Etude de l'effet de prétraitements sur la topographie des surfaces orientées de platine par deux méthodes indépendantes : voltammétrie et STM

J. Clavilier, J. Orts, J. M. Feliu

► To cite this version:

J. Clavilier, J. Orts, J. M. Feliu. Etude de l'effet de prétraitements sur la topographie des surfaces orientées de platine par deux méthodes indépendantes : voltammétrie et STM. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C1), pp.C1-303-C1-308. 10.1051/jp4:1994122 . jpa-00252464

HAL Id: jpa-00252464

<https://hal.science/jpa-00252464>

Submitted on 1 Jan 1994

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

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

Etude de l'effet de prétraitements sur la topographie des surfaces orientées de platine par deux méthodes indépendantes : voltammétrie et STM

J. CLAVILIER, J.M. ORTS* et J.M. FELIU*

L.E.I. du C.N.R.S., 1 Pl. A. Briand, 92195 Meudon, France

** Departament de Química-Física, Universitat d'Alacant, Apartat 99, 03080 Alacant, Spain*

Abstract.

In this paper a correlation is made between the voltammetric profile and STM topography of Pt(100) surfaces prepared under different conditions. Surfaces with larger ordered domains are obtained when oxygen adsorption on the surface is avoided. The effect of strongly adsorbed species is also studied.

Introduction

L'étude des interfaces solide-liquide a été ralentie par le manque de techniques d'étude de la structure superficielle des matériaux immergés dans une phase condensée. L'électrochimie a pu résoudre partiellement ce problème en sélectionnant des réactions comme sondes sensibles à la structure superficielle. Cette approche a été appliquée aux électrodes de platine orienté (111) et aux surfaces vicinales(1). La spécificité et la précision des mesures voltammétriques s'est révélée comparable aux meilleures données obtenues sous ultra-vide.

Le cas de Pt(100) apparaît plus complexe. Cette orientation donne différents profils voltammétriques en changeant le traitement thermique appliqué à l'échantillon. Par comparaison avec des surfaces à marches ou avec la surface Pt(100) perturbée électrochimiquement on a pu attribuer ces profils à des différences d'ordre dans la couche superficielle. On en a conclu que les surfaces ayant subi l'effet de l'adsorption d'oxygène sont moins ordonnées que celles traitées sous atmosphère réductrice. On a mis en évidence que les différents profils voltammétriques obtenus avec différents électrolytes étaient invariants après le transfert de l'électrode de l'un à l'autre, pourvu que la surface soit maintenue à l'abri de l'oxygène(2). Le voltammogramme ne répond qu'à la structure de la surface telle qu'elle résulte du traitement thermique. Les différents anions de ces électrolytes ne pourraient ainsi induire aucune modification permanente de l'état initial de la surface. L'objet de ce travail est essentiellement d'étudier par microscopie d'effet

tunnel (STM) les topographies de la surface Pt(100) correspondant aux différents voltammogrammes ainsi que l'effet d'adsorbats fortement liés.

Méthode expérimentale

Les échantillons ont été préparés à partir de monocristaux sphériques de platine, par une technique décrite antérieurement(3). Ils ont été traités thermiquement à la flamme gaz-oxygène et refroidis à l'air ou dans un mélange $H_2 + Ar$. Les traitements d'adsorption de I_2 , CO ou bismuth ont été faits après le refroidissement initial des échantillons dans chacune des conditions précédentes. L'adsorption électrochimique d'oxygène a été faite par cyclage voltamétrique (40 cycles) entre 0.06 et 1.4 V RHE d'un échantillon refroidi en atmosphère réductrice. Les images STM ont été obtenues avec un système Nanoscope III, à l'air, avec des pointes Pt-Ir 90:10.

Résultats

La figure 1 montre les voltammogrammes typiques de l'électrode Pt(100) dans l'acide sulfurique 0.5M. Celui de la figure 1a correspond à une surface refroidie dans le mélange $H_2 + Ar$. Ces surfaces adsorbent peu l'oxygène atmosphérique(4). La figure 1b correspond à une électrode refroidie à l'air. La quantité d'oxygène fixée sur cette surface est maximum, soit de $210 \mu C.cm^{-2}$.

Figure 1. Effet du prétraitement sur les profils voltamétriques de la désorption de l'hydrogène de l'électrode Pt(100) dans l'acide sulfurique 0.5 M. (a) Refroidissement en atmosphère réductrice, (b) à l'air, (c) après cyclage électrochimique.

Le voltammogramme de la figure 1c est obtenu avec l'électrode cyclée. On constate sur ces trois figures la diminution de l'état d'adsorption à 0.37 V RHE, que l'on a attribué à une perte de l'ordre à grande distance sur les domaines (100) ordonnés(2,4). Ceci a été confirmé par l'absence de cet état sur les surfaces possédant des terrasses (100) étroites(3).

Topographie de Pt(100) à l'air.-

Bien que l'exposition d'une surface de platine à l'atmosphère aboutit à sa contamination, on a constaté dans ce travail qu'elle n'empêche pas son observation topographique. Pour cela on a comparé la topographie à l'air d'une surface de Pt(111) après traitement thermique et cyclage électrochimique (Figure 2) à celle obtenue in-situ par Itaya(5). Les images obtenues dans les deux cas sont identiques.

