

# Étude in situ de la croissance de nanoalliages en solution

A. De Clercq<sup>1\*</sup>, O. Margeat<sup>1</sup>, L. Piccolo<sup>2</sup>, C. Henry<sup>1</sup>, S. Giorgio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CINAM, UMR 7325 Aix Marseille Université-CNRS, Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cédex 9

<sup>2</sup>IRCELYON, UMR 5256 CNRS/Université Lyon 1, 2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne

\*declercq@cinam.univ-mrs.fr; Téléphone : +33(0)6 29 41 41 98

## 1. INTRODUCTION

Des nanoalliages de Pd-Pt, Pd-Ir et Au-Rh sont préparés à partir de précurseurs en solution. La nucléation et la croissance en milieu liquide sont étudiées in situ dans une cellule d'oxyde de graphène [1-2], par réduction des espèces sous le faisceau d'électrons du TEM. Par ailleurs, l'effet des gaz ( $H_2$  et  $O_2$ ) sur la morphologie des nanoparticules est étudié dans une cellule environnementale (ECELL), dans un microscope standard [3].

## 2. RESULTATS

### 2.1 Pd-Pt

Dès que les agrégats sont visibles dans le liquide, à partir de tailles de l'ordre de 1-2 nm, ils grossissent sans coalescer jusqu'à la taille de 3-4 nm, voisine de la taille obtenue par préparation classique en solution [2]. La même expérience avec du Pt pur montre une coalescence continue au cours de la croissance. Les différents mécanismes de croissance sont probablement dus à la présence de Pd sur la surface qui évite la coalescence. L'effet de cycles d'oxydo réduction sur les nanoalliages de Pd-Pt (fig. 1), ne met pas en évidence de ségrégation sous  $O_2$  ou  $H_2$ , ce qui est confirmé par d'autres techniques in situ d'XPS [4].

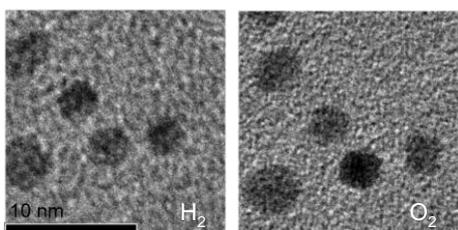


Figure 1. Effet de  $H_2$  et  $O_2$  sur l'ordre et la forme de NPs de Pd-Pt

### 2.2 Pd-Ir

Les agrégats de Pd-Ir observés au cours de la croissance ont un comportement voisin des agrégats de Pd-Pt, la croissance a lieu sans coalescence en solution.

### 2.3 Au-Rh

La nucléation des agrégats de Au-Rh en solution montre une augmentation du nombre de NPs pendant les 30 premières secondes d'observation à un grandissement 100 000 du microscope, pour une intensité de  $150 \text{ pA/cm}^2$ , puis un nombre constant. La taille croissante des NPs au cours du temps (fig. 2) correspond à une croissance par adsorption directe des monomères.

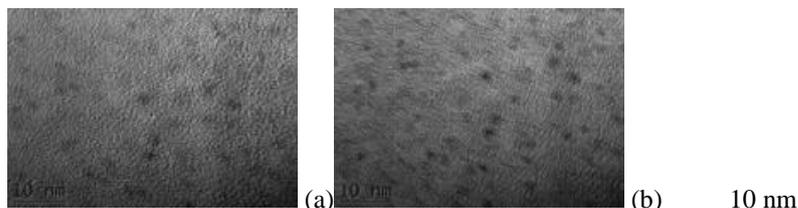


Figure 2. NPs de Au-Rh à des temps de croissance en solution : (a) 3 min et (b) 6 min

L'effet de cycles d'oxydo réduction sur les nanoalliages de Au-Rh montre clairement la transformation des nanoalliages en structures cœur-coquille (fig. 3), due à la ségrégation de Rh vers la surface sous pression de 1 mbar de H<sub>2</sub> pur.

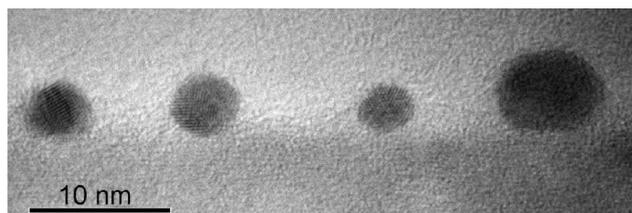


Figure 3a. 4 agrégats de Au-Rh vus de profil sur TiO<sub>2</sub>, sous flux de O<sub>2</sub> (1 mbar)

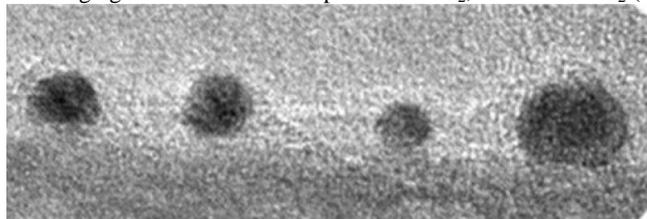


Figure 3b. Les mêmes agrégats de Au-Rh sous flux de H<sub>2</sub>, (1 mbar).  
Formation d'une coquille bien visible dans l'agrégat de droite

### 3. CONCLUSION

La croissance in situ en milieu liquide des 3 nanoalliages (Pd-Pt, Pd-Ir et Au-Rh) correspond à une adsorption directe des monomères en solution sur les agrégats, sans coalescence en solution.

Les morphologies et les tailles des nanoalliages en solution correspondent à celles qui ont été mesurées sur des collections d'agrégats préparées en solution puis déposées sur un support et séchées avant l'observation ex situ par TEM standard.

Par contre, après disparition complète du liquide dans les cellules d'oxyde de graphène, les comportements des agrégats sont différents. Les NPs de Pd-Pt restent 3D et semblent fixées sur le support, avec des tailles qui n'évoluent plus. Les NPs de Pd-Ir s'orientent sur le support et les formes 3D évoluent vers des formes 2D. Les NPs de Au-Rh diffusent et coalescent sur le support pour former des agrégats 3D plus gros.

### REFERENCES

- [1] Yuk M. et al., *Science*, **336**, 61 (2012)
- [2] De Clercq A. et al., *J. Phys Chem. Letters*, **5**, 2126-2130 (2014)
- [3] Giorgio S. et al., *Ultramicroscopy* **106** -6, 503 (2006)
- [4] Somorjai G. A. et al., *Science*, **322**, 932-934 (2008)

Remerciements: Ce projet est financé par l'ANR DINAMIC et la thèse d'Astrid De Clercq est financée par la région PACA.