

**PLASMAS D'ÉLABORATION DE NANOPARTICULES MULTI-MÉTALLIQUES FONCTIONNELLES :  
CARACTÉRISTIQUES (TAILLE, COMPOSITION ET STRUCTURE CRISTALLINE) ET PROPRIÉTÉS  
CATALYTIQUES DES NANOPARTICULES SELON LES CONDITIONS PLASMA DE FORMATION**

**PLASMA-BASED AEROSOL PROCESSES FOR CATALYTIC PROPERTIES OF MULTI-METAL  
NANOPARTICLES**

*Etablissement* **Université Paris-Saclay GS Physique**

* cole doctorale* **Ondes et Matière**

*Spécialité* **Physique**

*Unité de recherche* **Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas**

*Encadrement de la thèse* **Jean-Pascal BORRA (detailResp.pl?resp=36016)**

**Financement** du 01-10-2022 au 30-09-2025 *origine* **Concours EDOM Employeur Université Paris-Saclay**

*Début de la thèse le* **1 octobre 2022**

*Date limite de candidature (  23h59)* **11 mai 2022**

## Mots clés - Keywords

---

Plasma, aérosols (Particules liquide ou solide en suspension dans un gaz), nanoparticules multi-métalliques, Analyses (composition et structure cristalline), photo-émission, propriétés catalytiques

Plasma, aerosols (solid/liquid particle suspended in gases), multi-metal nanoparticles, Analysis (composition and cristalline structure ), photo-emission, catalytic properties

## Description de la problématique de recherche - Project description

---

L'interaction plasma-surface avec des micro-décharges filamentaires induites dans les décharges à Barrières Diélectriques conduit à la vaporisation et la formation de nanoparticules par nucléation à partir des surfaces de métaux, d'oxydes métalliques ou de polymères [1][2][3]. Ce projet vise à identifier les relations entre les conditions plasma de formation (intensité et durée de chauffage de l'électrode par interaction plasma-surface et de refroidissement du panache de vapeur par expansion adiabatique) et les propriétés structurales et fonctionnelles des produits nanométriques, qui en résultent. In fine, le but est de développer un procédé plasma de production de nanoparticules aux propriétés contrôlées, en l'occurrence, pour la catalyse de la synthèse de Méthane (par la réaction de Fischer- Tropsch à partir de Monoxyde de Carbone et d'Hydrogène).

Pour définir l'effet des conditions plasma de formation des nanoparticules, comme l'énergie déposée et la dynamique d'injection, différentes décharges à pression atmosphérique permettent de générer des filaments de plasma non-thermiques, sur une large gamme d'énergie, de 100  $\mu$ J à 100 mJ par filament : (streamers et arcs entravés) dans les DC Corona.

L'originalité de ce projet réside dans la possibilité de contrôler l'énergie et la dynamique d'injection de l'énergie dans les filaments d'arc entravé. Cela devrait permettre de contrôler la structure cristalline des nanoparticules, notamment selon la température du spot d'interaction plasma-surface, mais surtout selon la vitesse de trempe relative à l'expansion adiabatique du panache de vapeurs émises, contrôlées indépendamment l'une de l'autre par les circuits RC extérieurs à la décharge d'arc entravé [1]. Pour cela, en parallèle de la caractérisation électrique des décharge, la spectroscopie d'émission atomique au voisinage des points d'interaction plasma-surface permettra le suivi temporel des flux vaporisés/condensés pour chacun des métaux de l'alliage initial et la caractérisation des nanoparticules sera d'abord menée sur les particules en suspension (taille et concentration) en aval du plasma, puis après collection (composition, structure), comme d j   réalisé :   l'IJL, sur les NP bimétalliques de CoNi produites par arc dans les liquides [4] et par arc entravé du LPGP dans l'azote à pression atmosphérique, ainsi qu'au TUC sur les NP mono métalliques produites par DBD au LPGP [3] et par un 'spark generator' commercial à TUC [5][6][7].

Il sera alors possible d'identifier les paramètres de contrôle des conditions de vaporisation, de formation des nanoparticules par nucléation lors du refroidissement brutal causé par l'expansion adiabatique du panache de vapeurs et de leur agglomération.

Le dernier volet concerne les propriétés fonctionnelles des nanoparticules par comparaison de la photo-émissivité [8][9] et de l'activité catalytique (cinétique et rendement de conversion [5][6][7]) selon la composition et la structure cristalline des nanoparticules bimétalliques pour la production de Méthane [8]-[12].

