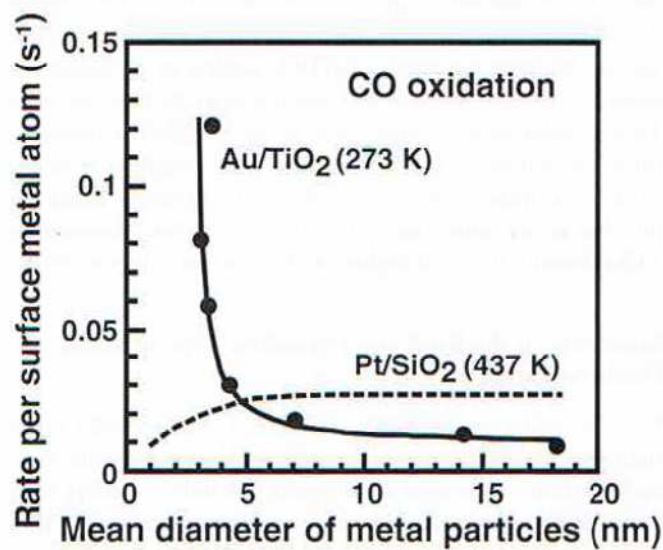
Chimiquement, l'or massif est très peu réactif. Il appartient à la catégorie des métaux nobles qui comprend aussi l'argent et le platine. L'or est le plus électronégatif des métaux. Il possède une très grande affinité électronique, supérieur à celle de l'oxygène. C'est le seul métal d qui n'a pas d'oxyde stable, seul existe  $Au_2O_3$  qui est métastable. Ses états d'oxydation sont +1 et +3 et permettent l'obtention de complexes où il est tétra coordonné. Ses composés les plus stables sont les chlorures.

### **... à l'échelle nanométrique**

Dans les années 70, Bond et Sermon ont découvert que, sous la forme de petites particules nanométriques dispersés sur un support de  $SiO_2$  ou de  $Al_2O_3$ , l'or pourrait catalyser la réaction d'hydrogénation des alcènes linéaires à des températures modérées [Bond1973][Sermon1979]. Toujours à la même époque, Parravano et ses collègues ont constaté que les nanoparticules d'or dispersées sur  $MgO$  et  $Al_2O_3$  sont actives pour les réactions de transfert d'hydrogène et d'oxygène [Cha1979][Galvano1978].

Cependant, les activités catalytiques mesurées pour ces réactions d'hydrogénation et d'oxydation étaient très en dessous de celles obtenues avec d'autres métaux nobles, c'est pourquoi les études sur l'or restaient peu nombreuses dans le domaine de la recherche en catalyse.

Cette situation a changée lorsque Haruta a démontré que les nanoparticules d'or supportées sur des oxydes métalliques étaient, en fait, des catalyseurs très actifs pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). Les nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm, supportées sur des oxydes réductibles ( $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ), sont si actives qu'elles peuvent catalyser la réaction d'oxydation du CO même au dessous de la température ambiante (à 200 K) [Haruta1987, 1989]. Son activité est meilleure que celle du platine [Bamwenda1997] et sa variation en fonction de la taille est très différente (voir figure 1). En effet, le TOF (Turn Over Frequency), qui mesure la vitesse de conversion du CO en  $CO_2$  par seconde et par atomes de surface, est stable pour le platine, voire diminue quand la taille des nanoparticules décroît. En revanche, pour les nanoparticules d'or, la diminution du diamètre au-dessous de 5 nm entraîne une forte augmentation du TOF.



**Figure 1** : Dépendance du « Turn over frequency » (TOF) en fonction du diamètre des nanoparticules par Pt/SiO<sub>2</sub> et Au/TiO<sub>2</sub> pour la réaction d'oxydation du CO [extrait de Haruta2003].

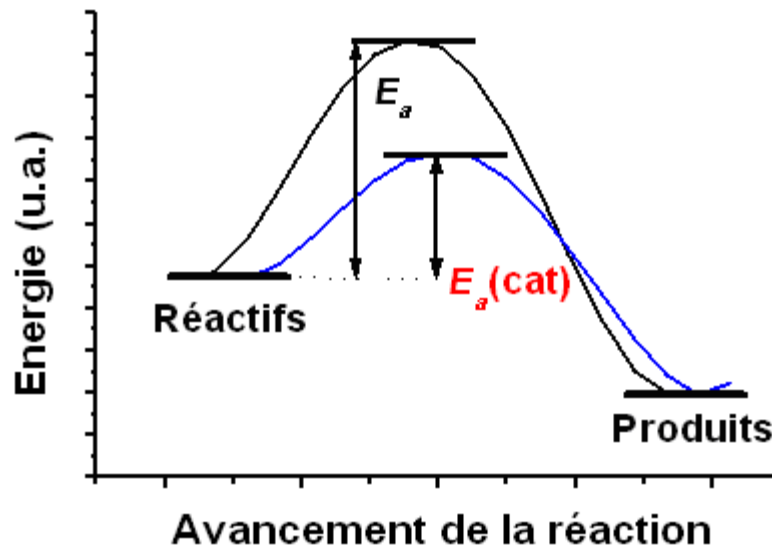
Depuis lors, une activité et une sélectivité inhabituelle des nanoparticules d'or supportées ont été rapportées pour diverses réactions notamment la synthèse du méthanol à partir de CO<sub>2</sub> [Sakurai1996], la réduction du NO par H<sub>2</sub>, la réaction de « water gas shift » [Sakurai1997], l'époxydation du propène [Hayashi1998], l'hydrogénation du CO et du CO<sub>2</sub> [Hiroaki1993] ainsi que d'autres réactions impliquant les halogènes [Bond1999], [Haruta2003b].

## 2- La catalyse

### 2-1 Qu'est ce qu'un catalyseur ?

Un catalyseur est un composé capable d'accélérer et d'orienter une réaction chimique, en général dans des conditions plus douces de température et de pression, vers la formation des produits désirés sans subir globalement de modification au cours de celle-ci. Il subsiste intégralement à la fin de la réaction.

L'action d'un catalyseur consiste en une diminution de l'énergie d'activation  $E_a$  (Figure 2). Il ne peut pas rendre possible une réaction thermodynamiquement impossible. Il ne fait qu'augmenter la vitesse de réaction (ou la sélectivité), c'est une action cinétique.



**Figure 2** : Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est  $E_a$  sans catalyseur et  $E_a(\text{Cat})$  en présence d'un catalyseur.

Deux types de catalyse sont classiquement distingués :

- ✓ Catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide).
- ✓ Catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (solide/gaz ou solide/liquide).

Dans le cas qui nous intéresse, à savoir la réaction d'oxydation du CO sur des nanoparticules d'or supportées, le catalyseur est solide et les réactants (CO et  $\text{O}_2$ ) en phase gazeuse. Il s'agit donc de catalyse hétérogène.

La réaction débute par l'adsorption d'au moins un des réactants sur la surface, ce qui tend à affaiblir ses liaisons intramoléculaires, voire à les dissocier. La réaction proprement dite s'effectue en un certain nombre d'étapes consécutives, puis les produits se désorbent, libérant le site actif pour un prochain cycle.

L'efficacité du catalyseur ne dépend que du nombre des sites d'adsorption qui se trouvent en surface et non pas de son volume. Il y a donc tout intérêt à maximiser la surface du catalyseur par rapport au volume. C'est pour cela que les petites particules ou les films, ayant un grand nombre d'atomes exposés en surface sont des candidats idéaux pour ce type d'applications. A titre d'exemple, un pot

catalytique automobile a une surface effective supérieure à  $10^4 \text{ m}^2$ . Les métaux utilisés en catalyse hétérogène sont principalement les métaux de transition : Pd, Pt, Ir, Ag.

En termes de performance, un catalyseur est caractérisé par deux grandeurs principales: l'activité et la sélectivité. La première correspond au nombre de molécules de produit formées par seconde et par unité de surface du catalyseur. Le terme de sélectivité a un sens lorsque la réaction peut conduire à plusieurs produits. Il désigne alors la proportion de molécules réactives convertie en produit souhaité. Un autre paramètre important est la durée de vie du catalyseur liée à sa capacité à se régénérer. Cette dernière est affectée par différents facteurs tels que la contamination des sites actifs par des espèces autres que celles mises-en-jeu lors de la réaction ou encore la dégradation par mûrissement due à des conditions d'utilisation souvent rudes (température et/ou pression élevée(s)).

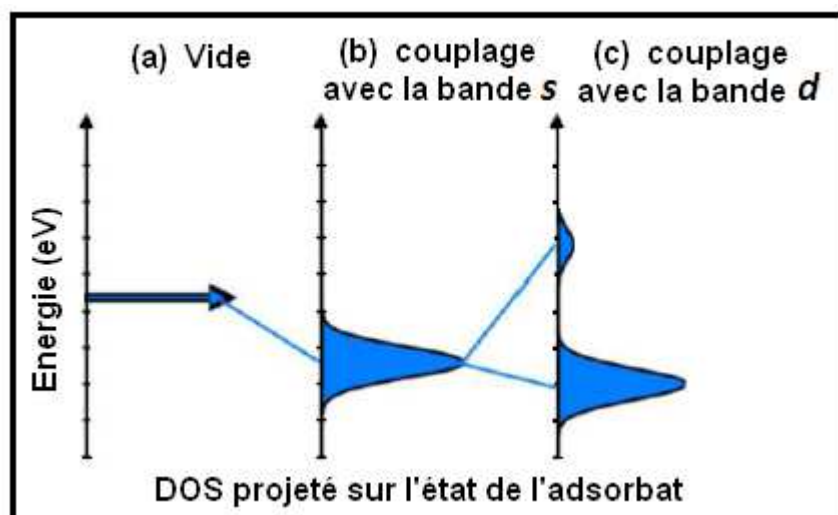
## **2-2 La catalyse en science des surfaces**

### **2-2-1 Pourquoi l'or massif est-il inerte ?**

En 1995, Hammer et Nørskov ont proposé de décrire la réactivité des métaux *d* et de leurs alliages par la théorie de la bande *d*. Celle-ci relie le taux de remplissage de la bande de valence à la force d'interaction métal-adsorbat et à son corolaire la barrière d'activation pour une réaction [Hammer1995]. Ils ont montré que les liaisons chimiques entre les surfaces métalliques et les adsorbats sont régies par les orbitales *s* et *p* du métal mais que ces interactions sont relativement constantes. En conséquence, c'est le couplage entre les orbitales *d* du métal et les orbitales des adsorbats qui détermine la force de leur interaction avec ces métaux [Mavrikakis1998][Rodrigues1992].

Ce couplage peut être décrit en deux étapes comme illustré sur la figure 3. D'abord, le couplage du niveau d'énergie de l'adsorbat avec les électrons des bandes *s* et *p* conduit à un élargissement et à un abaissement de son énergie (figure 3b). Puis, celui-ci interagit avec la bande étroite *d* en donnant un état liant encore plus bas en énergie et un état anti-liant plus élevé dont l'occupation va dépendre du remplissage de la bande *d* (figure 3c).

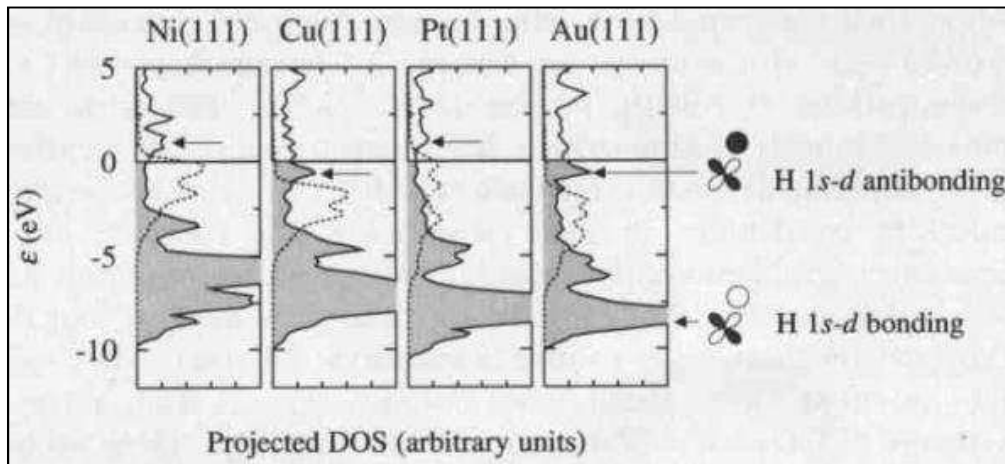




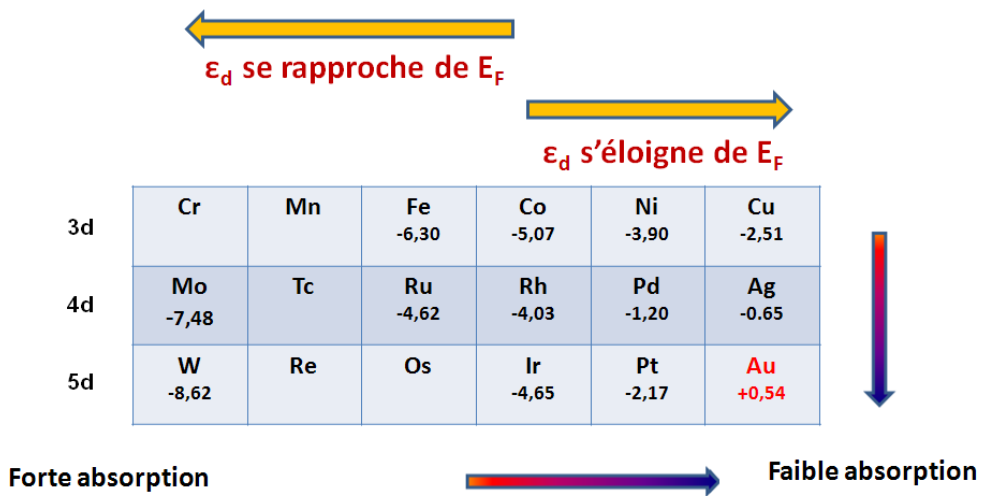
**Figure 3** : Schéma illustrant la formation de la liaison chimique entre la bande de valence d'un adsorbat à 1 électron et les états *s* et *d* à la surface d'un métal de transition

D'après Hammer et Nørskov, la force de cette chimisorption dépend essentiellement de ce remplissage des orbitales antiliantes. Plus ces orbitales sont situées au-dessus du niveau de Fermi ( $\epsilon_F$ ), plus elles sont vides et plus la chimisorption est forte. Dans leur étude de la dissociation de l'hydrogène sur les faces (111) des métaux, Ni, Cu, Pt et Au, ils ont calculé que l'orbite anti-liante était au dessus du niveau de Fermi pour le nickel et le platine et au dessous pour le cuivre et l'or (voir figure 4) [Hammer1995b]. Il en résulte une faible répulsion de la molécule de  $H_2$  sur le cuivre et une liaison complètement instable sur l'or.

Il s'avère que le paramètre, qui permet de décrire la réactivité, est la position du centre de la bande *d*,  $\epsilon_d$ , par rapport au niveau de Fermi. De là découle l'écart en énergie entre les orbitales de la molécule adsorbée, le remplissage de l'état anti-liant mais aussi le recouvrement avec les autres orbitales.



**Figure 4 :** La densité d'états à un électron (DOS) (lignes solides) pour un atome d'hydrogène chimisorbé sur la face (111) de Ni, Cu, Pt et Au. Le DOS est projeté sur l'état  $1s$  de l'atome d'hydrogène. La partie grisée, au dessous du niveau de Fermi qui est la référence pour l'échelle des énergies, représente les états occupés. Lorsque l'état anti-liant  $1s-d$  (indiqué par des flèches) est rempli, comme pour le cuivre et l'or, il n'y a pas adsorption. [Les lignes pointillées représentent le DOS des bandes  $d$  des surfaces métalliques propres] (Extrait de [Hammer1995b]).



**Tableau 2 :** Energies de dissociation de la molécule d'oxygène pour les métaux de transition, 3d 4d et 5d sur la face (210) de la structure cubique centrée (Fe Mo et W) et sur la face (211) de la structure cubique faces centrées pour les autres (d'après [Jansens2007][Hvolbaek2007]).

Cette approche permet de bien rendre compte de la réactivité des surfaces des métaux de transition telle que celle pour la dissociation de l'oxygène comme l'illustre le tableau 2. Le centre des bandes  $d$  du cuivre, de l'argent et de l'or est

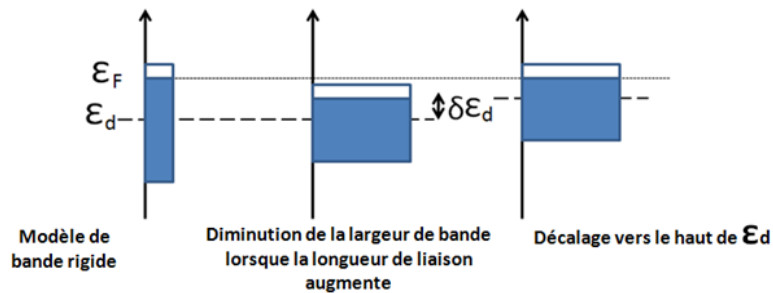
nettement plus bas par rapport au niveau de Fermi que celui des autres métaux situés à gauche du tableau périodique. Cela signifie que les orbitales liante et antiliante sont entièrement remplies d'électrons. Comme le remplissage des orbitales antiliantes affaiblit l'énergie de chimisorption, cette dernière est assez faible pour les métaux de la colonne de Au. Un autre effet doit être pris en compte pour expliquer que dans cette même colonne, la réactivité diminue du haut vers le bas du tableau : l'élargissement de la bande  $d$ . Celle-ci croît des métaux  $3d$  à  $5d$  et se recouvre avec l'orbitale  $2p$  de l'oxygène. En vertu du principe d'exclusion de Pauli, qui interdit à deux électrons d'être dans le même état, ce recouvrement induit une interaction répulsive entre les orbitales d'adsorbat et la bande  $d$  du métal. Comme la bande  $d$  de l'or est plus large que celles de l'argent et du cuivre, la répulsion avec l'orbitale  $2p$  de l'oxygène est plus prononcée, et l'énergie d'adsorption est la plus faible. Comme de plus l'énergie nécessaire pour briser la liaison d'oxygène moléculaire est plus élevée que son énergie d'adsorption, cela explique la très haute inertie de l'or vis-à-vis de l'oxygène. Ainsi parmi tous les métaux  $d$ , seul l'or montre une chimisorption endothermique pour la molécule d'oxygène.

### **2-2-2 Modifier la réactivité d'une surface**

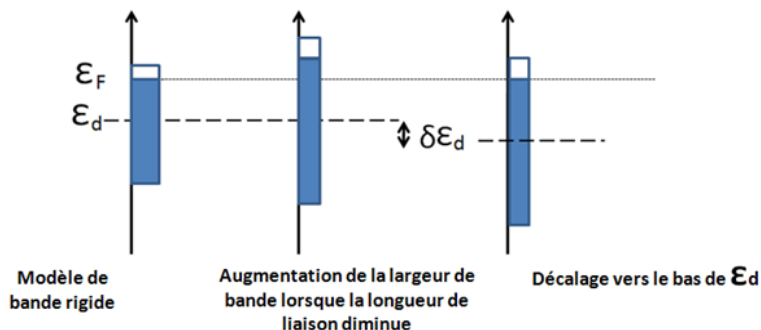
Jusqu'à présent nous avons considéré la réactivité des métaux l'un par rapport à l'autre selon leur place dans le tableau de Mendeleïev. Cette réactivité peut évoluer substantiellement lorsque le métal subit des modifications qui peuvent être géométriques comme pour un film contraint par épitaxie sur un autre métal ou électroniques comme dans un alliage.

Sous l'action d'une contrainte, la largeur de la bande  $d$  varie mais son taux de remplissage reste constant. Cet effet est illustré sur la figure 5 dans le cas d'une bande  $d$  à moitié remplie (c'est-à-dire pour la plupart des éléments situés sur la partie droite de la classification périodique comme le sont les métaux catalytiques). Une contrainte en compression (respectivement en tension) génère un élargissement (rétrécissement) de la bande  $d$  ce qui se traduit par un décalage vers le bas (haut) du centre de la bande. Dans ce cas la réactivité de la surface va diminuer (augmenter).

### Atome de surface en tension



### Atome de surface en compression

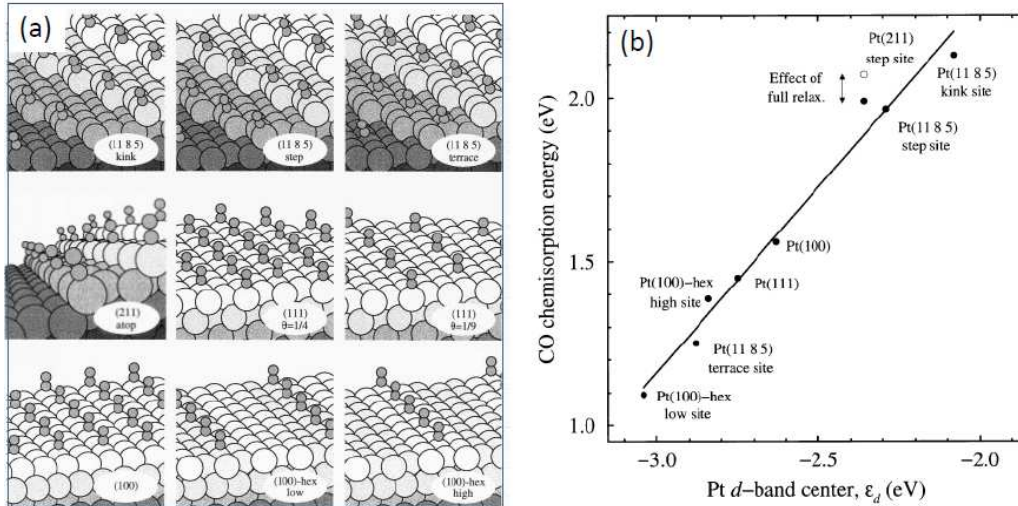


**Figure 5 :** Variation de la position du centre de la bande  $d$   $\epsilon_d$ , par rapport au niveau de Fermi  $\epsilon_F$ , en fonction du signe de la contrainte, pour des taux de remplissage supérieurs à 0.5, celui-ci (aire bleue) restant constant.

Une étude expérimentale menée par Gsell et collaborateurs. [Gsell1998] consolide ce modèle. Ils ont étudié par STM (Scanning Tunneling Microscopy) l'adsorption d'oxygène sur une surface de Ru(0001) qui présente des zones contraintes en tension et en compression. Ces différentes zones ont été obtenues par implantation de bulle d'argon sous la surface. L'oxygène vient s'adsorber uniquement sur les régions du substrat contraintes en tension montrant que la chimisorption est plus forte sur ces zones.

Une étude théorique met en évidence une autre application de ce modèle en comparant l'adsorption du CO sur différentes surfaces du platine représentées par les schémas de la figure 6a [Hammer1997]. Sur la surface Pt(100)-hex(1X 5) la densité d'atomes est plus grande de 4% que sur la face (111), les atomes sont "sur-coordonnés", à l'inverse les atomes sur les coins des marches de la surface (11 8 5) (kink) sont nettement sous-coordonnés. La diminution du nombre de coordinations (CN) provoque un rétrécissement de la bande  $d$  et donc

l'élévation de la position de son centre,  $\epsilon_d$ . Cela a donc le même effet qu'une contrainte en tension et rend l'énergie de chimisorption de la molécule du CO plus forte sur la surface de platine (figure 6b).



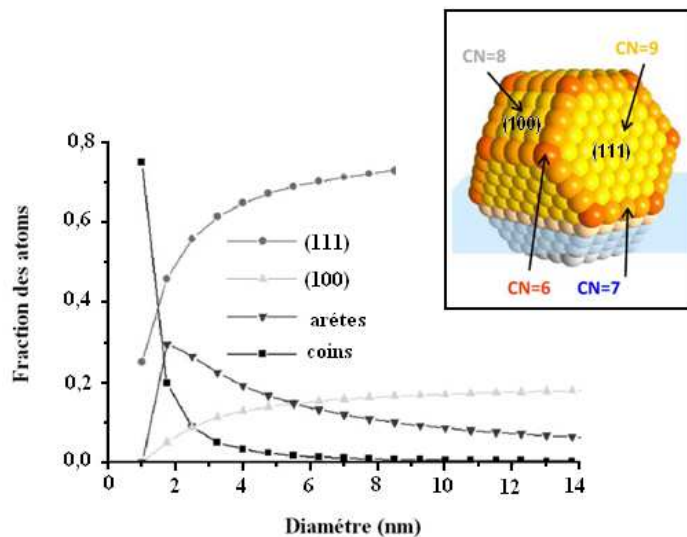
**Figure 6 :** Corrélation entre l'énergie d'adsorption apicale du CO sur la surface de platine et le centre de sa bande  $\epsilon_d$  pour différente structure. **(a)** schémas de l'adsorption dans les différentes configurations du calcul (pour la surface (111) l'adsorption a été calculée pour deux taux de recouvrement en CO :  $\theta=1/4$  et  $\theta=1/9$ ). **(b)** variation de l'énergie de la chimisorption du CO en fonction de la position de  $\epsilon_D$  relativement au niveau de Fermi. (Extraits de [Hammer1997]).

### 2-2-3 Comment rendre l'or moins noble ?

Puisqu'il est possible d'accroître la réactivité des surfaces en diminuant le nombre de premiers voisins des atomes de surface, Mavrikakis et collaborateurs ont regardé si un tel effet pouvait expliquer l'activité catalytique des nanoparticules d'or [Mavrikakis2000]. Pour tester cette hypothèse ils ont calculé la chimisorption du CO, de l'oxygène atomique et de la molécule d'O<sub>2</sub> sur la surface plane (111) et la surface à marche (211) de l'or. CO et O s'adsorbe sur les deux surfaces mais avec une énergie de liaison plus forte sur la surface à marche. La molécule d'oxygène, quant à elle, s'adsorbe uniquement sur les bords de marche de la surface (211) et ce avec une liaison très faible. Malgré la faiblesse de cette chimisorption, les auteurs ont suggéré que l'exceptionnellement grande activité catalytique des nanoparticules d'or supportées pouvait être due en partie à la haute densité des arrêtes sur les

petites particules et/ou à cause de la contrainte exercée par la différence des paramètres de réseau à l'interface entre l'or et l'oxyde de support.

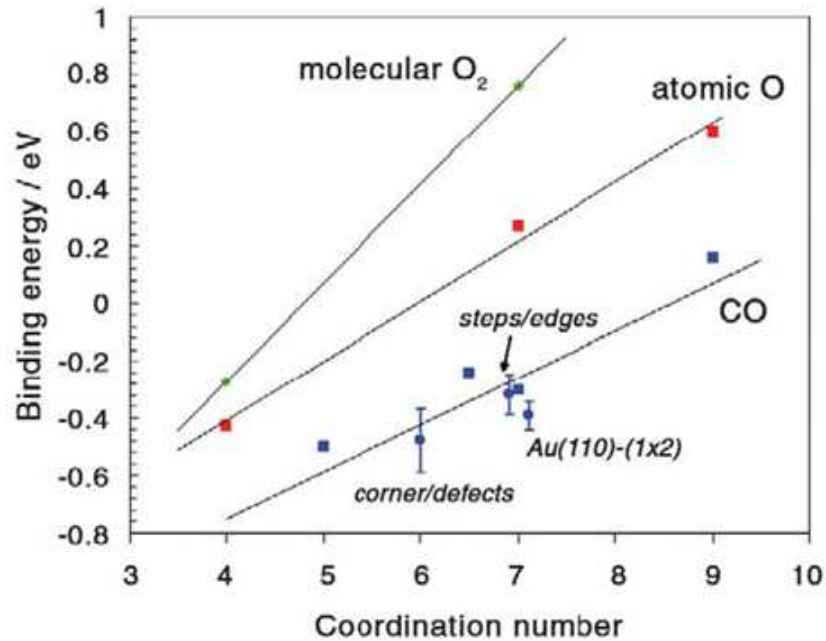
En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, la proportion du nombre d'atomes à la surface par rapport à celle dans le volume augmente. L'or cristallisant dans un système cubique à faces centrées (CFC), chaque atome du volume est entouré de 12 atomes voisins (nombre de coordinations CN = 12). Pour cette structure CFC, la forme d'équilibre qui découle de la construction de Wulff est un cubo-octaèdre [Hardefeld1969][Mohr2001]. Dans ce cas, on peut distinguer 4 types de sites à la surface des nanoparticules (voir insert de la figure 7) : les atomes sur les faces (111) avec CN = 9, sur les faces (100) avec CN= 8, les arêtes entre 2 faces (CN =7) et enfin ceux sur les coins (CN =6). Comme le montre la figure 7, quand la taille de la nanoparticule diminue, la proportion de ces deux derniers types de sites augmente fortement alors que ceux sur les faces planes deviennent proportionnellement moins nombreux.



**Figure 7** : Fractions des atomes d'or aux coins, arêtes et faces cristallines par rapport au nombre total d'atomes dans les nanoparticules, modélisées par un cubo-octaèdre, en fonction de leur diamètre [Extrait de Mohr2001]. L'insert montre un cubo-octaèdre tronqué simulant une nanoparticule sur un substrat, avec les différents types de site et leur nombre de coordinations.

Nørskov et collaborateurs ont calculé l'énergie de liaison du CO, de l'oxygène atomique et de O<sub>2</sub> en fonction du nombre de coordinations d'un atome d'or de surface (figure 8). Il apparaît que l'interaction devient attractive pour la molécule

d'oxygène en dessous de CN=5 alors que pour le CO elle l'est dès CN<9 (CN=9 correspond à une surface (111)).



**Figure 8** : Evolution de l'énergie de liaison du CO, de l'oxygène atomique O et de la molécule O<sub>2</sub> en fonction du nombre de coordinations des atomes d'or [Extrait de Hvolbaek2007].

Ces résultats permettent de prédire que l'or peut devenir catalytiquement actif sous forme de nanoparticules supportées du fait de la présence d'une haute densité de ces sites de basse coordinnence. Cependant la validité de cette interprétation, pour expliquer l'exceptionnelle activité des particules d'or supportées sur oxyde, n'est pas établie et de nombreux modèles tentent de décrire ces propriétés catalytiques.

### **3- Origines de l'activité catalytique de l'or pour l'oxydation du CO**

Même si à l'échelle nanométrique l'or devient un bon catalyseur pour de nombreuses réactions, l'oxydation du CO reste la plus étudiée. La principale raison est la capacité des nanoparticules d'or, supportées sur oxyde, à catalyser cette réaction à la température ambiante et même en-deçà. De plus, cette réaction simple est une réaction modèle relativement facile à mettre en œuvre par les physiciens dans le cadre de leurs études avec une approche « science des surfaces ».

Les études réalisées sur la surface de l'or massif permettent de conclure que le CO s'adsorbe sur les nanoparticules elles-mêmes, sur leurs faces ou leurs arêtes. Par exemple, il a été démontré que l'or adsorbe le monoxyde de carbone (CO) à des températures inférieures à  $-123^{\circ}\text{C}$  [Ruggiero1996] ou à température ambiante si la pression partielle du CO est suffisamment élevée [Iizuka1997]. Les propriétés d'adsorption de certaines surfaces cristallographiques de l'or, notamment Au(110) [Yates1969], Au(332) [Ruggiero1996] et Au(111) [Peters2000][Piccolo2004] ont également montré que le CO pouvait s'adsorber sur ces surfaces.

Par contre le mécanisme de l'activation de l'oxygène, la nature des espèces actives d'oxygène ainsi que les sites actifs restent des sujets fortement débattus.

#### **3-1 Nature des sites actifs**

Haruta et ses collaborateurs ont, les premiers, observé une forte augmentation de l'activité catalytique des nanoparticules d'or quand leur taille devient inférieure à 5 nm [Haruta1993]. Pendant longtemps les plus petites particules d'or qui étaient synthétisées, essentiellement par des méthodes d'imprégnation, avaient au moins une taille de 10 nm, c'est-à-dire dessus de la gamme où apparaissent leurs propriétés catalytiques. Grâce à la mise au point de méthodes de préparation, basées sur la coprécipitation plutôt que sur l'imprégnation, Haruta et son groupe ont synthétisé des nanoparticules de diamètre inférieur à 5 nm [Bond2006]. Mais le point crucial pour leurs propriétés catalytiques fut de les avoir stabilisées sur des oxydes réductibles ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ceci indique que le support joue un rôle prépondérant dans les propriétés catalytiques des nanoparticules d'or supportées.



### 3-1-1 Rôle du substrat

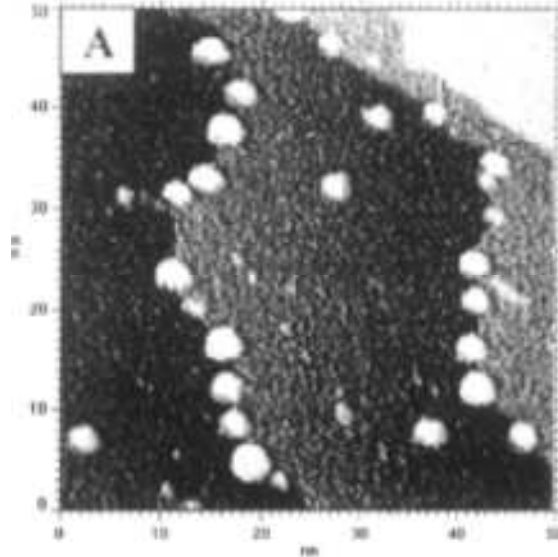
Dans la littérature, plusieurs matériaux ont été utilisés comme support pour les catalyseurs à base d'or pour la réaction d'oxydation du CO. Les oxydes métalliques sont parmi les plus utilisés. En testant une variété de catalyseurs d'or supportés sur différents oxydes métalliques pour leur activité dans la réaction d'oxydation du CO, Schubert et ses collaborateurs ont distingué deux grands groupes d'oxydes : les supports « actifs » et les supports « inertes » [Schubert2001]. Les catalyseurs utilisant des oxydes basiques et irréductibles comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$ , sont beaucoup moins actifs que ceux employant des oxydes réductibles comme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$  ou  $\text{TiO}_2$ . Cette différence d'activité a été attribuée à la capacité de ces matériaux à adsorber et fournir les espèces d'oxygène actives durant la réaction. Ce résultat a été contesté par la suite. Ainsi des nanoparticules d'or ont été synthétisées sur  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZrO}_2$  par une méthode de dépôt colloïdal permettant d'obtenir des nanoparticules de même taille quelque soit le support [Comotti2006]. Dans ces conditions, aucune corrélation entre la nature du substrat et l'activité n'a pu être établie.

Cependant, en dehors de sa participation directe à la réaction, le support peut aussi agir indirectement sur l'activité des catalyseurs car ils influencent sur la forme et la taille, la structure ..., des nanoparticules d'or qu'ils stabilisent au cours de l'étape de la préparation du catalyseur.

Ainsi, Carlson et collaborateurs ont observé que les nanoparticules d'or qu'ils avaient synthétisées avaient une forme et une taille qui dépendaient du substrat ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) ce qu'ils ont attribué à des différences d'interaction à l'interface métal-oxyde. En effet, dans le cas d'une particule supportée, la construction de Wulff est modifiée par l'énergie adhésion. Sa forme d'équilibre est le polyèdre de Wulff, tronqué à l'interface de façon plus ou moins importante selon l'énergie d'adhésion qui dépend de la nature du substrat (construction Wulff-Kaichew) [Henry1998].

En fait, l'interaction de l'or avec la plupart des oxydes métalliques est relativement faible et inférieure à la liaison Au-Au. Cela rend la stabilisation de petites particules d'or difficile et favorise leur agglomération en de grosses particules. Aussi les défauts sur la surface de l'oxyde vont jouer un rôle clé dans la nucléation et la stabilité des nanoparticules. Les images STM montrent

clairement que les bords de marche sont des sites de nucléation préférentiels de l'or sur  $\text{TiO}_2(110)$  [Lai1998].



**Figure 10** : STM images ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ) de  $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$  avec un dépôt équivalent à 0.1 monocouche atomique d'or [Extrait de Lai1998] ;

Il a été aussi montré que des lacunes d'oxygène à la surface de  $\text{TiO}_2(110)$  pouvaient être des centres de nucléations très actifs [Parker2007] [Wahlstrom2003]. Ceci est cohérent avec le résultat précédent puisque les bords de marche peuvent être considérés comme une collection de lacunes d'oxygène [Wahlström2003]. Ce type de défauts peut aussi induire des transferts de charge importants comme cela a été montré par exemple dans le cas de Au sur MgO et influencer alors les propriétés catalytiques des nanoparticules supportées [Sanchez1999].

Ces transferts de charge dépendent de l'état de surface du support. Ainsi, Wang et Hammer ont noté qu'en général les substrats utilisés dans les études de type « science des surfaces » avaient de nombreuses lacunes d'oxygène en surface induisant la présence d'ions d'or négatifs sur les clusters [Wang2007]. Par contre, dans le cas des particules synthétisées par les voies chimiques, les surfaces d'oxyde ont tendance à être plus oxydées conduisant à un renforcement de l'énergie d'adhésion de l'or sur le support avec des traces d'or cationique [Matthey2007].

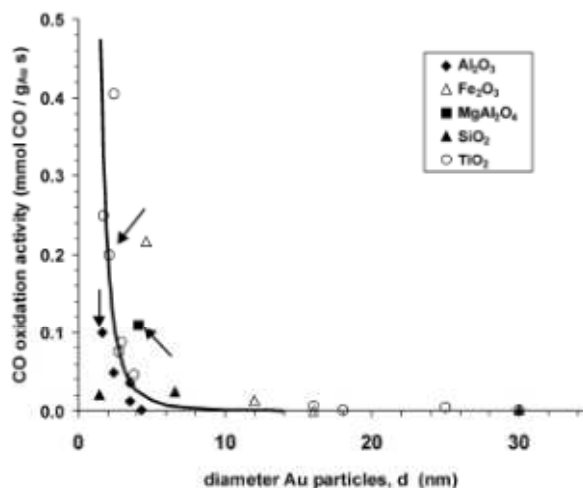
### 3-1-2 Sites de basse coordinnence

Dans la lignée de la théorie de la bande  $d$  qui a été décrite ci-dessus, le groupe de Nørskov a proposé un modèle où le substrat ne joue aucun rôle dans la réaction elle-même. Le facteur limitant de la réaction d'oxydation du CO est la dissociation d'oxygène qui se produit sur un atome de basse coordinnence sur les nanoparticules. L'augmentation de leur concentration, lorsque la taille des particules diminue, entraîne un fort accroissement l'activité catalytique de l'or. L'expression qui relie l'activité catalytique  $A_c$  au diamètre des particules peut s'écrire comme une loi de puissance de diamètre  $d$  :

$$A_c = d^{(n-3)}$$

$n$  est la « dimension » du site actif qui vaut 0 pour les coins, 1 pour les arêtes (et le périmètre interfacial) et 2 pour les faces cristallines [Janssens2007]. Notons que ces exposants peuvent être modifiés si la forme des particules change lorsque le diamètre décroît.

Ces auteurs ont rassemblé les résultats de plusieurs travaux obtenus sur différents substrats. Ainsi que le montre la figure 11, la variation de l'activité en fonction de la taille suit une loi de  $1/d^3$ . Ceci indique que ce sont les atomes sur les coins qui jouent un rôle prépondérant dans l'activité catalytique des nanoparticules d'or [Lopez2004].



**Figure 11:** Activité catalytique mesurée pour l'oxydation du CO à 273 K sur différents catalyseurs d'or supportés en fonction de la taille moyenne des particules. La ligne continue correspond à une loi en  $1/d^3$  [Extrait de Lopez2004].

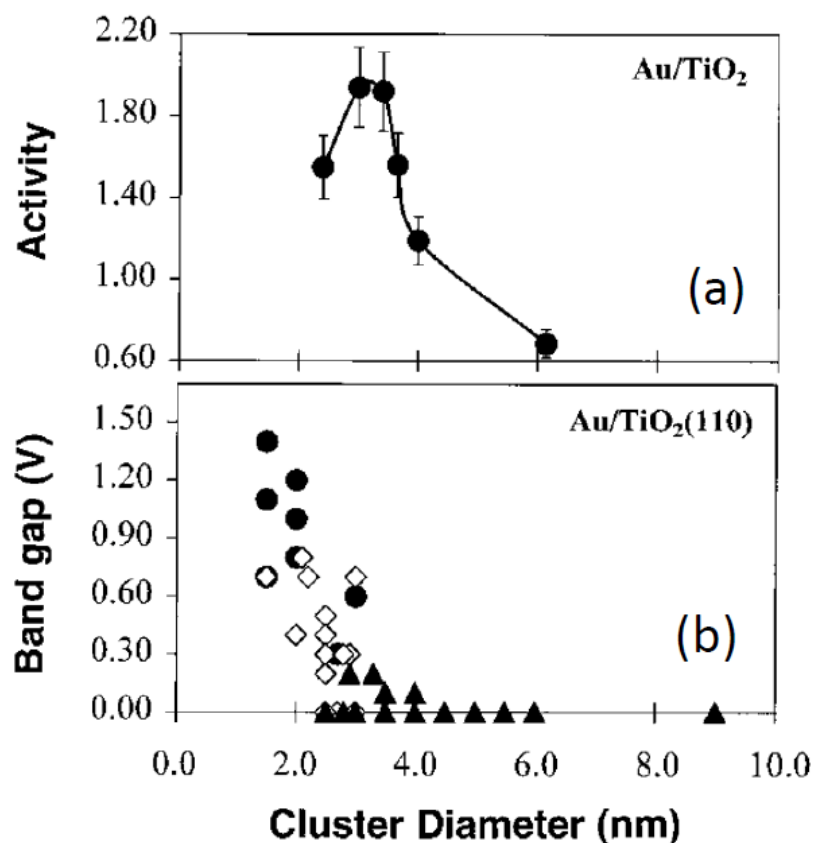
Overbury et ses collaborateurs ont étudié la dépendance de l'activité de nanoparticules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2$  avec leur taille par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Spectroscopy) [Overbury2006]. Ils ont observé qu'elle obéissait à une loi de puissance du diamètre avec deux valeurs pour les exposants (-2.1 et -2.8) qui correspondent à différentes préparations des catalyseurs. D'après le groupe de Nørskov, ces exposants, compris entre -2 et -3, corroborent leur hypothèse et indiquent que les sites actifs sont un mélange d'atomes en coins et sur les arrêtes [Jansens2007].

### **3-1-3 Effet quantique de taille.**

Quand les particules de métaux nobles deviennent très petites, elles peuvent commencer à perdre leur caractère métallique. Cette transition peut être estimée comme étant la taille où l'écart entre les niveaux d'énergie devient supérieur à l'énergie thermique  $kT$ , ce qui se produit pour des clusters contenant à peu près 200 atomes [Bond2011] soient des particules de 2 à 3 nm.

Valden et Goodman ont en effet mis en évidence, par des mesures de STM/STS (Scanning Tunnelling Microscopy/Spectroscopy) sur  $\text{Au/TiO}_2(110)$ , l'apparition de propriétés non-métalliques avec l'ouverture d'une bande d'énergie interdite pour un diamètre de 3 nm (figure 12b). Cela correspond à des particules de hauteur inférieure 0.4 nm soit 2 plans atomiques [Valden1998].

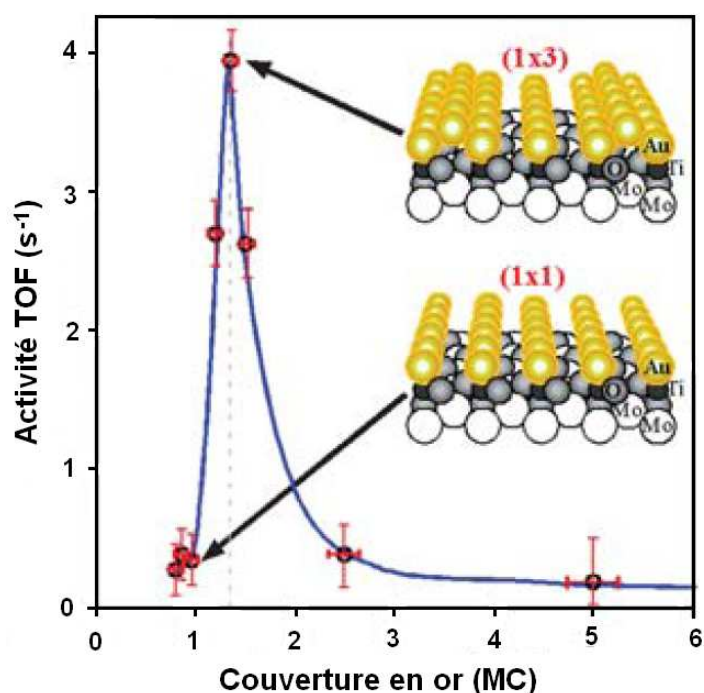
L'activité des particules d'or pour la réaction d'oxydation du CO présente un maximum pour un diamètre de l'ordre de 3 nm et une épaisseur de deux plans atomiques (figure 12a). Ce maximum a été associé à l'effet quantique de taille qui apparaît à partir d'un diamètre de 3 nm (figure 12b). Cette nouvelle structure électronique serait optimum pour des particules avec une hauteur de deux plans atomiques (~0.5 nm) et redevient défavorable lorsqu'elles n'ont plus qu'un seul plan atomique d'épaisseur.



**Figure 12 :** (a) Activité catalytique pour l'oxydation du CO sur une surface de TiO<sub>2</sub>(110) en fonction du diamètre moyen des particules d'or. Le mélange CO : O<sub>2</sub> est 1:5 avec une pression totale de 40 Torr. L'activité est exprimée en (molécules de CO<sub>2</sub> produites) × (nombre d'atomes d'or)<sup>-1</sup> × s<sup>-1</sup>. (b) Evolution de la largeur de la bande interdite de nanoparticules d'Au TiO<sub>2</sub>(110), mesurée en UHV par STM/STS en fonction du diamètre [Extrait de Valden1998].

