



Experiment title: Etude structurale de la surface (110) de l'alliage massif Au_xPd_{1-x} (x≈30%) et de films ultraminces d'or sur Pd(110) en vue d'application au procédé d'oxydation du CO. Structural study of the(110) face of the Au_xPd_{1-x}(x≈30%) bulk alloy and of Au ultra-thin films on Pd(110) for CO oxidation	Experiment number: 32-03-627	
Beamline: BM32	Date of experiment: from: 23.06.004 to: 01.07.2004	Date of report: 12.10.2004
Shifts: 21	Local contact(s): Robert Baudoing-Savois	<i>Received at ESRF:</i>

Names and affiliations of applicants

Aude BAILLY*, Laurent PICCOLO**, Robert BAUDOING-SAVOIS*, Jean-Claude BERTOLINI**, Francisco CADETE-SANTOS-AIRES**, Pierre DOLLE*, Marie-Claire SAINT-LAGER*

* *Laboratoire de Cristallographie (LDC-CNRS), 25 avenue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble cedex 9*

** *Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC-CNRS), 2 avenue Albert Einstein F-69626 Villeurbanne cedex*

Rapport d'expérience

Au cours de cette expérience, nous nous sommes intéressés aux faces (110) et (111) de l'alliage Au₃₀Pd₇₀, d'abord en ultraviolet puis, dans différentes conditions de température et de pression de H₂ et de O₂ (<10⁻⁶ mbar).

Le choix de la composition de l'alliage a été fait avec l'idée d'avoir la concentration la plus riche possible en palladium tout en gardant une forte concentration en or à la surface. L'atome de palladium étant plus petit que celui d'or (-5%), les atomes d'or qui ont une forte tendance à ségréger vers la surface vont subir une contrainte en compression. Cette situation est favorable à la modification des propriétés électroniques locales des atomes à la surface et peut donner lieu à des propriétés catalytiques intéressantes. La face (110) étant plus ouverte que la face (111), des comportements différents sont attendus pour ces deux faces, tant du point de vue de la ségrégation et des reconstructions que du point de vue des propriétés catalytiques.

Après plus d'une dizaine d'essais, R. Koper (Surface Preparation Laboratory – Hollande) est parvenu à faire croître 1 barreau d'alliage monocristallin avec une composition nominale en or de 30%. Les orientations (110) et (111) ont ensuite été obtenues par orientation et « spark erosion ». Des expériences préliminaires sur une anode tournante en laboratoire ont révélé une mosaïcité de l'ordre de 0,3° pour la face (110) et une dispersion cristalline de 1° pour la face (111). Dans les deux cas, l'angle de coupe est inférieur à 0,15°. L'analyse de la composition a été faite dans un MEB par microanalyse X (S. Pairis) et a donné : Au_(30±0.45)Pd_(70±0.45) (111) et Au_(29.9±0.4)Pd_(70.1±0.4) (110).

Une pré-étude a été menée dans la chambre de préparation de CH₃ (P. Dolle) sur BM32 : elle nous a permis de déterminer les conditions de recuit pour préparer la surface (110). Après bombardement ionique à l'argon de la face (110), un recuit entre 550K et 730K permet d'obtenir une surface (1x1). Au delà, une reconstruction (1x2) apparaît. L'analyse par spectroscopie Auger montre que le rapport du pic Auger de l'or à 69eV sur celui du palladium à 330V croît en fonction de la température et atteint un maximum autour de 750K. A partir de 800K, les spectres Auger révèlent l'apparition de soufre et une forte baisse de l'intensité des pics associés à l'or. Des mesures parallèles menées à l'IRC par spectroscopie Auger sur la face (111) ont conduit à des rapports Auger similaires à ceux de la face (110) avec également un maximum autour de 720K. Des mesures de LEISS (L. Piccolo) montrent que les échantillons recuits à 720K ont une surface avec 95 ±5% d'or.

Les mesures synchrotron ont d'abord permis de mesurer avec précision le paramètre de réseau volumique de l'alliage. Sa valeur (3.93Å) est un peu inférieure à celle prévue par la loi de Vegard pour cette concentration(3.95Å). D'autre part, elle est inférieure de 4% à celle d'un monocristal d'or.

Diffraction X de surface en ultraviolet

La diffraction X a montré une surface (1X1) pour les deux orientations après recuit à 775 K: aucune superstructure n'a été détectée. Les intensités de diffraction ont été collectées le long des tiges (10), (01), (11), (12), (21) et leurs équivalentes afin de déterminer la structure de ces surfaces. L'analyse quantitative de ces données n'est pas encore terminée, mais celles-ci indiquent une oscillation de composition pour la face (110) qui n'est pas observée pour la face (111). Dans les 2 cas, le plan de surface est fortement enrichi en or : ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par les autres techniques.