La catalyse hétérogène par les particules mono métalliques montre des limites contournées par l'association d'un deuxième métal. L'association d'un deuxième métal permet de conserver l'activité catalytique du Nickel dans la fenêtre thermique de fonctionnement des catalyseurs, en l'occurrence autour de 450°C pour la production de Méthane [8]. En effet, le Nickel seul présente une activité catalytique qui évolue avec la température par empoisonnement du catalyseur (formation de produits carbonés adsorbés en surface au-delà de 385°C) et par frittage (réduction de surface apparente) [5][8][9], et inversement pour le Cuivre [10].

Par ailleurs, pour réduire le coût énergétique de la catalyse à chaud, une nouvelle stratégie de chauffage inductif des catalyseurs métalliques a récemment été testée pour le reformage de méthane et la production d'hydrogène par association du Cobalt et du Nickel [12]. Le chauffage inductif du Cobalt, possible jusqu'à sa température de Curie de 1000°C, permet alors de chauffer le Ni jusqu'à sa fenêtre thermique de fonctionnement catalytique autour de 450°C, au-delà de sa propre température de Curie de 350°C, pour laquelle les matériaux perdent la capacité d'être chauffé par induction magnétique [11][12].

Différents matériaux d'électrodes multi-métalliques (CoNi, CuNi) seront donc vaporisés pour tester si la stœchiométrie de la cible solide se trouve modifiée dans les nanoparticules, selon la miscibilité des métaux associés, l'écart des températures d'évaporation et/ou des pression saturantes respectives des métaux purs, d'une part et selon les conditions plasma de formation d'autre part.

## GOALS

Plasma-surface interaction leads to surface vaporization with subsequent nanoparticles formation by nucleation from any materials (metal, MOx, polymers [1][2][3]).

This PhD project aims to define the required properties of plasma filaments induced in atmospheric pressure Electrical Discharges to control the conditions of production of nanoparticles. Indeed, operating conditions of the plasma controls the energy per plasma filaments and the dynamic of energy deposition on surfaces. Based on LPGP's facilities, non-thermal plasma filaments in inert gases, such as DC streamers and sparks in DC corona can be used for the production of nanoparticles at atmospheric pressure. Operating parameters can be tuned to control surface heating, melting, vaporization on the one hand, as well as the adiabatic expansion of the vapor plume leading to nanoparticle by so-called nucleation, on the other hand.

To do so, spectroscopic Emission Spectroscopy will first bring some information on the dynamic of vaporization of each metal initially associated in the solid electrode. Size distributions and concentrations of particles suspended in the gas will be first measured downstream the plasma. Then, particles will be collected for TEM analysis and for functional properties characterization ; photoemission and catalytic properties will be studied using the methane production by Fischer-Tropsch reactions from CO and H<sub>2</sub>, by comparison of reaction kinetics and yields catalyzed by the nanoparticles in continuous gas flow reactor, with reference known ones for bulk materials.

Doing so, it should be possible to synthesize multi-Metal nanoparticles with targeted size, composition and structure controlling their catalytic properties.

In other words, this PhD would bring information on UV photoemission and catalytic properties of multi-Metal particles and some information on operating conditions of the plasma process to be selected (controlling the plasma filaments electro-thermal properties) versus the targeted composition and structure controlling optical properties of particles.

## MEANS

This study will be performed in France and in Germany.

- At LPGP in Paris Saclay University, DC streamers and sparks in DC corona will be used for the production of nanoparticles at atmospheric pressure. The so-formed nanoparticles suspended in the gas will be measured with available aerosol measurement tools, before collection for TEM analysis and for functional properties characterization.
- At Institut Jean Lamour, Atomic Emission Spectroscopy will bring some information on the dynamic of vaporization / condensation of each metal and collected nanoparticles will then be analyzed using TEM for size and shape, X-ray emission for atomic composition and electronic and X-ray Diffraction for structural analysis, as previously performed to characterize the particles produced by sparks in liquid [4]), by DBD [3] and sparks [4][9]).
- Finally, UV photo-emitted current from these nanoparticles will be first measured [8]. Then, catalytic properties will be studied using methane production. To do so, the reaction kinetics and yields will be measured in continuous gas flow reactor using FTIR spectroscopy [9].

## Thématique / Contexte

---

Les nanoparticules multi-métalliques suscitent un intérêt croissant pour leurs propriétés, notamment photoniques (absorption plasmonique et émissions), électroniques (photoémission) et catalytiques.

