

SÉGRÉGATION AU SEIN DE NANOPARTICULES BI-MÉTALLIQUES A L'ÉCHELLE  
ATOMIQUE AU TRAVERS D'UNE DOUBLE APPROCHE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

*Soutenance de thèse* – BREYTON Grégoire  
**15 Décembre 2023 – 13h00**

Amphithéâtre Pierre Gilles de Gennes - Université Paris Cité  
Contact : gregoire.breyton@gmail.com

**DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :**

Claude HENRY	Directeur de Recherche - CINaM	Rapporteur
Christine GOYHENEX	Chargée de Recherche CNRS / HDR - IPCMS	Rapporteur
Pascale BAYLE	Directrice de Recherche – DRF/IRIG/CEA	Examinatrice
Geoffroy PRÉVOT	Directeur de Recherche - CNRS-INSP	Examineur
Hakim AMARA	Directeur de Recherche - LEM	Co-directeur de thèse
Christian RICOLLEAU	Professeur - MPQ / Univ. Paris Cité	Directeur de thèse

**RÉSUMÉ**

L'analyse des nanoparticules (NPs) à l'échelle nanométrique pour des applications en conditions réelles reste un challenge considérable à l'heure actuelle. Dans ce contexte, l'utilisation de NPs bi-métalliques est fortement envisagée dans le domaine de la catalyse avec pour fonction de favoriser et d'accélérer la cinétique de réactions chimiques de surface. Il est alors fondamental de décrire finement la structure ainsi que la composition chimique des surfaces qui sont en interaction directe avec le milieu environnant dans lequel les NPs sont plongées. Au cours de cette thèse, nous avons mis au point une double approche théorique et expérimentale à l'échelle atomique dans le but d'étudier deux types d'alliages en particulier : Or-Cuivre ( $\text{Au}_x\text{-Cu}_{1-x}$ ) et Nickel-Aluminium ( $\text{Ni}_x\text{-Al}_{1-x}$ ).

Au travers d'une synthèse de NPs  $\text{Au}_x\text{-Cu}_{1-x}$  octaédriques facettées de 5 nm par voie laser et d'observations en microscopie électronique corrigée des aberrations en mode sonde, nous avons développé une méthode d'analyse de la composition chimique de chaque plan atomique. En procédant ainsi, nous avons mis en évidence un fort effet de ségrégation de l'or en surface ainsi que des profils de concentration au sein des NPs différents selon l'ordre chimique (ordonné ou désordonné). Dans le cas d'une composition  $\text{Au}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$  ordonnée de phase  $\text{L1}_0$ , nous avons caractérisé une structure rarement observée jusqu'ici et correspondant à la présence des trois variants possibles de la phase  $\text{L1}_0$  au sein d'une même particule. En parallèle, des simulations à l'échelle atomique ont permis des analyses plus précises en considérant des empilements de plans infinis ainsi que des NPs de différentes tailles et compositions.

L'excellente adéquation entre les simulations et les analyses expérimentales renforce la pertinence de nos résultats et démontre l'importance de cette double approche que nous avons par la suite appliquée à l'étude des propriétés de surface de NPs de type  $Ni_x-Al_{1-x}$ . Dans un premier temps, nous sommes parvenus à optimiser les paramètres de synthèse pour obtenir des NPs à tailles et compositions définies. Les analyses expérimentales des surfaces couplées à des simulations atomistiques nous ont permis d'observer un phénomène jusqu'alors inédit. En effet, une ségrégation quasi complète de l'aluminium apparaît jusqu'à la formation de NPs adoptant une structure coeur (Nickel) - coquille (Aluminium), pour toutes les concentrations étudiées empêchant ainsi toute formation d'alliages. Ceci est d'autant plus surprenant, qu'à l'état massif et pour une composition de 50% de nickel et 50% d'aluminium, la phase ordonnée B2, connue pour sa stabilité et sa résistance à la corrosion, apparaît. Ces différences structurales flagrantes entre l'échelle nanométrique et macroscopique montrent là encore la physique si unique qui existe dans le monde de l'infiniment petit.

### Mots clés

Nanoparticule, alliage, synthèse, microscopie électronique en transmission, simulation atomistique, Monte Carlo, propriétés thermodynamiques