### 3-1-4 Particules 2D

Plus récemment, en étudiant des dépôts de films d'or bien ordonnés sur TiO<sub>2</sub> épitaxié sur Mo(112), Goodman et Chen ont aussi observé un maximum d'activité associé à une reconstruction de surface (1x3), qui apparaît pour un dépôt de 1.33 monocouche atomique (MC) (figure 13) [Chen2004]. En reliant ce résultat au maximum d'activité mesurées sur des particules 2D, les auteurs ont confirmé que l'aspect bicouche est crucial pour expliquer l'activité catalytique mais en apportant une nouvelle interprétation du maximum d'activité [Chen2008].



**Figure 13 :** Activité catalytique pour la réaction d'oxydation du CO en fonction de la quantité d'or déposée sur Mo (112)-(8 × 2)-TiO<sub>x</sub>. Le mélange CO : O<sub>2</sub> est 2:1 à une pression totale de 5 Torr et à température ambiante [Extrait de Chen2004].

Ils supposent que la première monocouche d'atomes d'or à l'interface est riche en électrons (Au<sup>δ-</sup>), en raison du transfert d'électrons depuis le substrat d'oxyde. Elle présenterait ainsi des sites favorables pour l'adsorption des molécules d'oxygène et pour leurs activation *via* un transfert de charge de l'or en formant ainsi l'ion superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup>. La deuxième monocouche d'or serait chargée positivement (Au<sup>δ+</sup>) et faciliterait l'adsorption des molécules de CO et leur activation. Cette géométrie à deux plans serait donc extrêmement favorable à la catalyse de la réaction d'oxydation du CO.

### 3-1-5 Nanoparticules ioniques et particules sub-nanométriques

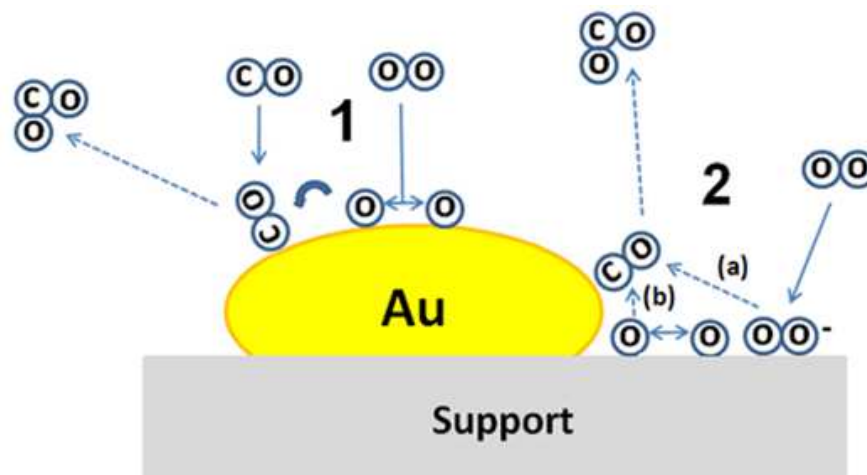
Le modèle ci-dessus à deux plans rejoint la classe des modèles qui supposent que l'état d'oxydation, induit par les transferts de charge du support d'oxyde vers les atomes d'or de la nanoparticule, peut jouer un rôle majeur dans leur activité catalytique. Ainsi Bond et Thompson avaient déjà suggéré qu'il existait un plan d'or cationique à l'interface métal-support et que les sites actifs étaient la combinaison de ces atomes ioniques avec des atomes d'or métalliques [Bond2000].

Cependant, le fait que le premier plan d'or d'un îlot à la surface de l'oxyde puisse avoir des propriétés différentes est très contesté. Ainsi des mesures d'IRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) sur le catalyseur modèle Au/FeO(111), en utilisant la molécule de CO comme sonde, ont montré que ces particules 2D avaient les mêmes propriétés d'adsorption que le massif [Lemire2004]. Plus généralement, le fait que l'or oxydé soit actif est contesté. Le groupe de J. Guzman a montré que de l'or déposé sur une poudre de MgO est réactif et qu'il est partiellement oxydé, c'est-à-dire que l'îlot est chargé positivement [Guzman2004]. Mais d'autres expériences semblent contredire ce résultat montrant que pendant la réaction d'oxydation du CO, l'or reste dans son état métallique  $Au^0$ , comme l'ont révélé des expériences *in operando* de XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) [Weiher2006] puis de XPS (X-ray Absorption Spectroscopy) [Herranz2009]. De plus, Zanella et collaborateurs ont montré qu'il y avait une corrélation entre l'augmentation de l'activité catalytique de Au/TiO<sub>2</sub> et celle de la proportion de  $Au^0$  par rapport à  $Au^+$ .

Néanmoins, plusieurs expériences ont mis en évidence le rôle de l'activité de l'or ionique plus spécifiquement pour des particules sub-nanométriques. Le groupe de U. Heiz a synthétisé de très petits clusters d'or  $Au_n$  ( $2 < n < 20$ ) sur des surfaces contrôlées de MgO avec ou sans lacunes d'oxygène (F center). Les clusters sur les surfaces de MgO sans lacunes sont chimiquement inertes contrairement à ceux sur une surface avec des lacunes qui sont très actifs [Sanchez1999]. Dans ce cas, le cluster est très fortement lié aux défauts de surface, un échange de charges a lieu rendant la particule négative [Yoon2005]. Plus récemment Herzing et son groupe ont relié la grande activité catalytique des nanoparticules d'or pour la réaction d'oxydation du CO, à la présence des clusters de deux plans atomiques d'épaisseur et d'un diamètre aussi petit que 0.5 nanomètre (agrégats constitués de 10 atomes d'or) sur un substrat d'oxyde de fer [Herzing2008]. Ils ont noté eux aussi que les clusters les plus actifs étaient ceux qui avaient été déposés sur un substrat de FeO<sub>x</sub> avec des défauts et non pas sur l'oxyde stœchiométrique FeO<sub>2</sub>.

### 3-2 Mécanismes de la réaction d'oxydation du CO

Nous allons nous intéresser maintenant au mécanisme de la réaction lui-même sur les catalyseurs d'or supportés sur oxyde. Malgré le nombre importants de travaux consacrés à l'étude de la réaction d'oxydation du CO, son mécanisme n'est toujours pas résolu. La plupart des questions se concentre sur le processus d'activation de la molécule d'oxygène. En effet, les expériences avec de l'oxygène atomique indique que le facteur limitant de la réaction est la dissociation de l'oxygène [Bondzie1999]. A partir des différentes hypothèses sur les sites actifs ainsi que sur le rôle du substrat, plusieurs types de mécanismes ont été proposés dans la littérature dont quelques exemples sont présentés ci-dessous.



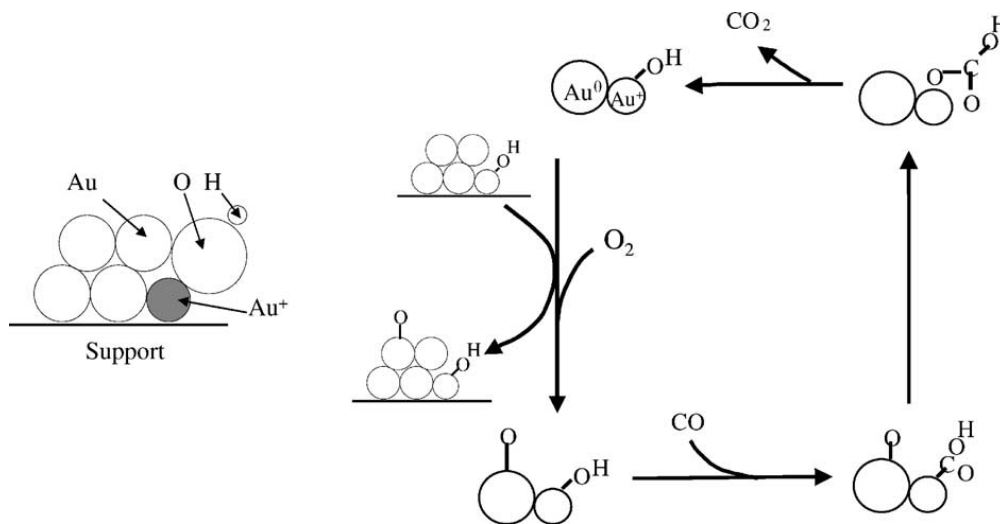
**Figure 14** : Schéma représentant deux exemples de mécanismes de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone par des nanoparticules d'or supportées sur oxyde, où (voie 1) tous les sites actifs sont situés sur la nanoparticule elle-même et où (voie 2) le support est directement impliqué dans la réaction.

Une première possibilité est que la réaction se produise entièrement à la surface des nanoparticules d'or où l'adsorption-dissociation du dioxygène pourrait avoir lieu (Figure 14 - voie 1). Dans ce cas, les sites actifs sont essentiellement des atomes de basse coordination (voir § 2-1-3) ou, selon le modèle de Valden, sur la surface de particules 2D où l'or a perdu ses propriétés métalliques (voir § 2-1-2). Une autre hypothèse, soutenue par Haruta [Haruta2002] et Schubert [Schubert2009], est que la réaction se déroule au périmètre interfacial entre les particules d'or et le substrat d'oxyde. Le CO s'adsorberait sur les atomes d'or et



le dioxygène serait activé sur le support d'oxyde réductible *via* la formation d'ions superoxydes  $O_2^-$  (Figure 14 - voie 2). Iwasawa et ses collègues ont mis en évidence, par des mesures ESR (electron-spin resonance), l'adsorption de l'oxygène moléculaire sous forme d'ion superoxyde  $O_2^-$  pour des nanoparticules d'or supportées sur  $TiO_2$  [Liu1999][Kozlov1999][Liu1999b]. Cependant ils n'ont pas précisé si ce dernier réagit directement avec le CO adsorbé (voie 2a) ou bien s'il va d'abord se dissocier et ensuite réagir sous forme atomique avec le CO (voie 2b).

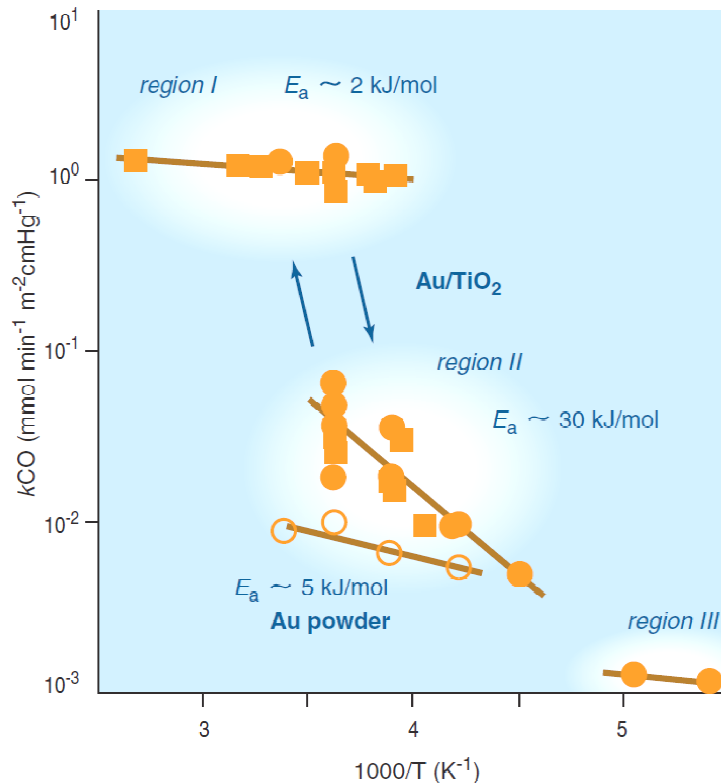
L'activité catalytique des nanoparticules d'or semble particulièrement influencée par la présence d'eau. C'est pourquoi des mécanismes faisant intervenir l'ion  $OH^-$  ont été proposés comme celui de Costello et ses collègues pour la réaction d'oxydation du CO sur Au/ $TiO_2$  [Costello2002][Costello2003] (figure 15). Ce modèle suppose la présence d'or cationique  $Au(I)$ , qui est le site de transformation de CO en  $CO_2$ , et d'or métallique  $Au(0)$  sur lequel l'oxygène est activé. La réaction procède par insertion de CO dans une liaison  $Au^+-OH$  pour former un hydroxycarbonyle sur la surface. Ce groupe est ensuite oxydé pour former un bicarbonate, lui-même se décomposant en  $CO_2$  et  $Au^+-OH$ . Dans ce cas, le support ne doit pas forcément être réductible pour que la réaction ait lieu.



**Figure 15 :** Mécanisme d'oxydation du CO sur Au/ $TiO_2$  proposé par Costello et collaborateurs (Extrait de [Costello2002]).

Il faut noter que le chemin réactionnel peut dépendre de la température de la réaction. L'étude de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du CO sur

Au/TiO<sub>2</sub>, par Haruta a fait apparaitre trois régions de température (voir figure 16) [Haruta2002].



**Figure 16 :** Dépendance de l'activité catalytique pour l'oxydation de CO sur Au/TiO<sub>2</sub> ainsi que l'or en poudre non supporté en fonction de la température de la réaction. [Extrait de [Haruta2002].

Au-dessous de 200 K (région III), la surface de TiO<sub>2</sub> ainsi que le périmètre interfaciel métal/oxyde sont couverts de carbonates produits par la réaction entre le CO et la surface de TiO<sub>2</sub>. Dans cette gamme de température, la réaction ne peut avoir lieu que sur la surface des particules d'or, sur les sites de basse coordinence, et l'énergie d'activation est faible.

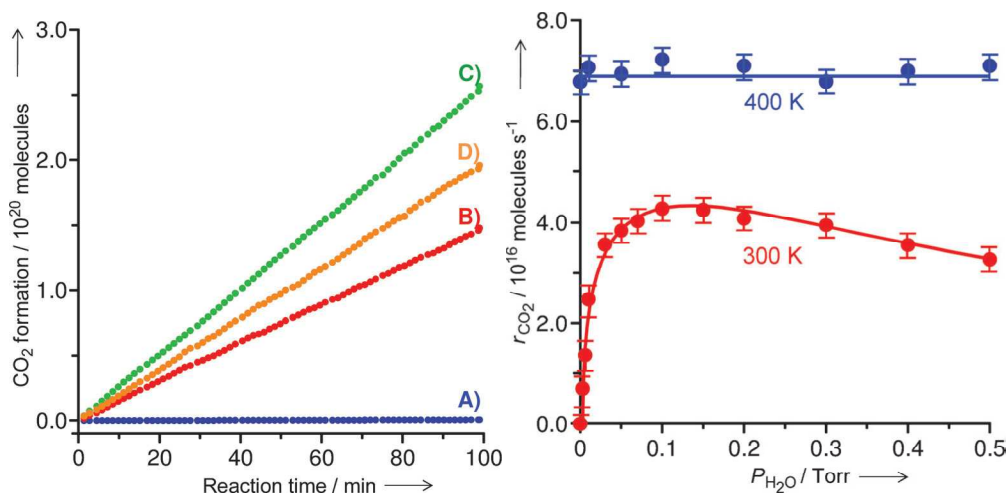
Au-delà de 300 K (région I), La réaction se déroule au périmètre interfaciel avec une absorption du CO sur la particule et celle de l'oxygène sur le support, avec une énergie d'activation presque nulle et une activité catalytique plus grande d'un ordre de grandeur que celle produite sur la surface des particules d'or dans la région III.

Dans la zone entre 200 et 300 K, la réaction se déroule au périmètre interfaciel (comme en I). Mais ce dernier reste partiellement couvert de carbonate. Ce

recouvrement diminue en fonction de l'augmentation de la température ce qui pourrait donner cette apparente loi d'activation avec une énergie de  $\sim 30$  kJ.

Récemment, les résultats de Fujitani et Nakamura [Fujitani2011] sur le rôle de  $H_2O$  dans la réaction d'oxydation du CO offre une nouvelle interprétation à ces changements de régimes en fonction de la température. Ainsi il apparaît que, à température ambiante, la présence de l'eau est nécessaire pour promouvoir la réaction d'oxydation du CO (voir Figure 17a). Cet effet de l'eau présente un maximum pour une pression de 0.1 Torr (figure 17b). L'eau peut intervenir dans la réaction via un mécanisme tel que celui décrit sur la figure 17 avec les sites réactifs se situant au périmètre de l'interface.

En revanche, à plus haute température ( $> 353$  K), le taux de conversion de CO en  $CO_2$  est indépendant de la pression de  $H_2O$  (figure 19b), les molécules d'eau n'interviennent plus dans la réaction et les sites actifs seraient les atomes de basse coordination sur les nanoparticules d'or.



**Figure 17 :** Effet de la pression partielle de  $H_2O$  sur la formation de  $CO_2$  sur Au/TiO<sub>2</sub>(110) (épaisseur d'or : 1 MC ; Mélange réactif : 25 Torr de CO et 625 Torr d' $O_2$ ) **(a)** Nombre de molécules de CO converties en  $CO_2$  au cours du temps à 300 K pour différentes pressions de  $H_2O$ : A) 0 Torr, B) 0.01 Torr, C) 0.1 Torr et D) 0.5 Torr. **(b)** Taux de conversion du CO en  $CO_2$  en fonction de la pression partielle de  $H_2O$  à 300 K (courbe rouge) and 400 K (courbe bleue) [Extraits Fujitani2011].

## **4- Relation entre les paramètres structuraux et géométriques des nanoparticules d'or supportées et leur activité catalytique**

### **4-1 Relation entre la taille et l'activité catalytique**

La revue qui vient d'être présentée montre que les paramètres structuraux et géométriques des particules d'or supportées sur oxyde (forme, taille, ...) sont parmi les paramètres clés intervenant dans les propriétés catalytiques de ce système. Plusieurs travaux publiés ont été consacrés à l'étude de la relation entre la taille et l'activité catalytique des nanoparticules d'or durant la réaction d'oxydation du CO. Deux types de comportement ont été observés. Certains résultats montrent que l'activité augmente rapidement et semble diverger quand les particules deviennent très petites [Haruta1993]. Dans ce cas, il semble que cette variation suive une loi de puissance du diamètre [Overburry2006]. L'interprétation qui a été donnée est celle de sites actifs situés sur les atomes de basses coordinence comme ceux aux coins ou sur les arrêtes des nanoparticules dont la densité augmente quand leur taille décroît. Cependant, des sites situés au périmètre de l'interface peuvent aussi donner une loi de puissance du diamètre et seule une étude fine, qui prend en compte la forme exacte des nanoparticules dans la gamme de diamètre explorée, pourrait fournir des informations plus précises.

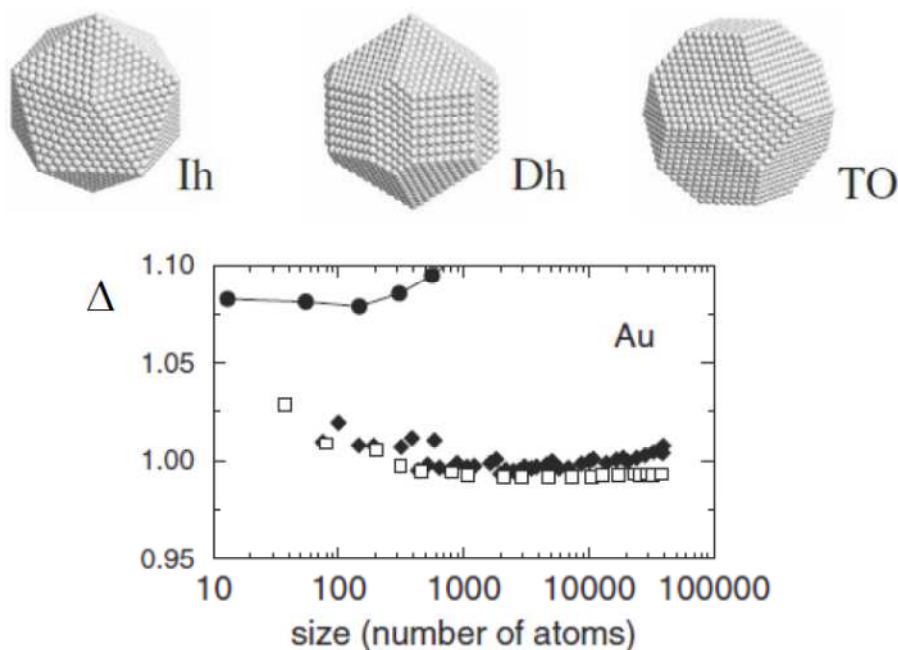
D'autres travaux ont montré que cette activité présente un maximum pour des particules avec une taille autour de 2 à 3 nm, Valden et collaborateurs furent les premiers à avoir mis en évidence un tel maximum. Ils ont réalisé leurs études avec une approche type « science des surfaces » où les catalyseurs sont préparés sous un environnement UHV et analysés par STM. [Valden1998b][Goodman2008]. Il en a déduit que la géométrie optimale pour l'activité catalytique étaient des particules 2D avec deux plans atomiques d'épaisseur. Plus récemment, un maximum d'activité a aussi été observé sur des catalyseurs réalisés par des méthodes chimiques telles que par dépôt-précipitation, suivi d'une calcination [Zanella2004]. Mais contrairement au résultat de Valden, les images de TEM ont montré que, au maximum, les particules étaient clairement 3D, avec au moins 6 plans atomiques d'épaisseur, remettant en cause son modèle. Ces travaux soulignent l'importance de connaître la forme exacte des particules d'autant plus que d'autres auteurs ont souligné l'angle de

contact à l'interface métal/oxyde pouvait aussi avoir un rôle en déterminant la géométrie des sites actifs dans l'hypothèse où ils se situeraient au périmètre de l'interface [Haruta2002].

La variation de l'activité catalytique des nanoparticules en fonction de leur taille a été aussi étudiée sur des catalyseurs obtenus par dépôt colloïdale de particules d'or de taille contrôlée sur  $\text{TiO}_2$  recouvert d'un aérogel de silice [Tai2009]. Dans ce cas les auteurs ont interprété ce maximum comme étant associé à un changement structural des nanoparticules qui deviendraient de symétrie icosaédrique.

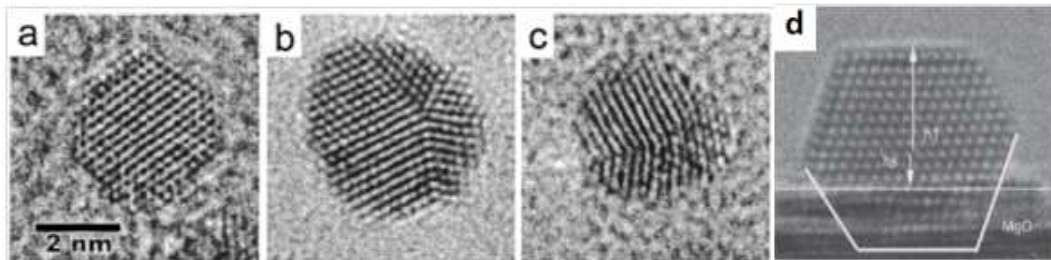
#### 4-2 Changements structuraux des nanoparticules

Lorsque les particules de structure CFC diminuent en taille, leur structure et par conséquent leur forme peuvent changer de symétrie et adopter une structure icosaèdre ou décaèdre. La figure 18 représente la variation de l'énergie de stabilisation calculée en fonction de la taille des clusters pour ces trois structures. Ils ont tendance à montrer que la structure CFC est la plus stable quelque soit la taille.



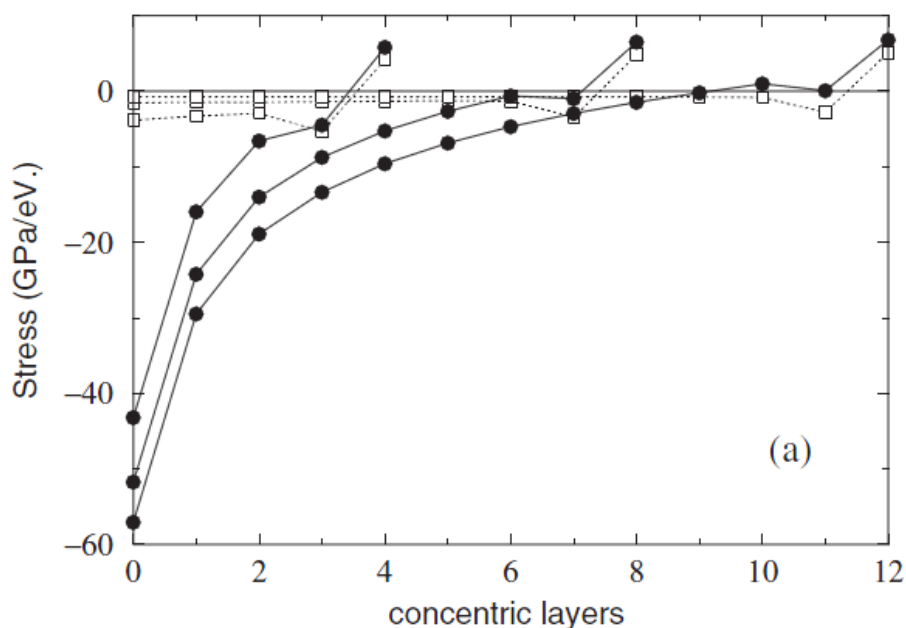
**Figure 18** : Energie de stabilisation  $\Delta$  des clusters d'or en fonction de leur nombre d'atomes pour les structures CFC (TO - carré vide), icosaédrique (Ih-cercle noir) et décaédrique (Dh) (losange noir) [Mottet2004].

Ce type de transformation a été observé en microscopie électronique (TEM) dans le cas de nanoparticules d'or sous l'effet de l'irradiation par les électrons [Iijima1986] ou dans le cas de nanoparticules en jouant sur leur mode de préparation [Zanchet2000] (figure 19a-c). Dans le cas des nanoparticules d'or supportées sur oxyde, la plupart des images HRTEM semblent montrer que la forme est un cubo-octaèdre tronqué (Figure 19d). Cependant dans le cas de Au/Mg(OH)<sub>2</sub>, Cunningham et collaborateurs ont montré, sur la base de la diffraction X sur poudre, qu'en dessous de 1 nm les nanoparticules d'or pouvaient posséder les trois symétries et que seule la structure icosaèdre était catalytiquement active [Cunningham1998].



**Figure 19** : Images HTREM de nanoparticules d'or **(a-c)** [Extrait de Zanchet2000] (a) cluster CFC, (b et c) décaèdre. **(d)** cluster CFC déposé sur MgO(001) ; il est vu selon sa direction [110] et présente une troncature parallèle au plan (111) [Extrait de Giorgio2008]

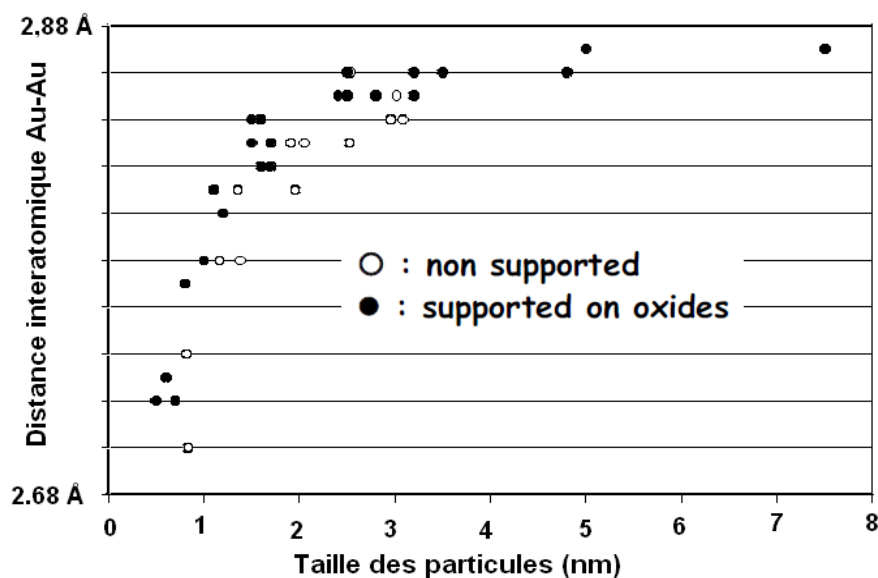
L'icosaèdre peut être vu comme un assemblage de 20 tétraèdres de structure cubique à faces centrées autour du centre de l'icosaèdre. Toutefois, cette structure présente des défauts de fermeture car l'assemblage parfait autour d'un même centre est impossible, une déformation est nécessaire pour que les tétraèdres puissent s'assembler. Cette déformation entraîne de fortes contraintes internes à cause des différentes distances interatomiques comme le montre la figure 20. Dans le cas du décaèdre, le même effet est observé mais avec une plus faible amplitude.



**Figure 20** : Profils de contraintes, de la couche centrale d'une particule jusqu'à sa surface, pour des particules icosaédriques (cercles pleins) et cuboctaédriques CFC (carrés vides) de 309, 2057 et 6525 atomes. Le signe positif de la contrainte est lié à la tension de la surface et le signe négatif aux sites en compression [Mottet2004].

#### 4-3 contractions du paramètre de maille

La contraction de la distance interatomique est un effet généralement observé dans les particules de très petite taille. La figure 21 montre la variation de la distance Au-Au pour des nanoparticules d'or en fonction de leur diamètre et mesurée par EXAFS. Elle est la même que les particules soient libres ou supportées et ce quelque soit la nature du support ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_3$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). La distance Au-Au mesurée dans l'or massif étant de 2.88 Å, cette valeur commence à décroître quand le diamètre descend au dessous de 2 à 3 nm, c'est à dire dans la gamme correspondant à la région où le maximum d'activité a été observé. Dans le cadre de la théorie de la bande  $d$ , rappelé plus haut, une telle contraction pourrai avoir des effets sur la réactivité de ces nanoparticules. Il est donc important de mesurer les changements structuraux en même temps que leur réactivité pour déterminer leur rôle dans les propriétés catalytiques des nanoparticules d'or.



**Figure 21:** Corrélation entre la longueur de la liaison Au-Au pour des nanoparticules d'or supportées et non supportées en fonction de leur diamètre [Miller2006]. 2.88 Å est la valeur de référence mesurée pour l'or massif.

## 5- Etude *in operando* de catalyseurs modèles par GISAXS et par diffraction X : du gap de pression au gap de structure

Cette revue nous a permis de montrer l'intérêt de ce sujet de thèse qui vise à établir une relation directe entre la morphologie et la structure des nanoparticules d'or dans le cas du système modèle Au/TiO<sub>2</sub>(110) et leur activité catalytique et part conséquent de participer à l'amélioration de la compréhension de l'origine de l'activité de l'or à l'échelle nanométrique. Tous les travaux antérieurs ont été réalisés *ex situ*, c'est-à-dire en mesurant de façon indépendante d'un côté l'activité catalytique et de l'autre les paramètres géométriques et structuraux. A notre connaissance, jusqu'à présent, aucune de ces études ont été réalisées en mesurant ces paramètres simultanément avec l'activité catalytique. De telles études *in operando* sont d'une importance d'autant plus grande que, très souvent, les nanoparticules grossissent au cours de la réaction catalytique et par conséquent, peuvent remettre en cause la validité de certains résultats et les hypothèses qui en ont été tirées pour l'origine de l'activité. Cette augmentation de la taille est particulièrement importante dans le cas de catalyseur modèles



élaborés en UHV juste après leur croissance et avec un effet plus grand lorsque les particules sont initialement petites comme nous le verrons au cours de ce mémoire. Elle est souvent désignée comme responsable de la désactivation des catalyseurs d'or supportés qui est un des points faibles de ce type de catalyseurs.

Le but de ce travail a donc été d'étudier, *in operando*, des catalyseurs modèles Au/TiO<sub>2</sub>(110) durant la réaction d'oxydation du CO pour établir la relation entre les paramètres structuraux et géométrique des nanoparticules d'or supportées et leur activité catalytique.

Ce travail s'appuie sur les développements expérimentaux réalisés dans l'équipe SIN (surface Interface Nanostructures) de l'Institut Néel [Saint-Lager2007]. Ce dispositif permet l'analyse *in situ* par diffraction X en incidence rasante (acronyme anglais : GIXD) et la diffusion aux petits angles en incidence rasante (acronyme anglais : GISAXS), des catalyseurs modèles en condition de réaction. Ces deux techniques permettent de déterminer respectivement les paramètres structuraux (structure, paramètres de maille, épitaxie et contrainte ...) et les paramètres morphologiques (forme, diamètre, hauteur et distance inter-particules) des nanoparticules d'or. L'activité catalytique est mesurée par spectrométrie de masse et les catalyseurs sont élaborés en UHV (Ultra High Vacuum). Nous avons concentré nos mesures dans une gamme de taille inférieure à 5 nm, là où l'activité de l'or est maximum.

La construction de ce dispositif s'inscrit dans les développements expérimentaux entrepris pour combler le fossé entre l'approche « science des surfaces » qui porte sur des surfaces modèles planes et monocristalline étudiées sous UHV ou à très faible pression et les systèmes plus réalistes. En effet les réactions catalytiques se déroulent à des pressions 10 ordres de grandeurs plus élevées et les catalyseurs réels, obtenus par des voies chimiques, sont en générale constitués de particules métalliques dispersées sur des poudres, souvent à base d'oxydes.

Les premières études avec ce dispositif visaient à franchir le fossé de pression (« pressure gap ») avec le suivi de surface d'alliages massifs monocristallins en cours de réaction en combinant la GIXD et la spectrométrie de masse : hydrogénation du butadiène sur la surface de Pd<sub>8</sub>Ni<sub>92</sub>(110) [Saint-Lager2007]

puis sur celle de  $\text{Au}_{30}\text{Pd}_{70}(111)$  [Bailly2005], et l'oxydation du CO sur  $\text{Au}_{30}\text{Pd}_{70}(110)$  [Languille2008] .

Avec le travail présenté dans ce mémoire, un nouvel objectif était visé : surmonter le fossé de la complexité des matériaux (ou « structure gap »). Cette étude a été la première qui a combiné en même temps, avec notre dispositif, le GISAXS avec le GIXD et la spectrométrie de masse sur des nanoparticules supportées préparées *in situ* dans la chambre UHV annexe.

# Références

- [Bailly2005]** A. Bailly, Surface modèles or-palladium étudiées in situ : de l'ultra-vide aux conditions de réaction catalytiques. PhD thesis, Université de Grenoble, 2005.
- [Bamwenda1997]** Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. *Catal. Lett.* 44, 1997, 83.
- [Bond1973]** Bond, G.C., P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan, and P.B. Wells. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 13, 1973, 444.
- [Bond1999]** G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41, 1999, 319.
- [Bond2000]** G.C. Bond, D.T. Thompson. *Gold Bull.* 33, 2000, 41.
- [Bond2006]** Catalysis by gold, G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson (Eds.). *Catalytic Science Series*, 2006., Vol. 6.
- [Bond2011]** G. C. Bond, *Faraday Disc.*, 152, 2011.
- [Bondzie1999]** Bondzie, V. A., Parker, S. C., and Campbell, C. T. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17, 1999, 1717.
- [Cha1979]** Cha, D.Y., and G. Parravano. *J. Catal.* 18, 1979, 200.
- [Chen2004]** Goodman, M. S. Chen and D. W. Science , 306, 2004, 252.
- [Chen2008]** Goodman, Mingshu Chen and D. Wayne. Catalytically active gold on ordered titania supports,37, 2008, 1860.
- [Costello2002]** C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H.H. Kung. *Appl. Catal. A* , 232, 2002, 159.
- [Costello2003]** C. K. Costello, J. H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin and Marks, L.D. *Applied Catalysis A: General*, 243, 2003, 15.
- [Comotti2006]** Comotti, M.; Li, W.-C.; Spliethoff, B.; Schu"th, F. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 2006, 917.
- [Cunningham1998]** D. A. H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Catal.*, 177, 1998, 1.
- [Fujitani2011]** T. Fujitani and I. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 2011, 1.
- [Galvano1978]** Galvano, S., and G. Parravano. *J. Catal.* 55, 1978, 178.
- [Giorgio2008]** S. Giorgio, M. Cabié, C.R. Henry, *Gold Bull.* 41, 2008, 167.
- [Goodman2008]** Goodman, Mingshu Chen and D. Wayne. Catalytically active gold on ordered titania supports. 37, 2008, 1860.
- [Gsell1998]** M. Gsell, P. Jacob, D. Menzel; *Science* 280, 1998, 717.
- [Guzman2004]** J. Guzman and B. C. Gates. *J. Am. Chem. Soc.* , 126, 2004, 2672.
- [Hammer1995]** B. Hammer, J.K. Norskov; *Surf. Sci.* 343, 1995, 211.
- [Hammer1995b]** Hammer, B. and J.K. Norskov, *Nature.* 376,1995, 238.
- [Hammer1997]** B. Hammer, O. H. Nielsen, and J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* 46, 1997, 31.

- [Hardefeld1969]** R. van Hardefeld, F. Hartog, Surf. Sci. 15, 1969, 189.
- [Haruta1987]** Haruta, M., T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada. Chem. Lett. 2, 1987, 404.
- [Haruta1989]** M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima. J.Catal. 115, 1989, 301.
- [Haruta2002]** M. Haruta, CATTECH 6, 2002, 102.
- [Haruta2003]** M. Haruta, Chem. Record 3, 2003, 75.
- [Haruta2003b]** M. Haruta, "Catalysis and Electrocatalysis on Nanoparticles", A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas, eds., Marcel Dekker, New York, 2003, p645.
- [Hayashi1998]** Hayashi, T., K. Tanaka, and M. Haruta. J. Catal. 178, 1998, 566
- [Henry1998]** C. Henry, Surface Science Reports 31, 1998, 23.1
- [Herranz2009]** T.Herranz, X. Deng, A. Cabot, P. Alivisatos, Z. Liu, G. Soler-Illia, M. Salmeron, Catalysis Today 143, 2009, 158.
- [Herzing2008]** Herzing et al., 37, 2008, 1860.
- [Hiroaki1993]** Hiroaki Sakurai, Susumu Tsubota and Masatake Haruta; Applied Catalysis A ; 102, 1993, 125.
- [Hvolbæk 2007]** B. Hvolbæk, Ton V. W. Janssens, Bjerne S. Clausen, Hanne Falsig, Claus H. Christensen, and Jens K. Nørskov, Nano today 2, 2007, 14
- [Iijima1986]** S. Iijima and T. Ichihashi, Phys. Rev. Lett. 56, 1986, 616.
- [Iizuka1997]** Iizuka, Y., Fujiki, H., Yamauchi, N., Chijiwa, T., Arai, S., Tsubota, S., and Haruta, M. Catal Today, 36, 1997; 115.
- [Janssens2007]** Ton V. W. Janssens, Bjerne S. Clausen, Britt Hvolbæk, Hanne Falsig, Claus H. Christensen, Thomas Bligaard and Jens K. Nørskov, Topics in Catalysis, 44, 2007, 1
- [Kozlov1999]** Kozlov, A. I., Kozlova, A. P., Liu, H., and Iwasawa, Y. Appl. Catal. A , 182, 1999, 9.
- [Lai1998]** X. Lai, T. P. St. Clair, M. Valden and D. W. Goodman, Prog. Surf. Sci. 59, 1998, 25
- [Languille2008]** M-A Languille, « Etude in situ de surfaces monocristallines Au et Pd-Au. Absorption du CO et de O<sub>2</sub> ». PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon, 2008
- [Lemire2004]** Lemire, C.; Meyer, R.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Angew. Chem., Int. Ed. 43, 2004, 118
- [Liu1999]** Liu, H., Kozlov, A. I., Kozlova, A. P., Shido, T., Asakura, K., and Iwasawa, Y. J. Catal., 185, 1999, 252.
- [Liu1999b]** Liu, H., Kozlov, A. I., Kozlova, A. P., Shido, T., and Iwasawa, Y. Chem. Phys., 1, 1999, 2851.
- [Lopez2004]** N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard. J.Catal, 223, 2004, 232.

- [Mavrikakis1998]** Mavrikakis, M., B. Hammer, and J.K. Norskov, Effect of strain on the reactivity of metal surfaces. *Physical Review Letters*, 81, 1998, 2819.
- [Mavrikakis2000]** M. Mavrikakis, P. Stoltze and J.K. Nørskov, *Cat. Lett.s* 64, 2000, 101.
- [Matthey2007]** D. Matthey, J.G. Wang, S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. Lægsgaard, B. Hammer and F. Besenbacher, *Science* 315, 2007, 1692.
- [Miller2006]** J.T. Miller, A.J. Kropf , Y. Zha, J.R. Regalbuto, L. Delannoy , C. Louis , E. Bus. *Journal of Catalysis*, 240, 2006, 222.
- [Mohr2001]** C. Mohr, p. Claus, *Science in Progress*, 84, 2001, 311
- [Mottet2004]** C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando and G.Treglia, *Phase Transitions*, 77, 2004, 101.
- [Overbury2006]** Overbury, S.H.; Schwartz, V.;Mullins,D. R.; Yana,W.;Dai, S. J. 454 *Catal. ,* 241, 2006, 56.
- [Parker2007]** S. C. Parker and C. T. Campbell, *Top. Catal.*, 44, 2007, 3
- [Peters2000]** K.F. Peters, P. Steadman, H. Isern, J. Alvarez, S. Ferrer, *Surf. Sci.* 467, 2000, 10.
- [Piccolo2004]** L. Piccolo, D. Loffreda, F.J. Cadete Santos Aires, C. Deranlot, Y. Jugnet, P. Sautet, J.C. Bertolini, *Surface Science* 566–568, 2004, 995.
- [Rodrigues1992]** Rodrigues, J.A. and D.W. Goodman, 257, 1992, 897.
- [Ruggiero1996]** Ruggiero, C., and Hollins, P., *Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 1996, 4829.
- [Saint-Lager2007]** M.-C. Saint-Lager, A. Bailly, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, P. Taunier, S. Garaudée, S. Cuccaro, S. Douillet, O. Geaymond, G. Perroux, O. Tissot, J.-S. Micha, O. Ulrich, and F. Rieutord , *Rev. Sci. Instrum.* 78, 2007, 083902
- [Sakurai1996]** Sakurai, H., and M. Haruta. *Catal. Today*, 29, 1996, 361.
- [Sakurai1997]** Sakurai, H., A. Ueda, T. Kobayashi, and M. Haruta. *Chem. Commun.* 3, 1997, 271.
- [Sanchez1999]** A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett, and U. Landman. *J. Phys. Chem. A*, 103, 1999, 9573.
- [Schubert2001]** M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm. *J.Catal. ,* 197, 2001, 113.
- [Sermon1979]** Sermon, P.A., G.C. Bond, and P.B. Wells. *J. Chem. Soc. Farady Trans. I* 75, 1979, 385.
- [Tai2009]** Tai, Y. ; Yamaguchi, W. ; Tajiri, K.; Kageyama, H. *Appl. Catal. A: General*, 364, 2009,143.
- [Valden1998]** Valden, M., Pak, S., Lai, X., and Goodman, D. W. *Catal. Lett. ,* 56, 1998, 7.
- [Valden1998b]** M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman. *Science*, 281, 1998,1647.
- [Wang2007]** J. G. Wang and B. Hammer, *Topics in catalysis*, 44, 2007, 49.

**[Wahlstrom2003]** E. Wahlstrom, N. Lopez, R. Schaub, P. Thstrup, A. Ronnau, C. Africh, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, and F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. 90, 2003, 026101.

**[Weiher2006]** N. Weiher, E. Bus, L. Delannoy, C. Louis, D.E. Ramaker, J.T. Miller, J.A. van Bokhoven, Journal of Catalysis 240, 2006, 100.

**[Yates1969]** Yates, D.J.C. J. Coll. Interf. Sci. 29, 1969, 194.

**[Yoon2005]** B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Hei, Science 307, 2005, 403.

**[Zanella2004]** Zanella, R.; Giorgio, S.; Shin, C.-H.; Henry, C. R.; Louie, C. J. Catal. 222, 2004, 357.

**[Zanchet2000]** D. Zanchet, B. D. Hall, and D. Ugarte, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 11013.



# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

### 1- Introduction

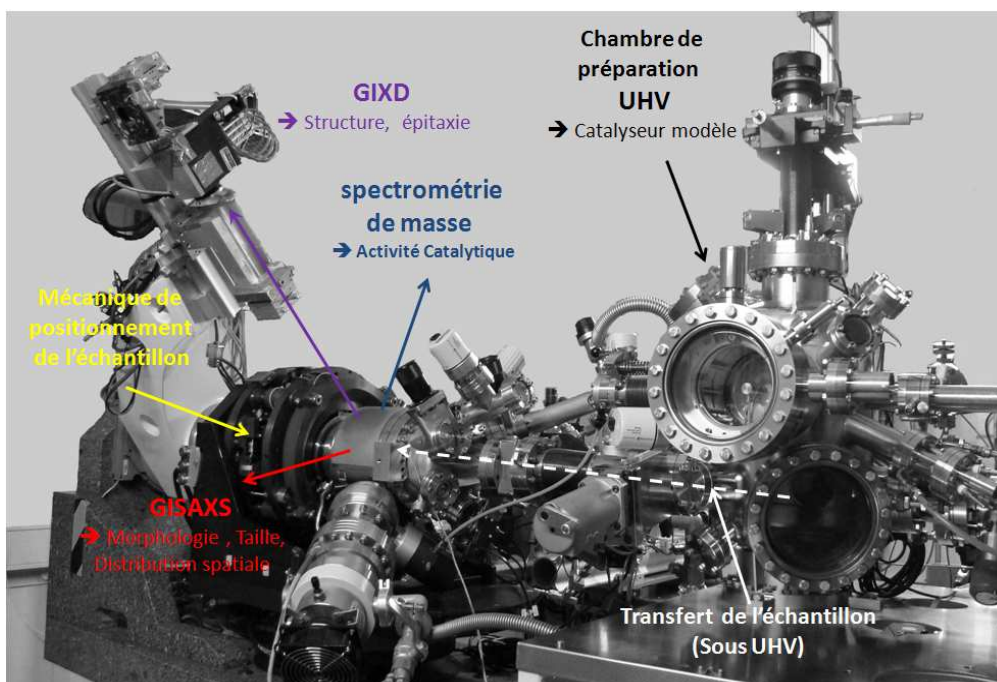
Ce chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble du dispositif expérimental et des techniques que nous avons utilisés. Ce dispositif a été conçu dans l'optique d'étudier *in operando* des catalyseurs modèles au cours d'une réaction catalytique. Dans le cas présent il s'agit de nanoparticules d'or supportées sur un monocristal de  $\text{TiO}_2(110)$  et préparées par Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM, acronyme anglais : MBE) dans une chambre de préparation en Ultra Haut Vide (UHV). Le suivi *in situ* et en temps réel de l'évolution structurale et morphologique se fait dans une chambre-réacteur par GISAXS et GIXD [Saint-Lager2007]. Les gaz réactifs et les produits de la réaction sont suivis par spectrométrie de masse. Les expériences se déroulent sur le goniomètre multi-technique (GMT) de la ligne française CRG (Collaborating Research Group) BM32 (Bending Magnet 32) à l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF).

