

Institut National Polytechnique de Grenoble
Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble

N°

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : "Electrochimie"

préparée au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et
Interfaces (UMR 5631)

dans le cadre de l'Ecole Doctorale "Matériaux et génie des procédés"

présentée et soutenue publiquement

par

Eric SIBERT

le 20 septembre 2000

Electrosorptions sur surface Pt(111), influence des anions

Directeur de thèse, Robert DURAND

Devant le Jury composé de :

M. J.-L. Lacoume, Professeur à l'INPG, *Président*

M. J.-M. Léger, Directeur de recherche CNRS, Université de Poitiers,

Rapporteur

M. R. Cortes, Directeur de recherche CNRS, UPR 15 (Paris VI), *Rapporteur*

M. R. Durand, Directeur de recherche CNRS, INPG, *Directeur de thèse*

M. R. Faure, Ingénieur de recherche INPG, *Co-Directeur de thèse*

Remerciements

Parvenu au terme de cette thèse, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé à ce travail d'équipe.

Au premier rang de celles-ci se trouve Robert DURAND, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a proposé un sujet de recherche de haut niveau et qui a ensuite assuré la direction de mes travaux, notamment au travers de nombreuses et enrichissantes discussions.

Ensuite, je n'oublierai pas René FAURE, Ingénieur de Recherche à l'INPG, qui a co-encadré ma thèse et m'a apporté ses compétences scientifiques et techniques, entre autre.

Au sein du LEPMI qui m'a accueilli durant toute ma thèse, je signalerai les contributions techniques d'Yves BERNARD, Guy ESPAGNAC et Danielle SIBUET.

Pour les expériences de spectroscopie d'absorption X qui ont été réalisées à l'ESRF, parmi les nombreuses personnes qui m'ont aidé, je tiens à relever le travail d'Yvonne Soldo qui a non seulement participé de manière intensive aux campagnes de mesures mais a également réalisé l'analyse des spectres dans des conditions difficiles à la fin de ma thèse. Dans le travail de dépouillement des spectres, je dois mentionner l'aide de Daniel ABERDAM qui avait commencé les mesures avec nous, et qui ensuite, du fond de sa retraite, est venu nous donner les bons conseils lorsque nous butions sur l'analyse EXAFS des spectres. Dans une approche nouvelle, Yves JOLY nous a aidé en modélisant la partie XANES des spectres. D'un point de vue plus technique, la participation de Jean-Pierre LEVY a été déterminante, sans oublier le travail de Morizio DE SANTIS, Yves GAUTHIER, Jean-Louis HAZEMANN, Jacques MARCUS, Jean-Jacques MENTHONNEX, Gaëtan PATRA, Olivier PROUX, Olivier ULRICH avec une mention spéciale pour Gérard TOURILLON qui a initié et soutenu par sa présence ces expérimentations.

Bien que n'ayant obtenu aucun résultat probant avec les mesures par SGF que nous avons tenté au L.U.R.E., je tiens à remercier, en plus des personnes déjà mentionnées, Abderrahmane TADJEDDINE qui nous a permis d'utiliser CLIO ainsi que Wan Quan ZHENG qui a essayé désespérément d'acquérir des spectres fiables sur nos échantillons. Enfin, j'exprime ma reconnaissance à toutes les personnes du centre synchrotron, tellement nombreuses que je suis incapable de toutes les citer, qui se sont penchées sur nos malheurs.

Pour revenir à mon travail de recherche, je n'oublierai pas de remercier Jean CLAVILIER, Juan FELIU et José-Maria HORTS qui m'ont accueilli lors de séjours dans leurs laboratoires.

J'exprime ma gratitude à ceux qui ont permis d'achever mon travail de thèse en participant à son évaluation. Je pense particulièrement aux rapporteurs, Jean-Michel LEGER, Directeur de Recherche au CNRS, et Robert CORTES, Directeur de Recherche au CNRS, qui ont dû prendre sur leurs vacances pour examiner mon mémoire. Evidement, je n'oublie pas Jean-Louis LACOUMES, Professeur INPG, qui a accepté de présider mon jury bien que le sujet sorte, pour partie, de ses préoccupations habituelles.

Enfin, outre l'aspect scientifique, la bonne ambiance régnant au laboratoire, notamment entre "jeunes" m'a permis de ne pas faiblir dans mon travail, en particulier lors de la ligne droite finale.

Table des matières

Introduction générale.....	8
Chapitre I. Comportement électrochimique de la surface Pt(111) en milieu acide.....	10
I.1. Préparation de l'électrode	11
I.2. Etudes voltampérométriques	13
I.2.1. Milieu sulfurique	13
I.2.2. Milieu perchlorique.....	16
I.2.3. Autres milieux acides	17
I.2.4. Influence du pH et de la concentration	17
I.2.5. Premières propositions d'interprétations.....	19
I.3. Etudes électrochimiques complémentaires	20
I.3.1. Chronocoulométrie.....	20
I.3.2. Déplacement par adsorption de monoxyde de carbone.....	21
I.3.3. Mesures d'impédance.....	22
I.4. Méthodes physiques in situ.....	23
I.4.1. Microscopie à effet tunnel.....	23
I.4.2. Spectroscopie Infrarouge de surface	25
I.4.3. Génération de fréquence somme.....	28
I.4.4. Génération de seconde harmonique	28
I.4.5. Traceurs radiochimiques.....	29
I.4.6. Autres méthodes	29
I.5. Conclusion.....	30
Chapitre II. Mesures d'impédance d'électrosorption en l'absence d'électrolyte support	35
II.1. Mesures jusqu'aux hautes fréquences	36
II.1.1. Impédance d'électrosorption simplifiée	36
II.1.2. Diagrammes d'impédance théoriques	38
II.1.3. Montage et procédure d'acquisition	44
II.1.4. Traitement des données	48
II.2. Résultats	50
II.2.1. Acide sulfurique.....	50
II.2.2. Acide perchlorique	58

II.2.3.	Soude	66
II.3.	Tentatives d'interprétation.....	69
II.3.1.	Etat habituel.....	69
II.3.2.	Etat inhabituel	70
II.4.	Conclusion.....	72
Chapitre III. Mesures d'impédance en présence d'un électrolyte support.....		75
III.1.	Impédance d'électrosorption et de coélectrosorption	76
III.1.1.	Electrosorption, cas d'un électrolyte support	76
III.1.2.	Electrosorption d'une seule espèce	76
III.1.3.	Electrosorption de deux espèces.....	80
III.2.	Mesures en milieu sulfurique	83
III.2.1.	Variation de pH	83
III.2.2.	Variation de concentration en (hydrogène)sulfate.....	89
III.2.3.	Conclusion des mesures en milieu sulfurique	92
III.3.	Mesures en milieu perchlorique.....	92
III.3.1.	Variation de pH	92
III.3.2.	Variation de concentration en anion perchlorate.....	98
III.3.3.	Conclusion sur les mesures en milieu perchlorique	99
III.4.	Mesures en présence de chlorures	99
III.5.	Conclusion.....	105
Chapitre IV. Etude bibliographique sur les dépôts en sous-tension de cuivre.....		107
IV.1.	Dépôt en sous-tension, influence des anions.....	108
IV.1.1.	Généralités sur les dépôts en sous-tension	108
IV.1.2.	Dépôt en sous-tension de cuivre sur platine.....	109
IV.1.3.	Dépôt en sous-tension sur surfaces bien définies.....	111
IV.1.4.	Influence des anions sur les dépôts de cuivre	113
IV.2.	Dépôts en présence de sulfates	115
IV.2.1.	Approche électrochimique.....	115
IV.2.2.	Caractérisations ex situ.....	118
IV.2.3.	Caractérisations in situ	121
IV.3.	Dépôts en présence de chlorure.....	124
IV.3.1.	Approche électrochimique.....	124
IV.3.2.	Caractérisations ex situ.....	126
IV.3.3.	Caractérisations in situ	127

IV.4.	Conclusion.....	129
Chapitre V.	Dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) : Absorption X.....	132
V.1.	Introduction	133
V.2.	Mise en œuvre expérimentale.....	133
V.2.1.	Cellule électrochimique.....	133
V.2.2.	Acquisition des données	137
V.3.	Sulfates	138
V.3.1.	X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES).....	138
V.3.2.	Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS).....	141
V.4.	Chlorures.....	161
V.4.1.	Dépôt d'une monocouche.....	161
V.4.2.	Dépôt d'une fraction de monocouche	169
V.5.	Conclusion.....	172
	Conclusion générale	174
Annexe A.	Absorption X.....	177
A.1.	Présentation de l'absorption X (photoémission, règle d'or de Fermi).....	178
A.2.	Régions d'un spectre d'absorption X.....	179
A.2.1.	Zone avant seuil.....	179
A.2.2.	X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES).....	179
A.2.3.	Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS).....	180
A.3.	XANES	180
A.4.	EXAFS.....	181
A.4.1.	Mécanisme, interprétation physique	181
A.4.2.	Formule EXAFS	181
A.4.3.	Polarisation	182
A.4.4.	Traitement du signal EXAFS	183
A.5.	La ligne IF-CRG à l'ESRF	184
A.5.1.	Rayonnement incident	184
A.5.2.	Optique.....	184
A.5.3.	Instrumentation	185
A.5.4.	Mesures	186
Annexe B.	Fonctions de sensibilité et cellule à couche mince	188
B.1.	Fonctions de sensibilité	188
B.2.	Cellule à couche mince d'électrolyte.....	191

Annexe C. Cellule pour l'absorption X..... 194

Introduction générale

Le recours à des surfaces bien définies comme électrode sert de fondement à l'élaboration des concepts et des interprétations en électrochimie interfaciale et en électrocatalyse. Ce domaine de recherche a subi un renouveau d'intérêt ces dernières années du fait de l'émergence de nouvelles méthodes d'analyse in situ comme les microscopies à champ proche (STM, AFM), la diffraction de surface, les spectroscopies d'absorption X et infrarouge entre autres. De nombreuses équipes, aussi bien en Europe qu'en Amérique du Nord ou au Japon, ont recours à ces méthodes, en particulier pour tenter de mieux comprendre le rôle de l'adsorption et de la co-adsorption des anions qui avait eu tendance à être négligée dans l'interprétation des phénomènes interfaciaux. Ce travail, qui porte uniquement sur les électrodes monocristallines de platine d'orientation (111), s'inscrit dans cette perspective en abordant deux types de problèmes non encore résolus. L'un concerne l'aspect inhabituel des phénomènes d'adsorption en milieu acide, l'autre les étapes initiales des dépôts métalliques.

La face (111) du platine présente, dans certains milieux acides, un pic voltampérométrique de forme complexe situé à assez haut potentiel et dépendant de la nature des anions présents en solution. Ce phénomène, mis en évidence dès le début des années quatre-vingts, immédiatement après la mise au point de méthodes de préparation de surfaces bien définies, a fait l'objet de nombreuses études avec des techniques d'analyse variées. Toutefois, il n'a pas été possible d'aboutir à des interprétations cohérentes. Aussi, nous avons choisi d'étudier ce comportement électrochimique de la face Pt(111) par spectroscopie d'impédance, approche jusqu'ici fort peu utilisée pour ce type de problème. La résolution de cette "énigme" peut paraître à priori académique, mais est en fait liée à l'importante question de l'adsorption des anions; celle-ci joue un rôle essentiel en électrocatalyse mais également en corrosion comme l'ont mis en évidence les méthodes d'analyse in situ, alors même que cette adsorption est généralement "invisible" en voltampérométrie.

Le second problème examiné dans ce mémoire concerne les dépôts en sous-tension de différents métaux (dépôts à des potentiels supérieurs au potentiel de Nernst). Ces dépôts, qui font intervenir des monocouches ou des fractions de monocouche atomique, dépendent fortement de la nature des anions présents en solution. Nous avons choisi d'étudier le dépôt en sous-tension de cuivre à partir d'ions Cu^{2+} en solution, qui se prête bien à une étude par

absorption X (projet formalisé dans le cadre d'expérimentations au sein du centre synchrotron grenoblois (ESRF) en collaboration avec G. Tourillon, D. Aberdam, et Y. Soldo pour le dépouillement des spectres). Nous pourrions également, si nous ne retenions que les modestes propriétés catalytiques du cuivre, mettre en avant l'aspect académique de ces recherches. En réalité, nous nous trouvons ici au cœur du problème concernant les dépôts en sous-tension, qui interviennent en électrocatalyse comme en corrosion. Pour les dépôts de monocouches du type de ceux du cuivre qui présentent deux pics voltampérométriques, deux interprétations limites s'opposent. Soit le premier pic correspond à une coélectrosorption d'une monocouche de cuivre non totalement déchargé et d'anions et le deuxième pic à la désorption des anions, soit les deux pics correspondent à des dépôts de fractions de monocouche de cuivre totalement déchargé. Historiquement, l'existence des dépôts en sous-tension était attribuée uniquement à une énergie de liaison adsorbat-substrat supérieure à celle de la liaison adsorbat-adsorbat. Cette vision élégante est actuellement remise en cause, au moins dans certains cas pour lesquels le dépôt en sous-tension ne serait rendu possible que par la présence d'anions à l'interface, sous forme co-électrosorbé avec l'adsorbat métallique. Une détermination de la structure générale de l'interface et en particulier du rôle des anions devrait permettre de préciser ces hypothèses.

Ce mémoire va donc tenter d'aborder, au travers d'une démarche nouvelle, l'étude de la contribution des anions dans l'organisation de l'interface électrochimique. Il se décline en cinq chapitres :

- les trois premiers chapitres vont concerner les phénomènes d'électrosorption sur Pt(111) en milieu acide. En premier lieu, dans le chapitre I, nous présenterons une revue bibliographique complète sur le sujet. Nous aborderons alors, par la mise en œuvre des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, un aspect expérimental fort en potentialités. Dans un premier temps, les résultats obtenus sans électrolyte support seront analysés dans le chapitre II. Enfin, lors du chapitre III nous traiterons des mesures d'impédance en présence d'électrolyte support afin d'obtenir des informations nouvelles sur les systèmes étudiés.

- les deux chapitres suivants seront dédiés aux dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en milieu acide. Le chapitre IV décrira l'état des connaissances dans ce domaine. En dernier lieu, le chapitre V sera dévolu aux mesures d'absorption X couplées aux expérimentations électrochimiques que nous avons mises en œuvre afin de mieux appréhender la structure de l'interface et le rôle des anions dans le cas des dépôts en sous-tension du cuivre sur Pt(111).

**Chapitre I. Comportement
électrochimique de la surface Pt(111)
en milieu acide**

Le but de ce chapitre consistera, au travers d'une analyse bibliographique exhaustive concernant l'adsorption électrochimique de l'hydrogène sur des surfaces de platine d'orientation (111), mais aussi la réactivité de ces surfaces en milieu acide, à dégager les résultats sûrs et validés de ceux plus ténus qui demandent encore des confirmations expérimentales. Le comportement tout à fait singulier de cette surface Pt(111) électrocatalytiquement active vis-à-vis de l'électrosorption en milieu acide justifie les travaux de recherche conduits dans le cadre de cette thèse. Notre étude visera à une meilleure description des phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'interface métal-électrolyte et à une plus grande compréhension des règles les gouvernant.

Contrairement à ce que nous pourrions attendre d'un chapitre bibliographique présentant l'état de l'art, nous avons délibérément choisi de privilégier nos courbes expérimentales comme illustration du chapitre, dans la mesure où, bien évidemment, celles-ci sont similaires à celles rapportées dans la littérature existante.

I.1. Préparation de l'électrode

Le platine, comme d'autres métaux de la famille des platinoïdes, présente, en solution aqueuse, une adsorption électrochimique de l'hydrogène à des potentiels supérieurs à celui du dégagement du dihydrogène. Au cours des années soixante-dix, plusieurs équipes de recherche ont voulu étudier cette électrosorption sur des surfaces bien définies afin d'avancer dans la compréhension de ces phénomènes originaux. Les premières tentatives expérimentales [1] n'ont pas, à cette époque, permis d'obtenir des résultats probants.

Pour obtenir des surfaces bien définies, la démarche consiste à utiliser un monocristal et à le tailler selon une direction cristallographique bien précise. Plusieurs difficultés se présentent alors : la première est l'élaboration d'un monocristal de bonne qualité et de haute pureté. La seconde concerne l'obtention d'une surface bien définie, sachant que l'étape de taille du cristal tend à écailler la surface révélée et à désorganiser la structure cristallographique en extrême surface. En outre, il faut pouvoir "nettoyer" la surface de l'électrode de toute impureté. Cette étape est essentielle pour un métal comme le platine qui est un excellent catalyseur et fixe facilement toutes les impuretés, bloquant de ce fait la surface active de l'électrode. Enfin, il ne faut mettre en contact avec la solution que la face cristalline sur laquelle seront réalisées les expérimentations.

Un ensemble de protocoles expérimentaux ont été progressivement retenus afin de résoudre les difficultés évoquées précédemment. A l'heure actuelle, il est possible, pour des puretés usuelles, de se procurer dans le commerce des monocristaux de platine possédant les

orientations basales. Toutefois, du fait du coût des métaux ultra purs et des difficultés d'élaboration de ces cristaux (température de fusion élevée, $\Theta_{\text{platine}}=1770\text{ }^{\circ}\text{C}$), une méthode de préparation relativement économique des petits cristaux (quelques millimètres de diamètre) a été mise au point par fusion de l'extrémité d'une tige de platine [2]. L'orientation des cristaux ainsi obtenus est alors déterminée par diffraction de rayons X (méthode de Bragg). Pour révéler la surface désirée, les cristaux sont ensuite abrasés suivant la direction souhaitée et polis à l'aide de pâtes diamantées jusqu'à une granulométrie de $0,1\text{ }\mu\text{m}$. L'électrode subit alors un long recuit dans la flamme d'un chalumeau hydrogène-oxygène à une température proche de la température de fusion du métal ($\Theta=0,7\text{ à }0,8\text{ }\Theta_f$). Durant ce recuit, la structure cristallographique de la surface est régénérée par réarrangement atomique depuis l'intérieur du cristal jusqu'à la couche atomique de surface. La qualité de la surface est vérifiée par l'étude de clichés de diffraction (méthode de Laue en retour) et par diffraction d'électrons lents. Si l'état de la surface est correct, nous obtenons des taches fines dont la symétrie correspond à celle de l'orientation cristallographique choisie. Dans le cas contraire, nous découvrons, sur les clichés de LAUE, des cercles, indice d'une surface écrouie. Sauf problème majeur, l'ensemble de ces étapes n'est réalisé qu'une seule fois pour un cristal.

En revanche, pour chaque expérience, les étapes suivantes sont réalisées : le cristal est recuit à plus basse température, vers $800\text{ à }1000^{\circ}\text{C}$, avec un chalumeau oxyhydrique. Le cristal "incandescent" est retiré de la flamme et immédiatement transporté sous flux d'argon hydrogéné dans un flacon contenant de l'eau ultrapure dans laquelle barbote de l'argon hydrogéné de 5 à 10 %. Ce mélange de gaz, réducteur, permet d'éviter la formation d'oxydes, qui déplacent les atomes à la surface de l'électrode et peuvent lui faire perdre partiellement son caractère de monocristal bien ordonné. Des études récentes [3,4] ont confirmé la validité de ce mélange gazeux pour la procédure de refroidissement. Lorsque le cristal est suffisamment refroidi, vers la température d'ébullition de l'eau, la surface de l'électrode est mise au contact de l'eau saturée en argon hydrogéné. Si le cristal est amené trop chaud au contact du liquide, la trempe brutale détériore le cristal et crée des microcristalites. Si nous attendons trop longtemps à température ambiante, la surface est contaminée par les impuretés résiduelles présentes dans l'atmosphère du flacon et sur la surface libre du liquide. Le cristal est ensuite transféré vers la cellule électrochimique en veillant à conserver une goutte d'eau sur sa surface active lors de cette opération. En effet, ce volume de liquide permet de protéger cette surface des contaminations éventuelles. En dernier lieu, lors de la mise en contact du cristal avec la solution contenue dans la cellule électrochimique, ceci évite à l'électrode de traverser directement la surface libre de la solution sur laquelle auraient pu se rassembler des

traces d'impuretés tensio-actives. Le contact se fait donc par l'intermédiaire de la goutte d'eau ultrapure, ce qui permet d'évacuer les quelques impuretés probablement présentes à la surface de cette goutte vers la surface libre de l'électrolyte. Finalement, l'électrode est remontée jusqu'à obtenir, du fait de la tension superficielle, une colonne de liquide perpendiculaire en son sommet à la surface de l'électrode (méthode du "dipping"). Cette technique permet de n'avoir que la surface qui nous intéresse en contact avec la solution tout en ayant une bonne répartition des lignes de courant. Par ailleurs, des essais ont été réalisés en installant l'électrode dans un manchon en PTFE (polytétrafluoroéthylène) pour masquer les faces latérales de l'électrode. Cette procédure conduit, lors du montage, à une contamination importante de l'électrode de travail et ne donne pas, de ce fait, des résultats satisfaisants.

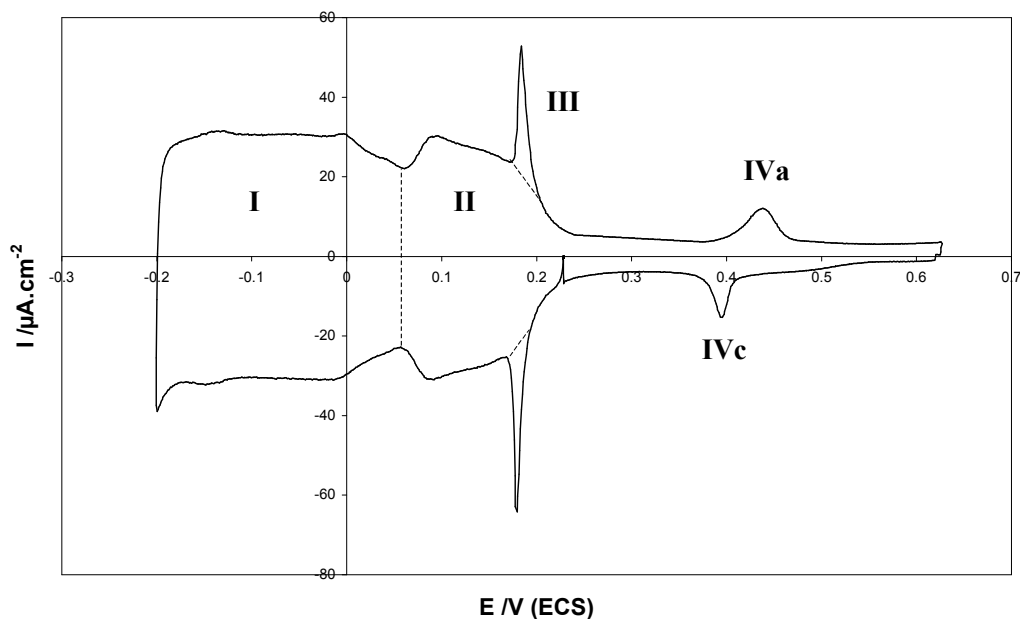
La cellule électrochimique et ses annexes peuvent être nettoyées facilement avec un mélange sulfochromique. Les solutions sont préparées avec de l'eau ultrapure (Millipore-SuperQ de résistivité 18 M Ω .cm) et des produits Suprapur de Merck. Une tentative d'utilisation de l'acide perchlorique de J.T.Baker s'est soldée par un échec.

Malgré toutes ces précautions, il n'est pas possible de conserver une qualité de surface suffisante pour réaliser des mesures significatives pendant plus de quelques heures. Au cours d'une expérience, nous contrôlons régulièrement l'état de l'électrode en réalisant un voltampérogramme et en le comparant à une courbe de référence. En particulier, nous avons systématiquement réalisé ce type de contrôle lors des mesures d'impédances.

I.2. Etudes voltampérométriques

I.2.1. Milieu sulfurique

Une fois l'ensemble des protocoles expérimentaux optimisés, les premiers voltampérogrammes à balayage linéaire de potentiel sur les faces basales du platine ont révélé des courbes originales [5]. En milieu sulfurique, nous obtenons sur une surface Pt(111) non reconstruite, le voltampérogramme de la figure I-1 :

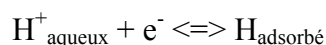


**figure I-1 Voltampérogramme sur Pt(111) en milieu sulfurique H_2SO_4 0,5 M.
 $V_b=50 \text{ mV.s}^{-1}$.**

Cette courbe, reconnue comme standard à l'heure actuelle, a été reproduite de nombreuses fois. En particulier, Wagner et Ross [6,7] ont montré que la méthode de préparation de la surface par recuit au chalumeau conduisait à des résultats similaires à ceux obtenus lors d'une préparation et une caractérisation dans l'ultra-vide.

Nous pouvons distinguer quatre pics, numérotés de I à IV, sur ce voltampérogramme. Le pic I présente une forme singulière, avec un courant constant sur une large plage de potentiel, ce qui fait penser à une isotherme de Temkin. Cette particularité, rare pour un phénomène d'électrosorption, n'est présente que sur la face (111) du platine et n'existe pas pour les autres faces et pour les autres métaux adsorbant de l'hydrogène. Elle mérite d'être relevée, même si peu d'auteurs s'y sont intéressés. La coulométrie associée au pic I est de $165 \mu\text{C.cm}^{-2}$ en se déplaçant vers les bas potentiels et de $159 \mu\text{C.cm}^{-2}$ dans le sens opposé. La différence entre ces deux valeurs trouve son origine dans le début de dégagement de dihydrogène vers +60 mV par rapport à l'électrode relative à hydrogène (ERH), soit, en solution H_2SO_4 0,5 M, vers -200 mV par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). La coulométrie du pic II est $91 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Nous obtenons une charge globale pour les deux pics I et II de $250 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Si nous soustrayons la charge de la double couche (de capacité supposée constante et égale à $20 \mu\text{F.cm}^{-2}$ sur l'intervalle de potentiel correspondant), nous obtenons une charge corrigée de $241 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Cette charge correspond au transfert d'un électron par atome de platine sur la surface Pt(111), répartie pour deux tiers dans le pic I et pour le tiers restant

dans le pic II. Ce transfert d'un électron par atome de platine rappelle ce qui était supposé pour l'adsorption d'hydrogène sur les surfaces de platine polycristallin et explique qu'on ait suggéré initialement le mécanisme suivant à la fois pour le pic I et le pic II :



Les coulométries des pics III et IV sont beaucoup plus faibles, de l'ordre de 10 à 15 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le pic III est très "réversible"* et n'a pas montré de caractère "irréversible" jusqu'à des vitesses de balayage de 20 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ [8]. Du fait de sa finesse, il a été nommé "spike". A l'inverse, le pic IV est "irréversible", même à faible vitesse comme le montre la figure I-2 :

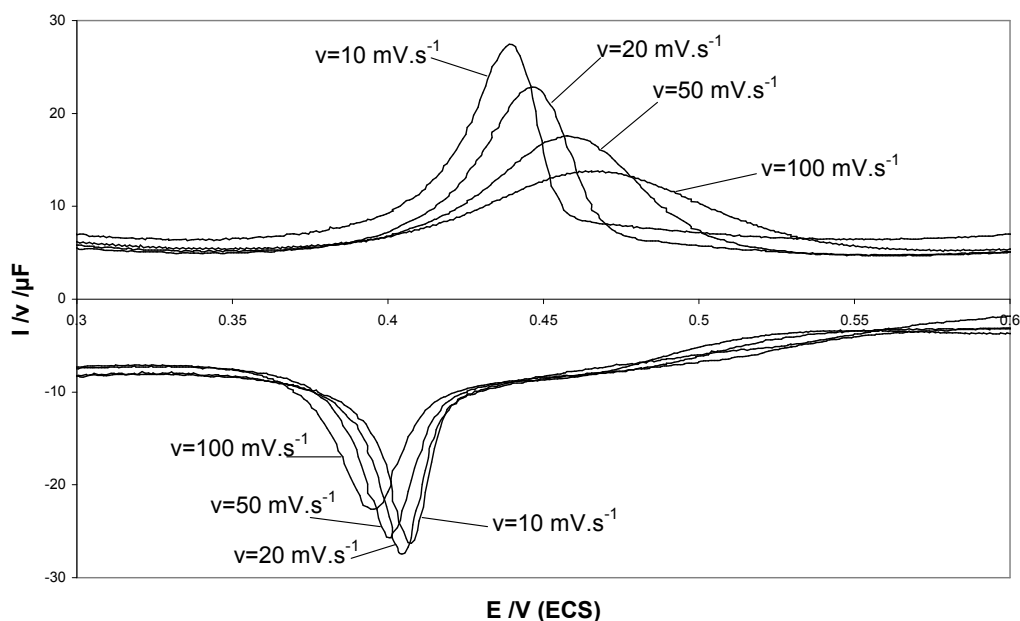


figure I-2 Déformation suivant la vitesse de balayage du voltampérogramme sur Pt(111) en milieu sulfurique H_2SO_4 0,5 M au niveau du pic IV.

De plus, les formes différentes des pics IV dans un sens de balayage et dans l'autre excluent la possibilité d'une simple réaction d'adsorption en une étape.

* La réversibilité est une notion thermodynamique. Une transformation est réversible au sens thermodynamique si elle consiste en une suite d'états d'équilibre. Un pic est dit "réversible" quand la voltampérométrie fait subir au système considéré, ici l'interface métal-solution siège d'un phénomène d'électrosorption, une transformation réversible. Dans le cas de l'électrosorption, cela entraîne une position du pic indépendante du sens et de la vitesse de balayage et une hauteur du pic proportionnelle à cette vitesse. Un système qui se comporte réversiblement même à forte vitesse de balayage est un système rapide, ce qui implique, surtout dans notre cas, que la cinétique d'électrosorption est rapide, mais aussi qu'elle n'est pas limitée par la diffusion en solution et qu'en outre la chute ohmique dans cette solution est faible.

Les pics III et IV semblent dépendants du taux de contamination et de l'absence de défauts sur la surface de platine. En outre, ces pics sont certainement corrélés entre eux. En effet, la contamination de la surface Pt(111) par les impuretés résiduelles de la solution les font disparaître simultanément. La détermination des réactions électrochimiques associées à ces deux pics reste néanmoins délicate si nous tenons seulement compte des mesures voltampérométriques.

I.2.2. Milieu perchlorique

En milieu perchlorique, le voltampérogramme obtenu sur Pt(111) est assez différent de celui obtenu en milieu sulfurique comme le montre la figure I-3 :

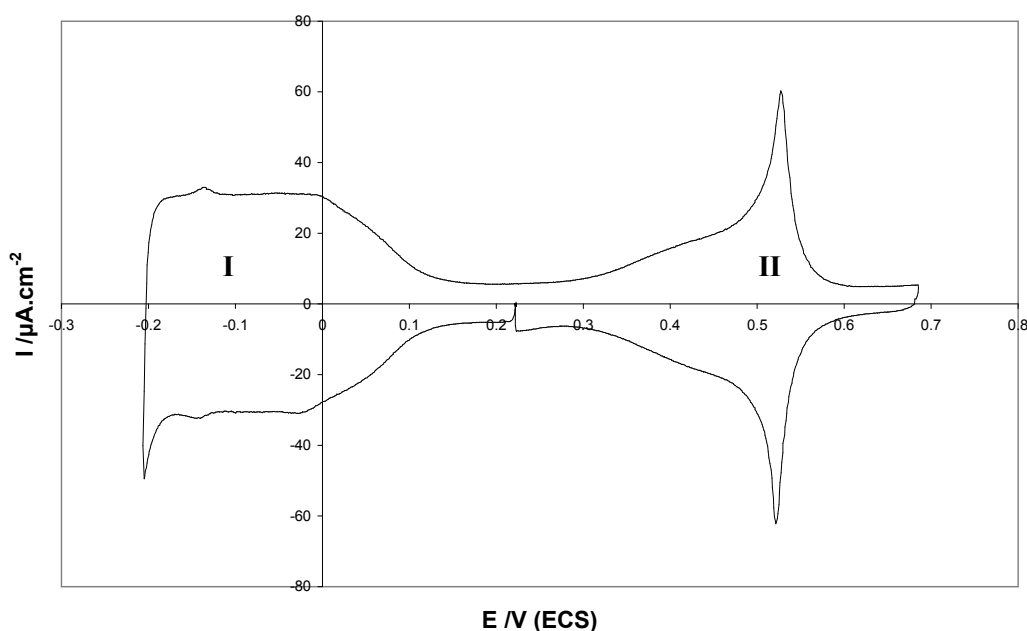


figure I-3 Voltampérogramme sur Pt(111) en milieu perchlorique HClO₄ 0,5 M.

$$V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$$

Seul le pic I reste similaire au cas du milieu sulfurique : il conserve sa forme plate et une coulométrie équivalente au transfert de deux électrons pour trois atomes de platine avec $177 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Le pic II en milieu perchlorique, avec une coulométrie de $111 \mu\text{C.cm}^{-2}$, pourrait s'apparenter au pic II en milieu sulfurique. Toutefois, il se situe à un potentiel beaucoup plus élevé. Avancer que nous avons la même réaction à l'électrode revient à supposer que nous avons une très forte énergie d'électrosorption et donc de l'hydrogène très fortement adsorbé. Ce résultat est paradoxal car nous sommes en présence d'anions perchlorates peu adsorbés : le phénomène associé au pic II a donc été appelé "*état inhabituel*" (*unusual state*), aussi bien

dans l'acide perchlorique que dans l'acide sulfurique. Par opposition, la réaction correspondant au pic I est appelé "*état habituel*" (*usual state*). Les pics III et IV semblent, quant à eux, avoir disparu. Nous remarquerons que le courant entre les pics I et II n'est pas négligeable. Avec une densité de 5 à 6 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, il est très supérieur à la valeur attendue pour la charge de double couche (1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 20 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$).

I.2.3. Autres milieux acides

Le phénomène d'état inhabituel a été mis en évidence avec d'autres types d'acides. Dans l'acide fluorhydrique [9], il ressemble fortement, en potentiel et en forme, à celui de l'acide perchlorique. En milieu phosphate [10] et acétate [11], il présente un état intermédiaire, en potentiel, entre l'acide sulfurique et l'acide perchlorique. Notons que l'attribution de l'état inhabituel à l'adsorption de l'hydrogène a été assez rapidement mise en doute par Clavilier [12] et Kolb [13].

I.2.4. Influence du pH et de la concentration

Pour tenter de résoudre le problème de l'état inhabituel, Kolb [13] a réalisé des mesures par voltampérométrie en faisant varier le pH et les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

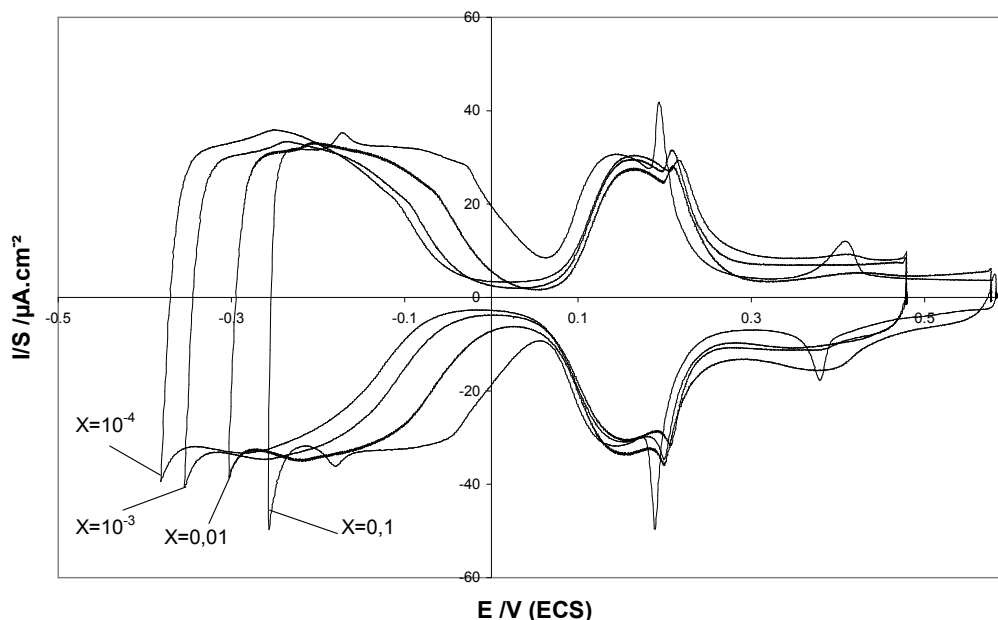


figure I-4 Voltampérogramme sur Pt(111) en milieu sulfate pour différentes concentration en acide : 0,5 M Na_2SO_4 + x.0,5 M H_2SO_4 . $V_b=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure I-4 présente l'évolution des voltampérogrammes lorsque la concentration en H^+ change alors que la concentration totale en ions sulfate (SO_4^{2-}) et hydrogènesulfate (HSO_4^-) reste constante. Nous constatons que l'état habituel se déplace avec le pH d'environ -60 mV/unité pH. Ce résultat paraît cohérent avec le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène avec transfert d'un électron à l'électrode. En revanche, l'état inhabituel est peu influencé par la variation de pH, ce qui exclut la simple réaction d'adsorption d'hydrogène. Pour cerner les mécanismes mis en jeu, nous avons fait varier la concentration globale en sulfates à pH constant comme le montre la figure I-5 :

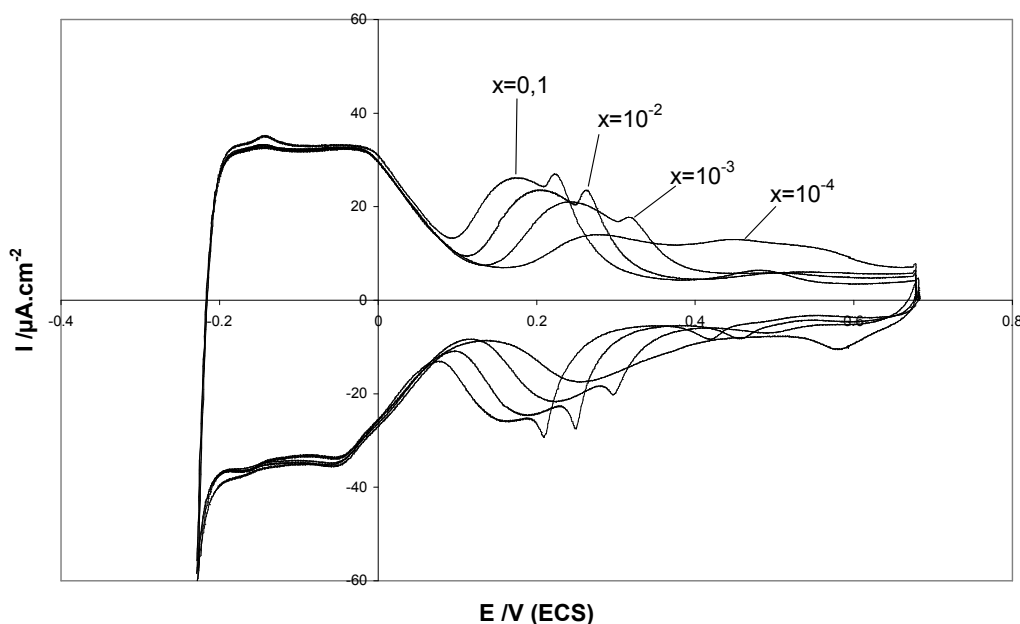


figure I-5 Voltampérogramme sur Pt(111) à pH constant : 0,5 M $HClO_4$ + x.0,5 M H_2SO_4 . $V_b=50$ mV.s⁻¹.

A pH constant, l'état habituel ne se déplace pas en potentiel avec la variation en concentration en acide sulfurique, donc avec la concentration globale en sulfate et en hydrogènesulfate. Ceci confirme le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène et souligne son insensibilité à la nature et la quantité des anions présents. Lorsque nous diminuons la concentration en sulfates, l'état inhabituel se déplace vers les hauts potentiels à raison de 40 mV pour une diminution d'un facteur dix de la concentration. Cependant, à partir d'une certaine dilution en sulfates ($\approx 10^{-5}$ mol.l⁻¹), le voltampérogramme est très déformé et l'attribution des pics devient délicate. Nous n'assistons pas à un passage progressif de l'état inhabituel en milieu sulfurique à celui en milieu perchlorique. L'attribution à des réactions chimiques identiques n'est donc pas évidente.

Enfin, des mesures ont été réalisées en milieu perchlorique en faisant varier le pH tout en conservant la concentration en anions perchlorate constante [13,14]. La figure I-6 reproduit ces mesures :

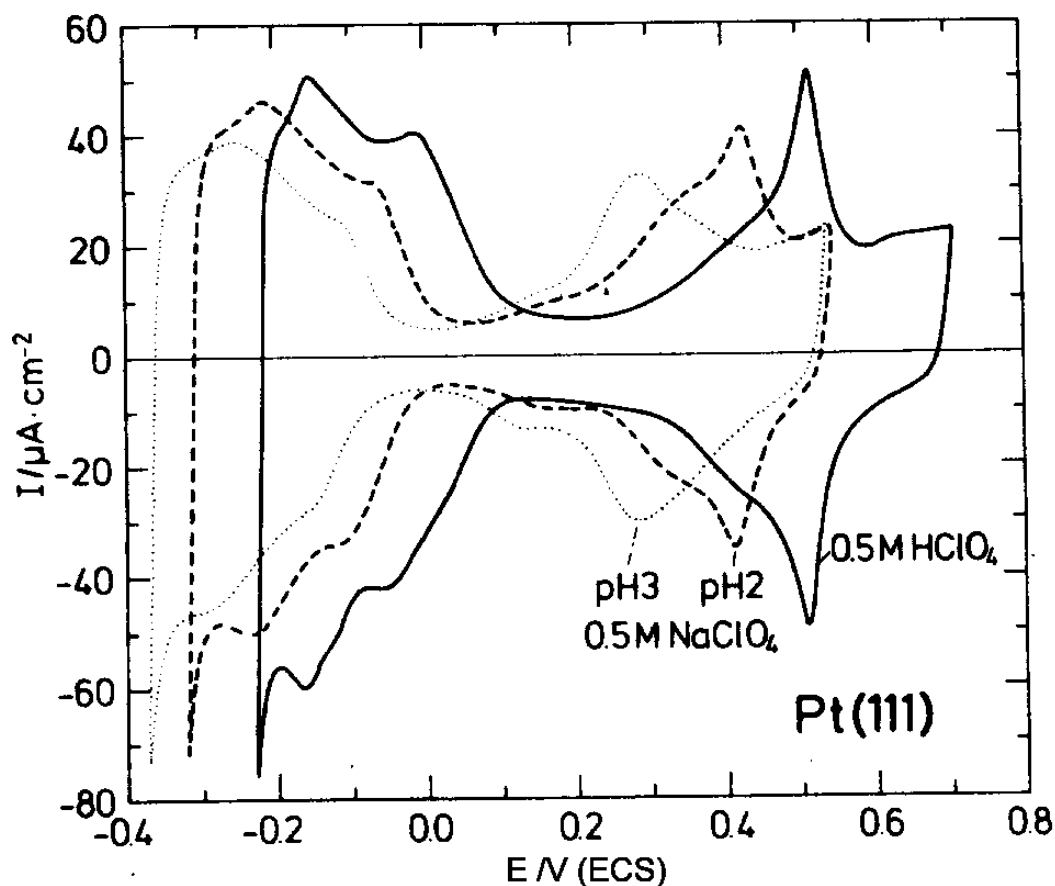


figure I-6 Voltampérométrie sur Pt(111) suivant le pH en milieu perchlorique. $V_b=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. D'après Kolb et al. [13]

Nous constatons sur la figure I-6 que les états habituel et inhabituel en milieu perchlorique se déplacent de la même façon avec le pH, à raison de 60 mV/pH . Si ce résultat n'est pas surprenant pour l'état habituel et le mécanisme proposé correspondant, il suggère à l'inverse une réaction mettant en jeu des ions hydrogène provenant de la solution pour l'état inhabituel. Néanmoins, supposer que les anions perchlorates, faiblement adsorbés, favoriseraient une adsorption forte de l'hydrogène est une hypothèse osée.

I.2.5. Premières propositions d'interprétations

Sur l'ensemble de ces observations et par analogie avec l'adsorption sur Au(111), Kolb [13] déduit que l'état inhabituel correspond à l'adsorption spécifique des sulfates et

hydrogénosulfates en milieu sulfurique. A l'opposé, en milieu perchlorique ou fluorhydrique, cet état inhabituel serait dû à l'adsorption d'hydroxyl provenant de la dissociation de l'eau.

Cette dernière interprétation est cohérente avec la stabilité en potentiel, par rapport à une électrode de référence à hydrogène, de l'état inhabituel, observée aussi bien par G. Guinet [15] que par D. Armand [8].

A l'inverse, le mécanisme proposé par Kolb en milieu sulfurique pose des problèmes. Lorsque le pH varie alors que la concentration totale en sulfate et hydrogénosulfate reste constante, les concentrations individuelles des ions sulfate et hydrogénosulfate évoluent également. Or la position de l'état inhabituel reste constante par rapport au potentiel de l'électrode au calomel saturée. Pour parvenir à un tel résultat, il serait nécessaire que les sulfates et hydrogénosulfates s'adsorbent spécifiquement de la même façon, ce qui serait surprenant pour deux espèces de charges électriques différentes. Enfin, ceci ne permet pas d'expliquer le déplacement de seulement +10 mV (ECS) observé par G. Guinet [15] lors d'une dilution d'un facteur 10 de la solution d'acide sulfurique.

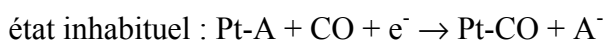
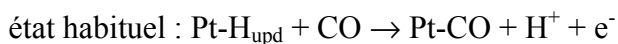
I.3. Etudes électrochimiques complémentaires

I.3.1. Chronocoulométrie

Shi et al. [16] ont montré, sur Au(111), à partir de mesures par chronocoulométrie et de considérations thermodynamiques, qu'il était possible de déterminer les quantités des différentes espèces adsorbées. Dans le cas de Pt(111), l'analyse nécessitait la connaissance du point de charge nulle. Savich et al. [17] ont pu contourner cette difficulté dans le cas de Pt(111). Ces auteurs ont trouvé que l'état inhabituel, en milieu sulfurique, provenait majoritairement de l'électrosorption des ions hydrogénosulfate et non des ions hydrogène ou sulfate. Cette "note préliminaire" devait être suivie d'un article plus détaillé qui n'a pas été publié à ce jour. Nous remarquerons que ces travaux se fondent sur l'hypothèse que seules les espèces présentes en solution (H_2O , H^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-}) s'adsorbent. Elle n'intègre pas la possibilité d'adsorption d'espèces formées par réaction chimique à l'interface. Lors d'une communication orale, J. Lipkowski a reconnu que les données expérimentales pouvaient tout aussi bien être interprétées avec des calculs prenant en compte l'adsorption d'espèces OH, les considérations thermodynamiques ne permettant pas de découpler les deux modèles.

I.3.2. Déplacement par adsorption de monoxyde de carbone

Feliu et al. [18] ont étudié l'adsorption du monoxyde de carbone CO sur les faces bien définies du platine en milieu acide. Ils ont d'abord vérifié que le CO, bien que thermodynamiquement instable pour tout potentiel supérieur à celui de l'hydrogène, ne s'oxydait pas de façon significative avant +700 mV (ERH). Ensuite, ces auteurs ont constaté qu'une fois la solution débarrassée de son CO dissous et après que celui initialement présent sur l'électrode ait été oxydé à haut potentiel, ils retrouvaient les voltampérogrammes standards, signe d'une bonne conservation de la surface de l'électrode. De là, ils ont réalisé des mesures de courant transitoire lors de l'adsorption de CO sur le platine à différents potentiels fixes, inférieurs à +700 mV (ERH). En milieu perchlorique, Feliu et al. [19] ont observé une charge totale associée au courant transitoire positive dans l'état habituel. Celle-ci s'annule entre les deux états et devient légèrement négative au début de l'état inhabituel. Les auteurs n'ont pas pu aller au delà en potentiel à cause de l'oxydation spontanée du CO. Ils ont, dans un premier temps, déduit que les états habituels et inhabituels n'étaient pas associés aux mêmes réactions électrochimiques et que l'électrode Pt(111) ne devait pas présenter d'adsorption spécifique aux potentiels compris entre les deux états. Ces auteurs ont associé le potentiel auquel la charge de déplacement est nulle au PZTC (Potential of Zero Total Charge) défini par Frumkin et al. [20]. Les charges ainsi déterminées sont en accord avec celles associées au voltampérogramme ce qui permet de supposer raisonnablement que le CO a chassé toutes les espèces adsorbées. Dès lors, Feliu et al. ont proposé [21] un mécanisme pour chaque état :



L'hypothèse d'adsorption de l'hydrogène se renforce dans le cas de l'état habituel. En revanche pour l'état inhabituel, une espèce anionique semble intervenir.

Feliu et al. ont réalisé le même type de mesures en milieu sulfurique [22,23]. Ces auteurs ont obtenu des résultats similaires avec un PZTC situé entre les deux états. Ils ont aussi pu mesurer le courant de déplacement par le CO pour des potentiels supérieurs à celui de l'état inhabituel. Ils ont trouvé une charge négative correspondant à un électron pour trois atomes de platine. Ces chercheurs proposent les mêmes mécanismes réactionnels qu'en milieu perchlorique mais dans aucun des deux cas, l'adsorption de CO ne permet d'obtenir des informations plus précises sur les espèces mises en jeu. Kolb et al. ont proposé, pour leur part, une autre méthode de détermination du PZTC. Ils ont mesuré le courant transitoire lors de l'immersion de l'électrode après préparation de la surface dans l'ultra-vide. Pour l'acide

perchlorique, ces résultats ont été présentés dans une "preliminary note" [24]. Cette équipe a trouvé le PZTC à un potentiel de 0,58 V (Ag/AgCl), soit au dessus de l'état inhabituel. Même si l'ensemble des mesures paraît assez cohérent, ce résultat est très différent de celui de Feliu et al. Comme ce résultat n'a pas été confirmé par une publication complète, nous ne le prendrons pas en compte pour l'instant.

I.3.3. Mesures d'impédance

Relativement peu d'études ont été publiées sur l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux surfaces bien définies du platine. G. Guinet [15] a réalisé les premières mesures d'impédance sur faces bien caractérisées du platine. Cette auteur a travaillé en milieu sulfurique sur Pt(111). Elle a observé deux domaines bien distincts. Le premier, à bas potentiel, correspond à l'état habituel. Pour celui-ci l'auteur parvient à mesurer des cinétiques réactionnelles. Le deuxième domaine, à potentiel plus élevé, est associé à l'état inhabituel et pour celui-ci G. Guinet n'a pu déterminer qu'une capacité globale haute fréquence sans distinguer plusieurs phénomènes.

Les principaux travaux de spectroscopie d'impédance ont été conduits par Conway et al. [25]. Ces auteurs ont réalisé des mesures en milieu sulfurique pour des potentiels compris entre le dégagement d'hydrogène et l'adsorption de l'oxygène. Ils ont utilisé quatre faces différentes : (100), (111), (110) et (311). Ils n'ont toutefois obtenu des résultats exploitables que sur les faces (100) et (311). Ils ont distingué l'adsorption de l'hydrogène, relativement lente, de la charge de la double couche. Sur les deux autres faces (110) et (100), aux fréquences accessibles avec leur équipement, ils n'ont pu mesurer qu'une capacité globale et n'ont pas pu distinguer plusieurs phénomènes. Il semblerait donc que l'adsorption d'hydrogène soit plus rapide sur ces deux dernières faces. Elle ne serait pas accessible aux fréquences, inférieures à 100 kHz, des montages usuels d'impédance utilisant un potentiostat.

Langkau et al. [26] ont également réalisé des mesures sur Pt(111) et Rh(111) en présence des anions Cl^- , HSO_4^- et H_2PO_4^- . Ces chercheurs, dans leurs expérimentations, n'ont pas réalisé de mesures hautes fréquences supérieures à celles de Conway et al. [25]. Par ailleurs, leur montage était, a priori, moins adapté pour ce type de mesures. Pourtant ces auteurs ont distingué de nouveaux phénomènes à hautes fréquences. Pour se faire, ils ont réalisé une identification en utilisant de légères variations sur le module du signal, variations qui pourraient tout aussi bien être attribuées aux imperfections du potentiostat. Les interprétations qui en découlent nous paraissent alors hasardeuses et nous n'en tiendrons pas compte.

Enfin, Nishihara et al. [27] ont essayé de réaliser des mesures au niveau des pics IV dits "irréversibles". Ils ont travaillé avec des fréquences comprises entre 5 Hz et 20 kHz pour des potentiels compris entre 0,6 et 0,8 V (ERH). En fait, les points en dessous de 200 Hz présentaient des comportements paradoxaux et ils les ont exclus des identifications paramétriques. Quant aux conclusions qu'ils tirent de leurs expérimentations, elles sont pour le moins ténues et nous ne pouvons les prendre en compte dans le cadre de notre travail.

I.4. Méthodes physiques in situ

Face aux difficultés d'interprétation des données purement électrochimiques, de nombreuses équipes ont essayé de caractériser l'interface électrochimique à l'aide de méthodes physiques de caractérisation. Les surfaces bien définies, possédant un ordre à longue distance, comme la surface Pt(111), sont des "objets" de choix pour ces études. En effet, nous pouvons espérer avoir des propriétés constantes sur de grands domaines et, par conséquent, lors de la sollicitation de la surface, un "signal réponse" plus facile à analyser.

Les analyses ex situ ne peuvent garantir, sauf pour des systèmes électrochimiques dont les protocoles expérimentaux stricts sont validés de façon sûre, une description correcte de l'interface en raison de l'étape d'émersion. Ainsi, très souvent, les analyses in situ par microscopie à effet tunnel [28] et ex situ par diffraction d'électrons lents [45] révèlent des structures de surface différentes. Le recours à des méthodes in situ, sous contrôle de potentiel, devient de ce fait nécessaire. Toutefois, la mise en œuvre de ces moyens d'investigation demeure délicate. Il faut concilier à la fois les contraintes propres à la méthode choisie tout en conservant lors de l'expérience d'électrochimie une propreté de la surface de platine suffisante. Certains métaux comme l'or, qui ne possèdent pas de vertus électrocatalytiques marquées, se contaminent relativement lentement et permettent de réaliser des mesures pendant de nombreuses heures, contrairement au platine qui lui, du fait de sa réactivité, est très sensible aux phénomènes de contamination.

I.4.1. Microscopie à effet tunnel

Plusieurs équipes ont tenté de réaliser des images STM (Scanning Tunneling Microscopy) in situ, sous contrôle de potentiel, d'électrodes monocristallines. Les seuls travaux publiés à ce jour ont été réalisés en milieu sulfurique.

Stimming et al. [28] ont été les premiers à obtenir des images sur Pt(111) en milieu sulfurique. A un potentiel de 0,5 V (ERH), ils ont observé une structure $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ dont la maille

a une aire cinq fois plus grande qu'une maille élémentaire de la surface Pt(111). Ils ont poursuivi leurs mesures à différents potentiels [29]. L'arrangement précédent est visible pour des potentiels allant de celui du "spike" à celui du pic IV "irréversible" (cf. figure I-1). La même structure a été constatée sur d'autres métaux, qu'ils présentent des états inhabituels, comme Rh(111) [30] et Ir(111) [31], ou non, comme Au(111) [32], Cu(111) [33,34,35] et Pd(111) [36]. Dans le cas du platine, ils observent deux taches par maille, une relativement importante et stable en potentiel et l'autre d'intensité plus variable. En se fondant sur des mesures par radiotraceurs [37] qui indiquent une couverture moyenne de 0,16 (hydrogène)sulfates par atome de platine, ils attribuent la tache principale aux sulfates ou hydrogénosulfates et ils suggèrent que la seconde pourrait être associée à une molécule neutre, comme l'eau. Nous aurions ainsi une couverture de 0,2 (hydrogène)sulfate par atome de platine, s'il y a un (hydrogène)sulfate par maille $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$. A raison d'une charge d'un tiers d'électron par atome de platine, nous obtenons un transfert de $5/3=1,67$ électrons par anion. Cette valeur est élevée et seul les sulfates semblent aptes à transférer une telle charge.

Nous pouvons nous interroger sur l'absence de résultats en milieu perchlorique. Une première hypothèse serait de supposer l'absence d'étude. Néanmoins, il est fort peu probable que les équipes qui travaillaient en milieu sulfurique n'aient pas essayé de réaliser des mesures en milieu perchlorique. Nous pouvons plus raisonnablement supposer qu'ils n'ont pas vu "apparaître" d'images comme l'a constaté Itaya [31] sur Ir(111). Ceci peut avoir pour origine, soit l'absence de structure organisée en présence de perchlorate, soit l'impossibilité de révéler celle-ci à cause d'une mobilité importante des anions à l'échelle des temps d'acquisition d'une image STM.

Dans tous les cas, la microscopie à effet tunnel en phase condensée ne fournit que des images topographiques jusqu'à la résolution atomique des surfaces d'étude et ne procure pas d'informations sur la nature des espèces chimiques observées. Le recours à des méthodes de caractérisation des espèces adsorbées elles-mêmes pourrait apporter de nouvelles informations. L'utilisation de spectroscopies électromagnétiques in situ est une voie. Il est alors nécessaire d'utiliser des rayonnements capables de traverser une épaisseur suffisante de solution pour réaliser des mesures sous contrôle de potentiel. Ils doivent aussi interagir avec les espèces adsorbées. Le faible numéro atomique des espèces exclut les interactions avec les rayons X et donc les spectroscopies de type absorption X (EXAFS, XANES). Les seules études [38] réalisées avec ce type de rayonnement l'ont été en diffraction et ont fourni des informations sur les déformations du réseau cristallographique de surface. Au contraire, les

faisceaux infrarouges sont capables de traverser de minces couches de solution sans être totalement absorbés. De plus, ils interagissent bien avec les molécules à travers les vibrations de leurs liaisons.

I.4.2. Spectroscopie Infrarouge de surface

I.4.2.1. Milieu sulfurique

La première méthode mise en œuvre a été la spectroscopie infrarouge par réflexion sur la surface des électrodes. Les spectres sont obtenus par différence entre deux séries de spectres, l'une au potentiel d'étude, l'autre à un potentiel de référence pour lequel les espèces étudiées sont supposées peu adsorbées. Pour les systèmes qui nous intéressent, ces espèces peuvent être les sulfates, les perchlorates, l'eau et éventuellement d'autres espèces qui pourraient se former à la surface de l'électrode. En revanche, les espèces monoatomiques comme les chlorures ne présentent pas ou peu de signature en infrarouge. Les protons constituent un cas particulier. Soit nous sommes en présence d'un ion solvaté sous la forme H_3O^+ qui peut posséder des liaisons chimiques et qui peut donc interagir avec un rayonnement infrarouge. Soit l'atome d'hydrogène est adsorbé à l'état déchargé et possède une liaison avec le substrat de platine, d'où une signature infrarouge.

Kunimatsu et al. [39] ont été les premiers à réaliser des mesures sur platine polycristallin. Ils ont pu attribuer les pics situés aux énergies comprises en 1100 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} à certaines vibrations des sulfates et hydrogénosulfates, alors que celui vers 1641 cm^{-1} est associé aux molécules d'eau adsorbées. Ils ont observé des évolutions suivant le potentiel imposé à l'électrode. Ces transformations concernent aussi bien la position que l'intensité ou la largeur des pics enregistrés. Ils ont ainsi extrait des informations concernant les excès surfaciques des anions et le potentiel de charge nulle, montrant tout l'intérêt de cette méthode d'analyse.

Ces travaux ont été étendus à la face (111) du platine par Yeager et al. [40] en solution H_2SO_4 0,05 M. Ces auteurs observent des différences importantes par rapport au platine polycristallin entre 1100 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} . Dans cette zone, deux pics apparaissent, l'un attribué aux sulfates, l'autre aux hydrogénosulfates. Alors que sur platine polycristallin, ces pics présentent des intensités comparables, le pic attribué aux hydrogénosulfates devient prédominant sur Pt(111). De plus, ce pic montre une importante dépendance en potentiel qui est attribuée à une rétro-donation d'électrons du métal vers les anions. Enfin, l'absence de

vibration correspondant à des modes asymétriques suggère que les hydrogénosulfates seraient liés au platine par leurs trois atomes d'oxygène comme le montre la figure I-7 :

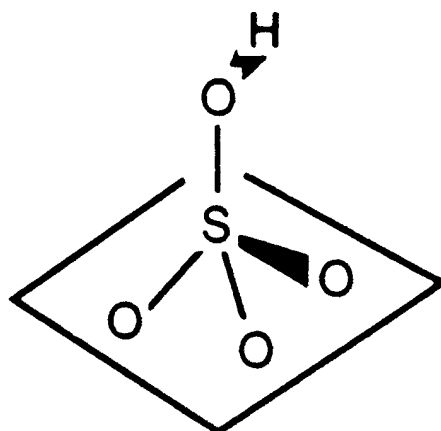


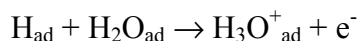
figure I-7 Adsorption supposée des hydrogénosulfates sur Pt(111). D'après P.W. Faguy et al. [40]

Iwasita et al. [41,42] ont réalisé d'autres mesures en présence de sulfates, mais en solutions plus diluées (K_2SO_4 : $5 \cdot 10^{-4}$ – $2,5 \cdot 10^{-2}$ M) dans des milieux tamponnés par HF/KF (pH 2,8 et 0,23). Ces chercheurs obtiennent des spectres assez différents et en tirent des conclusions opposées dans certains cas. Ainsi, ils trouvent que l'espèce majoritairement adsorbée à haut potentiel est l'anion sulfate. Celui-ci paraît, par contre, toujours s'adsorber de manière triplement pontée. La présence d'une bande de vibration asymétrique trahirait l'absence de site particulier pour cette adsorption, voire une mobilité des anions.

