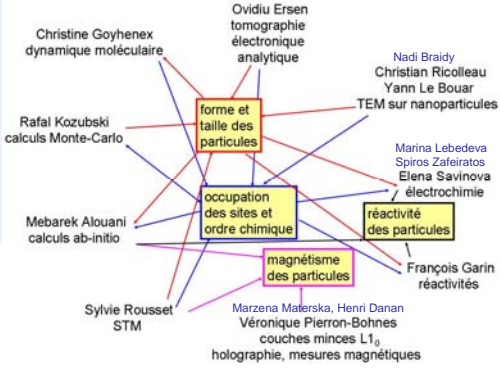
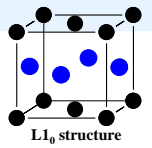


# Effets de Tailles Nanométriques dans les Alliages Anisotropes

IPCMS Strasbourg, LEM Chatillon, LMSPC Strasbourg, MPQ Paris

**Objectif:** mettre en évidence l'effet de la taille nanométrique et de l'interaction avec le substrat sur les propriétés physico-chimiques de particules d'alliage ordonné CoPt (phase L<sub>1</sub><sub>0</sub>).



## Synthèse

**Ablation laser:** cible alternée  
Paramètres de synthèse: Energie laser, Taux de répétition, Température du substrat, T et t de recuit

**Pulvérisation cathodique:** en copulvérisation  
Paramètres de synthèse: Puissance magnétons, Temps d'attente entre dépôts, Température du substrat, T et t de recuit

**Caractéristiques des NPs:** Morphologie, densité, taille et forme, composition, structure

**sur NaCl**

- Épitaxie d'embryon de Pt sur NaCl (400°C)
- Épitaxie maintenue lors de la croissance
- Dépôt alterné de Co et Pt
- Dépôt d'une couche de 10-20 nm C-amorphe (<100°C)
- NaCl dissout dans l'eau et transfère sur grilles de Mo 300 mesh
- Dépôt optionnel d'une couche protectrice (a-C, a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Recuit 1h @ 650-750°C (pour induire l'ordre chimique)

## Ablation laser + TEM: cartes chimiques + STEM haute résolution

**NPs désordonnées**

- NPs brutes de synthèse
- NPs CoPt 5-7 nm facettées
- Désordonnées
- Compositions des échantillons: a) Co 50 % at., b) Co 55 % at.

**Modèle, vue du dessus**

**Co 55 % at. → NPs L<sub>1</sub><sub>0</sub>**

- Recuit 1h/750°C
- NPs CoPt 5-7 nm
- Ordonnées L<sub>1</sub><sub>0</sub>
- Orientation conservée
- Arrêtes et sommets arrondis
- Certains échantillons ont été contaminés au Mn lors du recuit
- Texture: Réseau [111] orientées à ± 8.1° des taches 200
- Clusters < 1 nm orientés selon [111]
- Structure L<sub>1</sub><sub>0</sub>: Taches 001 à l'extérieur de la ligne joignant les taches 110 → c/a < 1 = L<sub>1</sub><sub>0</sub>, 3 variants présents
- Cartes chimiques EDX: Particules coalescées → Excès de Co, Diffusion préférentielle Co

**Co 50 % at. → L<sub>1</sub><sub>2</sub>**

- Recuit 1h/750°C
- NPs Co<sub>2</sub>Pt 5-7 nm
- Ordonnées L<sub>1</sub><sub>2</sub>
- Orientation conservée
- Arrêtes et sommets arrondis
- Coalescence plus prononcée
- Certains échantillons ont été contaminés au Mn lors du recuit
- 2 orientations possibles: a) [110] ⊥ facettes des cubes, b) [100] ⊥ facettes des cubes (taches marquées par \*)
- Structure L<sub>1</sub><sub>2</sub>: Taches 001 à coincide avec la ligne joignant les taches 110 → c/a = 1 donc L<sub>1</sub><sub>2</sub>
- Moiré marqués par M

Remerciements: Images STEM obtenues avec un Titan Cubed au Centre Canadien de Microscopie Electronique (Hamilton, Canada) alors que Nadi Braïdy y était reçu à titre de visiteur scientifique. Ce travail a été réalisé dans le cadre de son post-doctorat financé par l'ANR ETNAA. Le projet a également bénéficié du soutien financier du CRNSG (Canada).

