

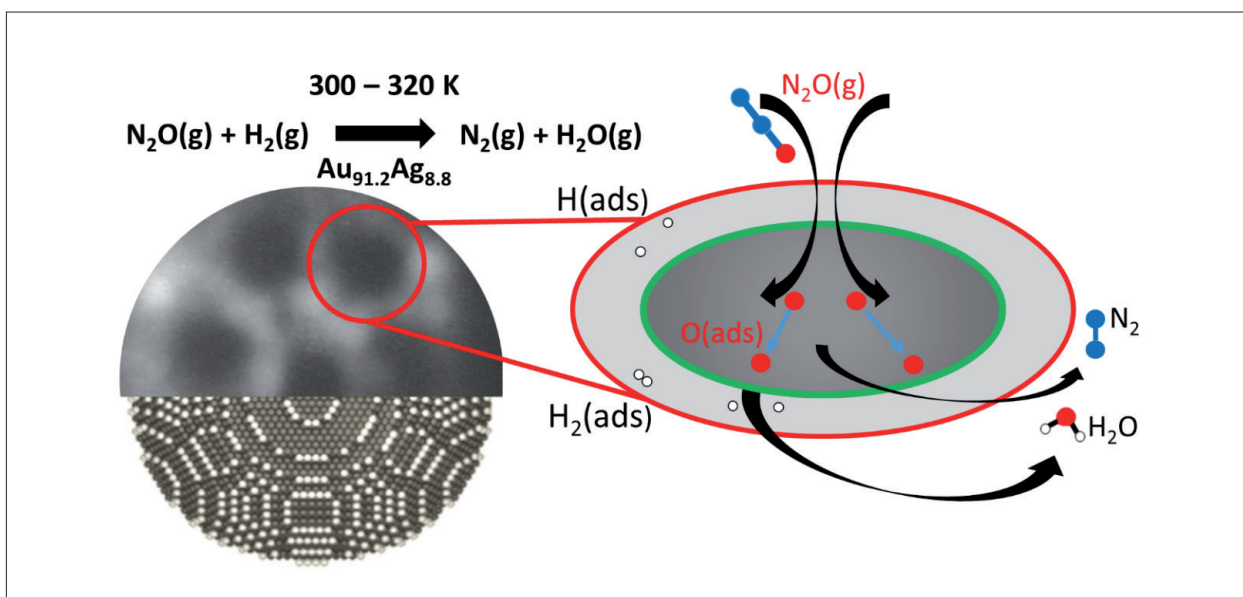
Luc JACOBS* (1), Cédric BARROO (1, 2), Natalia GILIS (1), Sten V. LAMBEETS (1), Eric GENTY (1), Thierry VISART de BOCARME (1, 2)

(1) Chimie Physique des Matériaux et Catalyse, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, CP 243, Bruxelles, Belgique
Tel : +32 (0)2 650 57 24, lucjacob@ulb.ac.be

(2) Centre Interdisciplinaire de Phénomènes Non-linéaires et de Systèmes Complexes (CENOLI), Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, CP 231, Bruxelles, Belgique

Réactivité de surface d'un alliage Au-Ag au cours de l'hydrogénation catalytique du N_2O : une étude par techniques d'émission de champ

Résumé Graphique



Résumé

La disponibilité d'oxygène atomique à la surface de catalyseurs est cruciale pour les réactions d'oxydation réalisées sur des catalyseurs à base d'or. Les alliages Au-Ag présentent des propriétés remarquables de sélectivité et d'activité à basse température pour l'oxydation partielle d'alcools. L'influence des espèces $O(ads)$ sur la réactivité est étudiée via l'adsorption dissociative du N_2O et l'hydrogénation des atomes d'oxygène qui en

résultent. Les techniques d'émissions de champ sont particulièrement adaptées pour l'étude de cette réaction sur une seule nanoparticule modèle. La microscopie ionique à effet de champ (FIM) et la microscopie électronique à émission de champ (FEM) mettent en image l'extrémité d'une pointe métallique, modélisant une nanoparticule catalytique, en temps réel et avec une résolution nanométrique (FEM), voire atomique (FIM).

Les dynamiques réactionnelles sont étudiées entre 300-320K et à une pression totale de 3.5×10^3 Pa. Nous montrons une sensibilité de la réaction $N_2O + H_2$ envers la structure superficielle des catalyseurs Au-8.8-at.%Ag. Les images FIM à résolution atomique comparées aux images FEM obtenues in-situ démontrent une sensibilité à la structure et une indépendance aux pressions partielles en N_2O et H_2 utilisées. Une adsorption dissociative localisée pour le N_2O et H_2 avec formation d'une interface réactionnelle autour des facettes d'orientation cristallographique $\{210\}$ est suggérée.

Structure reactivity relationships during the catalytic N_2O hydrogenation over Au-Ag alloys: a study by field emission techniques

Abstract

To make available atomic oxygen on catalytic surfaces is the key step for oxidation reactions on Au-based catalysts. In this context, Au-Ag alloys materials exhibit promising catalytic properties for selective oxidation of alcohols: low-temperature activity and high selectivity. The presence of $O(ads)$ species and their effects on the catalytic reactivity is studied via the N_2O dissociative adsorption and subsequent hydrogenation on a single model nanoparticle. In this frame, field emission techniques are particularly suited to study this reaction: Field Ion Microscopy (FIM) and Field Emission Microscopy (FEM) enable to image the extremity of sharp metallic tips having a similar size and morphology of one single catalytic nanoparticle. The reaction dynamics is studied in the 300-320 K temperature range and at a pressure of 3.5×10^3 Pa. The main results are a strong structure/reactivity relationship during $N_2O + H_2$ reaction over Au-8.8-at.%Ag model catalysts. Comparison of high-resolution FIM images of clean samples and FEM images during reaction shows a sensitivity of the reaction to the local structure of the facets, independently of the used partial pressures of both N_2O and H_2 . This suggests a localised dissociative adsorption for N_2O with the formation of a reactive interface with mobile $H(ads)$ species around the $\{210\}$ facets.

Keywords

Gold catalysis, Field emission microscopy, Au-Ag alloy, nanocatalysis, structure/reactivity

1. Introduction

Au cours de ces dernières années, nous assistons à une demande croissante pour des catalyseurs actifs à basse température, sélectifs et durables, donc sans perte de réactivité au cours du temps. Ce défi peut notamment être résolu avec l'utilisation de catalyseurs à base d'or qui présentent des propriétés prometteuses pour un nombre important de réactions chimiques [1], mais surtout dans le domaine des réactions d'oxydations partielles et sélectives réalisées à basse température [2-7].