Le fait de trouver un anion spécifiquement adsorbé différent de celui trouvé par Yeager et al. [40] est assez gênant. En effet, la spécificité d'un anion vis-à-vis de l'adsorption ne devrait pas trop dépendre des concentrations relatives de l'un ou de l'autre, ni du pH de la solution.

Du fait de ces résultats divergents, Ito et al. [43,44] ont réalisé de nouvelles mesures dans la même gamme d'énergie (de 1000 cm^{-1} à 1400 cm^{-1}) en solution dans 0,5 M H_2SO_4 . Ces chercheurs obtiennent des spectres semblables à ceux de Yeager et al. [40] et en déduisent aussi que ce sont les hydrogénosulfates qui sont majoritairement adsorbés. Ils sont cependant moins catégoriques concernant la façon dont ceux-ci s'adsorbent. Ils considèrent qu'une liaison de l'anion par l'atome d'oxygène de l'hydroxyl permet également d'expliquer les spectres mesurés. Ces auteurs ont, par la suite [45], étendu leurs travaux à l'ensemble du

spectre infrarouge, étudiant ainsi les vibrations de H₂O, H₃O⁺ et Pt-H. Pour l'état habituel, de +0,05 V (ESH) à +0,3 V (ESH), ils constatent une diminution progressive de l'intensité des bandes de Pt-H et H₂O adsorbé alors que celle associée à H₃O⁺ adsorbé augmente corrélativement. Ils proposent, pour l'état habituel, le mécanisme suivant :



La nature de H₃O⁺ adsorbé n'est pas clairement définie dans la publication. Il ne peut s'agir de H₃O⁺ spécifiquement adsorbé, car alors, il serait sous forme totalement déchargée H_{ad}. S'il s'agit d'H₃O⁺ présent au plan externe de Helmholtz, alors, sa quantité devrait plutôt diminuer avec l'augmentation du potentiel appliqué.

Au delà de 0,4 V (ESH), des changements interviennent dans les vibrations de H₂O. Les auteurs les attribuent à une séparation partielle des molécules d'eau adsorbées par rapport à la solution, peut-être due à une coadsorption avec un anion spécifiquement adsorbé. Toutefois, ils ne précisent pas la nature de l'anion dans cette publication.

1.4.2.2. Milieu perchlorique

Ito et al. [44] ont aussi analysé la signature en infrarouge de l'adsorption en présence d'acide perchlorique. Ils mesurent un signal attribué aux anions perchlorates qui apparaît à +500 mV (ESH), passe par un maximum en intensité vers +800 mV (ESH) puis décroît jusqu'à s'annuler à +1100 mV (ESH). Ce signal est attribué au même type de vibration que pour les hydrogénosulfates avec une adsorption par un ou trois atomes d'oxygène.

Iwasita et al. [46] ont conduit des travaux plus détaillés en milieu perchlorique. Ils ont enregistré les spectres dans HClO₄ 0,1 M, entre 4000 cm⁻¹ et 1300 cm⁻¹. Ils ont ensuite analysé l'évolution des deux principaux pics d'adsorption, vers 3100 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹. Ces deux pics sont associés à des vibrations des molécules d'eau adsorbées. Leurs caractéristiques, aussi bien en position, qu'en intensité et en largeur à mi-hauteur, varient brusquement lorsque le potentiel appliqué à l'électrode est voisin de +350 mV (ERH). Ces phénomènes sont attribués, en partie, au retournement des molécules d'eau lors de l'inversion de charge du métal au point de charge nulle (point of zero charge, PZC). Le reste aurait pour origine la formation d'hydroxyl suivant le processus proposé par Kolb [13]. Ce potentiel correspond à la borne supérieure de l'état habituel. Il est de plus semblable au PZTC déterminé par Feliu et al. [19].

De façon générale, la spectroscopie infrarouge ne donne que des informations globales sur l'interface. Elle ne permet pas de distinguer directement les espèces présentes au plan externe de Helmholtz de celles spécifiquement adsorbées au contact de l'électrode. De plus, la

détermination des spectres infrarouge se réalise par soustraction d'un spectre de référence. Nous n'avons donc qu'une mesure relative, dépendante du potentiel choisi pour le spectre de référence. Il serait, de notre point de vue, plus intéressant de pouvoir obtenir directement les spectres des espèces adsorbées à l'interface.

I.4.3. Génération de fréquence somme

La spectroscopie par génération de fréquence somme (sum frequency generation, SFG), de par les règles de sélections mises en jeu, permet d'obtenir directement un spectre des espèces adsorbées, sans contribution de la solution. Tadjeddine et al. [47,48] ont réalisé des expérimentations au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) avec le laser CLIO (Centre Laser Infrarouge d'Orsay). Ils ont travaillé sur les différentes faces du platine, dans H_2SO_4 0,05 M et 0,1 M, entre 1600 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} . Par rapport aux mesures infrarouge classiques, ils enregistrent, à bas potentiel, un pic supplémentaire autour de 2000 cm^{-1} . Ils l'attribuent à la liaison hydrogène entre l'hydrogène adsorbé sur le platine et des molécules d'eau. Ce pic est dédoublé, témoignant de l'existence de deux adsorptions différentes des atomes d'hydrogène, qui pourraient provenir de la formation de dimères avec des molécules d'eau adsorbées. L'intensité de ce pic diminue lorsque le potentiel augmente mais ne disparaît pas complètement au début de l'état inhabituel. Il semblerait donc qu'une partie de la coulométrie de l'état inhabituel ait pour origine la désorption d'atomes d'hydrogène.

Ces résultats sont intéressants mais les mesures nécessiteraient d'être reprises en étendant le domaine d'acquisition des spectres. Vers les hautes énergies, aux environs de 3000 cm^{-1} , nous pourrions espérer mesurer certaines vibrations des molécules d'eau adsorbées. A l'opposé, vers les grandes longueurs d'onde, que seul un équipement comme CLIO permet théoriquement d'atteindre, nous devrions distinguer les vibrations des anions adsorbés. Nous pourrions dès lors étudier les perchlorates. De telles mesures n'ont pas encore été réalisées, certainement à cause des très nombreuses difficultés expérimentales rencontrées, comme nous avons pu le constater au cours de nos essais concernant le cas du cuivre. Dans l'attente, nous devons nous satisfaire des résultats sur la liaison Pt-H.

I.4.4. Génération de seconde harmonique

Enfin, la génération de seconde harmonique (SHG, second harmonic generation) permet d'obtenir quelques informations sur l'état électronique de l'interface. Lynch et al. [49] ont réalisé une campagne de mesures. Ils observent des évolutions dans l'intensité du signal

général, avec le potentiel et la nature des anions présents. En particulier, les états inhabituels en milieux perchlorique et sulfurique ne semblent pas avoir pour origine les mêmes réactions interfaciales. Malheureusement, la SHG ne permet pas d'aller plus avant dans l'analyse de l'interface électrochimique.

I.4.5. Traceurs radiochimiques

Wieckowski et al. [50] ont essayé de déterminer les quantités d'espèces s'adsorbant à l'interface en utilisant des radio-isotopes du soufre pour l'acide sulfurique. Leur étude n'a donc pu être réalisée qu'en présence d'(hydrogène)sulfates. Sur Pt(111), ces auteurs ont observé un accroissement de la quantité d'(hydrogène)sulfates corrélé avec l'état inhabituel, mais avec des quantités globales d'(hydrogène)sulfates faibles, de l'ordre d'une molécule pour dix atomes de platine. De plus, ces valeurs sont très différentes de celles obtenues par le même auteur [17] à partir de considérations thermodynamiques. Or, d'après Parsons [51], ces deux méthodes devraient fournir des résultats identiques. Enfin, comme pour la spectroscopie infrarouge, les radiotraceurs ne donnent qu'une information globale sur les espèces présentes à proximité de l'interface sans fournir d'information sur leur position spatiale au sein de cette interface.

I.4.6. Autres méthodes

Nous terminerons cette revue bibliographique en citant deux méthodes visant à déterminer les accumulations d'espèces chimiques à la surface de l'électrode ou dans une zone proche de celle-ci.

La microbalance à quartz a été utilisée par Shimazu et al. [52] pour mesurer les masses des espèces adsorbées sur surface de platine. Cette méthode ne peut malheureusement s'appliquer que sur des films minces de platine et ne peut donc être utilisée avec des monocristaux. De plus, les résultats obtenus sur platine polycristallin ne peuvent être extrapolés à Pt(111). Nous pourrions envisager de réaliser des orientations préférentielles de la surface du platine polycristallin en effectuant des traitements électrochimiques préliminaires comme l'a testé Arvia [53]. Malheureusement, les voltampérogrammes obtenus sur les surfaces d'orientation préférentielle (111) sont de médiocre qualité et ne semblent pas rendre compte des propriétés particulières de cette surface.

Cairns et al. [54] ont essayé de déterminer les flux de matières à proximité de la surface de l'électrode en mesurant la déflexion d'un faisceau laser au cours d'un voltampérogramme. Les mesures ont été réalisées sur platine polycristallin en présence de

différents anions (ClO_4^- , H_2PO_4^- et Cl^-). Cette méthode mériterait d'être étendue à l'étude des surfaces bien définies.

I.5. Conclusion

Dans le domaine de l'électrochimie interfaciale, le comportement spécifique de la surface Pt(111) dans divers milieux acides a intrigué de nombreux chercheurs. L'état habituel, malgré sa forme voltampérométrique particulière, n'a pas suscité d'intérêt excessif et est attribué à l'adsorption d'hydrogène. L'état inhabituel, resté sans réponse théorique satisfaisante à ce jour, a retenu de façon plus marquée l'attention des chercheurs. Ceux-ci ont eu recours à des approches expérimentales diverses pour caractériser et essayer de comprendre l'origine de ce phénomène. Nous ne pouvons pas ignorer la présence des anions de l'acide à des potentiels supérieurs au point de charge nulle du métal. En particulier, plusieurs méthodes physiques permettent d'envisager leur présence à l'interface métal-solution. En revanche, il est plus difficile de quantifier cette présence. Pour ce qui concerne le cas de l'acide sulfurique, les radiotraceurs donnent des valeurs relativement faibles et il devient difficile de leur attribuer toute la coulométrie observée sans associer des transferts de charge de plusieurs électrons pour chaque (hydrogène)sulfate. Il serait utile d'envisager d'autres phénomènes se produisant à l'interface. En milieu perchlorique, peu d'études ont été réalisées et l'hypothèse développée par Kolb [13], attribuant l'état inhabituel à l'adsorption d'OH, reste raisonnable. Enfin, quel que soit l'acide considéré, aucun argument scientifique décisif ne vient expliquer le comportement original de la surface Pt(111) par rapport à ceux obtenus sur les autres faces principales du platine.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes des réactions ayant lieu à l'interface électrochimique. Elle peut fournir des renseignements sur les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques des mécanismes mis en jeu. Dans le cas des phénomènes d'électrosorption, nous pouvons espérer extraire de ces mécanismes des informations sur la nature des espèces intervenant à l'interface et sur leurs éventuelles interactions.

Des études par impédance sur Pt(111) à des fréquences supérieures à celles atteintes par Conway [25] devraient nous permettre d'avoir accès à de nouvelles caractéristiques thermodynamiques concernant l'adsorption d'hydrogène. En particulier, pour l'état inhabituel, peut-être sera-t-il possible de mettre en évidence l'existence de plusieurs phénomènes d'électrosorption. Nous devons donc, dans notre étude, réaliser des mesures à des fréquences

supérieures à 10 kHz et jusqu'aux valeurs de fréquences les plus élevées accessibles à nos appareillages.

Toutefois, la simple augmentation de fréquence risque de ne pas suffire pour l'obtention de résultats nouveaux. En effet, en l'absence d'électrolyte support, ce sont les mêmes espèces qui viennent s'adsorber au plan externe de Helmholtz et qui ensuite participent aux réactions d'électrosorption. Cette difficulté peut être levée en utilisant un électrolyte support. Nous aurons recours, dans la mesure du possible, à des espèces chimiques supposées non-électroactives comme électrolyte support.

Bibliographie

- 1 P. Ross., *J. Electrochem. Soc.*, 126-1 (1979) 67
- 2 René Faure, Thèse, INPG, Grenoble (1982)
- 3 L.A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 484 (2000) 73
- 4 N. P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *Electrochemistry Communication*, 2 (2000) 487
- 5 J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205
- 6 F. Wagner and P. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 141
- 7 F. Wagner and P. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 250 (1988) 301
- 8 Dominique Armand, Thèse, Paris VI (1986)
- 9 F.T. Wagner, P.N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 141
- 10 M. Climent, M. Valls, J.Feliu, A. Aldaz and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 326 (1992) 113
- 11 T. Fukuda, A. Aramata, *J. Electroanal. Chem.*, 467 (1999) 112
- 12 J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 211
- 13 K. Jaaf-Golze, D. Kolb and D. Scherson, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 353
- 14 V. Lazarescu, J. Clavilier, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 931
- 15 Gisèle Guinet, Thèse, INPG, Grenoble (1981)
- 16 Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 366 (1994) 317
- 17 W. Savich, S.-G. Sun, J. Lipkowski, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 388 (1995) 233
- 18 J. Feliu, J. Orts, A. Fernandez-Vega, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990) 191
- 19 J. Clavilier, R. Albalat, R. Gomez, J. Orts, J. Feliu and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 330 (1992) 489
- 20 A. Frumkin and O. Petrii, *Electrochimica Acta*, 20 (1975) 347
- 21 J. Orts, R. Gomez, J. Feliu, A. Aldaz and J. Clavilier, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 1519
- 22 J. Feliu, J. Orts, R. Gomez, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 372 (1994) 265
- 23 Gamboa-Aldeco, Rhee, Nahle, Wang, Zhang, Richards, Rikvold, Wieckowski, *ECS Symp. Vol. 94-21* (1994) 184
- 24 U.W. Hamm, D. Kramer, R.S. Zhai, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 414 (1996) 85

-
- 25 S. Morin, H. Dumont and B. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, 412 (1996) 39
- 26 T. Langkau, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 909
- 27 C. Nishihara, H. Nozoye, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 527
- 28 A.M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming, R. Vogel, *Surface Science*, 324 (1995) L343
- 29 A. Funtikov, U. Stimming and R. Vogel, *J. Electroanal. Chem.*, 428 (1997) 147
- 30 L.-J. Wan, S.-L. Yau, K. Itaya, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 9507
- 31 L.-J. Wan, M. Hara, J. Inukai, K. Itaya, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 6978
- 32 G. J. Edens, X. Gao, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 375 (1994) 357
- 33 M. Wilms, P. Broekmann, M. Kruft, Z. Park, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surface Science*, 402 (1998) 83
- 34 M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surface Science*, 416 (1998) 121
- 35 P. Broekmann, M. Wilms, M. Kruft, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *J. Electroanal. Chem.*, 467 (1999) 307
- 36 L.-J. Wan, T. Suzuki, K. Sashikata, J. Okada, J. Inukai, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, 484 (2000) 189
- 37 M.E. Gamboa-Aldeco, E. Herrero, P.S. Zenelay, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 348 (1993) 451
- 38 I. Tidswell, N. Markovic and P. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 376 (1994) 119
- 39 K. Kunimatsu, M. Samant and H. Seki, *J. Electroanal. Chem.*, 258 (1989) 163
- 40 P.W. Faguy, N. Markovic, R.R. Adzic, C.A. Fierro, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 289 (1990) 245
- 41 F. Nart, T. Iwasita, M. Weber, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 961
- 42 T. Iwasita, F.C. Nart, A. Rodes, E. Pastor, M. Weber, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 53
- 43 H. Ogasawara, Y. Sawatari, J. Inukai and M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 358 (1993) 337
- 44 Y. Shingaya and M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 372 (1994) 283
- 45 Y. Shingaya, K. Hirota, H. Ogasawara and M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 409 (1996) 103
- 46 T. Iwasita and X. Xia, *J. Electroanal. Chem.*, 411 (1996) 95
- 47 A. Peremans, A. Tadjeddine, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 7197
- 48 A. Peremans, A. Tadjeddine, *J. Electroanal. Chem.*, 409 (1996) 115
- 49 M.L. Lynch, B.J. Barner, J.M. Lantz, R.M. Corn, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 1271
- 50 A. Wieckowski, P. Zelenay, K. Varga, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 1247
- 51 R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 484 (2000) 97
- 52 K. Shimazu and H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, 341 (1992) 361

53 A. Arvia, R. Salvarezza, W. Triaca, *Electrochimica Acta*, 34 (1057) 1989

54 E.D. Bidoia, F. McLarnon, E. J. Cairns, *J. Electroanal. Chem.*, 482 (2000) 75

Chapitre II. Mesures d'impédance d'électrosorption en l'absence d'électrolyte support

La spectroscopie d'impédance électrochimique [1] consiste à appliquer à un système invariant dans le temps et à l'état stationnaire (l'état d'équilibre pour l'électrosorption) des perturbations sinusoïdales autour de cet état, d'amplitude suffisamment faible pour rester dans un domaine linéaire, et à mesurer la réponse de ce système. Dans le cas le plus habituel, nous imposons des variations de potentiel autour d'un potentiel d'électrode déterminé, nous mesurons le courant sinusoïdal résultant et nous en déduisons la fonction de transfert [2] du système. Nous réalisons alors un spectre en répétant la mesure à différentes fréquences.

La mise en œuvre de cette technique est généralement aisée au sein d'un laboratoire d'électrochimie. Elle ne nécessite habituellement pas de cellule électrochimique spécifique et des appareils de mesure commerciaux (potentiostat + analyseur de fonction de transfert) sont disponibles. Toutefois la grande rapidité des systèmes d'électrosorption sur Pt(111) (comportement "réversible" des pics voltampérométriques même à forte vitesse de balayage) impose d'étendre ces mesures jusqu'aux hautes fréquences (proche du mégahertz), pour lesquelles l'utilisation des potentiostats usuels pose problème. En outre des cellules et circuits électriques compacts doivent, dans ce cas, être étudiés.

II.1. Mesures jusqu'aux hautes fréquences

II.1.1. Impédance d'électrosorption simplifiée

L'électrosorption d'une espèce en l'absence d'électrolyte support correspond à l'adsorption spécifique de cette espèce, plus ou moins désolvatée, directement au contact des atomes de l'électrode métallique. Nous évoquons alors le concept d'adsorption au plan interne de Helmholtz (Inner Helmholtz Plan, IHP), parmi et en remplacement des molécules de solvant qui constituent l'essentiel de la première couche adsorbée. De plus, il existe également une adsorption purement électrostatique d'espèces encore solvatées dans la couche diffuse. Cette dernière couche se réduit, dans les solutions assez concentrées que nous utiliserons afin de limiter la résistance de l'électrolyte, à une couche très mince au niveau du plan externe de Helmholtz (Outer Helmholtz Plan, OHP).

Dans le premier cas (électrosorption), il y a généralement transfert partiel d'électrons, déplacement de l'espèce dans le champ électrique de la double couche (avec courant de déplacement si l'espèce est chargée), puis modification du nombre et/ou de l'orientation des molécules de solvant. Nous pouvons dès lors définir, pour une espèce 1 donnée, un nombre équivalent d'électrons intervenant lors de son électrosorption. Ce nombre équivalent

d'électrons définit la valence d'électrosorption γ_1 (positive pour un cation, négative pour un anion).

Dans le cas d'une adsorption électrostatique à l'OHP, il s'agit de la charge initiale de la double couche à partir d'espèces en solution. Si nous sommes en présence d'un électrolyte support, la concentration superficielle de l'espèce 1 dans la couche diffuse (à l'OHP) Γ_1^{OHP} , proportionnelle à sa concentration en solution, est négligeable. Alors, sa concentration superficielle globale Γ_1 qui correspond, selon la terminologie de Gibbs, à un excès superficiel relatif de l'espèce 1, se réduit à celle concernant l'électrosorption Γ_1^{IHP} . Dès lors, nous avons un découplage entre les phénomènes se déroulant à l'OHP et ceux intervenant à l'IHP, donc un système électrochimique bien défini. En l'absence d'électrolyte support, nous devons considérer l'espèce dans ses deux états "adsorbés" (à l'OHP et à l'IHP). Les modèles thermodynamiques et cinétiques seront, dans ces conditions, très compliqués. Nous remarquerons cependant que pour l'hydrogène adsorbé sur Pt, même en l'absence d'électrolyte support, le rapport $\Gamma_1^{\text{IHP}}/\Gamma_1^{\text{OHP}}$ n'est pas inférieur à 20 (coulométrie globale importante par rapport à la charge de double couche). Dans ce chapitre, nous avons délibérément choisi d'utiliser un modèle simple C , R_1 et C_1 tiré de l'impédance d'électrosorption avec électrolyte support (cf. III.1.2.1), en supprimant l'impédance de diffusion mais en conservant en mémoire cette simplification (ions actifs présents uniquement à l'IHP) qui devra être rediscutée dans le cas éventuel de difficultés d'interprétation. Alors, l'équilibre entre l'espèce en solution ($B_1^{Z_1}$) et son état adsorbé ($B_{1,ad}^{Z_1+\lambda_1}$) : $B_1^{Z_1} \rightleftharpoons B_{1,ad}^{Z_1+\lambda_1} + \lambda_1 e^-$ peut être représenté par le circuit de la figure II-1 :

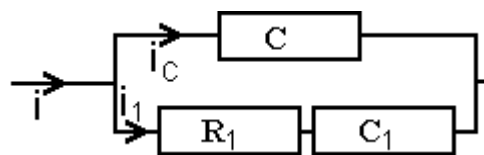


figure II-1 Circuit électrique équivalent simplifié pour l'électrosorption de l'espèce 1 en l'absence d'électrolyte support.

où $i = i_C + i_1$ avec $i_1 = -\gamma_1 \cdot F \cdot d\Gamma_1/dt$.

Nous avons respectivement :

$$C = \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right)_{\Gamma_1} \text{ capacité haute fréquence}$$

$$R_1 = \frac{RT}{|\gamma_1| \cdot F \cdot i_{0,1}} \text{ résistance d'électrosorption}$$

$$C_1 = -\gamma_1 F \Gamma_M \left(\frac{d\theta}{dE} \right)_{\mu_1} = \gamma_1^2 F^2 \left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \mu_1} \right)_E$$

avec $\theta = \Gamma_1/\Gamma_{1,M}$, $\Gamma_{1,M}$ concentration superficielle maximale et $i_{0,1}$ densité de courant d'échange d'électrosorption à l'équilibre. μ_1 représente le potentiel chimique de l'espèce 1 au sein de la solution et Q la charge du métal de l'électrode par unité de surface.

En voltampérométrie lente, nous mesurons $i = (C+C_1).dE/dt$ et pour l'hydrogène sur platine, C est très inférieur à C_1 .

Pour une isotherme d'adsorption de type Frumkin, le potentiel chimique de l'espèce adsorbée est de la forme :

$$\mu_{1,ad} = \mu_{1,ad}^\circ + RT \left(\ln \frac{\theta}{1-\theta} + g\theta \right) \text{ avec } g \text{ facteur d'interaction (positif en cas de}$$

répulsion). Alors, en écrivant l'égalité des potentiels électrochimiques dans l'équilibre 1) :

$$C_1 = \frac{\gamma_1^2 F^2}{RT} \Gamma_M \frac{\theta(1-\theta)}{1+g\theta(1-\theta)} \text{ et } C_1 \text{ est pratiquement constant si } g \text{ est grand et}$$

$0,1 < \theta < 0,9$ (Temkin) et maximale pour $\theta=0,5$ si g est nul (Langmuir).

$i_{0,1} = i_1^\circ c_1^\alpha \theta^{1-\alpha} (1-\theta)^\alpha \exp[g(\beta-\alpha)\theta]$, où α et β sont les facteurs de symétrie pour l'effet de E et de θ respectivement. Pour g nul (Langmuir) ou $\beta \approx \alpha$, $i_{0,1}$ est maximal pour $\theta=0,5$ (si $\alpha \approx 0,5$).

La détermination des valeurs C , C_1 et R_1 doit donc nous donner des informations thermodynamiques et cinétiques sur le type d'électrosorption mis en jeu, ceci si les hypothèses faites au cours du paragraphe précédent sont respectées. En particulier, nous ne devons être en présence que d'une seule espèce spécifiquement adsorbée.

II.1.2. Diagrammes d'impédance théoriques

Une connaissance préalable des spectres d'impédance peut nous guider pour la réalisation des mesures d'impédance. Le recours à des circuits électriques équivalents peut nous donner de précieuses indications sur l'allure des spectres attendus. Dans l'hypothèse de l'électrosorption d'une seule espèce sans électrolyte support, la figure II-1 nous présente un circuit équivalent des phénomènes à l'interface. Toutefois, ce circuit ne tient pas compte de la chute ohmique qui vient s'ajouter en série dans le circuit précédent. Le circuit équivalent devient :

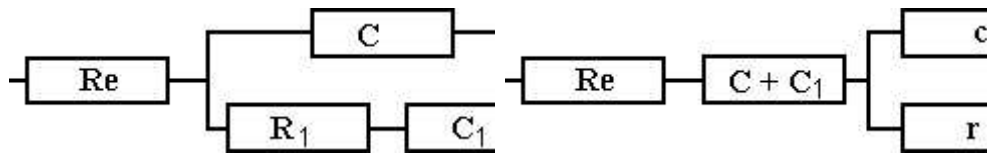


figure II-2 Circuits électriques équivalents simplifiés pour l'électrosorption de l'espèce 1 en l'absence d'électrolyte support en tenant compte de la chute ohmique

$$\text{avec } r = R_1 \left(\frac{C_1}{C_1 + C} \right)^2 \text{ et } c \neq C$$

Si nous supposons que nous réalisons nos mesures d'impédance avec une électrode de $0,1 \text{ cm}^2$, nous aurons, pour l'électrosorption d'hydrogène, des valeurs d'environ :

$R_e = 10 \ \Omega$ (pour la géométrie du dipping et un électrolyte acide $0,5 \text{ M}$)

$C = 2 \ \mu\text{F}$ si nous considérons que C correspond à la "charge de la double couche" ($20 \ \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)

$C_1 = 20 \ \mu\text{F}$ pour l'électrosorption d'hydrogène (ordre de grandeur)

En revanche, pour la résistance R_1 , il est plus difficile de se prononcer a priori. Il s'agit d'un paramètre cinétique que nous ne pouvons pas prédire à partir des voltampérogrammes. Nous allons choisir une valeur arbitraire de $3 \ \Omega$.

Les propriétés d'un circuit équivalent peuvent être mises en équation sous forme de fonctions de transferts complexes. Cette fonction peut être l'impédance du circuit, c'est-à-dire le rapport des transformées de Fourier des variations de potentiel et de courant ou son admittance pour le rapport inverse. Cette fonction est souvent représentée graphiquement sous deux formes. En tant que diagramme de Bode, les parties réelles et imaginaires (ou les phases et amplitudes) sont tracées en fonction de la fréquence avec une échelle logarithmique. En tant que diagramme de Nyquist, la partie imaginaire (pour l'admittance) ou son opposé (pour l'impédance) est tracée en fonction de la partie réelle dans un repère orthonormé.

La figure II-3 présente le diagramme de Bode en impédance de notre circuit équivalent supposé :

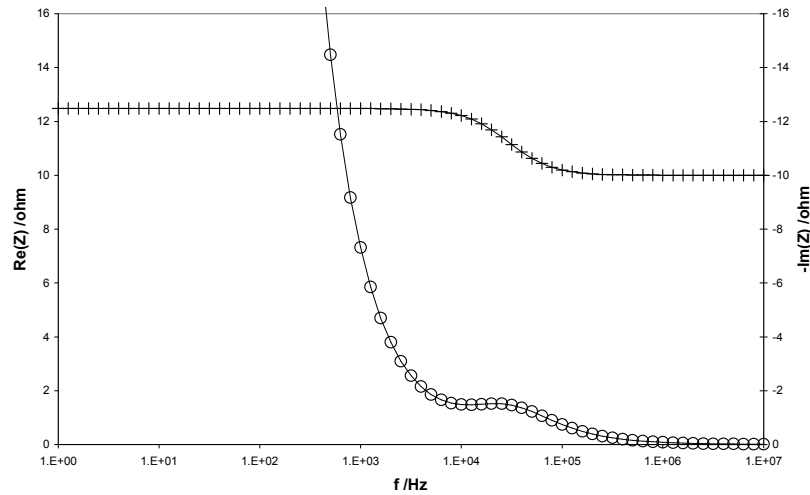


figure II-3 Diagramme de Bode en impédance du circuit équivalent avec $R_e = 10 \Omega$, $C = 2 \mu\text{F}$, $C_1 = 20 \mu\text{F}$ et $R_1 = 3 \Omega$.

Sur le diagramme de Bode en impédance de la figure II-3, nous constatons que la partie réelle passe de la valeur haute fréquence R_e à la valeur basse fréquence R_e+r dans une zone de transition entre 10 kHz et 100 kHz.

La fréquence au point d'inflexion est reliée à celle caractéristique de la boucle du circuit équivalent :

$$\tau_c = \frac{R.C.C_1}{C_1 + C} \qquad f_c = \frac{1}{2\pi.\tau_c} = 29 \text{ kHz} \qquad f_{p.i.} = \frac{1}{\sqrt{3}} f_c$$

Dans notre cas, C_1 est très supérieur à C , donc $\tau_c \approx R_1 C$ est faible, et peu dépendant de C_1 et donc f_c est grand. La partie imaginaire de l'impédance passe d'un comportement asymptotique à haute fréquence en $-1/C\omega$ à un comportement asymptotique à basse fréquence en $-1/(C+C_1)\omega$. Ce passage s'effectue par l'intermédiaire d'un maximum peu marqué ou d'un pseudo-palier au voisinage de $\omega \approx 1/R_1 C$, donc une fréquence voisine de f_c .

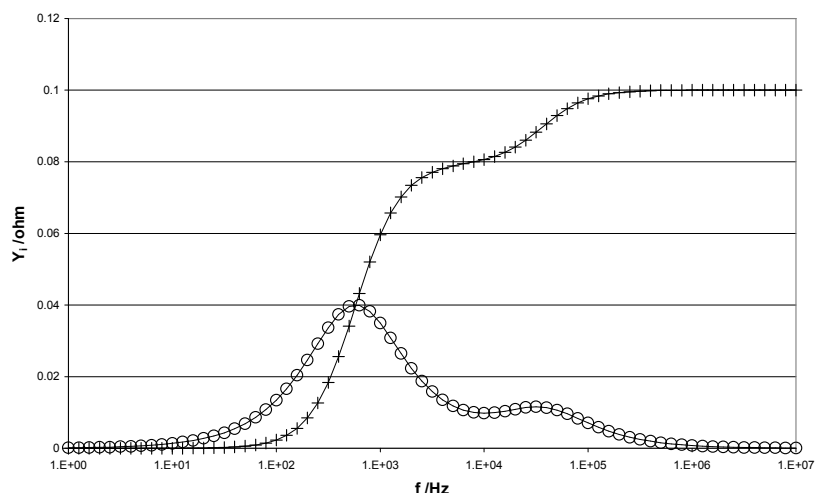


figure II-4 Diagramme de Bode en admittance du circuit équivalent avec $R_e = 10 \Omega$, $C = 2 \mu\text{F}$, $C_1 = 20 \mu\text{F}$ et $R_1 = 3 \Omega$. (partie réelle : +; partie imaginaire : O)

Sur le diagramme de Bode en admittance de la figure II-4, nous constatons que la partie réelle passe de la valeur nulle en basse fréquence à la valeur haute fréquence de $1/R_e$ par l'intermédiaire d'un pseudo-palier voisin de $\frac{1}{(R_e + r)}$. La partie imaginaire évolue de zéro

à une valeur maximale voisine de $\frac{1}{2(R_e + r)}$ (quand elle est égale à la partie réelle), puis

passé par un second maximum peu marqué à une fréquence voisine de $\frac{1}{2\pi R_1 C}$.

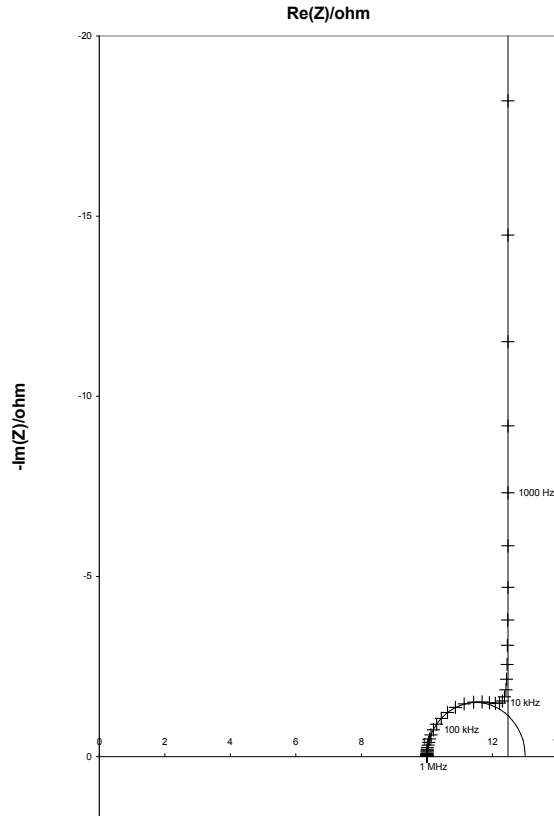


figure II-5 Diagramme de Nyquist en impédance du circuit équivalent avec $R_e = 10 \Omega$, $C = 2 \mu\text{F}$, $C_1 = 20 \mu\text{F}$ et $R_1 = 3 \Omega$.

La figure II-5 présente le diagramme de Nyquist en impédance. Nous observons très distinctement deux zones. A haute fréquence, nous constatons la présence d'un arc de cercle de diamètre R_1 , centré sur l'axe horizontal et coupant celui-ci en R_e . A basse fréquence, nous

avons une droite verticale d'abscisse $R_e + R_1 \left(\frac{C_1}{C_1 + C} \right)^2$. Il existe un maximum (sommet de

l'arc de cercle au voisinage de $\omega = 1/R_1 C$) et un minimum séparant les deux zones uniquement si $C_1 \geq 8C$. Dans le cas limite, la racine double est $\frac{1}{\sqrt{3}} f_c$ et de façon générale, les fréquences pour lesquelles se raccordent les deux zones sont voisines de f_c

Nous remarquons le même type de séparation sur le diagramme de Nyquist en admittance comme le révèle la figure II-6 (inversion géométrique du diagramme de la figure II-5 : modules inversés, angles conservés contrairement aux fréquences des minima et maxima) :

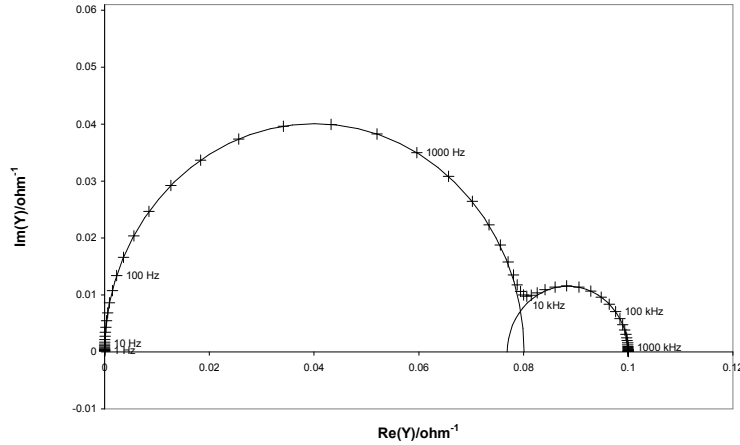


figure II-6 Diagramme de Nyquist en admittance du circuit équivalent avec $R_e = 10 \Omega$, $C = 2 \mu F$, $C_1 = 20 \mu F$ et $R_1 = 3 \Omega$.

A l'inverse de l'impédance, en admittance, la partie basse fréquence du diagramme ne tend pas à écraser l'ensemble de la représentation.

Nous constatons qu'au dessus de la zone de fréquence qui sépare les deux parties des diagrammes (autour de f_c), le circuit tend à se comporter comme si la capacité C_1 n'existait pas. Des mesures d'impédance effectuées dans cette zone ne permettront pas de déterminer C_1 . A basse fréquence, le circuit tend vers un simple circuit RC avec

$$R_{\text{équivalent}} = R_e + R_1 \left(\frac{C_1}{C_1 + C} \right)^2 \text{ et } C_{\text{équivalent}} = C + C_1. \text{ Dans cette gamme de fréquence, nous}$$

ne pourrons obtenir que les deux grandeurs, $R_{\text{éq}}$ et $C_{\text{éq}}$, et il nous sera impossible d'extraire les paramètres initiaux R_e , C , R_1 et C_1 . Pour déterminer l'ensemble des paramètres du circuit équivalent, il est important de réaliser les mesures de part et d'autre de la zone de fréquences entourant f_c . Or, cette fréquence est inversement proportionnelle à R_1 , la résistance d'électrosorption. Donc, plus R_1 sera faible, plus il sera nécessaire d'effectuer des mesures à haute fréquence pour déterminer les deux paramètres thermodynamiques de l'électrosorption, C et C_1 .

L'électrosorption d'hydrogène sur Pt(111), en particulier, semble être associée à une résistance R_1 très faible. En effet Conway et al. [3] n'ont pu observer que la partie basse fréquence du spectre d'impédance. Dans cette étude, la limitation en fréquence des systèmes d'acquisition, au delà d'une dizaine de kilohertz, s'est révélée être un obstacle important pour la détermination des paramètres du circuit équivalent. Ces systèmes sont généralement constitués de deux parties. La première comprend un générateur/analyseur de signaux sinusoïdaux. La seconde correspond à un potentiostat, qui superpose les signaux sinusoïdaux

généralisés au potentiel choisi. C'est en général cette seconde partie qui limite les mesures à haute fréquence car elle réagit trop lentement par rapport aux signaux imposés. Pour réaliser des mesures au delà de 10 kHz, et ainsi espérer identifier correctement les paramètres du circuit équivalent, il convient de s'affranchir du potentiostat. Nous avons donc eu recours à un montage sans potentiostat pour atteindre ce but. Nous décrirons le principe du montage et présenterons les résultats obtenus dans la suite du texte.

II.1.3. Montage et procédure d'acquisition

II.1.3.1. Préparation d'une série de mesures

Les mesures ont été réalisées dans une cellule en verre Pyrex spécialement conçue à cet effet. Ses dimensions ont été réduites au maximum afin de réduire la longueur des conducteurs électriques et de diminuer les effets parasites associés. Le volume minimal de solution d'électrolyte nécessaire pour cette cellule correspond à 25 cm³, ce qui permet d'économiser les produits ultra-purs. La contre-électrode est constituée d'une plaque de platine installée à demeure au fond de la cellule.

Après préparation de l'électrode de travail, selon un protocole expérimental strict (cf. I.1), toute série de mesure débute par la réalisation d'un voltampérogramme, afin de vérifier la bonne qualité de la surface d'étude. Ce voltampérogramme est enregistré sur un oscilloscope numérique, soit un Nicolet 2066 muni d'une interface GPIB 2081, soit un Nicolet 3091 muni du boîtier de conversion RS-232/GPIB, modèle Nicolet 3010. Les données sont ensuite transférées, à l'aide d'un programme réalisé par nos soins avec Delphi 2.0, vers un micro-ordinateur compatible IBM-PC Pentium 75 fonctionnant sous Windows 95 et équipé d'une carte d'interface IEEE 488.2 AT GPIB/TNT de National Instrument.

Notons que les modes opératoires diffèrent, pour les mesures réalisées à basse fréquence, jusqu'à 10 kHz, de celles envisagées à haute fréquence, de 100 Hz à 1 MHz.

II.1.3.2. Mesures à haute fréquence

Les potentiostats classiques introduisent des erreurs systématiques dans les mesures électriques effectuées à haute fréquence. En particulier, au delà de 100 kHz, ces erreurs sont difficiles à corriger. En outre, il convient de réduire impérativement la longueur des fils reliant les différentes électrodes afin de minimiser les effets inductifs dans le circuit électrique.

Pour nous affranchir de ces limites, nous avons eu recours à un montage électrochimique à deux électrodes. La première, l'électrode de travail, est constituée du monocristal de platine dans la configuration de l'électrolyte suspendu (dipping). La seconde est une plaque de platine de grande aire active (5 cm^2 d'aire géométrique) par rapport à celle du monocristal ($0,1 \text{ cm}^2$). Elle joue le rôle de contre-électrode. Son impédance, qui se trouve en série avec celle du monocristal, est négligeable par rapport à celle-ci.

La figure II-7 présente, par le biais d'un schéma très simplifié, la cellule électrochimique utilisée pour ces mesures :

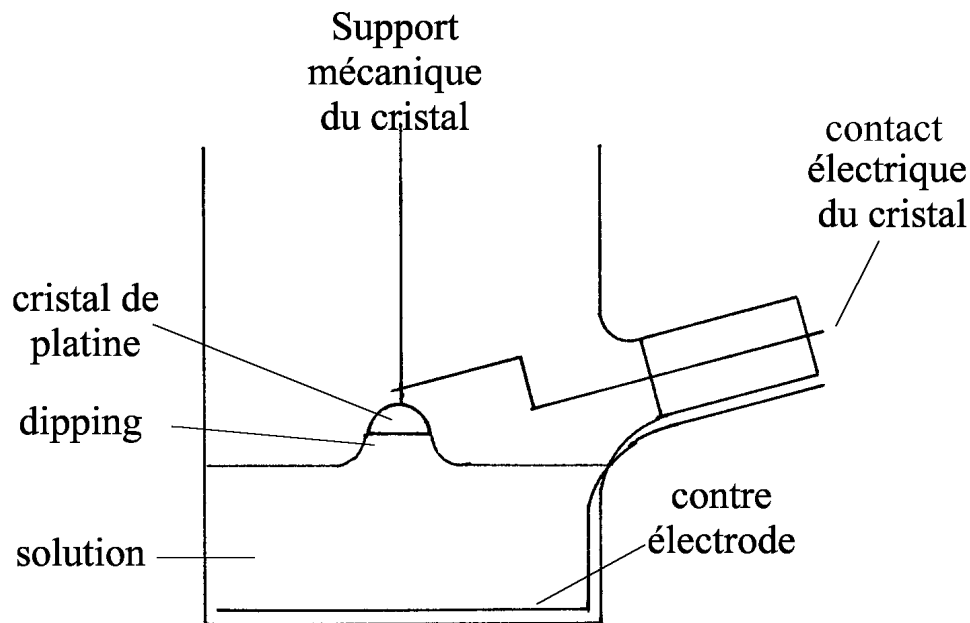


figure II-7 Schéma simplifié de la cellule électrochimique pour les mesures à haute fréquence

L'alimentation électrique du cristal est réalisée par le côté de la cellule, au moyen d'une baïonnette de platine qui vient au contact du fil vertical portant le cristal de platine. Les arrivées de courant sur le cristal et la plaque de platine sont ainsi très proches, afin de limiter les effets inductifs. Elles sont ensuite connectées toutes les deux sur la même fiche BNC, le cristal sur le fil central et la contre-électrode en platine sur le blindage. Cette configuration permet de réaliser une pseudo-cage de Faraday.

Un analyseur Solartron SI 1255 génère les signaux et analyse ceux-ci sur les voies dédiées (V1 et V2). Le circuit électrique est entièrement blindé jusqu'à l'entrée de la cellule, puisqu'il est uniquement constitué de fiches BNC. Il ne comporte aucun fil électrique afin de diminuer l'inductance parasite. La cellule électrochimique est installée en série avec une

résistance d'analyse calibrée. Le signal du générateur correspond à la superposition d'une composante sinusoïdale et d'une tension continue. L'absence de courant faradique dans les réactions d'électrosorption permet de retrouver complètement la tension continue du générateur entre le cristal et la contre-électrode. Ceci a été vérifié à l'aide d'un voltmètre numérique à forte impédance d'entrée.

Le potentiel de la contre-électrode est contrôlé au moyen d'un potentiostat PGP 201 de marque Tacussel formant un deuxième circuit. Ce contrôle a été réalisé de deux manières. De façon passive, le potentiostat mesure le potentiel à l'abandon entre la contre-électrode et une électrode de référence dans un compartiment séparé. De manière active, un potentiel fixe est imposé à la grille de platine par rapport à l'électrode de référence, une sphère de platine fait, dans cette configuration, office de contre électrode. La figure II-8 représente ce second dispositif :

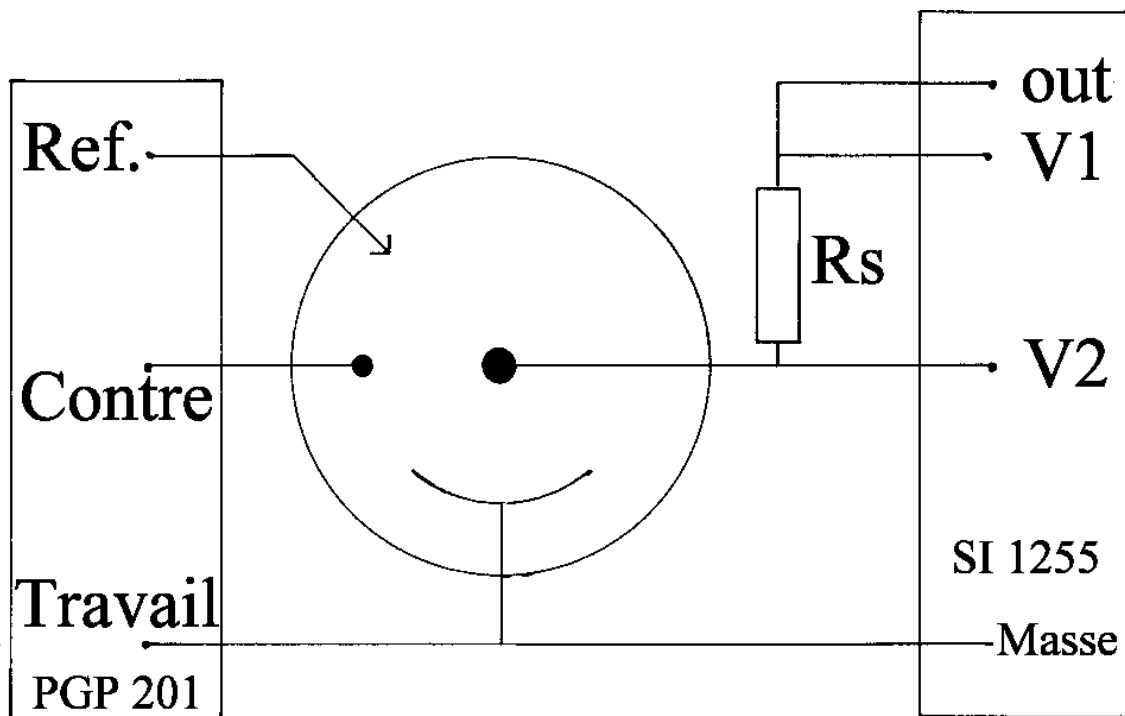


figure II-8 Schéma électrique simplifié du dispositif de mesure haute fréquence avec contrôle actif du potentiel de la contre-électrode

Quel que soit le mode de contrôle utilisé, nous n'avons pas observé de différence significative sur les résultats. Le potentiostat PGP 201, muni en interne d'un filtre passe bas de fréquence de coupure voisine de 15 Hz, ne semble donc pas modifier les mesures en réagissant trop vivement aux perturbations de fréquence plus élevée imposées par le générateur de signaux.

Les instruments de mesures sont reliés au même micro-ordinateur que pour les voltampérogrammes, à travers une liaison IEEE 488 pour le générateur/analyseur de signaux et au moyen d'une connexion RS-232 pour le potentiostat. Les instruments sont contrôlés soit au moyen du logiciel ZPlot 2.1a (32-bit) de Scribner Associates Inc., soit avec un logiciel spécialisé développé en Pascal avec Delphi 2.0. Avec notre montage à deux électrodes, nous n'obtenons pas directement l'impédance de l'électrode mais : $\frac{V_2}{V_1} = \frac{Z_{\text{cellule}}}{Z_{\text{cellule}} + Z_{\text{analyse}}}$ où

Z_{analyse} est l'impédance de la résistance montée en série avec la cellule. Un dernier programme, que nous avons aussi développé, permet de retrouver l'impédance de la cellule en supposant Z_{analyse} constante quelle que soit la fréquence.

II.1.3.3. Mesures à basse fréquence

Pour réaliser des mesures aux fréquences inférieures à 10 kHz, nous avons eu recours à un montage classique, couplant un générateur/analyseur de signaux à un potentiostat. Pour l'analyseur, nous avons toujours utilisé un Solartron 1255. Par contre, nous avons dû renoncer au choix logique qui était d'utiliser un Solartron 1287 comme potentiostat. En effet, celui-ci impose de façon transitoire des tensions importantes. Ainsi, en début de mesure, pendant cinq périodes, les signaux ont une amplitude de 200 mV crête à crête au lieu des 30 mV demandés. De plus, assez régulièrement, le potentiel atteint de façon très brève des valeurs de 3 V. Ces deux défauts entraînent une reconstruction fatale de la surface de l'électrode et rendent impossible la réalisation de mesures sur surfaces bien définies.

Nous avons recherché un potentiostat qui puisse être commandé à partir d'un micro-ordinateur. Le modèle Tacussel PGP 201 a retenu notre attention. Il délivre un signal de qualité, exempt de comportements erratiques au niveau du potentiel. Lors des mesures expérimentales, le potentiostat était contrôlé par un micro-ordinateur et la gamme de courant ajustée automatiquement pour chaque fréquence afin d'optimiser le rapport signal sur bruit. Le logiciel que nous avons développé pour les mesures haute fréquence, a été utilisé avec ce potentiostat.

II.1.3.4. Conclusion concernant une série de mesures

Toute série de mesures se termine par l'acquisition d'un voltampérogramme de contrôle afin de vérifier que les propriétés de l'électrode n'ont pas évolué de manière significative en cours d'expérience. Ce contrôle peut par ailleurs mettre en évidence une reconstruction accidentelle de la surface de l'électrode. Nous avons ainsi pu constater qu'en

l'absence de potentiostat, le générateur de l'analyseur fournissait, sous certaines conditions de fonctionnement, des signaux d'une amplitude de 3 V crête-à-crête au lieu des 30 mV demandés. Pour nos mesures, nous avons donc veillé à ne pas nous trouver dans ce cas de figure.

II.1.4. Traitement des données

Dans le cadre de ce travail, un nouveau logiciel, toujours conçu avec Delphi, transfère vers Excel 97 les données expérimentales, ainsi que les formules mathématiques correspondant au circuit électrique équivalent choisi. Ce transfert réalisé, une identification paramétrique est effectuée en utilisant le Solveur d'Excel. Pour chaque spectre, les paramètres du circuit équivalent sont déterminés par la méthode des moindres carrés. La valeur à minimiser est, en général, la somme des carrés des distances dans le plan complexe entre les admittances théoriques et expérimentales :

$$\text{Ecart} = \sum_{i=1}^n |Y_{i_{\text{exp}}} - Y_{i_{\text{th}}}|^2 \quad \text{avec } Y=1/Z_{\text{el}}$$

La recherche des paramètres utilise la méthode de Newton. En outre, quelques essais ont montré que l'emploi du gradient conjugué conduisait à des résultats identiques.

Pour les spectres acquis sans potentiostat jusqu'à 10 MHz, la première étape de l'analyse d'une série de spectres est la détermination de l'inductance du circuit électrique à haute fréquence. Nous travaillons dans des zones de potentiel ne présentant pas de réactions électrochimiques autre que la charge de la double couche et nous obtenons un diagramme de Nyquist du type de celui de la figure II-9.

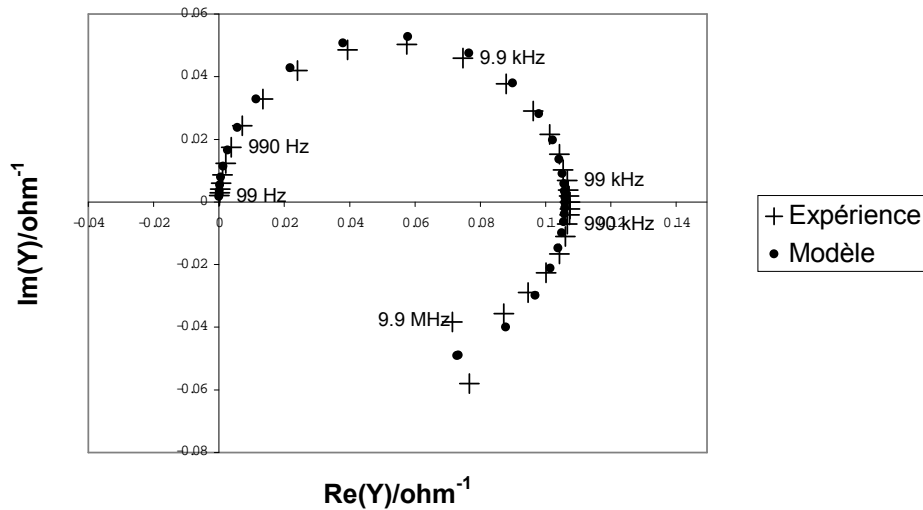


figure II-9 Modélisation d'un spectre acquis à +960 mV (ERH) dans H₂SO₄ 0,5 M

En général, nous utilisons le premier et le dernier spectre d'une série, tous deux acquis à +960 mV (ERH) où il y a peu de phénomènes d'électrosorption. Nous le modélisons à l'aide du circuit suivant :



figure II-10 Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'inductance parasite à haute fréquence

Nous réalisons une identification paramétrique en utilisant les mesures jusqu'à 10 MHz. Pour le spectre précédent, nous trouvons :

$R = 9,44 \Omega$ (résistance de l'électrolyte entre le cristal et l'arrivée de la référence)

$C = 2,74 \mu\text{F}$

$L = 101,3 \text{ nH}$

Nous soustrayons alors $jL\omega$ à tous les spectres, L étant la valeur de l'inductance obtenue précédemment. La figure II-11 présente le spectre corrigé :

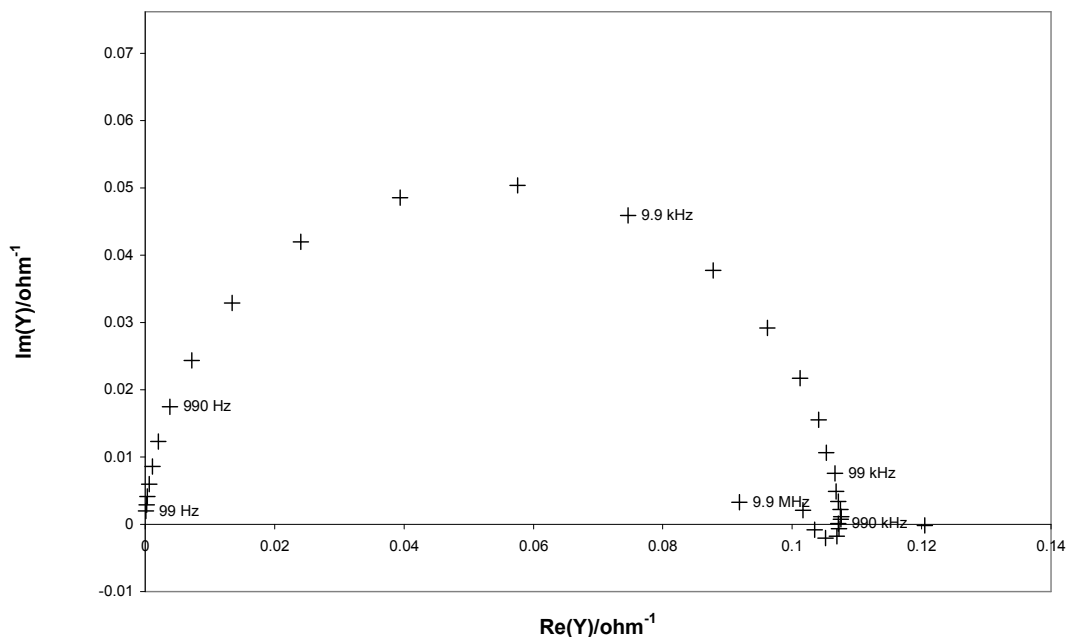


figure II-11 Diagramme de Nyquist avec les mêmes mesures que la figure II-9 après correction de l'inductance parasite à haute fréquence.

Comme nous pouvons le constater sur la figure II-11, la boucle parasite à haute fréquence a pratiquement disparu. Toutefois, les points au delà de 1 MHz présentent toujours une dérive non négligeable. Nous arrêterons donc nos analyses à cette fréquence.

En outre, pour les spectres enregistrés avec un potentiostat, nous n'envisageons pas de réaliser de correction à haute fréquence et nous nous contenterons des mesures effectuées en dessous de 10 kHz.

II.2. Résultats

II.2.1. Acide sulfurique

II.2.1.1. Etat habituel

La figure II-12 montre un spectre d'admittance acquis à +160 mV (ERH), au milieu du pic I de la figure I-1, dans la zone d'électrosorption habituelle de l'hydrogène.

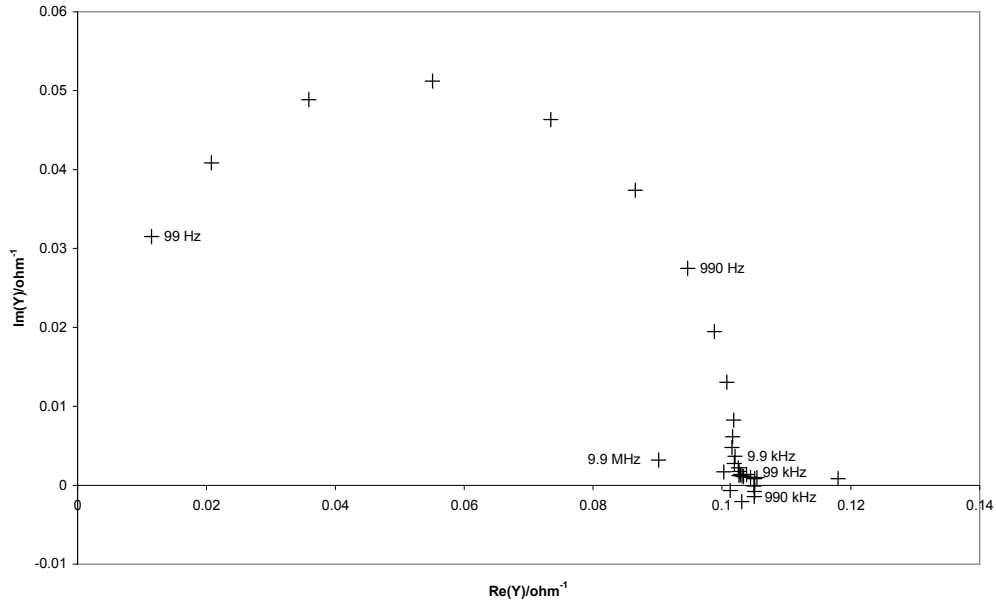


figure II-12 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans H₂SO₄ 0,5 M à +160 mV (ERH), S=9,84 mm²

La figure II-13 présente les mêmes mesures que la figure II-12, mais en impédance :

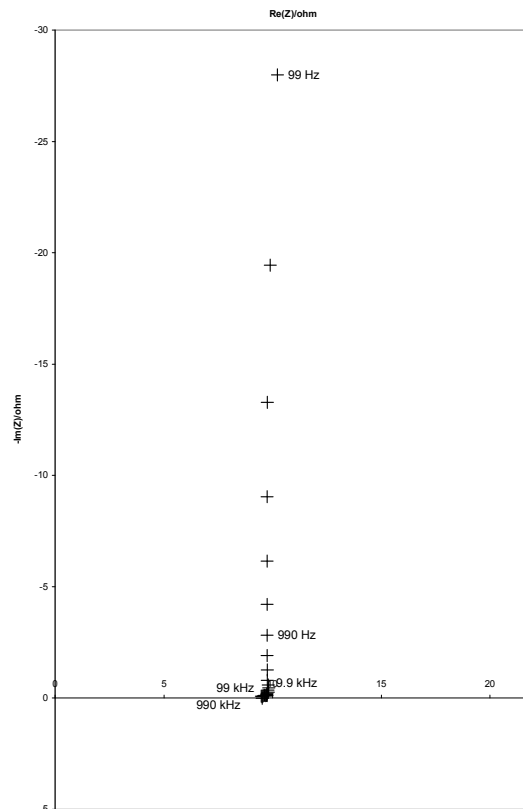


figure II-13 Diagramme de Nyquist en impédance sur Pt(111) dans H₂SO₄ 0,5 M à +160 mV (ERH), S=9,84 mm²

Nous voyons apparaître une petite boucle à haute fréquence, au delà de 50 kHz. Nous supposons qu'elle est associée à l'électrosorption de l'hydrogène. Nous avons alors deux phénomènes qui se produisent simultanément à ce potentiel. D'une part, l'électrosorption d'hydrogène : $H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$. D'autre part, nous avons la charge de la double couche. Cette forme de diagramme rappelle les modèles présentés au paragraphe II.1.2. Nous devrions pouvoir modéliser ces diagrammes avec le circuit électrique suivant :

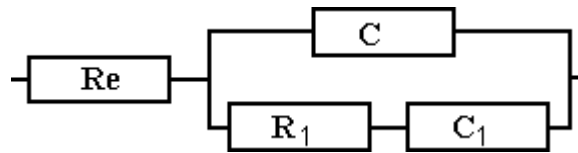


figure II-14 Circuit électrique équivalent utilisé pour l'électrosorption d'hydrogène sans électrolyte support.