Ce dispositif a été conçu de façon à être transporté facilement entre le synchrotron pour les campagnes de mesures sous faisceau de rayons X et le laboratoire où les expériences préliminaires et complémentaires peuvent être conduites dans des conditions strictement identiques.



## 2- Description du dispositif expérimental

Une photo de l'ensemble du dispositif expérimental installé sur le diffractomètre GMT de la ligne BM32 à l'ESRF est reproduite sur la figure 1.



**Figure 1** : Réacteur X installé sur le diffractomètre GMT de la ligne BM32 à l'ESRF. A droite, la chambre de préparation en UHV et à gauche, la mécanique de positionnement de l'échantillon et la chambre-réacteur où les mesures de réactivité et de diffusion des rayons X sont effectuées simultanément. La flèche blanche indique l'axe du transfert de l'échantillon entre les deux chambres. La direction d'un faisceau incident est celle du faisceau émergent (flèche rouge) analysé dans la technique GISAXS. La flèche violette indique la direction du faisceau diffracté collecté par le détecteur NaI porté par le bras du diffractomètre.

Il est constitué de quatre parties principales: une chambre de préparation en ultravide, une chambre de réaction (avec une adaptation spécifique pour le GISAXS, non visible sur la photo), la mécanique de positionnement de l'échantillon et la rampe de gaz (hors photo). L'ensemble a été entièrement conçu et développé au sein de l'équipe SIN avec l'aide du Service Etudes et Réalisation d'Appareillages Scientifiques (SERAS) de l'Institut Néel. Nous pouvons aussi repérer sur la photo, le bras du détecteur du diffractomètre GMT ainsi que ses tables de rotations sur lequel est installé notre dispositif. Chacune de ces parties va maintenant être décrite plus en détail.

## 2-1 Chambre de préparation

Les catalyseurs modèles sont préparés par Epitaxie par Jet Moléculaire dans une chambre ultra-vide ayant une pression de base de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar. Avec, en UHV, le libre parcours moyen d'un atome est très grand, ainsi les flux d'atomes évaporés sont directionnels et les atomes se déplacent en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat placé en face de la source. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. D'autre part, l'ultra-vide permet aussi d'éviter les contaminations de la surface pendant la croissance qui pourraient avoir des conséquences importantes sur la structure et les propriétés des nanoparticules.

Cette enceinte possède un équipement complet permettant à la fois la préparation et une première caractérisation des échantillons, à savoir :

- ✓ Un canon à ions argon qui sert à préparer les surfaces en bombardant l'échantillon avec des ions accélérés par une haute tension.
- ✓ Un four, placé à l'arrière de l'échantillon, qui permet de le chauffer par bombardement électronique jusqu'à une température de 1200 K. La température est contrôlée par un pyromètre infrarouge qui fonctionne dans la gamme de 300 K à 1273 K.
- ✓ Deux vannes micrométriques permettant l'introduction d'une part, de l'argon utilisé par le canon à ions et d'autre part, de l'oxygène utilisé au cours de la préparation de l'échantillon, comme nous le verrons plus loin.
- ✓ Une source de dépôt de type cellule de Knudsen qui sert à l'évaporation de l'or. Ce dernier est placé dans un creuset en alumine sous forme de pépites de quelques grammes. L'évaporation se fait par chauffage résistif. Un thermocouple, placé sur les parois du creuset, permet de connaître la température d'évaporation qui fixe le flux d'atomes d'or. Un cache permet de contrôler la durée du dépôt. Les parois de la source sont refroidies par une circulation d'eau afin de s'assurer que seul le métal placé dans le creuset est évaporé.
- ✓ Une microbalance à quartz permettant de calibrer la quantité de métal déposé. Son principe consiste à réaliser le dépôt sur un quartz dont la

variation de fréquence de résonance est mesurée. Le décalage de fréquence donne alors accès à la quantité de matière déposée.

- ✓ Trois pompes à vide (à palette, turbomoléculaire et ionique) assurent l'ultravide dans la chambre et la pression est mesurée par une jauge à cathode froide.
- ✓ L'enceinte est par ailleurs équipée d'outils de caractérisation tels que la spectroscopie d'électrons Auger (AES) et la diffraction d'électrons lents (LEED) permettant respectivement de déterminer la composition chimique et la structure cristallographique de la surface.

Deux cannes de transfert sont connectées à cette chambre. L'une sert à mettre l'échantillon dans la chambre de préparation par l'intermédiaire d'un sas qui permet de la maintenir en UHV pendant l'introduction. L'autre canne sert à transférer l'échantillon préparé de la chambre de préparation vers la chambre de réaction, tout en restant en ultra-vide (figure 1).

## 2-2 Chambre de réaction

D'un volume de 6 litres, cette chambre est en acier inoxydable. Elle est utilisée en mode statique (*batch reactor*) et fonctionne aussi bien en UHV ( $10^{-9}$  mbar) qu'en présence d'un mélange gazeux réactif d'une pression pouvant atteindre 1 bar. Elle est équipée de deux fenêtres en béryllium transparentes aux rayons X : une petite rectangulaire pour l'entrée du faisceau incident et une autre, plus large en quart de cylindre, pour la détection des faisceaux diffractés.

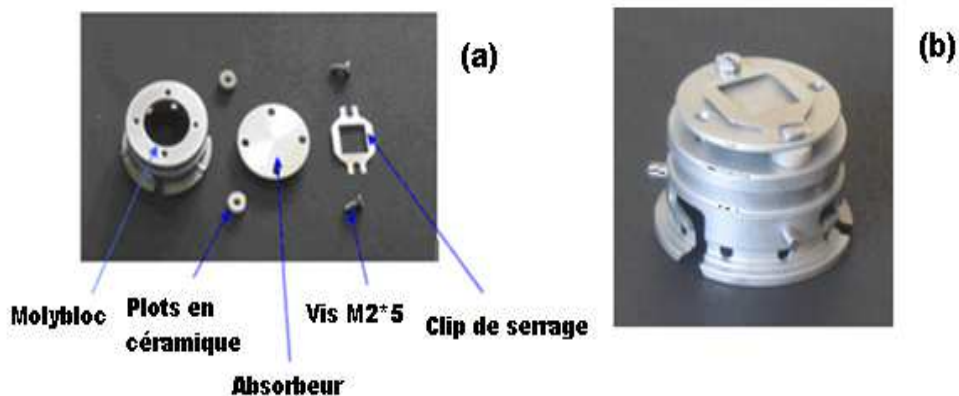
Plusieurs équipements sont implantés sur cette chambre de réaction:

- ✓ Une pompe turbomoléculaire maintenant le vide secondaire. Le prévidage est fait *via* la rampe de gaz décrite plus loin.
- ✓ Trois jauges de pression afin de couvrir l'intégralité de la gamme nécessaire: une jauge à cathode froide ( $10^{-10}$  à  $10^{-3}$  mbar) et deux jauges capacitives ( $10^{-4}$  à 1 mbar et 1 mbar à 1 bar).
- ✓ Un spectromètre de masse (Prisma™ QMS 200 M1) pour suivre la composition du mélange réactif au cours du temps. Le suivi se fait grâce à une fuite à travers une vanne micrométrique qui permet de prélever un

échantillon de gaz à des pressions  $P_f$  compatibles avec ce type d'analyseur (typiquement,  $P_f \sim 2 \cdot 10^{-7}$  mbar).

- ✓ Le pyromètre infrarouge de la chambre de préparation peut être monté sur un des hublots de la chambre de réaction pour contrôler la température de l'échantillon, notamment lors d'une réaction chimique « à chaud ».

Le chauffage de l'échantillon à l'intérieur de la chambre de réactivité est assuré en face arrière par un faisceau laser de longueur d'onde égale à 808 nm. Celui-ci est généré par une diode-laser fonctionnant en mode continu avec une puissance variable allant jusqu'à 50 W. Le choix de ce type de chauffage a été retenu pour limiter au maximum le nombre de points chauds qui peuvent interagir avec les molécules [Saint-Lager2007][Bailly2005]. En effet, un filament de chauffage constitue un élément sensible qui, en fonctionnement, libère les molécules de gaz adsorbées à sa surface. De plus, il est également susceptible de perturber les réactions étudiées en fragmentant les molécules réactives ou en les activant. Le porte-échantillon a été conçu pour être compatible avec ce chauffage laser et aussi avec le four de la chambre de préparation (Figure 2). Il est composé d'un molybloc, d'un absorbeur, d'un clip de serrage, de deux vis et de deux plots en céramique. Toutes ces pièces sont en molybdène, sauf les plots en céramique et le clip de serrage en tungstène.



**Figure 2** : Photos des différentes pièces constituant le porte-échantillon (a) démontées et (b) assemblées.

Dans ce travail de thèse, le porte-échantillon est utilisé dans un environnement très corrosif (haute température et pression d'oxygène). Il faut donc éviter qu'il perturbe la réaction étudiée. De ce fait, la surface de toutes ses parties en molybdène a été traitée avec du nitrure de titane et d'aluminium AlTiN. Ce

revêtement a été choisi parce qu'il présente une grande stabilité sous pression d'oxygène à haute température (1200 K) et qu'il est chimiquement inerte (figure 3).



**Figure 3** : Photo du substrat de  $\text{TiO}_2(110)$  posé sur le porte-échantillon (traitement de ses pièces en molybdène avec AlTiN).

### 2-3 Distribution de gaz

Le système de distribution des gaz est représenté sur la figure 4. L'ensemble des circuits est en inox (détendeur, vannes, tubes ...).

Les bouteilles de gaz nécessaires à nos expériences (oxygène (a), CO (b) et argon (c)) sont reliées à une rampe commune (e) par des capillaires en inox. Le mélange de gaz réactifs est préparé dans la rampe qui est connectée à la chambre de réactivité *via* un volume tampon calibré. La rampe est équipée d'une jauge capacitive (1 à 1000 mbar) et est reliée à un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire. Ce groupe sert aussi au pré-vidage de la chambre de réaction après les expositions aux gaz.

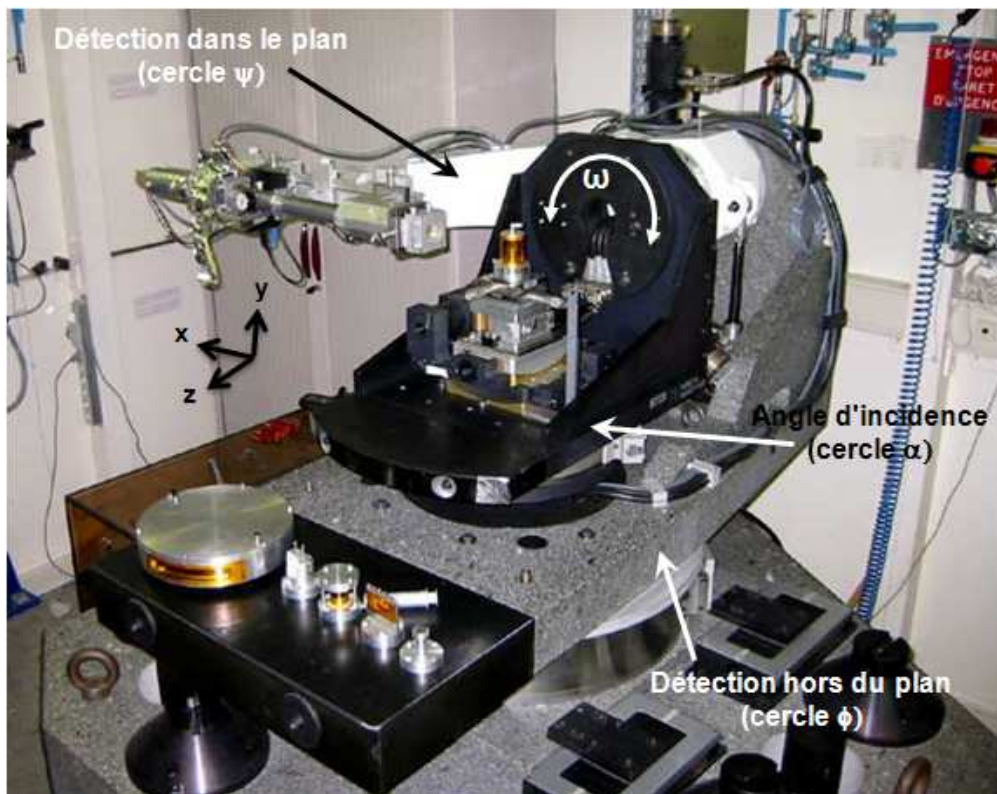


**Figure 4** : Système d'introduction des gaz

Les gaz utilisés sont de très haute pureté (N55 pour O<sub>2</sub>, N37 pour CO et N56 pour Ar). Afin d'éviter les contaminations et maintenir cette pureté, l'ensemble est étanche au vide (10<sup>-6</sup> mbar). Les lignes de gaz et la rampe sont purgées plusieurs fois à l'argon avant les introductions dans la chambre de réaction. Un soin particulier a été pris en ce qui concerne le CO. En effet, le carbonyle de nickel Ni(CO)<sub>4</sub>, connu comme un contaminant possible du CO, est une des causes de la désactivation des catalyseurs d'or supportés. Ce carbonyle résulte de la réaction du CO avec des surfaces de nickel et se décompose à environ 500 K. Pour l'éliminer, nous avons inséré un piège sur la ligne de gaz du CO entre la sortie de la bouteille et avant la rampe de gaz ((d) sur la figure 4). Il s'agit d'un tube en acier inoxydable rempli de billes de cuivre d'un diamètre de quelques centaines de μm et chauffé à une température supérieure à 500 K [Rasmussen1998]. Les carbonyles de nickel se décomposent sur les billes de cuivre évitant, par conséquent, qu'ils ne parviennent dans la chambre de réaction. Il faut cependant veiller à bien contrôler la température du piège. En effet, à une température trop élevée, les billes de cuivre risquent de s'agglomérer réduisant ainsi drastiquement la surface spécifique utile pour piéger les carbonyles.

## 2-4 Diffractomètre et mécanique de positionnement de l'échantillon

Les expériences de caractérisation par GISAXS et GIXD ont été réalisées sur le diffractomètre GMT de la ligne BM32 de l'ESRF. Ce diffractomètre possède une géométrie « 2+2 » où l'échantillon et le détecteur disposent chacun de deux degrés de liberté [Evans-Lutterodt1995]. Ceux-ci sont indiqués sur la photographie de la figure 5.



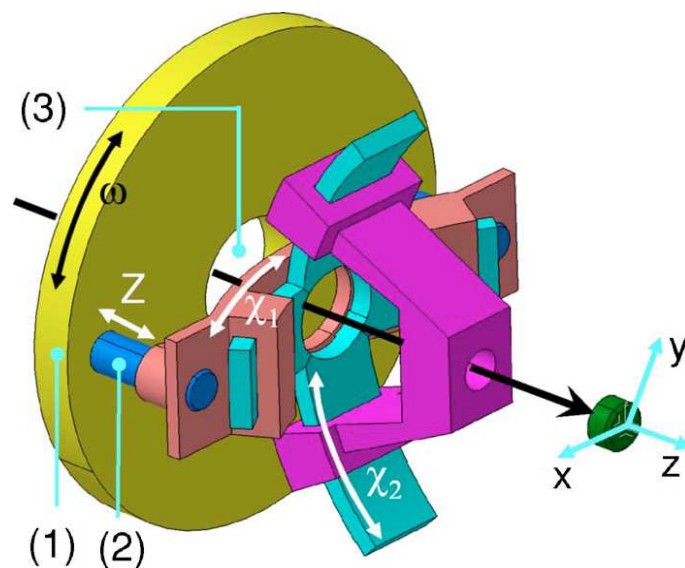
**Figure 5** : Photographie du diffractomètre GMT. Les degrés de liberté sont représentés : il s'agit des cercles permettant de fixer l'angle d'incidence ( $\alpha$ ) du faisceau X sur l'échantillon et les angles de détection ( $\Phi$  et  $\psi$ ). Notre instrument vient s'installer dans l'équerre noire qui est ici occupée par un autre dispositif expérimental.

Dans notre cas, la nécessité de pouvoir transférer des échantillons depuis la chambre de préparation en UHV jusqu'à la chambre de réaction montée sur le diffractomètre, impose que la surface de l'échantillon soit en position verticale. Dans cette configuration, le faisceau incident de rayons X arrive suivant l'axe X. L'angle d'incidence  $\alpha$  du faisceau X est fixé en faisant pivoter l'équerre noire autour d'un axe vertical et dans le sens trigonométrique. Le second degré de

liberté relatif à l'échantillon est la rotation azimutale  $\omega$  (autour de la normale à sa surface suivant la direction Z) (figure 5 et 6). La détection des faisceaux diffractés est assurée par un scintillateur NaI porté par le bras blanc. Le détecteur possède également deux degrés de liberté pouvant être couplés. La détection dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon est définie par l'angle  $\emptyset$  et la détection parallèle à ce plan par l'angle  $\psi$ .

La fenêtre de béryllium à l'entrée de la chambre de réaction permet à l'angle d'incidence ( $\alpha$ ) du faisceau de rayons X de varier de  $-1$  à  $+4.5^\circ$ . Les dimensions de la fenêtre de sortie permettent de collecter les faisceaux émergents dans une gamme de  $0$  à  $90^\circ$  pour  $\psi$  et de  $0$  à  $40^\circ$  pour  $\Phi$ .

Les mesures GISAXS et GIXD nécessitent un positionnement précis de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X incident. Cela est assuré grâce à la mécanique couplée à la chambre de réaction (voir figure 1) et décrite dans la référence [Saint-Lager2007]. Les trois degrés de liberté de cette tête goniométrique sont schématisés sur la figure 6.



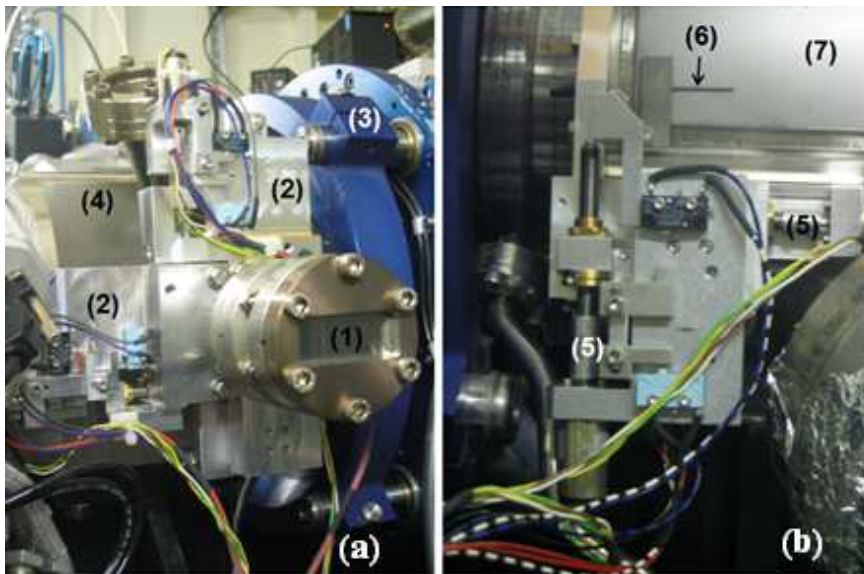
**Figure 6** : Représentation schématique de la tête goniométrique et de ses différents degrés de liberté  $\chi_1$  et  $\chi_2$  et Z.  $\omega$  est l'angle de rotation azimutale autour de l'axe Z. (1) bride supportant tout le dispositif et fixée sur la platine de rotation  $\omega$  du diffractomètre GMT, (2) colonnes qui contrôlent le mouvement de l'échantillon suivant l'axe Z et (3) berceaux des inclinaisons  $\chi_1$  et  $\chi_2$ .



- ✓ Une translation Z horizontale de l'échantillon permettant de positionner sa surface à l'homocentre du diffractomètre.
- ✓ Deux berceaux croisés  $\mathcal{X}_1$  et  $\mathcal{X}_2$  servent à régler l'orthogonalité de la surface de l'échantillon avec l'axe Z.

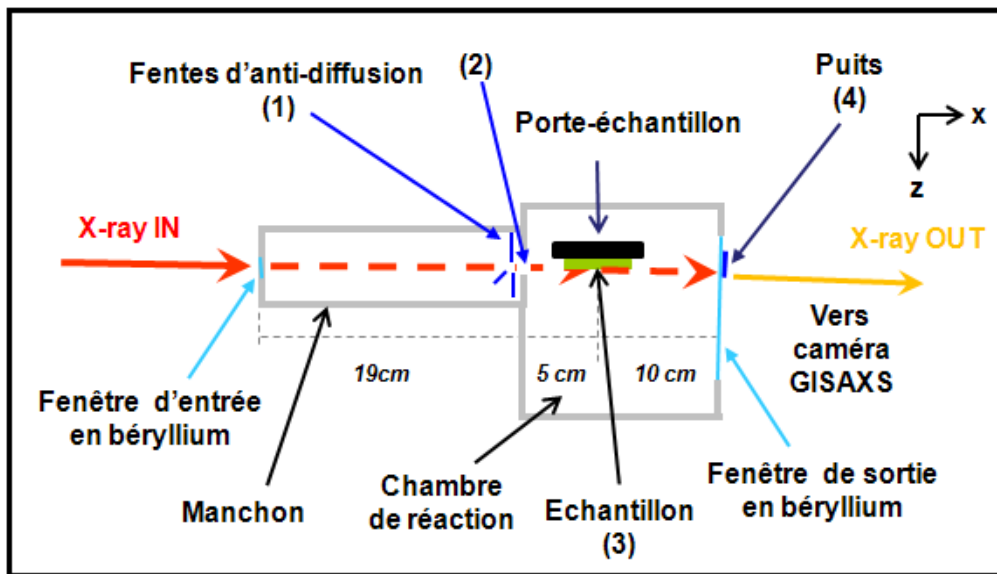
## 2-5 Adaptation de la chambre de réaction pour le GISAXS

Comme le signal GISAXS est plus faible que l'intensité du faisceau incident de plus de dix ordres de grandeur, le bruit de fond, produit par les photons diffusés par la fenêtre d'entrée en béryllium ainsi que par les gaz présents dans la chambre de réaction, doit être minimisé autant que possible. Pour cela, des fentes d'anti-diffusion sont situées dans un manchon fixé sur une bride du réacteur sur le trajet du faisceau incident (voir photo figure 7a). Par ailleurs, une pièce en tungstène, appelée puits, est située juste derrière la fenêtre de sortie pour masquer le faisceau direct et éviter ainsi la saturation de la caméra (voir figure 7b).



**Figure 7 (a)** Photo du manchon fixé sur la chambre de réaction côté faisceau incident et dans lequel sont installées les fentes d'anti-diffusion pour le GISAXS. Sont indiquées: (1) la fenêtre d'entrée, (2) la motorisation des fentes, (3) la mécanique de positionnement de l'échantillon et (4) la paroi de la chambre de réaction. **(b)** photo du dispositif de motorisation (5) du puits (6) placé juste après la fenêtre de sortie en béryllium (7) et situé sur le parcours des faisceaux direct et réfléchi.

Un aperçu de la trajectoire du faisceau est schématisé sur la figure 8.



**Figure 8** : Représentation schématique de la trajectoire du faisceau de rayons X pour les mesures GISAXS dans un plan perpendiculaire (XZ) à la surface de l'échantillon. Le faisceau incident traverse la fenêtre d'entrée en béryllium, puis il passe à travers des fentes d'anti-diffusion (1) et l'ouverture (2) avant de rencontrer la surface de l'échantillon (3). Le faisceau diffusé sort du réacteur à travers une autre fenêtre en béryllium de plus grande taille (nécessaire pour la GIXD); le puits (4) étant monté juste derrière cette dernière [Saint-Lager2008].

### 3- Méthodes expérimentales

#### 3-1 Préparation des échantillons

Au cours de ce travail, le substrat utilisé est un cristal de  $\text{TiO}_2(110)$  cylindrique de 14 mm de diamètre et de 1.5 mm d'épaisseur. Il a été poli mécaniquement puis chimiquement et son orientation est déterminée à  $0.1^\circ$  près. Sa surface est très peu rugueuse ( $R_a = 0.5 \text{ nm}$ ).

Pour la plupart des méthodes standards d'analyse des surfaces telles que le STM (microscopie à effet tunnel) ou toute autre technique utilisant des électrons, il est nécessaire d'utiliser un substrat conducteur. C'est pourquoi le  $\text{TiO}_2$ , substrat isolant, est généralement recuit sous UHV pour créer des lacunes d'oxygène et le rendre conducteur lui donnant ainsi une couleur bleue. Par contre, les

techniques basées sur les rayons X ont l'avantage de ne pas nécessiter un substrat conducteur. Ainsi, au cours de ce travail, le cristal de  $\text{TiO}_2(110)$  n'a pas été recuit sous ultravide, sauf pour quelques tests. C'est pourquoi il a conservé sa couleur initiale « blanche » (voir figure 3).

### **3-1-1 Préparation du substrat**

Le substrat de  $\text{TiO}_2(110)$  est fixé sur un porte-échantillon tel que celui de la figure 3. Après une série d'expériences sur un dépôt d'or donné, l'échantillon est ramené sous vide dans la chambre de préparation. Sa surface est alors nettoyée par un cycle « bombardement ionique – recuit » pour la rendre propre et régulière au niveau atomique. Ce cycle commence par un bombardement par jet focalisé d' $\text{Ar}^+$  sous un angle de  $30^\circ$  et accéléré par une haute tension 0.7 à 0.8 kV et ce pendant 30 min. Le courant ionique est généralement de l'ordre de  $32 \mu\text{A}$  pour une pression dynamique d'environ  $6.10^{-6}$  mbar. L'échantillon est ensuite recuit à 1000 K sous une pression partielle d'oxygène de  $10^{-5}$  mbar pendant 30 min et ensuite refroidi sous la même pression partielle. Ce recuit sous oxygène a pour but de guérir la surface des défauts créés pendant le bombardement ionique (formation de lacunes d'oxygène) et d'obtenir une surface de composition chimique très proche de la stœchiométrie [Henrich2001] [Pan1992].

### **3-1-2 Réalisation du dépôt d'or**

Les quantités d'or déposées sur le substrat au cours de cette étude varient entre 0.05 et 2 monocouches atomiques (MC) [épaisseurs équivalentes si un film continu se formait]. En supposant une croissance selon la direction (111), 1 MC correspond à une épaisseur 0.235 nm. La vitesse de dépôt a été déterminée à partir d'étalonnages avec la microbalance à quartz et fixée à 0.05 nm/min. Elle est obtenue pour une température d'évaporation de l'or de 1443 K. Lors des premiers tests, nous avons constaté que le flux de la vapeur d'or mesuré par la balance à quartz à l'ouverture du cache de la source était non reproductible; ce qui conduit à un dépôt d'épaisseur différente de celle souhaitée. C'est pourquoi par la suite, nous avons d'abord laissé le flux se stabiliser (environ 10 min après l'ouverture du cache de la source) avant d'effectuer le dépôt désiré.

Une fois le dépôt réalisé, l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub>(110) est transféré sous ultravide vers la chambre de réaction pour les mesures de réactivité simultanément avec le GISAXS et la GIXD.

## **3-2 Analyse des gaz**

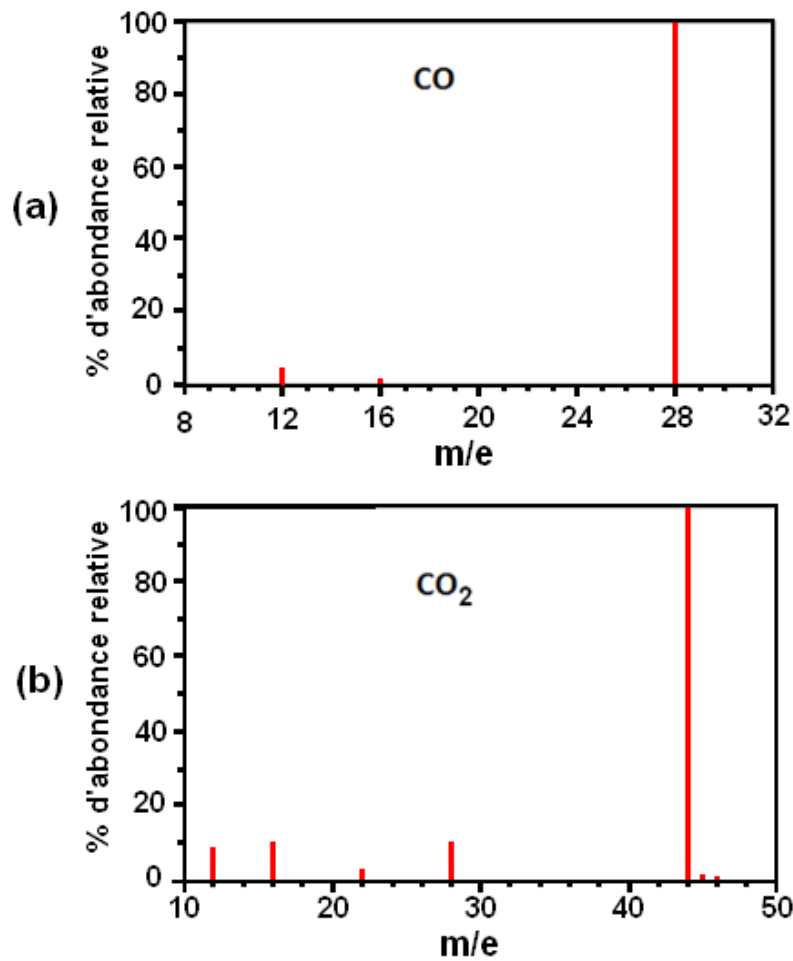
Le réacteur fonctionne en mode statique. Le suivi de la composition des gaz réactifs et des produits de la réaction est assuré par prélèvement gazeux via une vanne de fuite.

### **3-2-1 Principe de la spectrométrie de masse**

L'analyse des gaz se fait grâce à un spectromètre de masse. Ce dernier permet de mesurer la masse d'un ion et de déterminer son abondance. Son principe de fonctionnement repose sur l'action d'un champ électromagnétique qui dépend du rapport masse/charge pour un ion. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, elle est d'abord ionisée. Lors de cette ionisation par bombardement électronique l'énergie des électrons conduit à l'apparition de phénomènes secondaires comme la double ionisation des espèces à analyser ou encore leur fragmentation. Cette fragmentation intervient suivant des mécanismes bien déterminés, propres à chaque espèce chimique, conduisant à un spectre de masse caractéristique de la molécule initiale. Après ionisation et fragmentation, les ions sont séparés par un champ électrique ou magnétique en fonction de la valeur de  $m/e$ . Dans notre cas, cette analyse est assurée par un filtre quadripolaire. La détection se fait par un multiplicateur d'électron de type *channeltron*.

### **3-2-2 Application au suivi de la réaction d'oxydation du CO**

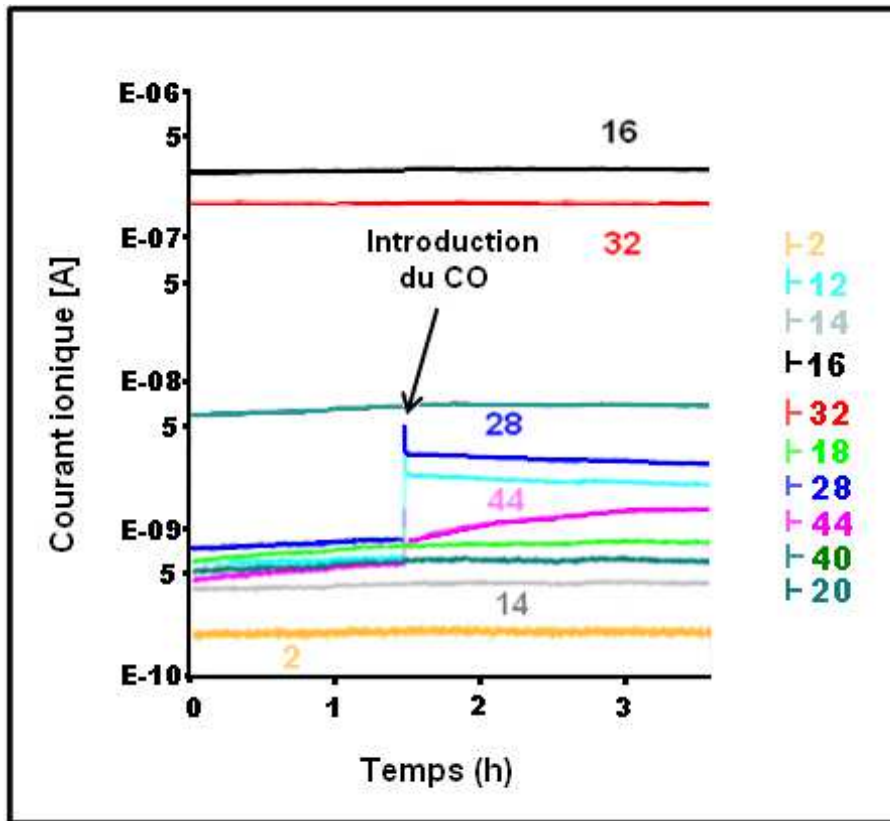
La figure 9 représente les spectres de masse du CO et du CO<sub>2</sub> qui donnent l'abondance relative des différents fragments issus de l'ionisation.



**Figure 9 :** Spectres de masse du CO (a) et CO<sub>2</sub> (b) donnant l'abondance des fragments issus de l'ionisation [NIST].

Pour le spectre du CO, nous observons l'existence de trois fragments: un fragment très majoritaire pour m/e égal à 28 et deux beaucoup moins abondants pour m/e égal à 12 et 16. De la même manière, le spectre du CO<sub>2</sub> montre l'existence de quatre fragments significatifs. Le fragment majoritaire correspond à m/e = 44, tandis que les autres (m/e = 12, 16, et 28) ont des abondances beaucoup plus faibles.

La figure 10 représente un exemple de spectre de masse brut enregistré avec notre spectromètre lors d'une réaction d'oxydation du CO.



**Figure 10** : Spectre brut tel qu'enregistré par notre spectromètre de masse (pression de fuite  $P_f = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar) au cours d'une réaction d'oxydation du CO à 473 K. L'échantillon est un dépôt d'or de 0.15 MC sur  $TiO_2(110)$ . La flèche indique l'instant où le CO a été introduit dans le réacteur.

Le spectre représente l'évolution des courants ioniques en fonction du temps pour les différents fragments issus des deux réactifs :  $O_2$  [ $m/e=32$  et  $m/e=16$ ] et CO [ $m/e=28$  ;  $m/e=16$  et  $m/e=12$ ], et du produit de la réaction :  $CO_2$  [ $m/e=44$  ;  $m/e=28$  ;  $m/e=16$  et  $m/e=12$ ]. A partir des courants d'ionisation correspondants aux masses 28 et 44, nous sommes remontés aux pressions partielles du CO et du  $CO_2$  et nous avons ainsi suivi leur évolution au cours du temps. La méthode de cette analyse sera décrite par la suite. Les masses  $m/e=40$  et  $m/e=20$  sont produites par l'ionisation de l'argon. Ce gaz inerte a été utilisé pour contrôler avec précision la pression de CO introduite dans la chambre de réaction, comme nous le décrivons aussi plus loin.

Les masses  $m/e= 2, 14$  et  $18$  proviennent des autres gaz constituant le « bruit de fond » de la chambre de réaction.

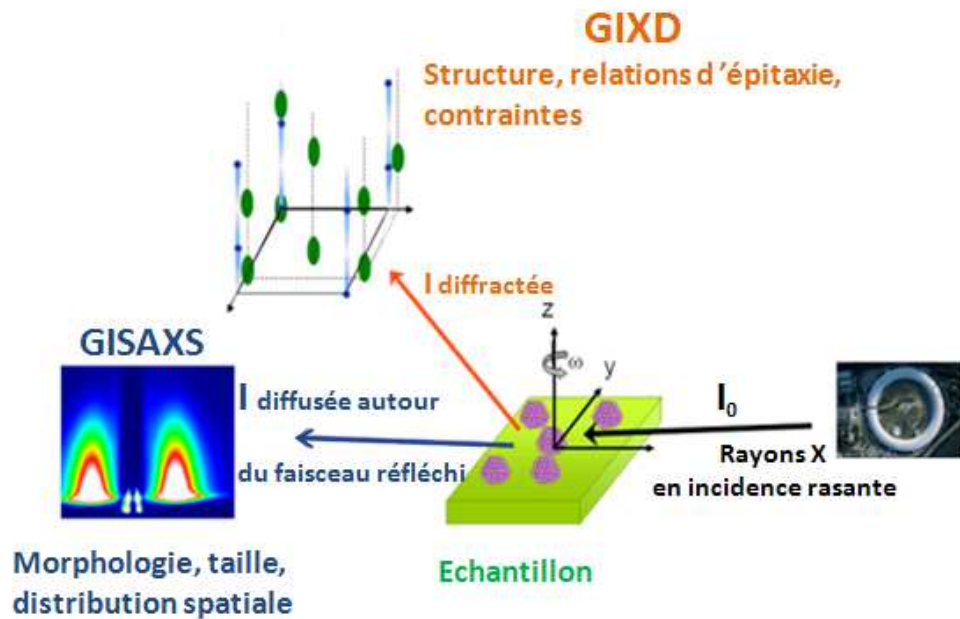
La masse  $m/e=14$  a été identifiée comme étant un fragment de l'azote. Son niveau augmente parfois en même temps que l'introduction du CO, indiquant que le gaz introduit n'est pas purement du CO. Comme nous le verrons plus loin, sa présence fausse les mesures de la réactivité. Le niveau de son signal a donc été utilisé comme critère de la propreté du CO. En effet, il est particulièrement élevé quand la bouteille d'alimentation en CO est presque vide ou lorsqu'il y a une fuite sur le circuit.

Le signal de la masse  $m/e=18$  correspondant à un fragment de  $H_2O$  a aussi été enregistré. En effet, nous avons vu dans le chapitre 1 que l'eau pouvait avoir une forte influence sur la réactivité des nanoparticules d'or (voir § 2-2). Ce signal apparaît au moment de l'introduction des 20 mbar d'oxygène dans la chambre de réaction et son niveau reste toujours stable quand le CO est introduit à son tour. Des tests ont été réalisés en vue de réduire cette pollution en installant un piège refroidi à l'azote sur le circuit d'introduction de l'oxygène sans toutefois obtenir une amélioration notable. Nous avons donc supposé que cette masse devait être liée au dégazage au voisinage du « nez » de l'analyseur où se produit l'ionisation des molécules. Notons qu'au cours de ce travail, la réaction d'oxydation a été étudiée à 473 K, c'est-à-dire dans une gamme de température où, selon Fujitani [Fujitani2011], la présence d'eau n'a plus d'influence sur la réactivité (voir figure 17b du chapitre 1).

### **3-3 Mesures sous faisceau de rayons X**

#### **3-3-1 Principe des mesures**

Les mesures GISAXS et GIXD consistent à illuminer la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X en incidence rasante et à collecter l'intensité diffusée à la fois aux petits angles (GISAXS) et aux grands angles (GIXD), comme schématisé sur la figure 11.



**Figure 11 :** Principe des mesures GISAXS et GIXD. La flèche noire représente le faisceau de rayons X envoyé en incidence rasante sur l'échantillon. Dans notre cas, l'échantillon correspond à des nanoparticules d'or (sphères tronquées violettes) supportées sur  $\text{TiO}_2(110)$  (parallélépipède vert). Le schéma en haut à gauche représente le réseau réciproque; les lignes bleues verticales symbolisant les tiges de troncature de la surface du substrat. Elles relient les pics de Bragg (cercles bleus) dans la direction perpendiculaire à la surface. Les ellipses vertes représentent les pics de diffraction des nanoparticules. En bas à gauche: exemple d'un cliché GISAXS.

Aux petits angles, nous scrutons le voisinage du centre du réseau réciproque près du faisceau X direct et nous allons en tirer des informations sur la taille, la forme et la distribution spatiale des nanoparticules déposées sur le substrat.

Aux grands angles (diffraction), nous obtenons des informations sur la structure des nanoparticules, leur relation d'épitaxie avec le substrat et la distance interatomique à l'intérieur des nanoparticules.

Pour le GISAXS, le détecteur bidimensionnel est une caméra CCD Princeton Instruments fixée dans le plan perpendiculaire au faisceau incident. Pour la GIXD, la détection des faisceaux diffractés est assurée par un scintillateur NaI porté par le bras détecteur (voir figure 1).



### 3-3-2 Particularité des rayons X en incidence rasante

Pour les deux techniques utilisées (GISAXS et GIXD) le faisceau impacte la surface de l'échantillon en incidence rasante, proche de l'angle critique de réflexion totale externe. Dans la gamme des rayons X, l'indice optique  $n$ , qui décrit de façon macroscopique l'interaction de l'onde avec la matière, est légèrement inférieur à celui de l'air pris égal à 1 ( $n_{\text{matériau}} < n_{\text{air}}=1$ ). Il peut s'écrire sous la forme :

$$n=1-\delta-i\beta$$

La partie réelle de cet indice ( $1-\delta$ ) est caractéristique de la réfraction, tandis que l'absorption est donnée par la partie imaginaire  $\beta$ . Il existe un angle d'incidence dit critique,  $\alpha_c$ , pour lequel toute incidence inférieure à cet angle conduit à une réflexion totale des rayons X. Au-delà de cet angle, il y a réflexion et réfraction. L'expression de  $\alpha_c$  se déduit de la loi de Snell-Descartes en prenant l'angle de transmission  $\alpha_t$  égal à zéro et en négligeant la partie imaginaire de l'indice:

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta}$$

Du fait de la très faible valeur de  $\delta$ ,  $\alpha_c$  est en pratique de l'ordre de quelques dixièmes de degrés. Par exemple, dans le cadre de notre étude où l'énergie des photons X était égale à 18 keV,  $\alpha_c$  vaut 0.13°.

Si l'angle d'incidence  $\alpha$  est de l'ordre de  $\alpha_c$ , le signal de surface est amplifié par rapport à celui du volume. Cela permet ainsi d'étudier la morphologie d'agrégats déposés sur des substrats plans, comme ici celle des nanoparticules d'or sur un substrat d'oxyde de titane.

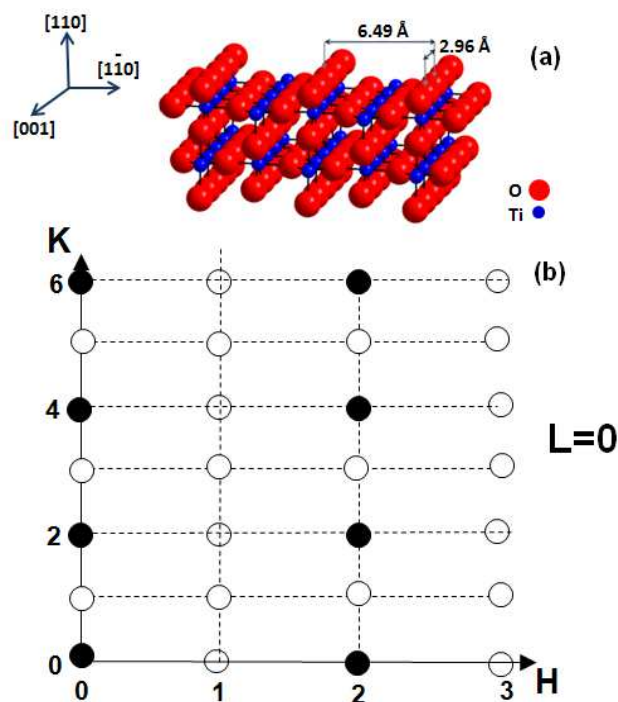
### 3-3-3 Réseau réciproque de TiO<sub>2</sub>(110)

Le GISAXS et la diffraction X donnent une image de l'objet étudié dans l'espace réciproque. Le réseau cristallin du substrat d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>(110) a servi à la construction du réseau réciproque.