Deux paramètres affectent crucialement l'activité catalytique des nanoparticules d'or : leur taille et la nature chimique de leur support [8-11]. En général, les particules d'une taille critique supérieure à 10 nm ne présentent qu'une activité catalytique très faible envers les réactions d'oxydation à cause de la faible réactivité catalytique de l'or pur [12-13]. Une solution face à ce problème consiste en l'utilisation de supports présentant une surface spécifique importante. L'imprégnation de nanoparticules sur ces supports crée ainsi des interfaces nanoparticule/support présentant des activités accrues, probablement grâce à des effets électroniques. Ainsi, il est possible d'exploiter les propriétés catalytiques de l'or et ce même pour des particules d'or de tailles plus importantes. Une autre manière de contourner cette faible activité liée à la taille des particules consiste en l'utilisation d'alliages métalliques à base d'or. La modification de la composition chimique de la phase active fait émerger de nouvelles propriétés catalytiques par effets synergiques entre l'or et les métaux en question [14-16]. La mise en commun de métaux possédant des propriétés intrinsèquement différentes au sein d'une même phase active de catalyseur peut engendrer l'apparition de propriétés absentes chez les métaux parents. Cette approche trouve un grand succès dans le cas des alliages à base

d'or sous la forme de catalyseurs bimétalliques autosupportés tel que l'or-argent nanoporeux [17-20]. Ces systèmes présentent des propriétés prometteuses grâce à la complémentarité des propriétés catalytiques des différents métaux utilisés. Cette synergie mène à une activité et sélectivité catalytique améliorée [21].

Une étape clé lors des réactions d'oxydation sélective est la dissociation de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique. La disponibilité de cet oxygène atomique en surface du catalyseur a un effet direct sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Contrairement à l'or pur [22-24], des atomes et agrégats d'argent peuvent réaliser cette étape de dissociation, même s'ils sont présents en quantités minoritaires, voire de traces (typiquement de l'ordre de 3 at.%), dans les systèmes de l'or-nanoporeux. Cette étape est rendue possible grâce aux interactions favorables entre l'oxygène et l'argent comparativement à l'or [25-26]. L'idée de cette approche est de profiter d'atomes d'argent actifs dispersés au sein d'une matrice d'or peu active pour maintenir en surface des atomes d'oxygène O(ads) isolés dans le but d'orienter la sélectivité de la réaction vers la formation de produit partiellement oxygénés. Un paramètre important à contrôler dans ce processus est l'étape de prétraitement du catalyseur, c'est-à-dire l'activation qui permet de contrôler et d'ajuster la quantité d'argent résiduel en surface. La formation d'agrégats d'argent permet d'entraîner une augmentation locale de la concentration de surface d'espèces O(ads), tandis que des atomes d'argent isolés et entourés par de l'or fournissent un recouvrement optimal en espèces O(ads) permettant une oxydation partielle des réactifs. C'est ainsi que la proportion d'argent en surface impacte fondamentalement la quantité de O(ads) disponible et, de fait, le pouvoir oxydant du catalyseur et la sélectivité de la réaction. La concentration de surface et l'état d'oxydation des espèces d'argent sont affectées spécifiquement pendant l'étape de prétraitement [27-29]. L'ingénierie de catalyseurs avec des propriétés spécifiques requiert donc le contrôle précis de la concentration d'argent en surface et de son évolution au cours des prétraitements.

En raison des interactions plus favorables entre O(ads) et Ag comparé à O(ads) et Au (énergies d'activation pour l'adsorption dissociative de l'O₂ sur l'Au : 175.7 kJ/mol; sur l'Ag : 75.3 kJ/mol [18]), un enrichissement en Ag au niveau des premières couches atomiques de l'échantillon ne peut être exclu en conditions réactionnelles [28]. Ce phénomène, encore décrit comme « pompage chimique », est d'autant plus susceptible de se produire en présence de gaz oxydants, tels que le N₂O, le NO₂ et le O₃, et à une température permettant la diffusion atomique, typiquement 300-400 K [28]. Par les modifications de composition superficielle qu'elle engendre, cette ségrégation peut affecter significativement l'activité, la sélectivité et la structure du catalyseur [27, 29].

L'activité catalytique peut donc être influencée par la nature des prétraitements, la structure de la phase active, ainsi que la quantité d'argent en surface. Afin d'éclaircir ces effets, des techniques expérimentales à haute résolution spatiale s'avèrent nécessaires [30, 31]. Les techniques utilisées au cours de ces travaux font partie de la famille des techniques de microscopie à émission de champ qui permettent d'analyser des échantillons préparés sous forme de fines pointes. L'apex de ces pointes modélise une seule nanoparticule catalytique opérant en tant que nano-réacteur au sein du dispositif expérimental. La microscopie ionique à effet de champ (FIM pour *Field Ion Microscopy*) permet des caractérisations structurales des échantillons avec une résolution latérale atomique. La microscopie électronique à émission de champ (FEM pour *Field Emission Microscopy*) donne accès aux dynamiques réactionnelles avec une résolution nanométrique. En analysant l'évolution des motifs luminescents suivant l'émission de champ, il est possible de tirer des conclusions concernant la composition de surface du catalyseur. En effet, lors qu'il est soumis à un champ électrique, l'échantillon va émettre des électrons dont le flux dépend de la nature de l'échantillon, de l'orientation cristallographique, mais également de la présence ou non d'adsorbats qui modifient le travail de sortie de la surface considérée.

Dans ce travail, nous nous focalisons sur la réaction $N_2O + H_2$ sur des pointes Au-Ag (Au-8.8-at.%Ag). Cette réaction peut être vue comme une réaction modèle qui apporte de l'oxygène atomique en surface pour procéder à son hydrogénation. La dissociation aisée du N₂O sur des surfaces d'or génère de l'oxygène atomique disponible pour des réactions d'oxydation, comme l'oxydation partielle d'alcools [25, 32]. Avec ce système, il est donc possible d'étudier les relations entre la structure et la réactivité pour des particules catalytiques modèles Au-Ag en contournant le problème de la dissociation de l'oxygène moléculaire sur des matériaux faits d'or pur.