R_e est la résistance de l'électrolyte, supposée indépendante de l'électrode. Les autres paramètres C , R_1 et C_1 sont ceux définis au paragraphe II.1.1.

Une identification de ces paramètres conduit à une bonne correspondance avec les données expérimentales :

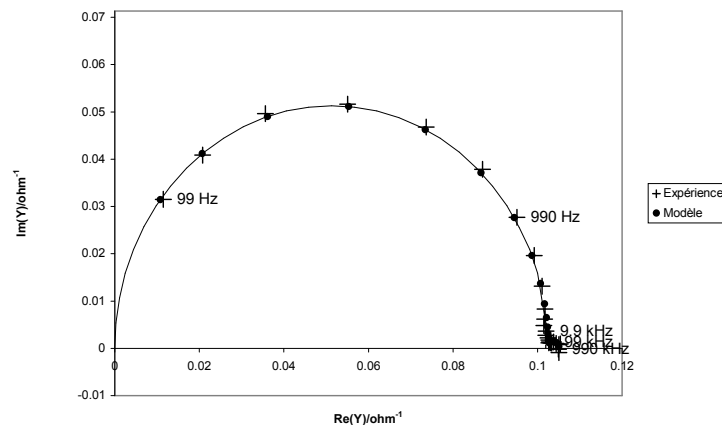


figure II-15 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans H_2SO_4 0,5 M; $E=+0,16$ V (ERH); $S=9,84$ mm².

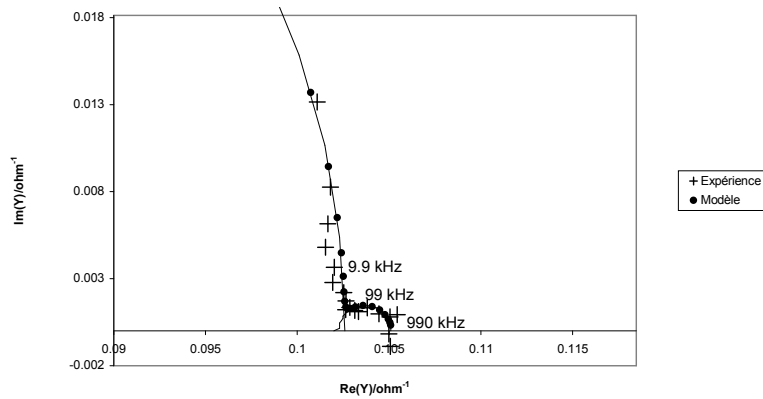


figure II-16 Détail de la partie haute fréquence du diagramme de la figure II-15.

Les paramètres issus de l'identification sont :

$$R_e = 9,51 \Omega$$

$$R_1 = 0,268 \Omega$$

$$C = 3,62 \mu\text{F}$$

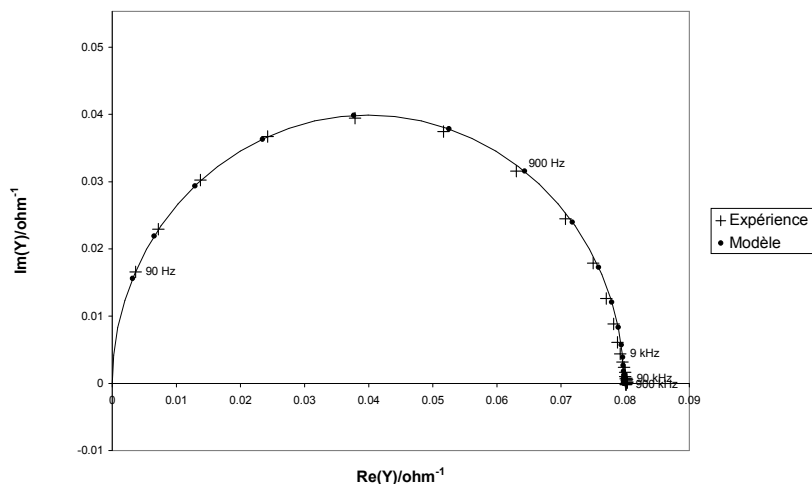
$$C_1 = 52,84 \mu\text{F}.$$

D'après la résistance R_1 , nous pouvons extraire le paramètre cinétique $i_{0,1}=1 \text{ A.cm}^{-2}$. Cette valeur, élevée, est le signe d'une bonne réactivité de la surface de platine et de sa faible contamination. Ce résultat est du même ordre de grandeur que les observations de R. Durand [4] sur platine polycristallin et est légèrement supérieur aux données de Conway et al. [3] sur les faces Pt(100) et Pt(311). Cette cinétique rapide est à mettre en relation avec le temps caractéristique du système (cf. II.1.2) $\tau_c = R_1 \frac{C \cdot C_1}{C + C_1} = 0,9 \mu\text{s}$ soit 175 kHz, ce que nous pouvons aussi observer sur la figure II-16. Cette fréquence, inaccessible avec un potentiostat usuel, impose l'emploi du montage sans potentiostat et explique la raison pour laquelle Conway et al. [3] n'ont pu remonter à la cinétique d'adsorption, jugée trop rapide.

Nous remarquons de plus que la capacité C , ramenée à l'aire de l'électrode, est de $36,8 \mu\text{F.cm}^{-2}$, valeur très légèrement supérieure à celle habituellement admise de $20 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour la capacité de double couche. Cette valeur reste cependant très inférieure à la capacité C_1 ($537 \mu\text{F.cm}^{-2}$), associée à l'électrosorption d'une espèce.

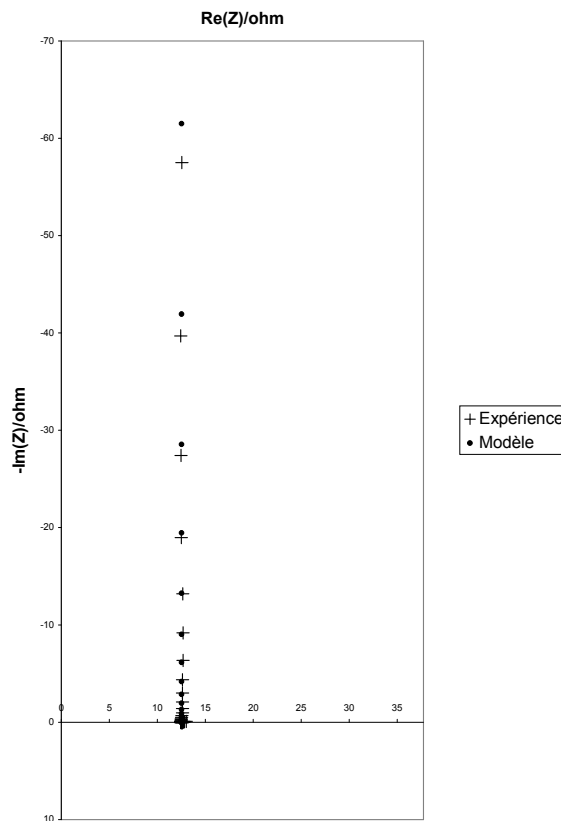
II.2.1.2. Etat inhabituel

La figure II-17 montre un diagramme de Nyquist, pour un potentiel de +460 mV (ERH), soit au milieu de l'état inhabituel, dans le pic II de la figure I-1 :



**figure II-17 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans H₂SO₄ 0,5 M;
E=+0,460 V (ERH); S=9,84 mm².**

Contrairement à l'état habituel, il n'y a pas de petite boucle supplémentaire à haute fréquence. Nous avons essayé des identifications paramétriques avec deux types de circuits électriques équivalents. En testant un simple circuit RC série, l'identification est bonne comme le révèle la figure II-17. Un essai a également été réalisé avec le circuit (figure II-2) utilisé dans l'état habituel. L'erreur globale est divisée par deux par rapport au circuit RC, c'est-à-dire que la distance moyenne entre les points théoriques et expérimentaux sur le diagramme de Nyquist diminue d'environ 30 %. Ce gain est modeste, compte tenu de l'ajout de deux nouveaux paramètres dans le modèle et ne justifie pas l'emploi d'un circuit aussi complexe. La bonne adéquation du circuit RC avec les mesures se constate encore en impédance sur la figure II-18 :



**figure II-18 Diagramme de Nyquist en impédance sur Pt(111) dans H₂SO₄ 0,5 M;
E=+0,46 V (ERH); S=9,84 mm².**

Les mesures d'impédance jusqu'à 1 MHz ne mettent donc pas en évidence de phénomène d'électrosorption mais uniquement une très grande capacité en série avec la résistance de l'électrolyte.

Si nous supposons qu'aucune espèce ne s'adsorbe spécifiquement, nous devons associer la capacité trouvée, correspondant à 292 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, à la charge de la double couche électrochimique. Cette quantité de charges est très supérieure aux valeurs rencontrées habituellement pour une double couche. Une deuxième hypothèse, plus probable, serait que nous sommes en présence d'une réaction d'électrosorption très rapide et que nous n'avons accès, lors de nos mesures, qu'à la partie "basse fréquence" du spectre. Comme nous l'avons constaté au paragraphe II.1.2, cette partie basse fréquence est équivalente à un circuit RC série comme celui utilisé lors l'identification. En résumé, nous ne sommes pas en mesure de valider l'une des deux hypothèses avec des mesures jusqu'à 1 MHz.

En tout état de cause, ces résultats sont en contradiction avec les analyses de Langkau et al. [5] qui déduisaient une boucle haute fréquence à partir de variations sur le module de l'impédance vers 100 kHz. Dans la mesure où ces auteurs ont acquis leurs données avec l'aide

d'un potentiostat, nous pensons qu'ils ont, fort probablement, observé un artefact expérimental.

II.2.1.3. Etude générale

Sur chaque point du domaine d'étude en potentiel, nous avons réalisé une identification paramétrique en prenant le circuit électrique équivalent utilisé pour l'électrosorption d'une seule espèce. La figure II-19 représente ces évolutions avec le potentiel :

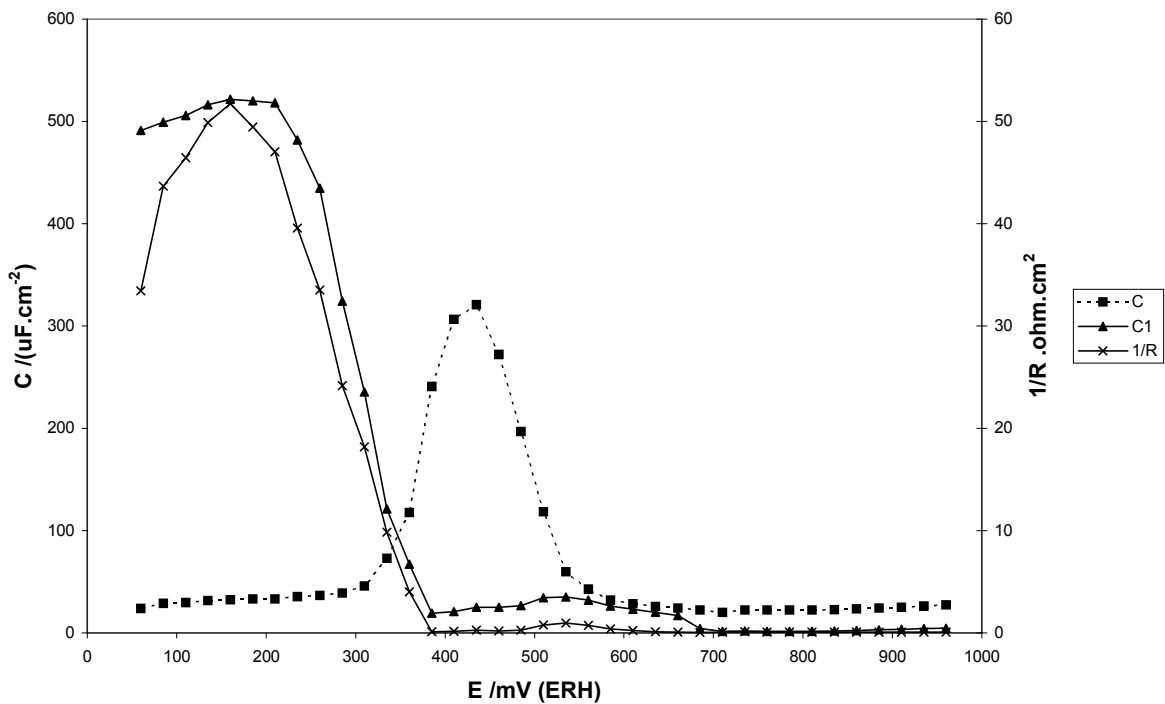


figure II-19 Evolution des paramètres du circuit électrique équivalent suivant le potentiel dans H₂SO₄ 0,5 M sur Pt(111); paramètres rapportés à l'unité d'aire

A bas potentiel, nous retrouvons bien les résultats de l'état habituel avec une capacité C, une capacité C₁ importante et relativement constante et une résistance R₁ qui passe par un minimum au milieu de l'état habituel : cela correspond bien à une isotherme de Frumkin avec g grand (cf. II.1.1). Pour l'état inhabituel, nous n'avons qu'une capacité C importante, les autres paramètres étant négligeables. Enfin, à haut potentiel, nous sommes en présence de la capacité C, avec des valeurs comprises entre 20 et 30 μF.cm⁻² qui sont compatibles avec une capacité de double couche usuelle.

Pour vérifier la qualité des mesures, nous avons superposé la somme des capacités issues des mesures d'impédance (C_{tot}=C+C₁), aux valeurs extraites du voltampérogramme de contrôle sur la figure II-20 (en principe $i=(C+C_1)dE/dt$) :

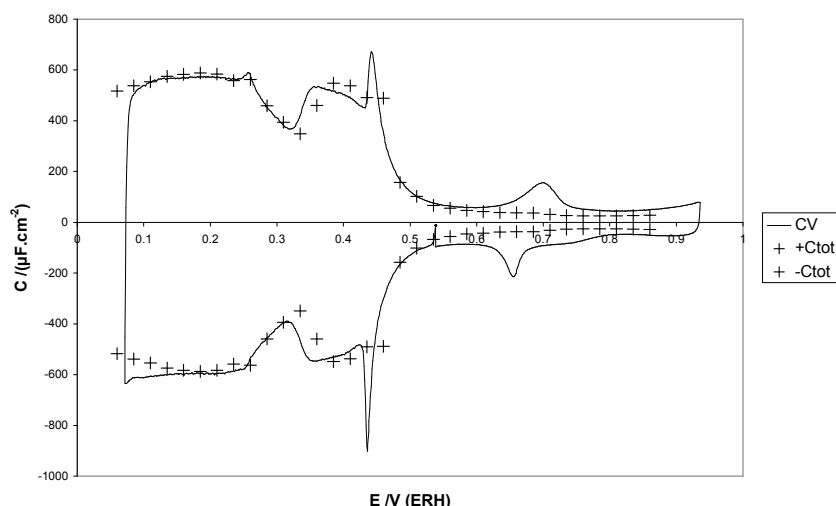


figure II-20 Capacité totale extraite des mesures d'impédance et du voltampérogramme dans H_2SO_4 0,5 M sur Pt(111).

Les données issues de l'impédance et du voltampérogramme sont cohérentes, sauf en deux points. La première différence se produit vers +0,660 V (ERH), au niveau des pics "irréversibles". La capacité totale ne rend compte que de la charge de double couche et pas du tout des pics. Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, ces deux pics sont dissymétriques. Lorsque nous diminuons la vitesse de balayage lors d'un voltampérogramme, les pics aller et retour se rapprochent en potentiel, sans toutefois devenir complètement symétriques. Le même comportement s'observe en impédance. Nous avons effectué des mesures à basse fréquence, jusque vers 1 Hz. A ces fréquences, nous commençons à observer une capacité supérieure à celle de la double couche. Cependant, celle-ci ne saurait atteindre les valeurs calculées d'après le voltampérogramme. A la lumière de ces observations, nous pouvons conclure que les pics vers +0,66 V (ERH) sont vraisemblablement associés à une réaction lente et non-renversable (réactions à étapes multiples différentes au balayages aller et retour). Nishihara et al. [6] ont réalisé des mesures à des potentiels voisins de ces pics. Bien qu'ils n'aient retenu que les points aux fréquences supérieures à 200 Hz, ces chercheurs observent deux boucles. Ces résultats sont totalement différents des nôtres et sont pour le moins paradoxaux si nous prenons en compte la non "réversibilité" des pics en voltampérométrie, même pour des vitesses de l'ordre de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La deuxième différence entre les mesures d'impédance et le voltampérogramme correspond au "spike", à +440 mV (ERH). Ici, vu la finesse et la symétrie des pics, nous ne sommes pas en présence d'une réaction non-renversable. A priori, la différence semble plutôt provenir de la technique de mesure des impédances. En effet, nous appliquons en potentiel

des signaux sinusoïdaux de 10 mV d'amplitude efficace, soit 28 mV crête à crête. Cette amplitude est largement supérieure à la largeur du pic analysé, ce qui expliquerait l'erreur dans les mesures. Pour vérifier cette explication, nous avons effectué des expériences complémentaires afin de valider nos mesures. Pour ce faire, nous avons diminué l'amplitude des signaux appliqués à 3 mV efficaces et nous n'avons mesuré l'impédance qu'à une seule fréquence, de façon à calculer la capacité totale sans allonger démesurément les temps de mesure au regard des problèmes de contamination de la surface du cristal. La figure II-21 présente les résultats pour une fréquence de 90 Hz :

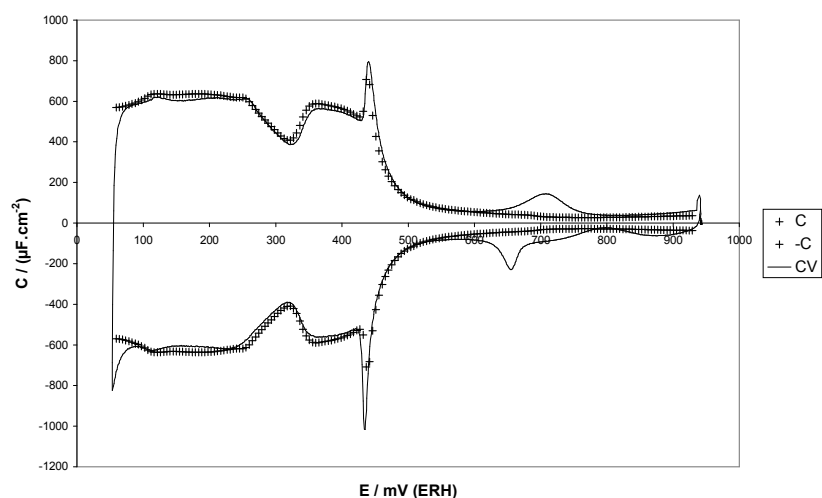


figure II-21 Capacité totale déduite du voltampérométrie et des mesures d'impédance à 90 Hz, avec une amplitude de 3 mV dans H₂SO₄ 0,5 M sur Pt(111).

Nous constatons dès lors que les mesures d'impédance rendent compte de la présence du "spike", ceci du fait de la diminution de l'amplitude du signal appliqué.

II.2.2. Acide perchlorique

II.2.2.1. Etat habituel

Comme nous l'avons observé en milieu sulfurique, à pH et potentiel équivalents, nous obtenons une boucle haute fréquence dans l'état habituel d'électrosorption de l'hydrogène en milieu perchlorique. La figure II-22 présente de manière évidente cette boucle en admittance :

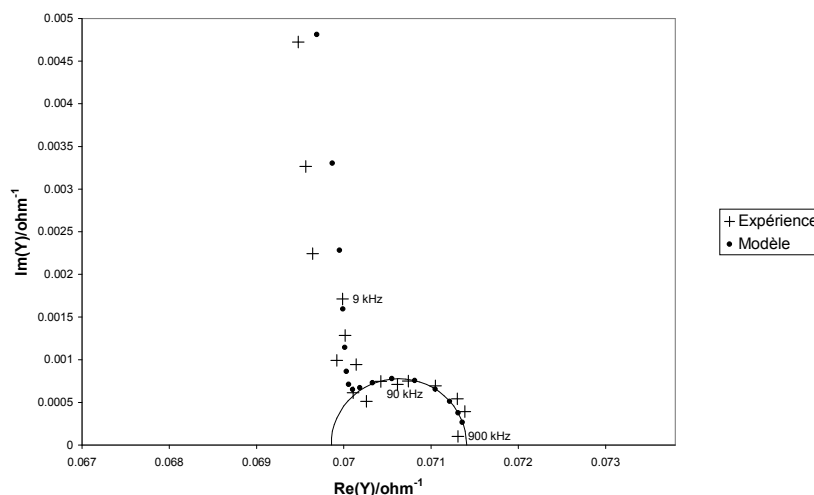


figure II-22 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans HClO₄ 0,5 M à +160 mV (ERH), S=9,84 mm²

Les paramètres du circuit électrique équivalent sont similaires avec $R_1 = 0,31 \Omega$, $C_1 = 3,3 \mu\text{F}$ et $C = 53,7 \mu\text{F}$ (respectivement $0,27 \Omega$, $3,6 \mu\text{F}$ et $52,8 \mu\text{F}$ en milieu sulfurique). Ces valeurs peuvent être considérées comme identiques dans les limites de précision et de reproductibilité des mesures : cela révèle qu'il n'y pas d'influence des anions à ce potentiel. C est voisin de $35 \mu\text{F.cm}^{-2}$, C_1 de $530 \mu\text{F.cm}^{-2}$ et $i_{0,1}$ de 1 A.cm^{-2} (calculé à partir de R_1).

II.2.2.2. Etat inhabituel

Les spectres d'impédance présentent plusieurs aspects au sein de l'état inhabituel en milieu perchlorique.

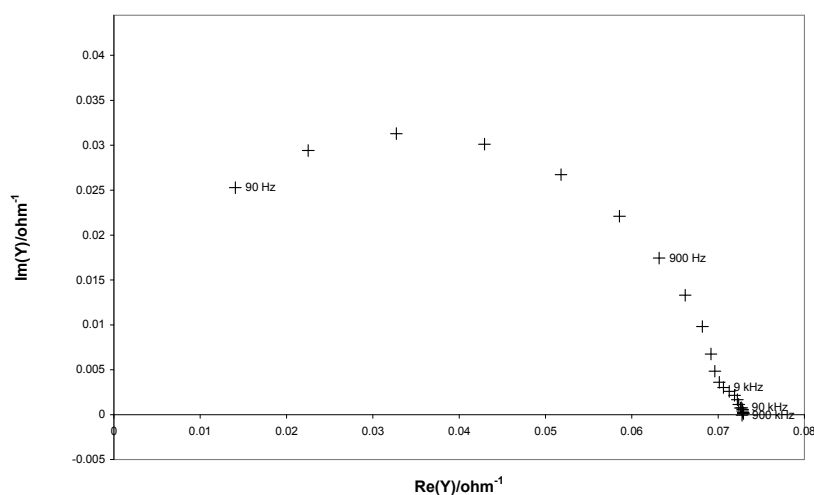


figure II-23 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans HClO₄ 0,5 M à +810 mV (ERH), S=9,84 mm²

Lorsque le potentiel appliqué correspond au pic de l'état inhabituel, nous observons une boucle dans la partie haute fréquence du spectre présenté sur la figure II-23. Cette boucle n'est pas sans rappeler celle "visible" à plus bas potentiel, lors de l'électrosorption de l'hydrogène. Mais, contrairement à l'état habituel, la boucle apparaît à une fréquence plus basse, vers 5 kHz au lieu de 50 kHz. De plus, une identification paramétrique en utilisant le même circuit que pour l'électrosorption d'une espèce (cf. figure II-2) n'aboutit pas à des résultats satisfaisants, la boucle n'étant pas bien modélisée comme nous pouvons le constater sur la figure II-24 :

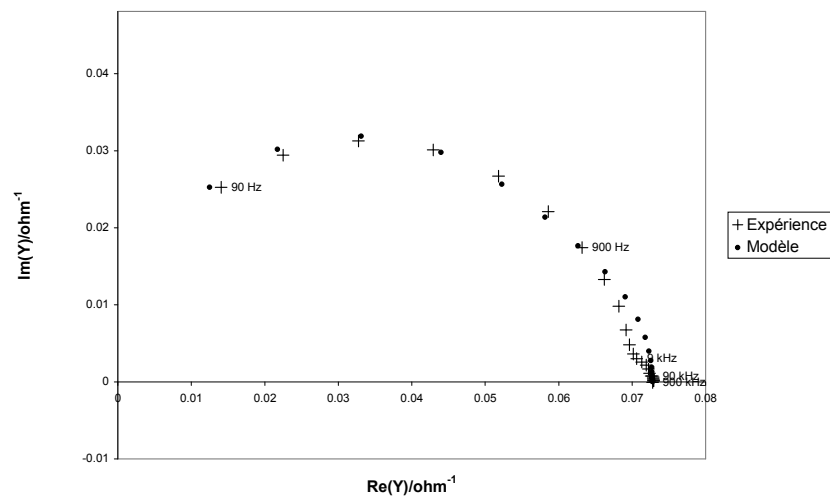


figure II-24 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans HClO_4 0,5 M à +810 mV (ERH), $S=9,84 \text{ mm}^2$; Identification avec le circuit équivalent de la figure II-2.

Face au manque de pertinence du circuit électrique précédent, nous avons expérimenté une identification paramétrique en utilisant un circuit électrique comportant une branche RC parallèle supplémentaire. Ce circuit est présenté sur la figure II-25 :

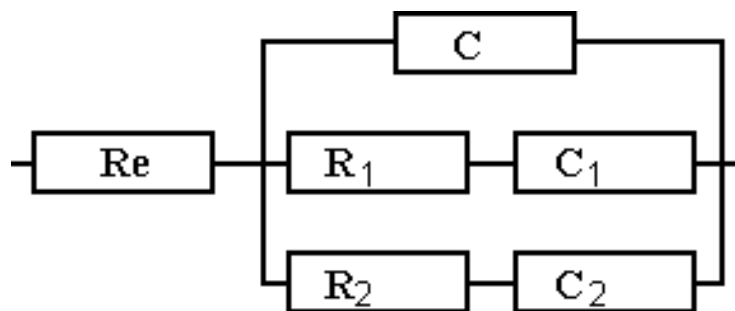


figure II-25 Circuit équivalent utilisé pour la modélisation de l'état inhabituel en milieu perchlorique

La figure II-26 montre la nouvelle modélisation :

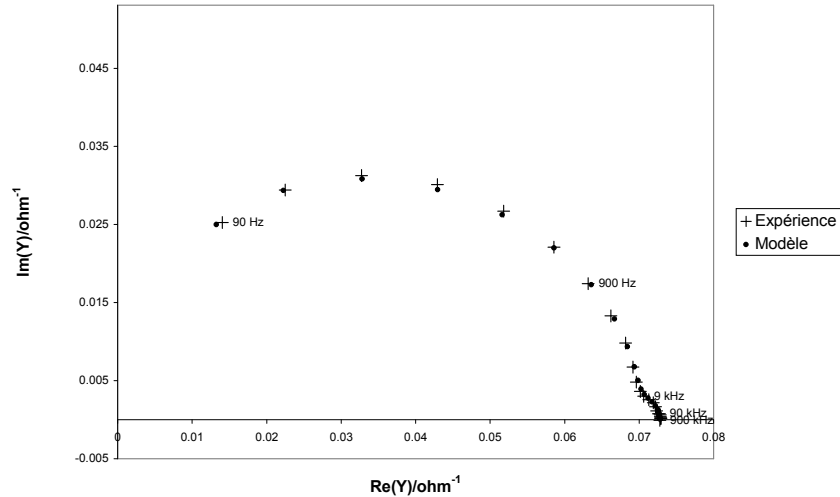


figure II-26 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans HClO₄ 0,5 M à +810 mV (ERH), S=9,84 mm²; Identification avec le circuit équivalent de la figure II-25.

Comme nous l'observons sur la figure II-26, la modélisation est nettement meilleure. Il faut néanmoins garder à l'esprit que nous avons ajouté deux nouveaux paramètres à l'identification paramétrique, ce qui doit nécessairement améliorer l'ajustement du modèle à l'expérience. Rappelons que nous devons proposer un modèle physique réaliste qui prend en compte tous les impératifs du circuit équivalent choisi. Deux électrosorptions parallèles peuvent rendre compte des deux branches RC à condition que les espèces adsorbées n'interagissent pas entre elles, aussi bien de façon attractive que répulsive. La capacité C, avec 143 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, est très supérieure à la valeur classique de la double couche électrochimique de 20 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, et englobe certainement un autre phénomène d'électrosorption. Le circuit équivalent utilisé nous amène donc à supposer que nous sommes en présence d'au moins trois réactions d'électrosorption, ce qui est peu probable vu le faible nombre d'espèces chimiques présentes en solution. Une autre tentative d'explication de cette forme de spectre relativement compliqué pourrait être l'existence de non linéarités. Le spectre à +810 mV (ERH) est enregistré approximativement au sommet du pic de l'état inhabituel, or ce pic n'est pas symétrique, comme le montre la figure II-27 :

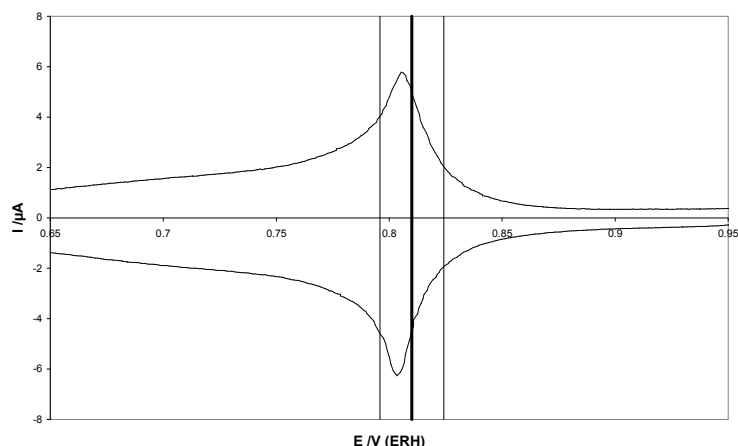


figure II-27 Détail du pic de l'état inhabituel du voltampérogramme de HClO_4 0,5 M sur Pt(111); $V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Les traits verticaux représentent la valeur moyenne et les limites en potentiel du signal appliqué lors des mesures d'impédance à +810 mV (ERH) avec une amplitude efficace de 10 mV.

Nous observons sur la figure II-27 que l'amplitude du signal est effectivement trop élevée par rapport à la largeur du pic considéré. Pour compléter ces mesures, nous avons étudié les spectres à d'autres potentiels dans le domaine de l'état inhabituel, potentiels pour lesquels nous espérons avoir plus de linéarité. La figure II-28 montre le spectre en admittance enregistré à +760 mV (ERH) :

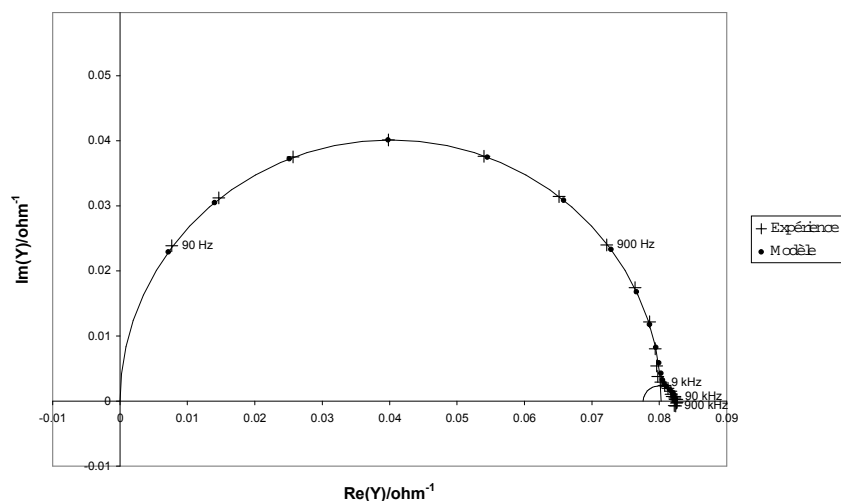


figure II-28 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans HClO_4 0,5 M à +760 mV (ERH), $S=9,84 \text{ mm}^2$; Identification à l'aide du circuit équivalent de la figure II-2.

Nous constatons sur la figure II-28 qu'il y a toujours une boucle haute fréquence. Contrairement au cas à +810 mV (ERH), la partie basse fréquence est bien modélisée par un

seul cercle, correspondant à une branche RC en parallèle avec la capacité de double couche. Les valeurs obtenues pour cette identification paramétrique sont :

$$C = 15,8 \mu\text{F} (160,6 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$$

$$C_1 = 28,7 \mu\text{F} (291,7 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$$

$R_1 = 0,73 \Omega$ ($i_{0,1} = 340 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ en supposant l'échange d'un électron pour l'étape considérée).

En revanche, nous constatons, comme à +810 mV (ERH), que la valeur associée à la capacité de double couche reste toujours élevée. Nous nous sommes interrogés sur l'origine de cette différence de comportement entre les états inhabituels en milieu sulfurique et ceux en milieu perchlorique. Nous avons envisagé, dans le cas de l'acide perchlorique, la présence d'un artefact ayant pour origine une mauvaise répartition des lignes de courant au sein de la colonne d'électrolyte suspendu. Afin d'infirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures en faisant varier la hauteur du cristal par rapport à la surface libre de la solution à l'aide d'un déplacement micrométrique. Nous n'avons pas observé de différence notable sur la forme des spectres d'impédance. En particulier, aussi longtemps que les voltampérogrammes présentaient une courbe standard sans contribution apparente des autres faces du cristal de platine, les diagrammes d'impédance n'ont pas montré de déformations significatives. Enfin, au cours d'un même cycle de mesures, les spectres acquis à bas potentiel ne présentaient pas de déformation indiquant une mauvaise répartition des lignes de courant, or nous ne modifions pas la géométrie du dipping au cours d'une série de mesures, donc les lignes de courant n'ont pas, a priori, de raison d'évoluer. L'aspect général du spectre ne semble pas résulter d'un artefact et le circuit équivalent utilisé paraît raisonnable. La valeur élevée de la capacité C serait alors associée à un phénomène rapide englobant la charge de la double couche. La réaction d'électrosorption modélisée par la branche R_1C_1 ne représenterait qu'une partie de la coulométrie de l'état inhabituel. Ce mécanisme, bien que plus simple que celui obtenu sur le "spike" lui-même, serait en contradiction avec celui proposé par Kolb [7] qui ne fait intervenir que l'électrosorption d'une seule espèce hydroxyle depuis l'eau pour expliquer la majeure partie de la coulométrie.

II.2.2.3. Etude générale

La figure II-29 présente l'évolution suivant le potentiel des paramètres du circuit équivalent possédant une branche RC en parallèle avec une capacité de "double couche" :

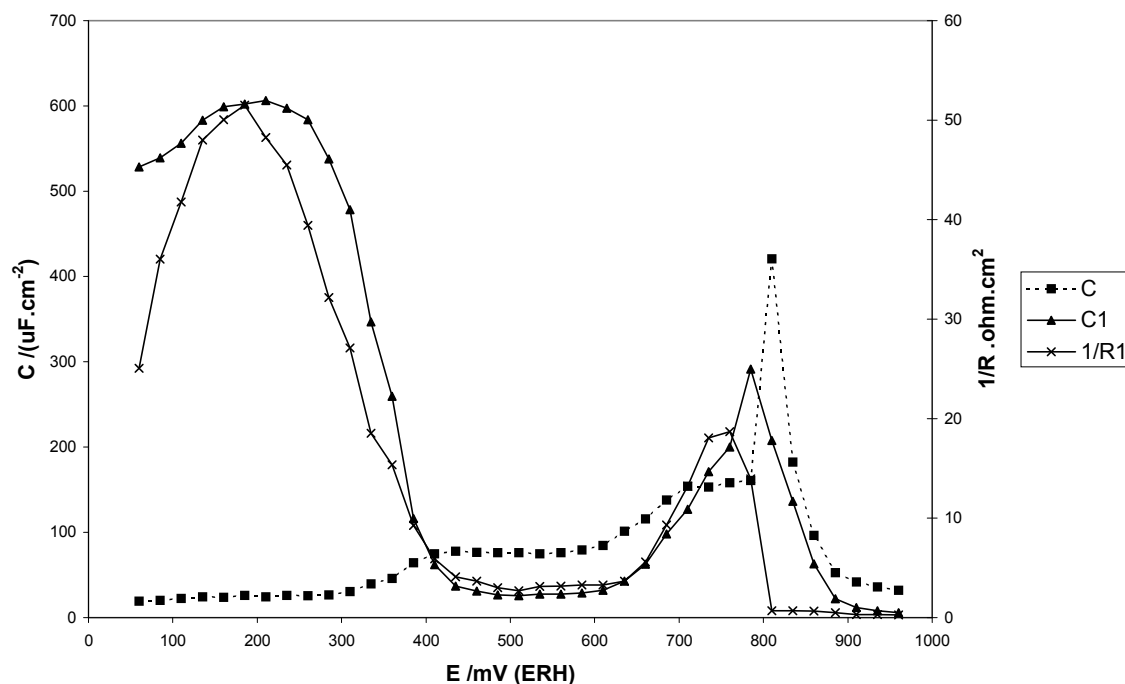


figure II-29 Evolution des paramètres du circuit électrique équivalent suivant le potentiel dans HClO₄ 0,5 M sur Pt(111)

A bas potentiel, dans l'état habituel, la capacité C est comprise entre 20 et 25 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, compatible avec les valeurs habituelles de double-couche de 20 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dans la même zone de potentiel, la capacité C_1 est importante avec 600 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ et relativement constante entre +100 et +250 mV(ERH) alors que la résistance R_1 passe par un minimum aux environs de +160 mV (ERH). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus en milieu sulfurique (cf. figure II-19).

Pour l'état inhabituel, nous avons des variations régulières et corrélées des paramètres C , C_1 et $1/R_1$ sauf au niveau du "spike", à +810 mV (ERH), où nous constatons une variation brusque des valeurs. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. II.2.2.2), le circuit utilisé ici, valable pour une seule électrosorption, n'est pas à même de rendre compte du spectre obtenu à ce potentiel particulier, aussi il n'y a pas lieu de réaliser des interprétations sur cette variation.

Pour les potentiels supérieurs à l'état inhabituel, la capacité C_1 s'annule et la capacité C retourne vers des valeurs habituelles pour une double couche avec 32 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ à +960 mV (ERH).

Enfin, entre les deux états, de +400 à +600 mV (ERH), nous observons une capacité C importante, avec 100 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour seulement 25 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la capacité C_1 .

Pour contrôler les résultats de l'identification, nous avons superposé sur la figure II-30 la capacité totale calculée comme la somme des capacités C et C_1 et la capacité déduite du voltampérogramme :

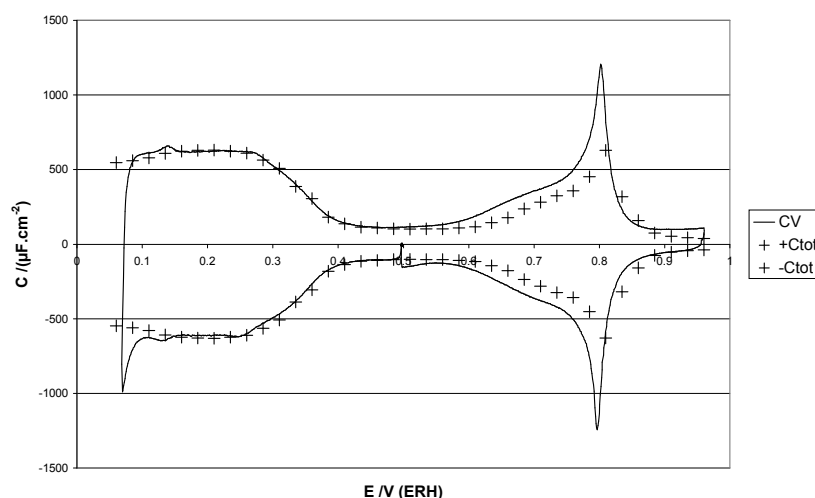


figure II-30 Capacité totale extraite des mesures d'impédance et du voltampérogramme dans HClO_4 0,5 M sur Pt(111).

Les valeurs obtenues pour la capacité totale par ces deux méthodes sont en très bon accord pour des potentiels inférieurs à +560 mV (ERH). En particulier, entre les deux états, nous observons que la capacité totale d'environ $100 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspond bien aux valeurs indiquées sur le voltampérogramme. Il semblerait qu'il y ait, entre les états inhabituel et habituel, un phénomène d'électrosorption couplé à celui de charge de la double couche.

La concordance des mesures est de moins bonne qualité au niveau de l'état inhabituel, les résultats de l'impédance donnant des valeurs inférieures à celles du voltampérogramme. Cette différence pourrait s'expliquer par une contamination de la surface active de l'électrode au cours des mesures, ce qui réduirait l'aire active et donc la capacité totale du système. Nous avons réalisé des mesures complémentaires plus courtes en durée en ne prenant qu'un seul point à basse fréquence pour chaque potentiel et nous en avons déduit une valeur de la capacité totale :

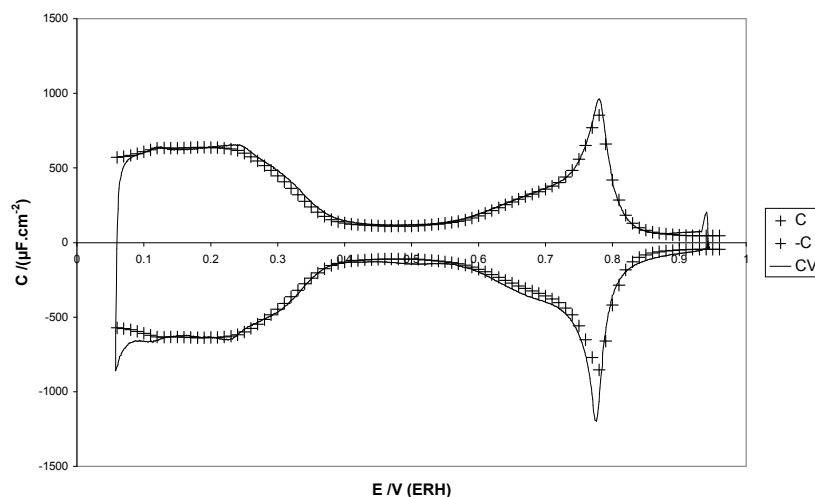


figure II-31 Capacité totale déduite du voltampérogramme et de mesure d'impédance à 90 Hz, avec une amplitude de 3 mV dans HClO₄ 0,5 M sur Pt(111).

Comme le montre la figure II-31, la concordance entre les mesures en impédance et par voltampérométrie est bonne, y compris pour l'état inhabituel et son "spike". La contamination pendant la durée des mesures semble donc bien être à l'origine de la différence observée précédemment sur la figure II-30. La réduction de l'amplitude des signaux appliqués peut sans doute aussi participer à l'amélioration des résultats pour des potentiels voisins du "spike".

II.2.3. Soude

Kolb et al. [7] attribuent l'état inhabituel, dans l'acide perchlorique, à l'électrosorption de l'espèce OH, l'anion perchlorate ne jouant, d'après ces auteurs, aucun rôle particulier. Pour valider cette hypothèse, il faudrait effectuer des mesures en milieu acide sans anion. Comme cela n'est pas possible chimiquement, le recours à l'anion OH⁻ nous a paru être une démarche intéressante. Il correspondrait à une espèce "sensée" s'adsorber directement sous forme OH_{ad}. En outre, la face Pt (111) présente un état inhabituel [8] en milieu basique qui rappelle, de par son aspect, celui observé en milieu perchlorique. Comme en milieu acide, seule la face Pt (111) "exhibe" un état inhabituel en milieu basique.

Nous avons réalisé des mesures d'impédance en milieu soude molaire comme électrolyte. Bien qu'ayant utilisé de la soude Suprapur, celle-ci contient beaucoup plus d'impuretés que les acides sulfuriques ou perchloriques correspondants et nous avons dû restreindre la durée des expériences et donc le nombre de points d'étude en potentiel. Malgré

ces précautions opératoires , nous observons des différences significatives entre les mesures d'impédance et les voltampérogrammes comme le révèle la figure II-32 :

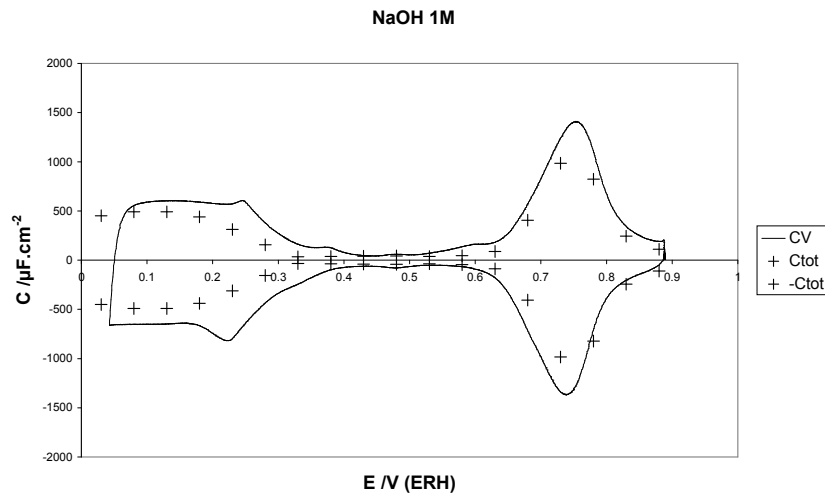


figure II-32 Capacité totale extraite des mesures d'impédance et du voltampérogramme dans NaOH 1 M sur Pt(111).

La figure II-33 présente un spectre d'impédance acquis à un potentiel situé au milieu de l'état inhabituel :

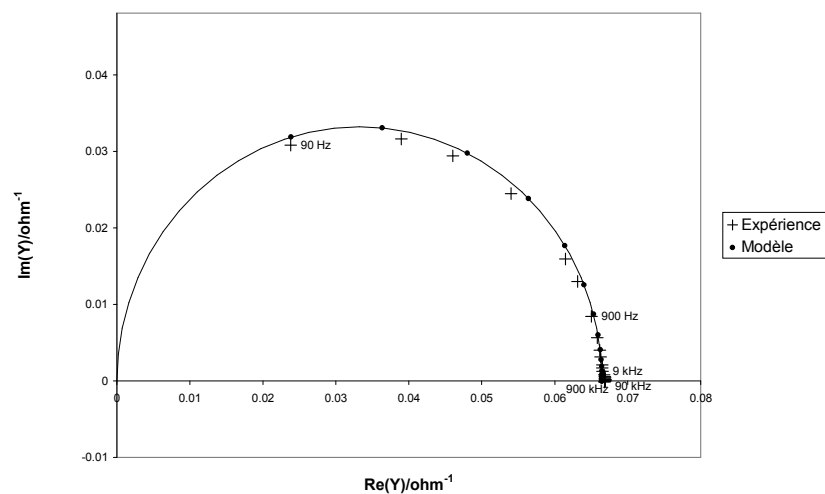


figure II-33 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans NaOH 1 M E=+0,745 V (ERH) S=9,84 mm²

Ce spectre a été modélisé avec un simple circuit RC série. C vaut 88 μF soit 894 $\mu\text{F.cm}^{-2}$. La modélisation est correcte et nous retrouvons le cas de l'état inhabituel en acide sulfurique. Nous ne pouvons pas choisir entre une électrosorption très rapide associée à une capacité importante (capacité très supérieure à la charge habituelle de double couche de 20 $\mu\text{F.cm}^{-2}$) ou d'autres phénomènes comme une relaxation diélectrique.

Nous avons aussi étudié l'état habituel (figure II-34) :

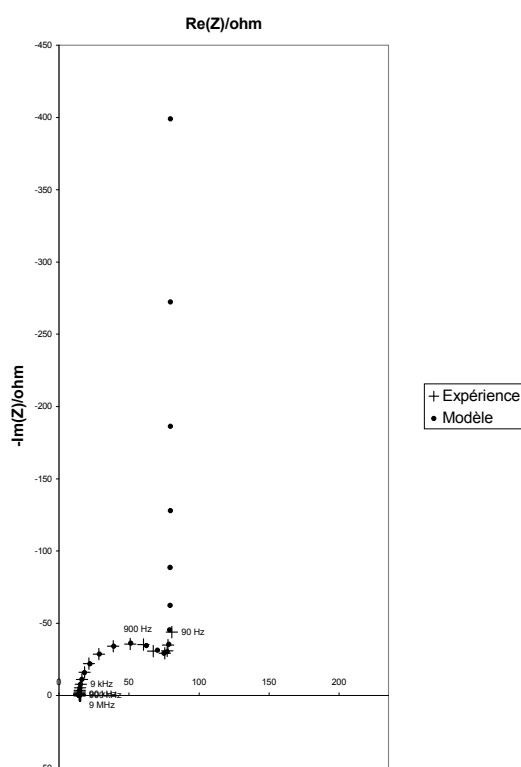


figure II-34 Diagramme de Nyquist en impédance sur Pt(111) dans NaOH 1 M $E=+0,050$ V (ERH), $S=9,84$ mm²

Dans ces expériences, la boucle haute fréquence est beaucoup plus importante qu'en milieu acide. L'identification paramétrique donne une résistance R_1 de 72Ω , soit un courant $i_{0,1}$ de $3,3 \text{ mA.cm}^{-2}$. Cette valeur est à comparer aux résultats obtenus en milieu acide où $i_{0,1}$ vaut environ 1 A.cm^{-2} à pH 0,3. Sachant que $i_{0,1}$ est proportionnel à la concentration en solution de l'espèce s'électrosorbant à la puissance α , en passant du milieu acide au milieu basique, $i_{0,1}$ devrait être voisin de $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ (pour $\alpha \approx 0,5$). Cette valeur, étant vingt mille fois inférieure à la mesure expérimentale, indique que ce ne sont plus les ions hydrogène qui viennent s'adsorber, mais ceux fournis par les molécules d'eau du solvant.

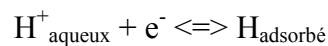
Les capacités C et C_1 ont par contre des valeurs similaires au milieu acide pour un état habituel avec 23 et $428 \mu\text{F.cm}^{-2}$. Nous remarquons que la partie verticale à basse fréquence du diagramme de Nyquist en impédance débute seulement à 90 Hz . En particulier, la fréquence caractéristique (cf. II.1.2) du système est voisine de 1.000 Hz . La réalisation d'un spectre dans l'état habituel ne nécessite en fait pas de mesures à haute fréquence. Nous aurions pu faire cette acquisition avec un montage classique d'impédance. Toutefois, comme l'étude de la cinétique d'électrosorption d'hydrogène en milieu basique n'entre pas dans le cadre de ce

travail, nous n'avons pas repris les mesures basse fréquence avec un potentiostat. Un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus sur ce système, mais sans mesures d'impédance, pourront être trouvés dans la littérature [9].

II.3. Tentatives d'interprétation

II.3.1. Etat habituel

Pour ce qui concerne l'état habituel, nous avons obtenu des résultats, en impédance comme en voltampérométrie, tout à fait similaires en présence soit d'acide sulfurique, soit d'acide perchlorique. Les spectres d'impédance peuvent être correctement modélisés en envisageant l'électrosorption d'une seule espèce. Du fait de l'absence d'influence des anions (absence normale à ce potentiel situé en dessous du point de charge nulle, PZC, qui se situe probablement entre l'état habituel et l'état inhabituel, cf. chapitre I), nous pouvons supposer que nous avons une électrosorption des ions hydrogène selon le mécanisme :



La valeur non nulle de la résistance d'électrosorption révèle que cette réaction est très rapide, (ce qui explique la nécessité de mesures à haute fréquence et l'absence de résultats des auteurs précédents) avec toutefois un courant d'échange plafonnant à 1 A.cm^{-2} . Cette limitation provient probablement des ions hydrogène qui sont solvatés et qui doivent perdre leur cortège de molécules d'eau au cours de l'électrosorption.

Si nous étudions l'état habituel comme un cas classique d'isotherme d'électrosorption, le modèle de Temkin semble le plus apte à décrire le plateau en potentiel que présente la capacité C_1 (figure II-19). Toutefois, nous devons vérifier que la résistance R_1 suit une loi d'évolution compatible avec cette même isotherme. $1/R_1$ passe par un maximum au milieu de l'état habituel. Si nous supposons la valence d'électrosorption γ_1 constante (et certainement proche de 1), $1/R_1$ devient proportionnel à $\theta^{1-\alpha} (1-\theta)^\alpha \exp[g(\beta-\alpha)\theta]$. Si $\beta \approx \alpha$, l'expression se simplifie en $\theta^{1-\alpha} (1-\theta)^\alpha$ qui passe par un maximum en $\theta=0,5$, soit au milieu de l'isotherme. La description de l'état habituel par une isotherme de Temkin paraît donc réaliste. Les hypothèses que nous avons retenues pour parvenir à ce résultat semblent raisonnables. En particulier, les paramètres de symétrie β et α sont généralement proches de 0,5, donc peu différents l'un de l'autre. Une isotherme de Temkin s'obtient lorsque nous décrivons l'électrosorption d'une espèce qui présente de fortes interactions répulsives à la surface de l'électrode. L'origine de ces répulsions sur Pt(111) ne pourra être déterminée par des mesures d'impédance, mais ces

répulsions permettraient d'expliquer pourquoi l'adsorption d'hydrogène ne conduit qu'à l'échange de deux électrons pour trois atomes de platine à la surface au lieu de trois électrons pour les autres faces. Classiquement, nous considérons une valence d'électrosorption moyenne de 1 pour l'adsorption d'hydrogène sur le platine, soit habituellement trois atomes d'hydrogène pour trois atomes de platine et par extrapolation sur Pt(111), deux atomes d'hydrogène pour trois de platine. En fait, si nous considérons, dans ce dernier cas, une valence moyenne inférieure, nous aurions adsorption de plus de deux atomes d'hydrogène pour trois de platine. Le comportement particulier de l'état habituel sur Pt(111) par rapport aux autres faces du platine peut donc être interprété comme un déficit dans le nombre d'ions s'adsorbant, ou/et comme un transfert moindre de charge.

Nous avons analysé l'influence de la concentration en ions hydrogène sur la résistance d'électrosorption en travaillant dans une solution 0,1 M d'acide perchlorique. La résistance d'électrosorption a été alors multipliée par 2,5 (R_1 varie de 0,3 à 0,78 Ω , soit pour i_0 de 1 à 0,38 $A \cdot cm^{-2}$) à potentiel équivalent par rapport à l'électrode de référence à hydrogène. Si nous supposons un facteur de symétrie α de 0,5, nous attendions une variation de cinétique de $\sqrt{5}=2,23$. La concordance avec la valeur expérimentale est satisfaisante, compte tenu des incertitudes sur la détermination de la résistance R_1 et de la sensibilité de la cinétique d'électrosorption à la contamination de surface. Cette variation de concentration ne suffit toutefois pas à confirmer le mécanisme d'électrosorption de l'hydrogène. Comme la concentration en anions a également varié d'un facteur 5, l'électrosorption de l'anion fournirait des résultats analogues. Pour espérer découpler ces informations il faudrait faire varier indépendamment les concentrations des différentes espèces en solution, en particulier la concentration en protons H^+ en conservant constante celle des anions. Nous pourrions parvenir à un tel résultat en utilisant un électrolyte support (cf. Chapitre III).

II.3.2. Etat inhabituel

Si nous examinons maintenant l'état inhabituel, les résultats, aussi bien par voltampérométrie que par impédance sont différents. Nous allons chercher à les interpréter séparément.

En présence d'acide sulfurique, les spectres d'impédance peuvent être modélisés par une réaction d'électrosorption rapide, c'est-à-dire dont la constante de temps est inférieure aux valeurs accessibles par les mesures d'impédance au mégahertz. Nous serions en présence d'une réaction plus rapide que l'électrosorption d'hydrogène dans l'état habituel. Dans ce dernier cas, les ions hydrogène seraient simplement transférés du plan externe de Helmholtz

vers le métal en perdant une charge, leur cortège de molécules d'eau et en traversant la double couche. Pour l'état inhabituel, la charge du métal est positive et les anions, sulfates ou hydrogénosulfates, sont déjà présents au plan externe de Helmholtz dans les mêmes proportions que dans la solution. Pour tenter d'expliquer que leur vitesse d'électrosorption est supérieure à celle de l'hydrogène, nous pouvons avancer que les anions sont moins solvatés que les ions hydrogènes et que l'étape de désolvatation est certainement plus facile. De plus, les anions ne se déplacent certainement pas aussi loin que les protons à travers la double couche, d'où un second facteur d'accélération de l'électrosorption. L'hypothèse de l'électrosorption des (hydrogéné)sulfates est subséquentement compatible avec les mesures d'impédance.

Dans le cas de l'acide perchlorique, les spectres d'impédance peuvent être modélisés en se fondant sur une seule réaction d'électrosorption, mais la capacité C obtenue est très grande. Cette capacité est habituellement associée à la charge de la double couche au plan externe de Helmholtz mais son expression générale est : $C = \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right)_{\Gamma_1}$: il s'agit de la capacité de

l'électrode à couverture constante en espèce 1. Comme dans l'acide sulfurique la capacité C a des valeurs habituelles de $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ aux potentiels de l'état inhabituel de l'acide perchlorique, les valeurs exceptionnelles de la capacité C ne pourraient avoir pour origine que la présence de l'espèce 1. L'espèce 1 devrait, par sa présence, modifier la double couche et la rendre beaucoup plus polarisable (permittivité relative plus grande, mais aussi charges accumulées à l'OHP très importantes). Les anions perchlorates, par leur faible électrosorption, ne semblent pas pouvoir modifier profondément la polarisabilité de la double couche. Vu les espèces présentes en solution (H_2O , H_3O^+ , ClO_4^-), il est difficile d'imaginer un autre candidat pour l'électrosorption de l'espèce 1.

Nous pouvons par contre envisager des mécanismes plus compliqués faisant intervenir plusieurs électrosorptions successives ou parallèles. Ces réactions ne conduisent pas, dans le cas général, à des circuits électriques équivalents simples. Dans ces cas là, le grand nombre de paramètres lors de l'identification devrait permettre de modéliser sans difficultés les données expérimentales mais, inversement, les données ne permettraient pas de discriminer les différents modèles. En revanche, si la cinétique de l'une des électrosorptions ou de l'une des étapes est rapide, nous obtenons une capacité en haute fréquence $C+C_1$ qui peut être grande, en parallèle avec un circuit R_1C_1 (cf. III.1.3.4) : cette interprétation de la grande valeur de la capacité mesurée en haute fréquence par une électrosorption très rapide est beaucoup plus

crédible que celle mettant en avant un comportement diélectrique exceptionnel. Par contre, nous ne savons pas quelle est l'espèce correspondant à l'électrosorption très rapide. De plus, au potentiel du "spike", la mauvaise identification obtenue avec un circuit C, R_1, C_1 peut correspondre à une non-linéarité, mais aussi à une électrosorption supplémentaire (trace de chlorures, comme le pense Markovic) ou à un changement de phase (comme le pense Koper) ou à une électrosorption non modélisable par des paramètres constants.