Le développement des méthodes de production et de caractérisation des nanoparticules a en effet permis de récentes avancées dans la compréhension des mécanismes catalytiques selon les propriétés des nanoparticules seules mais aussi déposées sur supports poreux [8]. L'activité catalytique est proportionnelle à la surface de catalyseur et le coût des catalyseurs métalliques impose de limiter la masse de matière première. C'est pourquoi, ces catalyseurs sont produits sous forme de nanoparticules pour profiter d'un rapport surface sur volume maximal. Toutefois, l'avènement de ces nanotechnologies reste encore aujourd'hui conditionné par le développement de méthodes de production de nanoparticules, qui permettent de contrôler la taille, la composition et la structure cristalline, dont dépendent les propriétés fonctionnelles comme l'activité catalytique [8].

Dans ce contexte, les méthodes « propres » de production de nanoparticules en suspension dans les gaz (aérosol) sont utilisées dans le domaine des nanomatériaux. En effet, plusieurs méthodes sont déjà disponibles (cristallisation en phase liquide, broyage mécanique de solides et la conversion gaz-particule par condensation aussi appelée nucléation de vapeurs chaudes produites par vaporisation de solide par laser, arc ou four). Cependant, les procédés de nucléation, utilisés pour la production de poudres nanométriques à l'échelle industrielle conduisent à des densités élevées de vapeurs et donc de nanoparticules. La coagulation rapide (< ms) rend alors difficile le contrôle en taille des particules et des propriétés qui en dépendent en deçà de 50 nm [1][3][12].

Pour cela, les filaments de plasma induits par Décharges à Barrière Diélectriques (DBD micro-décharges de 0,1 à 100  $\mu\text{J}/\text{fil}$ ) et par DC Corona à pression atmosphérique (streamer et arc entravés de 100  $\mu\text{J}$  à 100 mJ par filament) sont moins énergétiques que les lasers et les arcs. L'intérêt de ces décharges repose donc sur la quantité limitée de vapeurs émises par interaction filament-surface, pour contrôler la taille des particules produites et leurs propriétés [2][3].

Ce projet intègre un projet d'équipe du LPGP sur le triptyque, « conditions plasma de formation - propriétés - fonctionnalité des nanoparticules ». Pour cela, nous proposons d'associer les moyens d'induire et de caractériser les filaments de plasmas (streamers et arcs entravés) par décharge DC Corona à pression atmosphérique et les nanoparticules en suspension (aérosol) du LPGP d'une part et de deux équipes avec lesquelles le LPGP collabore de longue date d'autre part : l'Institut Jean Lamour de Nancy, pour le suivi temporel des atomes vaporisés/nucléés par spectroscopies d'émission TEM de la stoechiométrie et des propriétés structurales des nanoparticules multi-métalliques alliées ou coeur-coquille, ainsi que l'Université de Clausthal pour les propriétés fonctionnelles des nanoparticules (photoémission et catalyse).

## Objectifs

---

cf. description de la problématique de recherche

## Méthode

---

- Caractérisation électrique des filaments de plasma (streamers et arcs entravés) induits dans les décharges Corona à pression atmosphérique,
- Suivi temporel des flux atomiques vaporisés/condensés par spectroscopie d'Emission Atomique à proximité points chauds émissifs d'interaction filament de plasma-surface,
- Caractérisation des nanoparticules d'abord en suspension (taille et concentration) en aval du plasma, puis après collection (composition, structure).

Les particules collectées seront analysées selon leur taille à l'aide d'un microscope électronique à Transmission. La composition atomique sera définie par EDX (X-ray émission), la structure cristalline par diffraction d'électrons et/ou de rayons X, comme déjà réalisé [3][4][5].

- Caractérisation de la fonctionnalité des nanoparticules: le courant émis sous UV (photoémission) sera corrélé aux propriétés catalytiques [5][6]. Pour cela, les cinétiques et les rendements de production de Méthane seront mesurées par injection des aérosols ainsi formés par plasma, dans un réacteur à flux continu, par suivi des concentrations par spectroscopie IRTF en phase gazeuse [6].

## Résultats attendus - Expected results

---

- relations between plasma conditions (energy per filament and dynamic of injection into the plasma, temperatures, heating/cooling rates) and dynamics of vaporization/condensation of each metal associated in the solid electrode on the one hand, and properties of nanoparticles (composition, structures like alloys and core-shell multi-metal particles) on the other hand.
- metastable multi-metal crystal structures are expected with respect to cooling rates encountered in prevented arcs (109 K.s<sup>-1</sup>), over those required for high entropy alloys synthesis (HEA, over 105 K.s<sup>-1</sup>).
- correlation between photoemission and catalytic activity of nanoparticles, for fast and economic screening of catalytic activities, as already reported for Ni nanoparticles [9].
- to identify optimal size and structure of bi-metallic nanoparticles for catalysis.