Le TiO<sub>2</sub> est un système cristallin tétragonal, de paramètre de maille  $|\vec{A}|=|\vec{B}|=4.591 \text{ \AA}$  et  $|\vec{C}|=2.959 \text{ \AA}$ . Il appartient au groupe d'espace 4/mmm. La face (110) est anisotrope: les directions [1-10] et [001] n'étant pas équivalentes en terme de vecteur-unité. La direction [001] est plus

communément désignée sous le nom de direction des rangées denses d'atomes d'oxygène pontant (figure 12 a). Les vecteurs de base de la maille unitaire du réseau direct sont désignés par  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  (respectivement  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  dans le réseau réciproque). Par convention, les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  (de même que  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$ ) se trouvent dans le plan de la surface du substrat avec  $\vec{a}$ , le long de la distance la plus courte. Les vecteurs  $\vec{c}$  et  $\vec{c}^*$  sont orientés suivant la direction de la normale à la surface. Les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont liés à la cellule unité de volume  $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C})$  du cristal de  $\text{TiO}_2$  par  $\vec{a} = \vec{C}$ ,  $\vec{b} = \vec{B} - \vec{A}$  et  $\vec{c} = -\vec{A} - \vec{B}$  et leurs normes valent:  $|\vec{a}| = |\vec{c}| = 2.959 \text{ \AA}$  et  $|\vec{b}| = |\vec{c}| = \sqrt{2} |\vec{A}| = 6.492 \text{ \AA}$  pour le réseau direct et  $|\vec{a}^*| = 2.123 \text{ \AA}^{-1}$  et  $|\vec{b}^*| = |\vec{c}^*| = 0.968 \text{ \AA}^{-1}$  pour le réseau réciproque.

Les indices de Miller utilisés pour désigner les réflexions sont notés H, K et L. Le plan L=0 est représenté sur la figure 12 b.



**Figure 12 :** (a) Modèle de sphères dures de la surface (110) de l'oxyde de titane. Les sphères bleues et rouges représentent respectivement les atomes de titane et d'oxygène. (b) Représentation du plan L=0 dans l'espace réciproque du substrat de  $\text{TiO}_2(110)$ . Les cercles noirs pleins correspondent aux pics de Bragg du volume (H et K pairs).

# Références

**[Bailly2005]** A. BAILLY, « Surface modèles or-palladium étudiées in situ : de l'ultra-vide aux conditions de réaction catalytiques ». PhD thesis, Université de Grenoble, 2005.

**[Evans-Lutterodt1995]** K. W. Evans-Lutterodt, M.-T. Tang, J. Appl. Cryst. 28, 1995, 318.

**[Fujitani2011]** T. Fujitani and I. Nakamura, Angew. Chem. Int. Ed. 50, 2011, 1.

**[Henrich2001]** V.E. Henrich and A.F. Cox, The surface science of metal oxides, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1993; J. Danger, H. Magnan, D. Chandesris, P. Le Fèvre, S. Bourgeois, J. Jupille, R. Gotter, A. Verdini and A. Morgante, Phys. Rev. B, 64, 2001, 45110.

**[NIST]** <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

**[Pan1992]** Pan, J.-M.; Maschhoff, B. L.; Diebold, U.; Madey, T. E. J. Vac. Sci. Technol., A 10, 1992, 2470.

**[Rasmussen1998]** P.B. Rasmussen, B.L.M. Hendriksen, H. Zeijlemaker, H.G. Ficke, and J.W.M. Frenken. Rev. Sci. Instrum., 69, 1998, 3879.

**[Saint-Lager 2007]** M.-C. Saint-Lager, A. Bailly, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, P. Taunier, S. Garaudée, S. Cuccaro, S. Douillet, O. Geaymond, G. Perroux, O. Tissot, J.-S. Micha, O. Ulrich, and F. Rieutord, Rev. Sci. Instrum. 78, 2007, 083902.

**[Saint-Lager2008]** Saint-Lager, M.-C.; Bailly, A.; Mantilla, M.; Garaudee, S.; Lazzari, R.; Dolle, P.; Robach, O.; Jupille, J.; Laoufi, I.; Taunier, P. Gold Bull. 41, 2008, 159.

# Chapitre 3

## Relation entre la taille et l'activité catalytique de nanoparticules d'or supportées

### Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la relation entre la taille et l'activité catalytique de nanoparticules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2(110)$  au cours de la réaction d'oxydation du CO. Il est divisé en deux parties correspondant aux deux grandes étapes de cette étude. D'abord, nous avons conduit une série de tests en laboratoire qui ont permis d'optimiser le dispositif et la procédure expérimentale pour obtenir une mesure du taux de conversion du CO en  $\text{CO}_2$  avec une grande précision et une bonne reproductibilité. Nous avons aussi déterminé les taux de couverture en or correspondants aux dépôts les plus réactifs. Ensuite, les expériences ont été reproduites à l'ESRF dans les conditions prédéfinies en laboratoire pour mesurer simultanément l'activité catalytique et la taille des nanoparticules d'or par GISAXS. Après avoir vérifié la reproductibilité des expériences entre le laboratoire et le synchrotron, nous avons pu établir *in operando* la dépendance entre la taille et l'activité catalytique des nanoparticules d'or déposées sur le substrat de  $\text{TiO}_2(110)$ . La seconde partie de ce chapitre présente la démarche qui a conduit, à partir de l'analyse des données GISAXS, à l'obtention de la courbe de dépendance de l'activité catalytique des nanoparticules d'or en fonction de leurs paramètres géométriques. Nos résultats sont ensuite discutés et comparés à ceux déjà publiés.



# Partie I

## Optimisation des paramètres expérimentaux et procédure d'analyse de l'activité catalytique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, c'est pour un diamètre inférieur à 5-6 nm que les propriétés catalytiques des nanoparticules d'or supportées apparaissent. C'est donc cette gamme de taille que nous avons explorée. Les nanoparticules sont obtenues par MBE et d'après des études de croissance de l'or sur  $\text{TiO}_2(110)$  en UHV, les tailles visées correspondent à des dépôts d'or équivalents à des épaisseurs inférieures à 3 monocouches (MC) [Lazzari2007]. Cela représente des quantités très faibles de catalyseur : seulement quelques dizaines de nanogrammes, soit près de 10 ordres de grandeur en-dessous de ce qui est mis en jeu dans les mesures classiques de la chimie. C'est pourquoi il a été nécessaire de mener une pré-étude en laboratoire afin de définir les conditions expérimentales optimales permettant de détecter le signal de réactivité et également, d'avoir un contrôle précis de la pression et de la qualité des gaz réactifs au cours de la réaction. Cette pré-étude a aussi servi à calibrer les dépôts d'or et à déterminer comment l'activité variait en fonction de leur épaisseur.

## **1- Méthode expérimentale de la détermination de la réactivité**

Les conditions de pression des deux réactifs (oxygène et monoxyde de carbone) ont été choisies afin d'obtenir le meilleur rendement de la réaction d'oxydation de CO. Celui-ci augmente quand les pressions partielles,  $P_{CO}$  et  $P_{O_2}$ , ainsi que le rapport  $P_{O_2} : P_{CO}$  croissent [Schumacher2004]. Cependant, le volume du réacteur étant grand (6 litres), la pression initiale de CO ne doit pas être trop élevée pour que sa variation, due à la conversion en dioxyde de carbone, soit mesurable au bout d'un laps de temps raisonnable. Typiquement une variation de l'ordre de quelques pourcents en 1 heure est souhaitable. Ceci nous a amené à choisir une pression de CO de 0.1 ou 0.2 mbar avec une pression d'oxygène égale à 20 mbar soit  $P_{O_2} : P_{CO} = 100 : 1$ .

La réaction d'oxydation de CO peut avoir lieu à température ambiante (voir chapitre 1). Cependant nous n'avons pas réussi à la détecter à cette température. Il a donc fallu chauffer l'échantillon pendant la réaction. En contre partie cela provoque une augmentation significative de la réactivité résiduelle due à son environnement. Par ailleurs d'autres problèmes, comme ceux liés à la stabilité des nanoparticules, peuvent apparaître en augmentant la température. La température de 473 K est ainsi apparue comme un bon compromis entre ces différentes contraintes.

En résumé, le mélange réactif utilisé au cours de ce travail est constitué de 0.1 à 0.2 mbar de CO et 20 mbar d'oxygène et la réactivité a été mesurée à 473 K.

### **1-1 Optimisation des conditions de mesure de l'activité catalytique**

La mesure de la réactivité a posé deux difficultés : d'une part, contrôler la faible quantité de CO mise en jeu au cours de la réaction et d'autre part, s'assurer de la stabilité et de la reproductibilité des mesures.

Etant donné le rapport des pressions  $P_{CO} : P_{O_2}$  (= 1 : 100), c'est la quantité de CO qui va déterminer la vitesse de la réaction. Cela impose ainsi un contrôle précis de la pression de CO introduite dans la chambre de réactivité. Afin d'avoir une bonne stabilité de nos appareils de mesure, la salle d'expérience (au laboratoire et à l'ESRF) est climatisée. Cependant, nous avons constaté que la

réponse du spectromètre de masse et celles des jauges de pression étaient fortement perturbées par les variations du flux induites par la régulation de la température de la climatisation.

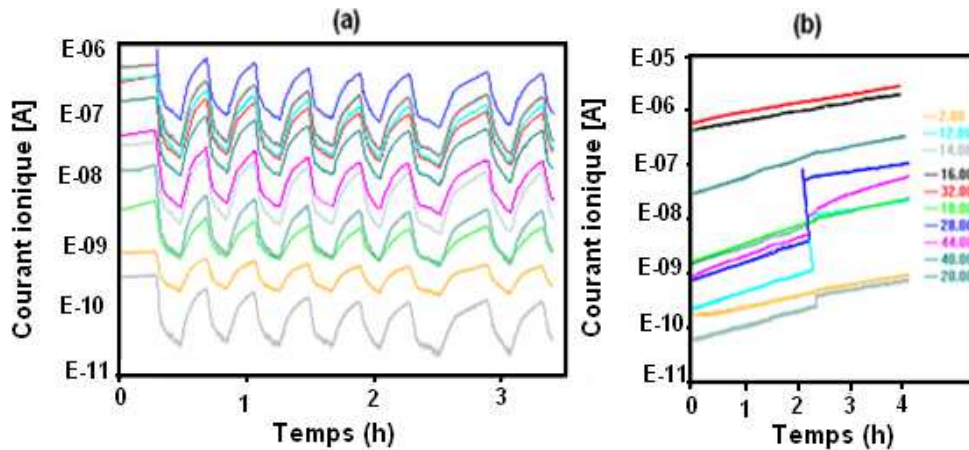
### **1-1-1 Contrôle de la quantité de CO introduite dans la chambre de réaction**

Dans la procédure suivie pour l'introduction des gaz dans la chambre de réaction, nous mettons d'abord 20 mbar d'O<sub>2</sub>, puis nous ajoutons 0.1-0.2 mbar de CO. La mesure des pressions dans le réacteur est contrôlée par une jauge capacitance couvrant la gamme de 1 mbar à 1 bar avec une sensibilité de 0.1 mbar. Nous n'avons donc aucune précision sur la mesure de la pression absolue de CO introduit. C'est pourquoi cette valeur a donc été déterminée à partir de la calibration de la chute de pression  $\Delta P$  dans la rampe correspondant à l'introduction de la pression  $P_R$  dans le réacteur. Le rapport  $\Delta P/P_R$  vaut environ 4, mais dépend sensiblement des conditions thermiques de la salle d'expérience. Ce rapport donc a été systématiquement recalibré en intercalant une introduction de 1 mbar d'argon après celle de l'oxygène et juste avant celle du CO. Cette procédure nous permet d'atteindre une précision de  $\pm 20\%$  sur la pression de CO; celle-ci pourra être encore améliorée comme nous le décrirons plus loin.

### **1-1-2 Stabilité des mesures d'activité**

Nous avons observé de fortes variations de la réponse du spectromètre de masse au cours du temps que nous avons pu corrélérer avec les variations du flux de la climatisation qui régule la température de la salle d'expérience. Comme le montre la figure 1a, tous les courants d'ionisation sont affectés. Lorsque la climatisation est arrêtée, les mesures dérivent dans le temps en fonction de la température extérieure (figure 1b) et peuvent fortement varier d'un jour à l'autre. Les discontinuités provoquées par la climatisation étant plus difficiles à traiter, nous avons fait le choix de fonctionner sans elle. Par contre l'effet lié aux variations de la température ambiante devra être pris en compte dans la procédure du calcul quantitatif de l'activité catalytique.



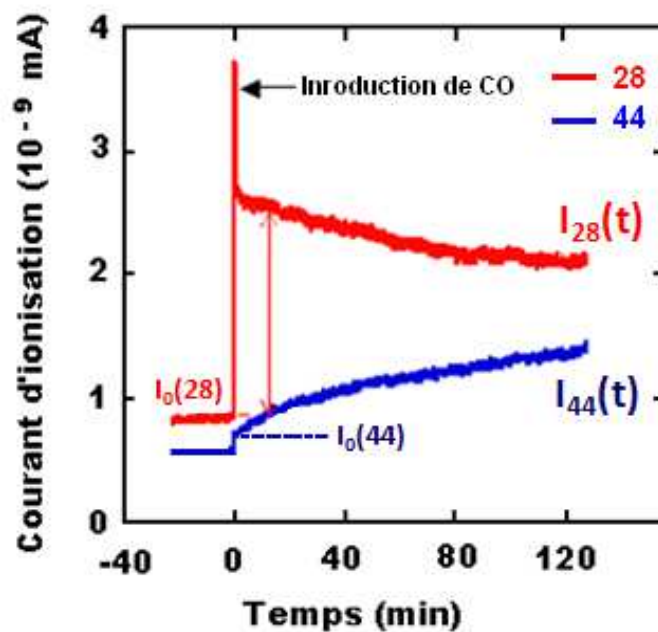


**Figure1** : Variation temporelle des courants ioniques mesurés par le spectromètre de masse sous l'effet (a) des variations de flux de la climatisation de la salle d'expérience, (b) d'une dérive de la température ambiante (sans climatisation).

## 1-2 Analyse quantitative de l'activité catalytique pour l'oxydation du CO.

### 1-2-1 Conversion des courants ioniques $I_{28}$ et $I_{44}$ en pressions partielles $P_{CO}$ et $P_{CO_2}$

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, le suivi de l'évolution des pressions partielles  $P_{CO}$  et  $P_{CO_2}$  est réalisé à partir de la conversion des courants ioniques  $m/e=28$  et  $m/e=44$  mesurés par le spectromètre de masse. La figure 2 montre un zoom du spectre enregistré au moment de l'introduction du CO à  $t=0$ . Cette introduction se traduit par un saut dans le signal de la masse  $m/e=28$  mais aussi pour  $m/e=44$ . Ce dernier provient forcément de molécules de  $CO_2$  présentes soit sous forme d'impuretés dans la cartouche de CO, soit possiblement de la conversion du CO au cours de son parcours dans la ligne de gaz jusqu'au réacteur. Après soustraction des courants  $I_0(28)$  et  $I_0(44)$  correspondant au bruit de fond (voir figure 2),  $I_{28}(t)$  et  $I_{44}(t)$  représentent les courants produits par les fragments des molécules de CO et de  $CO_2$  participant à l'oxydation du CO dans le réacteur.



**Figure 2** : Zoom représentant l'évolution temporelle du courant d'ionisation des masses 28 et 44 pour un échantillon correspondant à une quantité d'or déposée de  $e=0.2$  MC et chauffé à 473 K. Le saut  $I_0(28)$  à  $t = 0$  est induit par l'introduction de 0.2 mbar de CO dans la chambre de réactivité déjà remplie de 20 mbar d' $O_2$ .

Pour chaque  $m/e$ , le courant mesuré provient de la détection des ions qui ont été générés par l'ionisation et la fragmentation des molécules puis, dans le cas de notre spectromètre, séparés par un filtre quadripolaire.

CO		CO <sub>2</sub>	
Fragment	Abondance relative	Fragment	Abondance relative
12	0.042	12	0.088
16	0.019	16	0.098
28	1	22	0.014
29	0.014	28	0.098
		44	1
		46	0.013
		48	0.005

**Tableau 1** : Abondances relatives des différents fragments de CO et CO<sub>2</sub>

Le principal fragment du CO est le 28 (voir figure 9a – Chapitre 2). En normalisant les abondances à celle de ce fragment, le coefficient de fragmentation du CO, qui correspond à la somme des abondances de tous ses fragments, est 1.075 (voir Tableau 1). De la même manière, le principal fragment de CO<sub>2</sub> est la masse 44 (voir figure 9b – Chapitre 2) et son coefficient de fragmentation est 1.316 (voir Tableau 1). La masse 28 est aussi un fragment de CO<sub>2</sub> (abondance 0.098) qui va contribuer au courant ionique mesurée pour cette masse.

En supposant que l'efficacité de la détection est identique pour les masses 28 et 44, le nombre de fragments produits par les molécules de CO et de CO<sub>2</sub> peuvent s'écrire respectivement:

$$X_{CO}(t) = 1.075 * [(I_{28}(t) - 0.098 * I_{44}(t))]$$

$$X_{CO_2}(t) = 1.316 * I_{44}(t)$$

En phase gazeuse, les pressions partielles P<sub>CO</sub> et P<sub>CO<sub>2</sub></sub> sont proportionnelles au nombre de molécules, mais la fraction qui est ionisée est faible et dépend de leur section efficace d'ionisation. Cette valeur est presque la même pour les deux molécules CO et CO<sub>2</sub> [Cornu1979]. Les équations peuvent être simplifiées et les pressions partielles, normalisées à la pression de CO introduite dans le réacteur à l'instant t=0, obéissent aux relations :

$$p_{CO}(t) = \frac{P_{CO}(t)}{P_{CO}(0)} = \frac{X_{CO}(t)}{X_{CO}(t) + X_{CO_2}(t)}$$

$$p_{CO_2}(t) = \frac{P_{CO_2}(t)}{P_{CO}(0)} = \frac{X_{CO_2}(t)}{X_{CO}(t) + X_{CO_2}(t)}$$

Cette normalisation permet de s'affranchir des variations de mesures liées aux conditions thermiques extérieures décrites plus haut.

Finalement, nous obtenons les deux formules suivantes:

$$p_{CO}(t) = \frac{[(1.075 \cdot I_{28}(t)) - (0.11 \cdot I_{44}(t))]}{[(1.075 \cdot I_{28}(t)) + (1.206 \cdot I_{44}(t))]} \quad (1)$$

$$p_{CO_2}(t) = \frac{(1.316 \cdot I_{44}(t))}{[(1.075 \cdot I_{28}(t)) + (1.206 \cdot I_{44}(t))]} \quad (2)$$

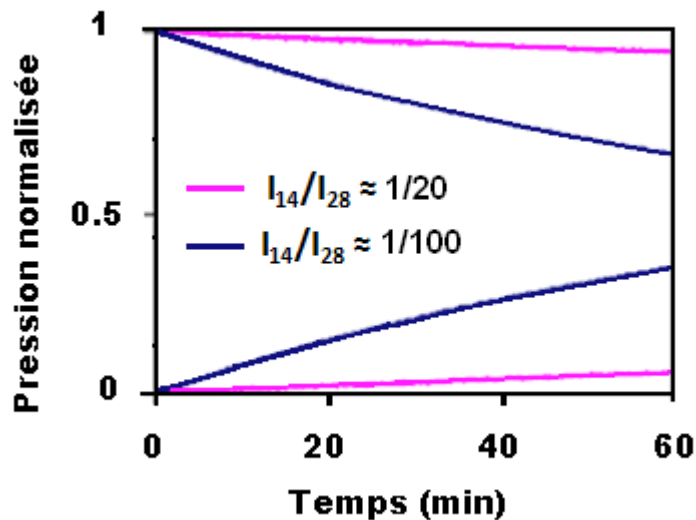
Le taux de conversion de CO en CO<sub>2</sub> est calculé à partir de la valeur absolue de la pente **p** de la variation de p<sub>CO<sub>2</sub></sub>(t) (ou de p<sub>CO</sub>(t) qui varie en sens inverse), moyennée durant les 10 premières minutes, durée nécessaire pour réaliser les mesures GISAXS et GIXD.

### **Contrôle de la pureté du CO**

Pour avoir une mesure de l'activité catalytique correcte, il est important de vérifier que le mélange réactif ne contient pas de contaminant qui pourrait ralentir la réaction ou perturber la mesure.

Comme signalé dans le chapitre précédent, nous avons observé que le niveau de la masse 14 était un bon indicatif de la qualité du CO utilisé. Les courbes représentées sur la figure 3 ont été établies selon la même procédure pour un dépôt d'or de 0.5 MC mais dont le spectre de masse présentait des proportions des masses 14 et 28 différentes. Nous remarquons que le taux de conversion obtenu lorsque le rapport  $I_{14}/I_{28} = 1/100$  est beaucoup plus rapide (courbe bleue) que celui correspondant à une mesure réalisée avec un rapport beaucoup plus grand (courbe rose). Si la masse 14 signale la présence d'azote, son fragment le plus abondant est la masse 28 (7 fois plus abondante que la masse 14), qui apporte sa contribution au courant ionique  $I_{28}$ . Dans le cas où le rapport  $I_{14}/I_{28} = 1/20$  (courbe rose figure3),  $1/3$  du signal de la masse 28 proviendrait de l'azote et le reste des réactifs CO et CO<sub>2</sub>. Dans ces conditions, les équations (1) et (2) qui permettent de déduire la variation des pressions partielles des molécules réactives au cours de l'oxydation du CO, à partir des courants  $I_{28}(t)$  et  $I_{44}(t)$ , ne sont plus valides. Il est aussi possible qu'une part de la baisse effective de l'activité soit due à des contaminants non détectés accompagnant l'azote. En effet, une augmentation du rapport est soit l'indication que cartouche qui alimente la ligne en CO est presque vide soit qu'il y a une fuite d'air sur le circuit. Quoiqu'il

en soit, nous avons exclu toutes les courbes où le rapport  $I_{14}/I_{28}$  était supérieur à  $1/100$ ; valeur qui est apparue comme un critère limite de pureté du CO introduit.



**Figure 3** : Effet de l'augmentation du niveau de la masse 14 sur l'activité catalytique d'un dépôt d'or d'épaisseur équivalente de 0.5 MC mesurée à 473 K.

### 1-2-2 Calcul de l'activité catalytique

En catalyse, l'unité généralement utilisée pour exprimer la vitesse d'une réaction est le TOF (Turn Over Frequency). Il correspond au nombre de molécules converties par seconde et par atome de catalyseur en surface. Son calcul dépend du modèle qui décrit le rapport surface/volume des nanoparticules. C'est pourquoi nous avons préféré représenter l'activité catalytique de l'or ( $A_C$ ) en nombre de molécules de CO converties par seconde et par nombre total d'atomes d'or déposés ( $\text{molécule CO} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atome Au}^{-1}$ ). Ainsi, cette unité n'est pas sensible au modèle géométrique utilisé pour décrire la forme des particules et dépend seulement de la quantité de CO introduite et de la quantité d'or déposée.

Pour déduire cette activité à partir de la pente  $p$  calculée au paragraphe précédent, il faut connaître exactement la pression initiale de CO ( $P_{CO}(0)$ ) pour en déduire le nombre de molécules introduites dans le réacteur. Nous avons vu que la précision sur cette valeur était faible ( $\pm 20\%$ ). Or pour établir la courbe de variation de l'activité en fonction de la taille des nanoparticules, il est indispensable d'avoir une valeur plus exacte. C'est pourquoi, nous avons corrigé

la pression nominale par un coefficient  $C_p$  tiré des mesures de spectrométrie et dont le bien-fondé est expliqué ci-après.

### **Calcul du facteur correctif $C_p$**

L'introduction à  $t = 0$  d'une pression de CO engendre un saut  $\Delta I_{28}(0)$  pour la masse 28 (figure 2). Cependant, comme nous l'avons signalé, les courants d'ionisation pour un même  $m/e$  -et donc la valeur de ce saut- dépendent des conditions thermiques dans la salle d'expérience mais aussi de la gamme de pression, il n'y a donc pas de moyen rigoureux d'établir une relation directe entre les valeurs de ce saut et la pression absolue de CO introduite dans le réacteur. Par contre, le comportement des courbes de la figure 1 nous indique que la réponse du spectromètre varie approximativement de la même manière pour tous les  $m/e$ . La valeur de la pression d'oxygène étant déterminée avec une bonne précision, le courant d'ionisation du fragment  $m/e=32$ ,  $I_{32}(0)$ , qui lui est associé, va pouvoir servir de référence.

Nous avons supposé que la hauteur du saut  $\Delta I_{28}(0)$ , normalisée à  $I_{32}(0)$ , était directement proportionnelle à la quantité de CO introduite dans le réacteur avec le même facteur pour une série de mesures sur différents échantillons dans des conditions de réaction et de mesure identiques : mêmes pressions nominales d' $O_2$  et CO, même ouverture de la vanne de fuite entre le réacteur et le spectromètre, .... Ceci permet de comparer les mesures entre elles, mais la principale incertitude de cette approche est ce facteur d'échelle qui permet de relier dans l'absolu  $\Delta I_{28}(0)/I_{32}(0)$  avec la pression de CO. Pour le déterminer nous avons considéré que le rapport  $\Delta I_{28}(0)/I_{32}(0)$ , moyenné sur la série de mesures considérées, correspondait à la valeur nominale de la pression de CO. Nous en déduisons que la pression introduite dans le réacteur  $P_{CO}(0)$  correspondant à  $\Delta I_{28}(0)/I_{32}(0)$  est égale à la pression nominale  $P_{CO}^N$  multipliée par le coefficient de correction  $C_p$  défini par :

$$C_p = \frac{\Delta I_{28}(0)/I_{32}(0)}{\langle \Delta I_{28}(0)/I_{32}(0) \rangle}$$

Cette correction nous permet de déterminer  $P_{CO}(0)$  à  $\pm 10\%$ .

Le nombre de molécule de CO introduite au début de la réaction sera donc égal à :

$$N_{CO}^0 = \frac{P_{CO}^N \times C_p \times V_{co} \times N_a}{V_M} \quad (3)$$

Où

$P_{CO}^N$  : Valeur nominale de la pression introduite.

$V_M$  : Volume molaire (22.4 L.mol<sup>-1</sup>)

$V_{co}$  : Volume du réacteur (6 L)

$N_a$  : Nombre d'Avogadro (6,022 × 10<sup>23</sup>)

Pour une pression  $P_{CO}(0) = P_{CO}^N = 0.2$  mbar, le nombre de molécules de CO introduites au début de la réaction est  $N_{CO}^0 = 3.22 \times 10^{19}$  molécules.

Le nombre de molécules de CO converties par seconde dans le réacteur est obtenu en multipliant la pente,  $p$  (s<sup>-1</sup>) par  $N_{CO}^0$ . Pour extraire celui des molécules converties par l'or ( $N_{CO}/s$ ), il faut soustraire la valeur du nombre de molécules converti par seconde obtenu dans les mêmes conditions sur le substrat de TiO<sub>2</sub> nu ( $N_{CO}^B/s$ ), (voir plus loin).

Pour obtenir le nombre de molécules de CO converties par seconde et par chaque atome d'or, il reste à déterminer le nombre d'atome d'or présents sur l'échantillon. La densité d'atome d'une surface (111) étant égale à  $(4/\sqrt{3})/a_0^2$  avec  $a_0 = 0.408$  nm, 1 MC d' Au(111) sur le substrat de surface égal à 1 cm<sup>2</sup>, correspond à un nombre total d'atomes :  $N_{Au} = 1.4 \times 10^{15}$  atomes/MC.

Finalement, l'activité catalytique  $A_C$  d'un dépôt d'or d'épaisseur  $e$  vaut :

$$A_C = \frac{[(N_{CO}/s) - (N_{CO}^B/s)]}{N_{Au} \times e} \quad (4)$$

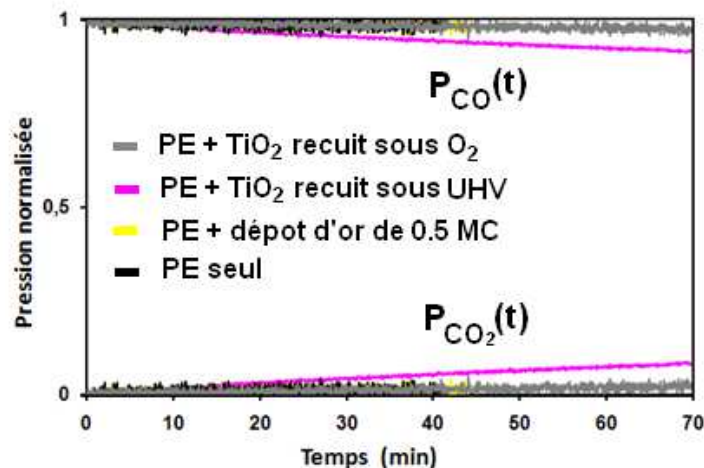
$e$ , exprimée en nombre de monocouches d'or (MC)

### 1-2-3 Evaluation de l'activité résiduelle.

La mesure de l'activité catalytique des nanoparticules d'or nécessite de bien connaître l'activité résiduelle de leur environnement et de la minimiser. Dans ce but, plusieurs tests ont été réalisés dans les mêmes conditions de pression et de température (473 K), en suivant le même protocole expérimental.

Nous avons d'abord vérifié que le porte-échantillon ne contribuait pas lui-même à la réactivité (courbe noire de la figure 4). De même, nous avons observé qu'un dépôt d'or réalisé directement sur le porte-échantillon (PE), sans le substrat de  $\text{TiO}_2$ , n'était pas actif (courbe jaune de la figure 4). Cela nous a permis de conclure que seul l'or déposé sur  $\text{TiO}_2(110)$  est actif et permet la catalyse de la réaction d'oxydation de CO et non pas celui déposé sur le porte-échantillon.

Dans une autre série de tests, nous avons comparé la contribution à la réactivité du substrat de  $\text{TiO}_2(110)$  selon les conditions de son recuit au cours de la préparation : soit sous UHV soit sous  $\text{O}_2$ .



**Figure 4:** Evolution des pressions partielles de CO et  $\text{CO}_2$  (normalisées par rapport à la pression initiale de CO à  $t=0$ ) en fonction du temps pour les différents composants de notre système. Les courbes du haut correspondent à la consommation de CO et celles du bas à la production de  $\text{CO}_2$  dans la chambre de la réactivité.

Une faible réactivité du substrat de  $\text{TiO}_2(110)$  a été détectée. Cette réactivité est plus grande dans le cas où le substrat est recuit sous UHV (courbe rose) que sous  $\text{O}_2$  (courbe grise). Par la suite, nous avons utilisé uniquement des substrats recuits sous oxygène en veillant à suivre à chaque fois le même programme de

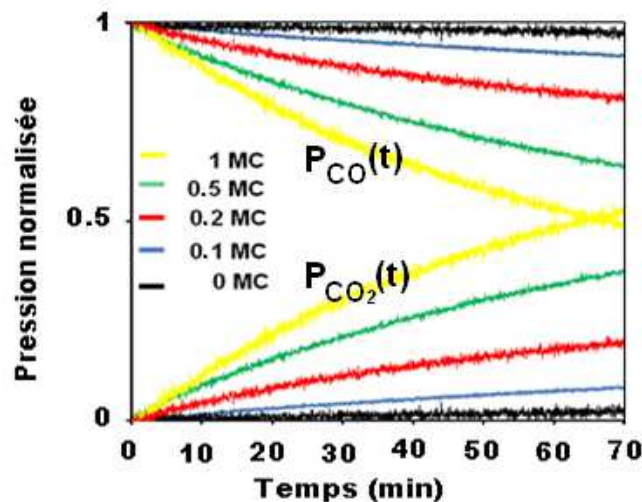


température et de pression afin que la contribution du substrat à la réaction ne varie pas.

## 2- Dépendance de l'activité en fonction de la quantité d'or déposée

### 2-1 Résultats obtenus en laboratoire

Les conditions expérimentales ayant été définies, (pressions partielles de gaz, température et préparation du substrat, etc.) nous avons évalué l'activité catalytique pour des dépôts d'or allant de 0.1 à 3 MC et pour un mélange réactif constitué de 20 mbar d'O<sub>2</sub> et 0.1 mbar nominal de CO à une température de 473 K. Un exemple de ces mesures est illustré sur la figure 5. Elle représente l'évolution des pressions partielles normalisées de CO et de CO<sub>2</sub> en fonction de la durée de la réaction d'oxydation pour différentes quantités d'or déposées. Les pressions partielles  $P_{CO}$  et  $P_{CO_2}$  ont été calculées à partir des formules (1) et (2) établies précédemment.



**Figure 5 :** Evolution des pressions partielles de CO et CO<sub>2</sub> (normalisées par rapport à celle de CO à  $t = 0$ ) en fonction du temps pour différentes quantités d'or déposées (de 0.1 à 1 MC). La courbe noire correspond à la réactivité du substrat TiO<sub>2</sub>(110). Le mélange réactif est constitué à l'instant  $t = 0$  de 20 mbar d'O<sub>2</sub> et 0.1 mbar nominal de CO et la réaction se déroule à une température de 473 K.

Cette figure montre que le signal obtenu pour la plus faible quantité d'or (0.1 MC) est bien supérieur à la limite de détection donnée par la réactivité résiduelle du substrat ( $e = 0$  MC). L'augmentation du taux de conversion du CO en CO<sub>2</sub> avec

la quantité d'or déposé est directement liée à l'accroissement de la quantité de catalyseur.

A partir de ces pressions, nous avons déterminé la variation au cours du temps du nombre de molécules de CO converties en CO<sub>2</sub> par chaque atome d'or ( $N_{CO_2}^e(t)$ ) en impliquant la relation suivante :

$$N_{CO_2}^e(t) = \frac{[P_{CO_2}^e(t) - P_{CO_2}^B(t)] \times N_{CO}^0}{N_{Au} \times e} \quad (5)$$

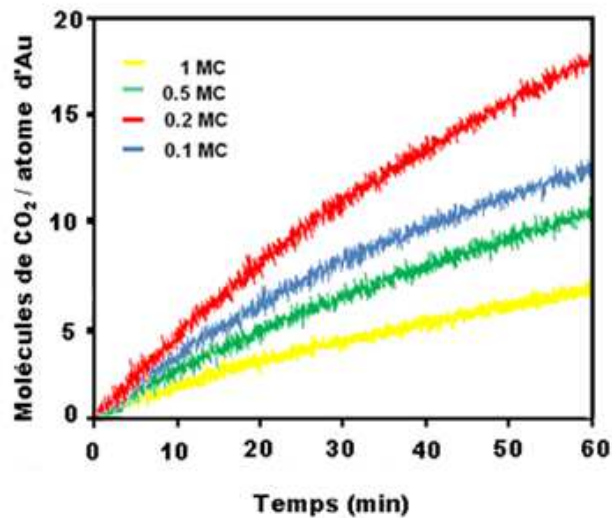
Où

$P_{CO_2}^e(t)$  : Pression partielle de CO<sub>2</sub> à l'instant  $t$  pour une quantité d'or déposée  $e$ .

$P_{CO_2}^B(t)$  : Pression partielle de CO<sub>2</sub> à l'instant  $t$  mesurée avec le substrat de TiO<sub>2</sub>(110) nu.

$N_{CO}^0$  : Nombre de molécule de CO introduite au début de la réaction.

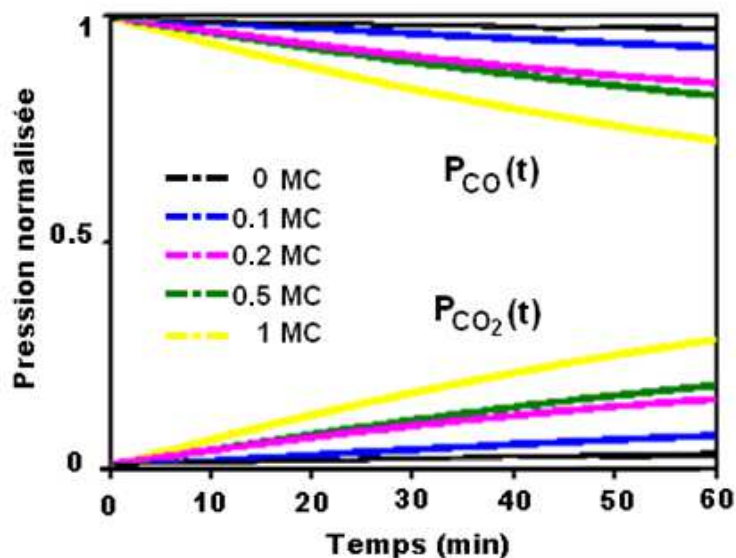
Comme le montre la figure 6, cette variation dépend de la quantité d'or déposée, les atomes d'or en moyenne plus actifs sont obtenus avec des dépôts d'épaisseur  $e = 0.2$  MC.



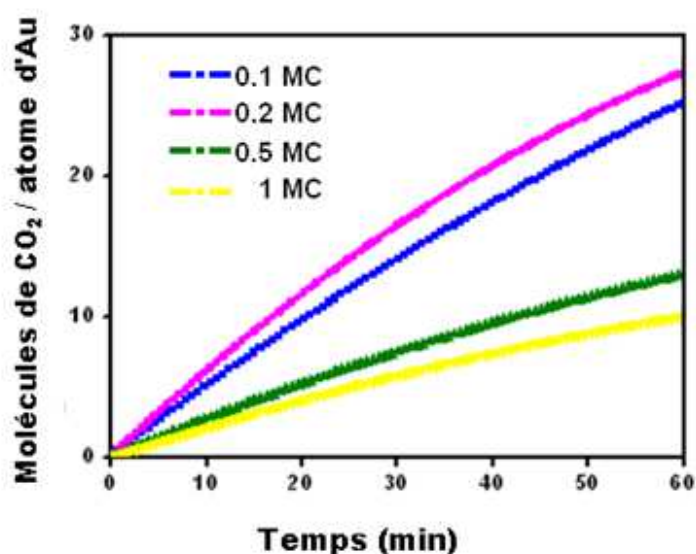
**Figure 6 :** Evolution du nombre de molécules de CO<sub>2</sub> produites par chaque atome d'or en fonction du temps et obtenu à partir des pressions partielles représentées sur la figure 5 et avec l'équation (5).

## 2-2 Résultats obtenus à l'ESRF

Ces expériences ont été reproduites à l'ESRF exactement dans les mêmes conditions qu'au laboratoire (préparation des échantillons, température, etc.) et pour les mêmes épaisseurs d'or. Dans ce cas, la mesure de l'activité catalytique a été réalisée en même temps que les analyses GISAXS et GIXD afin d'avoir accès aux paramètres structuraux et morphologiques des nanoparticules d'or supportées. L'analyse GISAXS sera présentée dans la deuxième partie de ce chapitre et l'analyse de la diffraction dans le chapitre 5. Ici, nous comparons ces résultats avec ceux du laboratoire pour vérifier leur reproductibilité. Les courbes des figures 7 et 8 obtenues à partir des données collectées à l'ESRF sont équivalentes à celles des figures 5 et 6 obtenues au laboratoire.



**Figure 7:** Evolution des pressions partielles de CO et CO<sub>2</sub> (normalisées par rapport à celle de CO à  $t = 0$ ) en fonction du temps pour différentes quantités d'or déposées (de 0.1 à 1 MC). La courbe noire correspond à la réactivité du substrat  $TiO_2(110)$ . Le mélange réactif est constitué à l'instant  $t = 0$  de 20 mbar d' $O_2$  et 0.2 mbar nominal de CO et la réaction se déroule à une température de 473 K.

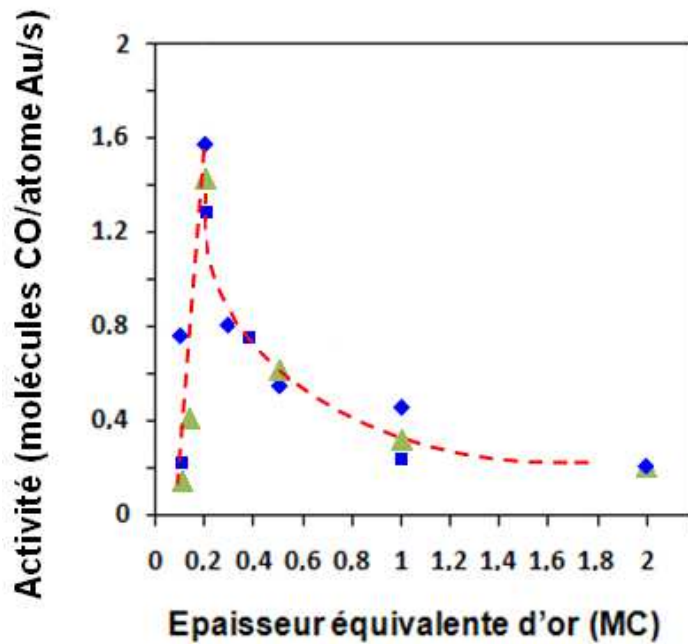


**Figure 8 :** Evolution du nombre de molécules de CO<sub>2</sub> produites par la conversion de CO en fonction du temps et obtenues à partir des pressions partielles représentées sur la figure 7 après la soustraction du bruit de fond et la normalisation par rapport aux nombres d'atomes d'or déposées (formule 5).

Notons qu'à épaisseur égale, la variation des pressions partielles de CO et CO<sub>2</sub> est beaucoup plus rapide en laboratoire (figure 5) qu'à l'ESRF (figure 7). Cela est simplement dû au fait que la quantité de CO introduite au début de la réaction est deux fois plus grande à l'ESRF (0.2 mbar) ce qui nécessite par conséquent plus de temps pour convertir la même fraction du volume du réacteur. Par contre, comme le montre la comparaison des figure 6 et 8, l'évolution du nombre de molécules de CO converties en CO<sub>2</sub> par atome d'or se comporte de la même manière en laboratoire et à l'ESRF avec un maximum d'activité catalytique pour un dépôt d'or de 0.2 MC.

### 2-3 Relation entre l'activité catalytique et la quantité d'or déposée.

A partir des courbes d'évolutions des pressions partielles de CO réalisées au laboratoire et à l'ESRF et en suivant la procédure d'analyse décrite plus haut, nous avons déduit l'activité catalytique des nanoparticules d'or exprimée en nombre de molécules de CO converties par seconde et par atome d'or déposé ( $N_{CO} \cdot s^{-1} \cdot (N_{Au} \times e)^{-1}$ ). Les valeurs obtenues en laboratoire et à l'ESRF ont été regroupées sur la figure 9 en fonction de l'épaisseur nominale d'or déposé.



**Figure 9** : Variation de l'activité catalytique en fonction de l'épaisseur d'or déposée. Chaque type de point correspond à une série d'expérience : en vert, résultat obtenu in situ à l'ESRF ; les carrés et losanges bleus représentent deux séries réalisées en laboratoire, respectivement avant et après une campagne de mesures à l'ESRF. L'ensemble des expériences a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales et avec le même dispositif. La ligne rouge en pointillés est un guide pour les yeux.

Cette figure montre que la variation de l'activité présente un pic très étroit pour des épaisseurs de l'ordre de 0.2 MC. Nous pouvons remarquer la bonne reproductibilité des résultats entre ceux obtenus à l'ESRF et en laboratoire.

La valeur de l'épaisseur correspondant au maximum d'activité est proche de celle trouvé par l'équipe de Goodman ( $e = 0.25$  MC) [Valden1998].

## Partie II

# Variation de l'activité catalytique en fonction de la taille des nanoparticules

### 1- Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons relié la variation de l'activité catalytique, pour l'oxydation du CO, à la quantité d'or déposée sur TiO<sub>2</sub>(110). Nous avons observé en particulier un maximum d'activité correspondant à des dépôts d'or de 0.2 MC. Dans cette deuxième partie, nous présentons brièvement la technique GISAXS qui, utilisée simultanément avec la mesure de l'activité en cours de réaction, nous a permis de déterminer les propriétés morphologiques des nanoparticules pour chaque épaisseur d'or déposée. Puis nous décrivons la relation, établie *in situ*, entre l'activité catalytique des nanoparticules d'or et leurs paramètres géométriques. Nous comparerons ensuite ces résultats, obtenus avec l'approche « science des surfaces », à ceux déjà publiés sur des catalyseurs synthétisés par les voies plus classiques de la chimie.

### 2- La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS)

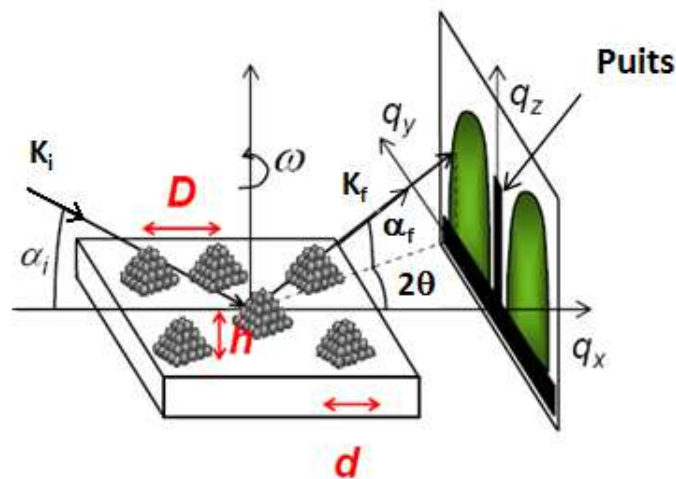
La diffusion aux petits angles des rayons X en incidence rasante (GISAXS) a été développée au cours de la dernière décennie auprès des sources synchrotron. Elle permet la caractérisation morphologique des agrégats supportés sur un substrat plan ou enterrés dans une couche superficielle. L'un de ses grands intérêts par rapport aux techniques de microscopies (électronique ou en champ proche) est d'offrir une information statistique sur un grand nombre de particules. C'est de plus une technique d'analyse de surface non destructive et sa mise en œuvre est possible dans des environnements gazeux divers allant de l'UHV aux

hautes pressions. Les données peuvent ainsi être collectées *in situ* et en temps réel.