Le recours à des électrolytes supports pour les différentes espèces présentes en solution pourra peut-être permettre de déterminer la contribution de chaque espèce au phénomène global d'électrosorption. A ce niveau d'analyse des résultats acquis, nous pouvons raisonnablement affirmer que l'état inhabituel en milieu perchlorique ne correspond pas à la simple électrosorption de OH, comme le supposait Kolb et al. [7] à partir de l'étude des seuls voltampérogrammes.

II.4. Conclusion

Pour l'état habituel d'adsorption de l'hydrogène, nous avons vérifié qu'il correspond en voltampérométrie à environ $160 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, qu'il se déplace comme le potentiel de l'ERH et qu'il ne dépend pas de la concentration en anions sulfate ou perchlorate. Les mesures d'impédance en solutions concentrées fournissent une capacité haute fréquence C usuelle (20 à $30 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) et une capacité C_1 élevée ($600 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) et à peu près constante sur entre $+50$ et $+240$ mV (ERH). Nous avons également déterminé la résistance d'électrosorption R_1 qui est faible et correspond à une densité de courant d'échange d'environ $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette cinétique décroît quand la concentration en acide diminue et passe par un maximum pour les recouvrements intermédiaires. Tous ces résultats sont compatibles avec une électrosorption rapide fournissant H_{ad} à partir de H^+ en solution, avec une isotherme de Temkin et une valence d'électrosorption voisine ou inférieure à un.

Pour l'état inhabituel en milieu sulfurique, qui par voltampérométrie correspond à environ $80 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, ne se déplace pas avec le pH, mais dont le potentiel décroît d'environ 40 mV quand la concentration en sulfate+hydrogénosulfate croît d'un facteur 10, les mesures d'impédance ne fournissent qu'une capacité élevée ($400 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) sur tout le domaine de fréquence. Ceci peut correspondre à une électrosorption très rapide d'espèces sulfate, avec une valence d'électrosorption comprise entre 1,5 et 1,8 (la structure ordonnée observée en STM au dessus de cet état correspond probablement à une couverture de 0,2). Cette interprétation est beaucoup plus crédible que celle d'un phénomène diélectrique exceptionnel, qui correspondrait à une permittivité relative dans la double couche voisine de celle de l'eau

libre et à une accumulation de charges considérable sur le métal et au plan externe de Helmholtz.

Pour l'état inhabituel en solution perchlorique, qui par voltampérométrie correspond à $90-110 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (selon que nous y joignons ou non la région entre les deux états), se déplace comme le potentiel de l'ERH, mais ne se déplace pas avec la concentration en perchlorates, les mesures d'impédance fournissent une capacité haute fréquence encore élevée ($200 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) en parallèle avec un circuit R_1C_1 (qui peut être associé à une électrosorption moyennement rapide correspondant à la moitié de la charge totale : $C_1=200 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). La présence d'une capacité élevée dès les hautes fréquences montre qu'il y a encore un phénomène trop rapide, impossible à analyser en dessous de 1 MHz et difficile à interpréter puisqu'il y a peu d'espèces susceptibles de s'électrosorber dans cette solution. Les mesures au niveau du "spike" semblent indiquer un phénomène supplémentaire.

Les mesures avec électrolyte support, développées dans le chapitre suivant, permettront non seulement de travailler avec une structure de double couche mieux définie, mais par l'accès à l'impédance de diffusion doivent permettre de mettre en évidence l'électrosorption d'espèces à partir de la solution et de calculer les valences d'électrosorption correspondantes.

Bibliographie

- 1 J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, 1996
- 2 J. Max, J.-L. Lacoume, *Méthodes et techniques de traitement du signal et application aux mesures physiques*, vol 1, 5ème édition, Masson, Paris, 1996
- 3 S. Morin, H. Dumont and B. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, 412 (1996) 39
- 4 R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 97 (1979) 293
- 5 T. Langkau, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 909
- 6 C. Nishihara, H. Nozoye, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 527
- 7 K. Jaaf-Golze, D. Kolb and D. Scherson, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 353
- 8 N. Markovic, H. Gasteiger, P. Ross, *ECS Symp. Vol 95- 26* (1995) 13
- 9 N.M. Markovic, S.T. Sarraf, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Chem. Faraday Trans.*, 92 (1996) 3119

Chapitre III. Mesures d'impédance en présence d'un électrolyte support

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations sur les phénomènes ayant lieu à l'interface électrochimique. Toutefois cette approche est limitée par une mauvaise définition de la double couche avec la présence des espèces électroactives aussi bien au plan externe de Helmholtz qu'électrosorbées au contact du métal. Le recours à des électrolytes supports permet de s'affranchir de cette difficulté et doit de plus permettre de mettre en évidence les espèces diffusant à partir de la solution et de déterminer les valences d'électrosorption.

Nous allons exposer ici les résultats de mesures en présence d'électrolyte support en commençant par rappeler les bases thermodynamiques et cinétiques concernant l'interface électrochimique et qui s'appliquent aux mesures d'impédance.

III.1. Impédance d'électrosorption et de coélectrosorption

III.1.1. Electrosorption, cas d'un électrolyte support

Dans ce paragraphe, nous considérerons les cas simples pour lesquels les espèces chimiques susceptibles de subir une électrosorption (adsorption spécifique) sont en faible concentration dans la solution par rapport à celles des ions d'un électrolyte support concentré. Dans ce cas, au plan externe de Helmholtz, les concentrations des espèces supposées s'électrosorber sont négligeables par rapport à celles des ions de l'électrolyte support qui assure ainsi, pour l'essentiel, la charge de la capacité "haute fréquence". Les concentrations superficielles globales de ces espèces électroactives sont alors réduites à la part électrosorbée de celles-ci.

III.1.2. Electrosorption d'une seule espèce

III.1.2.1. Thermodynamique : valence (simple) d'électrosorption

En considérant l'électrosorption de l'espèce B_1 :



avec la possibilité d'un transfert partiel λ_1 , et si h est l'indice correspondant aux espèces de l'électrolyte support, l'équation électrocapillaire s'écrit [1,2,3] :

$$-d\sigma = Q dE + \Gamma_1 d\mu_1 (+ \Sigma \Gamma_h d\mu_h) \quad (2)$$

$$\text{avec } Q = q_M + \lambda_1 F \Gamma_1 = -(z_1 F \Gamma_1 + \Sigma z_h F \Gamma_h).$$

Q est la charge thermodynamique de l'électrode. q_M , la charge du métal, n'a pas de signification thermodynamique. Nous supposons que les potentiels chimiques des espèces de l'électrolyte support, μ_h , sont maintenus constants. La valence (dite "simple") d'électrosorption de l'espèce 1 est, suivant la définition de Schultze et Vetter [1,2] :

$$\gamma_1 = \frac{1}{F} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial E} \right)_{\Gamma_1} \quad (3)$$

En écrivant l'égalité des dérivées croisées de $d(\sigma + \Gamma_1 \mu_1)$, nous obtenons aussi :

$$\gamma_1 = -\frac{1}{F} \left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma_1} \right)_E \quad (4)$$

L'interface est caractérisée par quatre grandeurs Q, Γ_1 , E et μ_1 , dont deux seulement sont indépendantes. Par exemple :

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right)_{\Gamma_1} dE + \left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma_1} \right)_E d\Gamma_1 = C dE - \gamma_1 F d\Gamma_1 \quad (5)$$

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial E} \right)_{\Gamma_1} dE + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma_1} \right)_E d\Gamma_1 = \gamma_1 F dE + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma_1} \right)_E d\Gamma_1 \quad (6)$$

L'équation (5) fournit l'expression du courant :

$$i = dQ/dt = C dE/dt - \gamma_1 F d\Gamma_1/dt = i_c + i_1 \quad (7)$$

somme du courant de charge i_c de la capacité "haute fréquence" C (assuré principalement par les ions de l'électrolyte support) et du courant d'électrosorption i_1 . L'équation (6) est l'expression différentielle de l'isotherme d'électrosorption, qui résulte de l'égalisation des potentiels électrochimiques des espèces dans l'équation (1).

$$\gamma_1 \text{ et le terme } \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma_1} \right)_E = \frac{1}{\Gamma_{1,M}} \left(\frac{\partial \mu_{1,ad}}{\partial \theta} \right)_E \text{ caractérisent donc l'isotherme en posant}$$

$$\theta = \Gamma_1 / \Gamma_{1,M}.$$

Par exemple (voir paragraphe suivant), pour une isotherme de Frumkin :

$$\mu_{1,ad} = \mu_{1,ad}^\circ + RT \left(\ln \frac{\theta}{1-\theta} + g\theta \right)$$

La valence d'électrosorption γ_1 (positive pour un cation, négative pour un anion) représente un nombre équivalent d'électrons échangés lors de l'électrosorption et traduit [1] trois aspects indiscernables dans ce phénomène : transfert partiel éventuel de λ_1 électrons,

pénétration plus ou moins importante de l'espèce (si elle est chargée) dans la double couche, modification des dipôles du solvant.

III.1.2.2. Cinétique d'électrosorption

Ce type de cinétique a fait l'objet de moins d'études que celles se rapportant aux phénomènes faradiques, mais Schultze [3] a montré qu'elle pouvait suivre des lois analogues. Leur rappel permet de retrouver, d'une part, les expressions des isothermes en se plaçant à l'équilibre, d'autre part, les expressions de l'impédance, en linéarisant au voisinage d'un état stationnaire, en l'occurrence un état d'équilibre pour l'électrosorption.

Pour l'équilibre : $B_{1,ad}^{Z_1+\lambda_1} + \lambda_1 e^- \Leftrightarrow B_{1,sol}^{Z_1}$, en supposant γ_1 constant sur Γ_1 et c_1

l'intervalle de potentiel considéré :

$$i_1 = -\gamma_1 F \frac{d\Gamma_1}{dt} = \gamma_1 F \left[\bar{k} \theta \exp(\beta g \theta) \exp(\alpha \gamma_1 F E) - \bar{k} c_1 (1 - \theta) \exp(-(1 - \beta) g \theta) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \gamma_1 F E}{RT}\right) \right] \quad (8)$$

avec g coefficient d'interaction et α et β facteurs de symétrie.

Pour $E = E_{eq}$, i_1 est nul donc :

$$E_{eq} = \frac{RT}{\gamma_1 F} \left(\text{Log} \frac{\bar{k}}{k} + \text{Log} c_{H^+} - \text{Log} \frac{\theta_{eq}}{1 - \theta_{eq}} - g \theta_{eq} \right) \quad (9)$$

L'équation (9) est en fait l'expression de l'isotherme de Frumkin qui se réduit à celle de Langmuir pour $g=0$ et à celle de Temkin (avec θ_{eq} fonction linéaire de E) pour g grand et $0,1 < \theta_{eq} < 0,9$.

Et toujours à l'équilibre, nous avons égalité des termes aller et retour du courant :

$$i_{0,1} = (|\gamma_1| F \bar{k}^{1-\alpha} \bar{k}^{-\alpha}) c_1^\alpha (1 - \theta_{eq})^\alpha \theta_{eq}^{1-\alpha} \exp(g(\beta - \alpha) \theta_{eq}) \quad (10)$$

aussi appelé courant d'échange d'électrosorption à l'équilibre, qui est maximum en Langmuir pour $\theta_{eq}=0,5$ (si $\alpha=0,5$), mais aussi en Frumkin, surtout si $\alpha \approx \beta$. L'équation (8) peut alors s'écrire, en posant $\eta = E - E_{eq}$:

$$i_1 = i_{0,1} \left[\frac{\theta}{\theta_{eq}} \exp(\beta g (\theta - \theta_{eq})) \exp\left(\frac{\alpha \gamma_1 F \eta}{RT}\right) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_{eq}} \frac{c_1}{c_{1,eq}} \exp(-(1 - \beta) g (\theta - \theta_{eq})) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \gamma_1 F \eta}{RT}\right) \right] \quad (11)$$

En considérant des petites variations $\Delta\theta = \theta - \theta_{eq}$, $\Delta E = \eta = E - E_{eq}$, $\Delta c = c_1 - c_{1,eq}$ et en ne conservant que les premiers termes des développements en série :

$$\Delta E = \frac{RT}{|\gamma_1|F i_{1,0}} \Delta i - \frac{RT}{\gamma_1 F} \left(g + \frac{1}{\theta_{eq}(1-\theta_{eq})} \right) \Delta \theta + \frac{RT}{\gamma_1 F} \frac{\Delta c_1}{c_{1,eq}} \quad (11)$$

En passant aux transformées de Fourier, puisque $\overline{\Delta \theta} = \frac{\overline{\Delta \Gamma_1}}{\Gamma_{1,M}} = \frac{\overline{\Delta i_1}}{-\gamma_1 F \Gamma_{1,M} \cdot p}$ et

$$\frac{\overline{\Delta c_1}}{\overline{\Delta i_1}} = \frac{1}{\gamma_1 F \sqrt{D_1 \cdot p}}$$

dépend de la diffusion en solution, nous trouvons l'expression de

l'impédance d'électrosorption $\frac{\overline{\Delta E_1}}{\overline{\Delta i_1}}$, qui comporte en série une résistance $R_1 = \frac{RT}{|\gamma_1|F \cdot i_{0,1}}$, une

capacité d'électrosorption $C_1 = \left(\frac{\gamma_1^2 F^2 \Gamma_M}{RT} \left(g + \frac{1}{\theta_{eq}(1-\theta_{eq})} \right) \right)^{-1}$ et une impédance de

diffusion $\frac{W_1}{\sqrt{p}}$. Ici $p = j\omega = j2\pi f$ (ω fréquence angulaire, f fréquence).

III.1.2.3. Impédance

Son expression peut être tirée de lois cinétiques particulières (cf. paragraphe précédent) ou de façon plus générale en introduisant un terme d'irréversibilité dans l'expression (6) de l'isotherme :

$$d\mu_1 = \frac{RT}{c_1} dc_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial v_1} \right)_{\Gamma_1, E} dv_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial E} \right)_{\Gamma_1} dE + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma_1} \right)_E d\Gamma_1 \quad (12)$$

où $v_1 = \pm i_j / F \gamma_j$ est la vitesse d'électrosorption (\pm suivant convention).

Après réarrangement et passage aux transformées de Fourier apparaît l'impédance d'électrosorption Z_1 :

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(W_1 + R_1 + \frac{1}{C_1 \cdot p} \right) \overline{\Delta i_1} = Z_1 \overline{\Delta i_1} = \overline{\Delta E} \\ W_1 = \frac{RT}{\gamma_1^2 F^2} \frac{1}{c_1 \sqrt{D_1 \cdot p}} \\ R_1 = \left| \frac{1}{\gamma_1^2 F^2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial v_1} \right)_{\Gamma_1, E} \right| = \left(\frac{\partial E}{\partial i_1} \right)_{\mu_1, \Gamma_1} \\ C_1 = \gamma_1^2 F^2 \left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \mu_1} \right)_E = -\gamma_1 F \left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial E} \right)_{\mu_1} \end{array} \right.$$

En utilisant l'expression (7) du courant (C en parallèle avec Z_1), nous obtenons l'expression globale de l'impédance et sa représentation par le circuit équivalent de la figure III-1 :

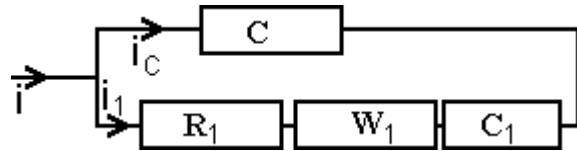


figure III-1 Circuit électrique équivalent représentant l'impédance d'une électrode siège d'une seule électrosorption

N.B. En diffusion plane semi-infinie, d'après la loi de Fick en régime transitoire, $\frac{\overline{\Delta c_1}}{\Delta v_1} = \pm \frac{1}{\sqrt{D_1 \cdot p}}$, d'où l'expression de l'impédance de diffusion W_1 . Celle-ci est appelée ici impédance de Warburg. Elle a donc une évolution en $\frac{1}{\sqrt{j\omega}} = \frac{1-j}{\sqrt{2\omega}}$, c'est-à-dire une demi-droite à 45° dans les diagrammes de Nyquist en impédance. Cette demi-droite tend à être masquée à basse fréquence par les termes capacitifs en $1/jC_1\omega$.

III.1.3. Electro sorption de deux espèces

III.1.3.1. Remarque préliminaire

Lorsque nous considérons les électrosorption d'un cation 1 et d'un anion 2, il faudrait avoir un ion support pour chacun d'entre eux, par exemple $\text{Na}^+\text{ClO}_4^-$ pour l'étude de l'électrosorption de H^+ et Cl^- . Ceci afin que leurs concentrations superficielles Γ_1 et Γ_2 se réduisent à celles des formes électrosorbées et que la charge de la capacité haute fréquence au plan externe de Helmholtz soit presque exclusivement assurée par les ions du support. En réalité, nous n'aurons en général un support pour qu'un seul des ions susceptibles de subir une électrosorption. Les considérations qui suivent ne seront strictement applicables que du côté du point de charge nulle, où l'espèce sans support a peu de chance de se trouver au plan externe en concentration appréciable. En pratique, il s'agit des potentiels supérieurs au point de charge nulle pour les cations et ceux inférieurs à celui-ci pour les anions.

III.1.3.2. Thermodynamique : couplage, valence mixte

Comme dans le cas de l'électrosorption d'une seule espèce (cf. III.1.2), nous pouvons écrire [4] :

$$-d\sigma = Q dE + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 (+ \sum \Gamma_h d\mu_h) \quad (2')$$

$$\text{avec } Q = q_M + \lambda_1 F \Gamma_1 + \lambda_2 F \Gamma_2 = -(z_1 F \Gamma_1 + z_2 F \Gamma_2 + \sum z_h F \Gamma_h)$$

La valence simple d'électrosorption de l'espèce 1 est :

$$\gamma_1 = \frac{1}{F} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial E} \right)_{\Gamma_1, \Gamma_2} = -\frac{1}{F} \left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma_1} \right)_{E, \Gamma_2}.$$

Nous pouvons définir de façon similaire une valence simple γ_2 et des valences mixtes [4] du type :

$$\gamma_{1,\text{mix}} = \frac{1}{F} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial E} \right)_{\Gamma_1, \mu_2} = -\frac{1}{F} \left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma_1} \right)_{E, \mu_2}$$

Schultze et al. [4] ont démontré que :

$$\gamma_{1,\text{mix}} = \gamma_1 + \rho_2 \gamma_2$$

où ρ_2 est un facteur de couplage entre électrosorptions :

$$\rho_2 = \left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \Gamma_1} \right)_{E, \mu_2} = - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_2} \right)_{E, \Gamma_1}$$

Il y a ici six grandeurs définissant l'interface ($Q, \Gamma_1, \Gamma_2, E, \mu_1, \mu_2$). Si nous prenons les trois dernières comme variables indépendantes (que nous pouvons imposer), nous rencontrons des difficultés pour représenter les phénomènes physiques et les isothermes d'électrosorption. Nous exprimerons donc Q, μ_1 et μ_2 en fonction de E, Γ_1 et Γ_2 :

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right)_{\Gamma_1, \Gamma_2} dE + \left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma_1} \right)_{E, \Gamma_2} d\Gamma_1 + \left(\frac{\partial Q}{\partial \Gamma_2} \right)_{E, \Gamma_1} d\Gamma_2 = C_1 dE - \gamma_1 F d\Gamma_1 - \gamma_2 F d\Gamma_2 \quad (5')$$

$$d\mu_1 = \frac{RT}{c_1} dc_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial E} \right)_{\Gamma_1, \Gamma_2} dE + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma_1} \right)_{E, \Gamma_2} d\Gamma_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma_2} \right)_{E, \Gamma_1} d\Gamma_2 \quad (6')$$

et son homologue pour $d\mu_2$. L'équation (5') fournit l'expression du courant total :

$$i = dQ/dt = C dE/dt - \gamma_1 F d\Gamma_1/dt - \gamma_2 F d\Gamma_2/dt = i_c + i_1 + i_2 \quad (7')$$

L'équation (6') est l'expression de l'isotherme d'électrosorption de l'espèce 1, le dernier terme représentant le couplage avec celle de l'espèce 2; de même son homologue est l'isotherme d'électrosorption de l'espèce 2.

III.1.3.3. Impédance : cas général

En introduisant un terme d'irréversibilité dans l'équation (6') et dans son homologue comme nous l'avons fait pour passer de (6) à (12), et après réarrangement, apparaissent deux équations du type :

$$\left(W_1 + R_1 + \frac{1}{C_{1.p}} \right) \overline{\Delta i_1} + \frac{1}{C^*.p} \overline{\Delta i_2} = Z_1 \overline{\Delta i_1} + \frac{1}{C^*.p} \overline{\Delta i_2} = \overline{\Delta E} \quad (13')$$

avec des termes d'une impédance d'électrosorption Z_1 analogues à ceux du système (13), en rajoutant Γ_2 constant aux indices de dérivées partielles. En revanche, nous voyons apparaître un terme faisant intervenir l'espèce 2, dit terme de couplage, et caractérisé par une capacité :

$$C^* = -\frac{\gamma_2 C_1}{\gamma_1 \rho_1} = -\frac{\gamma_1 C_2}{\gamma_2 \rho_2}$$

Avec l'expression (7') du courant, apparaît l'impédance globale de l'électrode, représentée par exemple [5] par le circuit équivalent de la figure III-2 :

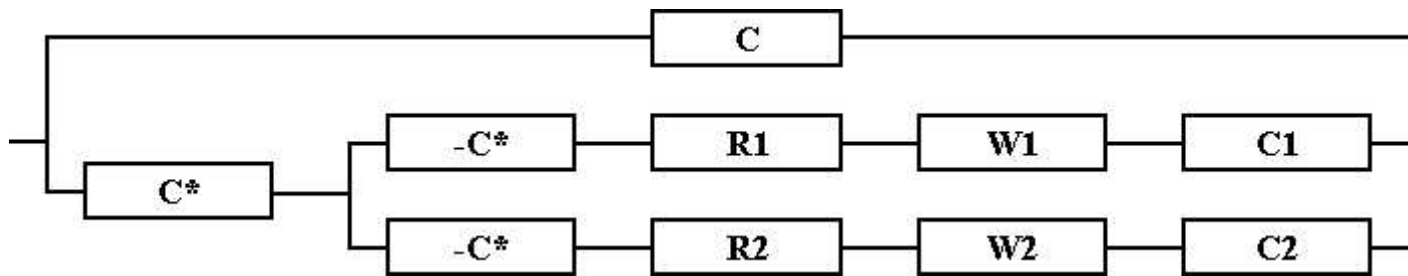


figure III-2 Circuit représentant l'impédance d'une électrode siège de deux électrosorptions couplées, cas général

Nous remarquerons que, du fait du couplage, la capacité totale n'est pas égale à $C+C_1+C_2$, mais à la somme de C et de capacités du type $-\gamma_i F \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial E} \right)_{\mu_1, \mu_2}$.

III.1.3.4. Impédance : cas d'une des deux électrosorptions non-limitante

Lorsqu'une des électrosorptions est rapide ($R_2 \approx 0$) et non limitée par la diffusion ($W_2 \approx 0$), nous avons trouvé par identification que l'impédance peut être représentée par le circuit de la figure III-3 :

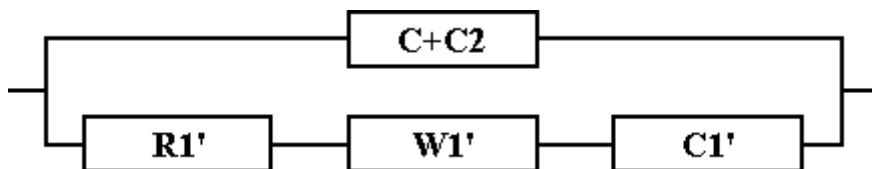


figure III-3 Circuit représentant l'impédance d'une électrode siège de deux électrosorptions couplées, cas où R_2 et W_2 sont nuls

Nous ne pouvons alors mesurer que la somme $C+C_2$ et :

$$R_1' = R_1 \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_{1,\text{mix}}} \right)^2 \quad W_1' = W_1 \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_{1,\text{mix}}} \right)^2 \quad C_1' = C_1 \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_{1,\text{mix}}} \right)^2 (1 - \rho_1 \rho_2)^{-1}$$

En fait, $\gamma_{1,\text{mix}}$ remplace γ_1 dans l'expression de R et W. En revanche, C_1' est différente de C_1 et ne lui est pas reliée de façon simple.

Nous remarquerons que le circuit de la figure III-3 est en tous points identique à celui de la figure III-1 qui représente l'électrosorption d'une seule espèce. Il y a donc risque de confusion entre les deux mécanismes associés. Nous ne pourrions alors les discriminer qu'en observant attentivement les paramètres des différents composants, en particulier la capacité haute fréquence qui doit être faible ($20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans le cas d'une seule électrosorption. Inversement, la valeur d'une grande capacité haute fréquence pourrait correspondre à la présence d'une électrosorption très rapide ou d'un phénomène diélectrique particulier dans la double couche.

III.2. Mesures en milieu sulfurique

En milieu sulfurique, en plus de l'eau, il y a trois espèces chimiques supposées électroactives : H^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} . Il est impossible de faire varier la concentration d'une espèce indépendamment de celles des deux autres, car elles sont reliées par un équilibre acide-base supposé rapide :

$$K_a = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{HSO}_4^-)}$$

en H^+ en conservant la somme $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ constante ou inversement, nous avons maintenu le pH constant en faisant varier $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$.

III.2.1. Variation de pH

Afin d'étudier l'électrosorption des ions hydrogène, nous avons eu recours au ions sodium comme ions conducteurs ioniques dans l'électrolyte support. Nous avons utilisé du sulfate de sodium Suprapur de Merck mélangé avec de l'acide sulfurique de même qualité. Les concentrations utilisées étaient de 0,5 M pour Na_2SO_4 et $x \cdot 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (avec x variant par décade de 10^{-1} à 10^{-4}). Les voltampérogrammes correspondants sont présentés au chapitre I (cf. figure I-4). Pour chaque concentration, nous avons acquis deux spectres d'impédance, un à +150 mV (ERH) dans l'état habituel, l'autre au milieu de l'état inhabituel. Les mesures ont été réalisées avec un potentiostat entre 1 Hz et 10 kHz.

III.2.1.1. Etat habituel

En admittance, les diagrammes de Nyquist comme celui de la figure III-4 présentent un cercle déformé :

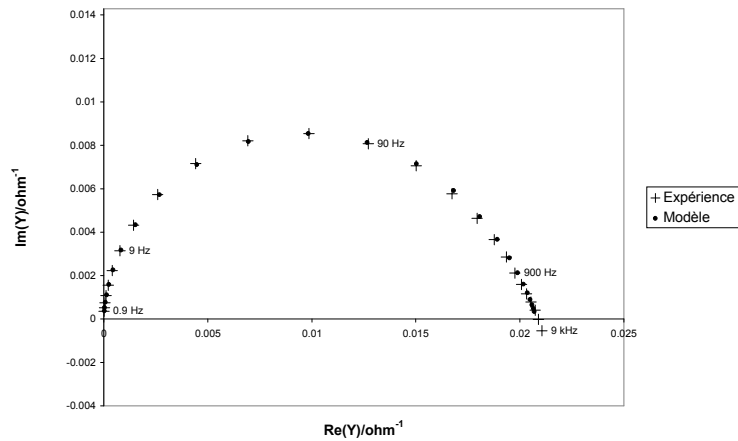


figure III-4 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans Na_2SO_4 0,5 M + H_2SO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M à +150 mV (ERH), $S=9,84$ mm²

De même, nous observons des déformations sur les diagrammes de Nyquist en impédance sur la figure III-5 :

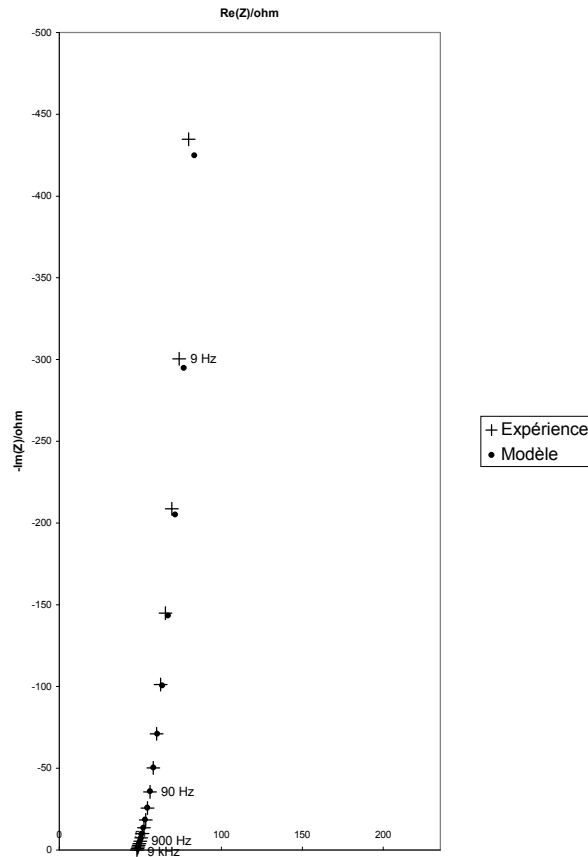


figure III-5 Diagramme de Nyquist en impédance sur Pt(111) dans Na₂SO₄ 0,5 M + H₂SO₄ 5.10⁻⁴ M à +150 mV (ERH), S=9,84 mm²

Au lieu d'avoir une partie basse fréquence bien verticale comme en présence d'ions hydrogène concentrés (cf. figure II-13), celle-ci est inclinée et se redresse progressivement lorsque la fréquence de mesure diminue.

Le recours à un circuit équivalent (figure III-1) possédant une impédance de Warburg permet une bonne identification paramétrique. Le fait qu'une baisse de concentration en ions hydrogène s'accompagne de l'apparition d'une impédance de Warburg est un indice fort de l'intervention des ions hydrogène dans le mécanisme de l'état habituel. En revanche, le fait que le recours au circuit électrique équivalent d'une seule électrosorption permet d'obtenir une bonne identification des diagrammes renforce l'hypothèse concernant l'absence d'influence des anions dans ce domaine de potentiel.

Le tableau III-1 présente les évolutions du paramètre de l'impédance de Warburg (paramètre défini par $W = \frac{A_W}{\sqrt{j\omega}}$) pour deux concentrations :

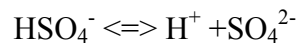
$A_w/(\Omega.s^{-1/2}.cm^2)$ $C_0[H_2SO_4]/mol.L^{-1}$	série 1	série 2
5.10^{-3}	622	440
5.10^{-4}	1890	1717

tableau III-1 Evolution du paramètre de l'impédance de diffusion suivant la concentration initiale en H_2SO_4 avec Na_2SO_4 0,5 M pour deux séries de mesures différentes.

Nous constatons sur le tableau III-1 qu'il existe des variations d'une série de mesures à l'autre. Cette dispersion provient vraisemblablement des incertitudes expérimentales importantes sur les mesures effectuées (du fait de l'existence d'une résistance de chute ohmique R_e , qui est voisine de 50Ω).

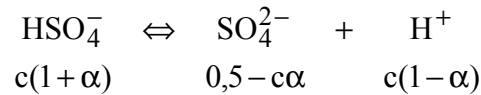
Si nous considérons l'expression de ce coefficient $A_w = \frac{RT}{\gamma^2 F^2 c \sqrt{D}}$ (cf. III.1.2.3), notons que la plupart des paramètres de cette équation sont connus. c représente la concentration des ions hydrogène en solution. Cette valeur est beaucoup plus faible que les concentrations initiales en acide sulfurique du fait de l'effet tampon du sulfate de sodium. Pour des solutions relativement diluées en acide, nous avons une concentration en ions hydrogène vingt-cinq fois plus faible que celle de départ. En contrepartie la concentration en hydrogénosulfates est double de la concentration initiale en acide sulfurique. Si nous supposons que la valence d'électrosorption γ des ions hydrogène est proche de 1 et que c'est l'ion H^+ qui diffuse, alors nous devrions trouver des valeurs beaucoup plus élevées que celles rapportées dans le tableau III-1. Ainsi, pour une concentration initiale de 5.10^{-4} M en H_2SO_4 , nous attendrions une valeur $A_w = 1,5.10^6 \Omega.s^{-1/2}.cm^2$.

En fait, l'utilisation de l'acide sulfurique et des sulfates pose le problème lié à la dissociation partielle suivante :



avec une constante d'équilibre $K_a = 1,02.10^{-2}$. Comme toutes les réactions acide-base cette réaction de dissociation est, en principe, très rapide. Si elle ne l'était pas, les expressions des impédances et les circuits électriques équivalents que nous avons produit et qui vont nous permettre d'expliquer nos résultats seraient plus complexes.

En solution dans le sulfate de sodium Na_2SO_4 0,5 M, avec une concentration initiale c d'acide sulfurique H_2SO_4 , nous avons :



d'où $\alpha \approx 0,96$ et $[\text{H}^+]/[\text{HSO}_4^-] \approx 2.10^{-2}$. Comme les coefficients de diffusion de H^+ $D=7,3.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et de HSO_4^- $D=2,5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ne sont pas très différents, l'adsorption d'hydrogène risque de s'opérer à partir d'ions H^+ produits sur l'électrode par la dissociation des ions HSO_4^- qui diffusent plus facilement à partir de la solution.

Ceci ne remet pas en cause la formule de l'impédance de diffusion du paragraphe III.1.2.3, puisque du fait de l'équilibre de dissociation rapide [6] :

$$\Delta\mu_{\text{H}^+} = \Delta\mu_{\text{HSO}_4^-} = \frac{RT}{c_{\text{HSO}_4^-}} \Delta c_{\text{HSO}_4^-}$$

De plus le flux de HSO_4^- est égal à la vitesse d'électrosorption de l'hydrogène :

$$\overline{\Phi}_{\text{HSO}_4^-} = \sqrt{D_{\text{HSO}_4^-} \cdot p \Delta c_{\text{HSO}_4^-}} = -p \cdot \overline{\Delta\Gamma}_1 = \frac{\overline{i}_1}{F \cdot \gamma_1}$$

Nous conserverons donc la valence d'électrosorption de l'hydrogène dans l'expression de l'impédance de diffusion, mais si en revanche c'est la diffusion de HSO_4^- qui intervient, nous introduirons $D_{\text{HSO}_4^-}$ et $c_{\text{HSO}_4^-}$ dans cette expression (au lieu de D_{H^+} et c_{H^+})

Si nous prenons en compte ces nouveaux éléments, nous pouvons calculer une valence d'électrosorption pour chacune des mesures réalisées :

γ	série 1	série 2
$C_0[\text{H}_2\text{SO}_4]/\text{mol.L}^{-1}$		
5.10^{-3}	0,645	0,767
5.10^{-4}	1,36	1,31

tableau III-2 Evolution de la valence d'électrosorption apparente γ de l'hydrogène suivant la concentration initiale en H_2SO_4 avec Na_2SO_4 0,5 M. Ces valeurs tiennent compte de l'équilibre acide-base $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$

Ces valeurs, proches de l'unité, confirment que les hydrogénosulfates sont la principale source d'ions hydrogène.

Mais les impédances de diffusions correspondantes augmentent moins vite que prévu lorsque la concentration en H^+ et HSO_4^- diminue. En outre, lorsque les quantités d'ions hydrogène et hydrogénosulfate sont faibles, les molécules d'eau adsorbées prennent probablement le relais pour générer les espèces hydrogène adsorbées. Comme les molécules

d'eau sont présentes en quantités importantes jusqu'au contact du métal, elles n'ont pas à diffuser pour réagir et ceci expliquerait la valeur relativement faible de l'impédance de diffusion globale.

D'une manière générale, l'équilibre acide-base entre ions sulfate et hydrogénosulfate perturbe la détermination de la valence d'électrosorption de l'hydrogène. Le recours à un acide fort simple comme l'acide perchlorique devrait permettre une détermination moins ambiguë de la valence d'électrosorption de l'hydrogène dans l'état habituel.

III.2.1.2. Etat inhabituel

Dans l'état inhabituel, nous n'observons pas d'évolution significative des spectres d'impédance lorsque nous faisons varier la concentration en ions hydrogène :

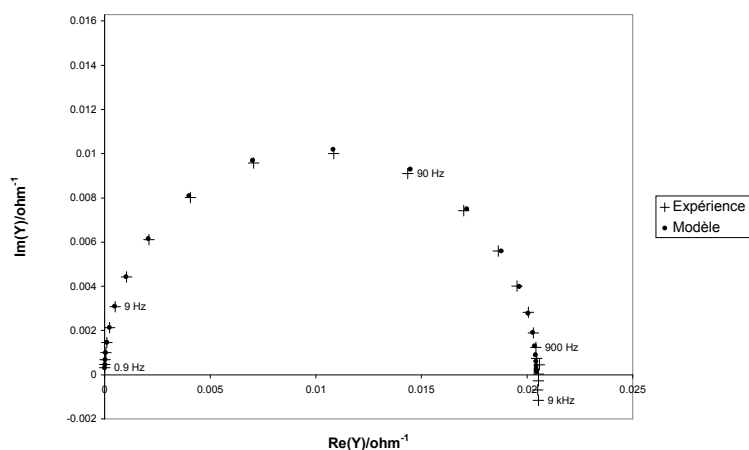


figure III-6 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans Na_2SO_4 0,5 M + H_2SO_4 $5 \cdot 10^{-5}$ M à +585 mV (ERH), $S=9,64 \text{ mm}^2$

Sur la figure III-6, nous avons utilisé un simple circuit RC série comme modèle. La variation de concentration en ions hydrogène jusqu'à une dilution de $2 \cdot 10^{-6}$ M dans la solution ne modifie pas notablement le spectre d'impédance et ne fait pas apparaître d'impédance de Warburg.

Si nous supposons une électrosorption directe des ions hydrogène à partir de la solution, nous devrions obtenir un paramètre de l'impédance de Warburg du même ordre de grandeur que dans l'état habituel (voir tableau III-1), voire supérieur si nous supposons une valence d'électrosorption inférieure à un. Or avec de tels paramètres, l'impédance de Warburg aurait une partie réelle d'environ 75Ω à 1 Hz, ce qui est important par rapport aux impédances globales et donc, nous pouvons affirmer qu'aucune impédance de Warburg

hypothétique n'a pas pu être masquée. Il y a tout lieu d'exclure l'électrosorption des ions hydrogène comme origine de l'état inhabituel en milieu sulfurique.

Nous pourrions appliquer le même type de raisonnement aux hydrogénosulfates, qui sont en pratique l'espèce qui diffuse comme nous l'avons vu au paragraphe précédent (concentration très inférieure à celle des sulfates, pour $\text{pH} \gg \text{pK}_a$). Le coefficient de l'impédance de Warburg pourrait être plus faible si nous avons une valence d'électrosorption plus grande, comme le laisse supposer les résultats de Stimming et al. [7] par microscopie à effet tunnel (cf. I.4.1). Pour une valence d'électrosorption de 1,67, nous aurions environ 25Ω à 1 Hz pour la partie réelle de l'impédance de Warburg. Compte tenu des incertitudes de mesures, il est peu probable que cette valeur soit masquée.

Des mesures d'impédances effectuées dans le domaine de l'état inhabituel, en milieu sulfurique et en présence d'un électrolyte support pour les ions hydrogène, il ressort que ces ions n'interviennent pas dans l'état inhabituel. Il en va de même pour les hydrogénosulfates, sauf à supposer qu'ils ont une valence d'électrosorption très élevée, très supérieure à 1,67. Si nous envisageons que l'état inhabituel résulte d'une électrosorption, les ions sulfate restent le candidat le plus probable.

III.2.2. Variation de concentration en (hydrogène)sulfate

Pour faire varier la concentration globale en (hydrogène)sulfate, nous avons utilisé des anions perchlorates. Bien que nous ne puissions garantir l'absence d'électroactivité des perchlorates, nous supposons cette électroactivité négligeable par rapport à celle des sulfates et hydrogénosulfates. En particulier, nous remarquerons que l'ajout de quelques fractions de sulfates (10^{-6} M) dans une solution d'acide perchlorique déforme fortement l'état inhabituel et que, au delà de 10^{-5} M, l'état inhabituel ne semble dépendre que des sulfates. Nous avons réalisé des solutions en mélangeant de l'acide sulfurique faiblement concentré (de $5 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-5}$) à des solutions 0,5 M d'acide perchlorique. Les voltampérogrammes ont été présentés au chapitre I (cf. figure I-5).

III.2.2.1. Etat habituel

La concentration en ions hydrogène reste constante au cours de cette série de mesure et c'est sans surprise que nous retrouvons un diagramme de Nyquist avec deux boucles semblable à celui de la figure II-12 en acide sulfurique et celui de la figure II-22 en acide perchlorique. Le recours à un électrolyte support pour les (hydrogène)sulfates ne fournit malheureusement pas de nouvelles informations sur l'état habituel.

III.2.2.2. Etat inhabituel

Pour ce qui concerne l'état inhabituel, compte tenu du déplacement en potentiel de cet état avec la quantité d'acide sulfurique ajoutée, nous avons choisi, pour chaque concentration, d'acquérir le spectre au "sommet" de l'état inhabituel, c'est-à-dire au potentiel où le courant est le plus important à l'exclusion du "spike". La figure III-7 présente le spectre pour un apport de 5.10^{-4} M en acide sulfurique :

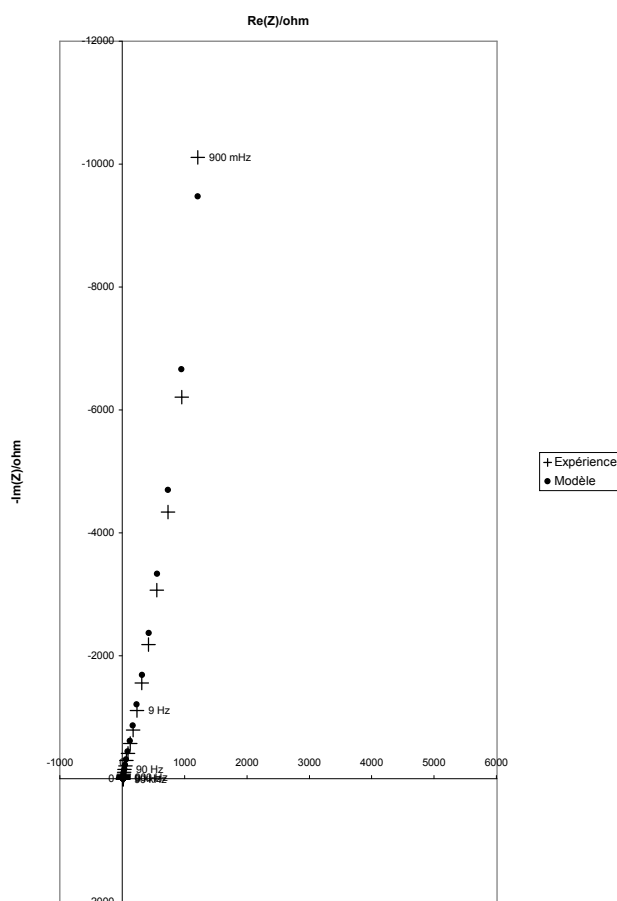


figure III-7 Diagramme de Nyquist en impédance sur Pt(111) dans $HClO_4$ 0,5 M + H_2SO_4 5.10^{-4} M à +435 mV (ERH), $S=9,64$ mm²

Comme dans l'état habituel en présence de sulfate de sodium (figure III-5), nous constatons que la partie basse fréquence du spectre de la figure III-7 n'est pas verticale, mais inclinée. La modélisation de ces mesures à l'aide d'un circuit électrique équivalent à une seule électrosorption (figure III-1) est correcte et le modèle paraît pertinent. Le tableau III-3 présente les évolutions, avec la concentration en acide sulfurique, du paramètre de l'impédance de Warburg et de la valence d'électrosorption si nous supposons que l'espèce qui diffuse est l'hydrogénosulfate :

$c_0[\text{H}_2\text{SO}_4]/\text{mol.L}^{-1}$	$A_w/(\Omega.s^{-1/2}.cm^2)$	$ \gamma_i $
5.10^{-3}	17,9	0,75
5.10^{-4}	84,9	1,08
5.10^{-5}	513	1,39

tableau III-3 Evolution du paramètre de l'impédance de diffusion et de la valence d'électrosorption suivant la concentration initiale en H_2SO_4 avec HClO_4 0,5 M.

L'ordre de grandeur des valences d'électrosorption est acceptable et semble accréditer l'hypothèse d'une électrosorption des hydrogénosulfates. Toutefois, des valeurs proches de 1 auraient dû être remarquées au paragraphe III.2.1.2 (cas de l'état inhabituel lorsque le pH varie). Il reste donc à expliquer pourquoi, avec des concentrations équivalentes en hydrogénosulfates ($\approx 10^{-3}$ M), nous observons des impédances de diffusion dans un cas (milieu $\text{HClO}_4+x.\text{H}_2\text{SO}_4$) et pas dans l'autre (milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4+x.\text{H}_2\text{SO}_4$). Si les concentrations en hydrogénosulfates sont similaires dans les deux milieux, d'autres espèces voient leurs concentrations évoluer. La concentration en ions hydrogène augmente lorsque nous passons en milieu perchlorique, ce qui est contradictoire avec l'apparition d'une impédance de Warburg et exclut, de nouveau (cf. III.2.1.2), les ions hydrogène comme espèce s'électrosorbant. Nous pouvons aussi écarter les perchlorates qui ont une adsorption spécifique beaucoup plus faible que les (hydrogène)sulfates. Il reste les sulfates dont la concentration diminue fortement lors du passage en milieu perchlorique. Comme au paragraphe III.2.1.1 (état habituel lorsque le pH varie), nous pouvons faire intervenir l'équilibre acide-base sulfate/hydrogénosulfate pour expliquer l'électrosorption des sulfates tout en faisant intervenir la diffusion des hydrogénosulfates en solution. Donc, en supposant que les sulfates sont responsables de l'électrosorption, nous expliquons aussi bien les résultats en présence de sulfate de sodium qu'en présence d'acide perchlorique.

Ces résultats sont contradictoires avec les analyses par chronocoulométrie de Savich et al. [8], qui considèrent les hydrogénosulfates comme espèce majoritairement électrosorbée (cf. I.3.1). Cependant, Wieckowski, lors d'une discussion privée, a indiqué qu'il penchait actuellement, compte tenu de l'état des connaissances, vers une électrosorption des sulfates.

Pour l'instant, nous ne savons pas expliquer de façon certaine pourquoi la valence d'électrosorption ne reste pas constante lorsque nous faisons évoluer la concentration en (hydrogène)sulfates. La valence d'électrosorption augmente (puisque l'impédance de diffusion n'augmente pas assez rapidement) lorsque la concentration diminue. Nous avons observé le même type d'évolution dans l'état habituel en présence de sulfate de sodium (cf. III.2.1.1).

Cela pourrait être lié au fait qu'à très faible concentration, le terme de diffusion devient prépondérant dans l'impédance : $RT \frac{\Delta c}{c} \propto \gamma F \Delta E$, donc si $\Delta E = 10$ mV efficace c tend vers 0 sur une partie de la sinusoïde si $\gamma < 0,6$. De façon générale l'impédance de diffusion ne peut pas trop augmenter, car lorsque la concentration devient trop faible, nous évoluons vers un autre type de phénomène. Ce problème n'est à considérer que pour des phénomènes rapides (résistance d'électrosorption et limitation cinétiques sont ici très faibles).

Enfin, nous noterons que la résistance R_1 reste négligeable par rapport aux autres paramètres du circuit équivalent. Malgré la baisse de concentration des sulfates, leur cinétique d'électrosorption reste élevée et ne peut être déterminée dans nos conditions de mesures.

III.2.3. Conclusion des mesures en milieu sulfurique

Nous avons réalisé des mesures d'impédance en milieu sulfurique en faisant varier les concentrations en ions hydrogène ou en (hydrogéné)sulfates en présence d'électrolytes supports. Il ressort de ces mesures que l'état inhabituel a certainement pour origine l'adsorption des sulfates et non celle des hydrogénosulfates. Néanmoins, cette conclusion ne doit pas masquer le fait que nous avons fait intervenir l'équilibre acide-base sulfate/hydrogénosulfate pour parvenir à ces résultats. En particulier, nous nous sommes appuyé sur l'hypothèse que cet équilibre est infiniment rapide, comme c'est communément admis, notamment par B. Le Gorrec et al. [6], mais sans en donner de preuves formelles. Un léger doute demeure donc, et reste présent lors des déterminations de la valence d'électrosorption de l'hydrogène dans l'état habituel. En revanche, pour ce dernier cas, le recours à un monoacide fort comme l'acide perchlorique, devrait faciliter les interprétations.

III.3. Mesures en milieu perchlorique

Contrairement au milieu sulfurique, nous sommes en présence d'un monoacide fort et nous n'avons plus que deux espèces supposées électroactives : H^+ et ClO_4^- . Il est dans ce cas tout à fait possible de faire varier la concentration d'une espèce sans modifier la concentration de l'autre.

III.3.1. Variation de pH

Comme dans l'acide sulfurique, nous avons eu recours aux ions sodium comme électrolyte support afin d'étudier l'électrosorption des ions hydrogène. Nous n'avons pas pu utiliser de perchlorate de sodium du commerce pour réaliser nos solutions puisqu'il n'en existe

pas d'assez pur. Nous avons donc synthétisé du perchlorate de sodium en mélangeant, de façon équimolaire, de l'acide perchlorique et de la soude, tous les deux de qualité Suprapur. Ce mélange équimolaire est difficile à obtenir car la soude à l'état solide est partiellement hydratée et carbonatée et ne permet donc pas de réaliser de solution de titre exact. Nous avons dû procéder par essais successifs.

III.3.1.1. Etat habituel

La figure III-7 représente le diagramme de Nyquist en impédance pour une de ces solutions, au sein de l'état habituel :

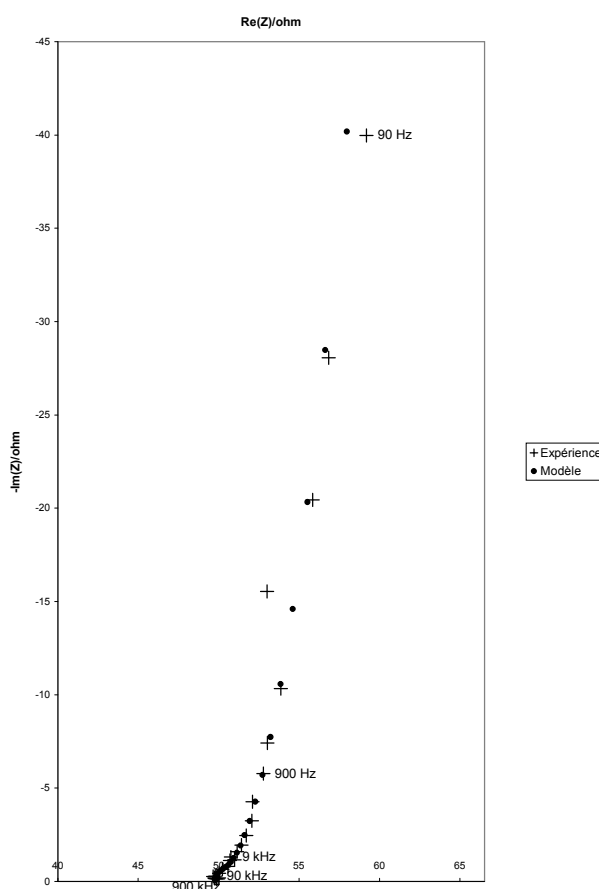


figure III-8 Diagramme de Nyquist en impédance sur Pt(111) dans NaClO₄ 0,5 M + HClO₄ 1,5.10⁻⁵ M à +150 mV (ERH), S=9,64 mm².

Le diagramme de Nyquist de la figure III-8 montre une partie inclinée à 45° qui était inexistante en milieu sulfurique à potentiel équivalent (cf. figure III-5). La figure III-9 présente le détail de cette partie :

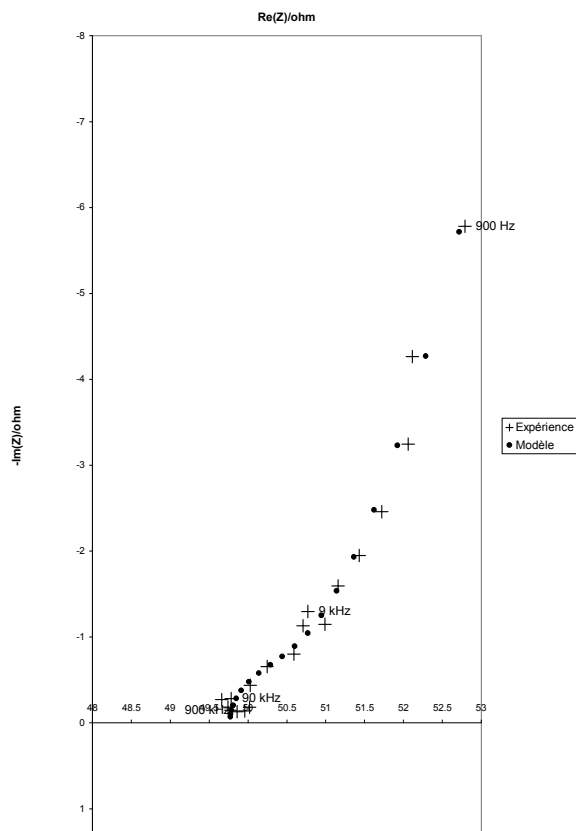


figure III-9 Détail de la partie haute fréquence du diagramme de la figure III-8.

Cette partie inclinée à 45° est caractéristique d'une impédance de Warburg (cf. III.1.2.3). Les mesures correspondantes sont correctement identifiées avec le circuit électrique équivalent de la figure III-1 qui est associé à l'électrosorption d'une seule espèce en présence d'un électrolyte support. La figure III-10 présente les évolutions du paramètre de l'impédance de Warburg suivant le potentiel appliqué à l'électrode :

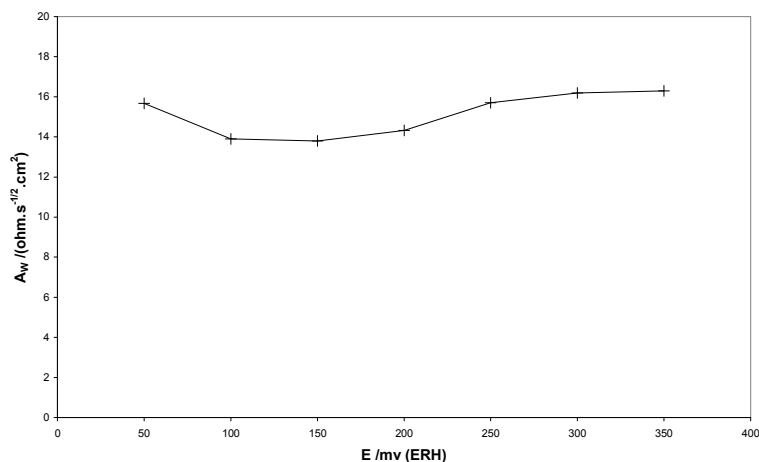


figure III-10 Evolution du paramètre de l'impédance de diffusion suivant le potentiel sur Pt(111) dans NaClO₄ 0,5 M + HClO₄ 1,5.10⁻³ M

Nous constatons sur la figure III-10 que le paramètre de l'impédance de Warburg est relativement constant sur toute la plage de potentiel de l'état habituel avec un léger minimum vers +150 mV (ERH). Dans le cas de l'acide perchlorique et des solutions que nous avons utilisées, la seule espèce présente en faible concentration dans la solution est l'ion hydrogène. Nous pouvons donc lui attribuer sans hésitation l'origine de l'impédance de Warburg et ainsi calculer la valence d'électrosorption associée en utilisant le coefficient de diffusion et la concentration en ions hydrogène dans l'expression de cette impédance. La figure III-11 présente les valeurs de cette valence dans les mêmes conditions que précédemment :

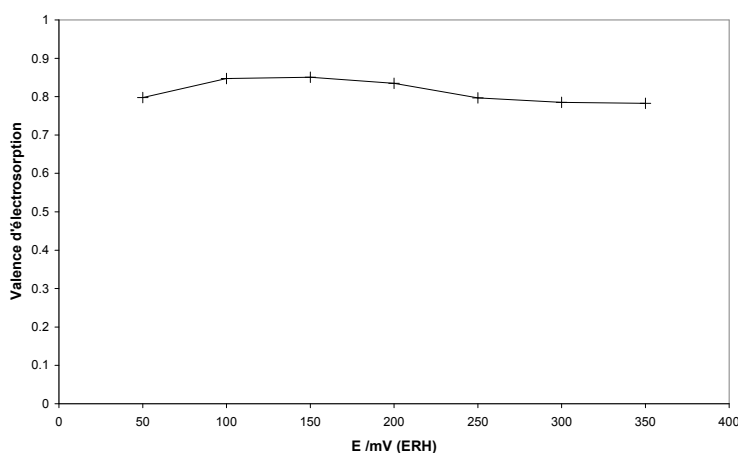


figure III-11 Evolution de la valence d'électrosorption des H^+ suivant le potentiel sur Pt(111) dans $NaClO_4$ 0,5 M + $HClO_4$ $1,5 \cdot 10^{-3}$ M

Au potentiel où le paramètre de l'impédance de Warburg présentait un minimum, la valence d'électrosorption présente naturellement un maximum. Toutefois, celui-ci est peu prononcé et l'ensemble des valeurs est compris entre 0,78 et 0,85. Cela impliquerait que les $180 \mu C \cdot cm^{-2}$ de l'état habituel correspondent à l'électrosorption de plus de deux ions hydrogène pour trois atomes de platine de surface, mais des imprécisions assez importantes demeurent sur ces valeurs numériques (lors de l'identification la présence d'une forte résistance de chute ohmique R_e du support diminue les fonctions de sensibilité des autres paramètres).

III.3.1.2. Etat inhabituel

Nous avons acquis, dans les mêmes conditions que pour l'état habituel, des spectres d'impédances aux potentiels élevés, dans la zone de l'état inhabituel. La figure III-12 présente l'un de ces spectres :

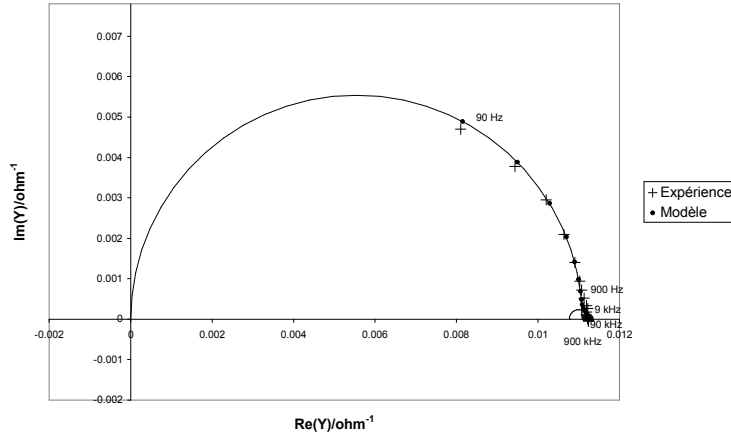


figure III-12 Diagramme de Nyquist en admittance sur Pt(111) dans NaClO₄ 0,5 M + HClO₄ 1,5.10⁻³ M à +750 mV (ERH), S=9,64 mm².

Le diagramme de la figure III-12 rappelle celui de la figure II-26, lequel était réalisé en l'absence d'électrolyte support à potentiel équivalent. Sur la figure III-12, nous avons réalisé une identification paramétrique, en utilisant le même circuit équivalent qu'en l'absence d'électrolyte support. Le résultat paraît pertinent, mais nous avons également tenté une modélisation à l'aide du circuit prévu pour une électrosorption avec diffusion (figure III-1). Le résultat semble meilleur en terme de distance objet-modèle, mais le gain n'est pas énorme, avec un facteur 3 seulement. En fait, en étudiant les fonctions de sensibilités avec les paramètres que nous venons de trouver (cf. annexe B), nous remarquons que l'impédance de Warburg est masquée par les autres paramètres. La valeur que nous obtenons n'est donc pas nécessairement très significative ($29 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$). En fait, toute une gamme de valeurs sont possibles, y compris celles qui correspondraient à la diffusion des ions hydrogène avec une valence d'électrosorption de 1 ($14 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$), cette diffusion des ions hydrogène étant à considérer dans l'interprétation par adsorption de OH : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}_{\text{ad}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$.

