

# Suivi en conditions réactionnelles des propriétés d'agrégats d'or par microscopie électronique environnementale à haute résolution (E-HRTEM)

M. Cabié<sup>a,\*</sup>, S. Giorgio<sup>a</sup>, C. Henry<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CRMCN/CNRS, Campus de Luminy – Case 913, 13288 Marseille cedex 9

**Résumé** – L'avancée la plus importante dans le domaine des catalyseurs en microscopie électronique a été la possibilité d'introduire des gaz au niveau de l'objet au cours de l'observation. Nous présentons les résultats obtenus par cette technique appliquée à l'étude des changements de morphologie de nanoparticules d'or lors de réactions catalytiques d'oxydation.

## 1. Introduction

Bien que l'or soit non réactif à l'état massif, de récents travaux [1] ont montré que sous forme d'agrégats de quelques nanomètres de diamètre, il se révélait être un très bon catalyseur pour des réactions d'oxydation ou d'hydrogénation. De plus cette forte réactivité se manifeste dès la température ambiante.

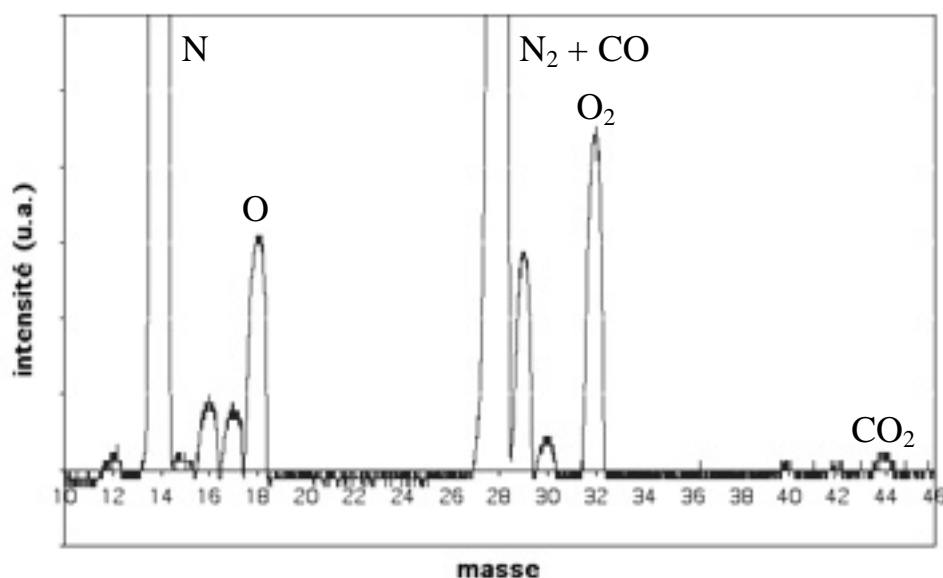
A l'heure actuelle, les mécanismes élémentaires de ces réactions ne sont toujours pas clairement élucidés. Concernant l'oxydation du CO en particulier, des questions se posent sur la nature des espèces d'oxygène mises en jeu et sur le type de sites réactifs. Pour essayer de mieux comprendre ces mécanismes nous avons observé par HRTEM environnementale, les changements de structure et de morphologie d'agrégats d'or lors de cycles d'oxydo-réduction.

## 2. Dispositif expérimental

Jusqu'à présent les études par microscopie électronique en transmission des propriétés de nanoparticules de catalyseurs se limitaient à des observations comparatives d'agrégats avant et après réaction. Il n'était donc pas possible de savoir ce qui se passait réellement lors de la réaction, ni de caractériser exactement le même agrégat avant et après réaction. Grâce à l'acquisition récente au laboratoire d'un microscope électronique environnemental (le premier en France), nous pouvons suivre en continu l'évolution d'un même agrégat en présence de différents gaz.

Ce microscope est un microscope Jeol 3010 standard équipé d'un porte-objet environnemental. Au niveau de la tête de ce porte-objet conçu par Jeol, l'échantillon est isolé du vide de la colonne par deux membranes de carbone. A l'intérieur de ce réacteur étanche l'échantillon peut alors être soumis à des pressions de gaz inférieures à 30 mbar et chauffé jusqu'à 350°C. La grande stabilité de ce dispositif permet de conserver la résolution atomique du microscope.

L'ajout récent d'un spectromètre de masse connecté au porte objet, permet d'analyser le mélange gazeux à l'entrée et à la sortie de la cellule environnementale (figure 1) ainsi que de mesurer la vitesse de réaction.