## 2-1 Principe de la technique

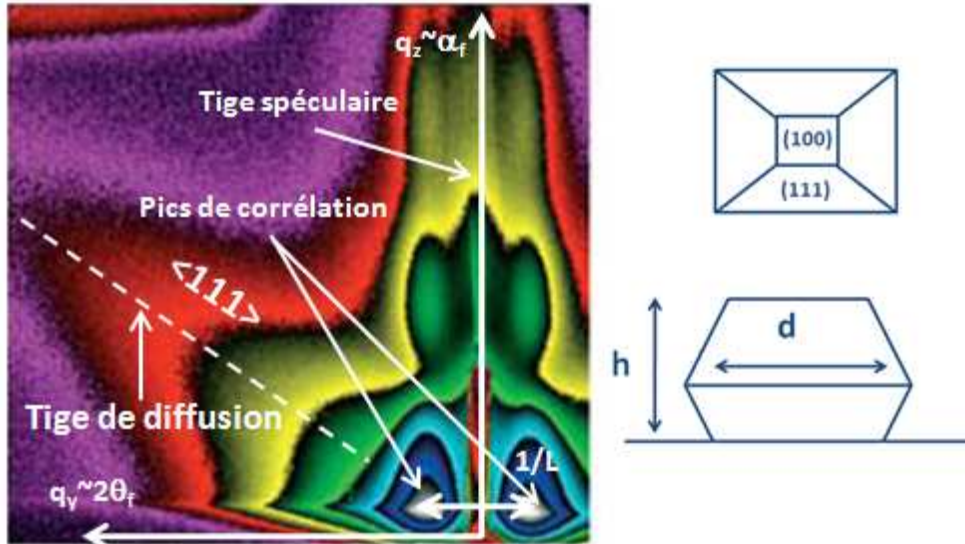
Le principe de la technique GISAXS est représenté sur la figure 10. Il consiste à éclairer un matériau par un faisceau de rayons X sous une incidence  $\alpha_i$  proche de l'angle critique  $\alpha_c$  (Levine1989). Les inhomogénéités de la densité électronique créées à la surface par la présence d'îlots engendrent un signal de diffusion autour du faisceau réfléchi. Cette intensité diffusée est recueillie sur un détecteur à deux dimensions (classiquement une caméra CCD) placé dans le plan perpendiculaire au faisceau incident et à la surface de l'échantillon. Un puits (beamstop) est interposé suivant la direction spéculaire de façon à arrêter les faisceaux incident et réfléchi, très intenses, qui provoquent la saturation de la caméra empêchant l'exploitation du signal diffusé.

Un cliché GISAXS représente donc l'intensité diffusée par l'échantillon dans les directions  $\mathbf{q}_y$  et  $\mathbf{q}_z$ , du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ , respectivement parallèle et perpendiculaire au plan du substrat. A angle d'incidence fixe, les dimensions et la résolution de cette image dépendent de la distance entre l'échantillon et le détecteur.



**Figure 10** : Représentation schématique du principe d'une mesure GISAXS. L'échantillon est illuminé sous incidence rasante par un faisceau de rayons X de vecteur d'onde  $k_i$ . Le faisceau diffusé de vecteur d'onde  $k_f$  est recueilli sur un détecteur bidimensionnel. Un puits permet d'arrêter le faisceau direct beaucoup plus intense. Les angles, de l'ordre du degré, ont été considérablement exagérés.

Un exemple typique d'image GISAXS est représenté sur la figure 11. Elle a été obtenue lors de la croissance de nanoparticules de palladium sur une surface de MgO(100) où les objets sont proches mais non ordonnés.



**Figure 11** : Image GISAXS obtenue lors de la croissance d'agrégats de palladium sur une surface d'oxyde de magnésium MgO(100) à 650 K. L'épaisseur moyenne du film est de 1,5 nm. L'échelle de couleur est logarithmique et chaque niveau correspond à peu près à un ordre de grandeur d'intensité [Renaud2003].

Ce cliché présente, de part et d'autre du puits, deux lobes, appelés pics de corrélation, issus de la diffusion par les nanoparticules. Ils correspondent à une coupe dans un plan perpendiculaire à la surface du signal de diffusion autour de la tige spéculaire. Ils traduisent le fait que les objets ne sont pas répartis complètement aléatoirement à la surface du substrat. En première approximation, la séparation entre ces deux maxima est proportionnelle à l'inverse de la distance moyenne  $L$  prise entre le centre de deux particules voisines [Lévine1989]. Dans la direction perpendiculaire  $q_z$ , les rebonds de l'intensité indiquent que la hauteur des agrégats est bien définie. La tige de diffusion, inclinée par rapport à normale à la surface de l'échantillon, correspond à la diffusion par des facettes des nanoparticules [Rauscher1999] qui ont été identifiées comme étant du type (111) [Renaud2003].



## 2-2 Formalisme

Sans exposer toute la théorie du GISAXS, nous donnons quelques éléments pour comprendre comment sont extraites les informations contenues dans l'expression de l'intensité diffusée. Le lecteur intéressé à un exposé plus approfondi peut consulter les travaux de [Rauscher1999] et [Renaud2009].

L'intensité diffusée par une assemblée de nanoparticules peut être vue comme la somme d'un terme cohérent et d'un terme incohérent [Guinier1955].

$$I(\vec{q}) = | \langle F(\vec{q}) \rangle |^2 \times S(\vec{q}) + \sum_m \phi_m(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_m}$$

Dans le premier terme,  $F(\vec{q})$  est le facteur de forme et  $S(\vec{q})$ , la fonction de corrélation. Ce sont respectivement la transformée de Fourier de la forme de la particule et de la fonction de corrélation de paire entre particules. Le second terme correspond à une diffusion incohérente et est la signature des fluctuations de taille, de forme et d'orientation des particules ;  $\phi_m(\vec{q})$  représente la fonction de corrélation entre deux îlots séparés d'une distance  $\vec{r}_m$ .

Une simplification consiste à supposer que les agrégats sont de taille identique sur des domaines de dimension au moins égale à la longueur de cohérence du faisceau de rayons  $X$  : c'est l'approximation de monodispersité locale (LDA) [Pedersen1994][Pedersen1997]. L'intensité totale diffusée est alors vue comme la somme incohérente des intensités diffusées par chacun de ces domaines de taille homogène :

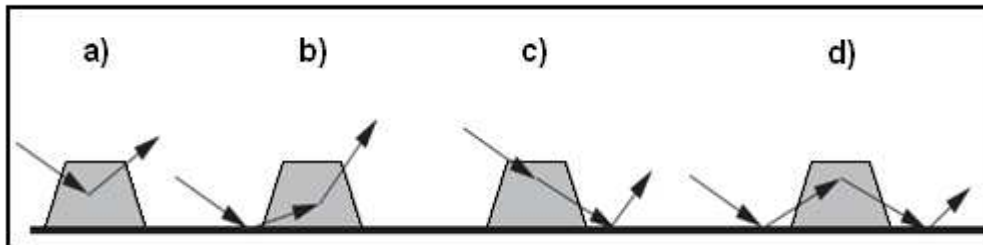
$$I_i(\vec{q}) = |F_i(\vec{q})|^2 \times S_i(\vec{q})$$

En supposant que la fonction d'interférence est la même pour tous les domaines, l'intensité totale diffusée peut s'écrire :

$$I(\vec{q}) = \sum_i I_i(\vec{q}) \approx \langle |F(\vec{q})|^2 \rangle \times S(\vec{q})$$

La présence du substrat et de la proximité de l'angle d'incidence à l'angle critique de la réflexion total  $\alpha_c$ , imposent de tenir compte des effets de réflexion-réfraction dans le calcul du facteur de forme d'une nanoparticule supportée. L'approximation classique, dite de Born, qui ne prend en compte que la diffusion directe par une particule (figure 12a), n'est pas suffisante. Il faut y ajouter des processus pour lesquels l'onde incidente, ou l'onde diffusée, est réfléchi par le

substrat. Il s'agit de l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA - distorted-wave Born approximation) [Rauscher1999]. Ainsi dans cette approximation et dans le cas d'un îlot, quatre processus de diffusion se superposent de façon cohérente (figure 3).

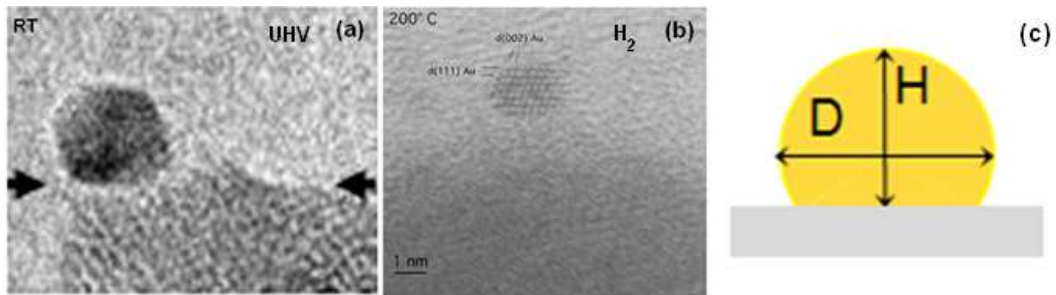


**Figure 12** : Les quatre réflexions du modèle DWBA. a) Le faisceau incident est diffusé par l'îlot vers le détecteur. b) Le faisceau incident est réfléchi par la surface vers l'îlot. c) Le faisceau diffusé est réfléchi par la surface. d) Les faisceaux incident et diffusé sont réfléchis par la surface. [D'après Rausher1999].

### 2-3 Analyse quantitative

L'analyse quantitative des clichés GISAXS a été réalisée en utilisant ces deux hypothèses (DWBA et LMA) avec le programme *IsGISAXS* écrit par R. Lazzari [Lazzari2002].

Le modèle utilisé pour décrire la forme des nanoparticules s'inspire des observations expérimentales faites en microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Comme illustré sur la figure-13, elles témoignent d'une forme proche d'un octaèdre tronqué pour des particules se trouvant dans une gamme de taille très proche de celle que nous avons étudiées (quelques nm). Cependant, nous n'avons pas observé la présence des tiges de diffusion sur les clichés GISAXS enregistrés, signature de la présence de facettes bien définies de l'objet analysé (comme sur la figure 11). Cela peut être dû, soit à une dispersion dans l'orientation des nanoparticules, mais aussi à des facettes trop petites, étant donnée la taille des nanoparticules, pour être détectées sur les images GISAXS. La sphère tronquée apparaît donc comme une bonne approximation de la forme des nanoparticules d'or. C'est celle qui a été utilisée pour l'étude par GISAXS de la croissance d'Au/TiO<sub>2</sub>(110) en UHV [Lazzari2007].



**Figure 13:** Images HRTEM de nanoparticules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2$  enregistrées **(a)** sous UHV à température ambiante [Tanaka2010], **(b)** sous  $\text{H}_2$  à 473 K [Zanella2004]. **(c)** Schéma de la sphère tronquée utilisée pour modéliser les nanoparticules d'or lors de l'analyse GISAXS.

Nous avons ainsi déterminé pour chaque dépôt d'or les valeurs moyennes des paramètres géométriques des nanoparticules: la hauteur  $h$ , le diamètre  $d$ , et la distance  $L$ , prises entre les centres des nanoparticules, avec une dispersion autour de celles-ci décrite par une fonction gaussienne.

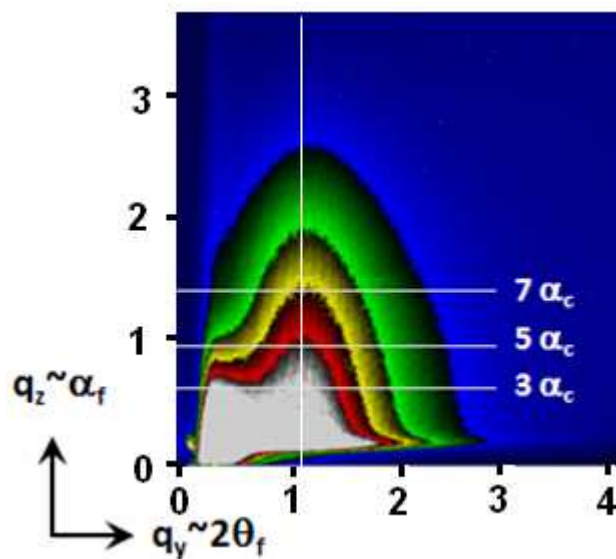
#### **Procédure expérimentale**

Les mesures ont été réalisées avec des photons d'énergie de 18 keV, correspondant à une longueur d'ondes  $\lambda = 0.6888 \text{ \AA}$ . A cette énergie, l'absorption et la fluorescence du substrat de  $\text{TiO}_2$  et du film d'or sont négligeables. L'angle d'incidence a été fixé à la valeur de l'angle critique du substrat de  $\text{TiO}_2(110)$   $\alpha_c = 0.13^\circ$ . Un obturateur a été monté sur le parcours du faisceau incident pour éviter d'endommager la surface par une surexposition aux rayons X. Il était ouvert uniquement pendant la prise des données. Aucune différence significative n'a été observée dans l'activité catalytique avec et sans photons sur l'échantillon. Le signal GISAXS a été collecté sur une caméra CCD (Princeton Instruments) placée à 1.25 mètres de l'échantillon. Les images ont été corrigées en (i) soustrayant le bruit de fond en champ noir de la caméra (ii) de la non-uniformité de sa réponse pour une illumination homogène (iii) et de ses distorsions spatiales.

Les clichés GISAXS ont été enregistrés selon les deux principales directions cristallographiques de la surface  $\text{TiO}_2(110)$  :  $[001]_{\text{TiO}_2}$  le long des rangées denses d'oxygène et  $[1-10]_{\text{TiO}_2}$  perpendiculairement à ces rangées ( voir figure 12 chapitre 2). Les images collectées dans les deux directions sont très différentes.

Cependant les valeurs de  $d$  et  $h$  déduites de l'affinement sont identiques. Il n'en est pas de même pour la distance interparticules  $L$  qui est très anisotrope. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant. Les valeurs rapportées par la suite pour  $h$  et  $d$  sont les moyennes de leurs valeurs calculées à partir de l'affinement des données GISAXS enregistrées dans ces deux directions  $[001]_{\text{TiO}_2}$  et  $[1-10]_{\text{TiO}_2}$ .

Les paramètres ont été déduits de l'affinement de plusieurs profils d'intensité selon le critère  $\chi^2$  [Lazzari2002]. Un profil a été pris le long de la direction  $q_z$ , au maximum du pic de corrélation. Dans la direction  $q_y$  le signal GISAXS, lorsqu'il est de faible intensité, est perturbé par la queue de la tige spéculaire. Cette contribution, due à la rugosité du substrat, devient relativement importante près de l'origine, comparée au signal GISAXS des nanoparticules. Cette zone, qui est d'autant plus grande que le dépôt est de faible épaisseur, a été exclue de l'affinement. Pour retrouver une bonne statistique, plusieurs coupes ont été réalisées le long de la direction  $q_y$  correspondant à  $3 \alpha_c$ ,  $5 \alpha_c$ ,  $7 \alpha_c \dots$  jusqu'à ce que cette perturbation devienne négligeable.



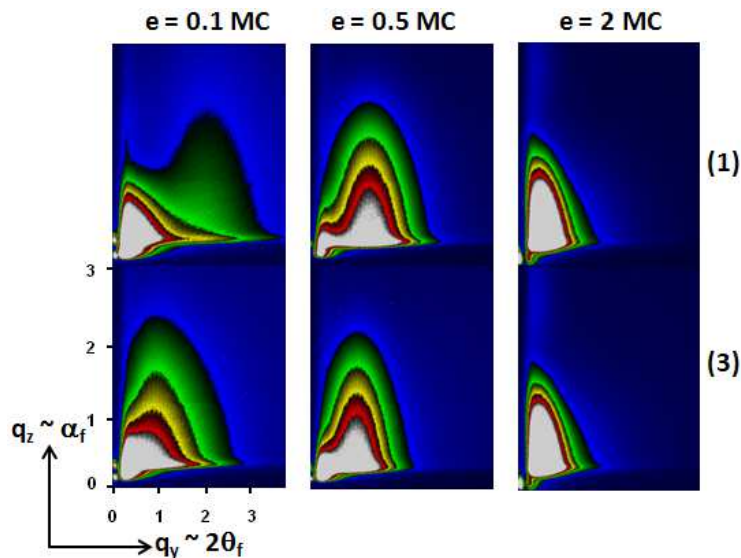
**Figure 14** : Profils d'intensité utilisés pour l'affinement. Ligne blanche verticale : coupe en  $q_z$  au maximum du pic de corrélation. Lignes blanches horizontales : coupe en  $q_y$  à différentes  $\alpha_f$

### 3- Détermination *in operando* des paramètres géométriques

Dans l'objectif d'établir une corrélation entre les données d'activité enregistrées au laboratoire et celles sous faisceau X à l'ESRF, l'exposition à des gaz réactifs a toujours été réalisée selon le même protocole expérimental. Ce protocole, dont le choix sera discuté plus loin, comporte trois étapes dont chacune dure environ deux à trois heures. Pendant ce laps de temps, la composition du gaz, les images GISAXS et les spectres de diffraction peuvent être enregistrés simultanément. L'étape (1) commence après le transfert de l'échantillon dans la chambre de réactivité sous UHV et à température ambiante. Ensuite, au cours de l'étape (2), l'échantillon est chauffé à 473 K en présence de 20 mbar d'O<sub>2</sub>. Enfin pendant l'étape (3), 0.2 mbar de CO est ajouté à l'oxygène tout en maintenant l'échantillon à 473 K.

#### 3-1 Evolution GISAXS en UHV

La première ligne de la figure 15 illustre l'évolution des clichés GISAXS, enregistrées sous UHV à température ambiante, pour différents taux de couverture en or sur la surface de TiO<sub>2</sub>(110).



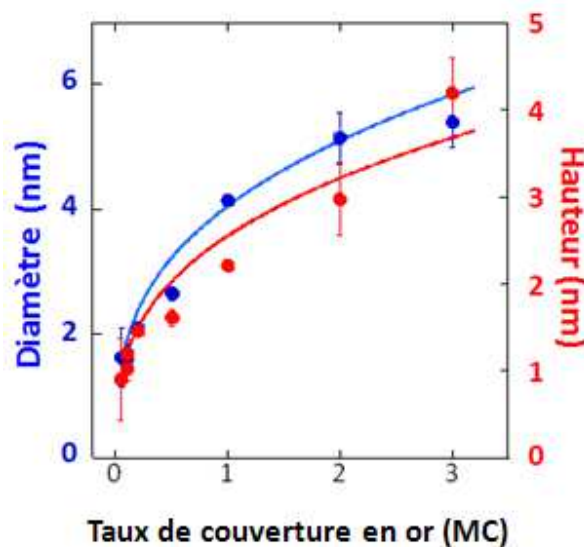
**Figure 15 :** Clichés GISAXS enregistrés pour des échantillons Au/TiO<sub>2</sub>(110) correspondant à des épaisseurs moyennes d'or de 0.1, 0.5 et 2 MC le long de la direction [1-10]<sub>TiO<sub>2</sub></sub> (un seul des deux lobes est représenté), **(a)** sous UHV à température ambiante **(b)** sous le mélange réactif constitué de mbar de O<sub>2</sub> et 0.2 mbar de CO, à 473 K.

Sur ces clichés, nous observons que le pic de corrélation devient de plus en plus étroit et se décale vers l'origine du réseau réciproque ( $q_y = 0$ ) lorsque la quantité d'or déposée augmente. Cela indique que les particules sont de plus en plus espacées et deviennent plus grosses.

### 3-2 Evolution GISAXS au cours de la réaction d'oxydation du CO

La figure 15 montre la très nette évolution des clichés GISAXS entre ceux enregistrés en UHV (étape (1)) et ceux collectés sous le mélange réactif au début de l'étape (3).

Les diamètres obtenus en présence du mélange réactif sont plus grands que ceux déterminés en UHV. La taille des nanoparticules varie donc non seulement en fonction de la quantité d'or déposée mais aussi selon l'environnement gazeux. Cette évolution sera décrite plus précisément dans un prochain chapitre.



**Figure 16 : (a)** Variation du diamètre moyen  $d$  (en bleu) et la hauteur  $h$  (en rouge) des nanoparticules en fonction du taux de couverture en or  $e$  exprimé en monocouche atomique (MC). Les points représentent les valeurs expérimentales déduites des clichés GISAXS, enregistrées au début de l'étape (3) et affinées avec le modèle de la sphère tronquée. Les lignes pleines correspondent à la loi ( $\sim e^{1/3}$ ) qui va nous permettre d'extrapoler  $d$  et  $h$  pour les mesures en laboratoire.

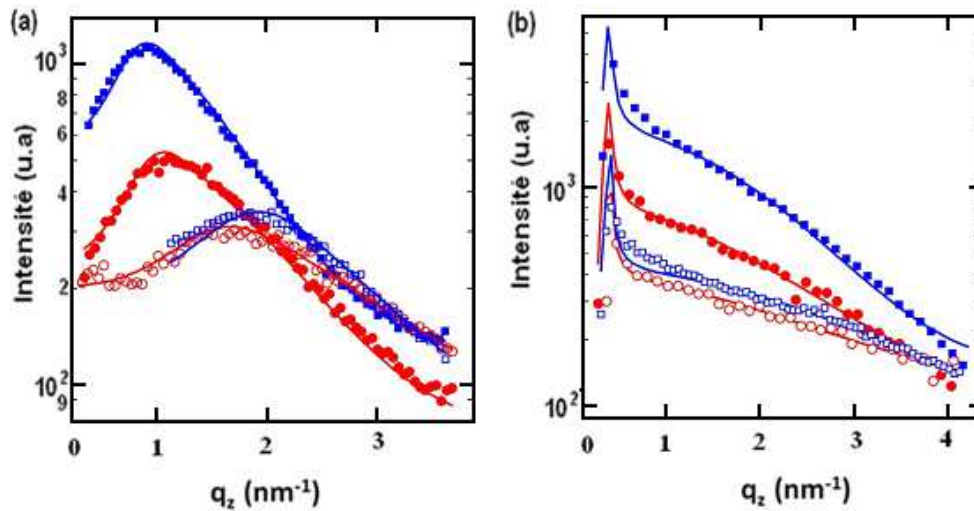
La figure 16a donne la variation des valeurs moyennes du diamètre et de la hauteur calculés à partir de l'affinement des données expérimentales en fonction du taux de couverture en or. Les barres d'erreur représentent la largeur de la distribution. Le rapport d'aspect  $h/d$  varie faiblement autour de 0.63.

La variation du diamètre en fonction de la couverture en or peut être décrite par une loi de puissance en  $1/3$ . La hauteur  $h$  est déduite en utilisant la valeur moyenne du rapport d'aspect 0.63. Ces relations vont permettre d'extraire les paramètres géométriques  $h$  et  $d$  des particules directement à partir du taux de couverture en or dans le cas des expériences réalisées au laboratoire dans des conditions identiques aux mesures *in operando* à l'ESRF.

## **4- Dépendance de la taille des NPs et l'activité catalytique**

### **4-1 Comparaison des résultats enregistrés en UHV et pendant la réaction**

Les figures 17a et 17b illustrent l'évolution du profil d'intensité tiré des clichés GISAXS correspondant à deux échantillons notés A et B avec de très faibles taux de couverture en or, échantillon A : 0,05 MC et échantillon B : 0,1 MC. La première coupe (a) est faite dans la direction parallèle à la surface ( $\mathbf{q}_y$ ) tandis que la deuxième coupe (b) est faite selon la direction perpendiculaire à la surface suivant  $\mathbf{q}_z$ . Notons que les courbes de cette figure présentent un pic d'intensité près de  $\mathbf{q}_z = 0$  correspondant à la géométrie où le faisceau de rayons X est diffusé avec un angle d'émergence égal à l'angle critique. Ce pic, appelé pic de Yoneda, résulte de l'interférence constructive des 4 processus de diffusion décrits figure 12.



**Figure 17** : profils d'intensité GISAXS : **(a)** coupe parallèle à la surface, suivant  $q_y$ , à  $q_z$  correspondant à  $3 \alpha_c$  et **(b)** coupe perpendiculaire à la surface suivant  $q_z$  au maximum du pic de corrélation. Les cercles rouges et bleus représentent deux échantillons A (0,05 MC) et B (0,1 MC). Les points vides et remplis sont associés à des profils d'intensités enregistrés respectivement sous ultravide à température ambiante (étape 1) et sous 20 mbar  $O_2 + 0.2$  mbar CO à 473 K (début de l'étape 3). Les lignes pleines sont des courbes calculées avec les paramètres du tableau 2.

Les principaux paramètres déduits à partir de l'ajustement de ces profils d'intensité obtenus sous UHV et sous conditions de réaction (au début de l'étape 3) sont résumés dans le tableau 2

Couverture en or		d (nm)	$\Delta d/d$	h (nm)	h (MC)
0.05 MC	UHV	0.8	0.7	0.4	$2 \pm 2$
	réaction	1.6	0.4	0.9	$4 \pm 1.5$
0.1 MC	UHV	1.0	0.6	0.6	$3 \pm 1$
	réaction	1.7	0.4	1.2	$5.5 \pm 1$

**Tableau 2** : Paramètres géométriques, tels qu'ils sont déduits à partir de l'ajustement des profils d'intensité obtenus sous ultravide et sous conditions de réaction, pour les échantillons A (0.05 MC) et B (0.1 MC).



Sous UHV, le diamètre moyen des nanoparticules est proche de 1 nm pour les deux échantillons. Pour l'échantillon A, la hauteur moyenne est de deux plans atomiques, mais avec une grande dispersion ; ce qui est compatible avec les images STM [Lai1998]. Cela indique que la plupart des nanoparticules ont un caractère quasi-2D. En effet, la couverture en or est inférieure à la valeur critique d'environ 0.1 MC, correspondant à limite pour la croissance 2D d'Au/TiO<sub>2</sub>(110) à température ambiante [Zhang1999] [Parker1999]. Pour l'échantillon B, la couverture en or est légèrement plus élevée et la hauteur moyenne des nanoparticules est d'environ 3 plans atomiques.

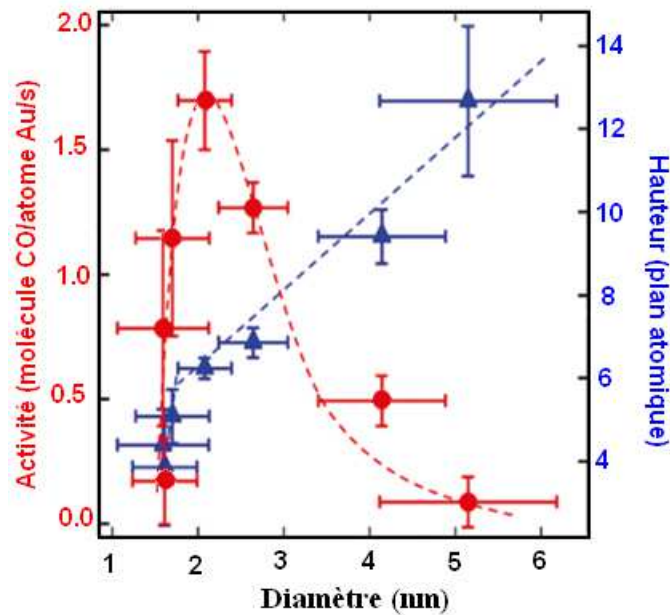
Sous mélange réactif à 473 K, le diamètre moyen augmente pour les deux échantillons et devient à peu près deux fois plus grand soit  $1.6 \pm 0.3$  pour A et  $1.7 \pm 0.3$  nm pour B. En ce qui concerne la hauteur, elle croît d'une manière légèrement différente pour les deux échantillons ( $0.9 \pm 0.3$  nm pour A et  $1.2 \pm 0.15$  nm pour B). Le volume moyen des particules augmente et leur forme tend vers celle d'une sphère, une forme plus proche de celle d'équilibre [Cosandey2001]. Les clusters 2D, ainsi que les plus petits clusters 3D, disparaissent de la surface, laissant la place à des nanoparticules 3D plus grosses. La distribution de taille devient plus étroite comme le montre le tableau 2. Ces résultats sont cohérents avec ceux déjà observés par STM [Yang2009].

Pour des taux de couverture en or supérieurs à 0.15 MC, les particules ont une croissance 3D [Lai1998]. Jusqu'à des taux de couverture en or de 1 MC, ces nanoparticules subissent aussi une augmentation de la taille moyenne notable sous mélange réactif.

Ces changements importants de la morphologie des particules montrent bien la nécessité d'établir *in operando* la dépendance de l'activité catalytique avec la taille des nanoparticules, en mesurant simultanément l'activité catalytique et les paramètres géométriques des particules.

## 4-2 Relation entre la taille et l'activité catalytique des nanoparticules d'or

La dépendance de l'activité catalytique avec la taille des particules, établie *in operando* à l'ESRF, est présentée sur la figure 18.

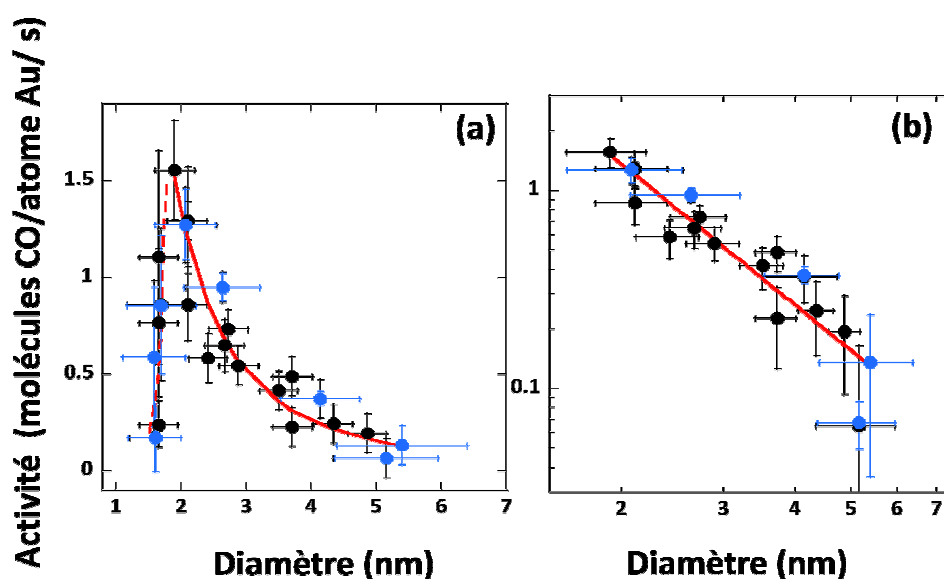


**Figure 18** : Variation de l'activité catalytique (cercles rouges) et de la hauteur moyenne des nanoparticules (en nombre de plans atomiques) (triangles bleus) en fonction de leur diamètre moyen. Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux et, pour la hauteur et le diamètre, les barres d'erreur représentent la largeur de la distribution gaussienne.

L'activité des nanoparticules d'or augmente progressivement lorsque leur diamètre diminue en dessous de 5-6 nm. Elle passe par un maximum pour des nanoparticules avec un diamètre de l'ordre de 2 nm et une hauteur de six plans atomiques.

En-dessous du diamètre optimal, la baisse de l'activité est brutale. Elle correspond à une diminution assez notable de la hauteur des nanoparticules qui passe de 6 à moins de 4 plans atomiques.

Une variation plus précise de l'activité catalytique en fonction du diamètre a été obtenue en rassemblant sur la même courbe les données d'activité enregistrées simultanément avec des clichés GISAXS à l'ESRF et les données enregistrées en laboratoire (figure 19a et 19b).



**Figure 19** : Variation du taux de conversion du CO en CO<sub>2</sub> par atome Au par seconde en fonction du diamètre des particules: **(a)** Les cercles bleus correspondent aux expériences réalisées *in operando* (activité catalytique et clichés GISAXS enregistrés simultanément). Les cercles noirs correspondent aux mesures en laboratoire. Dans ce cas pour une quantité équivalente d'or, le diamètre a été déduit par extrapolation à partir des mesures de diamètre faites à l'ESRF. Pour  $d \geq 2$  nm, la ligne continue rouge représente la loi de puissance en  $d^{-2.4}$  et celle en pointillés ( $d < 2$  nm) est un guide pour les yeux. **(b)** Identique à **(a)**, mais pour  $d \geq 2$  nm et avec une échelle logarithmique; la pente de la droite rouge est  $-2.4 \pm 0.3$ .

Au dessus du maximum, la variation de l'activité catalytique suit une loi de puissance en  $d^{-2.4 \pm 0.3}$ . Cette loi est proche de celle obtenue par EXAFS sur des catalyseurs dispersés préparés par des méthodes chimiques traditionnelles [Overbury2006]. Janssens *et al* [Janssens2007] ont relié ces lois de puissance au rôle majeur joué par les sites de basse coordination pour la réactivité de l'or.

## 5- Comparaison aux résultats connus

Nous avons comparé nos résultats de la variation de l'activité catalytique en fonction de la taille avec d'autres travaux déjà publiés. Ils ont été établis sur des catalyseurs d'or supportés sur TiO<sub>2</sub>, préparés soit en UHV comme ici [Valden1998], soit par des méthodes chimiques telles que le dépôt-précipitation, suivi d'une calcination [Bamwenda1997], [Zanella2004] ou un dépôt colloïdale de particules d'or de taille contrôlée sur le dioxyde de titane recouvert de la silice

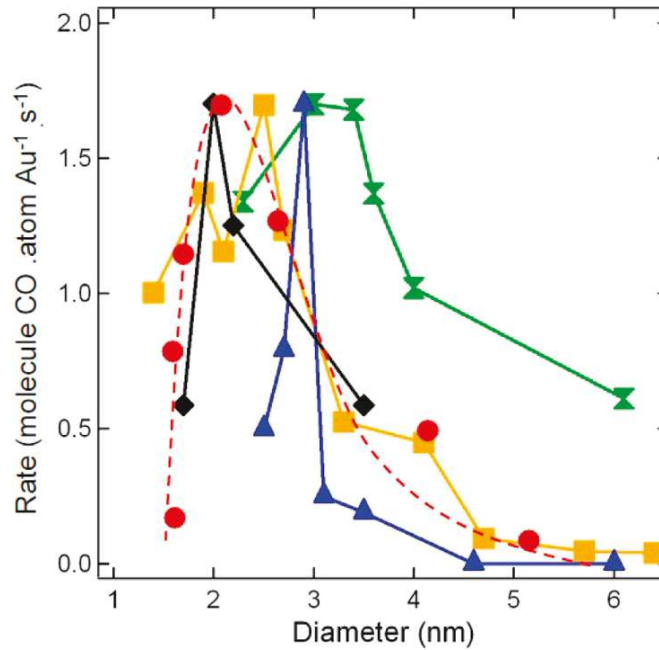
aérogel [Tai2009]. L'objectif est d'évaluer dans quelle mesure les études *in operando* que nous avons effectué sur des catalyseurs modèles réalisés selon une approche science de surface peuvent être représentatives de la catalyse réelle.

Toutes ces expériences ayant été réalisées dans des conditions très différentes de température et de pressions partielles d'oxygène ( $P_{O_2}$ ) et de CO ( $P_{CO}$ ), une remise à l'échelle est donc nécessaire. Pour cela nous avons supposé que les variations de l'activité catalytique en fonction du diamètre, de la température et de chacune des pressions étaient décorréliées. Celle-ci peut donc s'écrire comme le produit de 4 termes indépendants [Laoufi2011] :

$$A_c(d, T, P_{CO}, P_{O_2}) = A_c(d) \times P_{CO}^{v_{CO}} \times P_{O_2}^{v_{O_2}} \times \exp(-\Delta E/KT) \quad (6)$$

$A_c(d)$  étant la variation en fonction du diamètre établie précédemment ;  $v_{CO}$  et  $v_{O_2}$  sont les ordres de la réaction et  $\Delta E$ , l'énergie d'activation. Nous avons choisi d'utiliser les valeurs données par Schumacher *et al*  $v_{CO} = 0.34$  et  $v_{O_2} = 0.38$  parce que le domaine des pressions, qu'ils ont explorée, couvre la gamme de celles utilisées dans les différentes expériences ; de plus ces ordres de réactions ont été mesurés à 353 K, qui est intermédiaire entre les différentes expériences à comparer. En outre, ces valeurs ont été déterminées pour des particules d'or de diamètre d'ordre de 2.7 nm, une taille voisine de celle correspondant au maximum de l'activité. La valeur de l'énergie d'activation  $\Delta E$  de l'oxydation du CO (26 KJ.mol<sup>-1</sup>) a été prise comme une moyenne des différentes valeurs précédemment publiées [Bamwenda1997][Schumacher2004][Tai2009].

La vitesse de réaction déterminée par Schumacher avec  $P_{CO} = 10$  mbar et  $P_{O_2} = 30$  mbar (Figure 1c de la réf [Schumacher2004]) a été extrapolée aux conditions de pression et de température de notre travail en utilisant l'équation (6). Cela conduit à 2.2 molécule de CO/ atomes d'Au/ s, valeur proche de 1.7 molécule de CO / atomes d'Au / s trouvé dans le présent travail au maximum de l'activité catalytique. Cela montre que les hypothèses de l'équation (6) et les valeurs utilisées pour les paramètres qui interviennent sont raisonnables et appropriées. Après mise à l'échelle de l'ensemble de données de la littérature en utilisant l'équation (6), une grande ressemblance est observée (figure 20) malgré la diversité des conditions expérimentales.

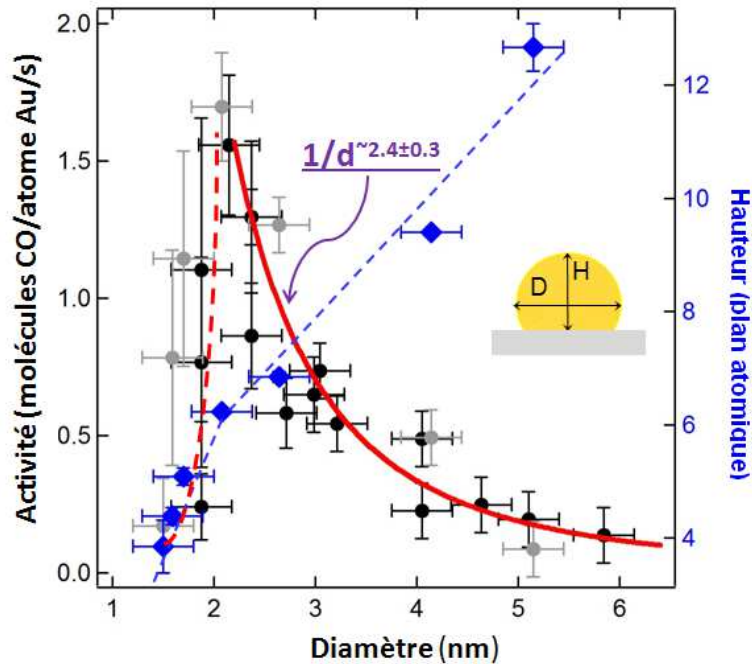


**Figure 20 :** Comparaison de nos résultats avec d'autres études expérimentales. L'ensemble des données ont été extrapolées aux conditions du présent travail en utilisant l'équation 6 et en les normalisant ensuite par rapport au maximum de l'activité (avec le facteur de mise à l'échelle  $\alpha$ ). Les points rouges et la ligne en pointillé (notre travail) :  $P_{O_2}=20$  mbar,  $P_{CO}=0.2$  mbar, et  $T=473$  K. Triangles bleu [Bamwenda1997]:  $P_{O_2}=21$  mbar,  $P_{CO}=10$  mbar,  $T=273$  K et  $\alpha = 2.3$ . Croix vertes [Valden1998] :  $P_{O_2}=40$  mbar,  $P_{CO}=9 \times 10^{-3}$  mbar,  $T = 350$  K et  $\alpha = 0.45$ . Carreaux noirs [Zanella2004]:  $P_{O_2}=44$  mbar,  $P_{CO}=10$  mbar,  $T = 278$  K et  $\alpha = 0.9$  (seules les données préparées avec du NaOH et de l'or métallique à 100 % ont été pris en compte). Carrés Orange [Tai2009]:  $P_{O_2}=2.1 \times 10^2$  mbar,  $P_{CO}=10$  mbar,  $T = 300$  K et  $\alpha = 1.5$ .

Toutes les courbes ont le même comportement. Le diamètre correspondant à des nanoparticules d'or catalytiquement actives est dans la gamme de 1 à 5 nm avec un maximum bien défini apparaissant dans une fourchette plus étroite, vers 2-3 nm. L'écart le plus important est observé pour la courbe obtenue par Valden [Valden1998] qui correspond, comme pour notre travail, à des catalyseurs modèles, mais dont les paramètres géométriques n'ont pas été déterminés directement dans les conditions de réaction mais en UHV.

## Conclusion

La figure 21 résume les résultats obtenus sur la dépendance entre la taille et l'activité catalytique des nanoparticules d'or.



**Figure 21:** Variation de l'activité catalytique en fonction du diamètre moyen des particules enregistrée au laboratoire (cercles noirs) et à l'ESRF (cercles gris). Losanges bleus: variation de la hauteur moyenne mesurée (en nombre de plans atomiques) en fonction du diamètre. Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux, et, pour la hauteur et le diamètre, les barres d'erreur représentent la largeur de la distribution gaussienne.

Nous avons confirmé l'existence d'un maximum d'activité correspondant à des nanoparticules d'un diamètre de l'ordre de  $2.1 \pm 0.3$  nm. Un tel maximum avait été mis en évidence pour la première fois par Goodman et ses collaborateurs qui l'avaient attribué à des particules ayant deux plans atomiques de hauteur [Valden1998]. Cependant, au maximum d'activité, nous avons trouvé que les nanoparticules d'or avait une hauteur moyenne de six plans atomiques. Cette dernière valeur coïncide avec celle observée par Zanella *et al.* sur des images HRTEM [Zanella2004]. Ce désaccord avec les résultats de Goodman peuvent s'expliquer par le fait que ses résultats ont été obtenus avec des catalyseurs modèles, dont les paramètres géométriques ont été déterminés en UHV et non

pas directement dans les conditions de réaction. Or nous avons montré dans ce chapitre que les particules évoluaient entre l'UHV où, à très faibles taux de couverture, elles sont majoritairement 2D et les conditions de réaction où elles deviennent 3D. Nous étudierons plus en détail cet effet de l'augmentation de la taille en présence de gaz réactifs dans le chapitre suivant.

En dessous de ce diamètre optimum de 2 nm, la baisse de l'activité catalytique est brutale. Ce résultat est contradictoire avec les modèles qui attribuent l'activité des nanoparticules d'or à des clusters extrêmement petits contenant une dizaine d'atomes ou moins [Hertzling2008]. De plus, comme le montre le tableau 2, si, après dépôt en UHV, la dispersion de taille est grande, elle a tendance à diminuer dès que commence la réaction, en même temps que la taille moyenne des nanoparticules augmente. Cela indique qu'au moment de la réaction, les toutes petites particules ont disparu de la surface du substrat et que le maximum mesuré à 2 nanomètres provient bien des nanoparticules de cette taille.

Au-dessus du diamètre optimal, la variation de l'activité catalytique suit une loi de puissance en  $d^{-2.4 \pm 0.3}$  (figure 21). Cette loi, est intermédiaire entre celle attendu pour des sites actifs sur les atomes de basse coordination en « en coins » des nanoparticules ( $1/d^3$ ) et celle sur périmètre à l'interface entre la surface d'oxyde et les nanoparticules d'or ( $1/d^2$ ) (2-1-2 chapitre1). C'est le modèle qui correspond le plus à l'ensemble de nos résultats, cependant il ne rend pas compte de la chute de l'activité au dessous de 2 nm.

La comparaison de nos résultats avec ceux déjà publiés indique que le comportement que nous avons décrit sur la dépendance de l'activité catalytique des nanoparticules d'or sur  $TiO_2$ , pour la réaction d'oxydation du CO, est représentative des propriétés de ce système quelque soit le mode de préparation des catalyseurs.

# Références

- [Bamwenda1997]** Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. *Catal. Lett.* 44, 1997, 83.
- [Cornu1979]** A. Cornu, R. Massot, *Compilation of mass spectral data*, Ed. Heyden and sons, 1979.
- [Cosandey2001]** F. Cosandey, L. Zhang, et T. Madey, *Surf. Sci.* 474, 2001, 1.
- [Guinier1995]** A. Guinier et G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*. John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [Herzing2008]** Herzing et al., *Surf. Sci.* 37, 2008, 1860.
- [Lai1998]** X. Lai, T. P. St. CLAIR, M. VALDEN' and D. W. GOODMAN, *Prog. Surf. Sci.* 59, 1998, 25.
- [Laoufi2011]** I. Laoufi, M.-C. Saint-Lager, R. Lazzari, J. Jupille, O. Robach, S. Garaud\_ee, G. Cabailh, P. Dolle, H. Cruguel and A. Bailly, *J. Phys. Chem. C*, 115, 2011, 4673.
- [Lazzari2002]** Lazzari, R. J. *Appl. Crystallogr.* 35, 2002, 406.  
<http://www.495.insp.upmc.fr/axe2/Oxydes/IsGISAXS/isgisaxs.htm>.
- [Lazzari2007]** R. Lazzari, G. Renaud, J. Jupille et F. Leroy, *Physical Review B* 76, 2007, 125412.
- [Levine1989]** J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung et P. Georgopoulos, *J. Appl. Cryst.* 22, 1989, 528.
- [Overbury2006]** Overbury, S.H.; Schwartz, V.; Mullins, D. R.; Yana, W.; Dai, S. J. *Catal.* 241, 2006, 56.
- [Parker1999]** Parker, S. C.; Grant, A. W.; Bondzie, V. A.; Campbell, C. T. *Surf. Sci.* 441, 1999, 10.
- [Pedersen1997]** Pedersen, J. S.; Vysckocil, P.; Schonfeld, B.; Kostorz, G. *J. Appl. Crystallogr.* 30, 1997, 975.
- [Rauscher1999]** Rauscher, M.; Paniago, R.; Metzger, T. H.; Kovats, Z.; Domke, J.; Pfannes, H. D.; Schulze, J.; Eisele, I. *J. Appl. Phys.* 86, 1999, 6763.
- [Renaud2003]** G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. Henry, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart, *Science* 300, 2003, 1416
- [Renaud2009]** Renaud, G.; Lazzari, R.; Leroy, F. *Surf. Sci. Rep.* 64, 2009, 255.
- [Schumacher2004]** Schumacher, B.; Denkwitz, Y.; Plzak, V.; Kinne, M.; Behm, R. J. *J. Catal.* 224, 2004, 449.
- [Tai2009]** Tai, Y.; Yamaguchi, W.; Tajiri, K.; Kageyama, H. *Appl. Catal., A* 364, 2009, 143.
- [Tanaka2010]** T. Tanaka, K. Sano, M. Ando, A. Sumiya, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, Y. Kondo and K. Takayanagi, *Surf. Sci.*, 604, 2010, L75.