Si nous analysons les autres paramètres de l'identification, avec ou sans impédance de Warburg, les deux capacités C et C₁ sont du même ordre de grandeur et une tentative pour imposer une valeur faible ($20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) à la capacité C haute fréquence conduit à de mauvais résultats pour l'identification. La valeur élevée de cette capacité C est donc significative et conforte les résultats en l'absence d'électrolyte support.

Toutefois, ces résultats ne nous permettent pas de fournir une interprétation simple et définitive, en terme d'électrosorption, des phénomènes intervenant dans l'état inhabituel en milieu perchlorique.

III.3.1.3. Etude générale

En présence de perchlorate de sodium, nous avons réalisé des mesures d'impédance sur une large plage de potentiel. Nous avons réalisé des identifications paramétriques pour chacun des spectres en utilisant le circuit équivalent pour l'électrosorption d'une seule espèce. L'évolution du paramètre de l'impédance de Warburg a été présentée, aux potentiels où ce paramètre est significatif, sur la figure III-10. La figure III-13 présente l'évolution des valeurs de C , C_1 et R_1 suivant le potentiel :

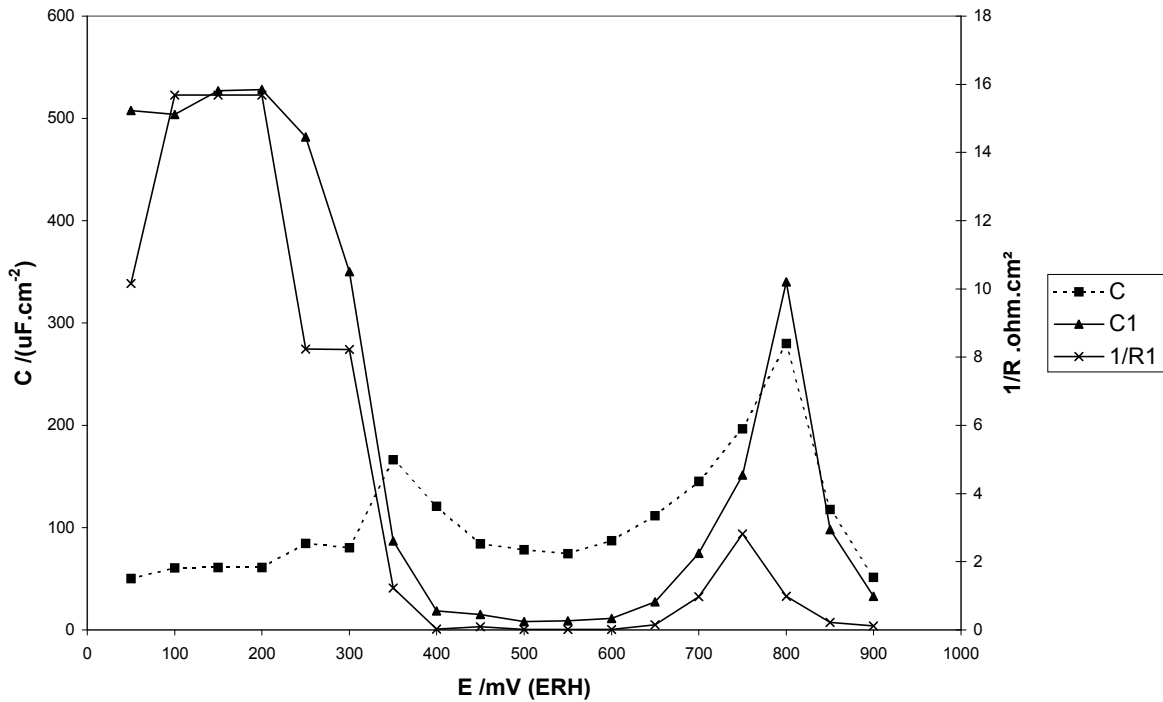


figure III-13 Evolution des paramètres du circuit électrique équivalent suivant le potentiel dans NaClO_4 0,5 M + HClO_4 $1,5 \cdot 10^{-3}$ M sur Pt(111)

Les évolutions de la figure III-13 rappellent celles de la figure II-29 lorsque nous réalisons des mesures avec une solution HClO_4 0,5 M. Les courbes sont cependant moins régulières, sans doute en raison d'une augmentation de l'incertitude sur les paramètres lors de l'identification, la résistance de l'électrolyte étant multipliée par cinq (évolution de 10Ω à 50Ω) lors du passage d'une solution HClO_4 0,5 M à NaClO_4 0,5 M. (cf. Annexe B). En dehors de ce point qualitatif, la différence la plus significative entre les deux figures concerne la résistance R_1 . Pour ce qui concerne l'état habituel, en présence d'électrolyte support, elle est plus importante, avec $i_{0,1} = 0,4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. (contre $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Cette variation est faible, car la concentration en ions hydrogène a changé d'un facteur 300 et en supposant un coefficient de symétrie α proche de 0,5, nous attendions une variation de $\sqrt{300} \approx 18$ sur le terme $i_{0,1}$. Nous

pensons que la résistance d'électrosorption associée aux ions hydrogène n'est pas dans ce cas correctement déterminée, en effet ses valeurs sont trop faibles par rapport aux impédances des autres éléments du circuit équivalent. Pour l'état inhabituel, la résistance R_1 est plus importante et la détermination apparemment meilleure puisque nous avons un facteur 10 entre les cinétiques d'électrosorption avec et sans électrolyte support, toujours pour un rapport de 18 attendu. Cependant, du fait des problèmes d'identification dans l'état inhabituel (cf. paragraphe précédent), la détermination de R_1 est délicate et le fait de ne pas retrouver expérimentalement les variations attendues n'est pas surprenant dans ce contexte.

La figure III-14 résume l'évolution de la capacité totale déduite de l'identification paramétrique et la compare à celle extraite des mesures voltampérométriques :

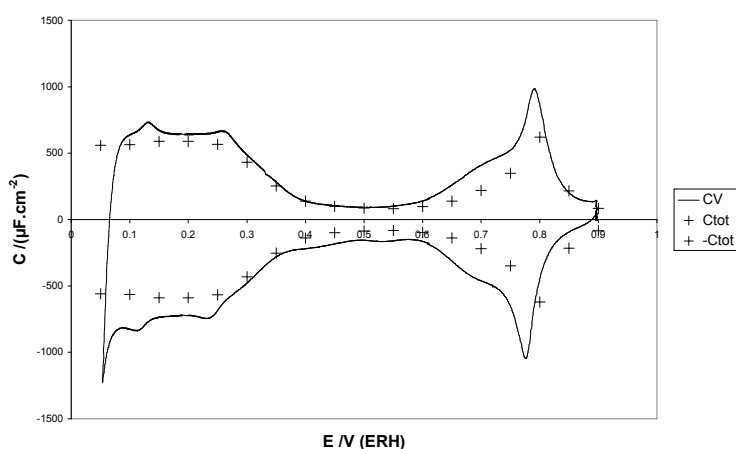


figure III-14 Capacité totale extraite des mesures d'impédance et du voltampérogramme dans NaClO_4 0,5 M + HClO_4 $1,5 \cdot 10^{-3}$ M sur Pt(111).

La correspondance entre résultats issus de la voltampérométrie et de l'impédance est acceptable, compte tenu de la contamination relativement rapide de la surface de l'électrode par les impuretés présentes dans la solution de perchlorate de sodium. Les mesures d'impédance demandant plus de temps que les mesures voltampérométriques, la contamination de surface est de ce fait plus marquée, en particulier au niveau de l'état inhabituel.

III.3.2. Variation de concentration en anion perchlorate

Il n'est pas possible de trouver des anions qui présentent, de façon sûre, une électroactivité beaucoup plus faible que les perchlorates. En se calquant sur la même démarche qui consiste à utiliser des perchlorates comme électrolyte support lors de l'étude des sulfates, il faudrait trouver un anion possédant un état inhabituel qui disparaîtrait lors de

l'ajout d'ions perchlorate. Or il existe soit des anions, comme les fluorures, qui produisent des états inhabituels identiques à celui de l'acide perchlorique, soit des anions, comme les sulfates, qui conduisent à des états inhabituels plus bas en potentiels et qui suppriment rapidement l'état inhabituel des perchlorates. Nous constatons que pour la surface Pt(111), nous ne trouvons pas d'anions qui présentent une électroactivité négligeable par rapport aux anions perchlorates. Ainsi, nous n'avons pu réaliser des mesures d'impédance, en présence d'un électrolyte support dans le cas des perchlorates.

III.3.3. Conclusion sur les mesures en milieu perchlorique

La simplification dans l'étude des phénomènes que nous pourrions attendre de l'emploi d'un support et d'un monoacide est contrebalancée par une résistance d'électrolyte R_e plus élevée (ce qui diminue la précision sur la détermination des autres paramètres) et une contamination de l'électrolyte rapidement visible. Cela nous a cependant permis de mettre en évidence la diffusion des ions hydrogènes dans le cas de l'état habituel et de mesurer une valence d'électrosorption inférieure à l'unité. Par contre, pour l'état inhabituel, comme il subsiste une forte capacité haute fréquence, non seulement le phénomène continu à être complexe (plusieurs électrosorptions ou étapes), mais l'identification des paramètres et des phénomènes plus lents est rendue peu précise par la présence simultanée d'une forte valeur de R_e et d'une forte valeur de C .

III.4. Mesures en présence de chlorures

L'ajout de chlorures, même en faible quantité, aussi bien dans une solution d'acide sulfurique que d'acide perchlorique, conduit à une modification très marquée du voltampérogramme (pour les voltampérogrammes originaux, voir la figure I-1 pour H_2SO_4 0,5 M et la figure I-3 pour $HClO_4$ 0,5 M). La figure III-15 présente le nouveau voltampérogramme après ajout de chlorure en faible concentration dans une solution d'acide sulfurique :

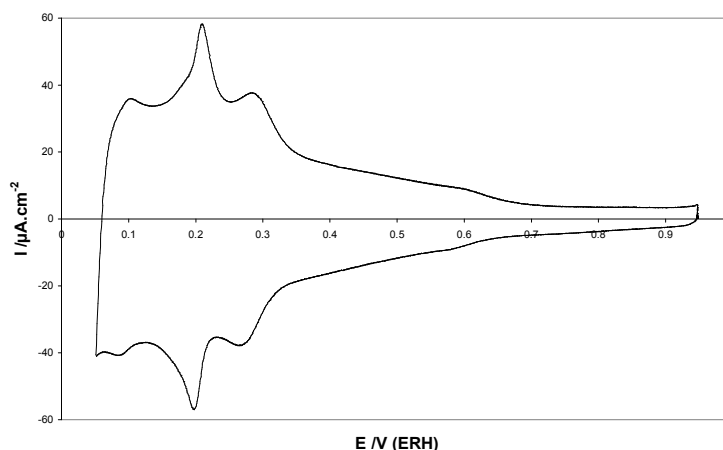


figure III-15 Voltampéromogramme sur Pt(111) en présence de chlorure H_2SO_4 0,5 M + $\text{HCl } 10^{-3}$ M $V_b=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'ajout de chlorure à une solution d'acide perchlorique donne un voltampéromogramme similaire à celui en milieu sulfurique (cf. figure III-15).

Nous constatons que les états inhabituels ont disparu et sont remplacés par des courants plus faibles entre 0,3 et 0,7 V (ERH). Ces courants sont sans doute plus ou moins directement liés à l'adsorption spécifique des chlorures. L'état habituel est également déformé avec l'apparition d'un pic relativement important vers 0,2 V (ERH). L'électrosorption des chlorures est probablement aussi indirectement responsable de celui-ci. Cependant nous sommes à des potentiels où les ions hydrogène s'adsorbent également, nous pouvons supposer qu'il y a co-électrosorption des chlorures et des ions hydrogène dans une zone de potentiel à préciser. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures d'impédance sur l'ensemble des potentiels pour lesquels nous supposons une ou plusieurs électrosorptions. Nous avons ensuite effectué une identification en nous fondant sur les résultats du paragraphe III.1.3.3. Nous avons utilisé le circuit électrique équivalent de la figure III-2. Dès lors les ions hydrogène sont présents en quantité importante dans la solution (0,5 M), nous avons éliminé l'impédance de Warburg sur la branche associée à l'électrosorption de l'hydrogène. Afin de simplifier les calculs, nous avons regroupé la capacité d'électrosorption de chaque branche avec la capacité de couplage. Nous obtenons alors le circuit suivant :

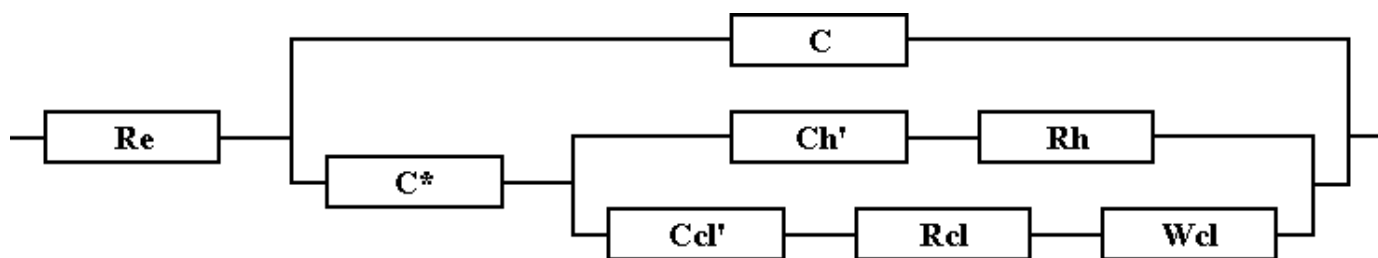


figure III-16 Circuit électrique équivalent utilisé pour l'identification paramétrique sur Pt(111) en présence de chlorure H₂SO₄ 0,5 M. + HCl 10⁻³ M

Pour retrouver les capacités d'électrosorption, nous "retirons" la capacité de couplage à

la capacité trouvée : $\frac{1}{C'_h} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C^*} \Leftrightarrow C_h = \frac{C'_h C^*}{C^* - C'_h}$.

La figure III-17 montre les évolutions des paramètres du circuit équivalent suivant le potentiel :

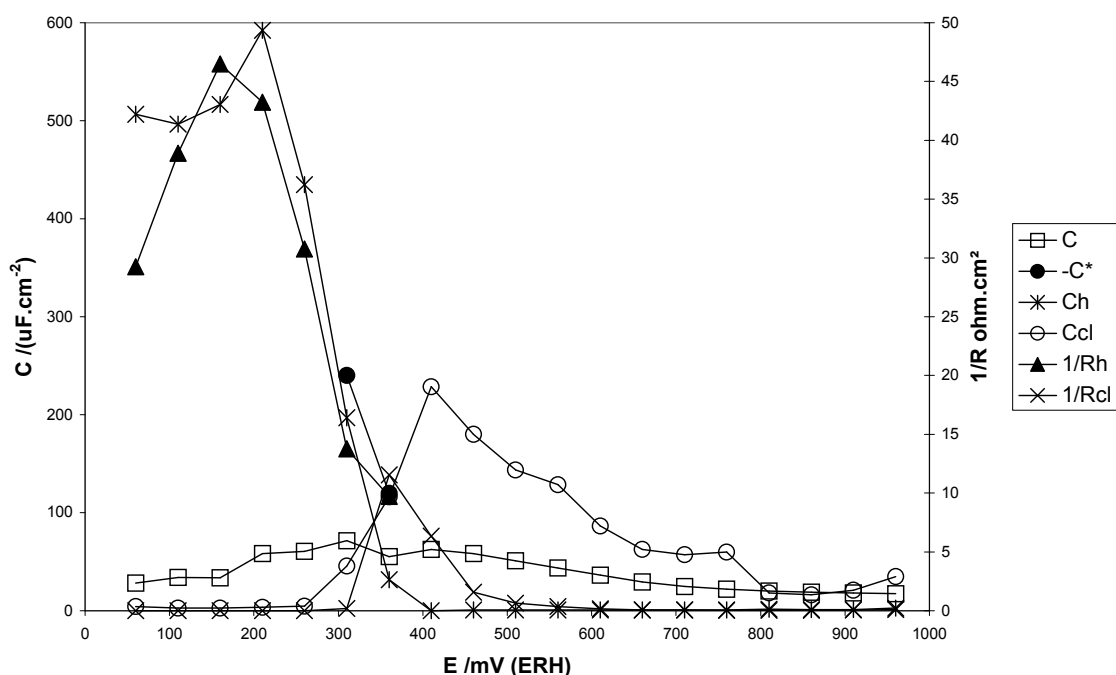


figure III-17 Evolution des paramètres du circuit électrique équivalent suivant le potentiel dans H₂SO₄ 0,5 M + HCl 10⁻³ M sur Pt(111)

Pris dans leur ensemble, les résultats présentés sur la figure III-17 sont relativement complexes. Toutefois, en pratique, nous pouvons distinguer quatre zones de potentiel.

De 0 à +250 mV (ERH) seule les paramètres liés à l'électrosorption des ions hydrogène sont importants. La capacité C_{Cl} associée à l'électrosorption des chlorures est négligeable. En fait, nous notons un comportement voisin de celui de l'état habituel en milieu

sulfurique ou perchlorique et nous pouvons considérer que seule l'électrosorption de l'hydrogène est décelable en dessous de +250 mV (ERH). Fort probablement, des traces de chlorure subsistent jusqu'à +200 mV (ERH). En effet, le pic présent en voltampérométrie à ce potentiel n'existerait pas s'il n'y avait que l'électrosorption des ions hydrogène et nous retrouverions un palier comme en milieu sulfurique ou perchlorique.

Au dessus de +800 mV (ERH), nous n'avons plus que des courants relativement faibles que nous pouvons attribuer à la charge de la double couche. Il n'y a probablement plus de variation d'adsorption spécifique à ces potentiels.

Entre +400 mV et +800 mV (ERH), seuls les chlorures semblent intervenir et nous pouvons supposer que les transferts de charge correspondent à l'électrosorption des chlorures.

Enfin, pour les points en potentiel à +300 mV et +350 mV (ERH). Nous avons des capacités associées aux électrosorptions d'hydrogène et de chlorure importantes. Nous sommes très certainement en présence d'une coélectrosorption hydrogène-chlorure. Cette coélectrosorption est, entre autre, caractérisée par une capacité de couplage. Nous ne connaissons pas, a priori, le signe de cette capacité, or, nous devons le choisir avant de réaliser une identification paramétrique. Pour un signe imposé positif, la capacité de couplage tend vers de grandes valeurs, comme s'il n'y avait pas de capacité de couplage. En revanche, avec un signe négatif, la capacité tend vers des valeurs du même ordre de grandeur que les capacités d'électrosorption de chaque espèce, ce qui milite pour un couplage. L'amélioration de l'identification n'est pas très importante, mais laisse quand même supposer qu'une capacité de couplage négative existe réellement. Cette capacité négative permet d'avancer que l'interaction entre espèces adsorbées est répulsive : compétition entre les électrosorptions et $\rho < 0$ (cf. III.1.3.3). Nous pourrions nous étonner sur le fait que la capacité de couplage ne présente pas un minimum (en valeur absolue) lorsque la coélectrosorption intervient, signe d'une augmentation des interactions entre espèces électrosorbées. Nous devons toutefois penser qu'en dehors de la coélectrosorption, la capacité de couplage n'a pas de fondement physique et que les valeurs obtenues ne sont pas significatives. (pour une seule électrosorption, une seule branche demeure et les terme $+C^*$ et $-C^*$ en série s'éliminent).

Le paramètre de l'impédance de Warburg pour la diffusion des chlorures n'apparaît pas sur la figure III-17. Nous avons préféré tracer directement la valence d'électrosorption des chlorures :

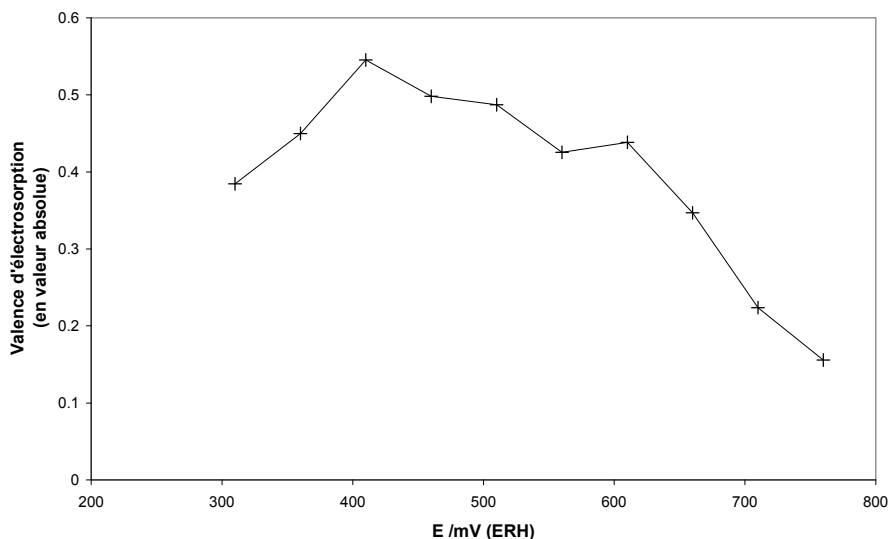


figure III-18 Evolution de la valence d'électrosorption des chlorures suivant le potentiel dans H_2SO_4 0,5 M + HCl 10^{-3} M sur Pt(111)

Sur la figure III-18, nous n'avons calculé la valence d'électrosorption qu'aux potentiels où elle est significative, c'est-à-dire lorsque la capacité C_{cl} n'est pas négligeable par rapport à C_{h} ou C . Cette valence d'électrosorption évolue pour des valeurs comprises en 0 et -0,6 donc nous constatons que l'électrosorption d'un chlorure ne s'accompagne jamais du transfert complet d'un électron vers le circuit électrique. A la lumière de ce résultat, nous pouvons préciser que les chlorures ne se déchargent pas complètement lorsqu'ils viennent s'adsorber spécifiquement au contact de Pt(111).

Nous avons tenté de résumer sur la figure III-19 les évolutions suivant le potentiel de l'électrosorption des ions hydrogène et des ions chlorures :

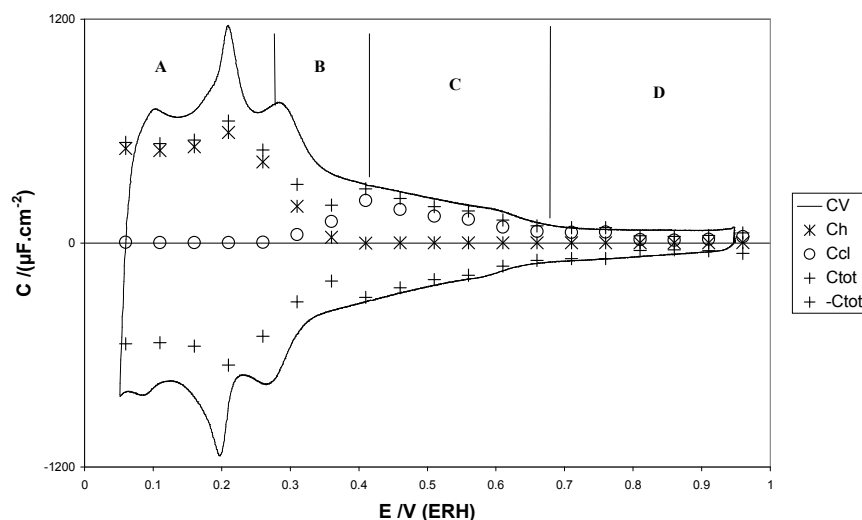


figure III-19 Evolution des capacités extraites des mesures d'impédance et de la capacité totale déduite du voltampérogramme dans H_2SO_4 0,5 M + HCl 10^{-3} M sur Pt(111). $C_{\text{tot}}=C+C_h+C_{\text{cl}}$.¹

Dans la zone A, nous avons principalement l'électrosorption d'hydrogène. Le pic qui est apparu vers +200 mV (ERH) semble dû seulement à l'électrosorption des ions hydrogène qui aurait été "repoussée" par les chlorures vers les bas potentiels, du fait de l'interaction répulsive entre hydrogènes et chlorures à potentiel plus élevé. Toutefois, il pourrait rester quelques traces de chlorures non décelables, au niveau du pic. Nous n'avons pas d'hypothèse pour la différence entre la capacité totale déduite de l'impédance et celle issue du voltampérogramme. Dans la zone B, à peine large d'une centaine de millivolts, nous avons coélectrosorption compétitive des chlorures et ions hydrogène. Dans la zone C, les chlorures seuls s'électrosorbent. Enfin, il n'y a plus de variation visible d'adsorption spécifique dans la zone D.

En conclusion, l'étude de l'ajout de chlorure nous a permis d'étudier la coélectrosorption de H^+ et Cl^- : elle ne se produit que dans une zone étroite de potentiel où la capacité de couplage est négative, ce qui correspond à une compétition entre deux espèces. En dessous de cette zone, il y a principalement électrosorption d'hydrogène. Au dessus de cette

¹ Comme indiqué au paragraphe III.1.3.3, la somme des capacités C , C_1 et C_2 ne correspond pas à la capacité totale du système lorsqu'il y a coélectrosorption. La comparaison entre C_{tot} et la capacité déduite du voltampérogramme n'est judicieuse que lorsqu'il y a une seule électrosorption, soit pour la plus grande partie du domaine en potentiel mais sauf entre +300 mV et +350 mV (ERH).

même zone, il y a électrosorption de chlorures, avec une valence d'électrosorption inférieure à un en valeur absolue (décharge partielle ?).

III.5. Conclusion

L'introduction d'un électrolyte support nous a permis d'avoir accès aux valeurs des valences d'électrosorption et au phénomène de co-électrosorption des chlorures. En revanche, l'usage d'un support entraîne une résistance d'électrolyte supérieure à celle obtenue dans le cas d'un acide fort (donc une moins bonne détermination des autres paramètres), ainsi qu'une pureté moindre de l'électrolyte.

Pour l'état habituel, nous avons identifié des phénomènes de diffusion (hydrogénosulfates en milieu sulfurique, H^+ en milieu perchlorique) qui permettent de calculer une valence d'électrosorption voisine, mais inférieure à l'unité. Pour les très faibles concentrations, l'impédance de diffusion ne croit cependant pas comme prévu.

Pour l'état inhabituel, en milieu sulfurique, nous avons clairement mis en évidence une impédance de diffusion des hydrogénosulfates en milieu perchlorique, mais c'est en fait l'espèce sulfate qui s'adsorbe (après dissociation supposée rapide des hydrogénosulfates). La capacité haute fréquence, qui était très élevée pour des concentrations globales en sulfates importantes, reprend alors une valeur standard.

Pour l'état inhabituel en milieu perchlorique subsiste une très grande capacité haute fréquence, montrant qu'il reste une étape très rapide et empêchant l'identification précise des phénomènes plus lents déjà observés en l'absence d'électrolyte support. Il y a donc certainement au moins deux phénomènes d'électrosorption couplés (ou deux étapes), dont l'un très rapide ne peut être caractérisé, même au mégahertz.

L'étude de la coélectrosorption des chlorures avec l'hydrogène a révélé que celle-ci avait lieu dans une zone étroite de potentiel et qu'il y avait compétition entre les électrosorptions des deux espèces. Les mesures d'impédance conviendraient parfaitement pour étudier les coélectrosorptions d'adatoms métalliques et d'anions, car ces coélectrosorption sont probablement associatives et s'étendent donc sur un plus large domaine de potentiels. Par ailleurs, notre étude a aussi permis d'analyser l'électrosorption des chlorures et de proposer des valeurs pour la valence d'électrosorption correspondante.

Bibliographie

- 1 J.W. Schultze, K.J. Vetter, *J. Electroanal. Chem.*, 44 (1973) 63
- 2 J.W. Schultze, K.J. Vetter, *J. Electroanal. Chem.*, 53 (1973) 67
- 3 J.W. Shultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 74 (1970) 705
- 4 J.W. Schultze, K.J. Vetter, *Electrochim. Acta.*, 19 (1974) 913
- 5 R. Durand, B. Nguyen, M.-J. Barbier, *J. Chimie-Phys.*, 72 (1975) 1065
- 6 B. Le Gorrec, J. Guitton, J. Besson, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 271 (1970) 27
- 7 A. Funtikov, U. Stimming and R. Vogel, *J. Electroanal. Chem.*, 428 (1997) 147
- 8 W. Savich, S.-G. Sun, J. Lipkowski, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 388 (1995) 233

Chapitre IV. Etude bibliographique sur les dépôts en sous-tension de cuivre

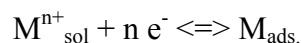
Dans ce chapitre, dont le but essentiel est de faire un point bibliographique, nous allons nous intéresser aux dépôts en sous-tension qui, pour une électrode monocristalline, peuvent constituer un cas particulier d'interface électrochimique bien définie. Nous allons plus particulièrement analyser les données de la littérature concernant l'organisation structurale des dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en présence d'anions sulfates ou chlorures.

IV.1. Dépôt en sous-tension, influence des anions

IV.1.1. Généralités sur les dépôts en sous-tension

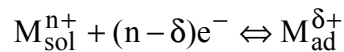
La formation, par voie électrochimique, de la première couche d'un dépôt métallique, sur un substrat métallique différent, a lieu, dans certains cas, à des potentiels supérieurs au potentiel d'équilibre thermodynamique du dépôt massif [1,2]. Ces couches métalliques adsorbées, formées en sous-tension (par opposition aux dépôts massifs qui nécessitent une surtension cathodique, donc un potentiel inférieur à celui de l'équilibre), peuvent être considérées comme des précurseurs au contact desquels va se développer le dépôt massif. Lors des étapes initiales des dépôts, ces couches peuvent être amenées à jouer un rôle essentiel dans les phénomènes de croissance et d'accrochage des revêtements électrochimiques épais. La formation électrochimique de ces couches adsorbées d'un métal différent à des potentiels supérieurs au potentiel de Nernst du dépôt massif est appelée dépôt en sous-tension (UnderPotential Deposition, UPD). Les dépôts en sous-tension peuvent concerner le dépôt d'atomes adsorbés (adatomes) métalliques dans des quantités comprises entre une fraction de monocouche et plusieurs couches atomiques. La formation de couches, par dépôt en sous-tension, semble reliée à l'énergie de la liaison métal déposé(M)-substrat(S). Typiquement, les dépôts en sous tension ont lieu lorsque l'énergie de la liaison M-S est significativement supérieure à celle de la liaison M-M dans le dépôt massif de M. Les phénomènes peuvent être considérés au voisinage de l'équilibre (décalage en potentiel de nature thermodynamique), mais ils feront aussi apparaître des surtensions cathodiques de nature cinétique, par exemple si nous augmentons la vitesse de balayage en voltampérométrie.

Le mécanisme habituellement proposé pour de nombreux dépôts en sous-tension est :



Ce mécanisme n'est pas sans rappeler celui de l'adsorption d'hydrogène (cf. I.2.1). Toutefois, dans le cas de l'hydrogène, l'électrosorption précède le dégagement gazeux et non le dépôt massif comme pour les métaux. Le terme de dépôt en sous-tension n'est donc pas adapté au cas de l'hydrogène.

Lors du dépôt en sous-tension, nous pouvons utiliser le concept de valence d'électrosorption, tel qu'il a été présenté au paragraphe III.1.2.1. Dans le mécanisme précédent, nous avons implicitement supposé que la valence d'électrosorption était égale à la charge du cation en solution. Nous pouvons nous demander si, comme pour l'électrosorption de l'hydrogène, il n'y a pas de différence entre ces deux grandeurs qui aboutiraient au mécanisme suivant :



Plusieurs auteurs se sont interrogés sur ce point. Nous examinerons, par la suite, les différentes réponses qu'ils ont apportées pour le système qui nous intéresse.

IV.1.2. Dépôt en sous-tension de cuivre sur platine

Nous avons centré nos études sur un seul système : les dépôts en sous-tension de cuivre sur substrat de platine. Le platine a été retenu comme substrat du fait de ses propriétés électrocatalytiques, comme nous l'avons déjà mentionné au début de ce mémoire. Le cuivre a été choisi pour les possibilités de caractérisation que fournit son dépôt en sous-tension sur le platine, notamment par spectroscopie d'absorption X. Même si le système choisi ne présente pas de potentialités immédiates reconnues en électrocatalyse, il permet d'affiner les protocoles expérimentaux et ouvre la voie pour l'étude de systèmes plus intéressants, mais aussi plus difficiles à mettre en œuvre.

La figure IV-1 montre les courants associés à la formation et à la dissolution d'un dépôt en sous-tension de cuivre sur une électrode de platine polycristallin :

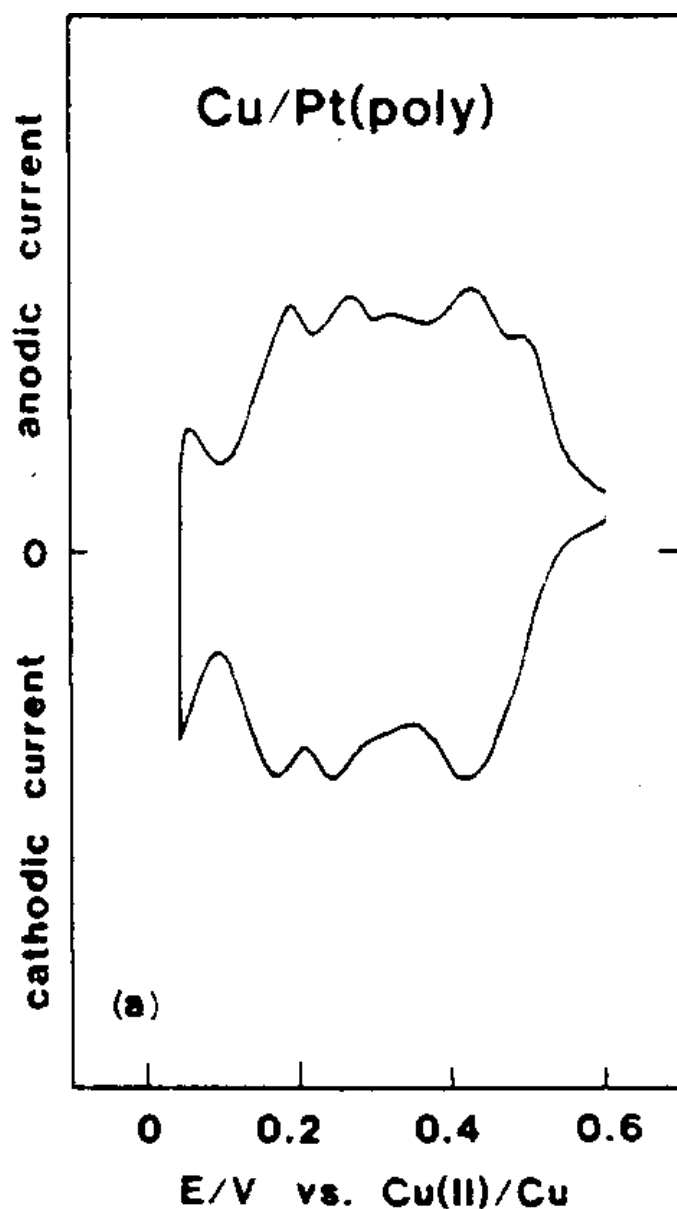
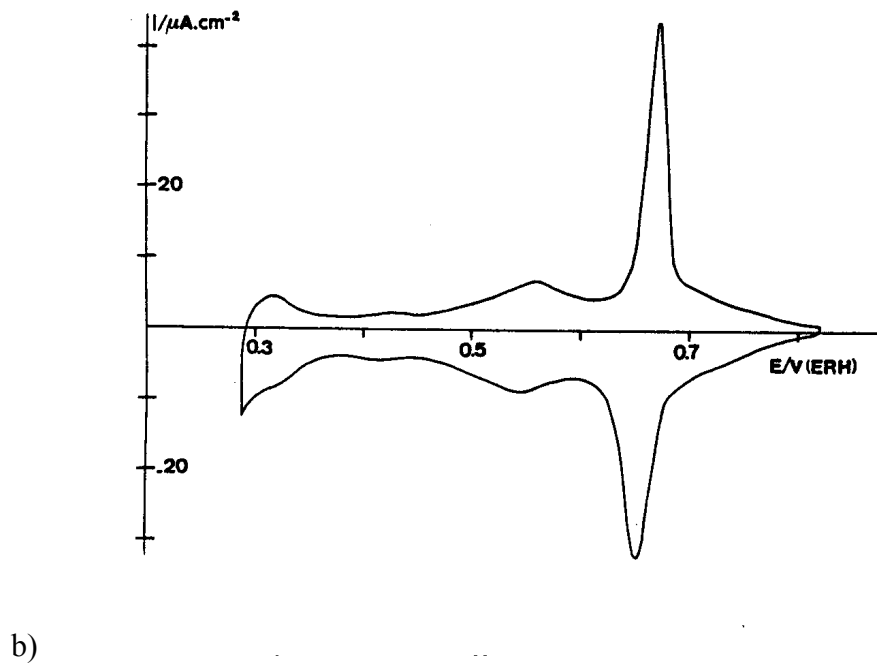
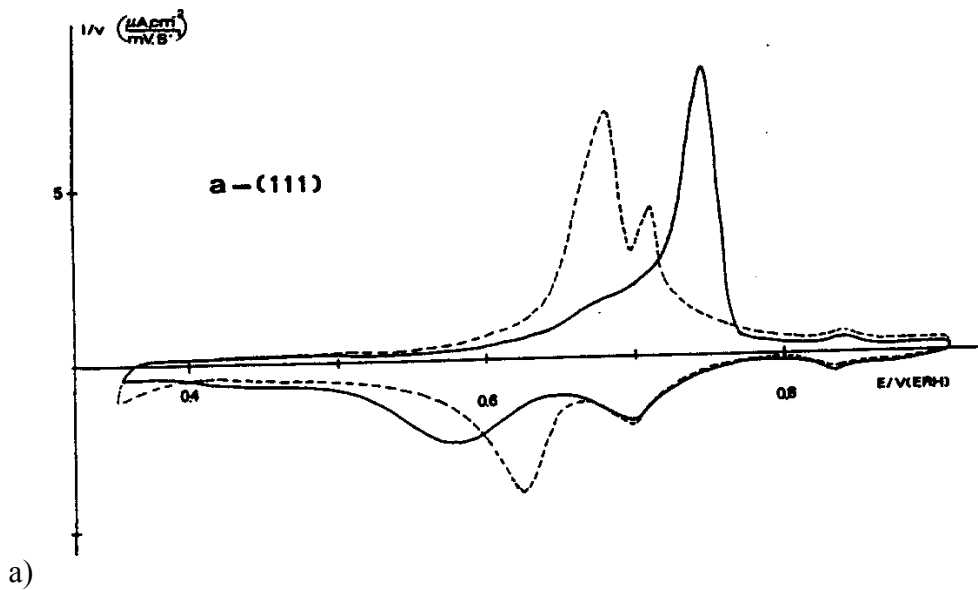


figure IV-1 Voltampérogramme du dépôt en sous-tension de cuivre sur platine polycristallin. Solution $0,3 \text{ M HF} + 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ M Cu}^{2+}$. $V_b=10 \text{ mV/s}$. D'après P.C. Andricacos et al. [3].

Nous observons, sur la figure IV-1, de nombreux pics. Ces différents pics sont sans doute reliés à l'électrosorption des atomes de cuivre sur différents sites cristallographiques présents à la surface de l'électrode de platine et donc à différentes énergies de liaison cuivre-substrat. Ces multiples contributions compliquent fortement l'étude des dépôts en sous-tension de cuivre sur platine.

IV.1.3. Dépôt en sous-tension sur surfaces bien définies

Le recours à des surfaces bien définies doit permettre de minimiser le nombre de sites cristallographiques différents présents à la surface de l'électrode, donc conduire à une homogénéisation des énergies de liaison cuivre-substrat et finalement, à une diminution du nombre de pics de dépôt en sous-tension. Effectivement, les expériences [6] ont montré des voltampérogrammes beaucoup plus simples que sur platine polycristallin :



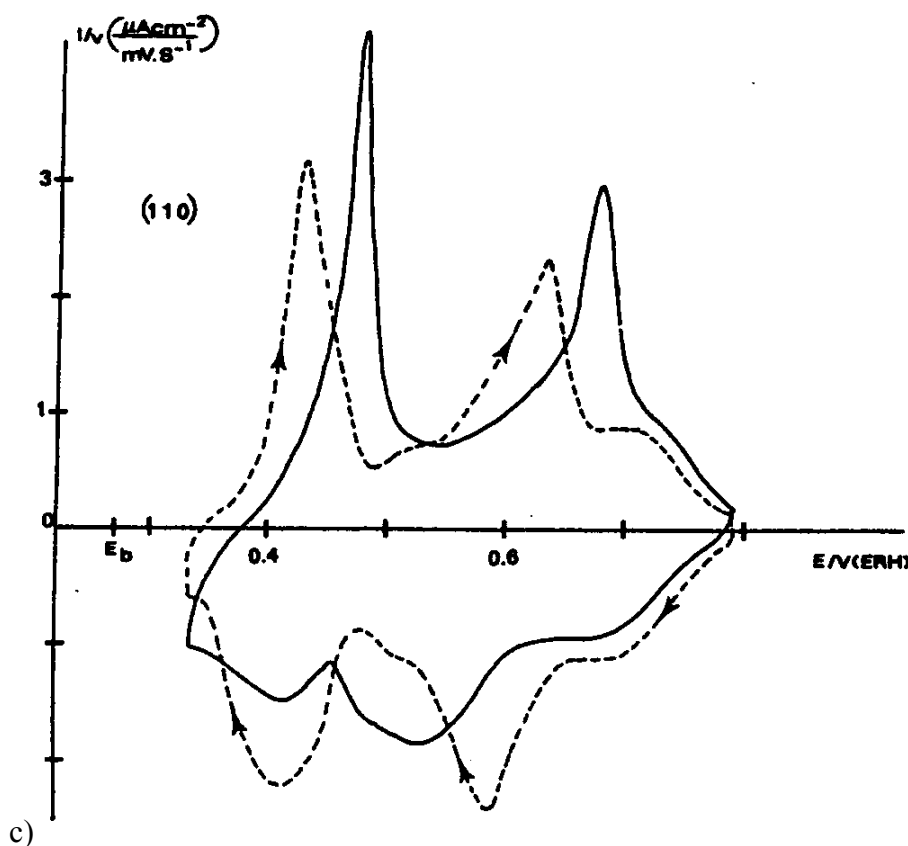
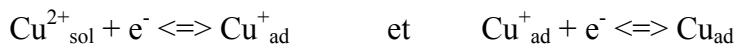


figure IV-2 Voltampérogramme du dépôt en sous-tension de cuivre sur platine, en solution HClO_4 1 M + $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 10^{-2} M : a) Pt(111) --- 5 mV/s, — 50 mV/s; b) Pt(100) 5 mV/s; c) Pt(110) --- 5 mV/s, — 50 mV/s. D'après [6].

Nous voyons apparaître, sur la figure IV-2, des pics moins nombreux que sur platine polycristallin (figure IV-1). Seule la face (110) présente encore une structure relativement compliquée avec juxtaposition de plusieurs pics. Cette différence provient fort probablement des reconstructions qui se produisent sur Pt(110) [4] et qui conduisent à l'apparition de plusieurs sites cristallographiques non-équivalents à la surface de l'électrode.

Pour ce qui concerne le dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111), le voltampérogramme présente deux pics dans chaque sens de balayage de potentiel. Ces pics sont à des potentiels bien supérieurs, d'environ 400 mV, à celui du dépôt massif. Comme sur les autres faces, les pics pour le balayage par potentiel décroissant sont plus décalés en potentiel et plus écrasés (limitations cinétique et diffusionnelle) que les pics de dissolution. L'existence de ces deux pics est, de prime abord, un peu surprenante sur la face (111). Vu l'homogénéité de la surface Pt(111) au plan des sites cristallographiques, nous pourrions nous attendre à voir tous les atomes de cuivre occuper des sites identiques au plan énergétique (soit "en creux", au contact de trois atomes de platines; soit "ponté" avec deux atomes de platine;

soit en position "apical" avec un seul voisin platine) et donc tous s'électrosorber au même potentiel. La présence de deux pics peut avoir plusieurs origines dont nous présentons les cas limites. Soit, le premier pic correspond à une structure intermédiaire ordonnée, formée par des adatoms de cuivre déchargés et représentant une fraction de monocouche, le second étant associé au dépôt du complément de la monocouche. Soit, le transfert de charge s'effectue en deux étapes :



Soit, enfin, des coélectrosorptions avec les anions interviennent. Pour étudier plus en détail cette dernière hypothèse, plusieurs équipes de recherches ont fait varier la nature et la quantité des anions présents dans la solution lors des dépôts en sous-tension.

IV.1.4. Influence des anions sur les dépôts de cuivre

Les principaux anions utilisés lors des dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111) sont les halogénures, les sulfates et les perchlorates. Ils influencent de façon importante les dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111) comme le montre la figure IV-3 :

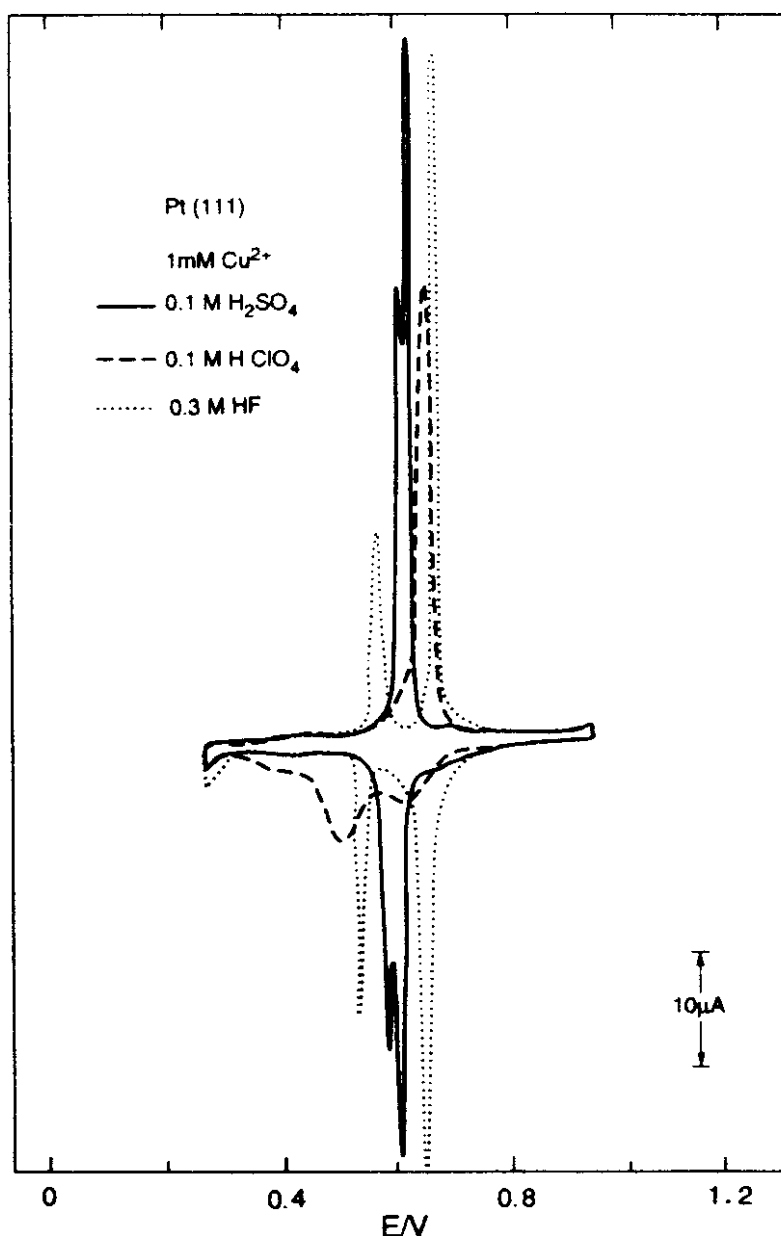


figure IV-3 Dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) dans différents électrolytes supports (pH=1). D'après Markovic et al. [5]. (la solution HF 0,3 M contient en fait des chlorures).

Les réponses des trois anions testés et présentés sur la figure IV-3 sont assez représentatives des différentes formes possibles pour le voltampérogramme de dépôt en sous-tension du cuivre. Les halogénures contenus dans la solution fluorhydrique conduisent sur la figure IV-3, à deux pics fins bien distincts, aussi bien en dépôt qu'en dissolution. En revanche, les perchlorates donnent des pics larges et mal définis en dépôt et un pic unique et mieux défini en potentiel pour la dissolution. Enfin, les sulfates représentent un cas intermédiaire, avec des pics assez fins mais peu séparés en potentiel.

En pratique, peu d'études ont été réalisées en présence de perchlorates [6]. L'étalement en potentiel des pics paraît relié à une cinétique d'électrosorption lente [7]. Les problèmes de contamination par les chlorures présents à l'état de traces dans l'acide perchlorique interdisent toute expérience de longue durée (au-delà d'une demi-heure). La perturbation induite par cette présence des chlorures semble affecter plus fortement l'électrosorption en présence de cuivre que dans de simples solutions acides (cf. Chapitre I). Les références [5], [8] et [9] donnent les derniers résultats sur le sujet.

Les mêmes considérations conduisent à limiter l'usage de l'acide fluorhydrique, qui outre quelques problèmes de sécurité et de corrosion du verre, contient des quantités significatives de chlorures. Nous remarquerons que de ce fait, contrairement au cas de l'électrosorption en l'absence de cuivre, les fluorures ont un comportement bien différent de celui des perchlorates (cf. I.2.3 et [10]).

Nous consacrerons la suite de notre travail à l'étude des sulfates, qui représentent un cas intermédiaire, et aux chlorures, qui possèdent un comportement que nous pouvons généraliser à l'ensemble des halogénures.

IV.2. Dépôts en présence de sulfates

IV.2.1. Approche électrochimique

IV.2.1.1. Voltampérométrie

Il est paradoxal de constater dans la littérature que, lors d'un dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111), plusieurs formes de voltampérogrammes sont admises. Nous reproduisons sur la figure IV-4 deux voltampérogrammes représentant les évolutions extrêmes :

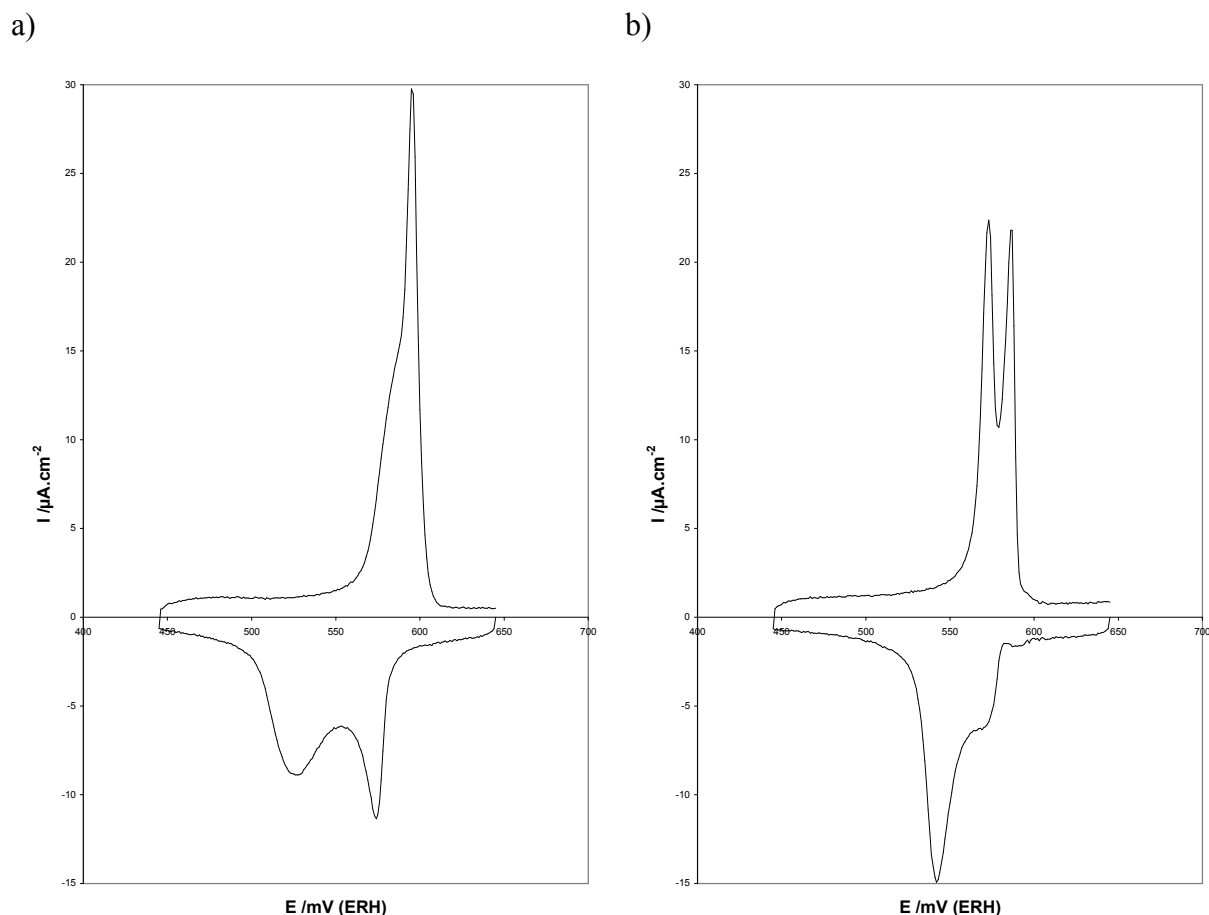


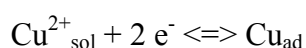
figure IV-4 Dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) dans H_2SO_4 1 M + Cu^{2+} 2.10^{-3} M. $V_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$.

Nous avons obtenu le voltampérogramme de figure IV-4 a) en réalisant de simples cycles de mesure. En revanche, pour celui de la figure IV-4 b), nous avons dû appliquer un prétraitement en imposant un potentiel inférieur à +450 mV (ERH) pendant au moins quelques secondes. Ce prétraitement est réversible. En effet, en fixant le potentiel de l'électrode +450 mV (ERH) pendant 30 minutes, nous retrouvons le voltampérogramme de la figure IV-4 a).

Certains auteurs [5,11] ont publié des voltampérogramme proches de ceux de la figure IV-4 a), alors que d'autres [12] sont voisins de ceux de la figure IV-4 b). Nous n'avons pas trouvé d'explications pertinentes sur ces différentes formes de courbe, aucun auteur ne s'étant prononcé sur ce sujet. Il est vrai que si les variations paraissent importantes lorsque les deux courbes de la figure IV-4 sont comparées entre elles, elles le sont beaucoup moins lorsque nous regardons les évolutions en changeant d'anions (cf. figure IV-3). Cette variabilité dans les formes et les proportions relatives des pics ne favorise pas une interprétation séparée de

leurs contribution dans le phénomène de dépôt en sous-tension. Dans bien des cas en milieu sulfurique, seule une étude globale du dépôt en sous-tension est fournie et non pour chaque étape supposée.

Pour la coulométrie de l'ensemble du dépôt en sous-tension la plupart des auteurs proposent des valeurs comprises entre $460 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (H_2SO_4 0,05 M + CuSO_4 10^{-3} M, [13]) et $480 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (H_2SO_4 1 M + CuSO_4 $5\cdot 10^{-3}$ M, [6]). Seul Abruña et al. [14] obtiennent des valeurs significativement plus faibles avec $346 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (H_2SO_4 0,1 M + CuSO_4 $50\cdot 10^{-6}$ M). En analysant les voltampérogrammes correspondants, nous pensons que la trop faible concentration en ions cuivre a conduit à une limitation par la diffusion et qu'ainsi les coulométries n'ont pas été déterminées dans des conditions d'équilibre. Nous retiendrons donc préférentiellement les premières valeurs citées. Elles correspondent quasiment au transfert de deux électrons par atome de platine à la surface (valeur théorique : $482 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette coulométrie conduit à proposer le mécanisme suivant pour le dépôt en sous-tension :



Comme le rayon atomique du cuivre métallique ($2,55 \text{ \AA}$), est inférieur à celui du platine ($2,77 \text{ \AA}$), il est parfaitement possible d'envisager l'électrosorption d'un atome de cuivre par atome de platine à la surface du cristal (croissance épitaxiale)

Toutefois, ce mécanisme ne fait pas intervenir les sulfates, qui pourtant modifient la forme du voltampérogramme et sont donc nécessairement présents à l'interface lors de l'électrosorption du cuivre. Nous avons très certainement une coélectrosorption des sulfates et des ions cuivre, mais la coulométrie associée à l'électrosorption des sulfates paraît négligeable. Nous pouvons supposer que, soit les sulfates sont déjà présents avant le dépôt en sous-tension du cuivre et leur quantité électrosorbée varie peu, soit que leur valence d'électrosorption est très faible. Enfin, nous pourrions également penser au fait que les atomes de cuivre ne se déchargent pas totalement et qu'ainsi le complément du transfert de charge soit fourni par les sulfates.

Les mesures par voltampérométrie ne permettent malheureusement pas de discriminer ces différentes hypothèses. Le recours à d'autres méthodes d'analyse s'impose pour tenter de comprendre le rôle des sulfates dans ce dépôt en sous-tension.

IV.2.1.2. Electrode tournante disque-anneau

L'utilisation de l'électrode tournante à disque et anneau est une méthode classique en électrochimie. Elle consiste à produire au niveau du disque une réaction électrochimique et à analyser les produits de la réaction au niveau de l'anneau vers lequel ils sont entraînés par

convection forcée. Dans un laboratoire de chimie, sa mise en œuvre est relativement simple pour des cas classiques. Son exploitation, avec un monocristal de platine comme disque, est beaucoup plus ardue. En effet, l'électrode doit être montée sur le support tournant en PTFE, après l'étape de traitement thermique(cf. I.1) et cela sans contamination notable de la surface. A ce jour, une seule équipe de recherche est parvenue à réaliser ce type d'expérience [15].

Dans notre cas, les réactions que nous souhaitons étudier sont le dépôt en sous-tension du cuivre sur Pt(111) et les éventuelles coélectrosorptions d'anions se produisant simultanément. En imposant un potentiel inférieur au potentiel de Nernst de Cu^{2+}/Cu à l'anneau, nous déterminerons, par mesure du courant, les flux d'ions cuivre passant devant celui-ci. Une diminution du courant correspondra à un dépôt de cuivre sur le disque et une augmentation, à la dissolution de ce dépôt. Pour pouvoir quantifier les résultats, il faut que le dépôt de cuivre sur l'anneau soit purement limité par la diffusion. Une caractérisation électrochimique des anions n'est pas possible, car les sulfates ne conduisent pas à des réactions faradiques dans le domaine de stabilité de l'eau.

Markovic et al. [7] ont réalisé des mesures sur électrode tournante à disque et anneau avec des dépôts de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique. Malheureusement, en présence de sulfates, le dépôt massif de cuivre sur l'anneau est limité par la cinétique de la réaction et non la diffusion. Il n'est donc pas possible de déterminer quantitativement la contribution des différentes espèces électroactives dans les charges mesurées lors du dépôt en sous-tension.

A défaut de mesurer directement les différentes contributions, de nombreuses équipes ont tenté de caractériser l'interface électrochimique lors du dépôt en sous-tension. De plus, les mesures électrochimiques ne fournissent que des bilans globaux. Ces mesures n'expliquent en rien la contribution des différentes espèces chimiques au phénomène observé. Seule une description des arrangements atomique, au sein de l'interface, pourrait permettre cette compréhension. Rappelons qu'historiquement, les méthodes de caractérisation physiques ex situ couplées aux expérimentations électrochimiques ont, pour l'essentiel, précédées celles développées in situ.

IV.2.2. Caractérisations ex situ

Dans la plupart des cas, avec ou sans adsorbat, (cf. I.4), les méthodes physiques de caractérisation ex situ s'appliquent à une surface métallique sous environnement ultravide et non à une interface entre un métal et un électrolyte. Le point faible de ces caractérisations ex situ couplées à l'électrochimie concerne l'étape d'émersion susceptible d'engendrer des réarrangements interfaciaux importants. Toutefois, avec la mise en œuvre de protocoles

expérimentaux stricts, les méthodes ex situ peuvent fournir des résultats intéressants ou, pour le moins, un premier modèle qui s'avère utile lors de l'interprétation des mesures in situ.

IV.2.2.1. Diffraction d'électrons lents

La diffraction d'électrons lents (low-energy electron diffraction, LEED) est une sonde de l'extrême surface et permet de déterminer l'organisation géométrique des espèces déposées, à condition bien sûr de disposer d'un ordre à longue distance. En revanche, cette technique ne fournit aucune information sur la nature des espèces responsables de la diffraction. C'est pour cette raison qu'elle est souvent couplée avec des méthodes spectroscopiques qui permettent de connaître la nature des espèces présentes en surface (Auger, XPS).