Cette réaction représente un pas vers la compréhension de réactions catalytiques entre molécules simples telles que H₂ et CO, mais aussi de réactions complexes comme l'oxydation sélective du méthanol vers le méthanal, ou encore la formation sélective du méthylformate à partir du méthanol sur des catalyseurs or-argent.

2. Préparation des échantillons et méthodes expérimentales

Des échantillons nanoscopiques, sous forme de pointes, sont préparés par micro polissage électrochimique au départ d'un fil Au-Ag (Au-8.8-at.%Ag) (pureté 99.99%) de 0.1 mm de diamètre dans une solution aqueuse de KCN (20 wt.%) par l'application d'une tension électrique de 4-7 V_{DC}. La microscopie optique suffit à s'assurer de la qualité de l'effilage par examen du profil de la pointe formée. Celle-ci est ensuite rincée et transférée au sein du microscope à émission de champ. Des traitements *in situ* y sont nécessaires afin d'obtenir des échantillons lisses au niveau atomique et présentant une forme et une taille correspondant à une nanoparticule modèle. Ces étapes comprennent l'évaporation ionique par effet de champ, qui confère un apex quasi hémisphérique à l'échantillon, des désorptions thermiques par chauffage de l'échantillon et de la pulvérisation ionique. On obtient ainsi des échantillons propres et lisses à l'échelle atomique, présentant un rayon de courbure de

l'ordre de 10 à 25 nm. Dans le cas d'échantillons d'or-argent, des séquences d'évaporation par effet de champ suivies de chauffages rapides se sont avérées être la méthode la plus efficace afin d'obtenir des pointes exposant un seul grain du cristal au niveau de l'apex. À ce stade de l'étude, les échantillons sont caractérisés par FIM à basse température (60 K) et des facettes cristallographiques peuvent être attribuées au niveau de la surface visible. L'évaporation ionique à basse température garantit que la composition de surface correspond à celle en cœur de phase. Cette préparation fournit un point de départ à des études systématiques des propriétés de l'alliage Au-Ag et leurs évolutions.

Les principes à l'origine de la mise en image par microscopie ionique à effet de champ sont basés sur l'ionisation d'un gaz dit « révélateur » présent dans la chambre d'analyse. Dans ces cas-ci, le Ne ou le H₂ à une pression de l'ordre de $1.8 \times 10^4 - 2.5 \times 10^{-3}$ Pa sont souvent utilisés. L'application d'une différence de potentiel entre l'échantillon et un détecteur luminescent (l'échantillon étant chargé positivement par rapport à l'écran) crée un champ électrique intense ($\approx 22-35$ V/nm) qui permet l'ionisation localisée d'espèces révélatrices à la surface de l'échantillon. Les ions Ne⁺, H₂⁺ et H⁺ formés impactent l'écran détecteur et peuvent, dans des cas favorables, donner lieu à des représentations en réseau direct de la structure de la surface avec une résolution atomique [30,31,33]. Au niveau des sites de faibles coordinences, donc des atomes en position de coin et de marche, des variations locales de champ électrique entraînent des probabilités d'ionisation plus importantes, expliquant la brillance accrue au niveau de ces sites sur les micrographies FIM. Des micrographies d'alliages Au-Ag typiquement obtenues peuvent être appréciées sur la Figure 1.a et 2.a.

Sous conditions réactionnelles, l'échantillon est mis en image en mode FEM où il est négativement polarisé par rapport à l'écran détecteur. La mise en image est rendue possible par l'émission d'électrons impactant l'écran luminescent. En mode FEM, l'intensité I du courant d'émission est gouvernée par l'équation de Fowler-Nordheim

(Éq.1), [34,35] et dépend du travail de sortie local de l'échantillon et du champ électrique.

$$I = A \cdot a \frac{F^2}{\phi} \exp\left(\frac{-b \cdot \phi^{3/2}}{F}\right) \quad (1)$$

Avec A : la surface d'émission ; F : le champ électrique ; ϕ : le travail de sortie ; a, b : constantes.

Le travail de sortie dépend de la nature de l'échantillon, de l'orientation cristallographique et de l'éventuelle présence d'adsorbats. En fonction de la nature chimique, l'effet de ces adsorbats sur l'émission des électrons peut être différent et peut soit augmenter, soit diminuer le travail de sortie, atténuant ou exaltant la brillance du signal enregistré au niveau de l'écran détecteur. L'évolution de la composition de surface du catalyseur pendant la réaction peut donc être suivie en temps réel par l'évolution de la brillance [36-41]. Ici l'hydrogénation du N_2O est suivie dans une gamme de températures comprise entre 160 et 350 K.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisations physiques

Les échantillons d'Au-Ag sont mis en image en mode FIM avec une résolution latérale atomique

en présence de 1.8×10^{-4} Pa d'hydrogène (Figure 1.a.). Leur qualité est telle qu'il est possible d'identifier avec certitude différentes facettes cristallographiques du grain constituant l'apex de l'échantillon. Ce type de micrographie valide les étapes préparatoires de l'échantillon [42].

Hormis le fait que l'or et l'argent partagent la même structure cristalline (réseau cubique à faces centrées - cfc) et des paramètres cristallins similaires (Au : 407.82 pm ; Ag : 408.53 pm), cette observation est un argument supplémentaire qui prouve que les atomes d'argent minoritaires s'intègrent de manière aléatoire dans le réseau cristallin de l'or. Les facettes cristallographiques sont attribuées en comparant les micrographies obtenues avec la projection stéréographique correspondante (Figure 1.b.). La mise en image des échantillons en mode FEM s'effectue grâce à la symétrie et aux facettes cristallographiques présentant le travail de sortie le plus faible, les facettes $\{210\}$, comme illustré sur la Figure 1.c.