## Références bibliographiques

---

- [1] JP Borra 2006, Topical Review on Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration, J Phys D: Applied Physics, Vol. 39-2, pp R19-R54.
- [2] JP Borra , N Jidenko, J Hou, A Weber, 2011 Droplet ejection and nucleation by non-thermal plasma filaments, European Journal of Applied Physics, Vol. 56, 1286-0042, art N° 24019
- [3] JP Borra, N. Jidenko, J. Hou, A. Weber, 2015 Vaporization of bulk metals into single-digit nanoparticles by non-thermal plasma filaments in atmospheric pressure DBD, J. of Aerosol Science, Vol. 79, 109–125.
- [4] M. Trad, A. Nominé, et al. (2020) Evidence of alloy formation in CoNi nanoparticles synthesized by nanosecond-pulsed discharges in

liquid nitrogen, Plasma Process and Polymers, Vol. 17-5

[5] P. Post, N Jidenko, A Weber, JP Borra, 2016 Post-Plasma SiOx Coatings of Metal and Metal Oxide Nanoparticles for Enhanced Thermal Stability and Tunable Photoactivity Applications, Nanomaterials, Vol. 6-5, Article Number: 91

[6] P. Post, L Wurlitzer, W Maus-Friedrichs and A Weber 2018 Characterization and applications of Nanopart modified in-flight with Silica or Silica-Organic coatings, Nanomaterials, Vol. 8-7.

[7] A. Martinez-Arias, A Weber, 2019 Aerosol synthesis of porous SiO<sub>2</sub>-Co-catalyst with tailored pores and tunable metal particle size for Fischer-Tropsch synthesis, J.Aerosol Sc., 131, pp 1-12.

[8] AP Weber, M Seipenbusch, G Kasper, 2001, Correlation between Catalytic Activity and Surface State of Gas-Borne Nickel Nanoparticles, Chem. Eng. Technol. 24, 702-705

[9] AP Weber et al., 2001 Application of aerosol techniques to study the catalytic formation of methane on gasborne nickel nanoparticles. J. Phys. Chem. A, Vol. 105, 8958-8963

[10] A. Sápi, · T. Rajkumar, · J. Kiss, · Á Kukovecz, · Z. Kónya and · G.A. Somorjai, 2021, Review Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis, Catalysis Letters, (<https://doi.org/10.1007/s10562-020-03477-5>).

[11] Y- Z. Qi, L. Chen, S. Zhang, J. Su and G. A. Somorjai (2020) A mini review of cobalt-based nanocatalyst in Fischer-Tropsch synthesis, Applied Catalysis A, General 602, 117701.

[12] C. Scarfiello, M. Bellusci, L. Pilloni, D. Pietrogiacomini, A. La Barbera, F. Varsano, 2021, Supported catalysts for induction-heated steam reforming of methane, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 46, 134-145.

## Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

---

50% au LPGP sous la responsabilité de JP Borra, au sein de l'équipe DEA

+30% à l'IJL, sous la responsabilité de Thierry Belmonte au sein de l'équipe PPS (procédés, plasmas, surfaces),

+ 20% à TU Clausthal, sous la responsabilité du Professeur Alfred Weber, directeur de l'Institute of Particle Technology.

L'avancement des recherches sur la production de particules par plasma et sur les analyses et les propriétés des nanoparticules seront suivies respectivement au LPGP et à l'IJL, puis au LPGP pour la relation entre les conditions de formation et les propriétés des nanoparticules produites par plasma, et à Clausthal pour l'analyse des nanoparticules et pour la relation entre les propriétés et la fonctionnalité des nanoparticules.

En outre, des réunions semestrielles permettront d'orienter les recherches selon les résultats.

Suivi de la formation par l'un ou l'autre des encadrants selon les modules choisis au sein de l'université Paris Saclay ou de Lorraine.

## Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

---

Les équipements requis sont d'ores et déjà disponibles au LPGP, pour induire et caractériser les décharges filamenteuses, ainsi que pour les mesures de concentration et de taille des nanoparticules en suspension avant collection pour analyses. La caractérisation électrique d'arc entravés sera corrélée aux températures et vitesses de trempes accessibles à pression atmosphérique selon le circuit externe de régulation, la géométrie de décharge et la vitesse du gaz. Les équipements pour les mesures de concentration et taille des NP en suspension dans le gaz en sortie de réacteur d'une part, et les analyses des NP collectées par diffusion du gaz sur grille MET, permettront d'étudier les relations taille-stoichiométrie selon les conditions plasma de formation des NP.