Dans cet esprit, Michaelis et al. [16] ont réalisé les premières études. Ils ont effectué les émergences lors des balayages vers les bas potentiels, dans le sens du dépôt. A haut potentiel, avant tout dépôt visible par voltampérométrie, ils observent une structure (1x1) associée à la surface Pt(111). Dans la zone du premier pic de dépôt (+0,39 V (Ag/AgCl)), ils ont vu apparaître une surstructure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ avec des pics fins et intenses. Lorsqu'ils abaissent le potentiel d'émergence en dessous de +0,39 V (Ag/AgCl), c'est-à-dire dans la zone du deuxième pic, la surstructure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ se détériore, avec des pics plus larges et moins intenses. Enfin, vers 0,2 V (Ag/AgCl), ils ont retrouvé une structure (1x1). Cependant, en déplaçant le point d'analyse du faisceau d'électron, ces auteurs voient réapparaître, par endroits, la surstructure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de manière très diffuse. De ces observations, ils proposent que le premier pic corresponde à la formation d'une surstructure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ avec les atomes de cuivre, soit une couverture de un atome de cuivre pour trois de platine. La dégradation de cette surstructure par la suite leur semble plus difficile à expliquer. Il s'agit, soit d'une transition progressive vers une structure (1x1), soit d'une couche adsorbée de sulfates partiellement organisée.

Ito et al. [12,17] ont, pour leur part, examiné en diffraction d'électrons lents le dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique. Comme Michaelis et al. [16], ces chercheurs ont réalisé les émergences dans le sens du balayage vers les bas potentiels. Toutefois, ils n'ont pas les mêmes résultats. En effet, à tous potentiels, ils observent une surstructure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, aussi bien avant le dépôt en sous-tension qu'après. Cette surstructure est simplement renforcée entre les deux pic du dépôt en sous-tension. Ces auteurs l'attribuent, à tout potentiel, à une couche adsorbée d'ions sulfate. A la lumière de ces résultats, ils proposent, pour le premier pic, la coélectrosorption d'une monocouche complète (1x1) d'atomes de cuivre partiellement déchargés avec une présence des hydrogénosulfates.

Pour le second pic, ils suggèrent la transformation des hydrogénosulfates en sulfates et la décharge complète des atomes de cuivre.

Les mesures des deux équipes ne paraissent pas totalement contradictoires. En effet, elles observent toutes les deux des surstructures $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, l'une dans un domaine de potentiel un peu plus grand que l'autre. Par contre, elles fournissent des interprétations totalement différentes, même pour les potentiels pour lesquels elles obtiennent des résultats identiques. Cette divergence au niveau de l'analyse provient, fort probablement, d'un manque d'information sur la nature des espèces responsables des figures de diffraction observées en LEED.

IV.2.2.2. Spectroscopie de photoélectrons X

Michaelis et al. [16] ont complété leurs mesures de diffraction d'électrons lents par une caractérisation en spectroscopie de photoélectrons (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Ils ne peuvent pas, par cette technique, déterminer précisément à quel potentiel est formée la monocouche de cuivre, toutefois elle est complète après les deux pics en dépôt. Par contre, ces chercheurs observent que la quantité de sulfates présente à la surface croît proportionnellement à celle du cuivre pour atteindre une valeur maximale de 0,4 monocouche (0,4 sulfate par atome de platine) entre 0,32 et 0,20 V (Ag/AgCl). Ces mesures tendraient donc à prouver qu'il y a une coélectrosorption marquée du cuivre et des ions sulfate.

IV.2.2.3. Spectroscopie infrarouge

Ito et al. [12,17] ont préféré, pour leur part, recourir à la spectroscopie infrarouge afin de compléter leurs observations par diffraction d'électrons lents. La spectroscopie infrarouge ne permet pas de mesure sur l'élément cuivre, qui est monoatomique, mais plutôt autorise des mesures sur les vibrations des sulfates et des hydrogénosulfates. En dehors de la zone de dépôt en sous-tension elle-même, ils observent une bande caractéristique des hydrogénosulfates, alors qu'au cours du dépôt ils voient une bande associée aux sulfates, ce qui leur permet de confirmer le mécanisme présenté précédemment de coélectrosorption du cuivre et des anions sulfates.

Les méthodes de caractérisation ex situ nous indiquent qu'à des potentiels suffisamment bas, le dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique, a une structure épitaxiale (1x1), avec certainement des atomes de cuivre installés dans les creux entre les atomes de platine. Pendant le dépôt lui-même, les interprétations sont plus délicates, peut-être est-ce lié à l'étape d'émersion dont les protocoles expérimentaux peuvent être

différents d'une équipe à l'autre et ainsi modifier fortement la surstructure éventuellement trouvée à la surface de l'électrode. L'usage de méthodes de caractérisation in situ devrait permettre de lever ce doute, mais également parvenir à une description de l'interface plus proche de la réalité.

IV.2.3. Caractérisations in situ

IV.2.3.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge, qui peut s'appliquer in situ, a été utilisée dans le cas qui nous occupe. Ito et al. [12,18] ont voulu confirmer leurs résultats obtenus ex situ. Ils enregistrent des spectres semblables à ceux collectés ex situ avec des décalages inférieurs à 20 cm^{-1} sur la position des pics. Ces décalages sont attribués aux molécules d'eau, qui solvatent les sulfates dans le cas in situ et non dans le cas ex situ. Pour notre part, nous émettons des réserves quant à la qualité de leurs mesures. En effet, le potentiel choisi pour déterminer le spectre de référence à soustraire est de +1,4 V (ESH). Si les mesures par radiotraceurs [19] en l'absence de cuivre ont bien montré qu'il n'y a plus d'anions adsorbés à ce potentiel, la surface, quant à elle, peut subir une évolution (oxydation) et perdre son caractère bien défini. Habituellement, lors d'une série de mesure par spectroscopie infrarouge, des spectres de référence sont acquis à intervalle régulier. Une telle pratique serait dommageable pour la surface de l'électrode. Toutefois nous supposons que les spectres de référence ont été acquis à la fin des mesures, mais rien ne permet de l'affirmer à la lecture de leur publication.

IV.2.3.2. Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel en phase condensée fournit des informations d'ordre géométrique jusqu'au niveau atomique sur l'interface étudiée, de façon similaire à la diffraction d'électrons lents. Deux équipes ont réalisé des mesures, mais nous ne tiendrons pas compte des résultats de Itaya et al. [13], car le voltampérogramme que présentent ces auteurs ne correspond à aucun de ceux relevés par ailleurs dans la littérature et nous soupçonnons la présence d'un taux d'impuretés important qui pourrait modifier de façon non négligeable l'interface électrochimique

Ito et al. [11,12] ont bien observé à haut potentiel, avant le dépôt en sous-tension, une surstructure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. En revanche, une fois le dépôt en sous-tension complètement

réalisé ("monocouche"), ils observent l'apparition d'une surstructure $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, identique à celle obtenue en l'absence de cuivre (cf. I.4.1) aux mêmes potentiels. Cette surstructure est différente de celle observée ex situ par diffraction d'électrons lents (cf. IV.2.2.1) et révèle de nouveau (cf. I.4) l'utilité des analyses in situ.

IV.2.3.3. Spectroscopie d'absorption X

Les spectroscopies d'absorption X permettent de déterminer l'ordre local autour des atomes de platine (cf. Annexe A). Seuls, Abruña et al. [14,20,21] ont réalisé des mesures dans ce domaine d'étude. Celles-ci ont été conduites avec une polarisation du champ électrique du faisceau de rayons X incident dans le plan de la surface de l'électrode. Par l'analyse de la forme du seuil d'absorption (XANES), qu'ils comparent à ceux du composé Cu_2O et du cuivre métallique, ces auteurs déduisent que les atomes de cuivre ne sont pas totalement déchargés à +0,1 V (Ag/AgCl). L'analyse des oscillations EXAFS montre des atomes d'oxygène à 2,16 Å et de cuivre à 2,85 Å, mais aucun atome de platine. Le fait que ces auteurs observent des atomes d'oxygène indique que ceux-ci ne sont pas au-dessus des atomes de cuivre, mais décalés. Ils déterminent un nombre apparent de voisins (d'atomes d'oxygène) proche de 4. Ceci ne permet pas de déterminer la position des atomes d'oxygène, mais indiquent qu'ils sont fortement décalés par rapport à la perpendiculaire à la surface passant par les atomes de cuivre. Plus surprenant, l'absence de contribution du platine dans le spectre supposerait que les atomes de cuivre sont au-dessus de ceux du platine et non en creux, c'est-à-dire en épitaxie par rapport au substrat. Ce modèle de structure proposé est tout à fait paradoxal pour un dépôt métallique. Enfin, le recours à un concept tel que les distances projetées [22] est très surprenant pour l'interprétation de spectres EXAFS.

L'analyse des mesures effectuées par Abruña et al. [20,2223] paraît douteuse et n'a pas été complétée par des mesures avec la polarisation du champ électriques des rayons X perpendiculaire à la surface de l'électrode, ce qui aurait permis de déterminer les positions dans l'espace des différentes espèces participant au signal EXAFS.

IV.2.3.4. Diffraction de surface

La diffraction de surface consiste à diriger un faisceau de rayons X en incidence rasante sur la surface de l'électrode, au travers de l'électrolyte. Pour une efficacité optimale, l'angle d'incidence doit être inférieur à l'angle critique, afin de minimiser la contribution du substrat, c'est-à-dire de l'électrode. L'observation des taches de diffraction permet d'avoir une

information sur l'organisation géométrique des espèces présentes. Un raffinement de cette méthode consiste à réaliser deux clichés de diffraction en faisant varier l'énergie du faisceau incident de part et d'autre du seuil d'absorption du cuivre. Comme la section efficace du cuivre passe d'une valeur pratiquement nulle à une valeur plus importante en traversant le seuil, l'intensité relative des taches de diffraction évolue et permet de remonter aux contributions des différentes espèces dans la diffraction.

Lucas et al. [24] ont réalisé une série d'expériences en présence d'ions sulfate. A bas potentiel, à 0 V (ECS), ils observent une monocouche épitaxiale de cuivre et par-dessus une surstructure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ due aux sulfates. Cette surstructure est différente de celle observée par microscopie à effet tunnel (cf. IV.2.3.2). Ces auteurs déterminent des distances entre plans atomiques $d_{\text{Pt-Cu}}=2,09 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Cu-SO}_4}=1,8 \text{ \AA}$. A un potentiel de +0,15 V (ECS), si la distance cuivre-platine n'évolue pas, en revanche celle entre plans de cuivre et plan de sulfates diminue à 1,5 Å, indiquant que les sulfates se rapprochent du platine et s'insèrent partiellement entre les atomes de cuivre. Comme, par ailleurs, ces chercheurs constatent des surstructures $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30$, aussi bien pour le cuivre que pour les sulfates, ils concluent que les deux surstructures sont décalées l'une par rapport à l'autre, les sulfates se positionnant entre les atomes de cuivre.

Ces résultats sont intéressants dans la mesure où ils donnent plus d'informations sur les espèces responsables des figures géométriques observées avec toutefois une divergence par rapport à la microscopie à effet tunnel. Nous avons en outre des renseignements sur les distances perpendiculairement à la surface de l'électrode, informations que n'ont pas vraiment fournies les méthodes précédemment citées. Toutefois, le problème avec la monocouche de cuivre reste entier. En effet, la diffraction de surface ne permet pas d'obtenir les distances entre atomes de cuivre et le dépôt épitaxial est déduit de l'absence de pics de diffraction. Les mêmes mesures pourraient peut-être avoir pour origine une structure désordonnée et être cohérentes avec les résultats de Abruña et al. [14] qui annoncent, au même potentiel, une distance Cu-Cu de 2,85 Å, supérieure à la distance Pt-Pt du substrat de 2,77 Å.

A propos de la monocouche de cuivre, associée au dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique, une détermination précise des distances cuivre-cuivre permettrait d'identifier son organisation atomique et une évaluation de la position des ions sulfate permettrait de préciser le rôle des anions au cours de ce dépôt métallique.

IV.3. Dépôts en présence de chlorure

IV.3.1. Approche électrochimique

IV.3.1.1. Voltampérométrie

Les chlorures modifient radicalement la forme du voltampérogramme associé au dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) comme nous le constatons sur la figure IV-5 :

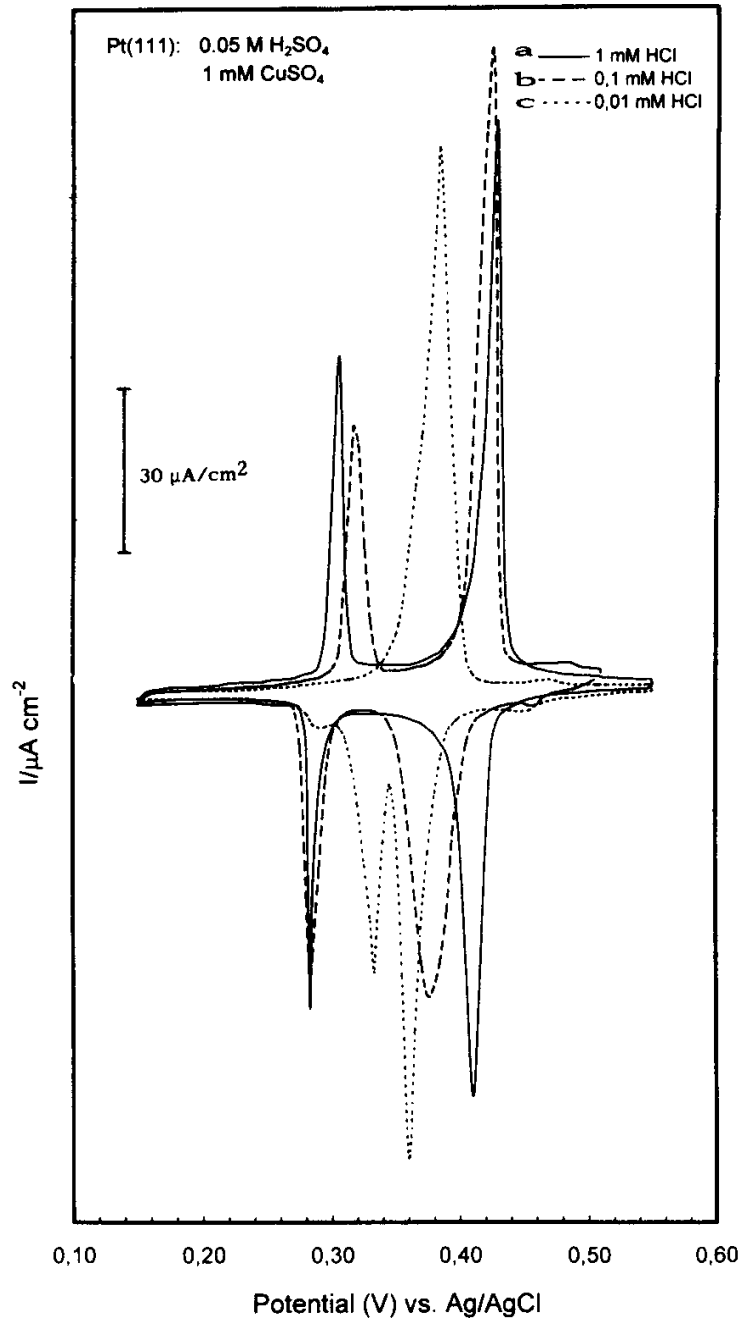


figure IV-5 Voltampérogramme du dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en présence de chlorures. $V_b=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. D'après Zei et al. [25].

En pratique, comme pour la figure IV-5, les chlorures ne servent pas d'électrolyte support, mais sont ajoutés en faibles quantités à une solution d'acide sulfurique, perchlorique ou fluorhydrique. Ils modifient drastiquement la forme du voltampérogramme même pour des concentrations très faibles (10^{-5} M) et nivellent rapidement la contribution des autres anions (entre 10^{-4} et 10^{-3} M). Pour des concentrations supérieures à 10^{-3} M, l'allure du voltampérogramme ne se modifie plus beaucoup et adopte alors une forme avec deux pics bien distincts à l'aller comme au retour. Ces pics, bien que plus symétriques que ceux obtenus dans le cas des sulfates (cf. IV.2.1.1), ne le sont pas totalement. Ils présentent toujours un léger décalage en potentiel entre le dépôt et la dissolution et correspondent à des maxima de courants plus importants à la dissolution, même si les coulométries sont identiques.

Les coulométries globales varient sur une large plage de valeurs selon les auteurs, de $430 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [27], à $726 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [25] en passant par $480 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [26,27]. Cette variabilité provient très certainement des différences de concentrations en chlorure et en cuivre utilisées par les différents auteurs. Cette coulométrie globale est répartie pour deux tiers sur le premier pic de dépôt et un tiers sur le second. Malheureusement, cette coulométrie globale ne rend pas compte de la contribution des chlorures présents à l'interface, qu'il serait utile de différencier de l'électrosorption proprement dite des ions cuivre.

IV.3.1.2. Electrode tournante disque-anneau

Contrairement au cas des sulfates (cf. IV.2.1.2), la cinétique de dépôt relative au dépôt massif de cuivre en présence de chlorure est rapide et le dépôt sur l'anneau est purement limité par la diffusion. Il est donc tout à fait possible de déterminer les quantités de cuivre produites ou consommées sur le disque constitué par une électrode Pt(111).

Markovic et al. [27] ont ainsi pu mesurer la quantité de cuivre consommée pour chaque pic lors des deux pics de dépôts en sous-tension. Ces auteurs ont constaté que le transfert de charge de chaque pic était majoritairement associé à une électrosorption du cuivre, c'est-à-dire qu'aussi bien le premier pic que le second correspondent à un dépôt de cuivre. Ils ont par ailleurs observé une légère différence en terme de coulométrie entre les mesures au niveau du disque et celles faites à l'anneau. Ils attribuent cette différence (15 à $30 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) à la charge de la double couche et à l'électrosorption des chlorures. Comme il n'est pas possible de déterminer directement les quantités d'anions adsorbés, il est difficile de déterminer la valence d'électrosorption de ces derniers. Nous pouvons toutefois faire une analogie avec les bromures, qui eux, peuvent être mesurés par oxydation à un potentiel inférieur à celui d'oxydation de l'eau. Markovic et al. [28] ont montré que dans le cas des

bromures adsorbés étaient pratiquement complètement déchargés. Ce résultat devrait pouvoir être étendu aux chlorures, mais il nécessiterait une confirmation à l'aide d'autres méthodes d'observation permettant de mieux déterminer les quantités électrosorbées.

IV.3.2. Caractérisations ex situ

IV.3.2.1. Diffraction d'électrons lents

La diffraction d'électrons lents, en révélant l'existence des structures présentes à la surface peut fournir une quantification des espèces adsorbées.

Michaelis et al. [16] ont réalisé les premiers clichés de diffraction. Ces chercheurs ont observé de nombreuses surstructures suivant le potentiel. A haut potentiel, avant tout dépôt, ils n'ont qu'une structure (1x1) caractéristique du substrat. Au potentiel de dépôt du premier pic, ils ont une surstructure ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) qui se transforme en (4x4) entre les deux pics, puis en superposition de ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) et ($2\times\sqrt{3}$) au niveau du deuxième pic, pour terminer en ($2\times\sqrt{3}$) avant le dépôt massif.

Markovic et al. ont choisi seulement quelques potentiels d'émersion. A bas potentiel, vers +0,15 V (ECS), cette équipe observe [5] la superposition de plusieurs structures. D'une part, ils attribuent une (1x1) au dépôt d'une monocouche de cuivre. Ils associent une surstructure ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° aux chlorures situés dans un plan au-dessus du cuivre. Enfin, ces auteurs considèrent que les faibles triplets restant correspondent à des diffractions multiples. Ces résultats sont différents des mesures de Michaelis et al. [16], même s'ils s'accordent sur l'existence d'une monocouche de cuivre et ne diffèrent que sur la position des chlorures, responsables des deux surstructures différentes. En revanche, pour un potentiel compris entre les deux pics de dépôts, Markovic et al. [29] observent bien une surstructure (4x4). Elle résulte, pour ces derniers, d'une distance entre atomes de cuivre plus grande qu'entre ceux de platine et donc un décalage entre les mailles cristallines du dépôt en sous-tension et du substrat, alors que Michaelis et al. [16] supposent plutôt une monocouche (1x1) de cuivre sur laquelle se superposent des chlorures formant une surstructure (4x4).

Enfin, Zei et al. [25] n'ont pas observé de structures bien différentes, si ce n'est parfois, entre les deux pics, une surstructure $c(11\times\sqrt{3})$ qu'ils assimilent à une surstructure (4x4) partiellement déformée.

IV.3.2.2. Spectroscopie XPS

Michaelis et al. [16] ont complété les mesures précédentes par XPS. Ils ont mesuré une augmentation importante des atomes de cuivre au niveau du premier pic de dépôt, mais aucune variation pour le deuxième pic. Ces résultats sont contradictoires avec ceux obtenus par une méthode de disque-anneau (cf. IV.3.1.2) et rappellent une fois de plus l'incertitude qu'introduit l'étape d'émersion dans les méthodes de caractérisation ex situ, quelle que soit d'ailleurs la qualité des mesures pratiquées ultérieurement.

IV.3.3. Caractérisations in situ

Les méthodes de caractérisation in situ doivent évidemment permettre, comme dans le cas des sulfates, de s'affranchir du problème de l'émersion, même si leur mise en œuvre demeure toujours difficile au plan expérimental.

IV.3.3.1. Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel a été utilisée par Matsumoto et al. [30]. Ces auteurs trouvent à nouveau une surstructure (4x4) entre les deux pics de dépôt en sous-tension, comme en diffraction d'électrons lents (cf. IV.3.2.1). S'ils pensent que cette surstructure est due aux chlorures, ils ne sont pas catégoriques et se prononcent encore moins sur l'organisation de la couche adsorbée de cuivre. La connaissance des distances entre atomes de cuivre devrait permettre de lever le doute sur ce problème.

IV.3.3.2. Spectroscopie d'absorption X

Abruña et al. [14,20,23] ont réalisé des mesures en présence d'ions chlorure dans les mêmes conditions qu'avec uniquement des sulfates (cf. IV.2.3.3). Ils ont trouvé une distance Cu-Cu de 2,59 Å, proche de celle du cuivre métallique (2,56 Å) avec des atomes de cuivre complètement déchargés. En supposant une couche de cuivre régulière, nous aurions une coulométrie de $550 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, valeur très supérieure à celle qu'ils proposent dans les mêmes articles. Ils supposent que cette différence provient de clusters de cuivre formés à la surface du platine. Ils observent la présence d'atomes de chlore en remplacement de ceux d'oxygène, mais sans fournir de distance ni de nombre apparent de voisin. Enfin, l'absence de contribution des atomes de platine au signal EXAFS est encore plus difficile à expliquer. Avec une distance Cu-Cu très inférieure à celle de Pt-Pt, les atomes de cuivre ne peuvent pas tous être en épitaxie par rapport à ceux du platine, certains de ceux-ci seraient nécessairement décalés et devraient fournir un signal EXAFS.

Nous ne pouvons donc considérer ces résultats de mesures d'absorption X qu'avec la plus grande réserve et nous pensons que des mesures complémentaires s'imposent. Ces mesures devraient mettre en œuvre une polarisation du champ électrique des photons incidents dans le plan de la surface de l'électrode, comme d'ailleurs parallèlement à la normale de la surface. De plus, des mesures à des potentiels compris entre les deux pics de dépôt en sous-tension restent à réaliser dans ce cas.

IV.3.3.3. Diffraction de surface

La diffraction in situ de rayons X à la surface d'une électrode Pt(111) lors du dépôt en sous-tension de cuivre en présence de chlorure a été mise en œuvre par deux équipes.

Markovic et al. [29,31,32] n'ont pas constaté de figure de diffraction particulière à bas potentiel, entre le dépôt en sous-tension et le dépôt massif, ce qu'ils interprètent comme l'existence d'une monocouche de cuivre déposée en épitaxie sur le substrat de platine. Ceci pourrait également être considéré comme le résultat d'une structure désordonnée qui serait plus compatible avec les mesures EXAFS (cf. IV.3.3.2). En revanche, entre les deux pics de dépôt en sous-tension, ils observent de nouveaux pics de diffractions qu'ils attribuent à une surstructure proche de (4x4) avec un paramètre de maille de 3,63 Å. Cette surstructure composée de façon stœchiométrique d'atome de cuivre et de chlorure dans une structure hexagonale, rappelle l'organisation d'un plan (111) de la structure blende de CuCl. Ces expérimentateurs déterminent par ailleurs les distances entre plans atomiques, avec $d_{\text{Cu-Pt}}=2,2 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Cu-Cl}}=1,2 \text{ \AA}$.

Abruña et al. [33,34,35] ont complété les mesures précédentes par des analyses résolues dans le temps. Ils ont placé le détecteur de rayons X sur un des pics de diffraction précédemment signalé par Markovic et al. pour la surstructure (4x4). Ils ont ensuite appliqué à l'électrode de travail des sauts de potentiel entre +200 mV et +350 mV (Ag/AgCl), c'est-à-dire entre le dépôt en sous-tension complet et le dépôt partiel, entre les deux pics. Ils ont mesuré l'intensité du signal en fonction du temps lors des sauts de potentiels. Ils ont alors constaté que le temps de retour à l'équilibre de la figure de diffraction (5 s) était beaucoup plus long que celui des courants (<0,5 s) dans le sens de la dissolution. Dans le sens du dépôt, la transition, sur la figure de diffraction, est plus rapide (2 s), mais toujours plus lente que celle des courants. Ils ont déduit de ces mesures que la formation de la structure entre les deux pics de dépôt en sous-tension se formait en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons une électrosorption rapide du cuivre. Ensuite, nous avons formation progressive, en plusieurs secondes, d'une structure ordonnée par nucléation à partir de germes. Ces mesures posent en

fait le problème de la nature du mécanisme mis en jeu lors des dépôts en sous-tension. Soit, nous sommes en présence d'une électrosorption où chaque espèce s'adsorbe indépendamment, soit nous avons une électrocristallisation avec adsorption d'un premier germe puis croissance autour de ce germe par arrivée des nouvelles espèces depuis la solution. Abruña et al. suggèrent plutôt que nous avons les deux mécanismes, l'un après l'autre, avec croissance du germe par diffusion d'espèces présentes à la surface de l'électrode et non dans la solution. Faute d'arguments, nous n'irons pas plus loin dans ce débat.

IV.4. Conclusion

En milieu sulfurique comme après ajout de chlorure, plusieurs structures ont été proposées pour l'organisation des dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111). Tous les résultats présentés ne sont pas nécessairement contradictoires, mais ne sont pas, dans ce cas suffisamment cohérents entre eux pour proposer une seule structure. Une détermination des arrangements atomiques, avec, entre autre, des mesures directes des distances entre espèces adsorbées devrait permettre de caractériser plus finement l'interface électrochimique et donc de comprendre l'influence des anions dans le cas de ce système.

Bibliographie

- 1 D.M. Kolb, dans *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 11, eds. H. Gerischer and C.W. Tobias (Wiley, New York, 1978) p. 125.
- 2 K. Jüttner and W.J. Lorenz, *Z. Phys. Chem. NF*, 122 (1980) 163
- 3 P. Andricacos and P. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 167 (1984) 301
- 4 René Faure, Thèse, INPG, Grenoble (1982)
- 5 N. Markovic and P. Ross, *Langmuir*, 9 (1993) 580
- 6 F. El Omar, Thèse, INPG, Grenoble (1986).
- 7 N. Markovic, H. Gasteiger and P. Ross, *Langmuir*, 11 (1995) 4098
- 8 L. W. Leug, T. W. Gregg, W. D. Goodman, *Langmuir*, 7 (1991) 3205
- 9 K. Varga, P. Zelenay and A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 330 (1992) 453
- 10 K. Jaaf-Golze, D. Kolb and D. Scherson, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 353
- 11 I. Oda, Y. Shingaya, H. Matsumoto and M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 409 (1996) 95
- 12 Y. Shingaya, H. Matsumoto, H. Ogasawara, M. Ito, *Surface Science*, 335 (1995) 23
- 13 K. Sashikata, N. Furuya and K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, 316 (1991) 361
- 14 H. Yee and H. Abruña, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 6278
- 15 N. Markovic, H. Gasteiger, P. Ross, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 3411
- 16 R. Michaelis, M. Zei, R. Zhai and D. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 339 (1992) 299
- 17 H. Ogasawara, J. Inukai, M. Ito, *Surface Science*, 311 (1994) L665
- 18 I. Oda, Y. Shingaya, H. Matsumoto and M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 409 (1996) 95
- 19 A. Wieckowski, P. Zelenay, K. Varga, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 1247
- 20 H. Yee and H. Abruña, *Langmuir*, 9 (1993) 2460
- 21 H. Abruña, G. Bommarito and H. Yee, *Acc. Chem. Res.*, 28 (1995) 273
- 22 H. Yee and H. Abruña, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 6552
- 23 R. Gomez, Yee, Bommarito, J. Feliu and H. Abruña, *Surf. sci.*, 335 (1995) 101
- 24 C. Lucas, N. Markovic and P. Ross, *Physical Review B*, 56 (1997) 3651
- 25 M.S. Zei, K. Wu, M. Eiswirth, G. Ertl, *Electrochimica acta*, 45 (1999) 809
- 26 A. Al-Akl, G. A. Attard, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 4597
- 27 N. Markovic, H. Gasteiger and P. Ross, *Langmuir*, 11 (1995) 4098
- 28 N. Markovic, C. Lucas, A. Gasteiger, P. Ross, *Surf. sci.*, 372 (1997) 239
- 29 N. Markovic, H. Gasteiger, C. Lucas, I. Tidswell and P. Ross, *Surf. Sci.*, 335 (1995) 91
- 30 H. Matsumoto, J. Inukai, M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 223

-
- 31 I. Tidswell, C. Lucas, N. Markovic and P. Ross, *Physical Review B*, 51 (1995) 10205
- 32 C. Lucas, N. Markovic, I. Tidswell and P. Ross, *Physica B*, 221 (1996) 245
- 33 H.Abruña, J. Feliu, J. Brock, L. Buller, E. Herrero, J. Li, R. Gomez, A. Finnefrock, *Electrochimica Acta*, 43, 19-20 (1998) 2899
- 34 A. Finnefrock, L. Buller, C. Ringland, J. Brock and H. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 11703
- 35 A.C. Finnefrock, K.L. Ringland, J.D. Brock, L.J. Buller, H.D. Abruña, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 3459

Chapitre V. Dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) : Absorption X

L'électrochimie interfaciale telle qu'elle se développe actuellement s'appuie, pour une large part, sur des méthodologies couplées. Les techniques de caractérisation in situ, non destructives (absorption X, diffraction, microscopie à effet tunnel...), permettent de suivre, en temps réel, au niveau atomique, l'évolution des paramètres cristallographiques et électroniques de l'extrême surface (quelques couches atomiques) d'une électrode et donnent ainsi toutes leurs forces aux résultats expérimentaux.

V.1. Introduction

La spectroscopie d'absorption X (EXAFS, XANES) est une puissante sonde "cristallochimique" qui caractérise l'ordre local [1]. Dans le cas de nos études, elle autorise l'investigation in situ d'adsorbats, hétéroatomes obtenus par dépôt en sous-tension sur des surfaces bien définies et dont les taux de couverture sont inférieurs ou proches de la monocouche atomique. Blum et al. [2] ont montré, pour des électrodes d'or, qu'il était possible de réaliser des mesures d'absorption sur des dépôts en sous-tension de cuivre et d'en extraire des informations sur l'organisation de l'interface.

Nous avons exploité, dans le cas de l'étude concernant les dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111), des mesures par absorption X in situ afin de déterminer la nature et la distance des voisins des atomes électrosorbés. Nous allons, dans un premier temps, présenter la mise en œuvre de ces expériences avant de nous intéresser plus spécifiquement au traitement et à l'interprétation des mesures acquises.

Dans la présentation retenue pour ce chapitre, nous avons délibérément choisi d'exposer, en priorité nos résultats les plus significatifs et les techniques spécifiques développées pour les créer, en réduisant, à minima, les méthodologies d'absorption X. Toutefois, chaque fois que nous en sentirons le besoin, nous ferons appel à l'annexe dédiée à cette puissante technique expérimentale.

V.2. Mise en œuvre expérimentale

V.2.1. Cellule électrochimique

La spectroscopie d'absorption X in situ impose des contraintes expérimentales drastiques afin de pouvoir réaliser des mesures fiables. Nous allons présenter l'ensemble des difficultés liées aux spécificités de l'étude et les solutions que nous avons proposé afin de les résoudre au mieux

En absorption X, la cellule électrochimique doit pouvoir être orientée et déplacée librement en translation, afin d'être correctement positionnée dans l'axe du faisceau incident et orientée à volonté dans un demi-espace. En particulier, pour exploiter les possibilités associées à la polarisation des photons X incidents, la surface de l'électrode doit être soit horizontale, soit verticale avec, en plus, un mouvement indépendant d'inclinaison afin de couper le faisceau X incident. Le chemin entre la surface de l'électrode et le détecteur de fluorescence (situé à 90° dans le plan horizontal du faisceau incident) doit être libre de tout accès. La cellule, aussi bien sur le chemin des photons incidents que celui des photons de fluorescence émis vers le détecteur, doit être la plus transparente possible aux rayons X (atténuation minimale) et ne doit pas générer de signaux parasites. L'encombrement de la cellule doit être réduit ($\varnothing=10$ cm, $h<12$ cm pour la configuration adoptée) pour s'insérer sur la platine goniométrique du dispositif expérimental de mesure d'absorption X. Enfin, la surface de l'électrode visible par le faisceau doit être suffisamment importante pour que la zone éclairée en incidence quasi-rasante produise un signal significatif. Du point de vue de l'électrochimie, les contraintes sont similaires à celles que nous rencontrons dans une expérience de paillasse. La cellule doit pouvoir subir de façon régulière des nettoyages complets. Nous devons également pouvoir préparer la surface de l'électrode par recuit au chalumeau (cf. I.1) et la transférer sous atmosphère contrôlée dans la cellule électrochimique en minimisant toutes formes de contaminations, en particulier, en conservant une goutte d'eau ultra-pure sur sa surface active jusqu'à la mise sous contrôle de potentiel. En outre, nous devons pouvoir vérifier in situ la propreté de l'électrode en réalisant des voltampérogrammes de contrôle et maintenir fixe le potentiel sur la face (111) de l'électrode pendant toute la durée des mesures d'absorption. Le but à atteindre est de pouvoir réaliser des mesures d'absorption X pendant plusieurs heures sans contamination excessive.

Face à cette série de contraintes, nous avons réalisé un ensemble de dispositifs et fixé des protocoles expérimentaux spécifiques. En premier lieu, nous avons utilisé un monocristal de platine de 9,6 mm de diamètre. Plusieurs cellules électrochimiques ont été successivement conçues afin de parvenir à un modèle optimisé quant à son utilisation. Le corps de la cellule est en PTFE et toutes les pièces annexes sont démontables. L'ensemble est nettoyé pendant de nombreuses heures dans un mélange sulfochromique, puis rincé avec de l'eau ultra-pure. Notons que l'ensemble des structures annexes (autres électrodes, tubes en PTFE, feuilles en polyéthylène, ...) subissent le même type de nettoyage. La face avant de la cellule, par où arrivent et repartent les photons X est fermée par un film de polyéthylène de 13 μm d'épaisseur. Ce film, outre sa résistance au sulfochromique, qui permet son nettoyage

préalable, est transparent aux rayons X et contient peu d'impuretés métalliques (restes éventuels de catalyseur). Si sa faible épaisseur était un avantage du point de vue de l'absorption X, en revanche, elle était un inconvénient vis-à-vis de la perméabilité des gaz et notamment de l'oxygène de l'air. Nous avons dû ajouter une protection supplémentaire à l'aide d'une "cloche" en Kapton balayée par un flux d'azote. Le cristal est installé dans un piston en PTFE. L'étanchéité est assurée par l'intermédiaire d'un joint torique en Viton installé sur l'arrière du cristal. Une dépression permettant de "plaquer" le cristal sur le joint est réalisée par le biais d'une pompe à vide. Le piston coulisse dans l'axe du corps de la cellule et peut être avancé plus ou moins contre le film de polyéthylène. Pour garantir le contrôle électrochimique de la face avant de l'électrode, il est nécessaire d'imposer une distance minimale entre l'électrode et le film de polyéthylène. Pour parvenir à ce résultat, nous avons installé un deuxième film, toujours en polyéthylène de 13 μm , évidé en forme de croix en son centre. Ce film repose sur le cristal uniquement au niveau des angles intérieurs de la croix (zone gris sombre de la figure V-1). Ces angles servent alors de cale en maintenant à distance le premier film de polyéthylène par rapport au cristal comme le montre la figure V-1 :

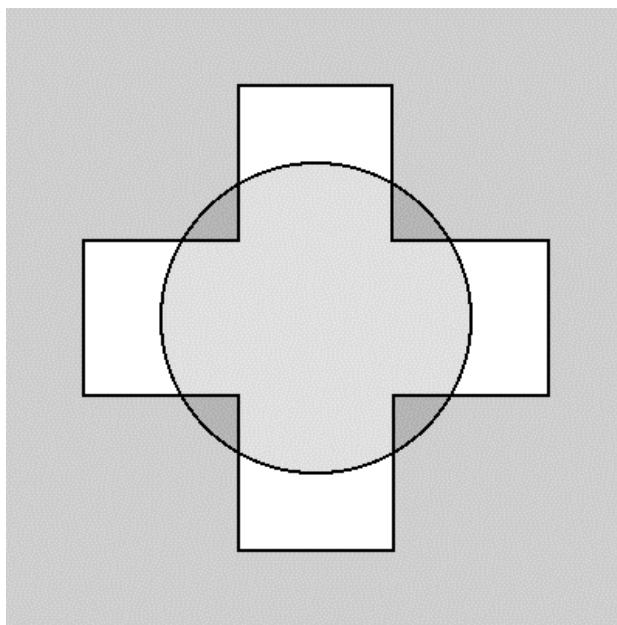


figure V-1 Schéma du film de polyéthylène évidé (zone grise à l'extérieur). Le cercle représente le cristal de platine. Les quatre angles (gris sombre) sont les cales qui maintiennent une distance minimale entre le cristal et le film qui ferme la cellule.

Les deux films sont plaqués sur la cellule au moyen d'une bague en PTFE (nous avons évité tout métal à proximité du plan de la surface de l'électrode afin de réduire les fluorescences parasites) comme le montre la figure V-2 :

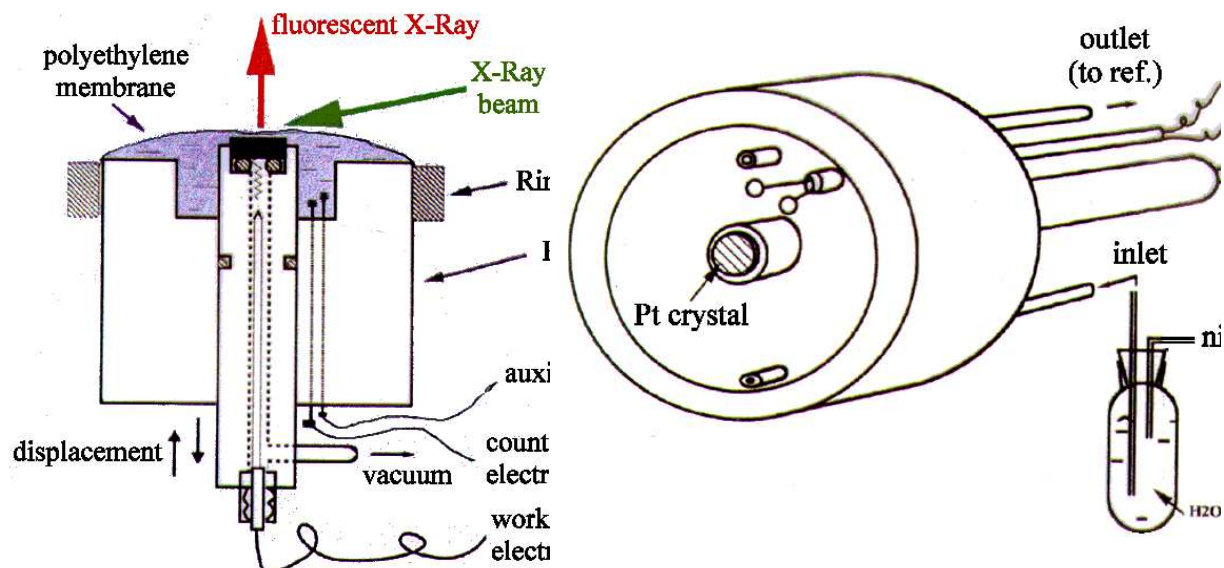


figure V-2 Schéma de la cellule d'électrochimie utilisée pour les mesures d'absorption X

Nous observons sur la figure V-2 l'allure générale de la cellule électrochimique et notamment la répartition de l'électrolyte à l'intérieur de la cellule. En particulier, le contact électrique avec l'électrode de travail est assuré par un ressort situé sur l'arrière de celle-ci. L'électrode auxiliaire et la contre-électrode sont des fils de platine qui parviennent dans la cellule à travers des tubes en verre. L'électrode de référence est située dans un compartiment extérieur et est reliée au reste de la cellule par l'intermédiaire d'un tube en PTFE de 1,5 mm de diamètre intérieur, rempli d'électrolyte. Un second tube en PTFE permet d'assurer le remplissage de la cellule depuis un réservoir en silice (faible contamination) contenant une réserve de solution désaérée. L'annexe C présente un schéma détaillé de la cellule électrochimique.

Pour chaque série de mesures, nous commençons par réaliser un recuit au chalumeau du cristal de platine (défaut d'orientation inférieur au degré). Après refroidissement sous atmosphère contrôlée ($\text{Ar} + \text{H}_2$, cf. I.1), nous déposons une goutte d'eau très pure sur la face active et transférons l'électrode dans une cellule classique d'électrochimie (en verre). La technique employée ici reste celle du dipping (cf. Chapitre I). Nous contrôlons, par voltampérométrie dans une solution de cuivre et d'acide sulfurique, la qualité de la surface en vérifiant la forme de la courbe associée aux dépôts en sous-tension. Nous abaissons alors le potentiel appliqué jusqu'au dépôt massif de cuivre. Après dépôt de quelques couches, nous rompons le contact entre le cristal et l'électrolyte, puis nous le transférons vers le récipient en silice dédié au transfert, contenant de l'eau ultra-pure et maintenu sous un flux d'argon

hydrogéné. Nous amenons alors le cristal ainsi protégé, à l'intérieur du flacon, dans le local d'absorption X (non sans faire attention au passage aux cyclistes tournant autour du synchrotron!). La cellule d'absorption X, qui a été préalablement assemblée et remplie d'eau ultra-pure pour limiter les contaminations, est vidée de son contenu sous atmosphère neutre. Le cristal est installé sur le piston en conservant la goutte d'eau de protection. Après un rapide contrôle des contacts électriques, l'ensemble est inséré dans la cellule. Cette dernière est alors remplie d'électrolyte, puis le contrôle potentiostatique est assuré à l'aide d'un potentiostat PAR 273A. Bien que nous ayons blindé les câbles électriques et installé un pont capacitif entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence, nous avons régulièrement des problèmes de parasites (longueur des câbles et chute ohmique entre la cellule et l'électrode de référence du fait du faible diamètre du tube PTFE formant le pont salin). Nous avons donc utilisé des concentrations assez élevées en acide (1 M H₂SO₄) pour limiter cette chute ohmique.

Une fois le protocole de transfert effectué et le potentiel établi, nous avons réalisé des voltampérogrammes de contrôle en laissant quelques millimètres de solution entre l'électrode et les films de polyéthylène ceci afin d'avoir suffisamment de solution donc d'ions cuivre à déposer sur l'électrode. Nous avons ensuite fixé le potentiel à la valeur choisie et nous avons repoussé le cristal contre les films de polyéthylène. Il ne reste alors, compte tenu de la conformation des films de polyéthylène servant de "cales" plus qu'une épaisseur de 13 µm d'électrolyte. Nous avons utilisé des concentrations en cuivre ($3 \cdot 10^{-4}$ M) dans la solution suffisamment faibles pour que la contribution vis-à-vis de l'absorption X de cette dernière soit négligeable (<5%) par rapport au signal de la monocouche de cuivre. Par ailleurs, pour ce qui concerne l'absorption X, nous avons mesuré la contribution de la solution en l'absence de dépôt de cuivre afin de vérifier que cette contribution était réellement négligeable. Notons qu'il nous est arrivé de perdre le contrôle de potentiel sur la face active de l'électrode (le contrôle du potentiostat demeurant du fait de la contribution des bords de celui-ci). Cet artefact se manifeste rapidement au niveau des spectres d'absorption X. En effet, ceux-ci présentent l'allure caractéristique de Cu²⁺ en solution.

V.2.2. Acquisition des données

Les mesures d'absorption X ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) situé à Grenoble, sur la ligne CRG-BM 32, avec l'instrument d'absorption. Les spectres d'absorption X ont été mesurés sous faible incidence (5°), en fluorescence à l'aide d'un détecteur Canberra.

Des explications plus détaillées concernant l'absorption X et sa mise en œuvre sur la ligne CRG-BM 32 pourront être trouvés dans l'annexe A.

Nous avons enregistré les spectres au seuil K (8979 eV) du cuivre afin d'obtenir des informations sur l'environnement cristallographique et chimique des atomes de cuivre électrosorbés.

Pour exploiter la polarisation des photons X délivrés par la ligne BM-32, nous avons, pour chaque système étudié, réalisé deux séries de mesures, d'une part avec le champ électrique des photons incidents inclus dans le plan de la surface de l'électrode, d'autre part avec le champ électrique normale à la surface. L'enregistrement de chaque spectre demande environ quarante minutes. L'acquisition de trois spectres consécutifs nous a permis de disposer d'un rapport signal sur bruit acceptable, compte tenu de la "durée de vie" de la cellule électrochimique. Si la durée pour réaliser les mesures peut paraître raisonnable au vue du temps de mesure alloué, nous devons préciser que les mesures ont été réalisées plusieurs fois afin de vérifier leur reproductibilité. De plus, comme s'est très souvent le cas, nous avons rencontré au cours de ces campagnes de nombreux problèmes expérimentaux parfois délicats à résoudre

Par simplification et abus de langage, nous utiliserons dans la suite de cet exposé, les termes de "polarisation perpendiculaire" lorsque le champ électrique est normal à la surface et de "polarisation parallèle" lorsque le champ électrique est inclus dans le plan de la surface.

Nous avons réalisé des mesures sur deux systèmes, les dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique seulement, puis en deuxième lieu en ajoutant des chlorures.

V.3. Sulfates

Les mesures en milieu sulfurique ont été réalisées dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 1 M avec une concentration en cuivre de $3 \cdot 10^{-4}$ M. Au court des mesures, le potentiel était maintenu à +200 mV (ECS), soit +445 mV (ERH) après un balayage depuis la surface nue vers le dépôt massif. (cf. figure IV-4).

V.3.1. X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

Des rappels sur la partie XANES des spectres d'absorption X pourront être trouvée dans l'annexe A.

Nous avons utilisé la partie XANES de nos spectres d'absorption X pour disposer de premières informations sur notre système et ensuite, pour confirmer les résultats issus de l'analyse EXAFS.

V.3.1.1. Approche qualitative

La figure V-3 présente la partie XANES du spectre d'absorption du dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique :

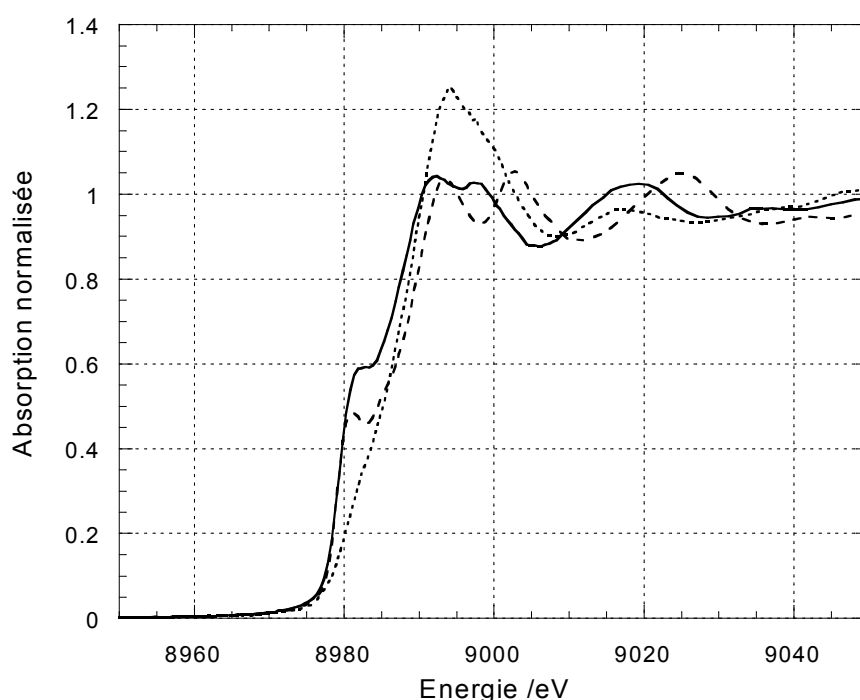


figure V-3 Seuil d'absorption X de l'UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique. (trait continu : polarisation parallèle; trait pointillé : polarisation perpendiculaire; tirets : cuivre métallique).

Nous remarquons de prime abord sur la figure V-3 que la polarisation des photons incidents a une influence importante sur la forme des spectres. Nous avons là une confirmation directe de l'anisotropie de notre système.

Le spectre en polarisation parallèle rappelle celui du cuivre métallique avec un épaulement (parfois appelé structure de seuil) à mi-hauteur du seuil. Le dédoublement du premier pic présente aussi une similarité avec le cuivre métallique. Nous avons vraisemblablement beaucoup de voisins cuivre dans le plan de la surface.

En polarisation perpendiculaire, nous voyons apparaître une raie blanche qui rappelle celle présente en solution de sulfate de cuivre. Toutefois, la raie blanche est beaucoup moins importante que dans le cas de la solution et nous n'observons pas le décalage en énergie du seuil d'une dizaine d'électronvolts présent dans cette dernière par rapport au seuil du cuivre métallique. Ces observations suggèrent la présence d'atomes d'oxygène comme premiers voisins dans la direction perpendiculaire à la surface.

V.3.1.2. Approche quantitative

Le programme FDMNES [3], conçu par Y. Joly [4], détermine les sections efficaces d'absorption des photons X pour les transitions vers des photoélectrons de basse énergie, c'est-à-dire dans le domaine XANES. Il utilise des approximations dipolaires et quadripolaires, avec des polarisations rectilignes, comme dans notre cas, ou des polarisations circulaires.

Nous avons utilisé le modèle issu des analyses de la partie EXAFS des spectres (cf. figure V-10 et figure V-11). Nous avons injecté ce modèle dans le programme FDMNES. Le calcul a ensuite été réalisé, en polarisation parallèle, sur un cluster d'environ 5 Å de rayon, contenant 38 atomes. Pour des raisons de temps de calcul, nous avons limité la simulation du spectre à 80 eV après le seuil.

Les données issues de la simulation ont été convoluées avec une fonction de type lorentzienne. La figure V-4 présente le résultat après convolution :

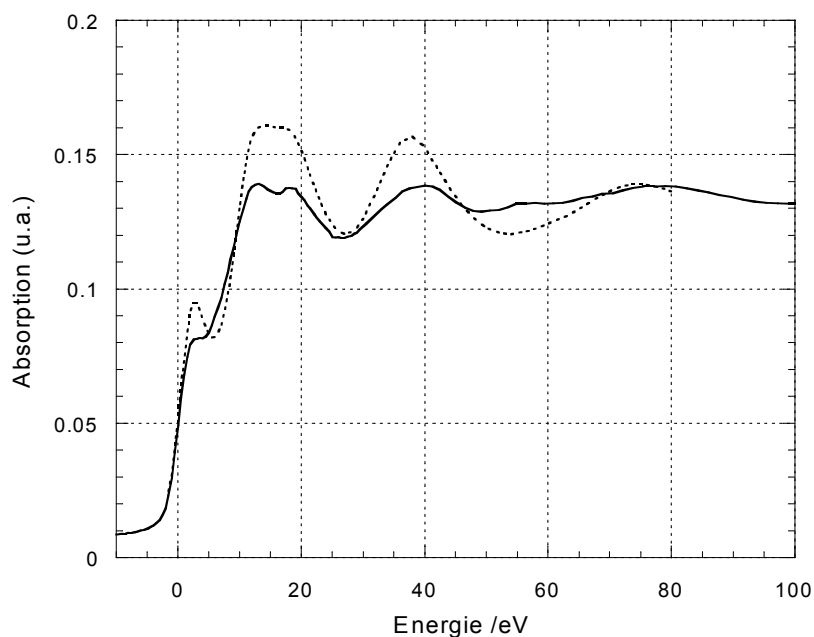


figure V-4 Partie XANES du spectre d'absorption X en polarisation parallèle du dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique (trait continu :données expérimentales; trait pointillé : simulation avec le programme FDMNES).

La figure V-4 montre que nous avons pu reproduire la structure de seuil, le double pic de la première oscillation et la fréquence de l'oscillation suivante.

L'analyse XANES du spectre d'absorption X en polarisation parallèle est donc compatible avec un dépôt épitaxial du cuivre sur le platine.

V.3.2. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

Une introduction traitant de la partie EXAFS des spectres d'absorption X se trouve dans l'annexe A.

V.3.2.1. Traitement d'un spectre

Nous profiterons de l'analyse des spectres Cu/Pt(111)/sulfate pour présenter les différentes étapes du traitement des spectres.

La première étape concerne la détermination de la position en énergie du seuil. En fait, cette détermination exacte est souvent impossible et nous avons recours à des méthodes plus ou moins arbitraires comme la recherche du maximum de la dérivée première. Pour FEFFIT, nous avons choisi l'énergie au quart de la hauteur du seuil.

Ensuite, nous déterminons, de façon empirique par lissage des données, un spectre d'absorption atomique (c'est-à-dire le spectre de l'atome absorbeur isolé, spectre qui ne présente pas d'oscillations EXAFS) qui va servir pour extraire les oscillations du spectre comme le montre la figure V-5 :

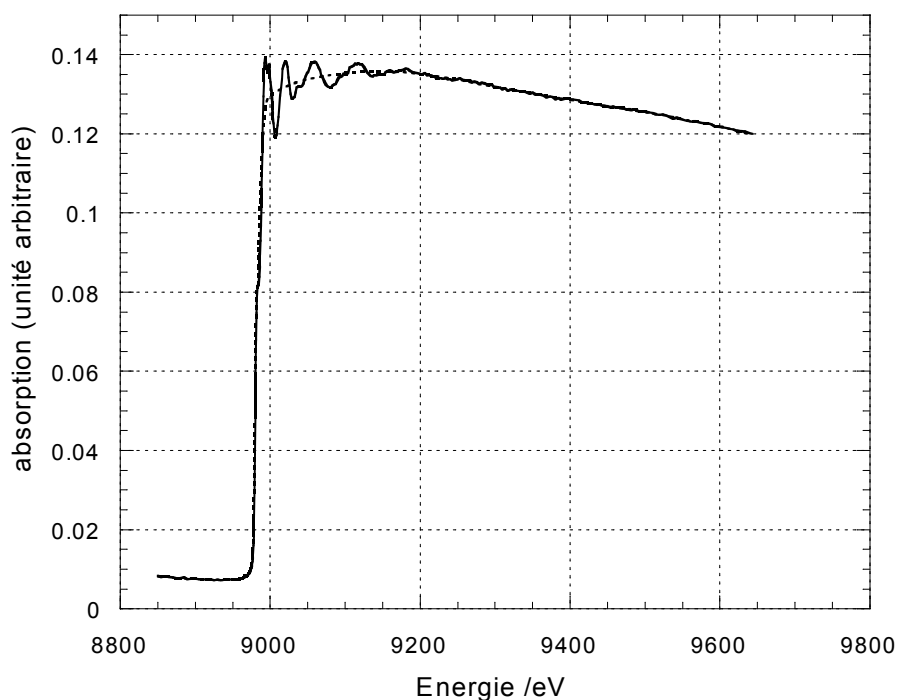


figure V-5 Spectre d'absorption X de l'UPD de Cu sur Pt(111). Polarisation parallèle. (En trait pointillé, la reconstitution de l'absorption atomique).

Nous faisons un changement d'échelle en énergie en passant au vecteur d'onde du photoélectron émis.

Enfin, nous multiplions éventuellement le signal par un facteur k^n ($1 \leq n \leq 3$). Cette opération, sans modifier l'information générale du signal, permet de renforcer le poids des oscillations à grande énergie. Dans notre cas, nous avons retenu la valeur $k=2$ qui permet d'équilibrer les contributions des éléments légers comme l'oxygène ou le chlore et des éléments plus lourds comme le cuivre ou le platine. Les quelques essais réalisés avec d'autres valeurs de k (1 ou 3) n'ont pas donné de résultats très différents.

La figure V-6 présente le résultat de ces traitements :

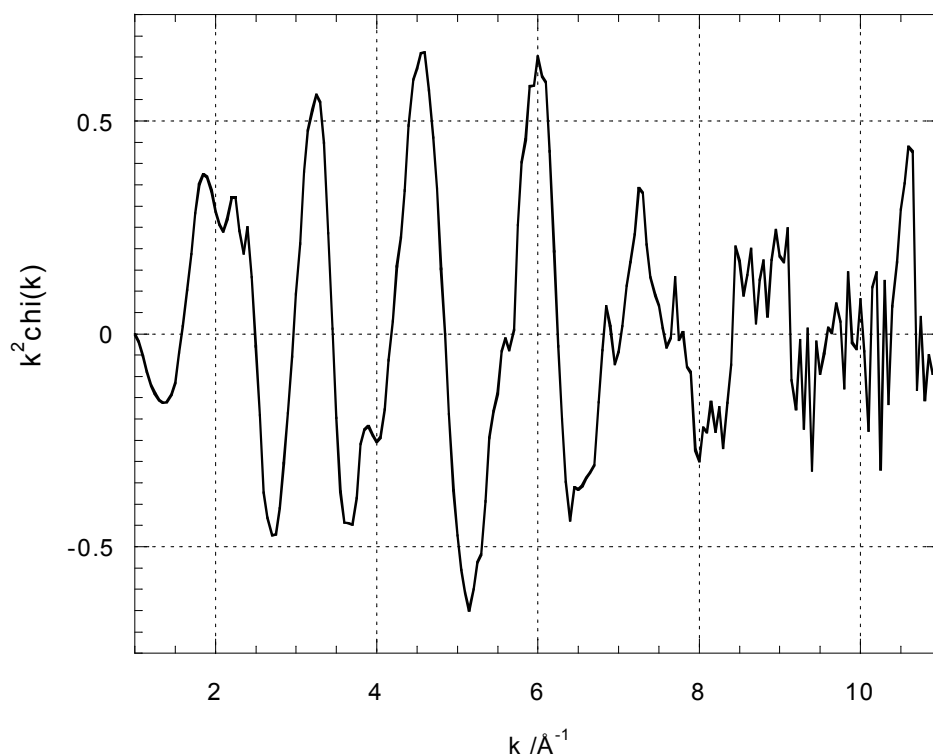


figure V-6 Evolution de la partie EXAFS du spectre d'absorption X après passage de l'échelle d'énergie en k et multiplication de l'amplitude par k^2 . UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique. Polarisation parallèle à la surface.

