



# Suivi par résonance de plasmon de la réactivité de nanoparticules d'or sous atmosphère gazeuse contrôlée



Yves Borensztein

Institut des NanoSciences de Paris



CNRS  
Univ. P.M. Curie-Paris 6  
140 r. Lourmel 75015 Paris

Laurent Delannoy, Catherine Louis

Laboratoire de réactivité de surface



CNRS - Université P.M. Curie-Paris 6  
4 place Jussieu  
75252 Paris cedex 05

Ruben G. Barrera

Instituto de Fisica

Univ. Autonoma de Mexico,  
Mexico

## Présentation

L'activité catalytique des très petites nanoparticules d'or est un sujet de recherche très actif. Dans le cas par exemple de la réaction d'oxydation du CO, de nombreuses questions se posent : rôle de la taille des nanoparticules (NP) d'or et de leur forme sur leur activité, effet du substrat, adsorption des molécules de CO et de O<sub>2</sub> sur les NPs et/ou sur le substrat.

Nous avons développé en collaboration entre l'INSP et le LRS une méthode d'étude optique des NPs d'or pendant leur exposition à différentes atmosphères : hélium, dioxygène, dihydrogène, monoxyde de carbone, et pendant la réaction d'oxydation du CO. Basée sur la résonance de plasmon de l'or, elle permet de tirer des informations spécifiques sur le comportement des NPs aux gaz.

## Résonance de plasmon dans les NP d'or

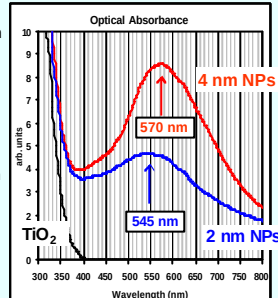
Dans une sphère d'or isolée, la résonance est observée vers 510 nm (2.45 eV). Pour une très petite sphère, on s'attend à un léger décalage, vers 490 ou 500 nm, et à un élargissement.

L'interaction de la particule avec le substrat de TiO<sub>2</sub> conduit à un décalage inverse, vers les plus grandes longueurs d'onde.

La déformation de la particule conduit à un élargissement de la résonance, et globalement à un red shift supplémentaire.

Les mesures de réflexion diffuse montrent la bande de résonance de plasmon des NPs d'Or dans la poudre de TiO<sub>2</sub> à 545 et 570 nm.

### Réflexion diffuse de la poudre de TiO<sub>2</sub> / NP d'Or

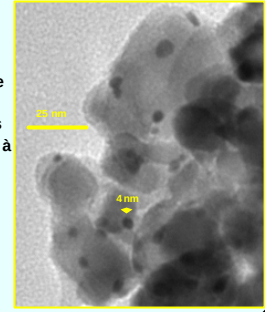


## Les catalyseurs

Les catalyseurs sont des NPs d'or déposées sur TiO<sub>2</sub>, de diamètre variant autour de 2 à 4 nm, obtenus à partir de complexes Au(III), déposés sur de la poudre de TiO<sub>2</sub> (de surface spécifique 45 m<sup>2</sup>/g) par voie chimique (dépôt/précipitation de HAuCl<sub>4</sub> à l'urée), puis calcinés sous air à 500 °C ou réduits sous H<sub>2</sub> à 300 °C).

L'absorption optique de la poudre est mesurée par réflexion diffuse à l'air.

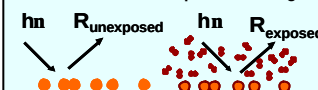
La poudre réduite est ensuite compactée sous forme de pastille, dont on étudie la variation de réflectivité spéculaire sous différents gaz, par réflectivité différentielle.



## La spectroscopie de réflectivité différentielle (SDR)

Les mesures de réflectivité sont faites sur les pastilles de catalyseur placées dans la cellule de réactivité, en réflexion oblique et polarisation s.

On mesure la variation relative de réflectivité lors de l'exposition aux gaz.



$$SDR = \frac{DR}{R} = \frac{R_{\text{exposed}} - R_{\text{unexposed}}}{R}$$

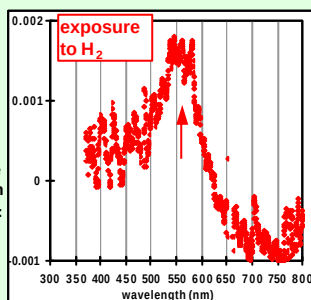
## Variation de la résonance de plasmon des NPs d'or sous gaz réactifs

Nous avons examiné les modifications du plasmon des NPs d'or sur TiO<sub>2</sub> en les exposant à H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, et pendant la co-adsorption CO + O<sub>2</sub>. Le gaz porteur est dans tous les cas l'He.

### 1. Processus d'activation sous H<sub>2</sub> :

après compactage de la poudre à l'air, le catalyseur est "activé" par exposition à H<sub>2</sub> à 150 °C pour éliminer toute réoxydation éventuelle.

Le spectre de SDR mesuré après activation présente un pic à 560 nm qui correspond à un renforcement de la résonance de plasmon des NPs d'or, dû à leur nettoyage par H<sub>2</sub> à chaud. Le pic est légèrement déplacé et plus étroit par rapport à la mesure de réflectivité diffuse (570 nm pour les particules de 4 nm) : il est possible que seules les NPs les plus petites du catalyseur se réduisent à l'air et se réduisent à nouveau sous H<sub>2</sub>.



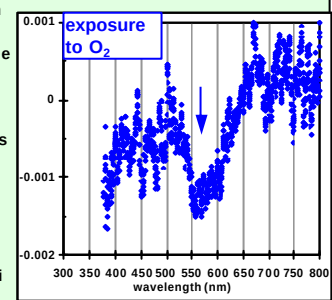
### 2. Adsorption de dioxygène :

après réactivation du catalyseur sous dihydrogène, il est exposé au dioxygène.

Le spectre de SDR présente un pic négatif, à la même position, qui correspond à la suppression ou à l'affaiblissement de la résonance de plasmon.

L'origine exacte de cette modification est en cours d'étude. Elle peut être due à une modification de la forme des NPs d'or causée par l'oxygène, ou à un transfert de charges entre les NPs et l'oxygène, les atomes d'oxygène fonctionnant comme "pompes à électrons" et réduisant le nombre d'électrons de surface impliqués dans la résonance de plasmon.

En conclusion, quel que soit le processus exact en jeu, ces résultats montrent que l'oxygène s'adsorbe sur les nanoparticules d'or, probablement sur les plus petites. Ceci est en accord avec les réf. [1] et [2].



[1] The effect of gold particle size on AuAu bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts, Miller, Delannoy, Louis et al., J. of Cat. 240, 222 (2006)

[2] Direct evidence of oxidized gold on supported gold catalysis, Fu et al., J. Phys. Chem. B Lett. 109, 3704 (2005)

### 3. Adsorption de CO et co-adsorption CO-O<sub>2</sub>.

Les résultats sont plus complexes. L'adsorption de CO conduit, comme avec H<sub>2</sub>, à une augmentation de la résonance de plasmon, peut-être due à la réduction des NPs d'or préalablement oxydées (courbe rouge). L'adsorption d'O<sub>2</sub> sur ces particules entraîne la conversion en CO<sub>2</sub>, puis lorsque tout le CO a été consommé à une oxydation des particules observée par la diminution du plasmon (courbe bleue). Le processus intermédiaire (CO+O<sub>2</sub>) donne une réponse optique encore mal comprise (courbe noire). Ces résultats ainsi que la cinétique sont en cours d'analyse.

