



HAL
open science

Following in situ the hydrogenation of Pd and Pd/Au NPs in ETEM

T. Epicier, C. Ndaya-Cibaka, F. Cadete Santos Aires, E. Ehret, A. Brioude,
N. Javahiraly

► **To cite this version:**

T. Epicier, C. Ndaya-Cibaka, F. Cadete Santos Aires, E. Ehret, A. Brioude, et al.. Following in situ the hydrogenation of Pd and Pd/Au NPs in ETEM. 3ème réunion plénières de la FRH2, May 2023, Saint Gilles Les Bains, France. hal-04113260

HAL Id: hal-04113260

<https://hal.science/hal-04113260>

Submitted on 1 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Suivi in situ de l'hydruration de nanoparticules Pd et Pd/Au en ETEM

**Thierry Epicier¹, Cynthia Ndaya-Cibaka², Francisco J. Cadete Santos Aires¹, Éric Ehret¹,
Arnaud Brioude², Nicolas Javahiraly³**

¹Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR 5256, F-69626
Villeurbanne

²Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Laboratoire des Multimatériaux et
Interfaces, UMR 5615, F-69622 Villeurbanne Cedex

³Laboratoire de Bioélectrochimie et Spectroscopie, Chimie de la Matière Complexe, UMR 7140,
Université de Strasbourg, F-67081 Strasbourg Cedex

Dans le contexte de la transition énergétique, l'utilisation grandissante de l'hydrogène pose entre autres la question de sa dangereuse inflammabilité, donc de la nécessaire détection d'éventuelles fuites dans toutes les conditions de sa production et de son utilisation.

La faisabilité de détecteurs ultrasensibles et très réactifs à base de nanocubes de Pd et/ou nanoparticules Pd/Au [1] nous a incité à entreprendre des études in situ de l'hydruration de particules isolées à l'échelle nano- et subnanométrique, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'insertion d'hydrogène dans le réseau métallique. De telles études peuvent être conduites dans un microscope électronique en transmission 'environnemental' (ETEM), où un gaz, en l'occurrence l'hydrogène, est introduit dans la colonne de l'instrument au niveau de l'échantillon (configuration dite de 'cellule ouverte' : ETEM dédié TITAN ETEM 80-300 kV du constructeur FEI/TFS). Contrairement à une 'cellule fermée' montée sur un porte-objet spécifique, où l'échantillon est maintenu sous 1 bar et plus entre 2 membranes étanches qui peuvent réduire la qualité des observations, la pression dans un ETEM dédié est limitée à quelques mbars (typiquement 20 mbar), ce qui nécessite de refroidir les échantillons pour faciliter l'hydruration et stabiliser les phases hydrures métalliques en jouant sur les valeurs du couple (T° , $P(H_2)$) [2]. Nous utilisons à cette fin un porte-objet 'cryo' refroidi par un réservoir d'azote liquide (modèle Elsa Gatan/Ametek).

La figure 1 illustre un résultat obtenu sur des nano-bâtonnets cœur-coquille Pd@Au. A l'instar de travaux de la littérature [2], la transformation du palladium métallique en hydrure PdH_x-β est suivie par l'évolution des pics de plasmon mesurés par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons EELS. La discussion des résultats, notamment en termes de cohérence élastique entre Pd et Au liée à l'augmentation du paramètre cristallin de la phase hydrurée, permettra d'évoquer les perspectives de telles caractérisations dans le contexte d'étude précité et dans le cadre des activités de la FR H2 [3].

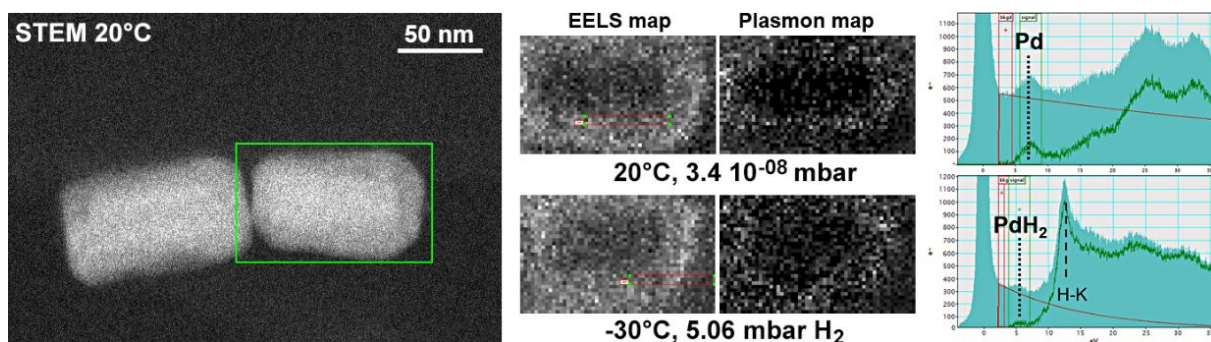


Figure 1 : Analyse STEM-EELS de la transformation Pd (α) vers PdH₂ β de nanorods Pd@Au in situ en ETEM. Des cartographies EELS ont été effectuées à température ambiante sous haut vide et à froid sous hydrogène (après un maintien de 30 minutes). Les spectres moyennés sur les cadres rouges horizontaux visualisent respectivement les pics de plasmon du Pd et de l'hydrure, respectivement vers 7.4 et 5.5 eV. Les cartographies 'plasmon' ont été filtrées à partir de fenêtres d'énergie centrées sur ces pics après une grossière soustraction du fond ; elles témoignent d'une transformation complète.

[1] N. Boubiche et al., *AIP Advances*, **2020**, *10*, 105225. <https://doi.org/10.1063/5.0023461>.

[2] A. Baldi et al., *Nature Materials*, **2014**, *13*, 1143. <https://doi.org/10.1038/nmat4086>.

[3] Ce travail a été réalisé sur la plateforme du Consortium Lyon–St-Etienne de Microscopie (www.clym.fr) et a partiellement bénéficié du soutien du réseau national CNRS METSA (www.metsa.fr). Nous remercions Lucian Roiban (MATEIS, UMR 5510, INSA-Lyon) pour sa participation à certaines des observations TEM sur nanocubes de Pd.