Nous réalisons ensuite une transformée de Fourier. Comme notre signal n'est pas infini dans l'espace des énergies, nous devons utiliser une fenêtre d'apodisation. Comme notre signal présente des composantes périodiques (voir formule EXAFS, annexe A), la transformée de Fourier montre des pics comme nous le voyons sur la figure V-7 :

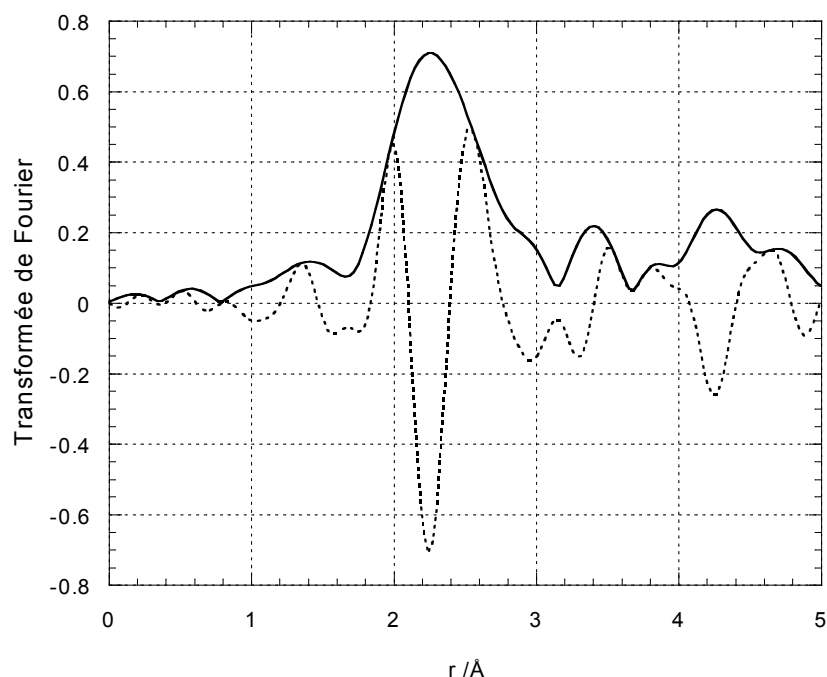


figure V-7 Transformée de Fourier du signal EXAFS. UPD Cu sur Pt(111). Milieu sulfurique. Polarisation parallèle. (trait continu : module; trait pointillé : partie imaginaire).

Dans le cas le plus simple, un pic correspond à une couche de voisin de l'atome absorbeur. Dans le cas contraire, il n'est pas possible de séparer les contributions des différentes couches et il faut réaliser une identification globale. Dans le cas d'un pic isolé, sa position indique une distance interatomique de la couches concernée. En fait, compte tenu du terme de déphasage présent dans l'équation EXAFS, la distance réelle est plus grande. Si nous réalisons une transformée de Fourier inverse du pic, alors nous obtenons une expression de $\chi_{\text{couche}}(k)$ qui ne contient que la contribution de la couche associée au pic (voir formule EXAFS Annexe A).

V.3.2.2. Analyse des spectres avec SEDEM

Nous avons réalisé une première analyse des spectres avec le logiciel SEDEM (Software package for Exafs Data Extraction and Modeling) conçu par D. Aberdam [5].

V.3.2.2.1. Analyse qualitative

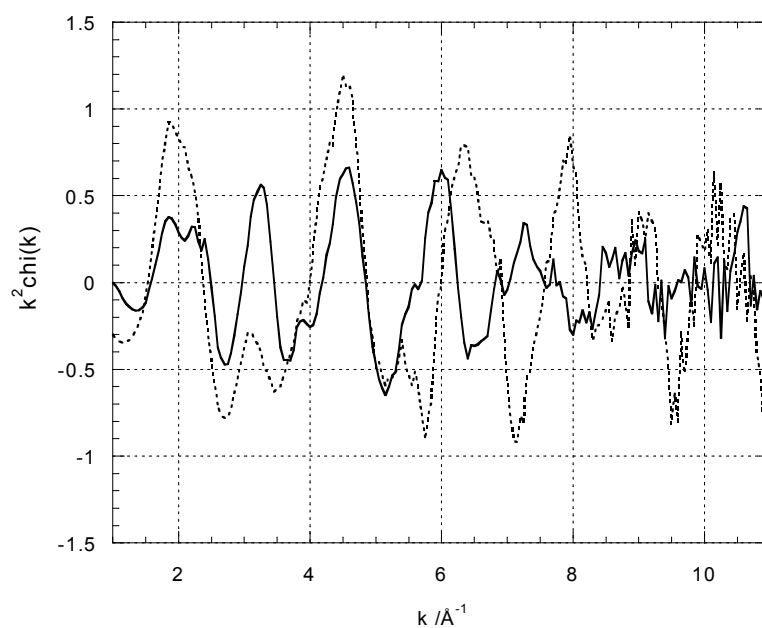


figure V-8 Evolution de la partie EXAFS du spectre d'absorption X après passage de l'échelle d'énergie en k et multiplication de l'amplitude par k^2 . UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique. (trait continu : polarisation parallèle; trait pointillé : polarisation perpendiculaire).

Nous vérifions sur la figure V-8 que les oscillations EXAFS sont différentes suivant la polarisation du faisceau incident. Ceci ce confirme sur les transformées de Fourier présentées sur la figure V-9 :

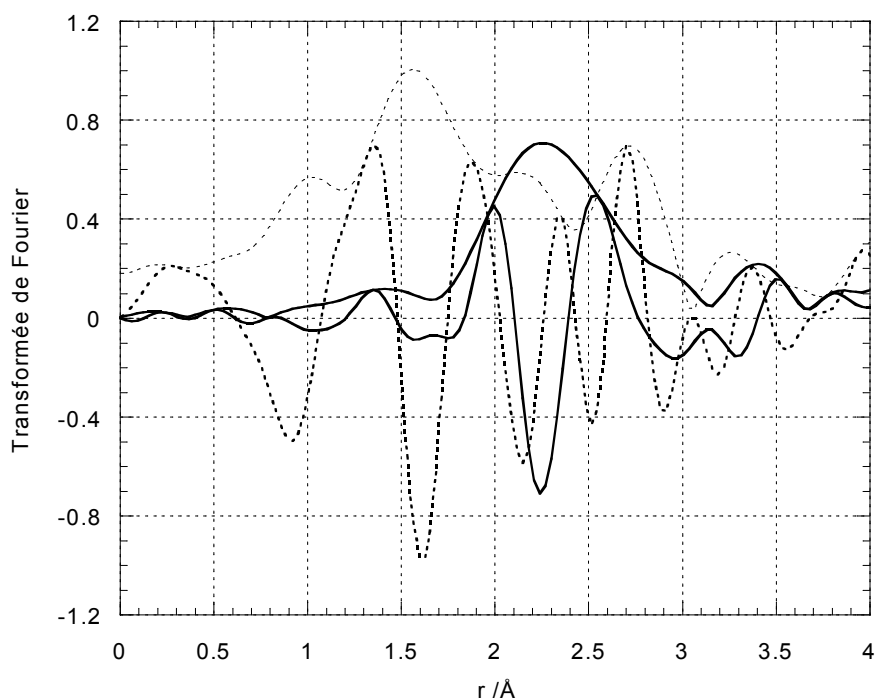


figure V-9 Transformée de Fourier (module et partie imaginaire) du signal EXAFS. UPD Cu sur Pt(111). Milieu sulfurique. Superposition des deux polarisations (Trait continu : polarisation parallèle; trait pointillé : polarisation perpendiculaire).

Nous voyons sur la figure V-9 les transformées de Fourier des spectres acquis en polarisations parallèle et perpendiculaire. Comme sur les spectres eux-mêmes, nous observons des évolutions importantes suivant la polarisation. Pour interpréter ces spectres, nous devons énumérer les voisins possibles des atomes de cuivre. En nous fondant sur les résultats publiés dans la littérature (cf. chapitre III), nous attendons comme premiers voisins des atomes de cuivre, de platine et d'oxygène.

En polarisation parallèle, nous observons un pic important vers 2,25 Å. Comme la distance réelle doit être un peu supérieure, nous pouvons supposer qu'il s'agit de voisins métalliques de l'atome absorbeur et qu'il n'y a pas de contribution d'atomes d'oxygène.

En polarisation perpendiculaire, nous avons plusieurs pics qui se superposent partiellement avec des distances plus courtes et plus longue qu'en polarisation parallèle. Le premier, vers 1,5 Å, peut correspondre à de l'oxygène avec une distance réelle Cu-O qui devrait se situer aux environs 2 Å (distance dans le composé CuO solide). Ensuite, nous distinguons nettement un deuxième pic vers 2,8 Å, soit une distance réelle un peu supérieure à

3 Å. Cette valeur paraît assez élevée par rapport aux distances dans les métaux massifs ($d_{\text{Cu-Cu}}=2,59$ Å et $d_{\text{Pt-Pt}}=2,77$ Å). En fait, pour les éléments de numéro atomique élevé comme le platine, les pics peuvent éventuellement se dédoubler du fait de l'évolution des phases et amplitudes selon l'énergie considérée. Le pic à 2,8 Å ne ferait en fait qu'un avec celui de faible amplitude présent vers 2,2 Å et l'ensemble correspondrait à un voisin platine de l'atome absorbeur.

A partir de la simple observation des transformées de Fourier, nous pouvons proposer une première structure très grossière du dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en présence d'ions sulfate. Les atomes de cuivre formeraient une couche posée sur le substrat de platine et les atomes d'oxygène seraient "au-dessus" des atomes de cuivre. Même si ces résultats sont très partiels, ils fournissent une base de réflexion pour l'analyse quantitative qui va suivre.

V.3.2.2.2. *Analyse quantitative*

Le logiciel SEDEM permet une identification paramétrique par couche, après réalisation d'une transformée de Fourier inverse. Dans notre cas, il n'est pas possible de séparer les différentes couches constituant un pic comme nous le constatons sur la figure V-9. Pour la polarisation perpendiculaire, nous avons utilisé l'ensemble des pics entre 1,1 Å et 3,2 Å pour réaliser la transformée de Fourier inverse, alors que nous nous sommes restreints à l'intervalle de 1,7 Å à 3,2 Å pour la polarisation parallèle.

Pour les phases et amplitudes à introduire dans la formule EXAFS ($\Phi(k)$ et $F(k)$), nous les avons déterminées expérimentalement à partir de composés de référence supposés structurellement et chimiquement proches du système étudié. Nous avons utilisé le cuivre métallique, l'oxyde Cu_2O et un alliage de cuivre (0,5% en atome) et de platine (99,5%) pour les liaisons Cu-Cu, Cu-O et Cu-Pt respectivement. Le bruit sur les données expérimentales a été évalué en considérant la partie à grande distance de la transformée de Fourier (où il n'y a plus de signal structural). Nous avons ainsi pu attribuer des intervalles de confiance aux grandeurs issues de l'identification paramétrique et vérifier que les modèles proposés décrivaient bien les données expérimentales d'un point de vue de la statistique.

Le logiciel SEDEM traite séparément chaque polarisation. Le tableau V-1 présente les résultats pour la polarisation perpendiculaire, alors que le tableau V-2 correspond à la polarisation parallèle.

	N_{app}	$R(\text{Å})$	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}(\text{Å})$	$\Delta E(\text{eV})$
Cu-O	3.0±0.4	1.96±0.01	4.5±1.0	8.0±2.0
Cu-Pt	5.0±0.5	2.58±0.01	6.5±1.0	-5.0±1.0

tableau V-1 Paramètres des UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique calculés par le logiciel SEDEM en polarisation perpendiculaire

	N_{app}	$R(\text{Å})$	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}(\text{Å})$	$\Delta E(\text{eV})$
Cu-Cu	8.3±0.6	2.62±0.01	22.2±0.8	-9.5±0.6
Cu-Pt	1.7±0.2	2.58*	20.0±3.0	-4.0±2.0

* valeur fixée à partir du résultat obtenu en polarisation parallèle à la surface du cristal

tableau V-2 Paramètres des UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique calculés par le logiciel SEDEM en polarisation parallèle

Nous notons, dans le tableau V-2, que les décalages en énergie (ΔE) sont importants, en particulier pour les liaisons Cu-O et Cu-Cu. Ce paramètre, qui ne doit pas excéder quelques eV peut provenir soit d'un problème dans le choix des fonctions $\Phi(k)$ et $F(k)$, soit d'un mauvais modèle structural.

Nous remarquons aussi que la distance moyenne Cu-Cu est très courte, proche de celle du cuivre massif à 2,55 Å. Cette distance exclut un dépôt épitaxial mais nous avons du mal à imaginer une solution. En effet, nous n'observons pas de contribution des voisins cuivre dans la direction perpendiculaire à la surface, ce qui impose aux atomes de cuivre d'être présents dans le même plan de surface

De plus, nous observons un facteur de Debye Waller, pour la liaison Cu-Pt, qui varie d'un facteur de un à trois d'une polarisation à l'autre. Ce comportement n'est pas couramment rencontré en analyse EXAFS et soulève des interrogations.

Enfin, le facteur de Debye Waller pour la liaison Cu-Cu est grand ce qui indiquerait un important désordre structural.

L'analyse des résultats concernant les identifications paramétriques révèle qu'il existe de sérieuses difficultés et que certains aspects de la modélisation sont certainement mal pris en compte. Pour tenter de lever ces difficultés, nous avons eu recours à un autre logiciel d'analyse EXAFS utilisant des principes d'analyse différents.

V.3.2.3. Analyse des spectres avec FEFFIT

Le programme FEFFIT diffère du programme SEDEM sur un certain nombre de points. Le début du traitement des spectres est similaire jusqu'au calcul de la transformée de Fourier. En revanche, le principe de l'identification diffère notablement. Nous allons en exposer les détails ci-après.

Le programme SEDEM considère les contributions au signal EXAFS des différentes couches :

$$\chi_{\text{modèle}}(k) = \sum_{\text{couche}} \chi_{\text{couche}}(k)$$

Le programme FEFFIT analyse le signal EXAFS dans le cadre d'une approche différente. Il utilise, pour le signal EXAFS, l'expression suivante :

$$\chi_{\text{modèle}}(k) = \sum_{\text{chemin}} \chi_{\text{chemin}}(k)$$

$\chi_{\text{chemin}}(k)$ est la contribution EXAFS de chaque chemin possible (simple ou multiple) du photoelectron. Comme $\chi_{\text{couche}}(k)$, il est une fonction de la phase $\Phi(k)$, de l'amplitude de rétrodiffusion $F(k)$ et du libre parcours moyen électronique $\lambda(k)$, ainsi que des paramètres qui caractérisent le chemin (et non la couche). Ces paramètres, telles que la dégénérescence du chemin (nombre de chemins équivalents), la distance inter atomique, le facteur du Debye Waller et le décalage en énergie du seuil, sont les quantités physiques que FEFFIT utilise pour faire varier $\chi_{\text{chemin}}(k)$ jusqu'à obtenir la meilleure identification possible des données expérimentales.

Par ailleurs, FEFFIT utilise, pour les fonctions $\Phi(k)$, $F(k)$ et $\lambda(k)$, les valeurs calculés ab-initio par le programme FEFF [6] et non des fonctions provenant de données expérimentales. Il s'agit ici d'une différence essentielle avec le programme SEDEM qui peut influencer les paramètres de distance et de décalage en énergie obtenues lors de l'identification.

L'identification paramétrique peut être réalisée dans le domaine k de la transformée de Fourier inverse ou, comme nous l'avons pratiqué pour l'analyse de notre système, dans le domaine des distance R de la transformée de Fourier directe.

Des techniques numériques standard (méthode des moindres carrés) sont utilisées pour trouver le jeu de variables qui minimise la distance entre le modèle et les données expérimentales. Nous avons utilisé la même approche que pour SEDEM pour évaluer le bruit

d'après les données expérimentales afin d'estimer les incertitudes sur les variables [7,8] et s'assurer de la pertinence de l'identification.

Le point fort qui caractérise FEFFIT se situe dans la possibilité de réaliser simultanément l'identification de plusieurs groupes de données expérimentales, tout en maintenant corrélés entre eux certains paramètres physiques. Ainsi, nous pouvons analyser des fichiers provenant d'un même système, mais enregistrés à différentes températures ou, comme dans notre cas, des données correspondant à des polarisations différentes. Cette technique d'analyse multiple permet de réduire le nombre de variables indépendantes lors de l'identification et permet donc d'extraire des paramètres plus précis, tout en conservant la cohérence de l'ensemble.

V.3.2.3.1. Résultats

Nous avons utilisé le programme FEFF pour obtenir décrire les différents chemins possibles du photoélectron et, pour chacun de ces chemins, obtenir la fonction de phase $\Phi(k)$, l'amplitude de rétrodiffusion $F(k, \pi)$ et le libre parcours moyen électronique $\lambda(k)$. Afin de réaliser ce calcul ab-initio, FEFF a besoin de connaître la structure du système, ou du moins une structure proche de celle attendue.

Dans notre cas, nous partons des informations extraites avec le programme SEDEM mais nous avons considéré un cristal de Pt(111) ($R_{Pt-Pt}=2.77 \text{ \AA}$) avec une monocouche de cuivre déposée sur le platine en croissance épitaxiale ($R_{Cu-Cu}=2.77 \text{ \AA}$, $R_{Cu-Pt}=2.60 \text{ \AA}$), avec les atomes de Cu en position "en creux" et une distance entre plans Cu-Pt de 2.05 \AA . Enfin, une couche d'oxygène est déposée sur la monocouche de cuivre avec les atomes "au-dessus" des atomes de cuivre ($R_{Cu-O}=1.96 \text{ \AA}$). Le modèle retenu est présenté en coupe sur la figure V-10 et en vue du dessus sur la figure V-11 :

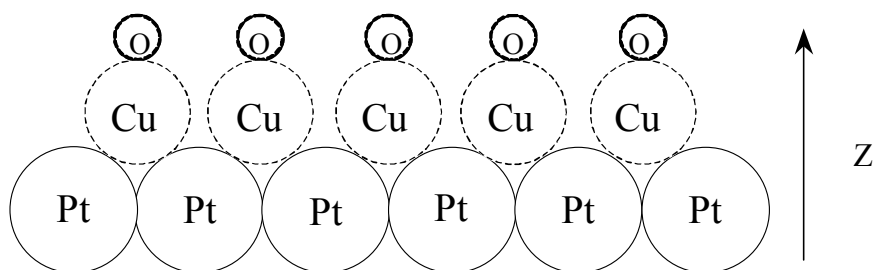


figure V-10 Vue en coupe du modèle retenu pour les calculs de phase et d'amplitude avec FEFF.

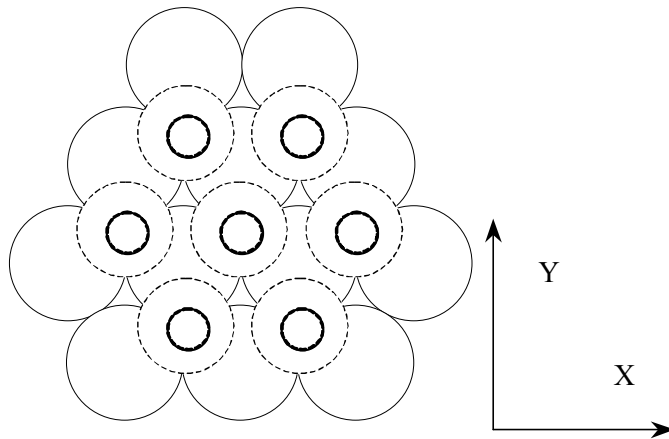


figure V-11 Vue du dessus du modèle retenu pour les calculs de phase et d'amplitude avec FEFF. (trait continu fin : atomes de platine; trait pointillé : atomes de cuivre; trait continu épais : atomes d'oxygène).

Nous avons alors appliqué le programme FEFF sur le modèle pour chaque polarisation. En fait, le résultat de ce calcul dépend de l'angle entre l'axe interatomique et la direction du champ électrique. Comme notre système est isotrope dans le plan de la surface, nous avons choisi, pour décrire le cas de la polarisation parallèle à la surface du cristal, de mettre le champ électrique colinéaire à la direction de l'axe x (voir figure V-11).

Parmi tous les chemins trouvés par FEFF, nous avons considéré ceux qui correspondent à des distances interatomiques appartenant à l'intervalle de distance où les Transformés de Fourier présentent les pics principaux ($R < 3.2 \text{ \AA}$).

Le tableau V-3 présente la liste de ces chemins avec leur degré de dégénérescence (N_{deg}) pour la polarisation parallèle alors que le tableau V-4 correspond à la polarisation perpendiculaire :

<p>Chemin 1 Cu-Pt-Cu; $R=2.60\text{\AA}$; $N_{\text{deg}}=1$</p>	<p>Chemin 2 Cu-Pt-Cu; $R=2.60 \text{ \AA}$; $N_{\text{deg}}=2$</p>

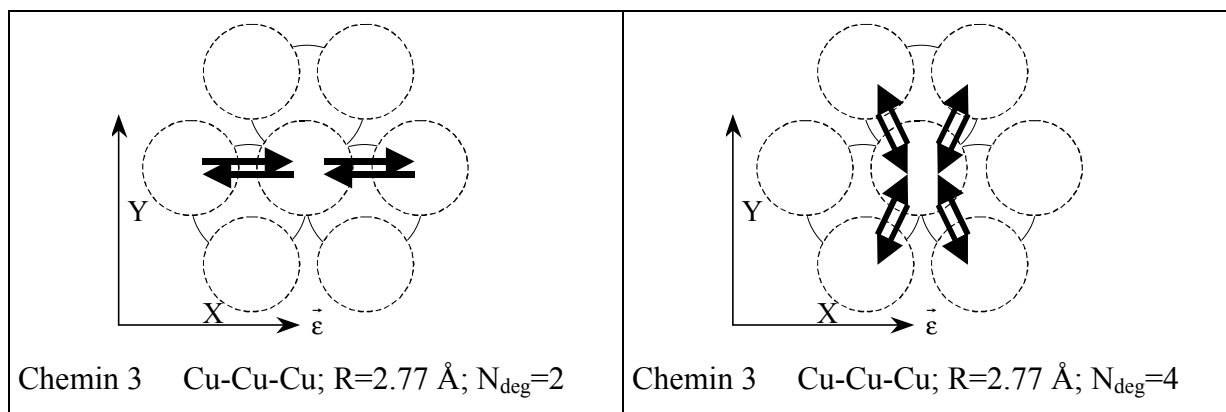


tableau V-3 Liste des chemins retenus pour les calculs en polarisation parallèle (trait continu : atomes de platine; trait pointillé : atomes de cuivre).

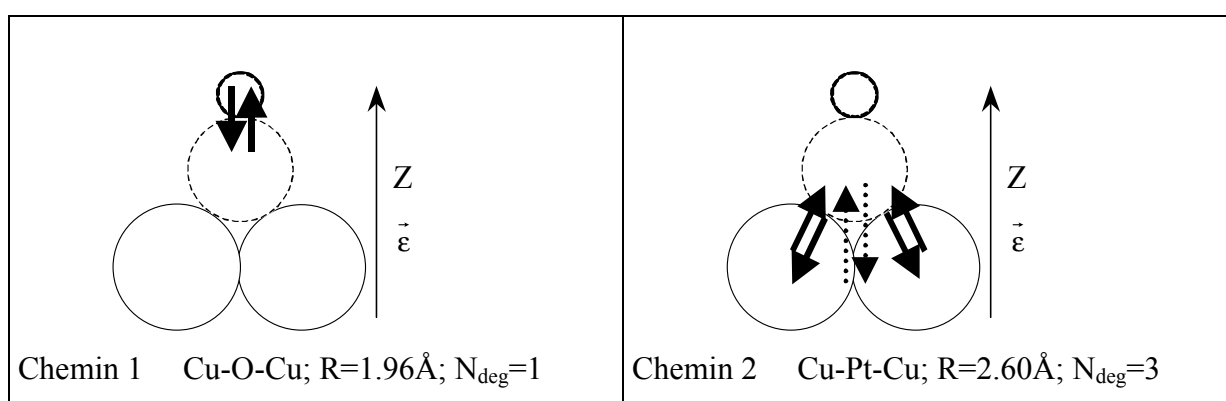


tableau V-4 Liste des chemins retenus pour les calculs en polarisation perpendiculaire (trait continu fin : atomes de platine; trait pointillé : atomes de cuivre; trait continu épais : atomes d'oxygène).

Nous n'avons pas inclus dans la liste les chemins Cu-O-Cu en polarisation parallèle ni Cu-Cu-Cu en polarisation perpendiculaire, qui présentent une amplitude de rétrodiffusion calculé par FEFF quasiment nulle. En fait, dans ces cas l'angle entre le champ électrique et la liaison interatomique est de 90° et donc la contribution nulle.

De plus, nous n'avons pas retenu dans nos calculs les chemins présentant des diffusions multiples car les distances associées à ces chemins sont supérieures à 4 Å et nous n'avons pas pris en compte les informations présentes à ces distances dans les transformées de Fourier.

Pour chaque chemin i , les paramètres variables sont :

Amp - cette variable correspond à la dégénérescence $N_{deg,i}$ de chaque chemin

δr_i - variation de la distance interatomique par rapport à la distance R_i de notre modèle structural de départ $R_{final,i} = R_i + \delta R_i$

δE_{0i} - variation d'énergie du seuil E_0 (voir formule EXAFS).

σ_i^2 - facteur de Debye-Waller

Les valeurs pour R_i et $N_{\text{deg-}i}$ sont les mêmes que celles introduites dans FEFF pour les calculs de phase et d'amplitude.

Comme nous avons réalisé une identification simultanée des mesures réalisées dans les deux polarisations, nous avons imposé qu'un certain nombre de paramètres soient liés. Par exemple, tous les chemins mettant en jeu les mêmes atomes ont la même distance interatomique et le même facteur de Debye-Weller. En particulier, pour les chemins Cu-Pt-Cu qui existent dans les deux polarisation, nous avons imposé les mêmes paramètres pour les deux orientations. Enfin, nous avons fixé le facteur de normalisation à une valeur habituelle pour un atome de cuivre absorbeur : $S_0^2=0,9$.

Dans le domaine des distances R de la transformée de Fourier directe, le calcul a été réalisé dans l'intervalle de 1,5 Å à 3,15 Å pour la polarisation parallèle et entre 0,5 Å et 3,06 Å pour la polarisation perpendiculaire.

La figure V-12 présente le résultat de l'identification paramétrique pour la polarisation parallèle :

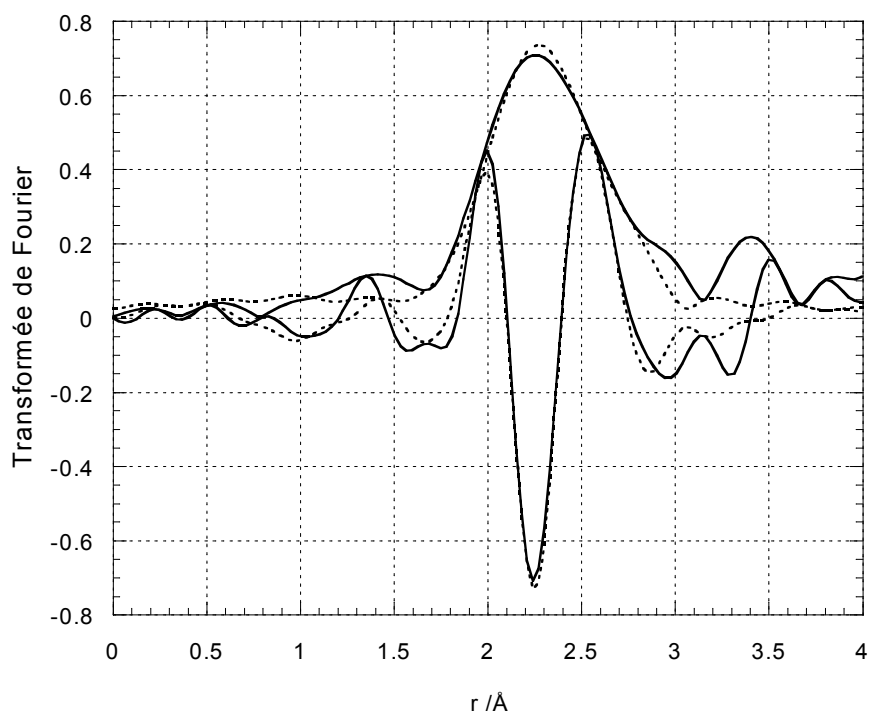


figure V-12 Modélisation de la transformée de Fourier du signal EXAFS. Représentation du module et de la partie imaginaire. UPD Cu sur Pt(111). Milieu sulfurique. Polarisation parallèle (trait continu : expérience; trait pointillé : modèle).

L'identification paramétrique est de bonne qualité dans le domaine d'identification (entre 1,5 Å et 3,15 Å). La figure V-13 permet de se rendre compte de la contribution des différents chemins au signal global :

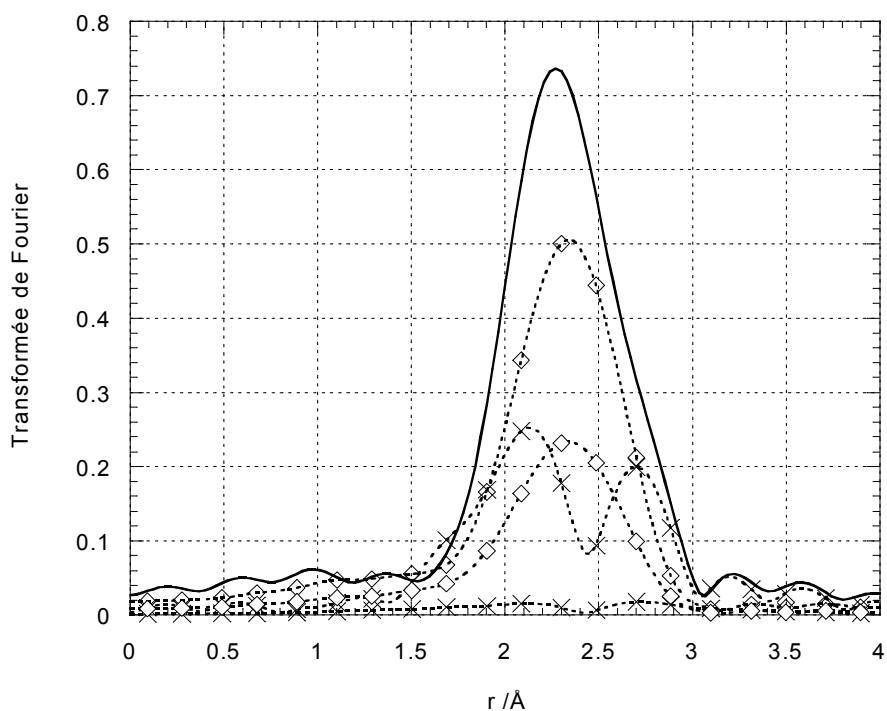


figure V-13 Modélisation de la transformée de Fourier du signal EXAFS. Représentation des modules du signal global et des contributions des différents chemins. UPD Cu sur Pt(111). Milieu sulfurique. Polarisation parallèle (trait continu : somme des contribution; carré : chemins Cu-Cu; croix : chemins Cu-Pt).

Nous constatons que les chemins d'interaction Cu-Cu sont prépondérants dans le signal EXAFS. La contribution des chemins Cu-Pt est plus faible. Par contre, nous constatons que cette contribution est dédoublée avec deux pics comme nous le supposions lors de l'analyse qualitative (cf. V.3.2.2.1). De plus, nous constatons que la contribution d'un des chemins est quasiment nulle (angle à 90°).

En polarisation perpendiculaire, nous observons, sur la figure V-14, la même qualité d'identification qu'en polarisation parallèle :

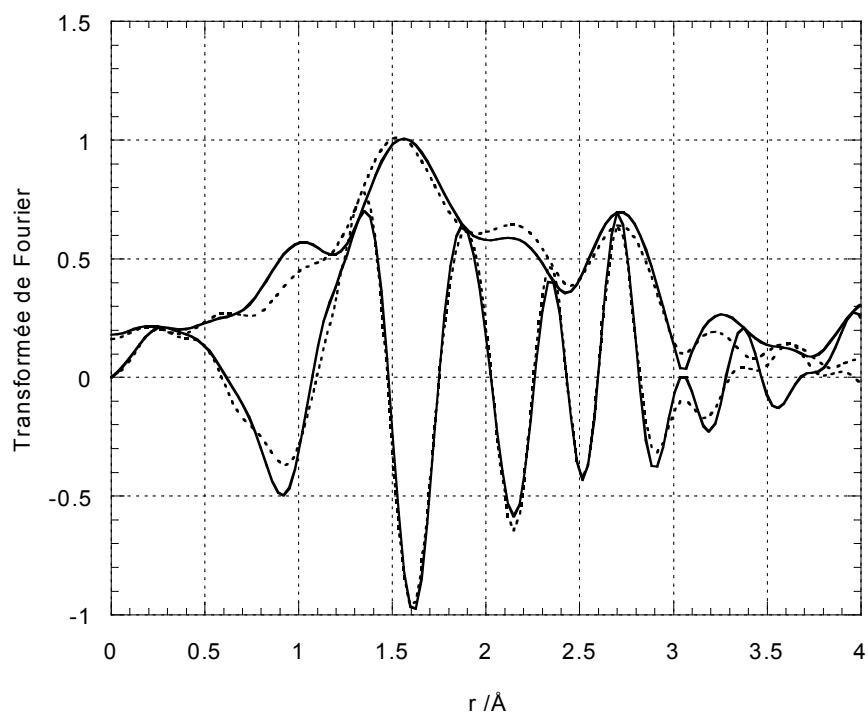


figure V-14 Modélisation de la transformée de Fourier du signal EXAFS. Représentation du module et de la partie imaginaire. UPD Cu sur Pt(111). Milieu sulfurique. Polarisation perpendiculaire (trait continu : expérience; pointillé : modèle).

L'intervalle d'identification est plus grand (de 0,5 Å à 3,06 Å) en polarisation perpendiculaire qu'en parallèle. La modélisation est bonne et restitue correctement l'ensemble des pics. Nous pouvons de nouveau observer la contribution des différents chemins sur la figure V-15 :

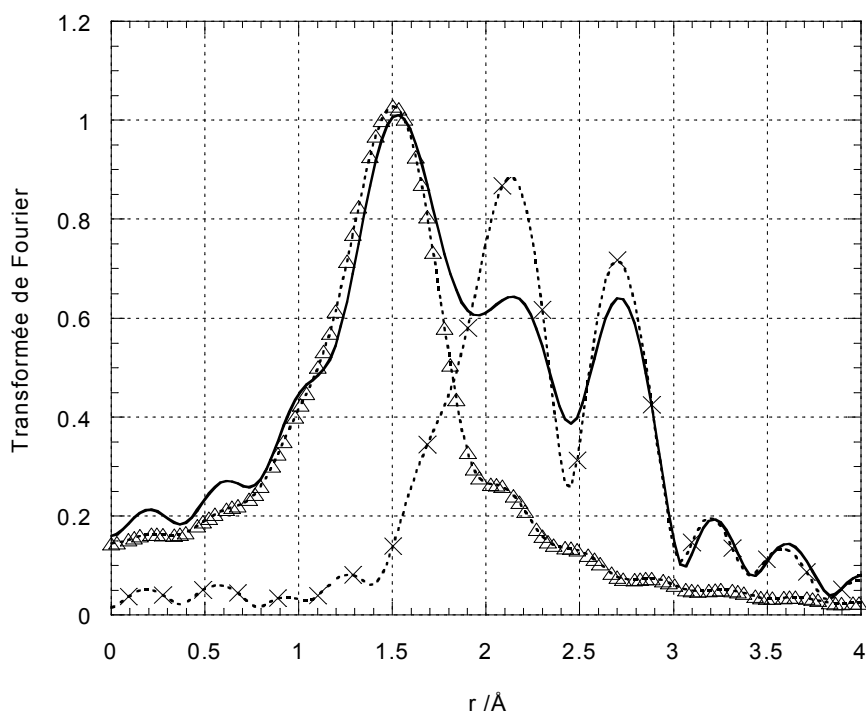


figure V-15 Modélisation de la transformée de Fourier du signal EXAFS. Représentation des modules du signal expérimental et des contributions des différents chemins. UPD Cu sur Pt(111). Milieu sulfurique. Polarisation perpendiculaire (trait continu : somme des contributions; triangle : chemin Cu-O; croix : chemin Cu-Pt).

Nous constatons que les contributions des chemins Cu-O et Cu-Pt sont relativement séparées avec toujours un dédoublement du pic associé aux atomes de platine.

Les résultats quantitatifs sont présentés, en polarisation parallèle dans le tableau V-5 et en polarisation perpendiculaire dans le tableau V-6 :

	Atome diffuseur	N_{deg} (FEFF)	$\delta E0$ [eV] *	δR [Å]	σ^2 [Å ²]	Amp
Chemin 1	Pt	1	2.24±0.65	-0.01±0.01	0.008±0.001	1.05±0.13
Chemin 2	Pt	2	2.24±0.65	-0.01±0.01	0.008±0.001	2.1±0.3
Chemin 3	Cu	2	2.24±0.65	-0.09±0.01	0.020±0.003	2.2±0.4
Chemin 4	Cu	4	2.24±0.65	-0.09±0.01	0.020±0.003	4.4±0.9

* La valeur de E_0 a été fixée pour être la même pour tous les chemins

tableau V-5 Liste des valeurs issues de l'identification paramétrique pour la polarisation parallèle.

	Atome diffuseur	N_{deg} (FEFF)	δE_0 [eV] *	δR [Å]	σ^2 [Å ²]	Amp
Chemin 1	O	1	2.24±0.65	-0.01±0.01	0.008±0.002	1.04±0.13
Chemin 2	Pt	3	2.24±0.65	-0.01±0.01	0.008±0.001	3.2±0.4

tableau V-6 Liste des valeurs issues de l'identification paramétrique pour la polarisation perpendiculaire.

Les valeurs présentées dans les tableaux III-5 et III-6, ainsi que la procédure mise en œuvre pour les obtenir, appellent quelques commentaires :

- 1) Nous avons, dans une première approche, réalisé l'identification en laissant évoluer librement les valeurs de E_0 pour chaque chemin. Les valeurs ainsi obtenues sont très proches les unes des autres. A la lumière de ce résultat, nous avons choisi de forcer E_0 à conserver la même valeur pour tous les chemins. La valeur globale de E_0 obtenue est tout à fait acceptable. Ce premier résultat nous laisse penser que les phases et amplitudes expérimentales que nous avons utilisé avec le programme SEDEM n'étaient pas correctes. La transférabilité des phases et amplitudes depuis les composés de référence vers notre système est certainement médiocre. Le recours à des phases et amplitudes calculées théoriquement sur une structure plus proche de la structure réelle que les composés de référence semble conduire à de meilleurs résultats comme l'indique les solutions proposées FEFFIT.
- 2) La correspondance, dans les barres d'erreurs, entre la valeur de dégénérescence des chemins (N_{deg}) et la valeur de notre amplitude (Amp) montre bien que la structure que nous avons considérée au départ paraît être la bonne.
- 3) L'oxygène se trouve bien en position dite "au-dessus" : en fait nous n'avons pas eu besoin d'introduire une contribution de la liaison Cu-O pour identifier le spectre obtenu en polarisation parallèle. La distance R_{Cu-O} de la structure initiale se révèle être correcte. Nous trouvons une variation δR ($R_{final}=R_i+\delta R$) pratiquement nulle, donc $R_{final}=R_i=1.96\text{Å}$.

- 4) Les atomes de cuivre présentent une croissance bidimensionnelle. En effet nous n'avons pas trouvé de contribution de la liaison Cu-Cu en polarisation perpendiculaire. Pour ce qui concerne la distance Cu-Cu, la valeur de δR est négative et proche de 0.09 \AA . Cela signifie que la distance moyenne $R_{\text{Cu-Cu}}$ entre les atomes de cuivre est plus courte que la distance Pt-Pt dans le cristal ($R_{\text{Pt-Pt}}=2.77 \text{ \AA}$). En outre, il faut remarquer que le facteur de Debye-Waller est, dans ce cas, trois fois plus important pour les liaisons Cu-Cu que pour les liaisons Cu-O ou Cu-Pt. Le facteur de Debye-Waller représente le désordre, aussi bien d'origine thermique que structurale du système. Le désordre thermique doit être le même pour toutes les liaisons étudiées et ne peut expliquer la différence observée. En revanche, un désordre structural sur les liaisons Cu-Cu devrait se ressentir sur les autres liaisons. Nous pouvons imaginer que les atomes d'oxygène restent au-dessus de ceux de cuivre. Par contre, les atomes de platine sont figés du fait de la structure du cristal sous-jacent. Ainsi, nous avons quelques difficultés à expliciter ce désordre structural.
- 5) La contribution de la liaison Cu-Pt est présente dans les deux polarisations: nous pouvons donc exclure une position dite "en dessus" ou apicale des atomes de cuivre par rapport aux atomes de platine. La structure de départ avec les atomes de cuivre en position dite "en creux" semble être compatible avec l'allure de nos spectres expérimentaux. La distance Cu-Pt de départ est correcte ($\delta R \approx 0$). Il en résulte une distance entre plans atomiques Cu-Pt = $2,05 \text{ \AA}$. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Lucas et al. [9] lors d'études par diffraction sur le même système interfacial.

De l'ensemble de ces résultats, nous sommes amenés à proposer un modèle pour le dépôt en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique. Nous pensons que la monocouche de cuivre est déposée suivant une structure épitaxiale sur le substrat de platine. Nous pouvons proposer deux hypothèses pour expliquer la différence entre le résultat issu de l'identification et la valeur de la distance Cu-Cu dans le cas de l'épitaxie ($2,69 \text{ \AA}$ au lieu de $2,77 \text{ \AA}$). Soit il y a un problème au niveau de l'identification et en particulier au niveau des phases et amplitudes choisies. Soit la structure épitaxiale n'est que partielle et la couche de cuivre est constituée de clusters bidimensionnels avec une structure perturbée sur les contours de ces derniers comme semblerait l'indiquer un facteur de Debye Waller important.

Enfin, il reste une dernière interrogation sur l'origine des atomes d'oxygène présents au-dessus des atomes de cuivre. Ils peuvent appartenir, soit à des molécules d'eau adsorbées, soit à des (hydrogéné)sulfates. Compte tenu des résultats présentés en diffraction par Lucas et al. [9], nous retiendrons cette dernière hypothèse. Chaque sulfate s'électrosorbe de manière

pontée en fournissant trois atomes d'oxygène pour des liaisons avec les atomes de cuivre du dépôt épitaxial. Nous présentons sur les figures suivantes la structure du dépôt :

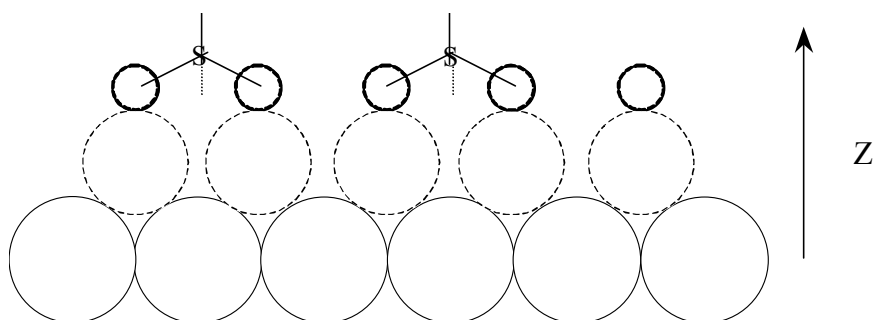


figure V-16 Modèle du dépôt en sous tension de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique . Vue en coupe (trait continu fin : atomes de platine; trait pointillé : atomes de cuivre; trait continu épais : atomes d'oxygène; S : atomes de soufre des (hydrogène)sulfates; segments : liaisons S-O dans les (hydrogène)sulfates).

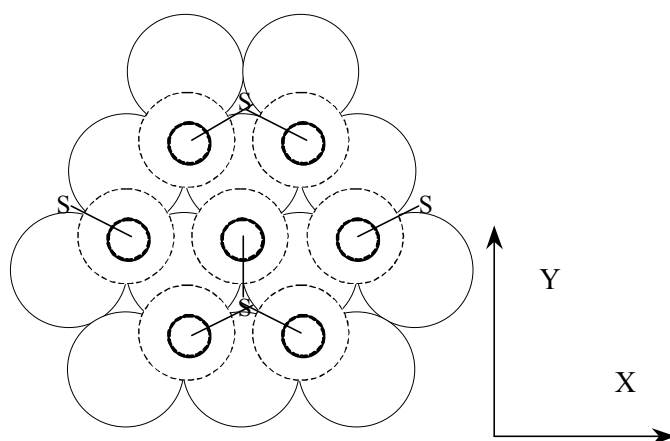


figure V-17 Modèle du dépôt en sous tension de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique . Vue de dessus (trait continu fin : atomes de platine; trait pointillé : atomes de cuivre; trait continu épais : atomes d'oxygène; S : atomes de soufre des (hydrogène)sulfates; segments : liaisons S-O dans les (hydrogène)sulfates).

Il devrait être possible de confirmer ce modèle en étudiant les vibrations des liaisons des (hydrogène)sulfates. La SFG (cf. I.4.3), en fournissant directement un spectre infrarouge des espèces adsorbées à l'interface paraît adaptée. Nous avons d'ailleurs réalisé des expériences sur ce système au Centre Laser Infrarouge d'Orsay (CLIO), qui fait partie du Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE). Bien que le comité de programmation nous ait accordé quatre semaines de mesures, il n'a pas été possible d'obtenir des résultats exploitables sur notre système. En effet, nous avons rencontré de sérieux

problèmes techniques, dont un nombre important relatifs au dispositif de génération et d'analyse des signaux de fréquence somme. Nous resterons donc à notre description précédente de l'interface électrochimique pour le système Cu/Pt(111) en milieu sulfurique.

V.4. Chlorures

Nous avons également étudié les dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111) en présence de chlorures. Nous avons utilisé les mêmes concentrations en acide sulfurique (1 M) et en cuivre (Cu^{2+} $3 \cdot 10^{-4}$ M), mais nous avons ajouté une quantité relativement faible d'acide chlorhydrique (10^{-2} M) par rapport à l'acide sulfurique. Nous avons réalisé des mesures, toujours dans les deux polarisations, à deux potentiels différents. Le premier potentiel est +460 mV (ERH) et est situé entre le dépôt en sous-tension et le dépôt massif de cuivre. Nous présenterons les premiers résultats dans la suite de cet exposé. Nous avons réalisé une seconde série de mesure au potentiel de +560 mV (ERH), soit entre les pics de dépôt en sous-tension. Les mesures sont, dans ces deux cas, en cours d'analyses au moment de la rédaction de ce mémoire. Toutefois, nous présenterons déjà les résultats qualitatifs concernant les mesures à plus bas potentiel.

V.4.1. Dépôt d'une monocouche

Nous traitons dans cette partie des dépôts obtenus pour un potentiel de +460 mV (ERH).

V.4.1.1. XANES

L'analyse se voudra simplement qualitative, dans l'attente d'analyses complètes. Nous nous appuyerons autant que possible sur des comparaisons avec les résultats obtenus en milieu sulfurique sans chlorure pour tenter d'expliquer les mesures acquises après ajout de chlorures.

La figure V-18 présente la forme du seuil d'absorption en polarisation parallèle :

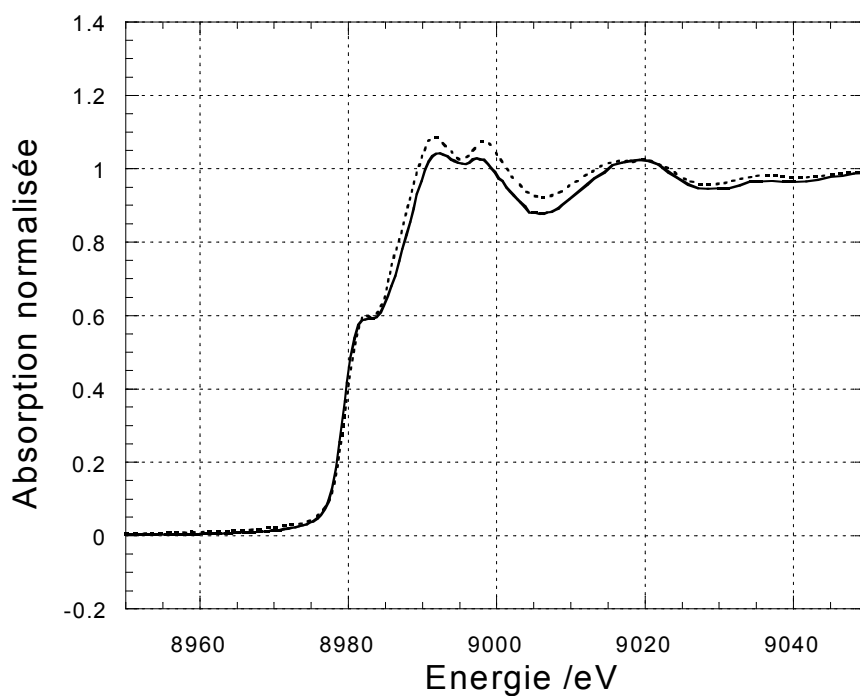


figure V-18 Seuil d'absorption X de l'UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique (trait continu) et en présence d'ions chlorure (trait pointillé). Polarisation parallèle.

Nous n'observons pas de différences notables sur la figure V-18. En particulier, la structure du seuil est identique, nous n'observons toujours pas de raie blanche et la première oscillation est dédoublée. Nous pouvons supposer que la structure, dans la direction parallèle à la surface, est très proche en milieu sulfurique et en présence de chlorures.

La figure V-19 présente la forme du seuil d'absorption en polarisation perpendiculaire :

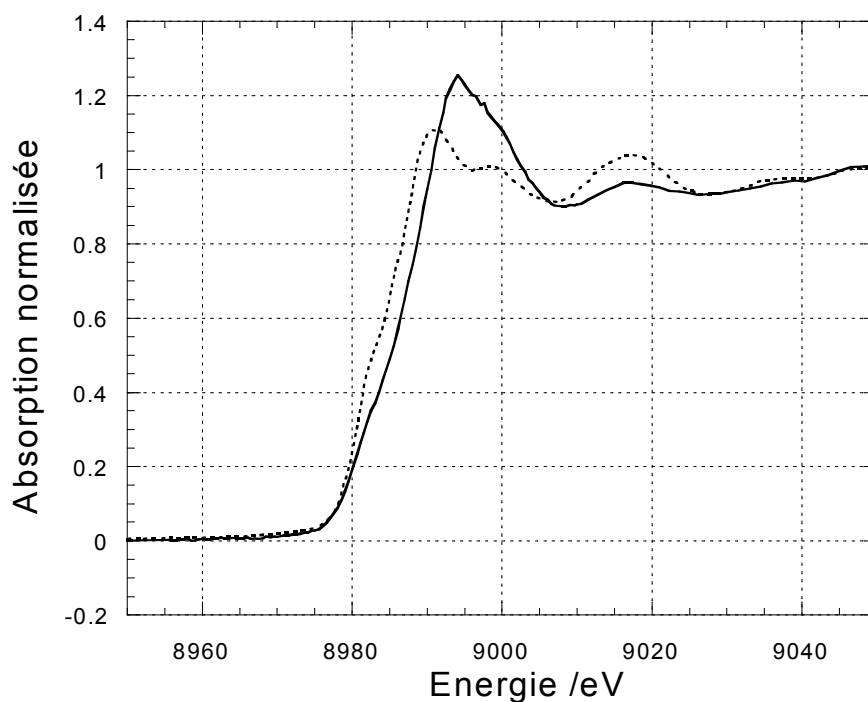


figure V-19 Seuil d'absorption X de l'UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique (trait continu) et en présence de d'ions chlorure (trait pointillé). Polarisation perpendiculaire.

Contrairement à la figure V-18, nous observons d'importants changements sur la figure V-19. La position du seuil n'est pas tout à fait la même avec une énergie légèrement plus faible en présence des chlorures. Ceci pourrait indiquer un degré d'oxydation plus faible des atomes de cuivre, ou, formulé différemment, une décharge plus complète des atomes de cuivre en présence de chlorures. De plus, nous observons une déformation de la raie blanche qui diminue en amplitude et change en position. Cet effet provient certainement d'un remplacement partiel ou complet des atomes d'oxygène des sulfates présents au-dessus des atomes de cuivre par des chlorures. Enfin, nous constatons que les premières oscillations sont différentes. Nous pouvons déjà conclure que les chlorures ont un effet visible sur l'organisation du dépôt en sous-tension. Pour préciser ces premières constatations, nous avons étudié la partie EXAFS des spectres.

V.4.1.2. EXAFS

Nous avons appliqué le même traitement qu'en milieu sulfurique (cf. V.3.2.1) aux spectres acquis en présence de chlorure. Nous observons le résultat sur la figure V-20 :

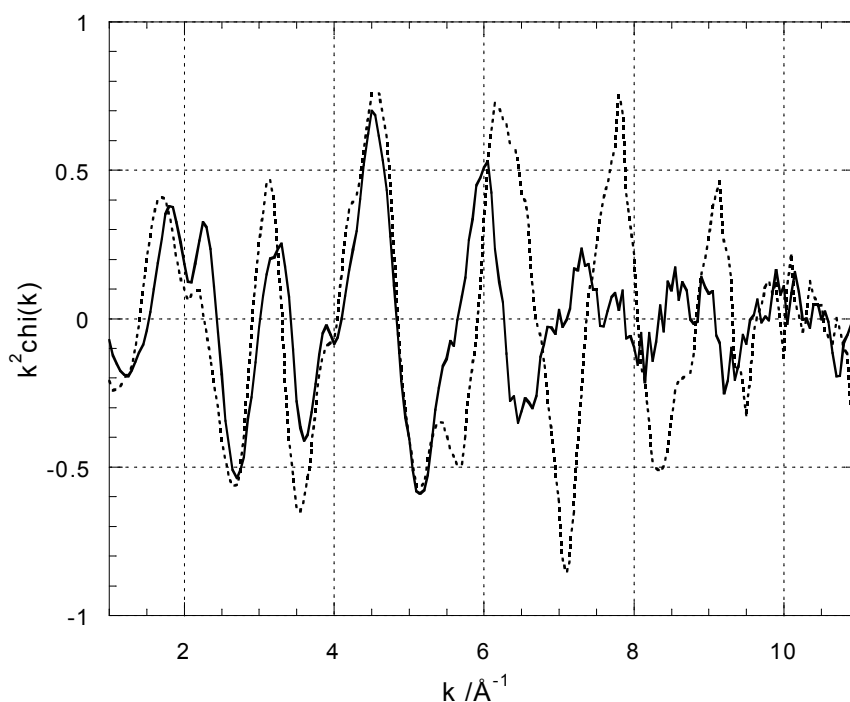


figure V-20 Evolution de la partie EXAFS du spectre d'absorption X. UPD de Cu sur Pt(111) en présence d'ions chlorure. (trait continu : polarisation parallèle; trait pointillé : polarisation normale).

C'est sans surprise que nous constatons sur figure V-20 que les oscillations EXAFS sont différentes suivant la polarisation.

Toutefois, la comparaison avec les résultats en milieu sulfurique paraît plus instructive. La figure V-21 correspond à la polarisation parallèle.

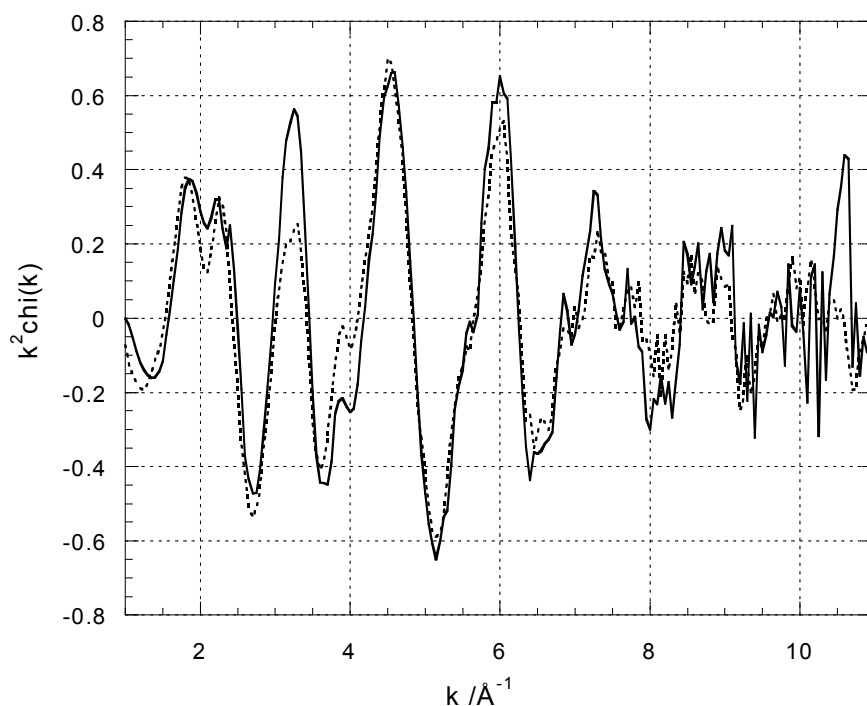


figure V-21 Evolution de la partie EXAFS du spectre d'absorption X. UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique (trait continu) et en présence d'ions chlorure (trait pointillé). Polarisation parallèle

Comme pour la partie XANES (cf. V.4.1.1), nous constatons une forte analogie entre les deux courbes. En particulier, les fréquences des oscillations sont similaires, et seuls des différences apparaissent au niveau des amplitudes. Les ressemblances sont confirmées par la transformée de Fourier sur la figure V-22 :

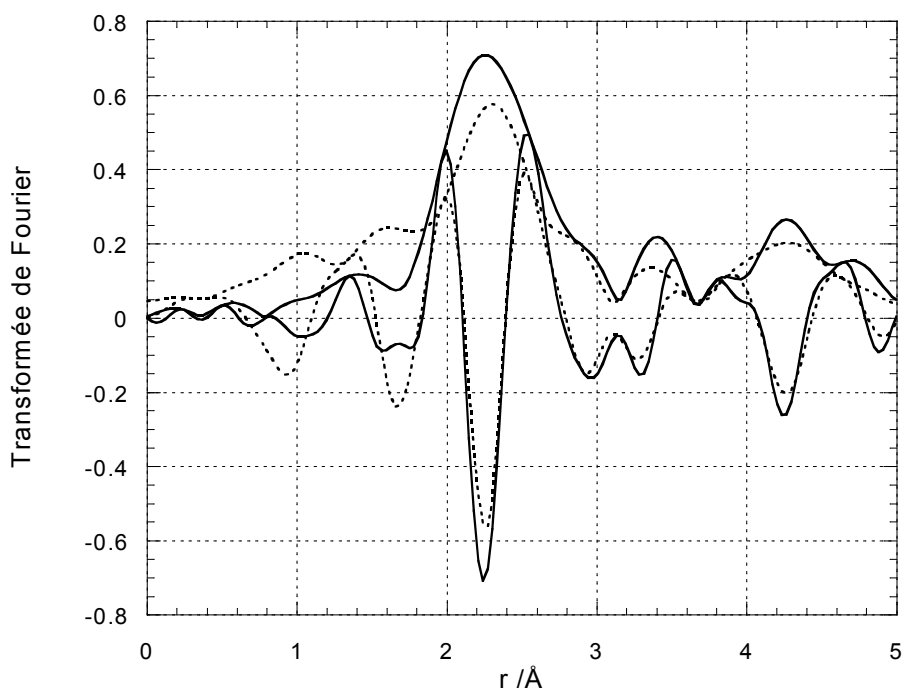


figure V-22 Transformée de Fourier (module et partie imaginaire) du signal EXAFS. UPD Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique (trait continu) et en présence d'ions chlorure (trait pointillé). Polarisation parallèle.

Si l'allure du pic principal évolue peu, nous observons cependant sur la figure V-22 un petit pic vers 1,5 Å qui n'était pas présent en milieu sulfurique, signe d'une légère modification des contributions dans le plan horizontal en présence de chlorure.

En revanche, en polarisation perpendiculaire, les spectres EXAFS sont très différents comme le présente la figure V-23 :

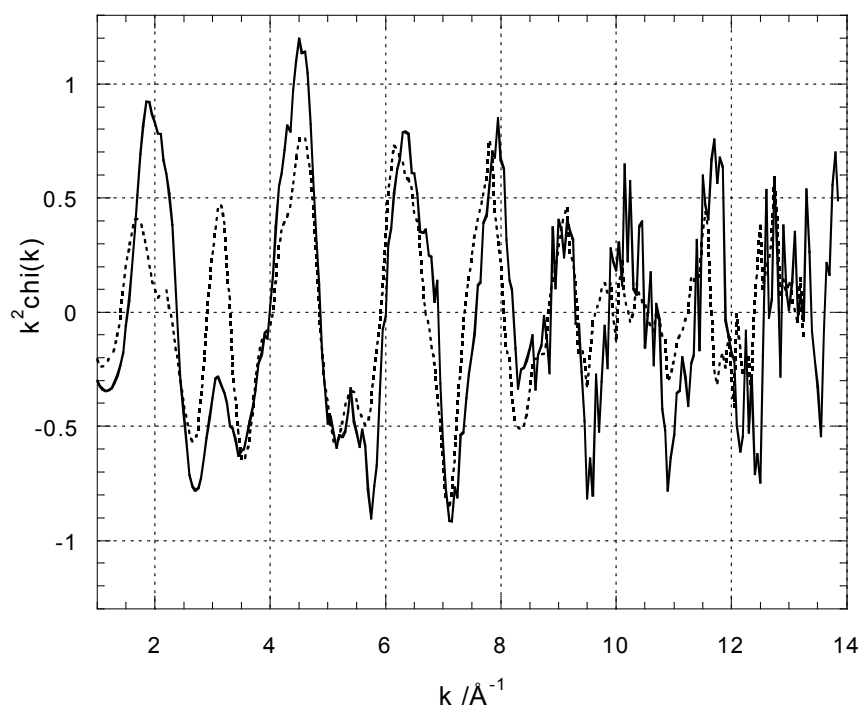


figure V-23 Evolution de la partie EXAFS du spectre d'absorption X. UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique (trait continu) et en présence d'ions chlorure (trait pointillé). Polarisation perpendiculaire.