**[Valden1998]** M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman. *Science* , 281, 1998, 1647.

**[Yang2009]** Yang, F.; Chen, M. S.; Goodman, D. W. *J. Phys. Chem. C* 113, 2009, 254.

**[Zanella2004]** Zanella, R.; Giorgio, S.; Shin, C.-H.; Henry, C. R.; Louie, C. J. *Catal.* 222, 2004, 357.

**[Zhang1999]** Zhang, L.; Cosandey, F.; Persaud, R.; Madey, T. E. *Surf. Sci.* 439, 1999, 73.

## **Chapitre 4**

# **Evolution des nanoparticules d'or sous l'effet des gaz réactifs**

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'évolution des nanoparticules d'or en présence des gaz réactifs. L'effet le plus important est l'augmentation de leur taille ce qui constitue le principal facteur de la désactivation des catalyseurs supportés. Nous ferons d'abord un rappel des différents processus qui prennent place sur la surface à l'échelle atomique et des deux principaux mécanismes qui peuvent conduire au grossissement des nanoparticules. Ensuite nous présenterons notre étude par GISAXS, de l'évolution des paramètres géométriques des agrégats d'or supportés en fonction de leur taille, de la nature des gaz et de la température. Nous verrons comment cette évolution peut être corrélée à leur activité pour l'oxydation du CO.

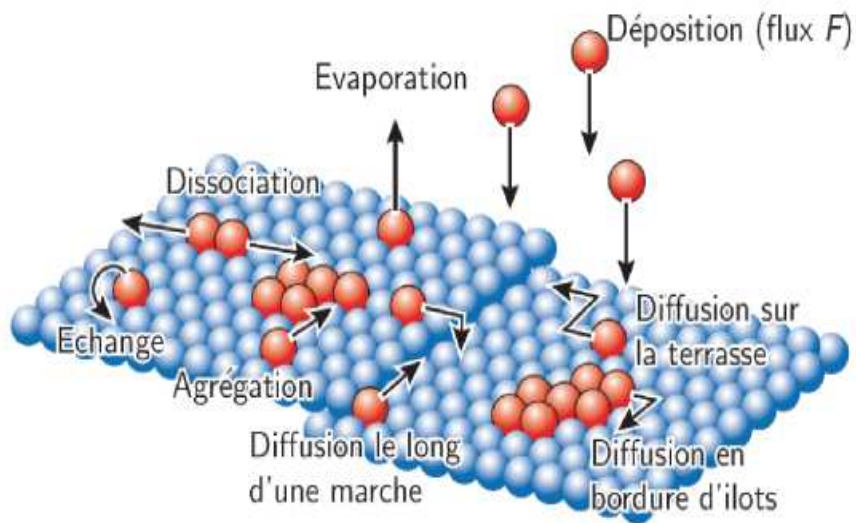
# 1- Introduction

Les nanoparticules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2$  sont de très bons catalyseurs pour la réaction d'oxydation de CO à des températures modérées. Cependant, l'une des conditions de leur utilisation dans des applications industrielles est en grande partie liée à leur stabilité au cours du temps. Or, ce type de catalyseurs souffre souvent du phénomène de désactivation sous les conditions réactives. En générale, la désactivation des catalyseurs supportés peuvent se produire selon deux voies principales : chimique ou thermique. L'empoisonnement peut être vu comme une désactivation chimique et l'agglomération ou le grossissement des nanoparticules comme une désactivation thermique. Dans cette étude, seuls les processus du second type seront envisagés.

## 1-1 Croissance des nanoparticules

Pour mieux comprendre comment les particules déposées à la surface d'un substrat peuvent évoluer, il est nécessaire de s'intéresser aux processus qui interviennent au cours de leur croissance.

Le mécanisme de formation des nanoparticules sur un support suivant le mode Volmer-Weber (3D) met en jeu plusieurs phénomènes. La figure 1 illustre ces processus lorsque les atomes métalliques arrivent et s'adsorbent sur la surface du substrat. Les atomes adsorbés diffusent sur la surface, selon une marche aléatoire, par sauts thermiquement activés d'un site vers un autre site voisin. Si un atome diffusant sur la surface rencontre un autre atome, cela conduit à la formation d'un dimère, voire à s'associer à un agrégat déjà formé. Le produit peut alors lui même diffuser, se dissocier, rester stable ou bien croître soit par capture d'atomes métallique migrant sur la surface, soit par coalescence dynamique (les agrégats déjà formés diffusent sur la surface et se collent les uns aux autres).



**Figure 1** : Représentation schématique des différents processus élémentaires lors de la croissance par dépôt d'atomes.

En ce qui concerne le grossissement des particules supportées, c'est un processus complexe et influencé par de nombreux paramètres dont les plus importants sont la température et la composition de l'environnement gazeux.

Il est en général accepté qu'il existe deux principaux mécanismes qui font grossir les particules. Le premier est le mûrissement d'Ostwald, dans lequel une particule va croître au détriment de l'autre par transport de matière inter-particules. Le deuxième est la migration et la coalescence des particules [Gjostein1976][Dadyburjor1983][Bartholomew1997]. La force motrice de ces deux mécanismes est la minimisation de l'énergie totale de surface du système.

## 1-2 Mûrissement d'Ostwald

Considérons un ensemble de particules métalliques sur un support. Ces particules peuvent mouiller le support et former un angle de contact  $\theta$ , définie par (figure 2) :

$$\gamma_s = \gamma_{ms} + \gamma_m \times \cos\theta$$

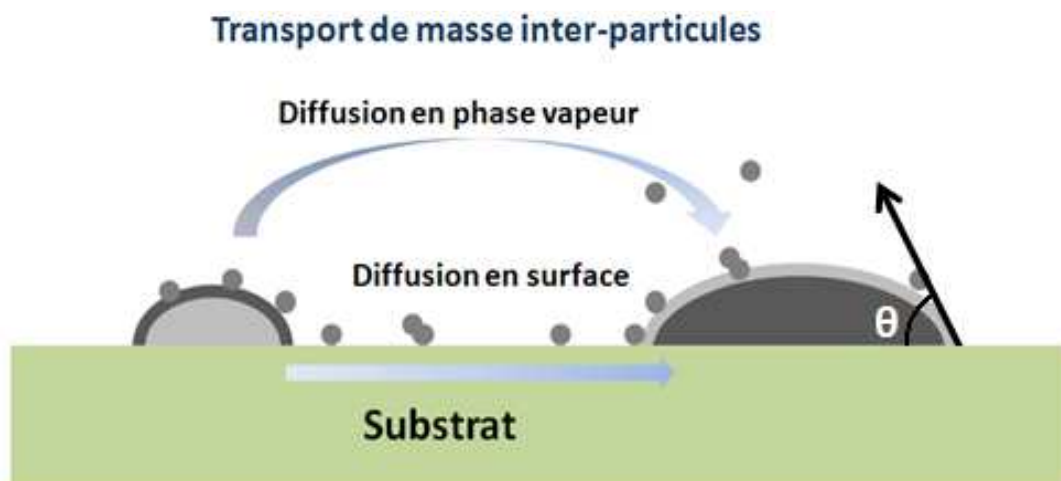
Où  $\gamma_s$  est l'énergie libre de la surface du support,  $\gamma_{ms}$  l'énergie libre de l'interface support-métal, et  $\gamma_m$ , l'énergie libre de la surface des particules métalliques.

La différence de potentiel chimique entre particules va déterminer le taux du transport de masse. Le potentiel chimique,  $\mu$ , peut être exprimé par l'équation de Gibbs-Thompson [Wynblatt1975].

$$\mu = \mu_0 + 2\Omega\gamma_m/r$$

Où  $\mu_0$  est le potentiel chimique d'une particule infiniment grande,  $\Omega$  est le volume atomique, et  $r$  est le rayon de courbure de la particule.

Chaque particule va migrer vers les lieux où son potentiel chimique est le plus bas (minimisation de l'enthalpie libre du système). Comme le potentiel chimique est inversement proportionnel à  $r$ , le transport de masse aura lieu à partir des petites particules vers les grandes. Ainsi, les petites particules se désagrègent et disparaissent au profit des plus grosses particules. Seules les grandes particules subsistent.



**Figure 2** : Schéma de la croissance des particules par mûrissement d'Ostwald. Le transport de masse s'effectue de la particule la plus petite vers la plus grande soit par diffusion sur la surface du support soit par diffusion à travers la phase vapeur.  $\theta$  est l'angle de contact entre les particules et le support.

Deux processus contrôlent la vitesse de croissance par mûrissement d'Ostwald: le détachement de la masse transportée (atomes ou complexes métalliques) des particules plus petites et la diffusion de cette masse, soit sur la surface du support, soit à travers la phase vapeur. Les deux processus sont respectivement connus sous le nom de contrôle d'interface et contrôle de diffusion.

### 1-3 Migration et coalescence des particules

Lorsque deux particules métalliques en mouvement se rencontrent sur un substrat, elles peuvent fusionner et former une particule plus grande comme le montre la figure 3.

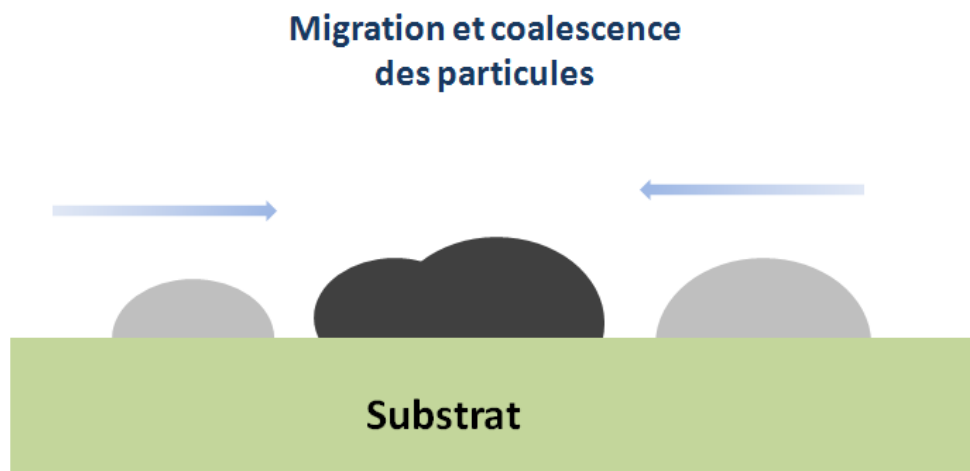
Les atomes sur la surface des particules ne sont pas des entités stables. Leur agitation provoque le déplacement de la particule métallique selon un mouvement de type brownien.

En supposant que les particules sont sphériques et ne mouillent pas le substrat, et que la diffusion de surface est le mécanisme de transport dominant [Shewmon1964], la théorie de Gruber [Gruber1967], dérivée de la migration des bulles dans les solides, peut être utilisée pour décrire la migration des particules supportées. Le coefficient de diffusion des particules,  $D_p$ , dans le modèle de Gruber est donné par :

$$D_p = 0.301 D_s \left( \frac{a}{d/2} \right)^4 \quad (1)$$

Où 0.301 est une constante géométrique correspondant à une structure cfc,  $D_s$  est le coefficient de diffusion des atomes de surface sur les particules,  $a$  est le diamètre atomique et  $d$ , le diamètre des particules. L'équation (1) montre que la diffusion des particules est fortement dépendante de leur diamètre. Le déplacement,  $X_c$  d'une particule métallique subissant un mouvement aléatoire sur une surface plane est donné par l'équation (2) :

$$X_c = 2t\sqrt{D_p} \quad (2)$$



**Figure 3** : Migration, fusion et coalescence entre particules voisines.

#### **1-4 Contexte de l'étude sur les nanoparticules d'or supportées**

La composition chimique de l'environnement gazeux étant un paramètre important influençant sur l'évolution des particules, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés pour étudier cet effet sur le système Au/TiO<sub>2</sub> [Parker2002]. De plus, l'effet d'un environnement gazeux sur les particules est la manifestation d'interactions fortes entre les molécules gazeuses et les atomes. La mise en évidence dans le cas des nanoparticules d'or de telles interactions peut avoir des implications dans la compréhension de l'origine de l'activité catalytique de l'or.

Les études par STM du groupe de Goodman indiquent que les particules deviennent en moyenne plus grosses lorsque les nanoparticules d'or sont exposées à l'oxygène à température ambiante [Valden1998][Kolmakov2000] [Lai2000][Goodman2009]. Cet effet est plus marqué sous mélange réactif (O<sub>2</sub>+CO). Au contraire, aucune évolution de la taille des particules n'a été observée sous exposition à CO. Les auteurs ont suggéré que l'adsorption des atomes à la surface de l'or affaiblit la liaison Au-Au, favorisant le détachement de monomères et entraînant un murissement des particules par le mécanisme d'Oswald [Lai2000]. L'existence de telles interactions entre les atomes d'or et l'oxygène indiquent que celui-ci pourrait être activé sur les nanoparticules d'or pendant la réaction d'oxydation du CO.

Dans d'autres expériences sur les nanoparticules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2(110)$ , aucune évolution n'a été observée sous pression d'oxygène (10 à 100 mbar) à température ambiante; par contre elles ont montré que l'exposition au mélange réactif ( $\text{CO}+\text{O}_2$ ) en condition de réaction entraînait une augmentation de leur taille [Saint-Lager2008]. Le même résultat a été obtenu pour des nanoparticules d'or supportées sur  $\text{FeO}(111)$  [Starr2005] et sur  $\text{CeO}_2(111)$  [Lu2007] ; mais dans ces deux cas une pression élevée de CO permet aussi la formation des espèces d'or mobiles à la surface.

## **1-5 Méthode expérimentale**

### **1-5-1 Protocole expérimental**

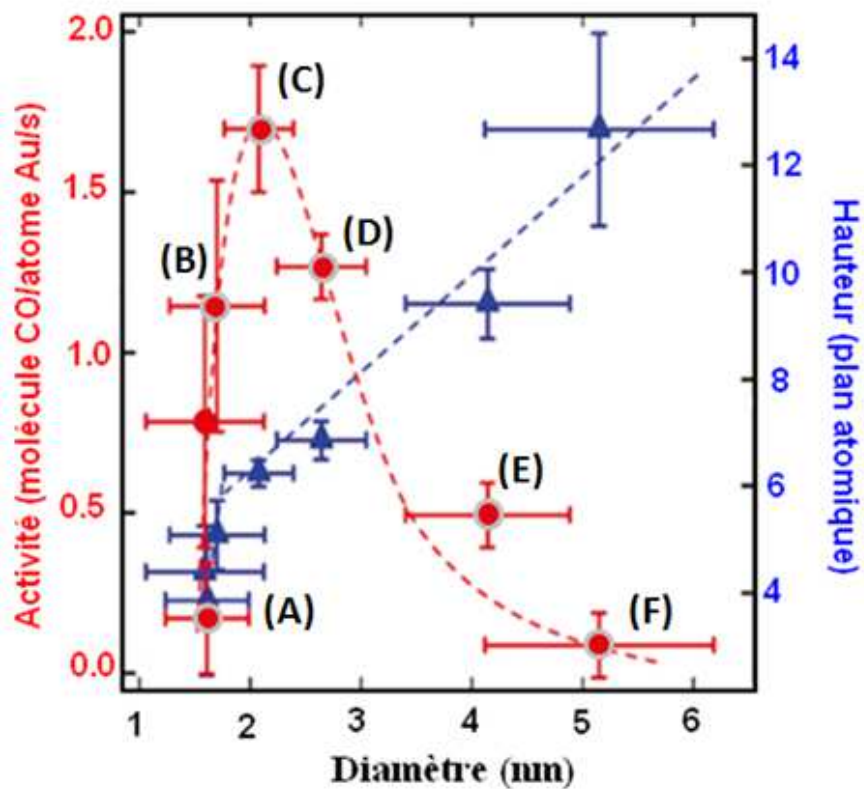
Nous avons défini une procédure expérimentale qui nous permette de distinguer l'effet de chacun des gaz et celui du mélange réactif ainsi que leur évolution en fonction du temps et de la température. Afin d'établir des comparaisons pour différents échantillons, correspondant à différentes tailles de nanoparticules, l'exposition à des gaz réactifs a toujours été réalisée selon cette même procédure. Elle comporte trois étapes, chacune durant environ deux à trois heures au cours desquelles la composition du gaz, GISAXS et GIXD ont été mesurés.

- ✓ Etape (1) : elle commence après la préparation de l'échantillon et son transfert dans la chambre de réaction, les mesures sont réalisées sous UHV et à température ambiante.
- ✓ Etape (2) : l'échantillon est chauffé à 473 K en présence de 20 mbar d'oxygène.
- ✓ Etape (3) : 0.2 mbar de CO sont introduits dans le réacteur en présence des 20 mbar d'oxygène tout en maintenant l'échantillon à 473 K. Cette introduction déclenche la réaction d'oxydation du CO observée par spectrométrie de masse (voir chapitre 3, partie I).

Cette stratégie expérimentale a permis d'atteindre les conditions de la réaction (étape 3), définies au chapitre 3 – partie I, toujours par la même voie, pour établir la relation entre la taille et l'activité catalytiques des nanoparticules, tout en ayant la possibilité d'étudier l'évolution des particules en présence des gaz réactifs.



Nous avons analysé l'évolution des nanoparticules en présence des gaz réactifs sur les échantillons à partir desquelles la courbe de la variation de l'activité catalytique pour la réaction d'oxydation du CO a été établie (voir chapitre 3 partie II). Ils sont labellisés de A à F sur la figure 4 et correspondent aux épaisseurs d'or : 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 et 2 MC.



**Figure 4** : reproduction de la variation de l'activité en fonction de la taille établie à partir des données de réactivité et de GISAXS collectées au début de l'étape (3). Les labels A, B, C, D, E, F indiquent le nom des échantillons qui correspondent respectivement à des épaisseurs de dépôts d'or de 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 et 2 MC.

### 1-5-2 Méthode de suivi des particules

L'évolution des nanoparticules d'or sous environnement gazeux a été suivie à partir de la mesure de la position  $Q_M$  du pic de corrélation sur les images GISAXS. En première approximation, cette position, indiquée par des lignes blanches sur les figures des clichés GISAXS, peut être directement reliée à la distance moyenne inter-particule  $L$  (prise entre les centres des nanoparticules) par la relation  $L=2\pi/Q_M$  [Lévine1991].

Nous avons pu vérifier, par l'analyse quantitative, à partir de l'affinement des clichés GISAXS avec le programme IsGISAXS, qu'une variation de la position de  $Q_M$  vers l'origine correspond à une augmentation de la taille (voir par exemple la figure 15 et le tableau 2 du chapitre 3). Une augmentation de  $L$  signifie que la densité de particules a diminué, elle est donc représentative du changement de la taille des nanoparticules. Notons que cette relation entre la taille et la densité de particules à la surface est rigoureusement exacte si la quantité d'or est conservée sur la surface tout au long de l'expérience sur un échantillon donné. Cela signifie en particuliers que l'or ne s'évapore pas de la surface sous l'action des gaz et/ou de la température dans la gamme explorée. Si le phénomène d'évaporation était important les particules auraient tendance à décroître en hauteur, or les résultats du tableau 2 du chapitre 3 (partie II), montrent à l'inverse que la hauteur des particules a augmenté entre l'étape 1 et 3. Dans ce contexte, nous pouvons supposer les variations la densité des particules sur la surface de l'échantillon donne une bonne description des tendances sur les variations de la taille des nanoparticules sous l'effet des gaz réactifs.

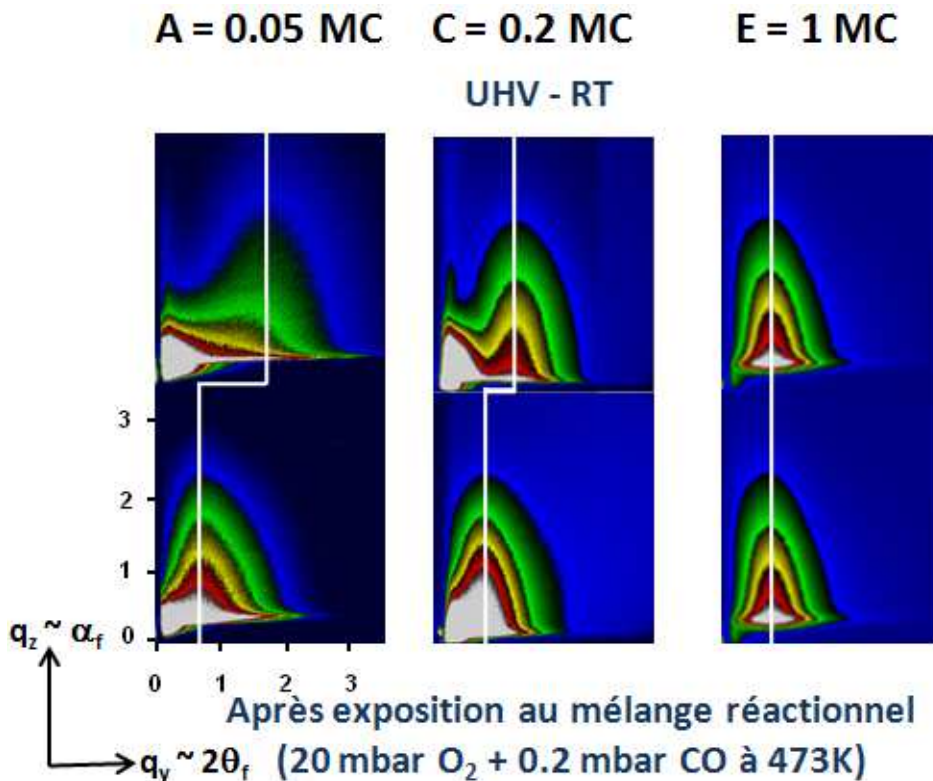
Ce suivi a été réalisé pour les clichés enregistrés selon les deux principales directions cristallographiques de la surface de  $TiO_2(110)$  :  $[001]_{TiO_2}$  le long des rangées denses d'oxygène, et  $[1-10]_{TiO_2}$  perpendiculairement à ces rangées [Diebold2003] (voir figure 12 chapitre 2). La distance inter-particules déduite de la position de  $Q_M$  dans la direction  $[001]_{TiO_2}$  sera notée  $L_H$  et celle selon  $[1-10]_{TiO_2}$ ,  $L_K$ . Comme nous allons le voir ces deux grandeurs sont différentes, ce qui signifie que la répartition des particules à la surface de  $TiO_2(110)$  est anisotrope. En revanche, dans tous les cas, l'analyse quantitative à partir de l'ajustement des clichés GISAXS a démontré que la taille moyenne des particules reste toujours isotrope (sphère tronquée).

## **2- Evolution des nanoparticules d'or sous gaz réactifs**

### **2-1 Evolution selon la taille**

L'effet global des gaz réactifs sur l'évolution des nanoparticules selon leur taille initiale est illustré sur figure 6 avec les clichés enregistrés au cours de l'étape (1)

et ceux au début de l'étape (3) pour les échantillons A, C et E, recouvert respectivement de 0.05, 0.1 et 1 MC d'or.



**Figure 5** : Clichés GISAXS enregistrés au cours de l'étape 1 (première ligne) et ceux au début de l'étape trois (deuxième ligne) selon la direction  $[1-10]_{TiO_2}$  pour trois échantillons Au/TiO<sub>2</sub>(110) A, C et E avec des taux de recouvrement en or de l'ordre de 0.05, 0.2 et 1MC respectivement (un seul des deux lobes est représenté). Les axes d'abscisse et d'ordonnée sont en  $nm^{-1}$ , ce sont les même pour toutes les images reproduites par la suite. L'intensité est représentée avec la même échelle (logarithmique) pour tous les clichés de la figure. Les lignes blanches indiquent la position du pic de corrélation  $Q_M$ .

Il y a clairement deux types de comportements selon l'épaisseur d'or. Pour le dépôt le plus épais de 1MC, les images, juste après le dépôt et durant la réaction, sont identiques. Dans ce cas, la taille des particules, déduite de l'affinement avec le programme IsGISAXS, est de 4.1 nm pour le diamètre et 2.2 nm pour la hauteur.

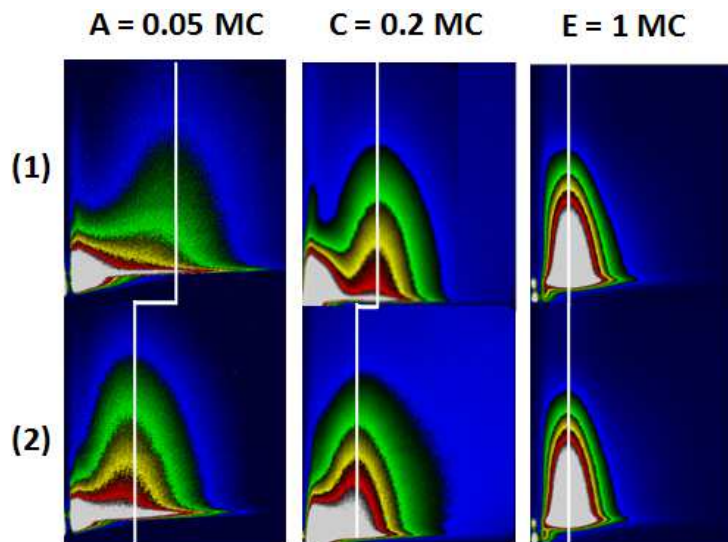
En revanche, les échantillons A et C présentent une nette évolution entre l'étape (1) à température ambiante et en UHV et l'étape (3) c'est-à-dire sous une exposition au mélange réactif à 473 K. Le pic de corrélation s'est déplacé vers l'origine et dans le même temps les lobes ont eu tendance à se rétrécir. Cela

signifie que la densité de particules d'or diminue sur la surface du substrat et que leur taille a augmentée. Plus le dépôt est de faible épaisseur, c'est-à-dire plus la taille moyenne des particules est petite, plus l'effet est prononcé.

## 2-2 Evolution des nanoparticules selon la nature du gaz

### 2-2-1 Effet de l'oxygène et de la température

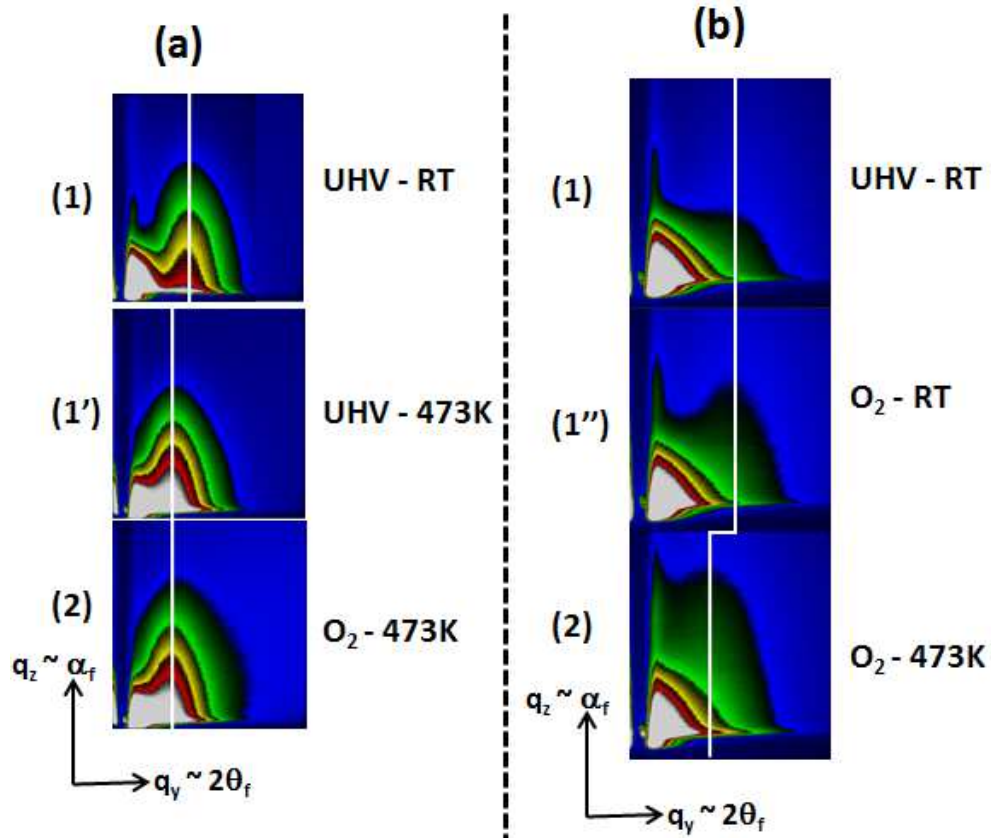
L'évolution des clichés GISAXS en fonction de la taille des nanoparticules entre l'étape (1) et (2), c'est-à-dire entre UHV et sous 20 mbar de  $O_2$  à 473K, est illustré figure 6. Les mêmes tendances que sur la figure 5 sont observées. Pour les dépôts inférieurs à 1 MC, le pic de corrélation se déplace vers l'origine, les particules sont moins denses sur la surface de  $TiO_2$ , mais plus grosses. Cet effet est d'autant plus important que la quantité d'or déposée est faible, c'est-à-dire que la taille moyenne des nanoparticules est petite.



**Figure 6** : Evolution des clichés GISAXS selon la direction  $[1-10]_{TiO_2}$  des échantillons A, C et E ( respectivement 0.05, 0.2 et 1 MC) entre l'étape (1) où les échantillons sont en UHV à température ambiante et l'étape (2) où ils sont sous 20 mbar d'oxygène à 473 K.

Dans l'intention de distinguer l'effet induit par l'oxygène de celui du recuit à 473 K sur l'évolution des nanoparticules d'or, nous avons réalisé deux expériences en intercalant une étape intermédiaire entre l'étape (1) et l'étape (2). Les épaisseurs d'or ont été choisies dans la gamme où l'évolution des images GISAXS entre ces deux étapes est importante (0.1 et 0.2 MC). Dans la première (figure 7a), la

température de l'échantillon a d'abord été portée à 473 K en UHV (étape (1')) puis les 20 mbar d'oxygène ont été introduit dans le réacteur. Dans la deuxième (figure 7b) l'échantillon a été exposé à 20 mbar d'oxygène à température ambiante (étape (1'')) puis recuit à 473 K sous les 20 mbar d'oxygène.

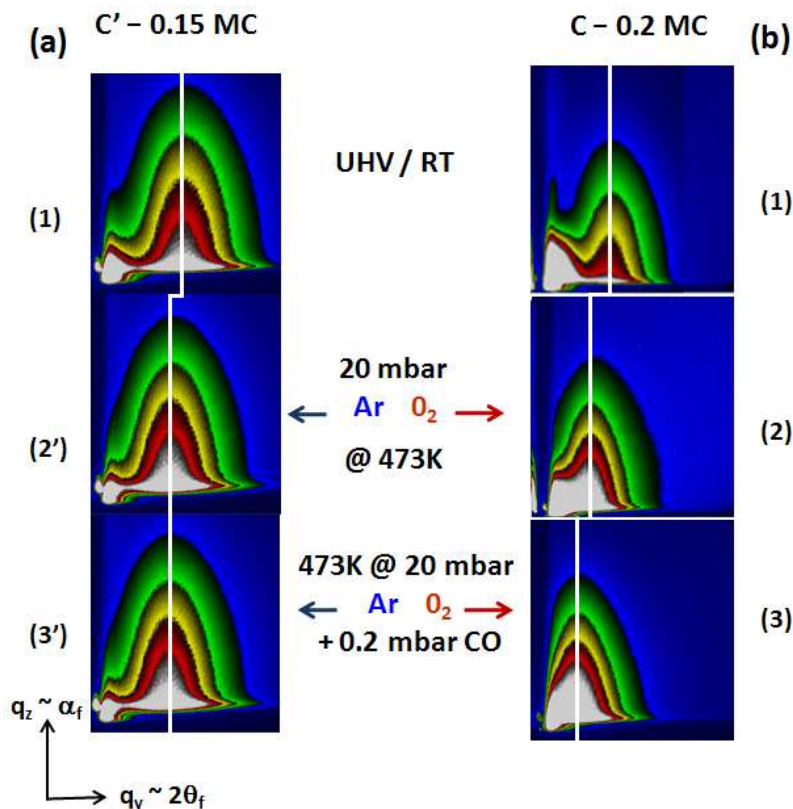


**Figure 7** : Evolution des clichés GISAXS enregistrés selon la direction  $[1-10]_{\text{TiO}_2}$  pour deux échantillons Au/TiO<sub>2</sub>(110) correspondant à des couvertures en or de 0.1 **(b)** et 0.2MC **(a)** avec une étape intermédiaire entre les étape (1) et (2). Voir le texte pour les explications.

Dans les deux cas, nous observons que c'est l'effet de la température qui provoque le déplacement du pic de corrélation alors que l'oxygène seul n'induit aucune modification des clichés GISAXS, ni à température ambiante, ni à 473 K. Nous pouvons donc conclure que le grossissement des particules observé entre l'étape (1) et (2) est essentiellement dû à l'activation thermique.

## 2-2-2 Effet du CO et du mélange réactionnel

Afin de déterminer l'effet induit par l'exposition au gaz CO sur l'évolution des nanoparticules, l'oxygène a été remplacé par la même pression d'argon dans les étapes (2) et (3), donnant les étapes notées (2') et (3'), et ce dans le cas d'un échantillon avec 0.15 MC d'or (appelé C'). Les clichés GISAXS obtenus sont reportés figure 8a et comparés à l'échantillon C, d'épaisseur presque équivalente, et exposé aux gaz selon le protocole habituel (figure 8b).



**Figure 8** : Evolution des clichés GISAXS enregistrés selon la direction  $[1-10]_{\text{TiO}_2}$  au cours des trois étapes du protocole pour les échantillons **(a)** C' avec un dépôt d'or de 0.15 MC et **(b)** C' avec un dépôt d'or de 0.2 MC. Pour l'échantillon C' (première colonne) les 20 mbar d'oxygène ont été remplacés par 20 mbar d'argon.

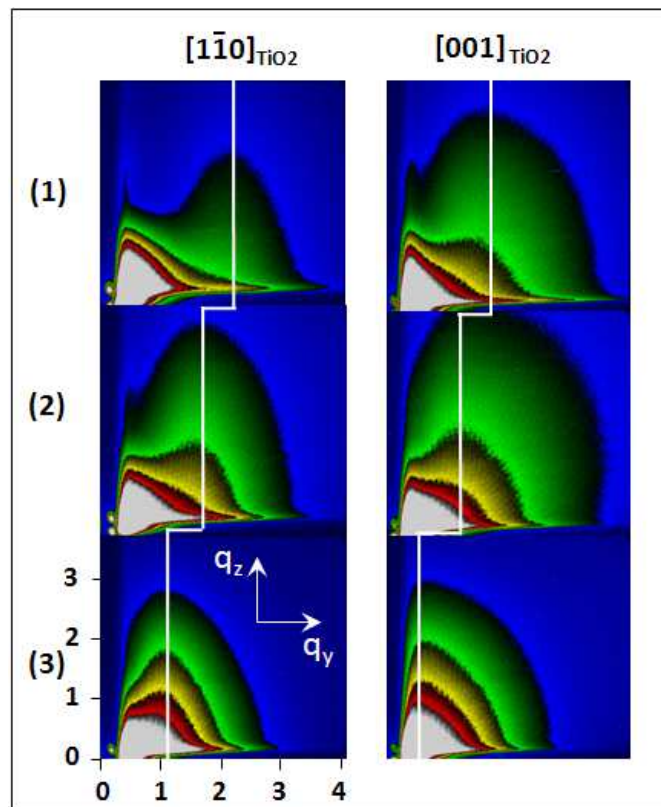
L'évolution entre l'étape (1) et (2') est comparable à celle entre (1) et (2) montrant qu'elle ne dépend pas de la nature du gaz. Cela confirme le résultat précédent qui indiquait que l'évolution entre ces deux étapes étaient due à la température et non pas à la présence d'oxygène.

En revanche l'introduction de 0.2 mbar de CO, la température étant maintenue à 473 K, provoque deux comportements différents en fonction de la nature du gaz

déjà présent dans le réacteur. Lorsque le CO est ajouté en présence de l'argon, il n'y a pas d'évolution des clichés GISAXS (étape (3') figure 8a). Par contre en présence d'oxygène il provoque une nouvelle augmentation de la taille moyenne des nanoparticules d'or (étape (3') figure 9b). Dans ce cas, l'introduction de CO déclenche la réaction d'oxydation du CO comme le révèle les mesures par spectrométrie de masse (voir par exemple la figure 10 du chapitre 2 ou la figure 2 du Chapitre 3).

### 2-2-3 Variation de la distance inter-particules sous l'effet des gaz réactifs selon la direction cristallographique du $\text{TiO}_2(110)$

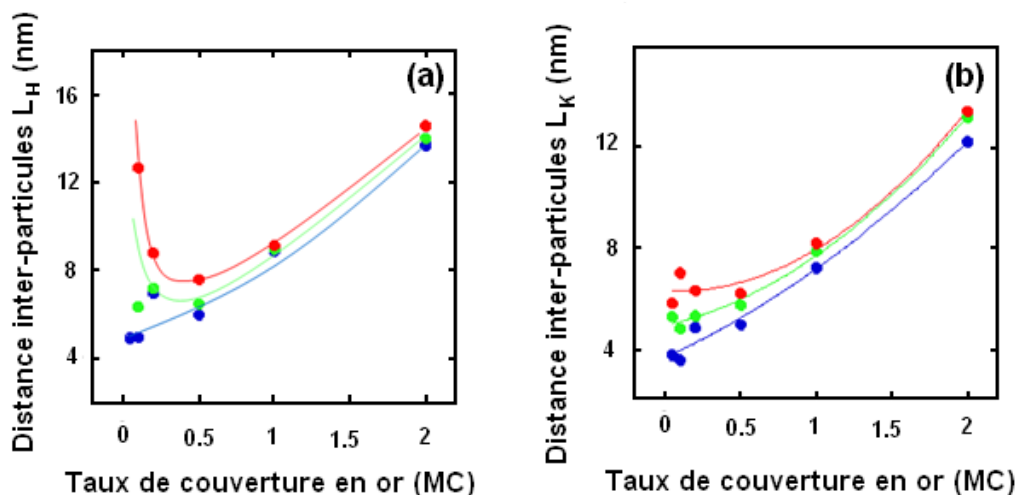
L'évolution des clichés GISAXS le long des deux principales directions cristallographiques de la surface  $\text{TiO}_2(110)$  au cours des trois différentes étapes du protocole expérimental est illustrée pour l'échantillon B (0.1 MC d'or) sur la figure 9.



**Figure 9** : Evolution des Clichés GISAXS enregistrés lors des trois étapes successives du protocole expérimental (voir texte), selon les directions  $[001]_{\text{TiO}_2}$  et  $[1-10]_{\text{TiO}_2}$  de la surface  $\text{TiO}_2(110)$  recouverte de 0.1 MC d'or.

L'une des principales caractéristiques de ces images est que, quelque soit l'étape du protocole expérimental, la position du pic de corrélation, et donc la distance inter-particules  $L$ , n'est pas la même selon les deux directions. Ce pic est plus proche de l'origine sur l'image enregistrée dans la direction  $[001]_{\text{TiO}_2}$  que celle selon  $[1-10]_{\text{TiO}_2}$ , ce qui signifie que  $L_H$  est supérieur à  $L_K$ .

Cependant dans les deux directions, l'effet de l'introduction de l'oxygène à 473 K (étape 2), puis celui de l'ajout du CO en présence d' $\text{O}_2$  à 473 K provoquent un déplacement du pic de corrélation vers l'origine montrant un accroissement de  $L_H$  et  $L_K$ . Notons que, sur l'image enregistrée au début de l'étape (3) dans la direction  $[001]_{\text{TiO}_2}$ , le pic de corrélation a disparu dans la tige de réflectivité (masqué par le puits), ce qui est un signal GISAXS caractéristique d'un système très dilué [Levine1991].



**Figure 10** : Variation de la distance inter-particules moyenne le long des deux directions  $[001]_{\text{TiO}_2}$  (a) et  $[1-10]_{\text{TiO}_2}$  (b) en fonction de taux de couverture en or pour les trois étapes du protocole expérimental : (1) sous UHV et à température ambiante (courbe bleue), (2) sous 20 mbar d' $\text{O}_2$  à 473 K (courbe verte) et (3) après l'ajout de 0.2 mbar de CO au 20 mbar d' $\text{O}_2$  tout en maintenant la température à 473 K (courbe rouge).

La figure 10 montre la variation de  $L_H$  et  $L_K$  en fonction de l'épaisseur du dépôt d'or pour chacune des 3 étapes. Dans tous les cas, la distance inter-particule moyenne  $L_H$ , c'est-à-dire le long des rangées denses d'oxygène (voir figure 12 a chapitre 2) est plus grande que  $L_K$  selon la direction perpendiculaire. Cela montre l'anisotropie de la diffusion sur la surface de  $\text{TiO}_2(110)$  de symétrie rectangulaire.

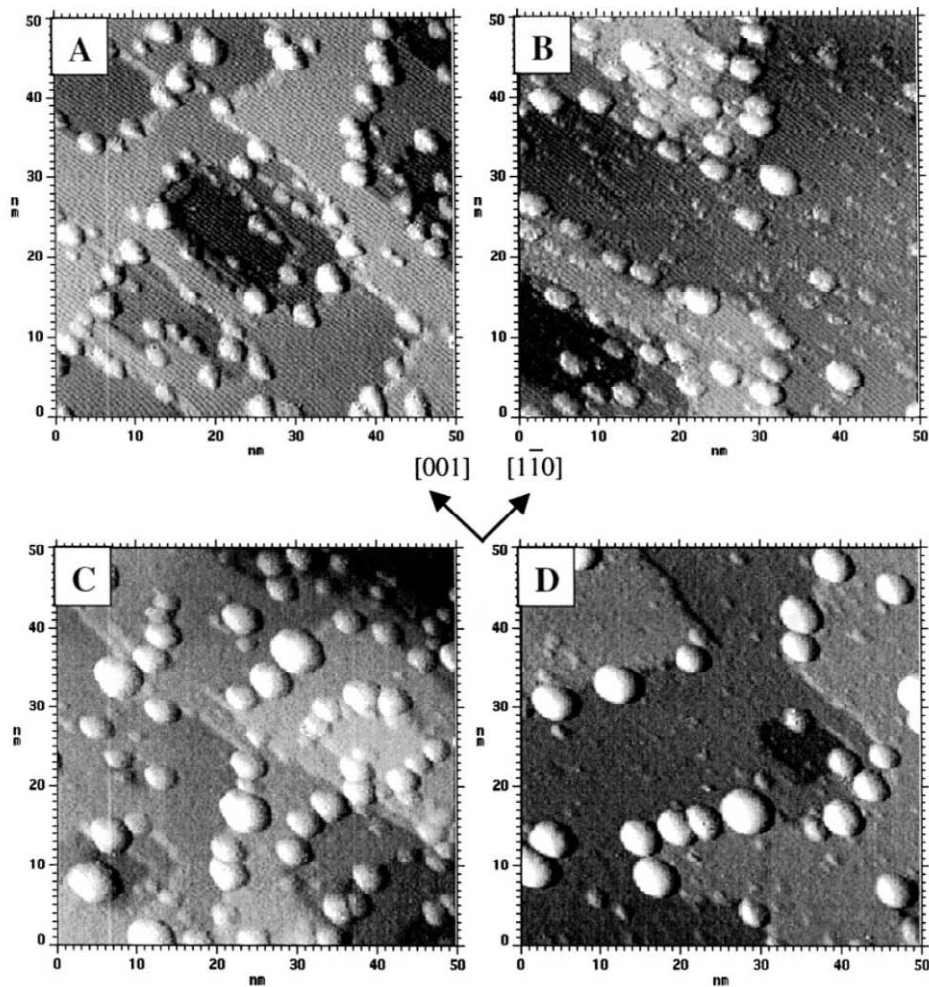


En UHV, ces deux distances  $L_H$  et  $L_K$  sont peu différentes. Elles décroissent de façon monotone lorsque l'épaisseur d'or diminue et tendent une valeur limite de  $5 \pm 0.5$  nm pour  $L_H$  et de  $3.8 \pm 0.5$  nm pour  $L_K$ .