3.2. Mise en image des dynamiques réactionnelles

Le but principal de cette section consiste en l'éclaircissement des relations entre la structure et la réactivité de catalyseurs modèles Au-Ag. Pour ceci, une série d'expériences d'hydrogénation du

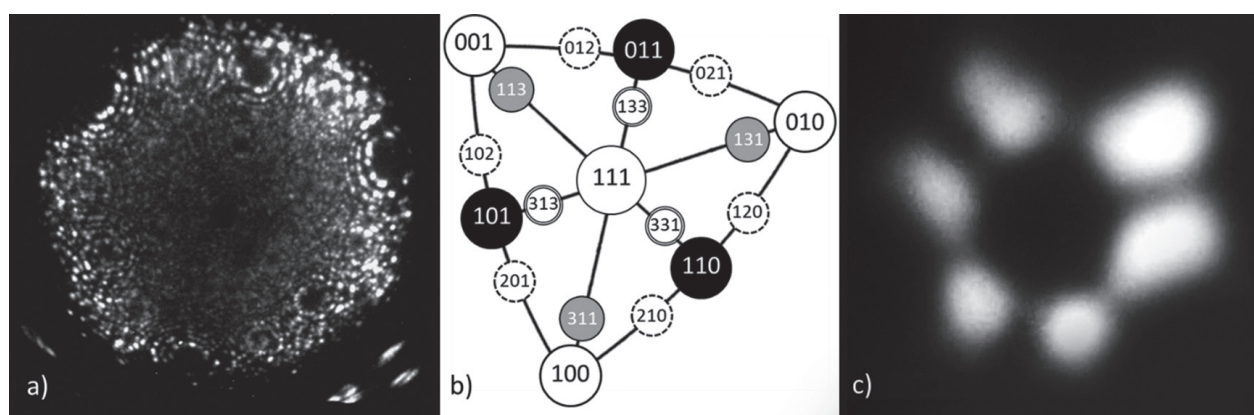


Figure 1 : a) Micrographie FIM d'un échantillon Au-Ag (8.8 at.%Ag). Rayon de courbure estimé : 30 nm. Conditions d'acquisition : $P_{H_2} = 1.8 \times 10^{-4}$ Pa, $T = 60$ K, $F = 22$ V/nm ; b) Projection cristallographique correspondante ne représentant que les facettes d'intérêt pour le système catalytique étudié ; c) Micrographie FEM du même échantillon mettant en évidence l'émission d'électrons par effet de champ des facettes $\{210\}$, Conditions d'acquisition : Pression résiduelle = 10^{-7} Pa, $T = 60$ K, $F = 3.4$ V/nm.

N₂O à différentes pressions partielles est réalisée en mode FEM. Comme mentionné, chaque expérience est précédée par une courte séquence d'évaporation en mode FIM à basse température. Cette procédure cruciale est réalisée à 150 K. Il est ainsi possible d'évaporer à froid quelques dizaines de couches atomiques (10-20 couches) éliminant tous changements morphologiques ou compositionnels éventuels qui auraient pu découler des expériences précédentes.

Après le passage en mode FEM, il est possible de suivre qualitativement l'évolution de la composition de surface, que ce soient des phénomènes d'adsorption ou désorption ou différents comportements réactionnels, en suivant les variations de brillance au niveau de l'écran détecteur. Ces variations correspondent strictement à des changements en intensité de courant d'émission. L'évolution du signal de brillance est enregistrée avec une caméra numérique à 25 images par seconde. Une micrographie FIM d'un échantillon Au-Ag est présentée sur la Figure 2.a., ainsi qu'une micrographie FEM de la même surface propre sur la Figure 2.b. Le signal de brillance de la Figure 2.b. présente la même symétrie que celle observée en mode FIM. La probabilité d'émission la plus importante est observée autour des facettes d'orientation cristallographique {210}, ce qui est en accord avec les valeurs de travail de sortie typiques pour des surfaces métalliques propres [43,44].

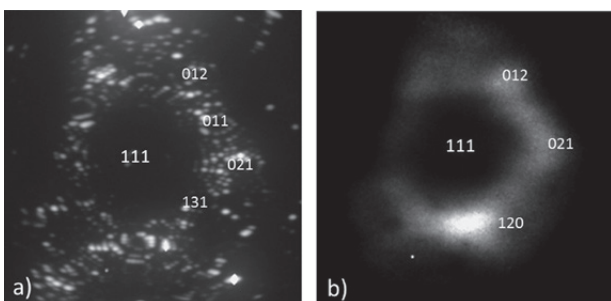


Figure 2 : a) Micrographie FIM d'une pointe Au-Ag propre avec les principaux indices Miller correspondants. Rayon de courbure estimé : 27 nm. Conditions d'acquisition : $T = 60$ K, $F = 35$ V/nm, $P_{Ne} = 2.5 \times 10^{-3}$ Pa ; b) Micrographie FEM du même échantillon montrant l'émission d'électrons des facettes {210}. Conditions d'acquisition : $T = 60$ K, $F = 3.4$ V/nm, pression résiduelle : 10^{-7} Pa. Reproduit de [45] Copyright (2018), avec la permission d'Elsevier.

Le N₂O se dissocie sur des surfaces d'Au [46] et est utilisé comme espèce oxydante. Ainsi, le N₂O est introduit en premier à des températures relativement faibles (160 K) afin de favoriser son adsorption. Après introduction du dihydrogène dans la chambre d'analyse, à une certaine pression partielle par rapport au N₂O, la température est graduellement augmentée jusqu'à observation d'un changement dans la brillance du signal, signe d'un changement de composition de surface lié à une activité chimique. Cette procédure est répétée avec des atmosphères de N₂O(g) et H₂(g) à différentes pressions partielles. Après introduction des gaz, l'échantillon est chauffé avec une rampe de température de 10 K/min. La Figure 3.a. représente une micrographie FEM de l'échantillon après stabilisation des pressions partielles à 165 K. Cette figure met en évidence des changements significatifs du motif observés par rapport à la Figure 2.b. qui sont tels que la symétrie du cristal ne peut qu'à peine être reconnue sous ces conditions de mise en image. Le motif de la micrographie apparaît flou. A une température avoisinant les 200- 250 K, une diminution importante de la brillance est observée (Figure 3.b.) et, par conséquent, le champ de mise en image appliqué est augmenté afin de maintenir un contraste satisfaisant. Cette diminution de brillance résulte de la dissociation du N₂O en O(ads), ce qui augmente le travail de sortie de l'échantillon, et en N₂(g) qui se désorbe sous ces conditions de températures. À des températures légèrement supérieures, 310 K comme illustré sur la Figure 3.c., le motif plutôt désorganisé se reforme en suivant une forme spécifique : le motif luminescent d'émission des électrons suit la même symétrie d'ordre 3 que celle observée pour la surface sous-jacente à la Figure 2.a. Ce motif n'est qu'observé que dans une gamme de températures comprise entre 300 et 320 K. A des températures supérieures, la structure observée disparaît comme illustré sur la Figure 3.d.

