

Observer la surface d'une nanoparticule pendant l'acte catalytique

Sophie Carenco

Résumé Contrairement aux apparences à l'échelle macroscopique, la surface d'un métal est susceptible de profondes reconstructions lorsqu'on l'expose à des gaz. Ceci reste vrai dans le cas de nanoparticules métalliques ne contenant que quelques milliers d'atomes, qui sont utilisées dans une grande variété de procédés catalytiques. Parmi les outils disponibles pour suivre ces transformations fugaces, la spectroscopie de photoélectrons X sous pression de gaz s'est fortement développée ces dernières années. Cet article présente un cas d'étude sur des nanoparticules cœur-coquille de cobalt et nickel, pour lequel cette spectroscopie a mis en lumière les transformations structurales à l'œuvre lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone.

Mots-clés Nanoparticule, science des surfaces, catalyse, spectroscopie *in situ*, spectroscopie de photoélectrons X, synchrotron.

Abstract **Monitoring nanoparticles surface during catalysis**

At the macroscale, appearances can be deceptive: when exposed to gas, the surface of a metal is actually able to reconstruct. This remains true for nanoparticles used in a catalytic process, though a nanoparticle contains but a few thousand atoms. Amongst the tools developed for monitoring these elusive transformations, x-ray photoelectron spectroscopy under the pressure of gas has been developed strongly over the last years. This article presents the case of core-shell metal nanoparticles containing nickel and cobalt, for which this spectroscopy has highlighted structural transformations during the hydrogenation of carbon dioxide.

Keywords Nanoparticle, surface sciences, catalysis, *in situ* spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, synchrotron.

La chimie des surfaces, champ d'étude centenaire et interdisciplinaire, s'intéresse aux processus à l'œuvre à l'interface entre deux phases (solide-gaz, solide-liquide, etc.). C'est l'une des clés de la catalyse, un domaine central dans les questions économiques et environnementales. Elle est aussi au cœur de sujets industriels concrets tels que l'adhésion (colles), le mouillage (effet antibrouillard) ou encore la lubrification (moteurs).

Du point de vue d'un chimiste des matériaux, il est essentiel de bien comprendre la nature des surfaces mises en jeu dans un nouveau composé, en fonction de l'environnement de travail. En effet, une surface métallique exposée à un gaz peut subir une reconstruction structurale complexe, même à des pressions très faibles. Cet effet a été mis en évidence par l'étude de surface de monocristaux : leur structure périodique est assez aisément analysée par imagerie (microscopie à effet tunnel sous ultra-haut vide) ou par d'autres méthodes structurales. Sur la *figure 1A* est présentée la structure d'un monocristal de platine coupée selon le plan d'indice de Miller (557). Les atomes sont disposés en terrasse, et les marches sont colorées en orange. L'observation sous ultra-haut vide de cette surface par microscopie à effet tunnel conduit à une image sur laquelle les marches sont contrastées par rapport aux terrasses (*figure 1B*). Les images obtenues avec une