Pour les étapes (2) et (3) il existe deux zones d'épaisseurs. D'une part, au dessus de  $\sim 0.7$  MC (particules de diamètre moyen supérieur à environ 3 à 4 nm) où les variations sont très faibles et probablement dues à la disparition des toutes petites particules dans la queue de la distribution de la taille. Au dessous de cette épaisseur, les variations sont fortes et différent nettement entre les deux directions. La distance inter-particules  $L_K$ , dans la direction perpendiculaire aux rangées denses des oxygène sur  $TiO_2(110)$ , décroît toujours de façon monotone jusqu'à une valeur limite vers les faibles épaisseurs qui vaut  $\sim 4.5 \pm 0.5$  nm sous oxygène à 473K (étape 2) et  $\sim 6 \pm 0.5$  nm en condition de réaction (étape 3).

Dans la direction parallèle à ces rangées,  $L_H$  passe par un minimum vers 0.3-0.4 MC et ensuite réaugmente fortement pour atteindre des valeurs au-dessus de la gamme expérimentalement mesurable.

Ces résultats sont cohérents avec des mesures STM, réalisé par l'équipe de Mitchell, qui montrent qu'en UHV et à haute température (750 K) les plus petites particules diffusent principalement le long de la direction  $[001]_{TiO_2}$  [Mitchell2001]. De même, dans une étude sur l'effet des gaz réactifs les images STM enregistrées après une exposition à un mélange de  $CO/O_2$ , montrent des particules d'or principalement fixés sur le bord des marches le long de la direction  $[1-10]$  et séparées par des terrasses presque exemptes de particules [Lai2000] (figure 11).

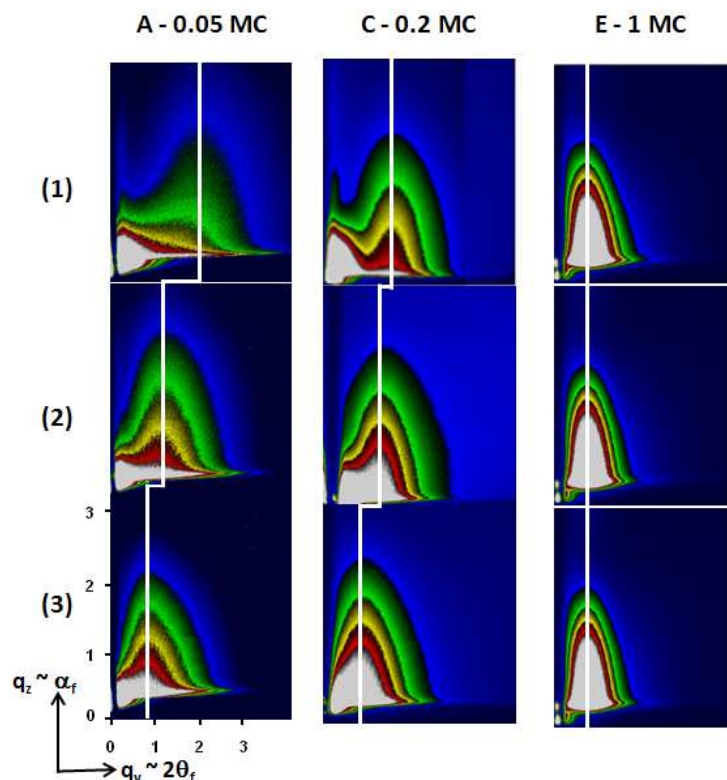


**Figure 11** : Images STM sur Au/TiO<sub>2</sub>(110) avec un dépôt de 0.25 MC, (A) après le dépôt (B) après une exposition de 120 minutes à 10 Torr de CO à température ambiante ; (C) après une exposition de 120 minutes à 10 Torr d'O<sub>2</sub> à température ambiante ; (D) après une exposition de 120 minutes à 10 Torr du mélange CO : O<sub>2</sub> (2 : 1) à température ambiante [Extrait de Lai2000].

Par contre cette figure montre que, contrairement à ce que nous avons observé, une exposition à 10 Torr d'oxygène provoque une nette augmentation de la taille des nanoparticules. Ce désaccord peut être expliqué par l'état d'oxydation du substrat de TiO<sub>2</sub>. En effet, des expériences sur le système Ag-TiO<sub>2</sub> ont montré que moins le substrat de TiO<sub>2</sub> est oxydé plus le murissement des nanoparticules est marqué [Lai2000]. Les substrats de TiO<sub>2</sub>(110) utilisés pour les mesures STM étant légèrement réduits (recuit sous UHV), contrairement à ceux que nous utilisons (recuit sous oxygène).

### 3- Corrélation entre l'évolution des nanoparticules sous gaz réactifs et leur activité catalytique

La figure 12 donne une vision globale des évolutions des images GISAXS au cours des 3 étapes du protocole et pour les échantillons A (0.05 MC), C (0.2 MC) et E (1 MC). Comme nous l'avons déjà remarqué, les dépôts les plus épais (1 MC) ne présentent pas de changements significatifs.

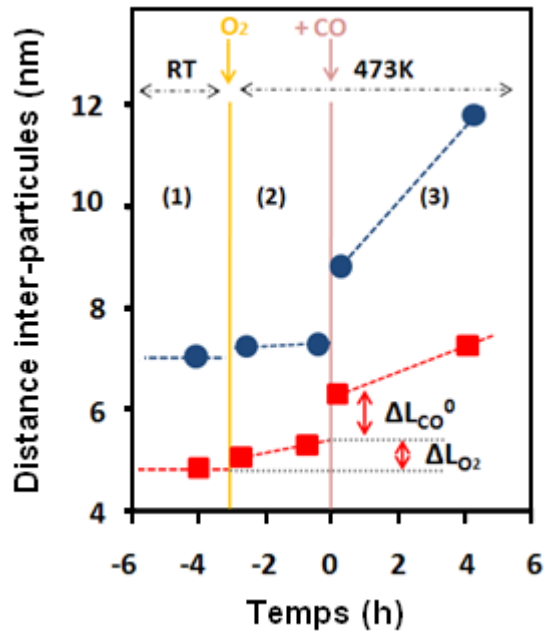


**Figure 12** : Clichés GISAXS enregistrés à partir de trois échantillons Au/TiO<sub>2</sub>(110) selon la direction [1-10]<sub>TiO2</sub>. Chaque colonne représente un échantillon différent caractérisé par sa couverture d'or. Chaque ligne correspond à une étape donnée du protocole expérimentale.

Cette figure permet de voir que l'effet de la taille des nanoparticules sur cette évolution n'est pas identique pour les étapes (2) et (3).

Nous avons montré que l'évolution de l'étape (2) (exposition d'O<sub>2</sub> à 473 K) était essentiellement due à la température (473 K), la deuxième ligne des images de la figure 12 montre que son effet est de plus en plus prononcé quand le dépôt devient moins épais, c'est-à-dire quand les particules deviennent plus petites.

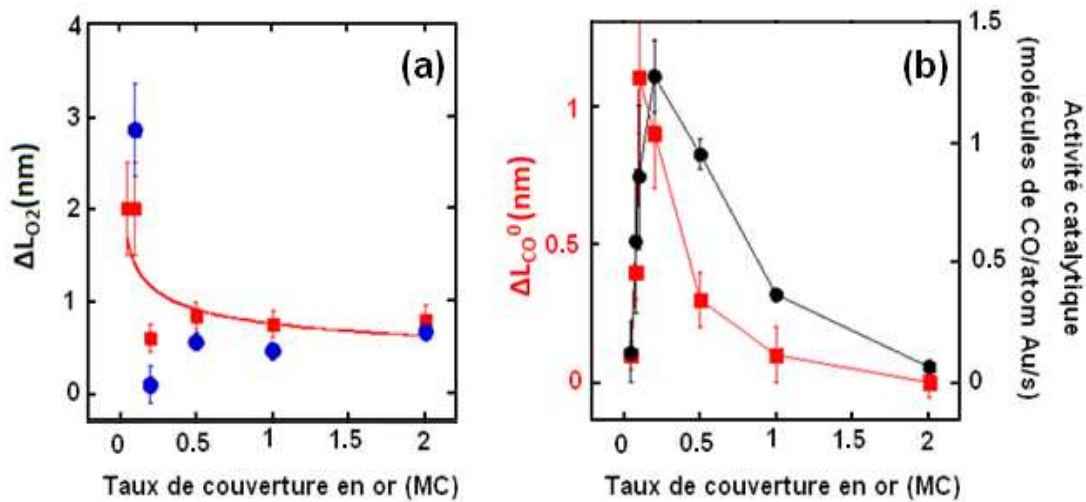
Pour l'étape (3), nous avons vu que l'augmentation de la taille des nanoparticules était due à un effet de synergie entre l'oxygène et le CO. L'observation de la figure 12 permet de remarquer que le déplacement le plus important du pic de corrélation se manifeste non pas pour le dépôt le plus faible mais à 0.2 MC qui correspond au maximum de l'activité catalytique (voir chapitre 3 – partie I). Pour étudier plus en détail ce phénomène, nous avons tracé sur la figure 13, l'évolution des distances  $L_H$  et  $L_K$  de l'échantillon C (0.2 MC d'or) au cours du temps pendant les trois étapes du protocole expérimental. Le comportement général est le même dans les deux directions mais avec une plus grande amplitude pour  $L_H$ .



**Figure 13** : Evolution des distances inter-particules  $L_K$  (carrés rouges) et  $L_H$  (cercles bleus) lors des trois étapes de l'expérience pour une épaisseur d'or de 0.2 MC. Les lignes représentent la tendance générale de l'évolution.

En présence d'oxygène à 473 K, au cours de l'étape (2), l'augmentation de la distance inter-particules est douce et à peu près linéaire. Par contre l'introduction du CO provoque une augmentation brutale de la distance inter-particule. Cette hausse est donc clairement associée au début de la réaction d'oxydation de CO. Nous avons défini deux grandeurs pour décrire ces évolutions :  $\Delta L_{O_2}$  qui représente la variation de la distance inter-particule entre le début et la fin de l'exposition d'oxygène à 473 K (c'est-à-dire au cours de l'étape (2)) et  $\Delta L_{CO^0}$ , le saut provoqué par l'introduction de 0.2 mbar de CO déclenchant la réaction

d'oxydation du CO. Comme le montrent, les figures 14a et 14b, leurs variations en fonction de l'épaisseur d'or sont totalement différentes.



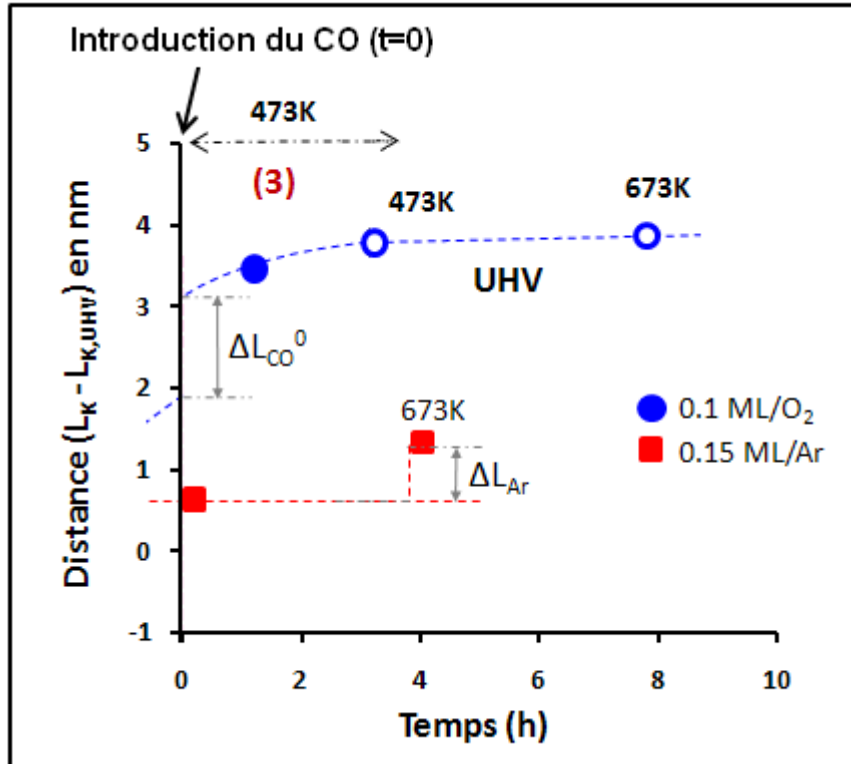
**Figure 14 :** Evolution de la distance inter-particule moyenne  $L$ , **(a)**  $\Delta L_{O_2}$  sous pression d'oxygène à 473 K (lors de l'étape 2) le long des directions  $[001]_{TiO_2}$  (cercles bleus) et  $[1-10]_{TiO_2}$  (carrés rouges); **(b)** Carrés rouges : variation du saut  $\Delta L_{CO^0}$  le long de  $[1-10]_{TiO_2}$ , induite par l'apparition de la réaction d'oxydation (début de l'étape 3). Les cercles noirs: activité catalytique pour la réaction d'oxydation du CO en fonction de la couverture d'or mesurée *in operando* (voir chapitre 3-1). Les lignes sont des guides pour les yeux.

$\Delta L_{O_2}$  a tendance à diverger pour les plus petites quantités d'or, correspondant aux plus petites particules, comme prévu pour une coalescence activée thermiquement avec une barrière d'énergie dépendant de la taille des particules. Ce comportement est le même le long des deux directions  $[001]_{TiO_2}$  et  $[1-10]_{TiO_2}$  (figure 14 a).

Par contre,  $\Delta L_{CO^0}$  présente un maximum et sa variation est comparable à celle de l'activité catalytique pour l'oxydation du CO (figure 14b). Ce qui indique que l'augmentation de la taille des nanoparticules est un processus directement lié à la réaction elle-même.

La réaction d'oxydation du CO étant une réaction très exothermique, il est possible que cet effet soit la conséquence du chauffage local qu'elle induit activant ainsi la mobilité des atomes d'or à la surface [Veith2005]. Pour tester cette hypothèse nous avons comparé le saut qui se produit au début de la réaction à celui d'un recuit à plus haute température. La figure 15 montre l'effet

d'un recuit à 673 K sur  $L_K$  pour les échantillons B et C'. Rappelons qu'ils ont des épaisseurs comparables et que B (0.1 MC) a subi le protocole expérimental habituel et C' (0.15 MC) est celui où l'oxygène a été remplacé par de l'argon.



**Figure 15** : Evolution de la distance inter-particule  $L_K$ , par rapport à sa valeur en UHV, en fonction du temps à partir de l'instant  $t = 0$ , où le CO a été introduit. Les cercles bleus représentent l'échantillon B (0.1 MC) sous 20 mbar d'oxygène et 0.2 mbar de CO à 473 K. A près 3 heures de réaction, le réacteur a été repompé puis l'échantillon a été recuit à 673 K sous vide. Les points vides représentent les données enregistrées sous UHV. Les carrés rouges correspondent à l'échantillon C' (0.15 MC) pour lequel les 20 mbar d'oxygène ont été remplacés par la même pression d'argon ; au bout de 2h30 d'exposition au mélange Argon + CO, cet échantillon a été recuit à 673 K.

Nous observons que pour l'échantillon C', qui n'a pas subi de changement au moment de l'introduction de 0.2 mbar de CO en présence de 20 mbar d'argon, le recuit à une température plus élevée (673 K) conduit à une augmentation de la distance inter-particule. Curieusement, cette hausse  $\Delta L_{Ar}$ , d'environ 0.5 nm, activée par une augmentation de la température de 200 K, est plus petite que celle induite par la réaction elle-même sur l'échantillon B ( $\Delta L_{CO}^0 \sim 1$  nm). Par contre, le recuit de cet échantillon à 673 K sous UHV après la réaction

d'oxydation de CO, n'a pas provoqué de nouvelle augmentation de  $L_k$  indiquant que l'équilibre correspondant à cette température avait déjà été atteint pendant la réaction à 473 K. Dans l'hypothèse où les variations de  $L$ , induites par la réaction, seraient activées par le chauffage produit par la réaction elle-même, ces résultats impliquent une très forte augmentation de la température locale.

A titre indicatif, nous avons estimé la puissance thermique dissipée par la réaction au maximum d'activité, où le nombre de molécules converties par seconde et par atome d'or est de 1.7 et l'épaisseur du dépôt de 0.2 MC. La surface du substrat étant de  $1\text{cm}^2$ , cela correspond à  $2.5 \times 10^{14}$  atomes d'or et le nombre de molécules de  $\text{CO}_2$  produites par seconde est de  $7 \times 10^{10}$ . Sachant que l'énergie libre libérée par la réaction d'oxydation du CO à 473 K est  $\Delta G = -242 \text{ KJ/mol}$ , cela conduit à une puissance thermique dissipée par la réaction d'environ 0.2 mW. Cette valeur est négligeable par rapport à 5 W, puissance qu'il faut apporter à l'échantillon pour élever sa température de 200 K.

Même si la comparaison n'est pas directe, du fait de paramètres inconnus comme les échanges thermiques autour de la surface des particules d'or, cette estimation incite à conclure que ce chauffage induit par la réaction n'est probablement pas le mécanisme à l'origine de l'effet du mélange réactif sur la taille des nanoparticules.

D'autres hypothèses mettant en jeu des mécanismes de transport de masse induit pas les réactants peuvent aussi être avancées. Dans ce cas il faut supposer que les deux réactants,  $\text{O}_2$  et CO, doivent agir en synergie puisque nous avons montré que lorsqu'ils sont seuls ils ne provoquent aucune modification des images GISAXS et donc de la taille des nanoparticules. Ceci montre que ni les liaisons des atomes d'or avec le CO ni celles avec l'oxygène affaiblissent suffisamment les liaisons Au-Au pour que des monomères d'or se détachent et créent des espèces mobiles à la surface du substrat. Par contre, de récents travaux théoriques ont prédit qu'il pouvait y avoir un effet coopératif très fort de la co-absorption du CO et d' $\text{O}_2$  susceptible de provoquer le détachement de monomères d'or et expliquer nos résultats expérimentaux [Negreiros2011].

Par ailleurs Yang et collaborateurs ont suggéré que l'énergie générée par la réaction d'oxydation de CO pourrait être transférée aux électrons de la surface des particules d'or et les exciter. Ces électrons « chauds » pourraient induire le détachement des monomères d'or à partir des particules d'or supportées, déclenchant ainsi le processus de murissement [Yang2009].

## Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude par GISAXS de l'évolution des nanoparticules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2(110)$  exposées à des hautes pressions de gaz réactifs par la technique GISAXS.

De façon générale, nous avons observé une évolution pour des dépôts d'or inférieurs à 1 MC c'est-à-dire pour des particules avec un diamètre inférieur à 4 nm. La densité de particule à la surface de  $\text{TiO}_2(110)$  est anisotrope et elle diminue beaucoup plus rapidement dans la direction  $[001]_{\text{TiO}_2}$ , correspondant aux rangées denses d'oxygène, montrant que les espèces mobiles diffusent beaucoup facilement le long de cette direction.

Nous avons analysé l'évolution des nanoparticules d'or sur un substrat chauffé à 473 K en présence de 20 mbar d'oxygène. Nos résultats montrent que cette exposition induit une augmentation de la taille des nanoparticules d'autant plus importante qu'elles sont petites. La comparaison avec une exposition à l'argon indique que cet effet est dû à la température et non pas à l'oxygène qui ne modifie pas la taille des nanoparticules. Ceci est contradictoire avec des résultats déjà publiés sur  $\text{Au/TiO}_2$  [Lai2000] mais ce désaccord peut être expliqué par des états d'oxydation du substrat de  $\text{TiO}_2$  différents dans ces deux études.

De même nous avons montré qu'une exposition au CO en présence d'argon ne produisait pas de changement sur les nanoparticules.

En revanche, l'exposition au mélange réactionnel déclenche une évolution instantanée des nanoparticules avec une augmentation de leur taille moyenne. Nous avons montré que l'activité catalytique et le mûrissement des particules varie de manière semblable en fonction de la quantité d'or déposée, avec un maximum pour 0.2 MC. Ce résultat permet de conclure que le mûrissement est un processus directement lié à la réaction d'oxydation de CO. Cette réaction étant fortement exothermique, nous avons estimé la puissance correspondant à l'énergie libre libérée par cette réaction à 473 K au maximum de l'activité. La puissance calculée (0.2 mW) est négligeable par rapport à la puissance (5 W) qu'il faut apporter au système pour élever la température de l'échantillon de 200 K. Cette estimation nous incite à conclure que le mûrissement provoqué par la réaction d'oxydation de CO est plutôt le résultat des mécanismes plus



complexe de transport de masse, et non pas seulement la conséquence d'un chauffage local.

Enfin, cette étude démontre l'importance des mesures *in operando* pour établir la dépendance en taille de l'activité des nanoparticules. De plus, cette forte corrélation entre l'activité des nanoparticules pour l'oxydation du CO et l'évolution des images GISAXS, permet d'affirmer que les objets observés par GISAXS sont ceux qui sont réactifs pour la réaction d'oxydation du CO. Cela conforte la validité de la relation entre cette activité et les leurs paramètres géométriques que nous avons établie au chapitre précédent.

# Références

- [Bartholomew1997]** Bartholomew C H, Fuentes G A and Salinas-Rodriguez E 1997 Catalyst Deactivation. Amsterdam : Elsevier Science, 573-92.
- [Dadyburjor1983]** Dadyburjor D B and Ruckenstein E, Rev. Chem. Eng. 251, 1983,1
- [Diebold2003]** Diebold, Surf. Sci. Rep. 48, 2003, 53.
- [Gjostein1976]** Gjostein N A and Wynblatt P, Acta Metall. 24, 1976, 1165.
- [Gruber1967]** E. E. Gruber, J. Appl. Phys. 38, 1967, 243.
- [Kolmakov2000]** A. Kolmakov, D.W. Goodman, Catal. Lett. 70, 2000, 93.
- [Lai2000]** X. Lai, D.W. Goodman, Journal of molecular catalysis A: Chemical 162, 2000, 33.
- [Levine1991]** J. R. Levine, J. B. Cohen and Y. W. Chung, Surf. Sci., , 248, 1991, 215.
- [Lu2007]** J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov and H.-J. Freund, Catal. Lett. 114, 2007, 1.
- [Mitchell2001]** C. E. J. Mitchell, A. Howard, M. Carney and R. G. Egdell, Surf. Sci., 490, 2001, 196.
- [Negreiros2011]** F. R. Negreiros, E. Aprà, G. Barcaro<sup>1</sup>, L. Sementa<sup>1</sup>, S. Vajda, and A. Fortunelli, RCS nanoscale en cours d'impression.
- [Parker2002]** S. Parker and C. T. Campbell Phys. Rev. 75(2007) 035430; C. T. Campbell, S.C. Parker, D. E. Starr, Science, 298, 2002, 811.
- [Saint-Lager2008]** Saint-Lager, M.-C.; Bailly, A.; Mantilla, M.; Garaud\_ee, S.; Lazzari, R.; Dolle, P.; Robach, O.; Jupille, J.; Laoufi, I.; Taunier, P. Gold Bull. 41, 2008, 159.
- [Shewmon1964]** P. Shewmon, Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers – Transactions 230, 1964, 1134.
- [Starr2005]** D. E. Starr, S. K. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund Topics in Catalysis 36, 2005, 1.
- [Valden1998]** M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman. Science , 1998, Vol. 281, p. 1647.
- [Veith2005]** G. M. Veith, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, G. W. Ownby and N. J. Dudney, J. Catal. 231, 2005,151.
- [Wynblatt1975]** P. Wynblatt, R. A. Dalla Betta, N. A. Gjostein, The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis, E. Draglis, R. I. Jaffee, eds. (New York, 1975), 501.
- [Yang2009]** F. Yang, M.S. Chen, and D. W. Goodman, J.Phys. Chem. C 113, 2009, 254.



# Chapitre 5

## Cristallographie des nanoparticules d'or sur TiO<sub>2</sub>(110) au cours de la réaction d'oxydation du CO

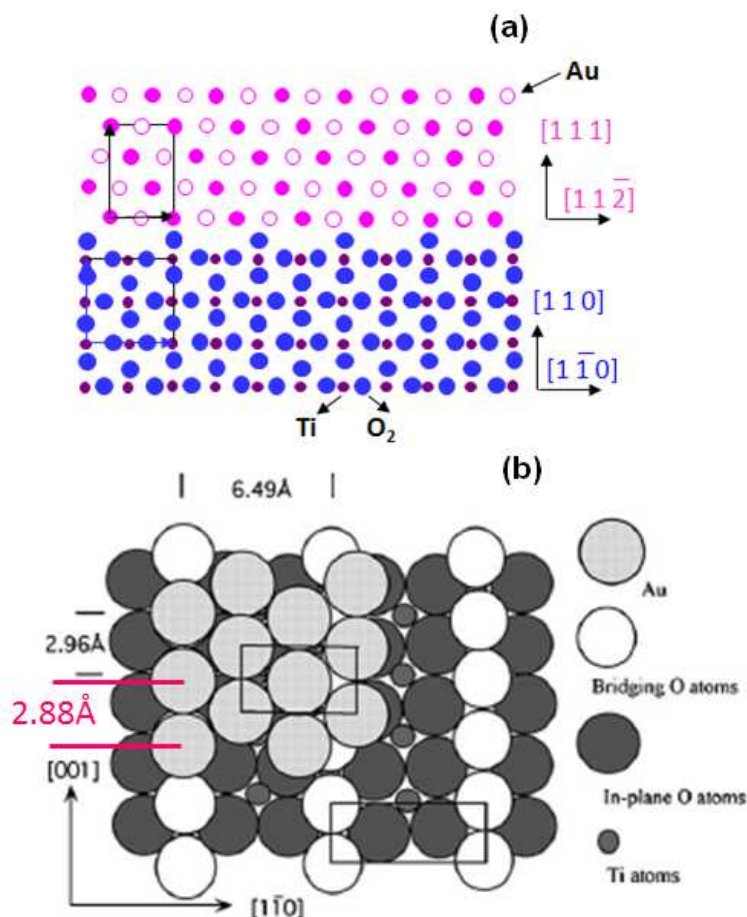
### 1- Introduction

Ce chapitre est dédié à l'analyse des résultats de la diffraction en incidence rasante. Ces données ont été enregistrées en même temps que celles de GISAXS et de la réactivité présentées dans les deux chapitres précédents. Nous pourrions ainsi déterminer si la variation de l'activité catalytique en fonction de la taille des nanoparticules, avec notamment la présence du maximum, est associée ou non à des changements structuraux. Nous avons, en effet, vu dans l'introduction que les nanoparticules pouvaient subir des changements de symétrie ou encore une contraction des distances Au-Au quand leur taille diminue au dessous de 3 nm. Mais, à notre connaissance, aucun de ces travaux n'a été réalisé en mesurant en même temps les paramètres structuraux et la réactivité des nanoparticules.

Nous présenterons d'abord comment les nanoparticules d'or s'épitaxient sur la surface de TiO<sub>2</sub>(110) et la méthode expérimentale. Puis, nous verrons comment les spectres de diffraction évoluent au cours des expositions aux gaz réactifs. Nous déterminerons ensuite la structure des nanoparticules, les distances Au-Au. Enfin, nous comparerons la taille des domaines de cohérence déduit des profils de raies de diffraction à celle des particules calculée à partir des images GISAXS. Le but étant de pouvoir corréler ces mesures de diffraction avec la variation de l'activité catalytique en fonction de la taille établie précédemment.

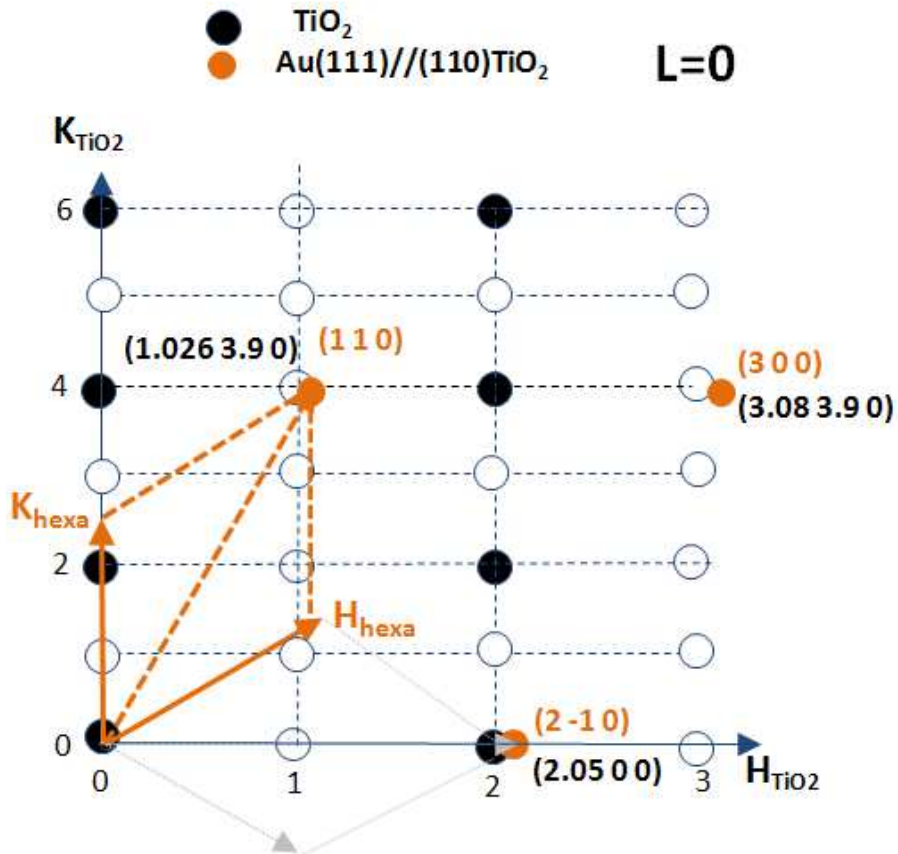
## 2- Epitaxie des nanoparticules d'or sur TiO<sub>2</sub>(110)

L'or cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) et deux types d'épitaxie ont été observées pour les nanoparticules d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>(110) :  $(112)_{Au} // (110)_{TiO_2}$  et  $(111)_{Au} // (110)_{TiO_2}$  [Cosandrey2001]. Nos expériences de diffraction ont montré que, pour tous les échantillons étudiés, cette dernière était largement majoritaire notamment dans les conditions de réaction. Dans le cas de l'épitaxie  $(111)_{Au} // (110)_{TiO_2}$ , l'or croît sur TiO<sub>2</sub>(110) avec la direction  $\langle 110 \rangle_{Au}$  de ses rangées denses alignées sur la direction  $[001]_{TiO_2}$  (figure 1). Il existe deux types d'épitaxie se déduisant l'une de l'autre par une rotation à 180°.



**Figure 1** : Epitaxie  $(111)_{Au} // (110)_{TiO_2}$ . **(a)** Coupe transverse de l'interface Au/TiO<sub>2</sub>(110) observée le long de la direction  $[0-11]_{TiO_2}$ . **(b)** Représentation schématique de l'épitaxie d'un îlot d'or Au(111), sur la surface de TiO<sub>2</sub>(110) avec  $[1-10]_{Au} // [001]_{TiO_2}$ . [D'après Cosandrey 2001]

Le long de  $[001]_{\text{TiO}_2}$ , le paramètre de réseau de  $\text{TiO}_2(110)$  est de 2.96 Å alors que celui de l'or est de 2.884 Å. Le désaccord de maille (M%), défini par la formule  $M\% = 100 \times 2(P_M - P_O) / (P_M + P_O)$  avec  $P_M$  et  $P_O$  représentant respectivement la périodicité du réseau du métal et de l'oxyde, est de 2.6%. Perpendiculairement à cette direction, ce désaccord de maille est de 26.1%.



**Figure 2** : Schéma représentatif de l'espace réciproque à  $L=0$  du système  $\text{Au}/\text{TiO}_2(110)$  avec la maille hexagonale de l'or et ses pics de Bragg (en orange) ainsi que ceux de  $\text{TiO}_2(110)$  (en noir). Pour l'or, les pics de réflexions sont indiqués dans les deux repères : dans celui de l'or hexagonale en orange et dans celui de  $\text{TiO}_2(110)$  en noir.

Nous allons décrire les pics de diffraction de l'or, dans la base hexagonale de son réseau CFC et, dans le réseau réciproque défini par rapport à  $\text{TiO}_2(110)$  (voir dernier § du chapitre 2).

Désignons par  $\vec{a}_{\text{Au}}$ ,  $\vec{b}_{\text{Au}}$  et  $\vec{c}_{\text{Au}}$  les vecteurs de base de la maille CFC dans le réseau direct, avec l'axe  $\vec{c}$  orienté suivant la direction  $[111]_{\text{cube}}$ . Ils sont donnés par :

$$\vec{a}_{Au} \equiv [100]_{\text{hexa}} = \frac{1}{2}[\bar{1}10]_{\text{cube}}$$

$$\vec{b}_{Au} \equiv [010]_{\text{hexa}} = \frac{1}{2}[0\bar{1}1]_{\text{cube}}$$

$$\vec{c}_{Au} \equiv [001]_{\text{hexa}} = [111]_{\text{cube}}$$

Le paramètre de maille du réseau cubique de l'or étant  $|\vec{A}| = 4.079 \text{ \AA}$ ,  
 $|\vec{a}_{Au}| = |\vec{b}_{Au}| = |\vec{A}|/\sqrt{2} = 2.884 \text{ \AA}$  et  $|\vec{c}_{Au}| = |\vec{A}| \cdot \sqrt{3} = 7.065 \text{ \AA}$ .

Dans le réseau réciproque, les indices de Miller,  $H_{\text{hexa}}$ ,  $K_{\text{hexa}}$  et  $L_{\text{hexa}}$ , de cette nouvelle maille sont reliés à ceux de la maille cubique,  $H_{\text{cube}}$ ,  $K_{\text{cube}}$  et  $L_{\text{cube}}$ , par :

$$H_{\text{hexa}} = (K_{\text{cube}} - H_{\text{cube}})/2$$

$$K_{\text{hexa}} = (L_{\text{cube}} - K_{\text{cube}})/2$$

$$L_{\text{hexa}} = H_{\text{cube}} + K_{\text{cube}} + L_{\text{cube}}$$

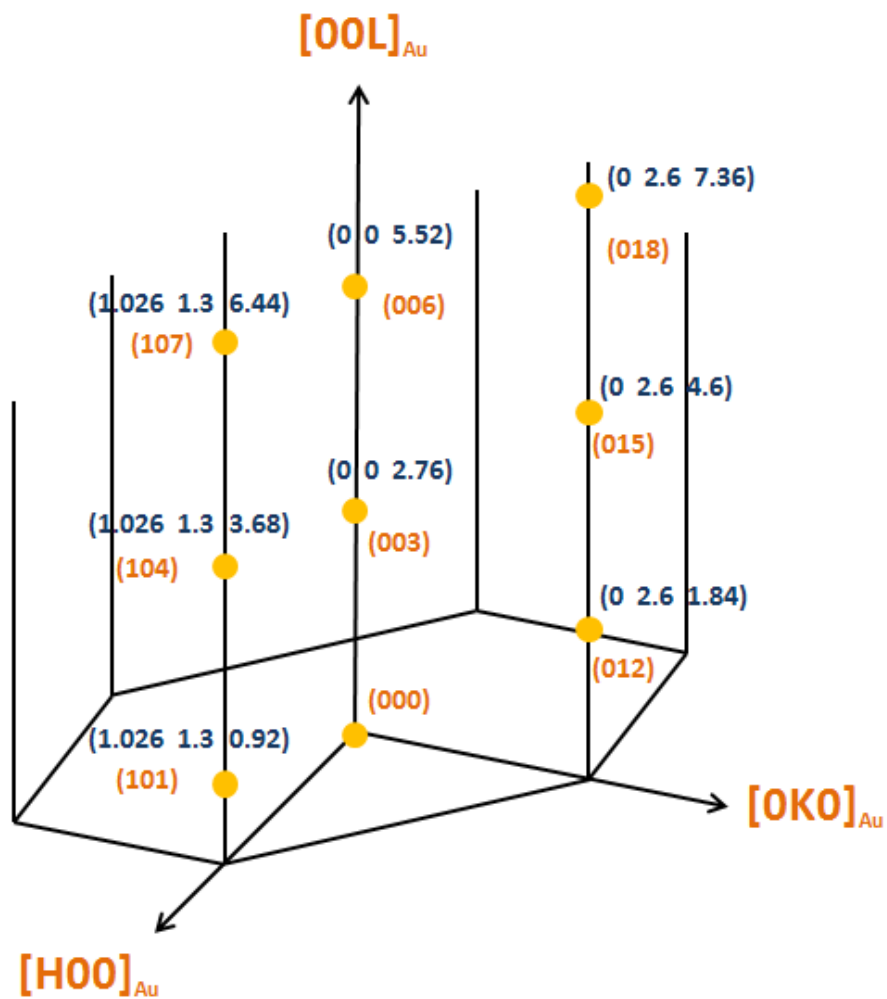
La règle d'extinction pour le volume est telle que les pics de Bragg sont présents quand  $H_{Au} - K_{Au} - L_{Au} = 3n$ , où  $n$  est un entier.

Les mesures de diffraction X ont été réalisées en utilisant le réseau réciproque de  $\text{TiO}_2(110)$ . La matrice permettant de transformer les indices du réseau hexagonale de l'or dans celui de  $\text{TiO}_2(110)$  est :

$$\begin{pmatrix} 1.026 & 1.3 & 0 \\ 0 & 2.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0.92 \end{pmatrix}$$

Par la suite nous désignerons par  $(\text{HKL})_{Au}$ , les indices repérés dans la maille hexagonale de l'or et par  $(\text{HKL})_{\text{TiO}_2}$  ceux repérés dans la maille de  $\text{TiO}_2(110)$ .

L'espace réciproque de l'épitaxie (111) de l'or est représenté sur la figure 3 avec les 2 systèmes d'indices.

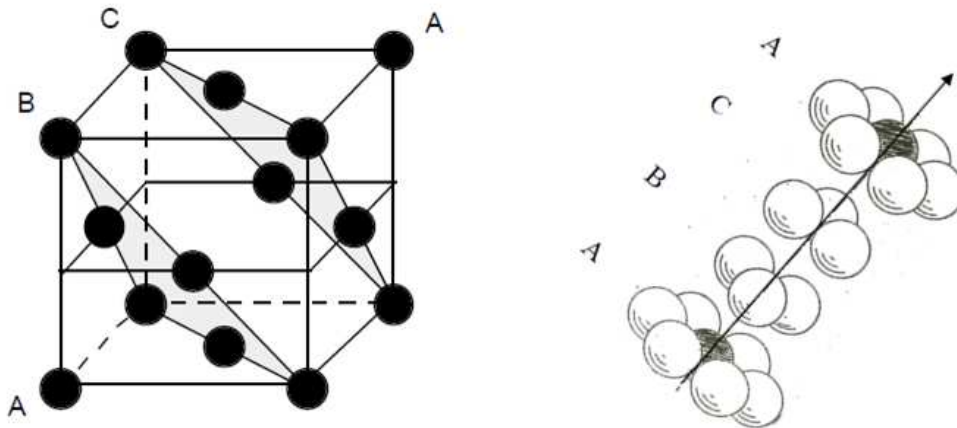


**Figure 3** : Schéma de l'espace réciproque de Au(111). L'empilement ABCABC... conduit à des pics de Bragg tous les  $\Delta L_{Au} = 3$ , représentés par des cercles jaunes. Les indices de Miller utilisés pour désigner les réflexions sont écrits en orange quand ils sont repérés dans le réseau hexagonal de l'or et en noir dans celui de  $TiO_2(110)$ .

### 3- Empilement CFC

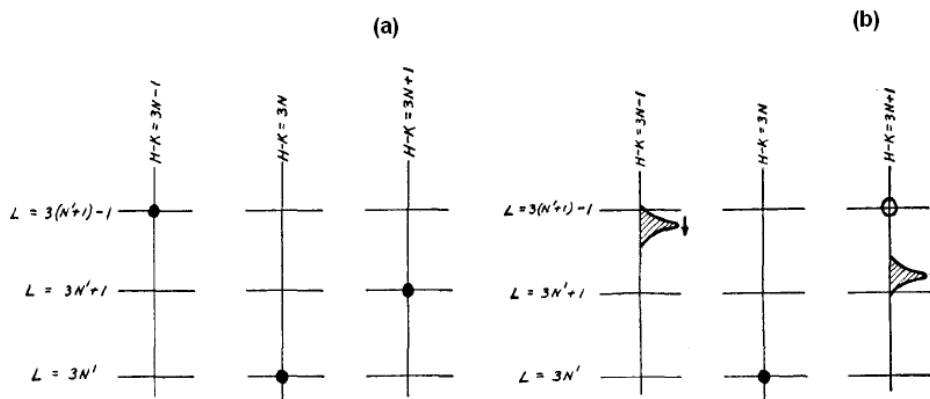
Dans la structure CFC, l'empilement selon la direction  $[111]_{cube}$  peut être décrite comme celui de 3 types de plans A, B, C orthogonaux à la diagonale du cube. N étant un entier, les plans de type A coupent l'axe  $[111]$  à  $N \times (111)$ , les plans de types B le coupe à  $(N+1/3) \times (111)$  et les plans de type C à  $(N+2/3) \times (111)$ . Ces plans compacts  $\{111\}$  s'organisent alors suivant un empilement ABCABC (figure 4).





**Figure 4 :** Succession des plans ABC de la structure CFC perpendiculairement à la diagonale de la maille cubique de l'or.

Si l'empilement est parfait, les pics de Bragg apparaissent à la position théorique des réflexions et sont espacés de  $\Delta L=3$  (figure 3 et 5a). Lorsqu'il existe des fautes dans l'arrangement des plans atomiques (macles et fautes d'empilement), elles induisent des modifications dans le spectre de diffraction. Paterson a montré que la présence de ces défauts cristallins entraîne, pour les raies des tiges  $H-K=3N-1$  et  $H-K=3N+1$ , un élargissement et un déplacement en sens opposé, les raies sur la tige  $H-K=0$  n'étant pas affectées (voir figure 5b). Ainsi, ce type de déplacement ne peut pas donc être confondu expérimentalement avec un autre phénomène d'élargissement comme celui dû à une variation du paramètre de maille ou à la taille des domaines.



**Figure 5 :** Schéma de la diffusion sur les rangées (00L) d'un réseau CFC **(a)** parfait et **(b)** avec des fautes d'empilement [Extrait de Paterson1952].

## 4- Méthode expérimentale

Les échantillons étudiés par diffraction X sont les mêmes que dans les deux chapitres précédents c'est-à-dire avec des épaisseurs de dépôts d'or sur  $\text{TiO}_2(110)$  variant de 0.05 à 2 MC. Comme pour le GISAXS, l'énergie des photons est de 18keV et l'angle d'incidence de  $0.13^\circ$ . L'épitaxie de l'or sur  $\text{TiO}_2(110)$  n'étant pas pseudomorphe, la taille des domaines de diffraction correspond à celle des nanoparticules. De la même manière que le GISAXS, la diffraction va nous donner une information statistique sur un grand nombre de particules.

Pour chaque échantillon, les spectres ont été enregistrés le long de trois types de balayage : (i) balayage radial dans le plan de la surface le long de H (Hscan), avec K et L fixés, autour de la raie de  $(2-10)_{\text{Au}}$  de l'or, en  $H_{\text{TiO}_2} \sim 2.05$  et donc proche du pic de Bragg  $(200)_{\text{TiO}_2}$  du substrat; (ii) balayage hors du plan (Lscan), le long des tiges  $(10)_{\text{Au}}$ ,  $(01)_{\text{Au}}$  et  $(2-1)_{\text{Au}}$  de l'or entre  $L_{\text{Au}}=0.1$  et  $L_{\text{Au}}=4.5$ ; (iii) balayage azimutal ( $\Omega$ scan : rotation autour de la normale à la surface de l'échantillon) couvrant une large plage angulaire ( $120^\circ$ ) pour deux valeurs du vecteur de diffusion correspondant à  $(110)_{\text{Au}}$  dans la plan  $L=0$  et à  $(011)_{\text{Au}}$  dans le plan  $L_{\text{Au}}=1$ .

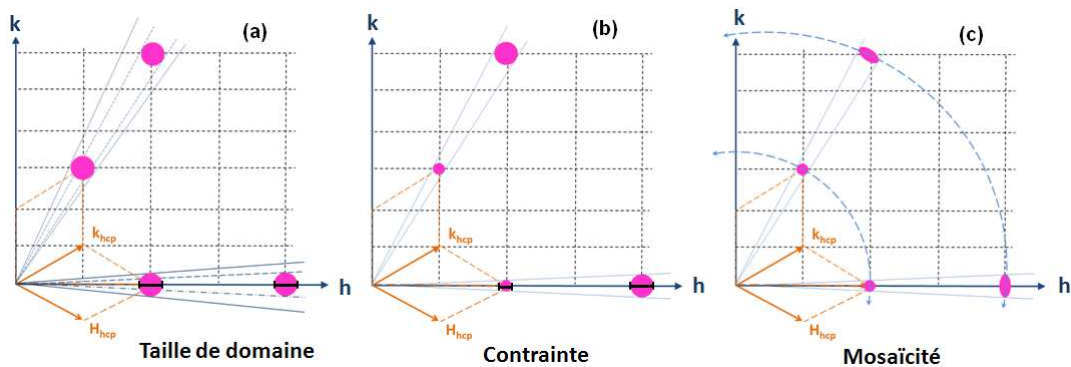
La position des pics de Bragg générés par les particules d'or vont permettre de déterminer leur structure cristallographique et les paramètres de réseau.