La contamination de la surface après l'examen STM a été déterminée électrochimiquement. On a constaté une perte d'adsorption d'hydrogène d'environ 50% sans observer de modification notable de la topographie STM.

Sur la figure 3 on a représenté les images STM des trois états de la surface Pt(100) dont les voltammogrammes sont ceux de la figure 1. Quand l'échantillon est refroidi en atmosphère réductrice on peut remarquer la présence de très grandes terrasses atomiquement plates portant

(a)

(b)

Figure 2. Topographies STM, à l'air, de surfaces Pt(111) après traitement thermique (a) et cyclage électrochimique (b).

(a)

(b)

(c)

(d)

Figure 3. (a-c) Topographies STM, à l'air, de surfaces Pt(100) correspondant aux voltammogrammes de la figure 1 ((a-c); (d) détail de la surface (c) montrant la perturbation de la topographie.

quelques îlots, en même temps qu'une distribution clairsemée de zones lacunaires de profondeur monoatomique (Fig. 3a). Ilots et lacunes sont limités par des marches parallèles aux directions des rangées denses. Sur la figure 3b, obtenue après refroidissement à l'air, la surface apparaît moins uniforme, des structures à différents niveaux atomiques sont visibles, en particulier un fin réseau de terrasses étroites parallèles aux rangées denses. Sur la figure 3c on observe une fragmentation de l'image qui aurait été observée sur la surface non perturbée. Cette fragmentation fait apparaître des grains de hauteur monoatomique qui conduit à une rupture de l'ordre à grande distance sans pour autant modifier l'enveloppe de la topographie initiale.

On observe une grande différence de dimension des grains formés sur les surfaces Pt(100) et Pt(111) perturbées. Dans le premier cas ces grains conservent une hauteur en moyenne monoatomique (Fig. 3d) alors que dans le second cas ils se développent en hauteur (de 2 à 5 nm d'après la figure 2). Cette différence permet de comprendre pourquoi il est plus aisé de restaurer l'ordre à grande distance sur Pt(100) perturbée que sur Pt(111).

Topographie de Pt(100) en présence d'un adsorbat.-

Certaines espèces irréversiblement adsorbées sont utilisées pour la protection des échantillons de Pt(111) et Pt(100) ordonnés dans les phases préparatoires des expériences électrochimiques(6). Après leur désorption forcée, le voltammogramme reste identique à celui qui aurait été donné directement par le traitement thermique de l'électrode. Ces espèces offrent le moyen d'éviter la contamination des échantillons pendant leur exposition à l'air.

La figure 4 montre trois aspects de la surface Pt(100) refroidie dans le mélange $H_2 + Ar$ puis recouverte par l'iode, le monoxyde de carbone ou le bismuth. Dans les trois cas la topographie est similaire. Ces images offrent un aspect commun avec les surfaces Au(100) en solution(7). L'apparition des îlots notablement plus importante que sur l'image en l'absence d'adsorbat de la figure 3a montre la grande mobilité des atomes de la surface induite par les adsorbats qui conduisent à la structure (1x1) du substrat(8). Les atomes formant les îlots pourraient donc provenir de la formation des zones lacunaires formées dans les grandes terrasses de la couche superficielle et pourraient également fournir l'excédent d'atomes permettant la reconstruction réversible $(1 \times 1) \rightleftharpoons (5 \times 20)$. Cette dernière structure exige un excès de 20% d'atomes sur la première.

La présence des îlots semble plus fréquente sur une surface usagée que sur une surface fraîchement préparée. La disposition des îlots de forme carrée loin ou près des bords des terrasses est une différence avec l'observation faite sur les surfaces Au(100) et constitue l'une des caractéristiques les plus intéressantes à envisager dans la suite, liée à la dynamique de la formation de ces îlots.

(a)

(b)

Figure 4. Topographies STM, à l'air, de surfaces Pt(100) traitées en atmosphère réductrice et protégées par adsorption d'iode (a), et de bismuth (b).

Remerciements.

J. M. F. veut remercier la Conselleria de Cultura i Educació y Ciència de la Generalitat Valenciana (ESPANYA) pour le financement du STM. J. C. remercie également cet organisme pour l'attribution d'une bourse de séjour de deux mois au D.Q.F.U.A.

Références.

- [1]. J. Clavilier, K. El Achi, A. Rodes. Chem. Phys. 141 (1990) 1.
- [2]. A. Rodes, J. Clavilier, J. M. Orts, J. M Feliu, A. Aldaz. J. Electroanal. Chem. 338 (1992) 317.
- [3]. J. Clavilier, D. Armand, S. G. Sun, M. Petit. J. Electroanal. Chem. 205 (1986) 287.
- [4]. A. Rodes, M. A. Zamakhchari, K. El Achi, J. Clavilier. J. Electroanal. Chem. 305 (1991) 115.
- [5]. K. Itaya, S. Sugawara, K. Sashikata, N. Furuya. J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 515.
- [6]. D. Zurawski, L. Rice, M. Hourani, A. Wieckowski. J. Electroanal. Chem. 230 (1987) 221.
- [7]. H. Honbo, K. Itaya. J. Chim. Phys. 88 (1991) 1477.
- [8]. C. M. Vitus, S. C. Chang, B. C. Schardt, M. J. Weaver. J. Phys. Chem. 95 (1991) 7559.