Evolution des surfaces en présence d'hydrogène ($P < 10^{-5}$ mbar)

Les surfaces préalablement recuites à 775K ont subi des expositions à O₂ et H₂ dans différentes conditions de P et de T :

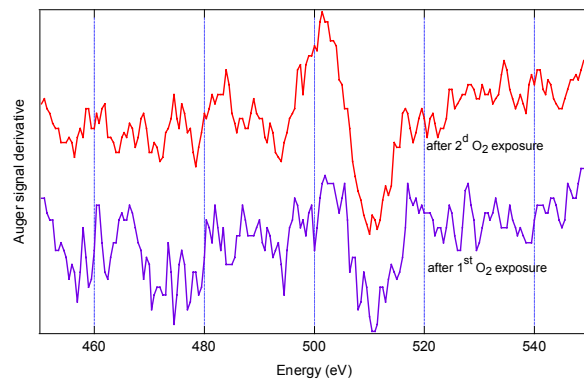
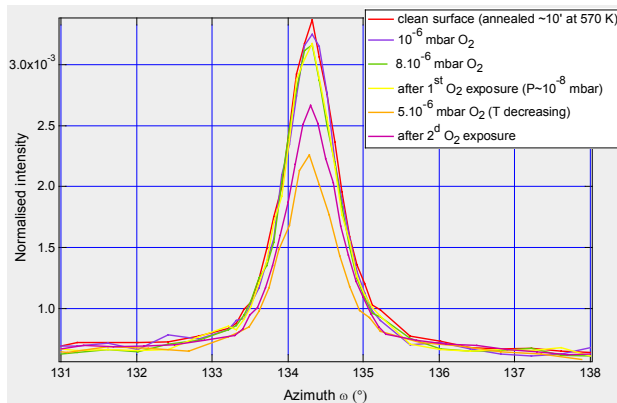
- pour la face (110) $P \in [10^{-8} ; 10^{-5}]$ mbar H₂ et $T \in [RT ; 500 \text{ K}]$
- pour la face (111) $P = 10^{-5}$ mbar H₂ et $T \in [RT ; 620 \text{ K}]$ et $P = 10^{-6}$ mbar de O₂ à $T = 300 \text{ K}$.

Dans tous les cas, aucun changement significatif n'a été observé, qu'il s'agisse de l'intensité diffractée ou des spectres Auger. Ces surfaces ont montré une très grande stabilité, y compris lors des expositions à chaud.

Surface (111) recuite à 575K et exposée à l'oxygène

Nous avons vu que pour des recuits à 575K après bombardement ionique, les rapports Auger entre les pics de l'or et du palladium étaient inférieurs à ceux mesurés après un recuit à 775K. Cela indique que la concentration en or est plus faible dans les quelques premiers plans atomiques après recuit à 575K. Les mesures de diffraction X ont confirmé ce résultat. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution d'une surface recuite à 575K sous pression d'oxygène, en suivant l'intensité diffractée en (1 1 1,51). Ce point de l'espace réciproque à mi-chemin entre 2 pics de Bragg de l'alliage volumique est en effet très sensible à la surface.

Lorsque l'oxygène se trouve au contact de cette surface mixte Pd-Au à température ambiante, le pic de surface garde pratiquement la même intensité (fig. 1 et tableau). Le rapport Auger, mesuré après repompage, a un peu décliné indiquant un faible enrichissement de la surface en palladium. L'effet le plus drastique apparaît lorsque l'oxygène est introduit à $T = 470 \text{ K}$: l'intensité décroît et ne retrouve pas sa valeur initiale après repompage. Comme le montre le tableau ci-dessous, le rapport Auger $\text{Au}^{69\text{eV}}/\text{Pd}^{330\text{eV}}$ décroît lui aussi jusqu'à une valeur inférieure à celle de la surface juste après de bombardement, (soit avant la ségrégation de l'or vers la surface). Par ailleurs comme le montre la figure 2, un pic apparaît dans le spectre Auger à 510 eV, signature de la présence d'oxygène à la surface



	after ion sputtering	after ~10' annealing at 570 K (UHV)	10^{-6} mbar O ₂ T = 300K	8.10^{-6} mbar O ₂ T = 300K	after 1 st O ₂ exposure	5.10^{-6} mbar O ₂ T = 470 K	5.10^{-6} mbar O ₂ (T ∞)	after 2 ^d O ₂ exposure
Normalised integrated intensity at (1 1 1,51)	---	1	0.95	0.95	0.94	1.06	0.60	0.74
Auger ratio $\text{Au}^{69\text{eV}}/\text{Pd}^{330\text{eV}}$	2.5	4.2	---	---	3.1	---	---	1.6

Tableau 1 : Intensité diffractée en (1 1 1,51) et rapport Auger mesuré lors de deux expositions successives à O₂, dans des conditions de pression et de température variables, pour la surface de Pd₃₀Au₇₀(111) préalablement recuite à 575K. Pour un recuit à 775K, le rapport Auger vaut 6 ± 0.5 .

En conclusion, cette expérience nous a permis de réaliser l'un des objectifs essentiels de notre proposition : caractériser la surface de l'alliage riche en palladium, Au₃₀Pd₇₀. Pour les 2 faces, (110) et (111), la surface est pratiquement composée à 100% d'or contraint. Des expériences de réactivité sont programmées pour déterminer si cet état de contrainte peut influencer les propriétés catalytiques de l'or. Il sera par ailleurs intéressant d'observer si l'arrangement des atomes, différent entre la face (111) et la (110), modifie les propriétés de cette surface. De plus, puisque la concentration en palladium à la surface dépend de la température du recuit, il sera possible d'étudier le rôle de la nature chimique de l'environnement du site catalytique actif.