## Pulvérisation cathodique + mesures magnétiques

**Mesures globales:** correction nécessaire du signal du support

**Couple magnétique:** sensible à mieux qu'un bipolan de CoPt L<sub>1</sub><sub>0</sub>

**SQUID:** le signal du support est d'un ordre de grandeur supérieur à celui des NPs

**Mesures locales:** Holographie en cours de mise en route sur le JEOL: mesure du champ résiduel avec la lentille objectif coupée, étalonnage du champ au niveau de l'échantillon avec un courant négatif qui permet de le minimiser

## Propriétés électrocatalytiques et redox de CoPt

**Motivation** La lenteur cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) à la cathode des piles à combustible à base d'électrolyte polymère (PEMFC) est responsable des fortes pertes en tension et puissance. De grands efforts de recherche sont faits dans le monde pour développer des catalyseurs plus actifs et plus stables pour cette réaction. Les alliages CoPt sont connus pour leur activité plus grande pour l'ORR (en comparaison à Pt). Cependant, leurs activité et stabilité n'est pas encore suffisante pour une commercialisation des PEMFC. Notre but est de comprendre l'influence de différentes caractéristiques des catalyseurs PtCo, comme le degré d'ordre et l'interaction catalyseur-support sur leur activité catalytique et leur stabilité, afin de proposer des catalyseurs plus efficaces pour les PEMFC.

### Caractéristiques redox de CoPt

Les caractéristiques redox de PtCo sont très importantes pour la catalyse et l'électrocatalyse. Afin de prouver ceci, nous avons effectué des mesures d'XPS in situ sur le synchrotron BESSY (Berlin).

**Carbon-supported CoPt nanoparticles**

Reference sample: bulk CoPt (1:1) alloy

The surface of PtCo (both bulk alloy or nanoparticles) is dynamic and depends very much on the oxygen chemical potential of the gas phase. For bulk CoPt in H<sub>2</sub> both Pt and Co coexist on the surface in metallic form. In oxygen, cobalt segregates to the surface in the form of thick (~4 nm) Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide. For nanoparticles the surface is always enriched in Co oxide, its thickness increasing in the O<sub>2</sub> atmosphere.

## Conclusions

- NPs CoPt 5-7 nm épitaxiées sur NaCl par ablation laser et pulvérisation cathodique
- Épitaxie conservée lors des recuits de mise en ordre
- FCC NPs 55 % Co → L<sub>1</sub><sub>0</sub> NPs - FCC NPs 50 % Co → principalement L<sub>1</sub><sub>2</sub> NPs
- Les mesures magnétiques globales sont précises mais demandent des corrections délicates pour les contributions des porte-échantillons et substrats
- L'activité catalytique des particules de CoPt en ORR est fortement augmentée par la mise en ordre L<sub>1</sub><sub>0</sub>, mais diminuée lorsque TiO<sub>2</sub> est utilisé comme support de catalyseur à la place du carbone.

## Perspectives

- Définir la forme des NPs par tomographie électronique
- Obtenir la distribution de composition
- Déterminer le paramètre d'ordre au sein de NPs
- Piloter la direction de l'ordre par recuits sous champ magnétique
- Obtenir la distribution d'aimantation par holographie électronique
- Etudier les propriétés d'oxydo-réduction et d'électrocatalyse pour des électrodes modèles CoPt L<sub>1</sub><sub>0</sub> et désordonné sur MgO
- Comprendre l'influence de l'ordre chimique sur l'électrocatalyse de l'ORR et l'interconnection entre les propriétés redox et catalytiques avec des mesures électrochimiques, XPS, in situ FTIR et des simulations.

## Propriétés électrocatalytiques de CoPt

Electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at RT and 0.85 V vs. RHE.