Les changements de motif observés sur les micrographies FEM indiquent la présence d'un processus réactif à la surface de la nanoparticule catalytique modèle. Nous allons focaliser nos

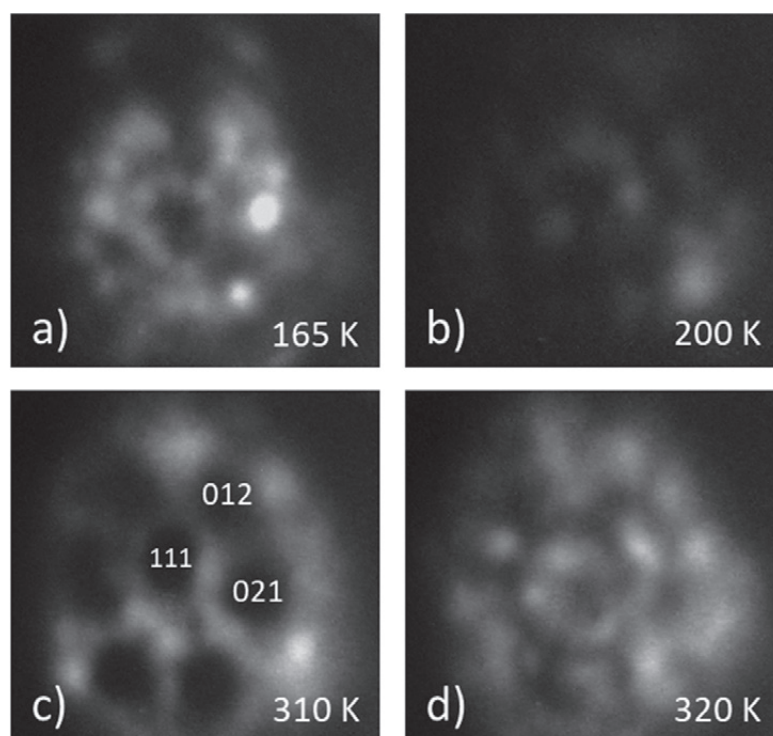
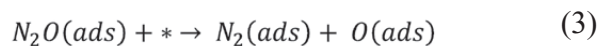
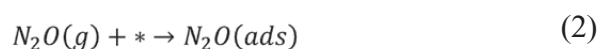


Figure 3 : Série de micrographies FEM d'une pointe Au-Ag en présence de N_2O (95% vol.) et H_2 (5% vol.) à une pression totale de 3.5×10^{-3} Pa à différentes conditions de température : a) $T = 165$ K, $F = 4.7$ V/nm ; b) $T = 200$ K, $F = 4.9$ V/nm ; c) $T = 310$ K, $F = 5.5$ V/nm (augmentation du champ de mise en image suite à l'assombrissement de la micrographie FEM) ; d) $T = 320$ K, $F = 5.2$ V/nm. Reproduit de [45] Copyright (2018), avec la permission d'Elsevier.

interprétations sur les variations de brillance induites par des changements de composition de la phase adsorbée, ainsi que sur la relation avec la structure de la surface sous-jacente. À côté de ces dynamiques réactionnelles, nous signalons que d'autres phénomènes physico-chimiques peuvent être à l'origine de ces observations, tels que des reconstructions morphologiques. Les liens entre la couche d'adsorbats et des changements morphologiques possibles seront discutés plus tard. L'observation d'un motif symétrique immédiatement après avoir atteint une certaine gamme de température (300- 320 K) et qui disparaît à des températures plus élevées suggère fortement l'occurrence d'une réaction chimique en surface plutôt que des reconstructions ou changements morphologiques.

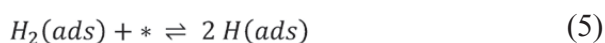
En partant de 165 K, une augmentation de la température de l'échantillon facilite la dissociation du N_2O à la surface de la pointe Au-Ag et une certaine température est nécessaire pour activer cette dissociation. La dissociation du $N_2O(ads)$ mène à la formation de $N_2(ads)$ et $O(ads)$, observée dans notre cas à des températures avoisinant les 200 K (Éq.2-3).



où * représente un site vacant.

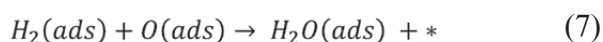
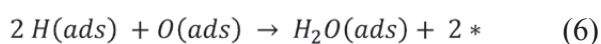
$N_2(ads)$ est supposé se désorber de la surface sous forme de $N_2(g)$ tandis que l' $O(ads)$ augmente le travail de sortie des surfaces d'au ($\Delta\phi \approx 1$ eV [47]) et des surfaces d'Ag ($\Delta\phi \approx 1$ eV [48]). Ce changement de travail de sortie se manifeste par une diminution globale de la brillance observée, spécifiquement au-dessus des facettes {210}. Une comparaison des Figures 2.b. et 3.c. met en évidence les différences induites par la présence d' $O(ads)$ sur une micrographie FEM d'un échantillon Au-Ag propre et en présence de gaz réactifs. Nous avançons donc le scénario d'une dissociation du $N_2O(g)$ au-dessus des facettes ouvertes {210}.

L'adsorption du dihydrogène $H_2(g)$ peut être moléculaire ou dissociative à la surface d'au-Ag (Ég.4-5).



Suivant une adsorption moléculaire, la dissociation au-dessus d'atomes d'au faiblement coordonnés et de défauts cristallins est possible [49-51]. De même, Hohmeyer et *al.* ont prouvé que l'Ag est capable de dissocier les espèces H₂(ads) pour former des atomes d'hydrogène adsorbés H(ads) [52]. En prenant en considération ces faits ainsi que l'adsorption dissociative favorisée sur les facettes cristallographiques {210}, nous supposons que les processus d'adsorption se déroulent de manière localisée au-dessus de régions spécifiques des nano-cristaux d'au-Ag. Des processus supplémentaires de diffusion de surface de O(ads), H₂(ads) et H(ads) mènent à une distribution hétérogène de la couche d'adsorbats en surface.

Une augmentation de la température améliore la diffusion superficielle, favorisant ainsi la création d'interfaces réactives dont les frontières se situent aux bords des facettes {210}, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 3.c. À l'intérieur de ces facettes, une concentration importante de O(ads) se traduit par une faible probabilité d'émission d'électrons. Ce phénomène est visible par l'apparition de six zones sombres centrées sur les facettes {210}. Au niveau de cette interface, O(ads), H₂(ads) et H(ads) réagissent pour former H₂O(ads) (Éq.6-7) qui se désorbe (Éq.8).