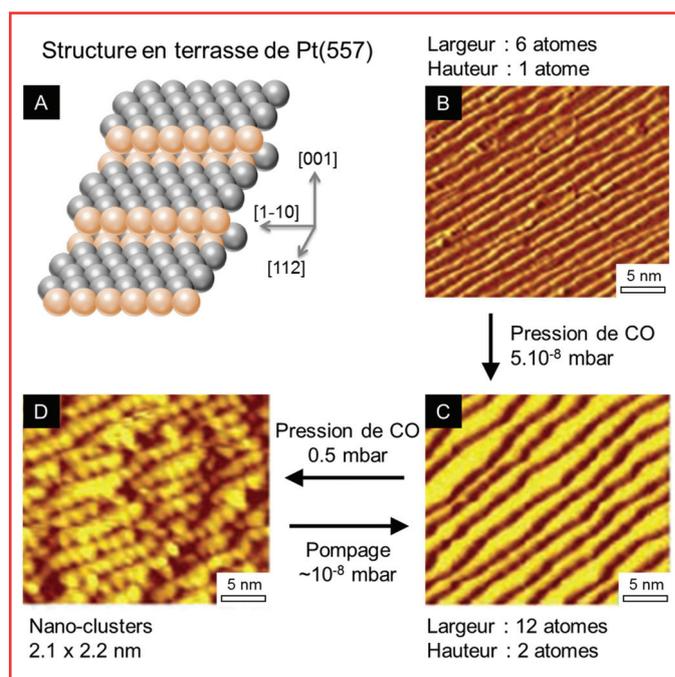


Figure 1 - Reconstruction d'une surface de Pt(557) exposée au monoxyde de carbone. Adapté de [1].

résolution atomique permettent de mesurer la largeur des terrasses.

Introduire une très faible pression de monoxyde de carbone dans l'enceinte contenant l'échantillon suffit à induire la reconstruction de cette surface : des terrasses deux fois plus larges et hautes se forment (figure 1C). La force motrice de ce phénomène est la forte adsorption de monoxyde de carbone sur les atomes de platine exposés au gaz. Une augmentation de la pression à 0,5 mbar – pourtant bien en deçà des pressions d'usage dans un réacteur de catalyse – détruit la structure en terrasse au profit de nanoclusters moins réguliers (figure 1D). Cette reconstruction de surface a des conséquences drastiques sur l'activité et la sélectivité du platine et des procédés catalytiques. Il est par ailleurs très intéressant de noter que la surface des nanoclusters n'est pas figée, puisqu'un pompage poussé du monoxyde de carbone restaure une structure en terrasse.

Dans le cas de nanoparticules isolées, qui exhibent une partie significative (voire majoritaire) de leurs atomes en surface, les conséquences structurales de ces reconstructions peuvent être drastiques, notamment à cause de leur caractère dynamique. Dans la dernière décennie, une batterie d'outils a été développée pour tenter de suivre cette dynamique *in situ*, c'est-à-dire pas à pas, au cours de la transformation en présence des gaz. Les techniques structurales (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire...) ont été complétées par des méthodes d'imagerie dites « environnementales » telles que la microscopie électronique en transmission effectuée avec l'aide de cellules à gaz ou à liquide [2].

La spectroscopie de photoélectrons X, qui mesure l'énergie cinétique d'électrons arrachés aux niveaux de cœur des atomes, est par essence une méthode adaptée à l'étude

des surfaces : seuls les électrons proches de la surface parviennent à s'échapper du matériau vers le détecteur, donc seules les premières couches atomiques sont détectées. Cependant, collecter les photoélectrons nécessite en principe de travailler sous ultra-haut vide, sous peine de collisions inélastiques entre eux et les molécules de gaz, une condition *a priori* incompatible avec la méthodologie *in situ*.

Des détecteurs spécifiques ont été développés afin de rendre cette spectroscopie compatible avec la présence de gaz, à des pressions allant de 10^{-8} bar à quelques mbar [3]. Le détecteur a été « isolé » des hautes pressions auxquelles l'échantillon est soumis, par un cône percé d'un orifice millimétrique, positionné au bout de plusieurs étages de pompage différentiel (figure 2A). À chaque étage, des lentilles assurent la refocalisation des photoélectrons, si bien que la perte de signal à l'analyseur n'est pas trop importante. L'échantillon est par ailleurs approché tout près de l'orifice afin de collecter un maximum d'électrons avant qu'ils ne rencontrent les molécules de la phase gazeuse.

Ce schéma de principe est désormais mis en œuvre avec beaucoup de succès dans des spectromètres commerciaux, disponibles en laboratoire, mais aussi sur les lignes de rayons X mous de synchrotrons tels que SOLEIL en région parisienne (figure 2B). Outre sa brillance, qui permet un gain appréciable en rapport signal/bruit donc en temps de mesure, le rayonnement synchrotron est accordable en énergie. Il permet ainsi une analyse plus pointue (par certains aspects) qu'un tube à rayons X de laboratoire.