Les particules étant petites ( $< 6$  nm), les taches de diffraction sont relativement étendues et la contribution de l'élargissement instrumental est négligeable. Dans ces conditions les dimensions des pics de diffraction de l'or vont résulter de plusieurs contributions qui dépendent de la direction. Dans la direction perpendiculaire à la surface on peut définir trois causes principales de l'élargissement des raies : les défauts d'empilement tels que ceux décrits dans le paragraphe précédent, la hauteur des particules et l'effet de la contrainte si elle existe. Dans la direction parallèle à la surface, trois causes peuvent aussi contribuer à la largeur des raies : diamètre des particules, l'effet de la contrainte et la mosaïcité.

La figure 6 illustre l'effet de chacune de ces trois contributions sur les dimensions des taches de diffraction dans le plan (HK0). La contribution de la taille des nanoparticules à la largeur est identique pour tous les pics (figure 6a). Comme les mesures GISAXS ont montré que la forme des particules pouvait être simulée

par une sphère tronquée, nous avons supposé que leur projection sur un plan parallèle à la surface était un disque de diamètre  $d$ . Dans le cas d'un balayage radial de type Hscan, sa contribution  $L_{//}$  à la largeur du pic sera constante avec :

$$L_{//} = 2.96/d$$



**Figure 6** : Effets de (a) la taille des domaines (b) d'une contrainte (c) de la mosaïcité, sur l'élargissement des pics de Bragg dans le plan  $L=0$ .

La figure 6b montre l'effet d'une contrainte  $\epsilon_{//}$  isotope dans le plan de surface qui donne un élargissement proportionnel au vecteur de diffusion.

### **Détermination du profil des pics de diffraction**

Afin de déterminer les profils des raies de diffraction nous avons utilisé le logiciel WinPlotr [WinPlotr]. L'ajustement des profils de diffraction a été réalisé à l'aide d'une fonction de type Pseudo-Voigt  $pV(x)$ . Cette dernière est définie comme une combinaison linéaire d'une Lorentzienne  $L(x)$  avec une proportion  $\eta$  et d'une Gaussienne  $G(x)$  avec une proportion  $(1-\eta)$ .

$$pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x)$$

$$L(x) = I_0 [1 + ((x-x_0)/(0.5\sigma))^2]^{-1}$$

$$G(x) = I_0 \exp[-\ln 2 ((x-x_0)/(0.5\sigma))^2]$$

Où,  $x$  est la variable,  $\sigma$  la largeur à mi-hauteur,  $x_0$  la position du maximum et  $I_0$  la valeur du pic à ce maximum.

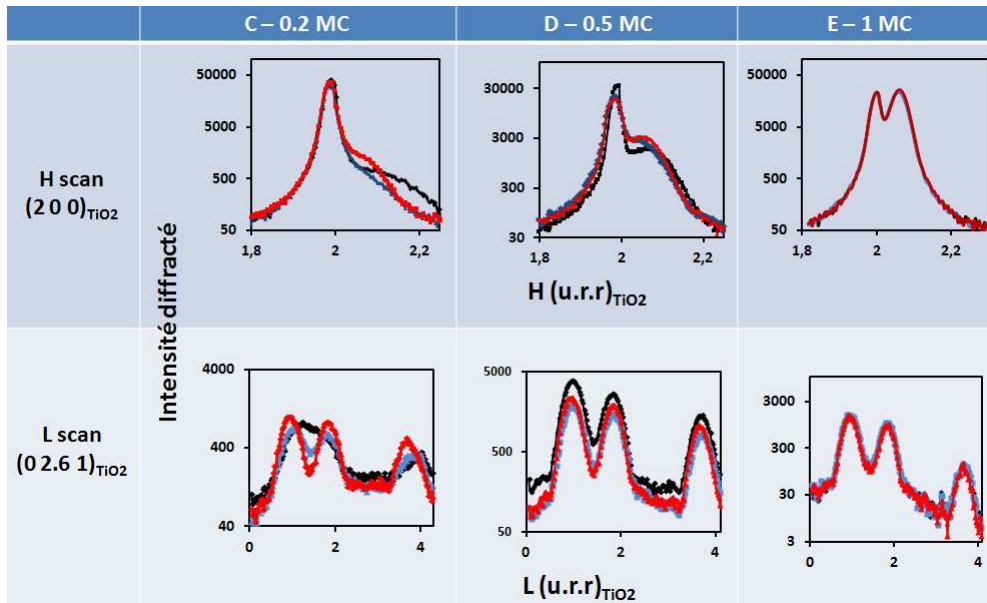
De façon générale, nous avons trouvé une valeur de 0.2 pour  $\eta$  montrant que les pics de l'or ont une forme proche d'une fonction gaussienne.

## 5- Evolution des spectres de diffraction sous environnement gazeux

La figure 7 illustre l'évolution des spectres de diffraction obtenus au cours des différentes étapes du protocole expérimental ((1) sous UHV à RT ; (2) sous 20 mbar de  $O_2$  à 473K et (3) sous mélange réactif : 20 mbar de  $O_2$  + 0.2 mbar de CO à 473 K) pour les trois échantillons C , D et E avec respectivement des dépôts d'or de 0.2, 0.5 et 1 MC.

La première ligne de la figure 7 représente les spectres enregistrés au cours d'un balayage radial (Hscan) dans le plan de la surface, le long de H autour de  $H=2$  du réseau réciproque de  $TiO_2(110)$ . Toutes les courbes présentent deux pics : le premier, très intense, apparaît à  $H=2$  et correspond au pic de Bragg (200) de  $TiO_2(110)$  et le deuxième autour de  $H \approx 2.05$  et qui correspond au pic de Bragg  $(2-1\ 0)_{Au}$  de l'or. Pour ce dernier, l'intensité du pic et sa position dépendent de la quantité d'or déposée et de l'environnement gazeux.

Les balayages hors du plan (Lscan), le long de la tige  $(0\ 2.6)_{TiO_2}$ , c'est à dire la tige  $(0\ 1)_{Au}$  de l'or, sont représentés sur la deuxième ligne de la figure 7. Sur chacun de ces spectres de diffraction, nous pouvons distinguer trois pics : à  $L \approx 0.92$ ,  $L \approx 1.84$  et  $L \approx 3.7$  correspondant aux pics de Bragg (011), (012) et (014) de l'or.



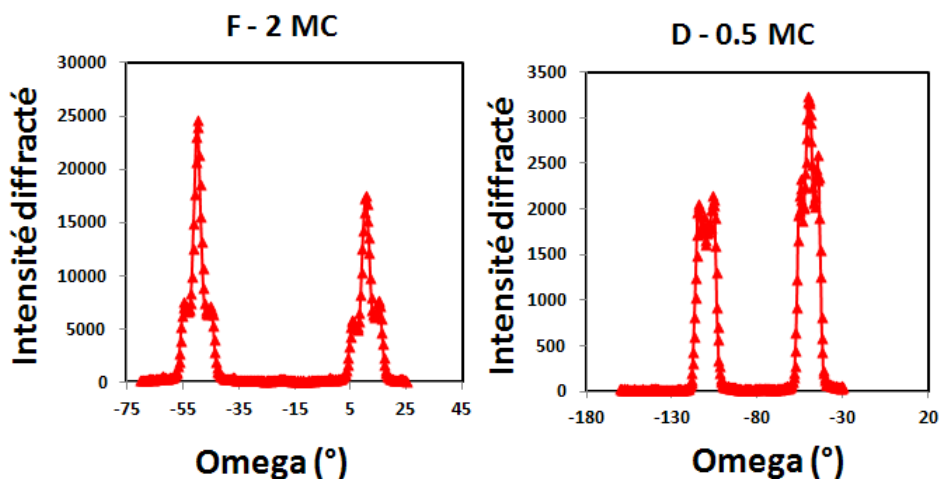
**Figure 7** : Evolution sous environnement gazeux des spectres de diffraction enregistrés au cours d'un balayage parallèle à la surface (Hscan) et d'un balayage perpendiculaire (Lscan). Les trois colonnes correspondent aux trois échantillons C, D et E avec respectivement 0.2, 0.5 et 1MC d'or. En noir : en UHV à température ambiante (étape 1), en bleu : sous 20 mbar d'oxygène à 473K (étape 2) et en rouge : sous le mélange réactif CO + O<sub>2</sub> à 473 K (étape 3).

De façon générale, nous retrouvons les tendances observées pour les clichés GISAXS au cours des 3 étapes du protocole et détaillées dans le chapitre 3. Pour l'échantillon avec le dépôt de 1 MC, les courbes des 3 environnements sont confondues. Les changements sont de plus en plus importants quand l'épaisseur du dépôt diminue. Pour le dépôt de plus faible épaisseur (**C**), il y a une nette évolution en passant de l'environnement UHV à l'exposition à l'oxygène sous 473 K et à l'exposition au mélange réactif toujours à 473 K. Les pics de Bragg de l'or deviennent plus étroits, ce qui correspond à une augmentation de la taille des particules. De plus, toujours pour cet échantillon C, nous pouvons remarquer sur le Hscan de la première ligne qu'en UHV, le pic de l'or (plus large) est plus éloigné du pic de Bragg de TiO<sub>2</sub>(110) que pour D et E. Sous environnement gazeux, il se rapproche de ce pic. Cela signifie que l'exposition au gaz provoque une relaxation partielle du paramètre de réseau qui était contracté en UHV. Cette relaxation vers le paramètre de l'or massif est aussi compatible avec une augmentation de la taille des nanoparticules au cours des trois étapes. Le même comportement est observé pour l'échantillon D avec une amplitude moindre.

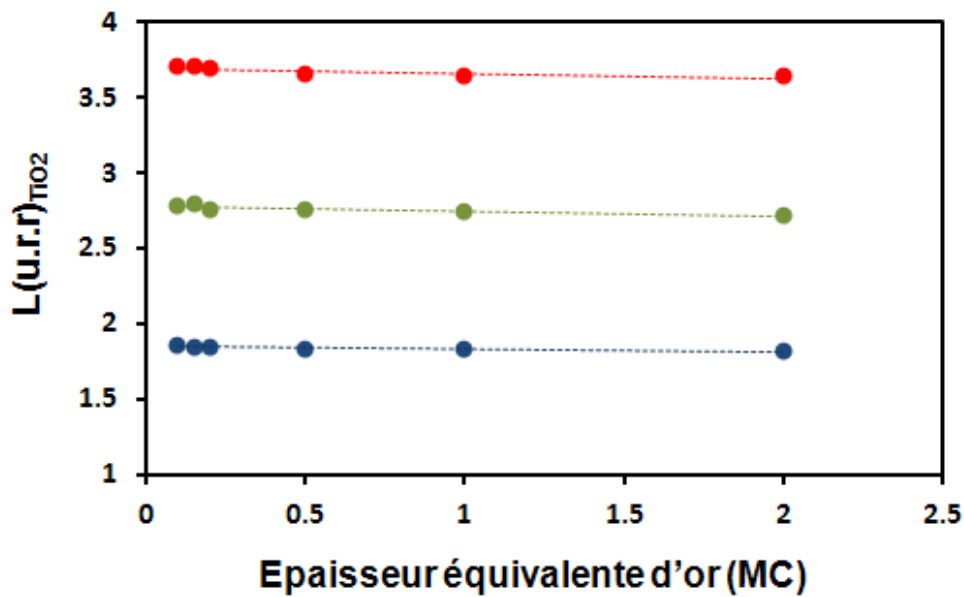
La similitude des comportements observés par diffraction X et par GISAXS indique que les objets étudiés par ces deux techniques sont les mêmes. Dans la suite nous focaliserons notre étude sur la structure des nanoparticules en cours de réaction au début de l'étape (3). L'analyse qui va être décrite repose donc sur les spectres de diffraction enregistrés pendant le même laps de temps que les mesures de spectrométrie de masse à partir desquelles l'activité catalytique a été déterminée.

## 6- Structure cristallographique des nanoparticules d'or en cours de réaction

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que les nanoparticules d'or conservent la structure CFC de l'état massif au cours de la réaction. Les courbes rouges de deuxième ligne de la figure 7 (enregistrées en cours de réaction) présentent trois pics bien définis que nous avons identifiés comme les pics (011), (012) et (014) de l'or. Cela signifie que les particules peuvent avoir soit un empilement de type ABC, soit de type ACB. Les intensités des ces pics sont comparables, ces empilements ont donc statistiquement la même probabilité. Cela donne une pseudo symétrie hexagonale à tous les spectres enregistrés le long d'un balayage azimutal et ce quelque soit l'épaisseur du dépôt (figure 8).



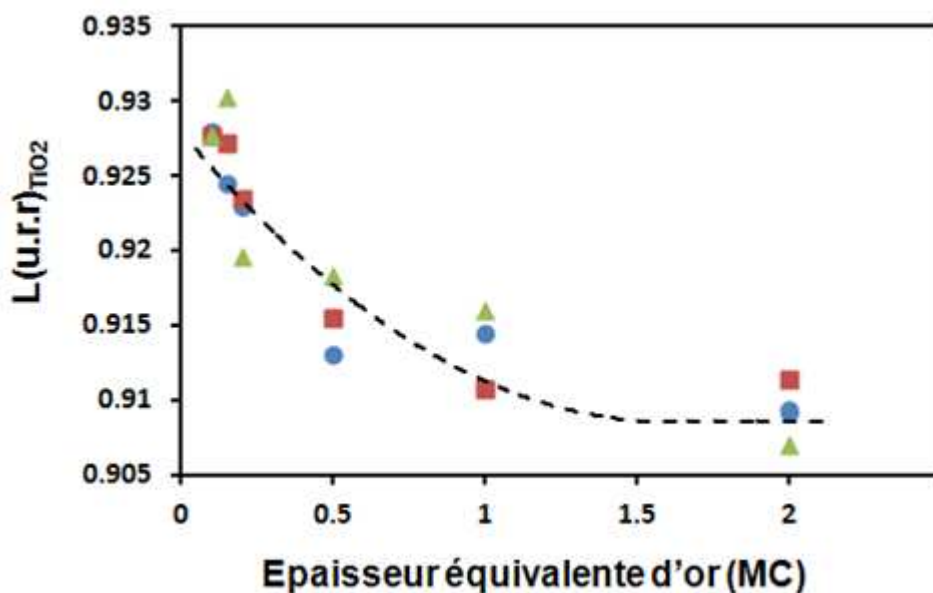
**Figure 8** : Balayage azimutal autour de la position  $(2.05\ 0\ 0)_{\text{TiO}_2}$  pour deux échantillons F et D d'épaisseur équivalente en or de l'ordre de 0.5 et 2 MC respectivement.



**Figure 9** : Evolution de la position en L de 3 pics de Bragg des nanoparticules en fonction de l'épaisseur du dépôt d'or. En bleu et en rouge les pics  $(0\ 2\ 2)_{Au}$  et  $(0\ 1\ 4)_{Au}$  de la même tige, en vert le pic  $(2\ -1\ 3)_{Au}$ . Les lignes sont des guides pour les yeux.

La figure 9 montre la variation de la position de deux des pics de la tige  $(0\ 1)$  de l'or,  $(0\ 1\ 2)_{Au}$  et  $(0\ 1\ 4)_{Au}$ , et celui à  $L_{Au} = 3$  de la tige  $(2\ -1)_{Au}$  (dans ce cas, H-K est un multiple de 3). Nous remarquons que leur position n'est pas exactement fixe en fonction de l'épaisseur. Deux effets peuvent se combiner : une variation de la distance inter-plan et/ou l'apparition de défauts d'empilement qui provoqueraient un décalage des pics des nanoparticules d'or (voir figure 5).

Dans le cas d'un empilement CFC parfait, avec une contraction du paramètre, leur position en L doit être un multiple entier de  $L_{Au}$  défini comme l'inverse de 3 distances inter-plan atomique (voir figure 4 et 5a). La figure 10 montre la variation de la position de chacun des 3 pics  $(0\ 1\ 2)_{Au}$  et  $(0\ 1\ 4)_{Au}$ , et  $(2\ -1\ 3)_{Au}$  divisé par respectivement 2, 4 et 3. Nous voyons que les trois courbes ainsi obtenues sont confondues mais augmentent quand l'épaisseur du dépôt d'or décroît. Cela démontre que les nanoparticules ont une structure CFC avec une distance inter-plan qui se contracte quand la taille des nanoparticules diminue.



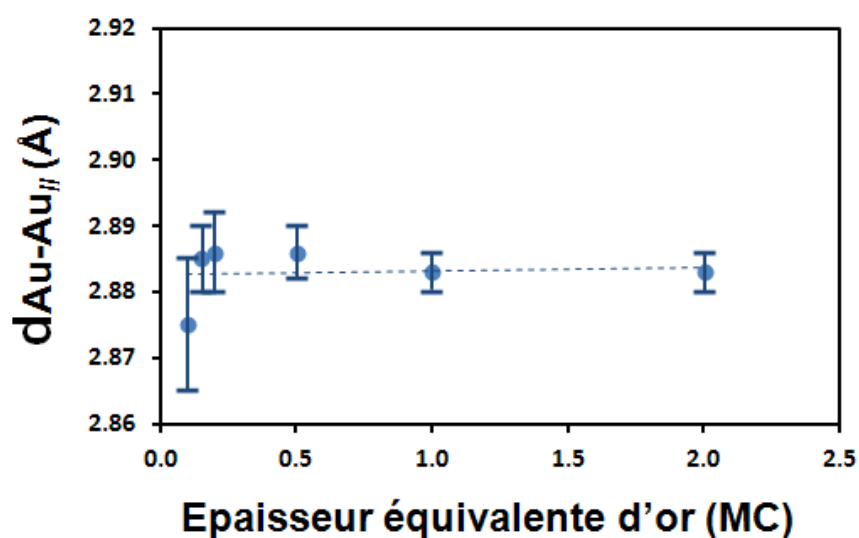
**Figure 10** : Evolution de la position en L de trois pics de Bragg des nanoparticules en fonction de l'épaisseur du dépôt d'or : en bleu le pic  $(0\ 1\ 2)_{Au}$  avec L divisé par 2 en rouge le pic  $(0\ 1\ 4)_{Au}$  avec L divisé par 4 et en vert le pic  $(2\ -1\ 3)_{Au}$  avec L divisé par 3. La ligne noire est un guide pour les yeux.

## 7- Paramètre de maille des nanoparticules d'or en cours de réaction.

### 7-1 Dans le plan

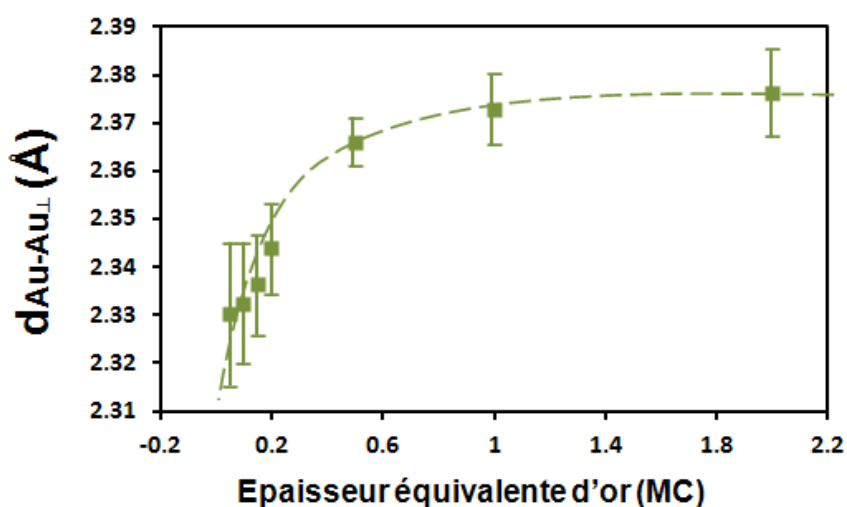
Le paramètre de maille de l'or dans le plan a été déterminé après déconvolution du pic  $(2\ -1\ 0)_{Au}$  et du pic  $(0\ 0\ 2)_{TiO_2}$  sur les spectres enregistrés le long du balayage Hscan (voir figure 7, 1<sup>ère</sup> ligne de figures). Le pic de Bragg de  $TiO_2(110)$  sert de référence absolue pour la valeur de H autour de 2 avec une précision de  $\pm 0.002$ . La variation de la distance Au-Au parallèlement à la surface de  $TiO_2(110)$ , déduite de ces mesures, en fonction de l'épaisseur du dépôt d'or, est reportée figure 11. Nous constatons que cette distance ne varie pas et conserve dans les nanoparticules, la valeur du cristal d'or massif (2.884 Å).





**Figure 11 :** Variation de la distance Au-Au parallèlement au plan de la surface Au/TiO<sub>2</sub>(110) en fonction de l'épaisseur équivalente d'or. La ligne bleue est un guide pour les yeux.

## 7-2 Hors du plan



**Figure 12 :** Evolution du paramètre de maille des agrégats Au/TiO<sub>2</sub>(110) selon la direction perpendiculaire à la surface en fonction de l'épaisseur équivalente d'or. La ligne verte est un guide pour les yeux.

La distance entre les plans atomiques dans la nanoparticule a été obtenue en prenant, pour chaque échantillon, la moyenne des valeurs calculées pour les courbes de la figure 10. Le résultat est présenté sur la figure 12, montant

nettement une contraction de ce paramètre pour les dépôts d'or les plus faibles, c'est-à-dire les particules les plus petites. La valeur qui est obtenue pour les plus grosses particules est légèrement supérieure à celle de l'or massif (2.37 Å au lieu de 2.36 Å). Cependant, cet écart n'est pas significatif car il n'y a pas de pic de Bragg de  $\text{TiO}_2(110)$  suffisamment proches des pics de l'or pour servir de référence absolue comme pour le Hscan.

Cette évolution est différente de ce que nous avons observé pour le paramètre de maille dans le plan qui n'est pas sensible à la taille des agrégats.

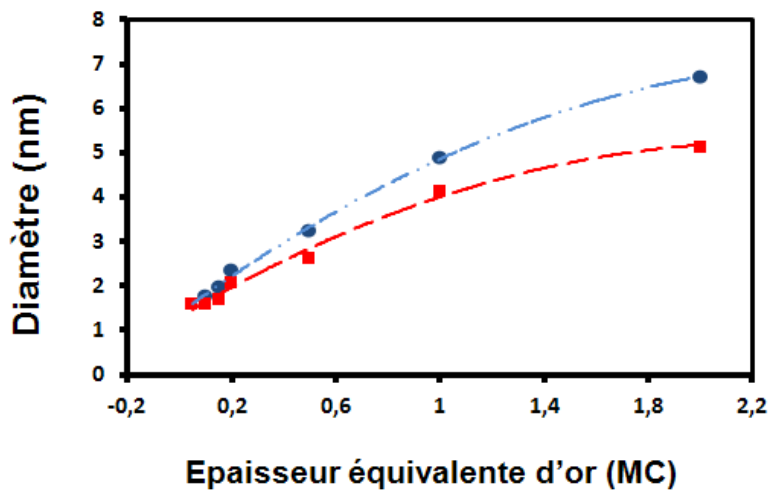
## **8-Taille des domaines en condition de réaction déterminée par GIXD**

Afin de s'assurer que les objets mesurés par diffraction X sont bien les mêmes que ceux mesurés par GISAXS, nous avons évalué la tailles des nanoparticules à partir de la largeur des raies.

### **8-1 Détermination du diamètre des nanoparticules**

Pour chaque dépôt, nous avons disposé de peu de données exploitables pour déterminer la largeur des particules et la comparer aux diamètres mesurés par GISAXS. En effet, la figure 2 montre que, dans le plan (HK0), les pics de l'or sont peu denses et expérimentalement leur intensité devient rapidement négligeable lorsque les pics s'éloignent du centre du réseau réciproque. D'autre part, les balayages azimutaux ne sont pas exploitables pour déterminer la largeur des domaines car ils sont dominés par la mosaïcité (figure 6).

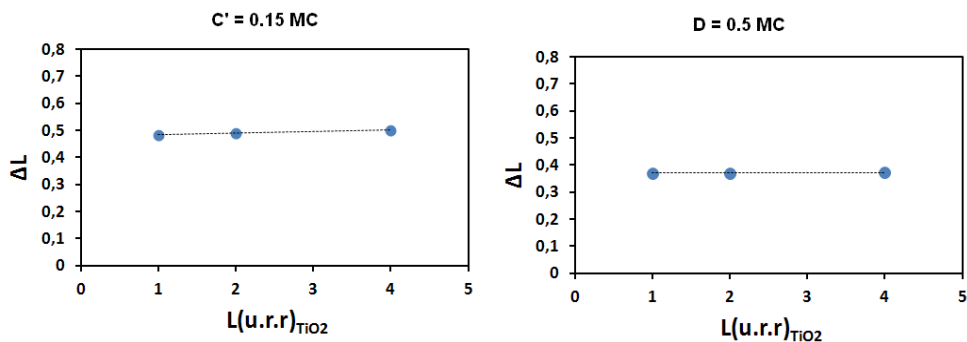
Nous avons donc déterminé le diamètre des particules directement à partir de l'inverse de la largeur en H du pic  $(2-10)_{\text{Au}}$  (1<sup>ère</sup> ligne de la figure 7). Cela revient notamment à négliger l'existence d'une contrainte dans le plan. Cette hypothèse semble raisonnable dans la mesure où nous avons vu que l'or gardait son paramètre du cristal massif quelque soit l'épaisseur du dépôt. La figure 13 compare les diamètres obtenus par cette méthode à ceux calculés par GISAXS montrant que les valeurs déduites par ces deux techniques sont du même ordre de grandeur.



**Figure 13 :** Variation du diamètre des nanoparticules en fonction de l'épaisseur d'or sur  $\text{TiO}_2(110)$  obtenus par diffraction X (cercles bleus) et par GISAXS (carrés rouges). Les lignes sont des guides pour les yeux.

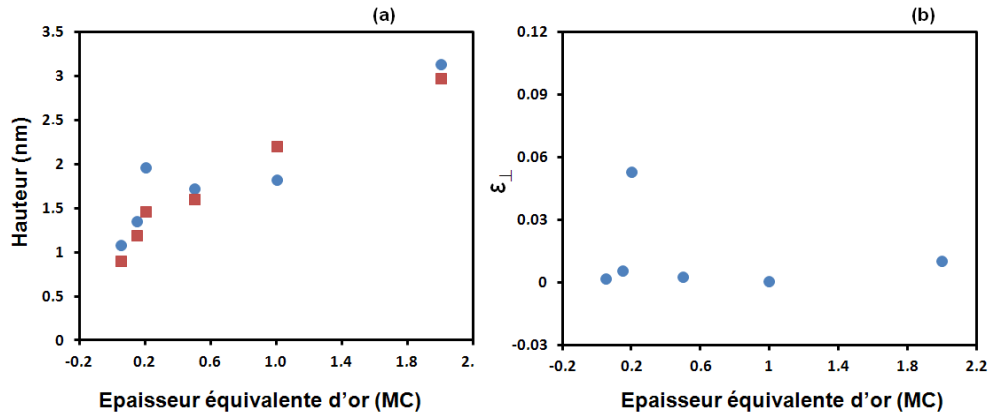
## 8-2 Détermination de la hauteur des nanoparticules

Dans le cas de la hauteur, la détermination par diffraction X est plus rigoureuse. Nous avons montré que la structure était CFC, avec un positionnement des pics correspondant à un empilement parfait. Nous pouvons donc supposer qu'il n'y a pas d'élargissement généré par ce type de défauts. Nous disposons pour chaque échantillon, de plusieurs raies balayées dans la direction L. Comme le montre les exemples de la figure 14, La largeur  $\Delta L$  mesurée expérimentalement suit une variation linéaire de L. La pente représente la contrainte  $\epsilon_{\perp}$  et l'ordonnée à l'origine,  $\Delta L_0$ , est proportionnelle à l'inverse de la hauteur h des particules ( $\Delta L_0 = 6.49 / h$ )



**Figure 14 :** Variation de la largeur mesurée  $\Delta L$  en fonction de L pour deux échantillons C' et D d'épaisseur équivalente en or de l'ordre de 0.15 et 0.5 MC respectivement.

La figure 15a montre le très bon accord entre la valeur de la hauteur des nanoparticules ainsi déduites des mesures de diffraction et celle déterminées à partir de l'analyse des clichés GISAXS. Par ailleurs, nous pouvons conclure à partir de la figure 14b, qu'il n'y a pas d'évidence claire de l'apparition d'un gradient de paramètre lié à la contraction dans la direction perpendiculaire.



**Figure 15** : Evolution de (a) la hauteur et de (b) la distribution de paramètre de maille des particules en fonction de l'épaisseur d'or. Les cercles bleus correspondent aux résultats obtenus par GIXD et les carrés rouges aux résultats obtenus par GISAXS.

Les résultats de diffraction X concernant la taille des nanoparticules sont regroupés dans le tableau 1 dans lequel nous avons aussi reporté les hauteurs et les diamètres obtenus par l'analyse GISAXS.

Diamètre GISAXS (nm)	Couverture en or (MC)	$\epsilon_{\perp}$	Hauteur GIXD (nm)	Hauteur GISAXS (nm)
1.61	0.05	0.002	1.09	0.91
1.70	0.15	0.006	1.36	1.20
2.08	0.2	0.053	1.97	1.47
2.64	0.5	0.003	1.73	1.61
4.14	1	0.001	1.83	2.21
5.15	2	0.010	3.14	2.98

**Tableau 1** : Tableau récapitulatif des valeurs obtenues par GISAXS pour la hauteur et le diamètre et par diffraction X dans la direction verticale.

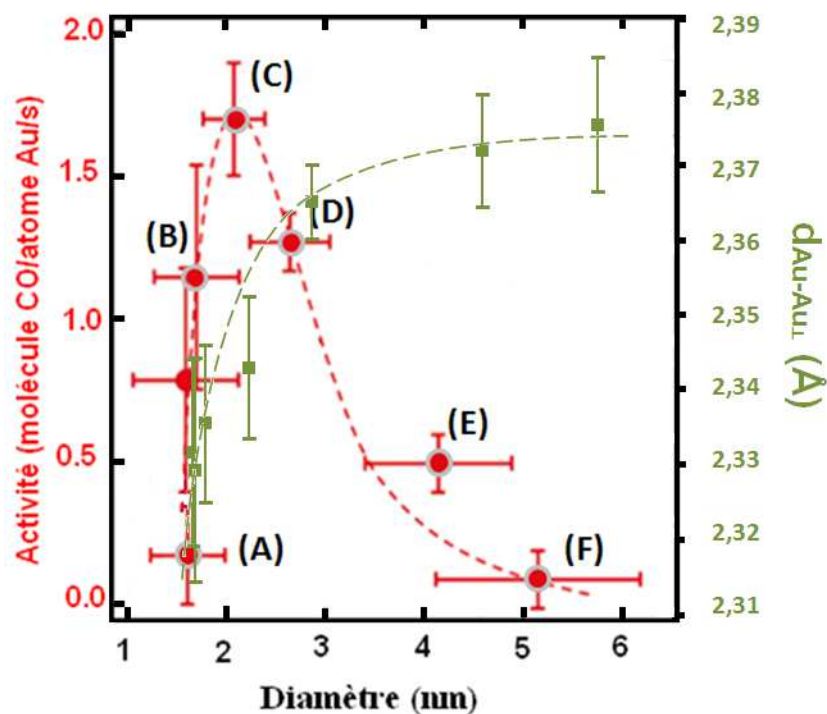
## Conclusion

Notre analyse par diffraction X en incidence rasante a mis en évidence des modifications structurales et morphologiques des nanoparticules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2(110)$  en fonction de leur taille sous les gaz réactifs. Le comportement observé est similaire à celui observé par GISAXS : la taille des particules augmente et l'effet est d'autant plus grand que les particules sont petites. Pour ces dernières, cela s'accompagne d'une relaxation partielle du paramètre de réseau qui était contracté en UHV.

Nous avons montré qu'en conditions réactionnelles les nanoparticules d'or conservent la structure CFC du cristal massif quelque soit leur taille. Cependant quand celle-ci décroît, le paramètre de maille se contracte légèrement dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat (environ -2% par rapport au massif pour des particules de 1.6 nm de diamètre). Aucune variation notable par rapport à la valeur de l'état massif n'a été observé pour la distance Au-Au dans la direction parallèle à la surface. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de changement de structure vers une symétrie de type icosaèdre ou décaèdre. En résumé le seul paramètre structural qui, en conditions réactionnelles, change de façon significative par rapport à un cristal d'or massif est la distance inter-plan qui se contracte quand la taille des particules décroît.

L'évolution des spectres de diffraction en présence des gaz réactifs et la comparaison entre les paramètres géométriques déterminés à partir de ces mesures de diffraction et de l'analyse GISAXS démontrent que les objets observés *in operando* par ces deux techniques représentent les mêmes particules.

Nous pouvons donc avoir tracé la variation de la distance inter-plan pour le corréler avec la variation de l'activité catalytique pour la réaction d'oxydation du CO (voir figure 16).



**Figure 16** : Evolution de l'activité catalytique (cercles rouges) et de la distance inter-plan dans les particules d'or (carrés verts) en fonction du diamètre déterminé par GISAXS. Les lignes rouge et verte sont des guides pour les yeux.

De façon spectaculaire, la chute de l'activité pour les particules inférieures à 2 nm coïncide avec la contraction de cette distance Au-Au. La théorie de la bande  $d$  exposé dans le chapitre 1, indique qu'une telle contraction a un effet négatif sur la réactivité. Il est donc possible que cette variation de paramètre contribue à la chute de l'activité pour les particules de diamètre inférieur à 2 nm.

# Références

**[Cosandy2001]** F.Consandey, L. Zhang, et T. Madey, Surf. Sci. 474, 2001, 1

**[Paterson1952]** M. S. Paterson, J.Appl. Phys., 23, 1952, 805.

**[WinPlotr]** WinPlotr, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>  
T. Roisnel, L.C.S.I.M, Université de Rennes, L.L.B. (CEA-CNRS)-Saclay

## Conclusion générale

Ce travail porte sur la caractérisation *in operando* des nanoparticules d'or supportées sur  $\text{TiO}_2(110)$  par GISAXS et par GIXD en même temps que la mesure de leur activité catalytique pour la réaction d'oxydation du CO. Nous avons montré que cette activité présentait un maximum pour des particules de 2 nm de diamètre et de six plans atomiques de hauteur moyenne. Ces résultats sont en désaccords avec un modèle, qui pourrait expliquer le maximum d'activité et pour qui la géométrie optimum pour l'activité catalytique de l'or est une particule avec deux plans atomiques d'épaisseur.

La chute de l'activité catalytique observée pour les diamètres au dessous de 2 nm remet aussi en cause l'idée que seuls les clusters extrêmement petits seraient actifs. De plus, le suivi des nanoparticules en présence des gaz réactifs (20 mbar d'oxygène ou d'argon, 0.1-0.2 mbar de CO et mélange de ces gaz à 473 K) met en évidence une forte évolution des clichés GISAXS pour des dépôts d'or inférieurs à une monocouche atomique c'est-à-dire pour des particules avec un diamètre inférieur à 4 nm. Ce suivi indique qu'au moment de la réaction, les toutes petites particules ont disparu de la surface du substrat et que le maximum d'activité mesuré à 2 nanomètres provient bien des nanoparticules de cette taille et non pas de plus petites clusters non visibles par GISAXS.

Chacun des deux gaz réactifs, oxygène et CO, ne modifie pas la taille des nanoparticules et les changements qui interviennent sont dus à la température. Nos résultats sont compatibles avec un mécanisme de transport de masse activé thermiquement avec une barrière d'énergie dépendant de la taille des particules. En revanche, l'exposition au mélange réactionnel déclenche une évolution instantanée des nanoparticules avec une augmentation de leur taille moyenne et une diminution de leur densité à la surface. Mais cet effet ne dépend plus seulement de la taille, il varie de la même manière que l'activité catalytique avec un maximum pour 0.2 MC. Ce résultat permet de conclure que les processus misent en jeu sont directement liés à la réaction d'oxydation de CO. Cette réaction est très exothermique, mais il semble que l'énergie qu'elle dissipe ne soit pas suffisante pour expliquer l'amplitude des évolutions qui est comparable à celle induite lorsque la température de l'échantillon est élevée de 200 K. Le murissement provoqué par la réaction d'oxydation de CO serait plutôt le résultat



de mécanismes plus complexes de transport de masse induits par les réactants mettant en jeu l'effet coopératif de la co-absorption de l'oxygène et du CO.

L'analyse par diffraction X en incidence rasante a aussi mis en évidence des modifications structurale et morphologique des nanoparticules d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>(110) en fonction de leur taille sous les gaz réactifs. Le comportement observé est similaire à celui observé par GISAXS : la taille des particules augmente et l'effet est d'autant plus grand que les particules sont petites. Pour ces dernières, cela s'accompagne d'une relaxation partielle du paramètre de réseau qui était contracté en UHV.

La diffraction X montre qu'en conditions réactionnelles, les nanoparticules d'or conservent la structure CFC du cristal massif quelque soit leur taille. Lorsque les dimensions des particules décroissent, le paramètre se contracte légèrement dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat (environ -2% par rapport au massif pour des particules de 1.6 nm de diamètre). Aucune variation notable par rapport à la valeur de l'état massif n'a été observée pour le paramètre dans la direction parallèle à la surface.

La comparaison entre les tailles obtenues par GISAXS et celles par diffraction permet de penser que les particules mesurés par ces deux techniques sont les mêmes. De plus, la forte corrélation entre la variation de l'activité catalytique des nanoparticules d'or, mesurée par spectrométrie de masse, et les évolutions observées par GISAXS et par GIXD en condition de réaction montrent que ce sont aussi celles qui sont actives. Ces constatations renforcent la corrélation que nous pouvons établir entre les données obtenues en couplant ces trois techniques. Mais ces évolutions démontrent l'importance des mesures *in operando* pour déterminer le lien qui existe entre la taille et l'activité des nanoparticules spécifiquement dans la zone où elles sont le plus actives.

Ainsi au-dessus du diamètre optimal, la variation de l'activité catalytique suit une loi de puissance en  $d^{-2.4 \pm 0.3}$ . Cette loi est intermédiaire entre celle attendue pour des sites actifs sur les atomes de basse coordination en « coins » des nanoparticules et ou le périmètre de l'interface entre la surface d'oxyde et les nanoparticules d'or. C'est le modèle qui correspond le plus à l'ensemble de nos résultats, cependant il ne rend pas compte de la chute de l'activité au dessous de 2 nm. Le seul paramètre structural qui, en conditions réactionnelles, change de façon significative par rapport à un cristal d'or massif est la distance inter-plan qui se contracte quand la taille des particules décroît. La théorie de la bande  $d$

indique qu'une telle contraction à un effet négatif sur la réactivité. Il est donc possible que variation de paramètre contribue à la chute de l'activité pour les particules de diamètre inférieur à 2 nm.

Cependant d'autres paramètres peuvent aussi entrer en jeu. En effet, nous avons noté que, sous l'action des gaz réactifs et de la température, l'anisotropie de la densité de particules à la surface se renforce considérablement. Cette densité diminue plus rapidement dans la direction  $[001]_{\text{TiO}_2}$  correspondant aux rangées denses d'oxygène montrant que les espèces mobiles diffusent beaucoup facilement le long dans cette direction avec un effet beaucoup plus prononcé pour les petites particules. Les images STM, publiés par d'autres auteurs, montrent que, après exposition au mélange réactif, les particules d'or sont principalement fixées sur les bords de marche le long de la direction  $[1-10]$  et séparées par des terrasses presque exemptes de particules. Il est possible qu'une telle configuration soit défavorable à la réactivité des nanoparticules.

Par ailleurs l'analyse des courbes de la hauteur des nanoparticules en fonction de leur diamètre, en conditions réactionnelles, montre que celles-ci ont tendance à être plus plates au dessous d'un diamètre de 2 nm. Un effet de la forme peut aussi jouer sur leur activité catalytique surtout dans l'hypothèse de sites actifs situés au périmètre de la particule.

La comparaison des résultats avec ceux déjà publiés, et obtenus dans des conditions de pressions et de température différentes, indique que le comportement que nous avons décrit sur la dépendance de l'activité catalytique des nanoparticules d'or sur  $\text{TiO}_2$ , pour la réaction d'oxydation du CO, est représentative des propriétés. Il semble que le mode de préparation des catalyseurs, élaborés en UHV ou synthétisés par voie chimique, n'a pas d'influence notable. Cependant, il est nécessaire de vérifier expérimentalement comment les résultats que nous avons obtenus à 473 K peuvent être extrapolés à température ambiante. Cela est d'autant plus important que plusieurs études tendent à montrer que les processus actifs à température ambiante, ne seraient pas les mêmes à plus haute température.

Nos mesures ont été réalisées à 473 K pour des raisons de sensibilité de notre appareillage dans la détection de l'activité catalytique. L'installation dans notre dispositif d'une nouvelle chambre de réaction doit permettre de gagner un ordre de grandeur en sensibilité et rendre envisageable une étude à température ambiante. Cela permettrait d'établir comment la dépendance en taille varie en

fonction de la température et de déterminer la loi de l'activation thermique de la réaction avec des particules ayant les mêmes paramètres géométriques et structuraux. Ce sont des informations capitales pour avancer dans la compréhension des mécanismes qui interviennent dans la catalyse par l'or.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude *in operando* des nanoparticules d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>(110) pendant la réaction d'oxydation du CO. Il s'inscrit dans l'objectif de comprendre les propriétés catalytiques de l'or qui apparaissent à l'échelle nanométrique. Les paramètres géométriques et structuraux des nanoparticules d'or ont été mesurés en présence de 20 mbar d'oxygène ou d'argon, de 0.1-0.2 mbar de CO et en conditions réactionnelles (oxygène + CO à 473 K), par GISAXS et par GIXD en suivant simultanément la composition des gaz par spectrométrie de masse.

L'exposition au mélange réactionnel déclenche une évolution instantanée des nanoparticules avec une augmentation de leur taille moyenne qui varie de la même manière que l'activité catalytique. Par contre l'oxygène et le CO ne provoquent pas de changement et seule la température à un effet. Ces évolutions démontrent l'importance des mesures *in operando* pour déterminer le lien qui existe entre la taille et l'activité des nanoparticules.

La variation de l'activité catalytique en fonction du diamètre présente un maximum pour des particules de 2 nm de diamètre et de 1.4 nm de hauteur. Au-dessus de ce maximum, elle suit une loi de puissance du diamètre,  $d^{-2.4\pm 0.3}$ , comme attendu pour des sites actifs situés sur les atomes de basse coordinence. La diffraction des rayons X montre que, pendant la réaction, les nanoparticules conservent la structure CFC du cristal d'or, mais la distance inter-plan se contracte quand la taille des particules décroît ce qui intervient dans la baisse d'activité au dessous de 2 nm. Cependant d'autres paramètres peuvent aussi avoir un effet négatif sur la réactivité comme la forme des particules et le fait que plus elles sont petites plus elles s'agglomèrent sur les bords de marche du substrat.

La similitude des tailles obtenues par GISAXS et par GIXD et de leur comportement sous gaz réactifs indique que les particules mesurées par ces deux techniques sont les mêmes. De plus, la forte corrélation entre la variation de l'activité et les évolutions observées par GISAXS montre que ce sont les particules actives qui sont sondées par les rayons x.

La comparaison des résultats avec ceux déjà publiés indique que le comportement que nous avons décrit sur la dépendance de l'activité catalytique des nanoparticules d'or sur TiO<sub>2</sub>, pour l'oxydation du CO, est représentative des

propriétés de ce système. Cependant, il est nécessaire de vérifier expérimentalement comment ces résultats obtenus à 473 K peuvent être extrapolés à température ambiante. L'installation dans notre dispositif d'une nouvelle chambre de réaction doit permettre de gagner un ordre de grandeur en sensibilité et rendre envisageable une telle étude.

Mots clés : Catalyse, nanoparticules d'or, GISAXS, diffraction X, *in operando*, oxydation du CO.

## Abstract

This work focuses on the *in operando* study of gold NPs supported on TiO<sub>2</sub>(110) during the CO oxidation reaction. Its goal is the understanding of the catalytic properties of gold appearing at the nanometer scale.

The geometrical and structural parameters of gold nanoparticles were measured in the presence of 20 mbar of oxygen or argon, of 0.1-0.2 mbar of CO and reaction conditions (oxygen + CO at 473 K), by GISAXS and GIXD, by simultaneously tracking the gas composition by mass spectrometry. Exposure to the reaction mixture triggers an instantaneous evolution of nanoparticles with an increase in their average size which varies in the same way that the catalytic activity. Contrariwise, oxygen and CO don't cause any changes and only the temperature has an effect. These evolutions show the importance of *in operando* measures to determine the relationship between the size and activity of nanoparticles. The variation of catalytic activity depending on the diameter exhibits a maximum for particles of 2 nm in diameter and 1.4 nm in height. Above this maximum, it follows a power law of the diameter,  $d^{-2.4 \pm 0.3}$ , as expected for active sites located on the atoms of low coordination number. X-ray diffraction shows that during the reaction, the nanoparticles retain the FCC structure of the gold crystal, but the inter-plane distance contracts when the particle size decreases, which leads to the drop of the activity below 2 nm. However, other parameters may also have a negative effect on reactivity, such as the particle shape and the fact that the smaller the particles, the more they congregate on the edges of the substrate step.

The similarity of the sizes obtained by GISAXS and GIXD, and their behavior under reactant gases indicates that the particles measured by both techniques

are the same. In addition, the strong correlation between the activity variation and the evolutions observed by GISAXS shows that the active particles are those scanned by the X-rays. The comparison of our results with those already published shows that the behavior we have described on the dependence of the catalytic activity of gold nanoparticles on TiO<sub>2</sub>, for CO oxidation reaction, is representative of the properties of this system. However, it is necessary to check experimentally how the results obtained at 473 K can be extrapolated to room temperature. The installation of a new reaction chamber in our setup has to allow us to gain an order of magnitude in sensitivity and make possible such a study.

Keywords: Catalysis, gold nanoparticles, GISAXS, X-ray diffraction, *in operando*, oxidation of CO