Cette hypothèse est confortée par l'observation d'une couronne de haute brillance autour de chacune des facettes {210}. Les espèces H₂O(ads) sont connues pour diminuer le travail de sortie local de l'or [53].

Des mécanismes de formation d'eau sans dissociation de H₂ sur des métaux nobles ont déjà été proposés [54,55]. Aux températures de formation d'eau dans notre cas (300-320 K), le temps de résidence de molécules d'eau en surface est très faible. Bryl *et al.* ont démontré,

également par techniques d'émission de champ, l'absence d'eau adsorbée à des températures supérieures à 240 K sur des échantillons de W recouverts d'au [56]. Dans notre cas, les molécules d'H₂O sont formées en continu de manière à ce que, même avec des temps de résidence faibles, son effet sur le motif d'émission des électrons reste visible.

La Figure 4 représente un schéma explicatif des processus en jeu afin de schématiser le scénario de la formation d'une interface réactive comme celle observée sur le motif FEM. La Figure 4.a correspond à la micrographie FEM au cours de la réaction N₂O + H₂ à 310 K, représentant le motif caractéristique décrit dans les premières sections de cet article. La Figure 4.b schématise une seule de ces facettes où la partie centrale correspond à une région où l'adsorption dissociative du N₂O a lieu, générant des espèces O(ads). Ces espèces entraînent une diminution globale de la brillance au niveau de la facette. La partie externe correspond à la région où l'adsorption, dissociative ou non, de l'hydrogène a lieu. Les espèces O(ads), H(ads) et H₂(ads) diffusent et se rencontrent formant une zone réactive représentée par le cercle vert. Au niveau de cette zone, H₂O est produit et se désorbe, générant une zone de brillance plus élevée.

Le motif d'émission très caractéristique présenté sur la Figure 4.a. est observé pour différents mélanges de pression partielles en N₂O et H₂ : 95/5, 50/50, 25/75 et 5/95% vol. en N₂O avec une pression totale de 3.5×10⁻³ Pa. Cette indépendance entre la composition de la phase gazeuse et les phénomènes observés en surface indique un mécanisme réactionnel de type Langmuir-Hinshelwood avec une composition de surface stationnaire et peu dépendante du mélange gazeux utilisé. Comme défini pour des processus suivant un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, la réaction chimique procède entre des réactifs adsorbés en surface du catalyseur. Nous n'avons observé aucun changement des dynamiques réactionnelles suite aux changements de la composition de la phase gazeuse. Des changements de dynamiques réactionnelles auraient pu être

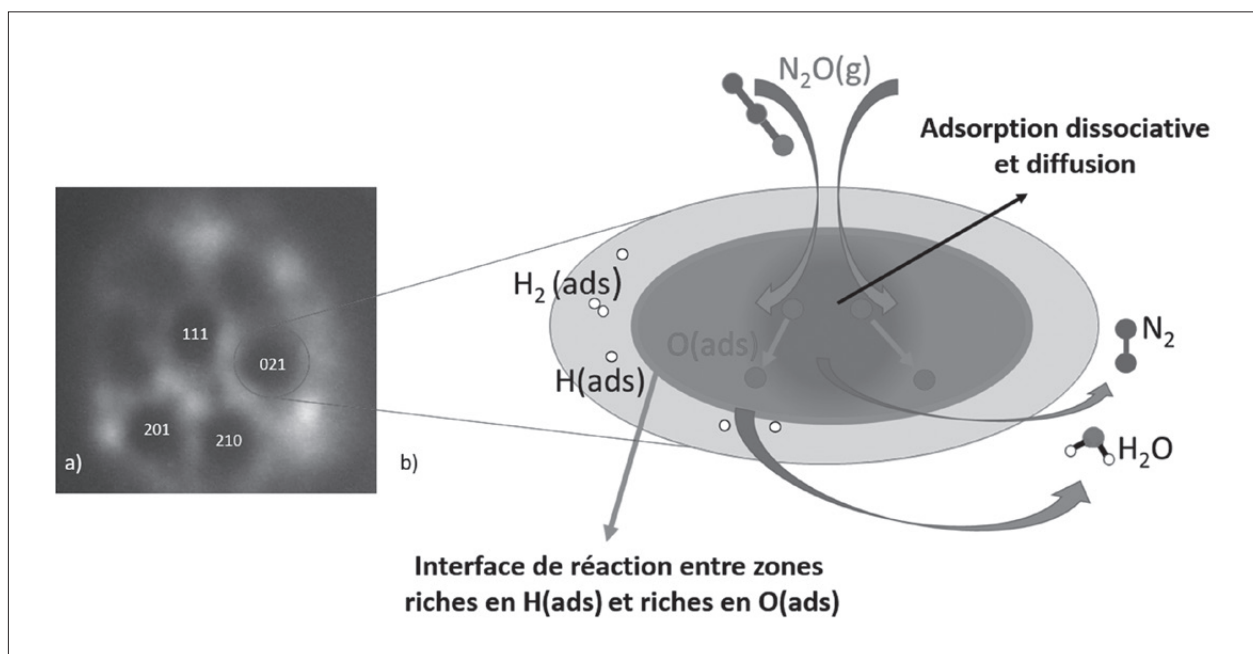


Figure 4 : a) Micrographie FEM d'une pointe Au-Ag au cours de la réaction N_2O+H_2 à $T = 310\text{ K}$, $F = 5.5\text{ V/nm}$ et une pression totale de $3.5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ (95% vol. de N_2O) ; b) Représentation schématique des phénomènes à l'origine de la formation d'une interface brillante et réactive. Reproduit de [45] Copyright (2018), avec la permission d'Elsevier.

liés à l'élargissement des zones sombres au-dessus des facettes $\{210\}$, riches en $O(\text{ads})$, suite à l'utilisation d'une phase gazeuse avec une teneur plus importante en N_2O , ou encore à des changements locaux de brillance, et ce de manière plus ou moins régulière. La résolution temporelle du système d'acquisition utilisé correspond à 50 images par seconde, et les phénomènes mentionnés n'ont pas été observés dans cette gamme temporelle.

Puisque N_2O et H_2 semblent présenter des sites d'adsorption et dissociation différents, une augmentation ou diminution des pressions partielles ne semble pas influencer ces propriétés d'adsorption. Ces arguments sont les éléments de réponse principaux à la question de pourquoi les mêmes résultats sont observés pour tous les rapports de pression utilisés dans cette étude. La gamme de température dans laquelle ces observations sont faites ne s'étend que sur 20 K, entre 300 et 320 K, pour les différentes expériences réalisées. Ceci est une indication supplémentaire que les processus en jeu, et donc aussi la composition de surface, doivent être extrêmement similaires dans tous les cas de figure.