Nous avons mis cette technologie à profit pour l'étude de nanoparticules actives pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone. À l'image de beaucoup de systèmes aujourd'hui à l'étude dans les laboratoires pour diverses applications (optique, magnétisme...), ces nanoparticules, fabriquées par un procédé en deux étapes en solution organique, présentent une structure complexe : elles contiennent

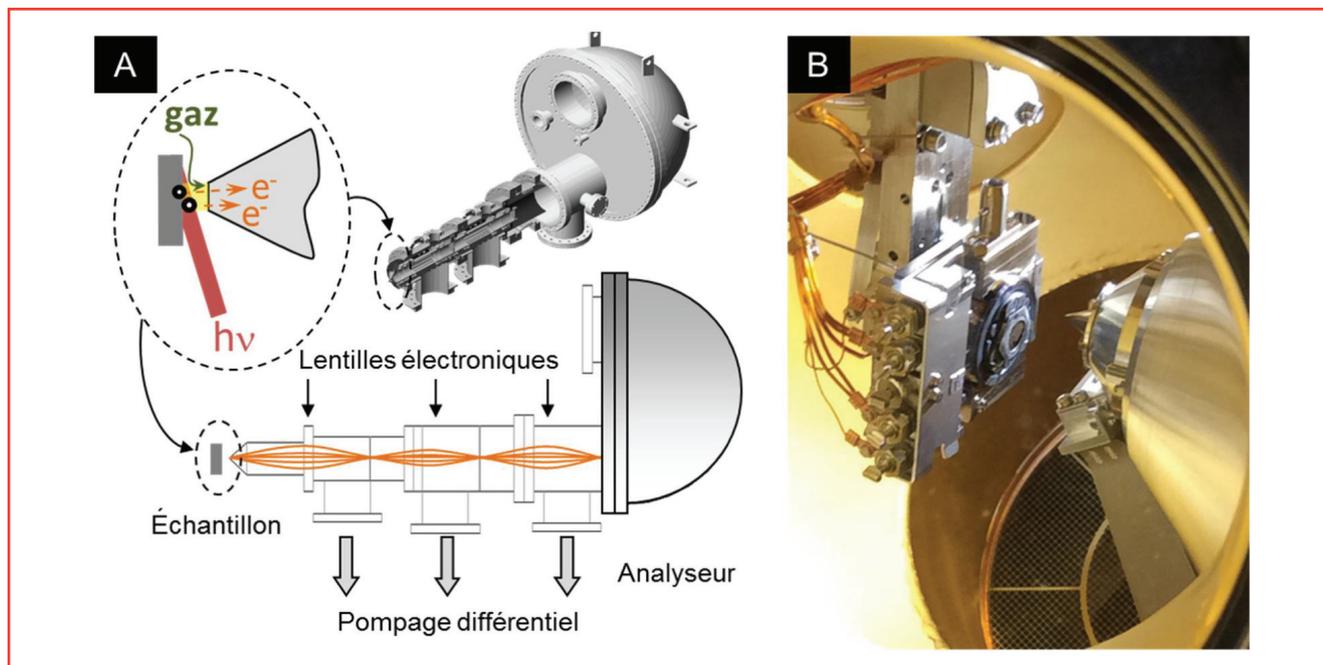


Figure 2 - Étude des surfaces exposées à des gaz, par spectroscopie de photoélectrons X sous pression. A) Schéma de principe du détecteur. B) Photographie de l'échantillon et du cône du détecteur sur la ligne TEMPO-B du synchrotron SOLEIL. Le cône du détecteur se situe sur la droite du cliché, l'échantillon est déposé au centre de la zone hexagonale au centre du cliché. Pour effectuer une mesure, l'échantillon est déplacé grâce au bras mécanisé jusqu'à environ 1 mm de l'extrémité du cône.