La partie production par plasma, caractérisation en suspension et collection des nanoparticules sera donc réalisée au LPGP, dans l'équipe Décharges Électriques et Aérosols.

L'IJL de Nancy, dispose déjà des équipements de production et caractérisation des nanomatériaux, et de l'expertise notamment pour les matériaux métalliques. Les nanoparticules multi-métalliques collectées sur grilles TEM au LPGP, seront analysées par Microscopies Electroniques à Transmission (MET) pour la taille et la morphologie (cœur-coquille/alliage, amorphe/cristalline), par émission RX pour la composition et la stœchiométrie locale et moyenne des nanoparticules, ainsi que par spectroscopies électroniques et diffraction des RX pour les analyses cristallographiques, comme déjà réalisées pour les nanoparticules mono et bi-métalliques produites par arc dans les liquides à l'IJL et par arc entravées et micro-décharges dans les DBD au LPGP. Les mesures par spectroscopie d'émission permettront en outre de caractériser les flux évaporés/condensés autour des points d'interaction plasma-surface à l'IJL.

De même au « Technische Universität » de Clausthal en Allemagne, déjà impliquée avec le LPGP pour l'analyse des NP monométalliques produites par interaction plasma surface [3] et sur le revêtement en post-décharge [4] jusqu'en 2019, les équipements de mesures de photo émissivité UV et des propriétés catalytiques des nanoparticules sont d'ores et déjà disponibles au sein de l'Institut « of Particle Technology » du Professeur Weber. L'activité catalytique sera caractérisée par suivi des concentrations des réactifs et/ou des produits gazeux (cinétique et taux de conversion) avec ou sans catalyseur nanométriques, aussi menées à l'Université de Clausthal.

## Ouverture Internationale

---

Outre la collaboration avec le TU Clausthal et les présentations prévues en conférences/symposium internationaux, ces travaux, à l'interface entre les plasma, les aérosols et les matériaux, sont originaux et ouvrent des options pour la conception de nouveaux matériaux

aux propriétés optiques, magnétiques et catalytiques à explorer, par des procédés 'propres' et économiques, qui intéressent les chercheurs et industriels concernés par le génie des procédés plasma et aérosols pour les matériaux.

## **Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,...**

---

Ces travaux seront d'abord présentés en conférences, ateliers et réseaux thématiques nationaux et internationaux) avant publication dans des revues à comité de lecture sur les plasmas, les aérosols et/ou les nano-matériaux.

Enfin, ce procédé plasma de production de nano particules catalytique sera, le cas échéant protégé par un brevet international.

## **Collaborations envisagées**

---

Le groupe Procédés Plasma Surface de l'Institut Jean Lamour propose des procédés de production de matériaux par plasma, notamment pour les matériaux métalliques, pour lesquels ce groupe dispose des connaissances et de moyens d'analyse exceptionnels comme le meilleur TEM HR mondial, mis à disposition par JEOL.

Le Professeur Weber de l'Université de Clausthal est un expert en physique et métrologie des aérosols, qu'il applique au développement de procédés aérosols, qui lui ont valu d'être éditeur en chef du Journal of Aerosol Science, de référence dans le domaine, pendant plusieurs années, jusqu'en 2018.

## **Complément sur le sujet**

---

<http://www.lpgp.u-psud.fr/~jp/> (<http://www.lpgp.u-psud.fr/~jp/>)

## **Profil et compétences recherchées - Profile and skills required**

---

Profil expérimentateur avec de bonnes connaissances générales en physique. Une formation solide en physique des plasmas ou des aérosols est vivement souhaitée, ainsi que des connaissances de base sur les matériaux et les méthodes d'analyses.

La motivation du candidat est un des critères les plus importants.

Physique des plasma (froids à pression atmosphérique)

Physique des aérosols (Particules en suspension dans un gaz)

Matériaux (caractérisation MET, EDX, Diffraction électronique et propriétés catalytiques)

Experimental profile with solid basis in physics.

Knowledge in plasma and/or aerosol physics are highly required, as well as a minimum basic knowledge about solid material analytical methods (TEM, XRD, electronic Diffraction and catalytic properties).

French is not mandatory if english is fluent.

Dernière mise à jour le 29 mars 2022