**Figure 1** – Spectre de masse obtenu en sortie de cellule environnementale pour des agrégats d'or soumis à un mélange ( $N_2 + O_2 + CO$ ).

\* Auteur à contacter : cabie@crmcn.univ-mrs.fr – Tel : 06 62 92 28 72

### 3. Résultats

Sur la figure 2, le même agrégat d'or supporté sur TiO<sub>2</sub> est observé in situ lors de cycles d'oxydo-réduction à des pressions de l'ordre de quelques centièmes de millibar. Cet agrégat initialement contaminé à cause du transfert à l'air se facette par adsorption d'hydrogène, puis s'arrondit sous flux d'oxygène.

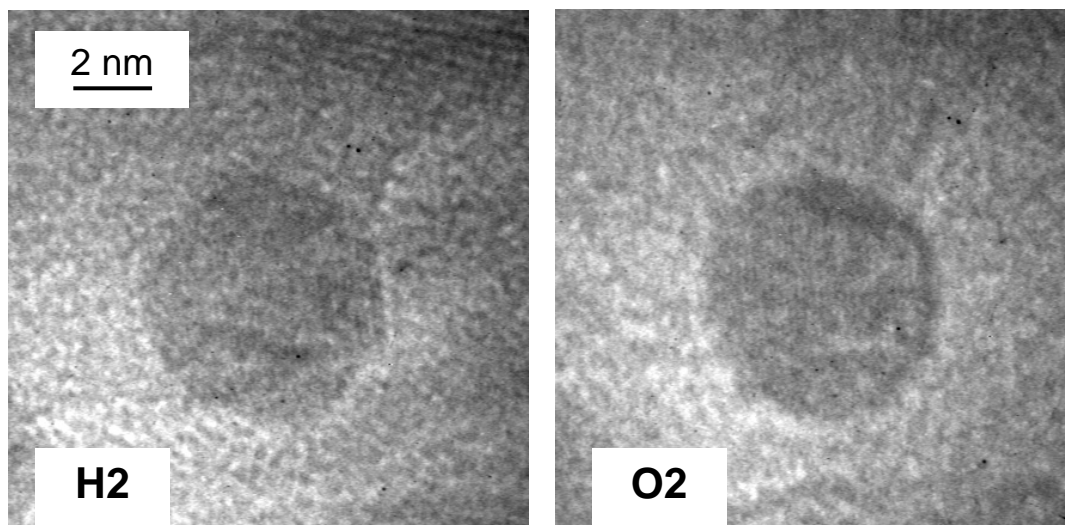


Figure 2 – Agrégat d'or supporté sur TiO<sub>2</sub> observé lors d'un cycle d'oxydo-réduction.

### 4. Discussion

Le facettage sous circulation d'hydrogène conduit à la présence de faces (001) et (111) caractéristiques de la forme d'octaèdre tronqué à l'équilibre. L'arrondissement sous flux d'oxygène traduit la forte interaction de toute la surface de l'agrégat avec l'oxygène. Les mêmes résultats ont été obtenus pour des agrégats non supportés. Nous avons également mis en évidence la réversibilité de cette oxydo-réduction sur la morphologie des agrégats [2].

Ces observations montrent que l'oxygène s'adsorbe sur toute la surface, alors que les calculs DFT favorisent des sites particuliers tels que les surfaces rugueuses (marches, arêtes...) ou contraintes [3, 4].

### 5. Conclusion

Les observations in situ de réactions d'oxydo-réduction d'agrégats d'or par E-HRTEM ont montré que l'oxygène s'adsorbe sur toute la surface du catalyseur. Des travaux sont en cours pour étudier les variations structurales de ces agrégats en présence d'un mélange (O<sub>2</sub> + CO) et mesurer la vitesse de réaction.

### 6. Références

- [1] M. Haruta, *Size and support dependency in the catalysis of gold*, Catal. Today **36** (1997) 153-166
- [2] S. Giorgio, S. Sao Joao, S. Nitsche, D. Chaudanson, G. Sitja et C.R. Henry, *Environmental electron microscopy (EEM) for catalysts with a closed E-cell with carbon windows*, Ultramicroscopy **106** (2006) 503-507
- [3] Y. Xu et M. Mavrikakis, *Adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on gold surfaces : effect of steps and strain*, J. Phys. Chem. B **107** (2003) 9298-9307
- [4] G. Mills, M.S. Gordon et H. Metui, *Oxygen adsorption on Au clusters and a rough Au(111) surface : the role of surface flatness, electron confinement, excess electrons and band gap*, J. Chem. Phys. **118** (2003) 4198-4205