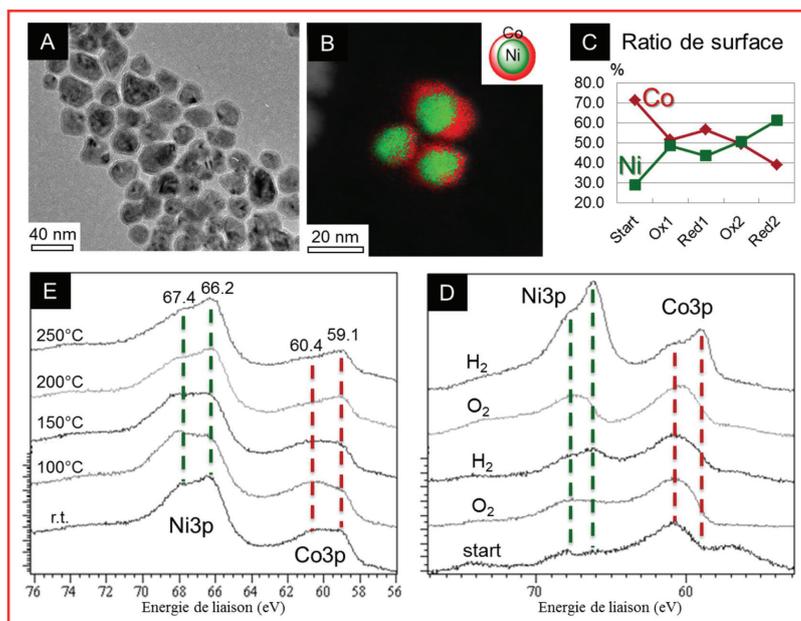


Figure 3 - Nanoparticules de nickel et cobalt pour l'hydrogénation de CO_2 [4]. A) Cliché de microscopie électronique en transmission. B) Cartographie locale par analyse dispersive en énergie (le nickel est en vert et le cobalt en rouge), mettant en avant la structure « cœur-coquille ». C) Ratio de surface tiré des spectres de l'encart D. D) Spectres des nanoparticules à différents stades de leur traitement (de bas en haut, état initial, première oxydation, première réduction, seconde oxydation, seconde réduction). E) Spectres des nanoparticules exposées à un mélange CO_2/H_2 et chauffées, simulant ainsi les conditions de la réaction catalytique.

deux métaux, nickel et cobalt, répartis dans une structure de type « cœur-coquille » (nickel au cœur, coquille au centre), présentée sur la figure 3 (cadres A et B).

L'étude des performances en catalyse de ces nanoparticules présentait, à part une activité assez modérée, une sélectivité surprenante dans la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone. Nous attendions une forte sélectivité pour les alcanes et les alcènes, du fait de la présence exclusive de cobalt en surface de la particule après la synthèse. Éventuellement, la formation de méthane n'était pas exclue, dans le cas où quelques particules de nickel n'auraient pas été recouvertes d'une coquille de cobalt, ou bien du fait de la pression modérée employée dans le réacteur (environ 1 bar). Pourtant, c'est la formation de molécules oxygénées (monoxyde de carbone, méthanol et formaldéhyde) qui a été observée. Nous avons donc utilisé la spectroscopie de rayons X (ici sur la ligne de lumière 11.0.2 de l'Advanced Light Source à Berkeley) pour élucider la nature de la surface pendant l'acte catalytique.

Dans une première étape, les nanoparticules ont été soumises à deux cycles d'oxydation (sous O_2) et de réduction (sous H_2), visant à éliminer la majorité des ligands organiques protégeant leur surface en sortie de synthèse. Un spectre de la région Ni 3p et Co 3p a été collecté à la fin de chaque étape (figure 3D). Avant traitement (spectre du bas), il montre la présence de cobalt et de traces de nickel sur la surface des nanoparticules, dans des états d'oxydation élevés, ce qui était attendu du fait de l'exposition des particules à l'air libre. Ces états oxydés persistent suite au traitement sous oxygène, puis on observe un nickel et un cobalt réduits après la première réduction, bien que le cobalt se réduise de façon moins évidente que le nickel. Au fur et à mesure des deux cycles, le ratio de surface Ni:Co augmente, ce qui indique une profonde réorganisation de la structure des nanoparticules

(figure 3C) : la surface est enrichie en nickel, par rapport à sa composition en sortie de synthèse. Enfin, les mesures *in situ* réalisées en présence d'un mélange CO_2/H_2 et en chauffant l'échantillon jusqu'à 250°C (figure 3E) indiquent que cet état de fait persiste, et que les deux métaux ne se ré-oxydent pas.