4. Conclusions

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence une relation importante entre la structure de la surface et la réactivité au cours de la réaction d'hydrogénation du N_2O sur des pointes catalytiques Au-8.8 at.%Ag à 300-320 K. Ce phénomène est indépendant des rapports de pression utilisés pour les différentes expériences. Nous observons la formation d'une interface réactive entre $O(\text{ads})$ et $H(\text{ads})/H_2(\text{ads})$ en périphérie des facettes $\{210\}$ où la formation de H_2O est supposée avoir lieu.

Ce travail représente une première étape vers la détermination de la composition de surface d'alliages catalytiques Au-Ag en régime réactionnel, ainsi que vers la compréhension des relations entre structure de surface et réactivité. L'optimisation de la composition de surface par l'adaptation des conditions réactionnelles peut être un paramètre clé pour optimiser l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base d'or.

Des expériences en sonde atomique unidimensionnelle, consistant en le couplage de la FIM à la spectrométrie de masse, permettront de révé-

ler la composition exacte de la couche adsorbée autour des régions d'intérêt, et ce durant les phénomènes réactionnels. Ces expériences permettront de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une dissociation localisée [57].

Des changements de composition des premières couches atomiques de l'alliage Au-Ag, à la suite de phénomènes de ségrégation d'argent, seront étudiés par sonde atomique tomographique. Les effets de cette ségrégation sur la réactivité du système Au-Ag sur des réactions oxydation sélective feront aussi l'objet d'expériences futures. Pour des molécules plus complexes, les effets de la concentration d'argent en surface et de la quantité d'O(ads) disponible seront certainement plus

importants. La compréhension fondamentale des phénomènes de dissociation liés à la structure en surface étudiée par les techniques d'émission de champ est donc primordiale.

5. Remerciements

L.J. (boursier FRIA), C.B. (Chargé de recherches FNRS) et S.V.L. (boursier FRIA) remercient le Fonds de la Recherche Scientifique (F.R.S.-FNRS) pour les soutiens financiers. L.J remercie la Société Royale de Chimie pour l'attribution du prix «Meilleure Présentation Orale» lors de la 11^{ème} édition des « Journées-Rencontres des Jeunes Chimistes ».

Références

- [1] E. Genty, L. Jacobs, T. Visart de Bocarmé, C. Barroo, Dynamic processes on gold-based catalysts followed by environmental microscopies, *Catalyst* 7 (2017) 1–45.
- [2] J. Saavedra, T. Whittaker, Z. Chen, C.J. Pursell, R.M. Rioux, B.D. Chandler, Controlling activity and selectivity using water in the Au-catalysed preferential oxidation of CO in H₂, *Nat. Chem.* 2494 (2016) 1–20.
- [3] M.M. Schubert, V. Plzak, J. Garche, R.J. Behm, Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H₂-rich gas, *Catal. Lett.* 76 (2001) 143–150.
- [4] M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R.M. Torres Sanchez, Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalysts, *Catal. Today* 29 (1996) 443–447.
- [5] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C, *Chem. Lett.* 16 (1987) 405–408.
- [6] A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, Gold catalysis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 45 (2006) 7896–7936.
- [7] G.J. Hutchings, Catalysis by gold: recent advances in oxidation reactions, dans: B. Zhou, S. Han, R. Raja, G.A. Somorjai (Eds.), *Nanotechnol. Catal.*, Springer New York, 2007: pp. 39–51.
- [8] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today* 36 (1997) 153–166.
- [9] Z.-P. Liu, X.-Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez, P. Hu, Catalytic role of metal oxides in gold-based catalysts: A first principles study of CO oxidation on TiO₂ supported Au, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 1–4.
- [10] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, J.R. Behm, CO oxidation over supported gold catalysts - “inert” and “active” support materials and their role for the oxygen supply during reaction, *J. Catal.* 197 (2001) 113–122.
- [11] M.S. Ide, R.J. Davis, The important role of hydroxyl on oxidation catalysis by gold nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 825–833.
- [12] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293–346.
- [13] A. Taketoshi, M. Haruta, Size- and structure-specificity in catalysis by gold clusters, *Chem. Lett.* 43 (2014) 380–387.
- [14] J.L.C. Fajín, M.N.D.S. Cordeiro, J.R.B. Gomes, DFT study on the reaction of O₂ dissociation catalyzed by gold surfaces doped with transition metal atoms, *Appl. Catal. A* 458 (2013) 90–102.
- [15] J.H. Sinfelt, *Bimetallic catalysts: Discoveries, concepts, and applications.*, Wiley, New York, 1983.
- [16] T. Fujita, P. Guan, K. Mckenna, X. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher, M. Chen, Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold, *Nat. Mater.* 11 (2012) 775–780.
- [17] A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C.M. Friend, M. Bäumer, Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature, *Science* 327 (2010) 319–322.
- [18] L. Wang, M.L. Personick, S. Karakalos, R. Fushimi, C.M. Friend, R.J. Madix, Active sites for methanol partial oxidation on nanoporous gold catalysts, *J. Catal.* 344 (2016) 778–783.
- [19] B. Zugic, L. Wang, C. Heine, D.N. Zakharov, B.A.J. Lechner, E.A. Stach, J. Biener, M. Salmeron, R.J. Madix, C.M. Friend, Dynamic restructuring drives the catalytic activity on nanoporous gold – silver alloy catalysts, *Nat. Mater.* 16 (2016) 558–564.
- [20] M.L. Personick, B. Zugic, M.M. Biener, J. Biener, R.J. Madix, C.M. Friend, Ozone-activated nanoporous gold: a stable and storable material for catalytic oxidation, *ACS Catal.* 5 (2015) 4237–4241.
- [21] A. Wang, X.Y. Liu, C.Y. Mou, T. Zhang, Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts, *J. Catal.* 308 (2013) 258–271.
- [22] T. Visart de Bocarmé, T.-D. Chau, F. Tielens, J. Andrés, P. Gaspard, R.L.C. Wang, H.J. Kreuzer, N. Kruse, Oxygen adsorption on gold nanofacets and model clusters, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 054703.