Cette différence sur la nature des oscillations se retrouve sur la transformée de Fourier révélée par la figure V-24 :

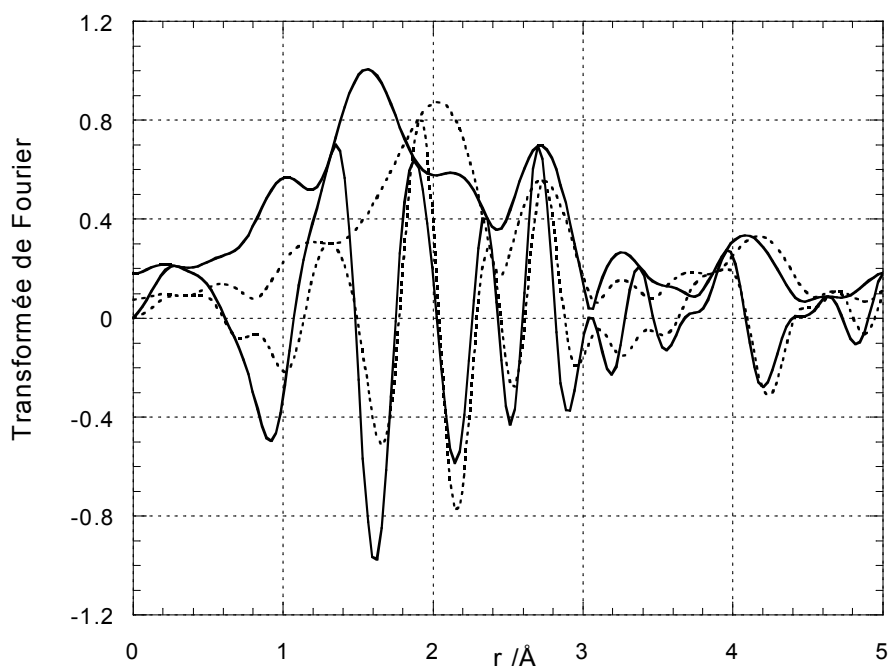


figure V-24 Transformée de Fourier (module et partie imaginaire) du signal EXAFS. UPD Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique (trait continu) et en présence d'ions chlorure (trait pointillé). Polarisation perpendiculaire.

Les pics correspondants à la liaison Cu-Pt évoluent. Si la partie située à 2,8 Å est toujours présente, celle à 2,2 Å est masquée par un autre pic plus important. Le pic associé à la liaison Cu-O semble disparaître au profit d'un pic vers 2 Å. Nous pensons que ce pic correspond à une liaison Cu-Cl (distance de 2,35 Å dans le composé CuCl). Nous pouvons en conclure que, bien qu'en concentration cent fois plus faible, les chlorures s'électrosorbent à la place des sulfates.

A partir de ces premières informations, nous pouvons tenter de bâtir un modèle d'interface. Il est raisonnable de supposer que le cuivre se dépose de manière épitaxiale comme en milieu sulfurique.

Les atomes de chlore semblent avoir remplacé la plupart des atomes d'oxygène en position "au-dessus" des atomes de cuivre. Toutefois, il est difficile de prévoir la position exacte des atomes de chlore, une contribution de ceux-ci dans les spectres en polarisation parallèle ne pouvant être exclue. Les atomes de chlore peuvent être en position "au-dessus"

des atomes de cuivre ou en position "en creux". L'analyse quantitative des spectres devrait nous permettre de préciser ce point.

V.4.2. Dépôt d'une fraction de monocouche

Nous étudions dans cette partie le dépôt de cuivre présent entre les deux pics de dépôt en sous-tension. Comme nous ne connaissons pas la quantité de cuivre électrosorbé (les coulométries relatives des deux pics sont de 2/3 pour le premier pic de dépôt et de 1/3 pour le second) mais que nous supposons cette quantité inférieure à celle du dépôt en sous-tension complet (cf. V.4.1), nous utilisons le terme de fraction de monocouche. Seules les mesures en polarisation perpendiculaire sont présentées ici. Les spectres acquis en polarisation parallèle sont en cours de traitement.

V.4.2.1. XANES

La figure V-25 présente la partie XANES du spectre d'absorption X :

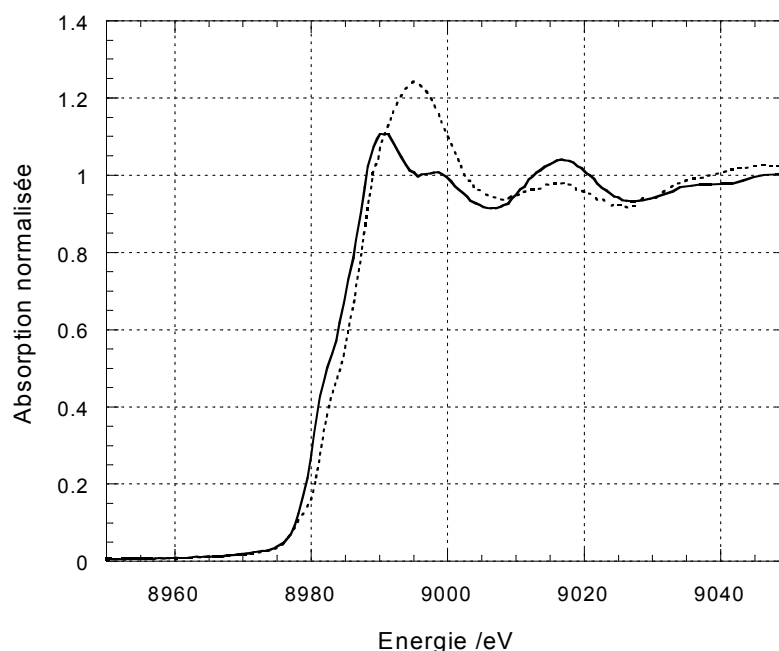


figure V-25 Seuil d'absorption X de l'UPD de Cu sur Pt(111) en présence d'ions chlorure. Monocouche à +460 mV (ERH) (trait continu). Fraction de monocouche à +560 mV (ERH) (trait pointillé). Polarisation perpendiculaire.

Nous observons sur la figure V-25, pour la fraction de monocouche, une "réapparition" de la raie blanche qui avait disparu avec l'ajout des ions chlorure pour la monocouche. Nous observons aussi un décalage vers les plus hautes énergies du seuil. Par analogie avec la raie blanche visible dans les spectres en milieu sulfurique, il semblerait que, malgré la présence d'ions chlorure, un certain nombre d'atomes d'oxygène soient de nouveau à présent en proche voisin de ceux de cuivre.

V.4.2.2. EXAFS

La figure V-26 compare la partie EXAFS des spectres enregistrés pour la monocouche complète et la fraction de monocouche de cuivre :

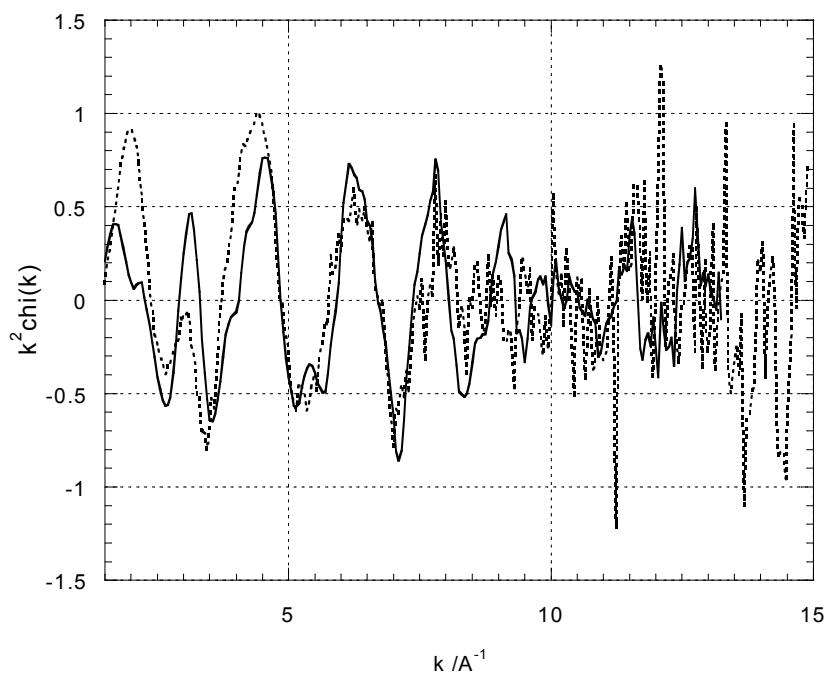


figure V-26 Evolution de la partie EXAFS du spectre d'absorption X de l'UPD de Cu sur Pt(111) en présence d'ions chlorure. Monocouche à +460 mV (ERH) (trait continu). Fraction de monocouche à +560 mV (ERH) (trait pointillé). Polarisation perpendiculaire.

Nous avons confirmation, d'après la forme des spectres EXAFS présentés sur la figure V-26, que le passage de la monocouche complète à la fraction de monocouche affecte le dépôt de cuivre de manière significative.

Cette évolution est confirmée par l'étude de la transformée de Fourier sur la figure V-27 :

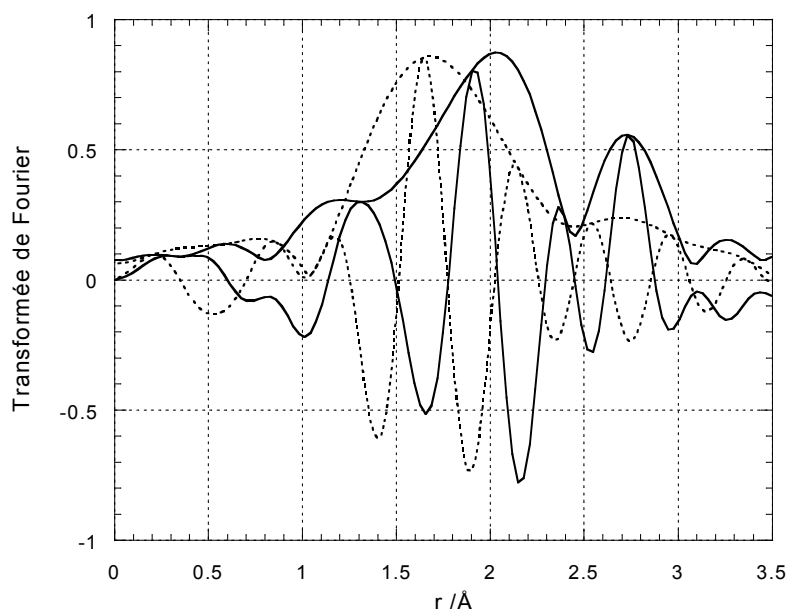


figure V-27 Transformée de Fourier (module et partie imaginaire) du signal EXAFS. UPD de Cu sur Pt(111) en présence d'ions chlorure. Monocouche à +460 mV (ERH) (trait continu). Fraction de monocouche à +560 mV (ERH) (trait pointillé). Polarisation perpendiculaire.

La transformée de Fourier du signal EXAFS confirme les évolutions. Si la partie supérieure de la contribution des voisins platine est toujours présente, bien qu'atténuée, le pic situé vers 2 Å dans le cas de la monocouche s'est déplacé vers 1,65 Å. C'est la première fois dans nos analyses que nous observons un pic à cette distance. Nous pouvons supposer qu'il contient les contributions de plusieurs couches de voisins. En particulier, une contribution du platine doit toujours être présente. De plus, nous pouvons émettre l'hypothèse que des voisins oxygène et chlorure sont présents simultanément.

Il n'est pas possible, à la simple analyse qualitative des résultats en polarisation perpendiculaire, de construire un modèle de l'interface électrochimique lors de l'électrosorption d'une fraction de monocouche de cuivre. En revanche, les analyses en cours devraient nous permettre ultérieurement d'y parvenir.

V.5. Conclusion

La spectroscopie d'absorption X nous a permis de sonder l'interface électrochimique dans le cadre des dépôts en sous-tension du cuivre sur Pt(111).

En milieu sulfurique, nous obtenons des distances moyennes entre atomes de cuivre de 2,69 Å qui sont inférieures aux distances entre atomes de platine du substrat (2,77 Å). Ces résultats indiqueraient que les atomes de cuivre se déposent sur l'électrode de platine sans adopter une structure strictement épitaxiale. Ceci induirait un désordre structural, au niveau du dépôt, que semble d'ailleurs confirmer la valeur importante du facteur de Debye Waller pour les liaisons Cu-Cu. Cependant, l'absence de désordre sur les liaisons Cu-Pt suggère que tous les atomes de cuivre sont inclus dans un même plan parallèle à la surface de l'électrode. Toutefois, il faut se rappeler que l'analyse des spectres EXAFS ne fournit qu'une valeur moyenne de la distance entre l'atome absorbeur et ses voisins. Nous pensons que le dépôt de cuivre en présence d'ions sulfate adopte majoritairement une structure épitaxiale avec des distances plus courtes, proches du cuivre massif (2,55 Å), en bordure des domaines épitaxiaux. Enfin, nous avons observé la présence d'atomes d'oxygène en position "apicale" par rapport aux atomes de cuivre, à une distance de 1,96 Å. Nous supposons que ces atomes d'oxygène correspondent à des ions sulfate ou hydrogénosulfate coélectrosorbés, à raison d'un ion pour trois atomes de cuivre.

En présence d'ions chlorure, nous ne disposons pas encore d'une représentation bien précise de l'interface électrochimique. Toutefois, lorsque le dépôt en sous-tension est complet, nous avons une structure qui rappelle, en certains points de vue, celle présente avec les sulfates. En particulier, l'organisation des atomes de cuivre devrait être proche avec un dépôt partiellement épitaxial. En revanche, pour l'effet des anions, les sulfates paraissent avoir été en majorité remplacés par les chlorures. L'exploitation complète de nos résultats nous permettra de connaître leur position exacte dans la structure de l'interface. Enfin, lorsque le potentiel d'électrode se situe entre les deux pics de dépôt en sous-tension, les spectres d'absorption X révèlent une réorganisation notable de l'interface électrochimique.

Bibliographie

- 1 D. C. Koningsberger, R. Prins, X-Ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Wiley-Interscience, New York, 1992
- 2 L. Blum, H.D. Abruña, J. White, J.G. Gordon, G.L. Borges, M.G. Samant, O.R. Melroy, J. Chem. Phys., 85 (1986) 6732
- 3 http://www-cristallo.polycnrs-gre.fr/Themes_de_recherche/Simul/SpectroX_Prog.html
- 4 Y. Joly, "X-ray absorption near edge structure calculation beyond the muffin-tin approximation", Proceedings of the XAFS IX Conference, Grenoble 1996, J. Phys. IV, C2-111 (1997)
- 5 SEDEM, a Software Package for EXAFS data extraction and modelling, J. Synchrotron Rad., 5(1998) 1287
- 6 Il est possible de trouver FEFFIT et les information qui s'y rattachent à l'adresse : <http://millenia.cars.aps.anl.gov/~newville/ifeffit/>
- 7 P.R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences., McGraw-Hill, New York, 1969
- 8 Press et al., "Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing", Cambridge University Press, 1989
- 9 C. Lucas, N. Markovic and P. Ross, Physical Review B, 56 (1997) 3651

Conclusion générale

Dans ce travail consacré à l'électrosorption de l'hydrogène et du cuivre sur Pt(111) et à l'influence des anions sur ces phénomènes électrochimiques, nous avons obtenu un certain nombre de résultats originaux, mais aussi rencontré des problèmes nouveaux pour lesquels nous proposons des expériences complémentaires qu'il serait utile de conduire.

Nous avons développé des procédures qui permettent de réaliser des mesures d'impédance sur monocristaux jusqu'au mégahertz. Toutefois à haute fréquence la résistance de l'électrolyte devient prépondérante en regard des paramètres interfaciaux. De plus la surface plane des monocristaux ne se prête pas facilement à une minimisation de cette chute ohmique dans la configuration du 'dipping'. La réalisation d'une cellule à couche assez mince d'électrolyte entre deux monocristaux d'orientation identique devrait permettre d'améliorer la détermination des propriétés de l'interface.

Nous avons par ailleurs montré que l'utilisation d'électrolytes supports permet, en étudiant l'impédance, de diffusion de révéler l'électrosorption d'espèces provenant de la solution mais aussi de calculer la valence d'électrosorption. Cela nous a par exemple permis de caractériser l'électrosorption des ions hydrogène dans l'état habituel : isotherme de Temkin avec une cinétique rapide ($i_0=1 \text{ A.cm}^{-2}$) et une valence d'électrosorption voisine de l'unité ou s'en rapprochant par valeurs inférieures. Nous avons aussi mis en évidence la diffusion des ions hydrogène en milieu perchlorique. Au contraire, en milieu sulfurique peu acide, bien que ce soit toujours les hydrogènes qui s'adsorbent, nous avons montré que l'espèce qui diffusait était les hydrogénosulfates. Cette méthode donne des valeurs raisonnables pour la valence d'électrosorption. Cependant ces valeurs ont tendance à croître quand la concentration diminue : ce résultat reste à expliquer pour que cette approche expérimentale devienne une méthode générale d'étude des phénomènes d'électrosorption.

Nous avons également obtenu par impédance des résultats intéressants concernant les "états inhabituels" sur Pt(111). En présence de fortes concentrations de sulfates en solution, nous n'observons qu'une très grande capacité haute-fréquence, signe d'un phénomène d'électrosorption très rapide. En revanche, lors de l'utilisation d'un électrolyte support constitué de perchlorate, nous observons une capacité haute fréquence usuelle et une diffusion

d'espèces à partir de la solution correspondant à l'électrosorption des sulfates (forte capacité d'électrosorption et valence d'électrosorption supérieure à 1). A l'inverse, en présence des seuls anions perchlorates, l'état "inhabituel" reste un phénomène complexe comportant toujours une forte capacité à haute fréquence qui, s'ajoutant à la forte valeur de la résistance d'électrolyte, ne permet pas une identification précise des réactions d'électrode. Dans de telles circonstances, l'emploi de la cellule à couche mince contribuerait probablement à améliorer la compréhension de ces phénomènes.

De plus, nous avons étudié par impédance et ceci dans une approche tout à fait originale, l'électrosorption des anions chlorures et leur coélectrosorption avec les ions hydrogène. Ce domaine de coélectrosorption est très intéressant à analyser. Toutefois, comme il y a compétition entre les deux espèces, ce domaine est très étroit en potentiel. L'étude d'une coélectrosorption entre anion et cation métallique par impédance permettrait de caractériser un éventuel effet d'association, qui peut, dans ce cas, s'étendre sur une large zone de potentiel.

Nous avons examiné les coélectrosorption du cuivre et d'anions sur Pt(111) d'un point de vue essentiellement structural. Nous avons, dans ce cas, mis en œuvre des mesures d'absorption X par utilisation du rayonnement synchrotron à l'ESRF. Nous avons pu montrer la faisabilité de ces caractérisations couplées à l'électrochimie. Ceci nous a permis d'atteindre l'organisation structurale et chimique de l'interface électrochimique. Dans le cas des dépôts en sous-tension de cuivre sur platine en milieu sulfurique, nous avons déterminé, autour des atomes de cuivre électrosorbés, les distances des plus proches voisins. Après analyse de nos données, nous avons montré que des atomes d'oxygène à 1,96 Å constituaient les premiers voisins des atomes de cuivre, suivis d'atomes de platine à 2,59 Å et enfin d'atomes cuivre à 2,69 Å. En exploitant la polarisation des photons incidents, nous avons pu préciser que les atomes d'oxygène se trouvaient en position "apicale" par rapport aux atomes de cuivre avec un atome d'oxygène par atome de cuivre. Nous attribuons ces atomes d'oxygène aux ions (hydrogène)sulfate coélectrosorbés avec le cuivre. Les atomes de cuivre paraissent tous distribués dans un plan parallèle à la surface, ce qui suppose un dépôt épitaxial du cuivre sur le substrat monocristallin de platine. Les distances entre atomes de cuivre devant alors être égales à 2,77 Å, distance interatomique du platine. La différence entre cette approche et les données expérimentales pourrait provenir de régions du dépôt ne présentant pas d'épitaxie strictes de Cu sur Pt, mais correspondant plutôt à des distances proches de celles d'un dépôt de cuivre massif.

Enfin, par ajout d'ions chlorure, nous observons des modifications des spectres d'absorption X qui révèlent que les ions chlorure remplacent majoritairement les sulfates précédemment électrosorbés. En revanche, l'organisation des liaisons Cu-Cu et Cu-Pt paraît beaucoup moins affectée par l'adsorption des ions chlorures. Si nous prenons en compte cette remarque, nous pouvons supposer que le dépôt de cuivre lui-même possède une structure analogue à celle présente en milieu sulfate. Pour ce qui concerne nos expérimentations en présence d'ions chlorures, que cela soit pour une monocouche ou une fraction de monocouche de cuivre, les identifications EXAFS complètes des résultats expérimentaux sont bien avancées et feront ultérieurement l'objet d'une publication.

Au cours de ce travail, nous avons tenté, par deux approches radicalement différentes, de caractériser l'interface électrochimique. Nous avons montré, par spectroscopie d'impédance, que les anions sont bien présents à l'interface et nous avons pu mesurer certains paramètres thermodynamiques et cinétique de leur électrosorption. De plus, nous avons déterminé, par spectroscopie d'absorption X, la position des anions au sein de l'interface dans le cas des coélectrosorption avec des atomes de cuivre. Le recours à une cellule à couche mince d'électrolyte devrait permettre d'accéder à des informations supplémentaires sur les réactions d'électrosorption. Enfin, la spectroscopie d'absorption X mériterait d'être appliquée à d'autres systèmes, en particulier pour des électrodes de piles à combustible.

Annexe A. Absorption X

A.1. Présentation de l'absorption X (photoémission, règle d'or de Fermi)

Les rayons X, découverts par Röntgen en 1891 ont permis, depuis lors, d'étudier la matière cristalline à l'échelle atomique. Parmi les différents processus d'interaction avec la matière, la spectroscopie d'absorption X est principalement gouvernée par l'effet photoélectrique. Nous pouvons montrer que l'absorption X en transmission suit une loi de la forme $I = I_0 e^{-\mu x}$ (loi de Beer-Lambert) où x est l'épaisseur de l'échantillon, μ le coefficient d'absorption linéaire, I_0 l'intensité du faisceau incident et I celle du faisceau transmis.

La forme générale des spectres d'absorption présente des discontinuités correspondant aux seuils d'absorption des différentes espèces atomiques.

Dans la matière condensée, l'absorption X, qui a pour effet de déclencher l'excitation d'électrons de niveau de cœur d'un atome donné, fait appel, au plan théorique, à la règle d'or de Fermi. Cette loi donne une formulation générale de la probabilité de transition $\mu(E)$ pour un système passant d'un état fondamental à un état excité. Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique (champ électrique uniforme à l'échelle de l'orbitale atomique), nous écrivons que le coefficient d'absorption est proportionnel à la probabilité de transition :

$$\mu(E) \propto \sum_{N_f} \left| \left\langle \Psi_{\text{final}} \left| \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} \right| \Psi_{\text{initial}} \right\rangle \right|^2 \delta(h\nu - (E_0 - E_{\text{cinétique}}))$$

avec $\vec{\epsilon}$ vecteur champ électrique normalisé du photon X incident

Ψ_{initial} , fonction d'onde atomique de l'état initial du système avant absorption du photon

Ψ_{final} , fonction d'onde atomique de l'état final du système après absorption du photon

\vec{r} variable d'espace

$\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$ opérateur de transition dipolaire électrique

$\left| \left\langle \Psi_{\text{final}} \left| \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} \right| \Psi_{\text{initial}} \right\rangle \right|^2$ élément de matrice transcrivant la probabilité de transition entre

deux états

N_f nombre d'états finals possibles

$h\nu$ énergie du photon X incident

$\delta(h\nu - (E_0 - E_{\text{cinétique}}))$ distribution de Dirac indiquant la conservation d'énergie du système

E_0 énergie du seuil

$E_{\text{cinétique}}$ énergie du photoélectron émis

A.2. Régions d'un spectre d'absorption X

Selon l'énergie du photon X incident, divers processus physiques conduisent à différentes parties du spectre d'absorption X.

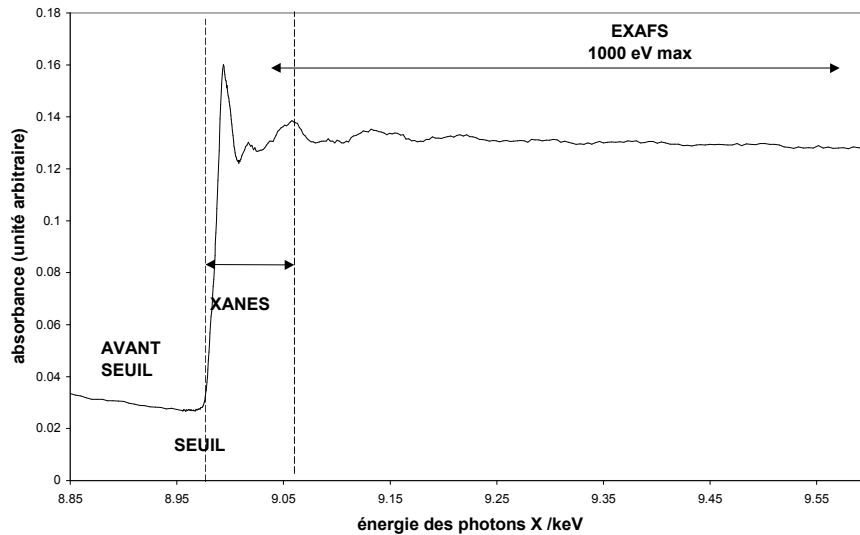


figure 28 Spectre d'absorption X d'une monocouche de cuivre sur Pt(111) en milieu sulfurique.

La figure 28 présente le spectre d'absorption X d'une de nos expériences avec l'identification des différentes zones de celui-ci.

A.2.1. Zone avant seuil

En pratique, dans la zone avant seuil, nous enregistrons surtout des photons Compton et des photons issus de diffusion élastique. Nous devons tenir compte de ces photons parasites pour la détermination de la ligne de base du spectre avant seuil.

A.2.2. X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

La partie XANES d'un spectre d'absorption X comprend plusieurs éléments. Elle débute au niveau du seuil. Elle peut présenter une raie blanche, c'est-à-dire un pic de forte intensité juste après le seuil comme sur la figure 28. Enfin, la partie XANES se continue par des oscillations. Cette zone est majoritairement associée au mécanisme de rétrodiffusion multiple.

A.2.3. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

En général, au delà des 80 premiers eV après le seuil, la rétrodiffusion simple de l'onde sortante décrivant le photoélectron devient prépondérante par rapport à la diffusion multiple. La prise en compte de la diffusion simple est alors suffisante pour expliquer et interpréter les spectres obtenus. Les interférences entre l'ondes sortante et l'onde rétrodiffusé sont constructives ou destructives, selon l'énergie du photoélectron. C'est le domaine des oscillations de Kronig. L'EXAFS est une "sonde de l'ordre local" capable de donner la nature, le nombre et la distance des proches voisins de l'atome absorbeur ainsi que des informations sur le désordre.

Nous allons, dans la partie suivante, détailler les phénomènes mis en jeu dans le domaine EXAFS du spectre d'absorption X et expliquer les informations que nous pouvons en extraire.

A.3. XANES

Le XANES comprend d'une part les transitions vers les états électroniques libres de l'atome absorbeur et d'autre part la diffusion multiple vers ces voisins. Son domaine commence au seuil d'absorption, c'est-à-dire l'état d'énergie le plus bas accessible par excitation des électrons de cœur. Il s'étend ensuite sur une plage variable d'énergie, souvent entre 80 et 100 eV au delà du seuil. C'est une sonde des états électroniques finals.

Parfois, il est observé des effets de résonance qui produisent des maxima très pointus, c'est la raie blanche qui est le reflet d'une forte densité d'états vides au dessus du niveau de Fermi. Précisons enfin que l'énergie à laquelle apparaît le seuil dépend de l'environnement chimique de l'atome sélectionné. Cette variation d'énergie de liaison de l'électron profond est corrélée à la variation de la densité électronique au cœur de l'atome (état chimique-environnement).

Toujours dans le domaine du XANES, mais pour des énergies supérieures au seuil du continuum (l'énergie pour laquelle les électrons sont éjectés dans le continuum), les électrons sont éjectés avec une faible énergie cinétique. Ces électrons "lents" ont une probabilité majoritaire de diffusion multiple par les voisins de l'atome absorbeur. Dès lors, la forme du spectre d'absorption porte "l'empreinte de l'environnement local" de l'absorbeur et en particulier des informations tridimensionnelles et non simplement radiales comme pour l'EXAFS.

En spectroscopie d'absorption X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS), l'interprétation du XANES est généralement délicate.

A.4. EXAFS

A.4.1. Mécanisme, interprétation physique

Par analogie, l'EXAFS pourrait se comparer à une expérience de diffraction d'électrons lents en symétrie sphérique. Le photon X absorbé "active" une source de photoélectrons pour un atome donné au sein de l'échantillon. Si l'énergie des photoélectrons émis reste faible (jusqu'à 1000-1500 eV suivant les milieux), la probabilité d'interférence de l'onde sortante avec les ondes réfléchies par les atomes voisins reste forte. En d'autre terme, nous pourrions dire que le photoélectron éjecté de l'atome sonde (absorbeur, émetteur), par absorption d'un photon $h\nu$, se propage dans le composé, ce qui peut être décrit sous la forme d'une onde sortante qui est rétrodiffusée par les atomes voisins. L'onde sortante et l'onde rétrodiffusée provoquent au site de l'atome sonde des interférences constructives ou destructives selon la nature des atomes voisins de l'atome émetteur et la distance qui les sépare. Ces interférences génèrent des modulations de μ (coefficient d'absorption linéaire) et donnent les oscillations EXAFS. La fréquence des oscillations donne la longueur des distances inter-atomiques alors que la phase et l'amplitude du signal EXAFS permettent de remonter à la nature, au nombre d'atomes proches voisins du centre émetteur et au désordre du système.

A.4.2. Formule EXAFS

Il est possible de modéliser les oscillations EXAFS moyennant quelques approximations. En premier lieu, nous supposons que l'onde est plane au niveau des atomes diffuseurs. Ensuite, nous retenons l'hypothèse de la diffusion simple (trajet direct de l'onde rétrodiffusée depuis l'atome voisin vers l'atome central). Enfin, nous nous plaçons dans le cas d'une approximation harmonique en considérant un faible désordre avec distribution gaussienne des distances inter-atomique. Alors, après soustraction du fond continu Compton et élastique puis du μ_0 d'absorption atomique au coefficient d'absorption, nous obtenons dans le cas d'un système isotrope, l'expression :

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = -S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} F_j(k) \sin(2kR_j + \Phi_j(k)) \quad (1)$$

j représente les différentes couches d'atomes voisins de même espèce

N_j le nombre d'atomes dans la couche j

R_j la distance entre atome absorbeur et la couche j (atome réflecteur)

σ_j terme de Debye-Waller (agitation thermique, désordre structural) d'une couche

S_0^2 facteur de normalisation

k vecteur d'onde, moment calculé à partir de l'énergie cinétique du photoélectron ($E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$)

λ libre parcours moyen du photoélectron

$\Phi_j(k)$ terme qui est la somme des déphasages dus au couple absorbeur-réflecteur

$F_j(k)$ terme d'amplitude de rétrodiffusion

Notons enfin que, du point de vue temporel la mesure EXAFS correspond à une moyenne sur toutes les positions instantanées des atomes. En effet, le temps caractéristique de l'absorption X ($\approx 10^{-16}$ s) est très inférieur à celui du mouvement des atomes ($\approx 10^{-12}$ s).

A.4.3. Polarisation

Du fait des processus physiques mis en jeu, le rayonnement synchrotron possède, sur les lignes à aimant de courbure, une polarisation linéaire horizontale dans le plan de la machine et circulaire en dehors de ce plan. La ligne BM-32, exploite la polarisation linéaire. Cette propriété est intéressante si nous étudions des systèmes anisotropes. Les surfaces, au sens large, font parties de ces systèmes.

La polarisation des photons X incidents crée une "sensibilisation" du signal EXAFS dans la direction du champ électrique de ces derniers. En changeant la polarisation du champ électrique \vec{e} par rapport à la surface de l'échantillon, il sera possible d'isoler, dans le signal EXAFS, les contributions dues aux liaisons perpendiculaires ou celles dues aux liaisons incluses dans le plan de la surface.

Nous avons étudié les dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111) au seuil K d'absorption du cuivre, soit autour de 8979 eV. L'électron de cœur excité possédait un moment orbital $l=0$ à l'état fondamental (cas des seuils K), il possède à l'état excité un moment orbital $l=1$.

Pour les systèmes anisotropes, le terme N_j (nombre de voisin dans la couche j , voir formule EXAFS (1) page précédente), a une nouvelle expression, appelée nombre effectif de coordinations N_j' [1] qui se réduit à N_j dans le cas des systèmes isotropes :

$$N_j' = 3 \sum_{i=1}^{N_j} \cos^2 \alpha_{i,j}$$

où $\alpha_{i,j}$ est l'angle la direction de $\vec{\epsilon}$ et $\vec{r}_{i,j}$, le vecteur reliant l'atome central à l'atome i de la sphère de coordination j , n nombre d'atomes voisins de la couche. Notons que si le milieu est isotrope, nous aurons $N_j' = N_j$.

Le nombre effectif de coordination N_j' pour un adsorbat en épitaxie sur une surface (111) d'un cfc (répartition hexagonale des adsorbats autour de l'atome absorbeur) :

	N_j'
$\vec{\epsilon} // \text{surface}$	9
$\vec{\epsilon} \perp \text{surface}$	0

A la lumière de ces données, nous remarquons que, pour un champ électrique normal à la surface, les liaisons perpendiculaires à celle-ci seront sensibilisées (nombre apparent de voisins plus élevé pour les liaisons perpendiculaire à la surface que pour les liaisons parallèles). En revanche, pour un champ électrique inclus dans le plan de la surface, les liaisons parallèles à ce plan seront prépondérantes dans le signal EXAFS. Nous voyons que nous avons, par cette technique, accès à un modèle spatial de l'interface.

A.4.4. Traitement du signal EXAFS

L'information expérimentale collectée peut être décrite en terme d'une somme de fonctions en k de type $\sin[2kR + \Phi]$. Sayers et al. [2] ont montré que ce type de fonctions se prêtait bien à une analyse par transformée de Fourier.

L'analyse de Fourier des données expérimentales $\chi(k)$ dans l'espace des k permet de séparer, dans l'espace correspondant des R , la contribution des différentes couches par le biais de l'expression :

$$F(R) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) e^{-2ikR} dk$$

En fait, $F(R)$ est une fonction de distribution radiale partielle, autour de l'atome absorbeur, modifiée par les déphasages $\Phi(k)$.

En pratique, comme nous n'avons pas des informations en énergie sur une plage infinie, nous sommes obligés de recourir à une fenêtre d'apodisation pour réaliser la transformée de Fourier.

Rappelons que la formule générale de l'EXAFS (1) contient deux types de termes :

- des termes dits "électroniques" λ , $\Phi(k)$, $F(k)$, qui dépendent des types d'atomes et des potentiels

- des termes dits "structuraux" N_j , R_j , σ_j qui définissent la structure locale autour de l'atome central.

Ainsi, si l'on connaît l'un des deux types de termes, l'analyse EXAFS doit permettre d'avoir accès à l'autre. Dans nos études, ce sont pratiquement toujours les paramètres cristallographiques d'un matériau que nous cherchons à déterminer à partir d'un spectre d'absorption X , λ , $\Phi(k)$, $F(k)$ étant soit calculés, soit extraits expérimentalement d'un composé de référence.

Les procédures de traitement des signaux EXAFS ont fait l'objet d'un certain nombre d'articles de synthèses et ont été décrites dans divers cours de formations de chercheurs en science de la matière [3,4,5,6,7]. Pour notre part, notre démarche concernant ces traitements s'appuie sur l'utilisation du logiciel développé par D. Aberdam (SEDEM) [8] et de celui développé par M. Newville (FEFFIT) [9].

A.5. La ligne IF-CRG à l'ESRF

Les mesures d'absorption X ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) situé à Grenoble. Nous avons travaillé sur la ligne CRG-BM 32 (Collaborative Research Group-Bending Magnet) également appelé IF (Interface). Comme son nom l'indique, cette ligne de lumière française est dédiée à l'étude des interfaces.

A.5.1. Rayonnement incident

Ce centre synchrotron international dispose d'un anneau de 850 m de circonférence dans lequel tournent des électrons relativistes à une énergie de 6 GeV. Durant nos mesures, l'instrument fonctionnait avec un courant d'environ 180 mA. Ces électrons, émettent, lorsqu'ils sont soumis à une accélération centripète un rayonnement électromagnétique dit "synchrotron" d'une grande étendue spectrale (source de lumière blanche). C'est en particulier le cas dans les courbes de l'anneau. Dans ces parties ont été installées, tangentiellement, des lignes de "lumière" qui exploitent le rayonnement émis.

A.5.2. Optique

La ligne comporte en entrée un miroir en platine qui bloque la charge thermique et arrête la majeure partie du rayonnement d'énergie supérieure à 20 keV. Ce miroir permet aussi une collimation verticale du faisceau X. Ensuite est installé un monochromateur constitué de

deux cristaux de silicium taillé suivant le plan (111). Ce système permet de sélectionner l'énergie désirée (et ses harmoniques impaires). Le deuxième cristal du monochromateur assure une focalisation horizontale (sagittale) du faisceau. Enfin, juste avant l'impact sur l'échantillon on peut installer un double-miroir qui élimine les photons d'énergie supérieure à 10 keV. Cet ensemble optique délivre un faisceau avec une résolution en énergie de $\approx 2 \cdot 10^{-4}$ et une focalisation sur l'échantillon de 300 μm , tant en horizontal qu'en vertical. Le flux délivré sur la ligne, pour l'ensemble du spectre, est de $5 \cdot 10^{12}$ photons/s.

A.5.3. Instrumentation

La ligne se distribue sur quatre "cabanes" (hutches). La première contient les éléments d'optique cités au paragraphe précédent alors que les trois autres, installées en série, abritent les instruments de mesure.

A.5.3.1. Cabane ABS (Absorption Spectroscopy)

Cette cabane est dédiée aux études de spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES). Elle est équipée d'un banc optique recevant des systèmes très précis de positionnement de l'échantillon dans le faisceau de rayons X. Elle dispose de plusieurs détecteurs permettant de travailler soit en transmission X, soit en détection d'électrons, soit en fluorescence X. Dans ce dernier cas, il s'agit d'un détecteur Canberra constitué d'une mosaïque de 30 cristaux de germanium qui permet d'analyser les ultra-traces jusqu'à 100 ppm.

Nos expérimentations électrochimiques ont été installées auprès de cet ensemble de caractérisation physique.

A.5.3.2. Cabane GM (Multi-technique Goniometer)

Cette cabane est équipée d'un goniomètre prévu pour les techniques de diffraction (diffraction de surface, en incidence rasante, réflectivité). Cet instrument de recherche est très bien adapté à l'étude des surfaces libres de liquides.

A.5.3.3. Cabane SUV (Surface under Ultra-high Vacuum)

Cette cabane dispose d'un diffractomètre conçu pour les études de surfaces et d'interfaces en diffusion de rayons X et spectroscopie d'absorption. Sur la chambre UHV est implanté un RHEED (suivi in situ des modes de croissance de couches). Par ailleurs, une chambre MBE avec caractérisation LEED-Auger est couplée à cet instrument.

A.5.4. Mesures

A.5.4.1. Conformation géométrique

Si nous "éclairons" une surface avec des rayons X en incidence très faible, c'est-à-dire si l'angle d'incidence est très proche de l'angle de réflexion totale, nous pouvons espérer "sonder" l'extrême surface de l'échantillon étudié, en augmentant la surface irradiée tout en diminuant, dans notre cas, la contribution du substrat de platine. Cette conformation expérimentale convient parfaitement à l'étude de l'interface électrochimique comme à l'étude des systèmes adsorbat-substrat. En effet, pour nos expérimentations électrochimiques in situ au seuil K du cuivre, l'absorption par l'électrolyte reste faible si l'épaisseur du liquide traversé se situe aux environs du millimètre. En outre, si la concentration en ions de même numéro atomique que l'élément étudié reste très faible, il n'y aura pas de perturbation significative du signal EXAFS enregistré.

A.5.4.2. Mesures par fluorescence

Pour mesurer le coefficient d'absorption, nous pouvons tirer parti de la modulation de l'intensité des "sous-produits" de la désexcitation (fluorescence X, émission d'électrons). Dans notre étude, comme nous travaillons sur des systèmes dilués (monocouche ou fraction de monocouche), nous avons enregistré les spectres EXAFS en mode fluorescence en remarquant que ce signal contient toute l'information du signal EXAFS acquis en transmission. En outre, l'utilisation d'un substrat massif comme les monocristaux de platine absorbe fortement le faisceau X transmis et empêche une mesure directe.

Les mesures ont été réalisées en mode de détection par fluorescence au seuil K (transition depuis le niveau 1 s vers les états libres et le continuum) du cuivre (8979 eV). L'intensité du signal de fluorescence X est directement proportionnelle à l'absorption. Cette technique est la seule exploitable lorsque la concentration de l'élément analysé devient très faible, comme dans le cas de nos études (fraction de monocouche). La détection est assurée par un détecteur solide multi-éléments au germanium (Canberra). Cet appareillage fonctionne avec trente cristaux de détection, ce qui lui confère des qualités exceptionnelles dans l'analyse d'ultra-traces. Ce détecteur possède de plus une très bonne résolution en énergie (≈ 200 eV). Cette résolution permet d'éliminer les fluorescences parasites, le rayonnement Compton diffusé, ainsi que la diffusion élastique.

Bibliographie

- 1 B.K. Teo, P.A. Lee, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 2815
- 2 D.E. Sayer, E.A. Stern, F.W. Lythe, Physical Review Letter, 27 (1991) 1024
- 3 R. Cortes, Cours Absorption X. CNRS-LURE (1991)
- 4 Ecole d'été Rayonnement Synchrotron, Aussois 1986
- 5 A. Michalowicz, Thèse (1990), Université du Val de Marne. Paris.
- 6 Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Volume I: Theory, Instruments and Methods. Volume II: applications to solid state physics and chemistry. (HERCULES). Les Editions de Physique/Springer-Verlag. Les Ulis 1994
- 7 Programme ESRF (sur internet : <http://www.esrf.fr>).
- 8 SEDEM, a Software Package for EXAFS data extraction and modelling, D. Aberdam, J. Synchrotron Rad., 5(1998) 1287
- 9 <http://millenia.cars.aps.anl.gov/~newville/ifeffit/>

Annexe B. Fonctions de sensibilité et cellule à couche mince

B.1. Fonctions de sensibilité

Pour analyser les mesures d'impédances que nous avons réalisées aux chapitres II et III, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés (cf. II.3). Pour calculer la distance d'état objet-modèle, nous avons utilisé les distances dans le plan complexe comme le rappelle la formule suivante :

$$d_{O-M} = \sum_{i=1}^n |Y_{i_{\text{exp}}} - Y_{i_{\text{th}}}|^2 \quad (1)$$

où n est le nombre de point de mesures (en fréquence dans notre cas)

$Y_{i_{\text{exp}}}$ la grandeur expérimentale choisie (impédance ou admittance)

$Y_{i_{\text{th}}}$ la grandeur théorique correspondante (dans le cas d'une électrosorption simple étudiée au chapitre II, $Y_{i_{\text{th}}}$ est une fonction de la forme $Y_{i_{\text{th}}}=f(\omega_i, R_e, C, C_1, R_1)$)

Nous pouvons décomposer l'expression (1) suivant les parties réelles et imaginaires :

$$d_{O-M} = \sum_{i=1}^n \left[\left(\text{Re}(Y_{i_{\text{exp}}}) - \text{Re}(Y_{i_{\text{th}}}) \right)^2 + \left(\text{Im}(Y_{i_{\text{exp}}}) - \text{Im}(Y_{i_{\text{th}}}) \right)^2 \right] \quad (2)$$

$$d_{O-M} = \sum_{i=1}^n \left(\text{Re}(Y_{i_{\text{exp}}}) - \text{Re}(Y_{i_{\text{th}}}) \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(\text{Im}(Y_{i_{\text{exp}}}) - \text{Im}(Y_{i_{\text{th}}}) \right)^2 \quad (3)$$

Nous devons alors en fait considérer deux séries de mesures indépendantes sur les parties réelles et les parties imaginaires. Nous retrouvons alors le cas classique et nous pouvons essayer de déterminer des fonctions de sensibilité [1] par rapport à un paramètre p_k :

$$\frac{\partial d_{O-M}}{\partial p_k} = 2 \sum_{i=1}^n \left(\text{Re}(Y_{i_{\text{exp}}}) - \text{Re}(Y_{i_{\text{th}}}) \right) \frac{\partial \text{Re}(Y_{i_{\text{th}}})}{\partial p_k} + 2 \sum_{i=1}^n \left(\text{Im}(Y_{i_{\text{exp}}}) - \text{Im}(Y_{i_{\text{th}}}) \right) \frac{\partial \text{Im}(Y_{i_{\text{th}}})}{\partial p_k}$$

et par analogie, nous pouvons définir deux fonctions de sensibilité, l'une correspondant à la partie réelle des mesures :

$$\sigma_{k \text{ Re}} = \frac{\partial \text{Re}(Y_{i_{\text{th}}})}{\partial p_k}$$

l'autre correspondant à la partie imaginaire des mesures :

$$\sigma_{k \text{ Im}} = \frac{\partial \text{Im}(Y_{i_{th}})}{\partial p_k}$$

Nous avons, dans la suite, tracé les fonctions de sensibilité relatives $p_k \sigma_k$ pour quelques-uns des systèmes. Nous montrons que nous ne pouvons espérer déterminer un paramètre du modèle avec précision que si sa fonction de sensibilité relative n'est pas trop faible par rapport à celles des autres paramètres et par rapport à la grandeur mesurée (dont elle conserve l'unité).

La figure 29 présente les fonctions de sensibilité en partie réelle du modèle par rapport au différent paramètre dans les conditions du paragraphe II.3.1.1 (état habituel dans l'acide sulfurique) :

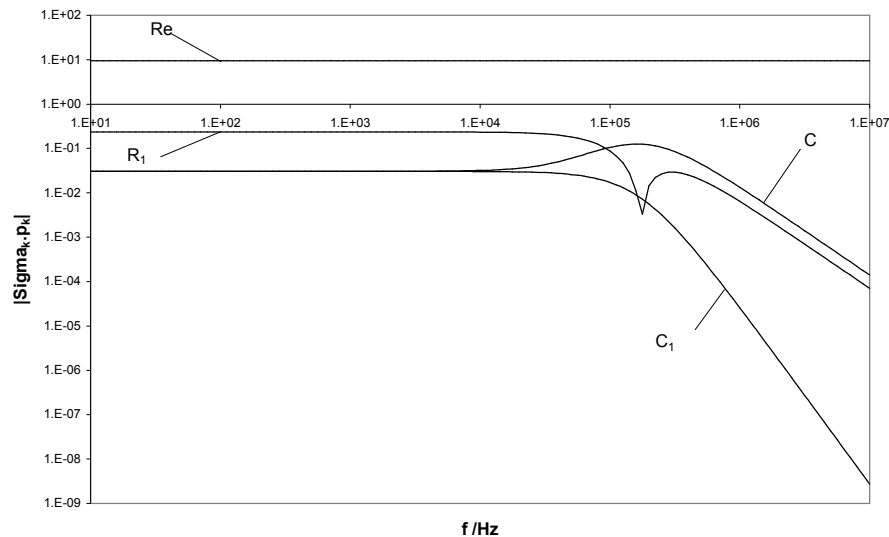


figure 29 Fonctions de sensibilité lors de l'identification sur la partie réelle de l'impédance

Nous constatons sur la figure 29 que la fonction de sensibilité relative associée à la résistance de l'électrolyte est très supérieure aux autres fonctions de sensibilité. Ceci indique que la détermination de la résistance de l'électrolyte risque de se réaliser au détriment des autres paramètres. En particulier, nous remarquons qu'une diminution de la résistance de l'électrolyte permettrait une meilleure détermination de la résistance d'adsorption R_1 et donc de la cinétique associée à l'électrosorption.

La figure 30 présente les fonctions de sensibilité dans les mêmes conditions, mais pour la partie imaginaire :

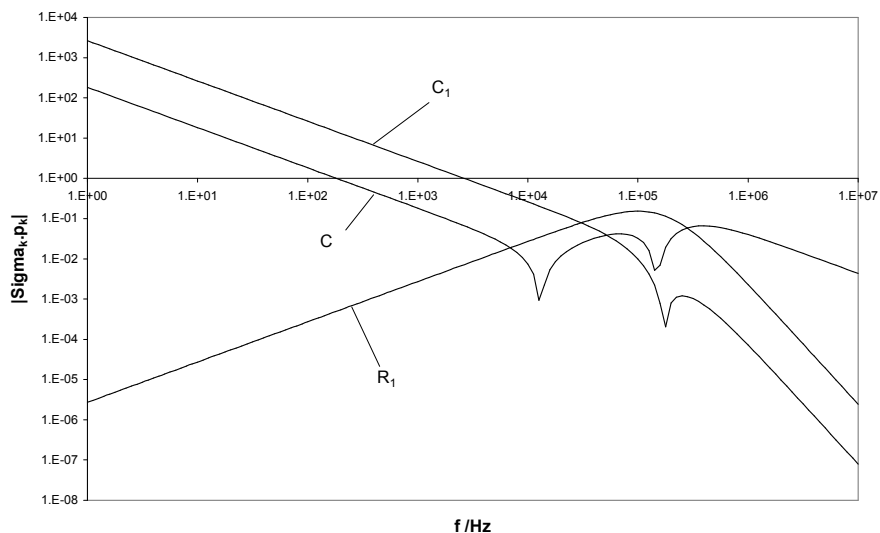


figure 30 Fonctions de sensibilité lors de l'identification sur la partie imaginaire de l'impédance (même système que pour la figure 29).

Nous constatons qu'il n'y a pas de courbe pour la fonction de sensibilité de la résistance d'électrolyte sur la figure 30. En effet, sa sensibilité est nulle car une variation de la résistance d'électrolyte ne modifie que la partie réelle des données du modèle, la partie imaginaire restant inchangée. Ceci devrait permettre de mieux déterminer les autres paramètres. Cependant, même dans ces conditions, la résistance R_1 tend à être masquée pour la majorité des fréquences, sauf dans une zone autour de 100 kHz, ce qui montre de nouveau l'importance des mesures à haute fréquence. Toutefois l'absence de sensibilité sur la résistance de l'électrolyte ne doit pas faire oublier que la valeur importante de la chute ohmique induit une baisse de précision sur les parties imaginaires et donc une identification uniquement sur les parties imaginaires de l'impédance ne résout pas tous les problèmes de précision sur la détermination des paramètres.

Nous retrouvons le même type de problème lors des identifications en utilisant l'admittance. Nous avons représenté sur la figure 31 les évolutions des fonctions de sensibilité dans les conditions du paragraphe III.3.1.1 (état habituel en milieu perchlorique avec support NaClO_4) :

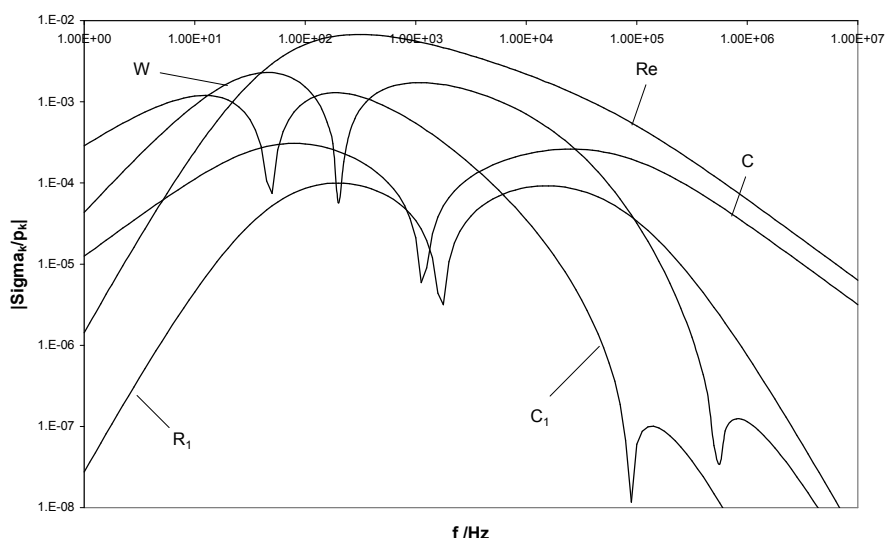


figure 31 Fonctions de sensibilité lors de l'identification sur la partie imaginaire de l'admittance (état habituel d'électrosorption de H^+ avec support perchlorate).

Sur la figure 31, nous observons toujours l'importance de la résistance de l'électrolyte dans la détermination des paramètres du circuit équivalent. En particulier, nous observons que le paramètre de l'impédance de Warburg ne possède une sensibilité supérieure aux autres paramètres que sur une faible plage de fréquence. Ceci peut entraîner une incertitude importante sur le paramètre de l'impédance de Warburg et, par suite, sur la valence d'électrosorption associée.

La réduction de la chute ohmique devrait être une voie pour améliorer la précision sur les paramètres lors de l'identification paramétrique.

B.2. Cellule à couche mince d'électrolyte

Avec le montage du dipping que nous avons utilisé pour les mesures d'impédance, la résistance de l'électrolyte est importante et tend à masquer les autres phénomènes comme nous l'avons observé précédemment.

A défaut de pouvoir améliorer la conductivité de l'électrolyte, le choix d'une électrode cylindrique ou sphérique, permettant de minimiser la chute ohmique, n'est pas possible pour un monocristal. De plus, son montage en bout d'une ligne coaxiale (réflectométrie) pour avoir une correction automatique de résistance est difficile.

Nous présentons sur la figure 32 une proposition de montage visant à diminuer la chute ohmique :

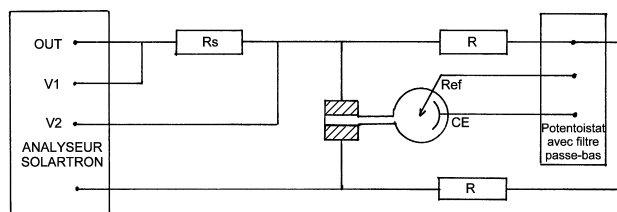


figure 32 Schéma d'un montage pour des mesures d'impédance en haute-fréquence sur monocristaux avec faible chute ohmique

La solution proposée sur la figure 32 consiste à utiliser deux monocristaux identiques, dont nous mesurerions les impédances en série, mais qui sont polarisées au même potentiel par un potentiostat au moyen de deux fortes résistances R. Ils constituent une cellule à couche assez mince (quelques centaines de μm), dont la référence et la contre-électrode peuvent être reportées dans un compartiment annexe. Nous pourrions ramener la résistance de l'électrolyte à des valeurs inférieures à l'ohm, quelques dixièmes d'ohm étant envisageables. Nous pourrions alors déterminer les autres paramètres du circuit équivalent avec plus de précision comme le montrent les fonctions de sensibilité, sur la figure 33 :

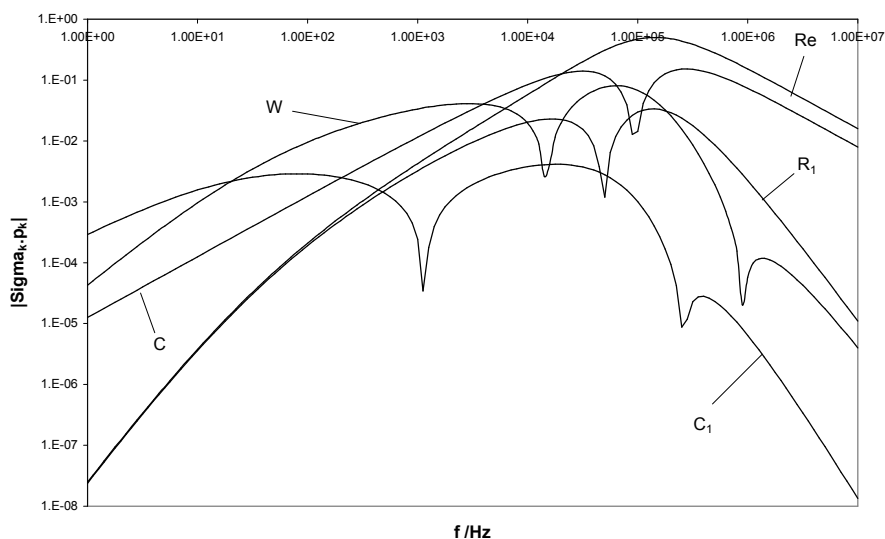


figure 33 Fonctions de sensibilité dans les mêmes conditions que pour la figure 31, sauf une résistance de l'électrolyte de 1 Ω au lieu de 50 Ω .

Comme nous l'observons sur la figure 33, la plage de sensibilité du paramètre de l'impédance de Warburg est beaucoup plus grande que sur la figure 31, laissant espérer une meilleure détermination du paramètre correspondant.

Enfin, dans une cellule à couche mince, nous limiterions beaucoup les phénomènes de contamination au cours du temps, compte tenu du très faible volume de solution présente.

1 Jacques Richalet, Pratique de l'identification, Hermès, Paris, 1991

Annexe C. Cellule pour l'absorption X

Légende cellule

- 1 – Monocristal Pt(111)
- 2 – Contre-Electrode Pt (soudée sur tube verre au calcium)
- 3 – Electrode Auxiliaire Pt (soudée sur tube verre au calcium)
- 4 – Luggin – Sortie Electrolyte (tube PTFE souple)
- 5 – Arrivée Electrolyte (tube PTFE souple)
- 6 – Corps de Cellule en PTFE
- 7 – Films Polyéthylène
- 8 – Piston PTFE support du Cristal (hydrophobe)
- 9 – Bague PTFE – Tension et Etanchéité des films de Polyéthylène
- 10 – Bague support de Cellule
- 11 – Etrier de fixation sur platine Goniométrique
- 12 – Cloche avec fenêtre en Kapton (couverture N₂)
- 13 – Réservoir d'électrolyte (couverture Ar – dégazage permanent)
- 14 – Compartiment de l'électrode de Référence

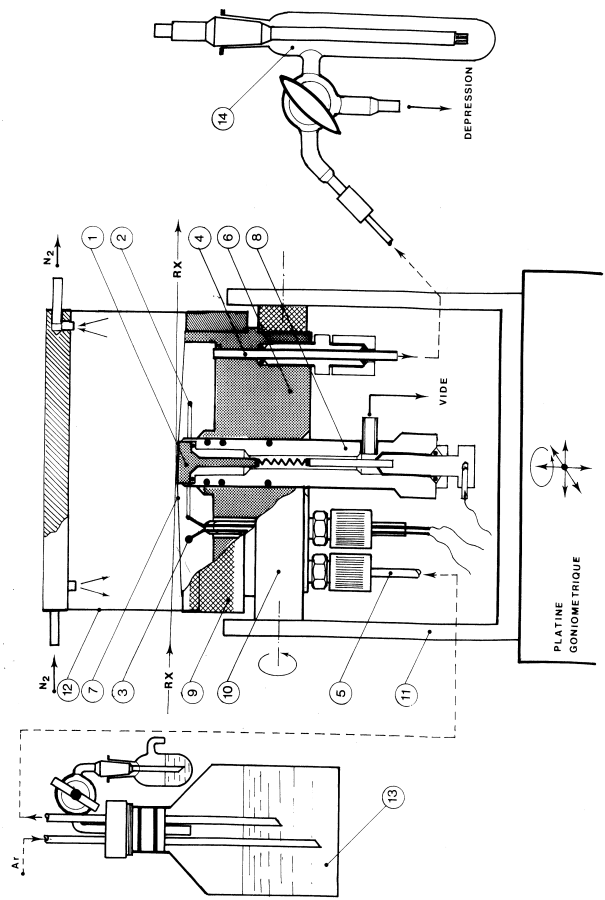


figure 34 Schéma de la cellule pour l'absorption X