En résumé, la surface active n'est donc pas une surface majoritairement composée de cobalt, comme l'aurait suggéré la cartographie élémentaire réalisée sur les nanoparticules juste après leur synthèse. Il s'agit plutôt d'un alliage nickel-cobalt, formé vers 200°C . Ce résultat a été confirmé par une cartographie élémentaire réalisée après la réaction de catalyse. Il faut noter qu'un simple chauffage sous vide des nanoparticules à cette température ne suffit pas à former le même alliage [5] : le rôle des gaz réactifs (H_2 , O_2 , CO_2) est déterminant dans la restructuration des nanoparticules.

En conclusion, nous avons présenté un cas d'école qui met en lumière l'apport des techniques d'analyse *in situ* pour l'étude des nanomatériaux. Celles-ci deviennent incontournables pour le domaine de la catalyse, mais ont aussi une place grandissante pour des problèmes plus concrets tels que l'étude de la corrosion, des électrodes de batteries au lithium, des processus de vieillissement des matériaux, de la vectorisation des nanoparticules par les organismes vivants... Ces nouvelles méthodes s'appuient sur une recherche théorique

puis un développement instrumental chronophage et délicat, réalisés le plus souvent sur le long terme dans le cadre d'études purement académiques. Pourtant, il nous apparaît essentiel que les modes de financements futurs soient en mesure de soutenir de tels projets, sans lesquels nous n'aurons pas les outils nécessaires pour proposer de nouveaux matériaux plus sûrs et plus efficaces, et ainsi contribuer à relever le défi de la transition énergétique.

L'auteure remercie le CNRS, l'UPMC et le Collège de France, ainsi que ses collègues ayant participé aux différentes campagnes de mesures NAP-XPS et aux discussions sur les données collectées (Hendrik Bluhm et Miquel Salmeron à Berkeley, Jean-Jacques Gallet et Fabrice Bourmel à Paris).

Références

- [1] Tao F., Dag S., Wang L.-W., Liu Z., Butcher D.R., Bluhm H., Salmeron M., Somorjai G.A., Break-up of stepped platinum catalyst surfaces by high CO coverage, *Science*, **2010**, 327, p. 850.
- [2] Carencio S., Moldovan S., Roiban L., Florea I., Portehault D., Vallé K., Belleville P., Boissière C., Rozes L., Mézailles N. et al., The core contribution of transmission electron microscopy to functional nanomaterials engineering, *Nanoscale*, **2016**, 8, p. 1260.
- [3] Bluhm H., Hävecker M., Knop-Gericke A., Kiskinova M., Schlögl R., Salmeron M., In situ X-ray photoelectron spectroscopy studies of gas-solid interfaces at near-ambient conditions, *MRS Bull.*, **2011**, 32, p. 1022.
- [4] Carencio S., Wu C.-H., Shavorskiy A., Alayoglu S., Somorjai G.A., Bluhm H., Salmeron M., Synthesis and structural evolution of nickel-cobalt nanoparticles under H_2 and CO_2 , *Small*, **2015**, 11, p. 3045.
- [5] Bonifacio C.S., Carencio S., Wu C.H., House S.D., Bluhm H., Yang J.C., Thermal stability of core-shell nanoparticles: a combined in situ study by XPS and TEM, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, p. 6960.



Sophie Carencio

est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, UPMC/CNRS/Collège de France*.

* Sorbonne Universités/UPMC Université Paris 6, Collège de France, UMR CNRS 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : sophie.carencio@upmc.fr