- [23] F. Tielens, J. Andrés, T.-D. Chau, T. Visart de Bocarmé, N. Kruse, P. Geerlings, Molecular oxygen adsorption on electropositive nano gold tips, *Chem. Phys. Lett.* 421 (2006) 433–438.
- [24] T. Visart de Bocarmé, T.-D. Chau, N. Kruse, The interaction of CO – O₂ gas mixtures with Au tips: in situ imaging and local chemical probing, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 166–171.
- [25] M. Boronat, A. Pulido, P. Concepción, A. Corma, Propene epoxidation with O₂ over silver catalysts: theoretical insights into the role of the particle size, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 26600–26612.
- [26] M.M. Montemore, R.J. Madix, E. Kaxiras, How does nanoporous gold dissociate molecular oxygen?, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 16636–16640.
- [27] P.M. More, D.L. Nguyen, P. Granger, C. Dujardin, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, Activation by pretreatment of Ag–Au/Al₂O₃ bimetallic catalyst to improve low temperature HC-SCR of NO_x for lean burn engine exhaust, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 145–156.
- [28] C. Barroo, M.M. Montemore, N. Janvelyan, B. Zugic, A.J. Akey, A.P. Magyar, J. Ye, E. Kaxiras, J. Biener, D.C. Bell, Macroscopic 3D nanoporosity formation by dry oxidation of AgAu alloys, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 5115–5122.
- [29] B. Zugic, S. Karakalos, K.J. Stowers, M.M. Biener, J. Biener, R.J. Madix, C.M. Friend, Continuous catalytic production of methyl acrylates from unsaturated alcohols by gold: The strong effect of C=C unsaturation on reaction selectivity, *ACS Catal.* 6 (2016) 1833–1839.
- [30] E.W. Müller, *Field Ion Microscopy – Principles and Applications*, American Elsevier Publishing Company, New York, 1969.
- [31] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [32] A.C. Gluhoi, M.A.P. Dekkers, B.E. Nieuwenhuys, Comparative studies of the N₂O / H₂, N₂O / CO, H₂ / O₂ and CO / O₂ reactions on supported gold catalysts: effect of the addition of various oxides, *J. Catal.* 219 (2003) 197–205.
- [33] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer, New York, 2012.
- [34] R.H. Fowler, D.L. Nordheim, Electron emission in intense electric fields, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 119 (1928) 173–181.
- [35] R.G. Forbes, Refining the application of Fowler-Nordheim theory, *Ultramicroscopy* 79 (1999) 11–23.
- [36] R. Imbihl, Non-linear dynamics in catalytic reactions, in: E. Hasselbrink, I. Lundqvist (Eds.), *Handb. Surf. Sci.*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 2008: pp. 341–328.
- [37] C. Voss, Field ion microscopy during an oscillating surface reaction: NO / H₂ on Pt, *Appl. Surf. Sci.* 87/88 (1994) 127–133.
- [38] C. Barroo, Y. De Decker, L. Jacobs, T. Visart de Bocarmé, Nonlinear behavior during NO₂ hydrogenation on a nanosized Pt-Rh catalyst sample, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 564–570.
- [39] C. Barroo, Y. De Decker, T. Visart de Bocarmé, N. Kruse, Emergence of chemical oscillations from nanosized target patterns, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 144501.
- [40] C. Barroo, S.V. Lambrechts, F. Devred, T.-D. Chau, N. Kruse, Y. De Decker, T. Visart de Bocarmé, Hydrogenation of NO and NO₂ over palladium and platinum nanocrystallites: case studies using field emission techniques, *New J. Chem.* 38 (2014) 2090–2097.
- [41] C. Barroo, Y. De Decker, T. Visart de Bocarmé, N. Kruse, Complex oscillation patterns during the catalytic hydrogenation of NO₂ over platinum nanosized crystals, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6839–6846.
- [42] C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, 5th ed., Butterworth and Co., 1976.
- [43] J. Lecoeur, Comparison of crystallographic anisotropy effects on potential of zero charge and electronic work function for gold {111}, {311}, {110} and {210} orientations, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1383–1392.
- [44] G.V. Hansson, Photoemission study of the bulk and surface electronic structure of single crystals of gold, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 1572–1585.
- [45] L. Jacobs, C. Barroo, N. Gilis, S.V. Lambrechts, E. Genty, T. Visart de Bocarmé, Structure reactivity relationships during N₂O hydrogenation over Au-Ag alloys: a study by field emission techniques, *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 914–919.
- [46] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, *Appl. Catal. B Environ.* 9 (1996) 25–64.
- [47] J.M. Gottfried, *CO oxidation over gold*, Thèse de Doctorat, Freie Universität Berlin, 2003.
- [48] P. Wissmann, H.-U. Finzel, *Electrical resistivity of thin metal films*, Springer, Karlsruhe, 2007.
- [49] A. Corma, M. Boronat, S. Gonzalez, F. Illas, On the activation of molecular hydrogen by gold: a theoretical approximation to the nature of potential active sites, *Chem. Commun.* (2007) 3371–3373.
- [50] L. Stobinski, L. Zommer, R. Dus, Molecular hydrogen interactions with discontinuous and continuous thin gold films, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 319–325.
- [51] M. Okada, M. Nakamura, K. Moritani, T. Kasai, Dissociative adsorption of hydrogen on thin Au films grown on Ir {111}, *Surf. Sci.* 523 (2003) 218–230.
- [52] J. Hohmeyer, E.V. Kondratenko, M. Bron, J. Kröhnert, F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus, Activation of dihydrogen on supported and unsupported silver catalysts, *J. Catal.* 269 (2010) 5–14.
- [53] R.L. Wells, T. Fort Jr., Adsorption of water on clean gold by measurement of work function changes, *Surf. Sci.* 32 (1972) 554–560.
- [54] T. Engel, H. Kuipers, A molecular-beam investigation of the reaction H₂ + 1/2 O₂ = H₂O on Pd(111), *Surf. Sci.* 90 (1979) 181–196.
- [55] M.G. Jones, T.G. Nevell, Oxidation of hydrogen over supported palladium, *J. Catal.* 122 (1990) 219–229.
- [56] R. Bryl, R. Blaszczyzyn, Surface diffusion of water on clean and Au-covered tungsten field emitter tips, *Vacuum* 54 (1999) 103–112.
- [57] N. Kruse, Nitric oxide interaction with Rh metal: kinetics of elemental steps and reaction with carbon monoxide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 163 (2000) 79–89.