Etude par microscopie à effet tunnel en milieu H_2SO_4 0,05 M de la surstructure chimisorbée $\text{Pt}(100)\text{-c}(2\times 2)\text{S}$

V. Maurice, P. Marcus

► To cite this version:

V. Maurice, P. Marcus. Etude par microscopie à effet tunnel en milieu H_2SO_4 0,05 M de la surstructure chimisorbée $\text{Pt}(100)\text{-c}(2\times 2)\text{S}$. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C1), pp.C1-309-C1-313. 10.1051/jp4:1994123 . jpa-00252465

HAL Id: jpa-00252465

<https://hal.science/jpa-00252465>

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 par microscopie à effet tunnel en milieu H_2SO_4 0,05 M de la surstructure chimisorbée $\text{Pt}(100)\text{-c}(2\times 2)\text{S}$

V. MAURICE et P. MARCUS

Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, URA 425 du CNRS, Université Paris VI, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris cedex 05, France

Abstract: Saturated sulfur monolayers chemisorbed on $\text{Pt}(100)$ single crystal surfaces, prepared in reversible adsorption conditions in gaseous phase, have been studied in 0.05 M H_2SO_4 by scanning tunneling microscopy. A surface adlattice with $c(2\times 2)$ periodicity corresponding to the $\text{Pt}(100)\text{-c}(2\times 2)\text{S}$ interface is observed in the range of cathodic polarization of the sample corresponding to hydrogen adsorption/desorption on clean platinum and to the double layer region. Intensity maxima and fourfold hollow adsorption sites are deduced for the S adatoms from the images.

Résumé: La monocouche saturée de soufre chimisorbé sur platine monocristallin (100), préparée dans des conditions d'adsorption réversible en milieu gazeux, a été étudiée en milieu acide aqueux H_2SO_4 0,05 M par microscopie à effet tunnel. Un réseau de surface de périodicité $c(2\times 2)$ correspondant à l'interface $\text{Pt}(100)\text{-c}(2\times 2)\text{S}$ est observé pour des potentiels cathodiques de polarisation de l'échantillon correspondant au domaine d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur platine propre et au domaine de la double couche. Des maxima d'intensité du courant tunnel et des sites quaternaires creux sont déduits des images pour les adatomes de soufre.

1. Introduction

En milieu aqueux acide, le soufre chimisorbé sur platine monocristallin empoisonne la réaction d'adsorption d'hydrogène à sous-potentiel et ralentit la réaction de dégagement d'hydrogène [1,2]. Ces effets peuvent être décrits sur les faces orientées (111) et (100) au moyen d'un modèle atomistique d'empoisonnement [3] faisant intervenir un double mécanisme avec un effet prépondérant de blocage des sites par le soufre et un effet énergétique secondaire sur les sites non occupés par le soufre. La validité de ce modèle suppose cependant, sur la base des données obtenues en phase gazeuse, que le soufre chimisorbé s'ordonne de façon à former des surstructures périodiques qui restent stables en milieu aqueux acide. Il n'existe aucune preuve expérimentale du caractère ordonné de ces monocouches *in situ*. Ce travail a pour objectif la caractérisation structurale *in situ* en milieu aqueux acide H_2SO_4 0,05 M de la monocouche saturée de S chimisorbé sur $\text{Pt}(100)$ au moyen de la microscopie à effet tunnel (STM).

L'adsorption du soufre sur platine monocristallin en phase gazeuse a été étudiée sous ultra-vide au moyen des techniques de caractérisation de surface [4,5]. Sur la face (100), le soufre forme des surstructures ordonnées qui varient en fonction du taux de recouvrement Θ : $p(2\times 2)$ pour $\Theta=0,25$ et $c(2\times 2)$ pour $\Theta=0,50$ (Θ étant le nombre d'atomes de soufre adsorbé par atome de surface de platine). Cette dernière surstructure correspond à la saturation de la monocouche chimisorbée avec un atome de S pour deux atomes de Pt. Ces monocouches chimisorbées bloquent à des degrés divers la réaction dissociative d'adsorption d'hydrogène gazeux faisant du soufre un poison majeur des réactions catalytiques d'hydrogénation [6,7]. La surstructure $\text{Pt}(100)\text{-c}(2\times 2)\text{S}$ a également été caractérisée *ex situ* sous ultra-vide après adsorption à partir d'une solution aqueuse de Na_2S [8].

La microscopie à effet tunnel est devenue un outil privilégié de caractérisation structurale *in situ* à l'échelle atomique d'interfaces de type métal-gaz et métal-liquide du fait de sa capacité à opérer dans des conditions de pression atmosphérique et en milieu liquide. De précédentes études ont confirmées que des surstructures chimisorbées telles que celles correspondant aux systèmes $\text{Pt}(100)\text{-I}$ et $\text{Pt}(100)\text{-CO}$ pouvaient être étudiées à l'échelle atomique en milieu

liquide [9] par STM. Dans ce travail, nous avons mis à profit la propriété qu'a le soufre d'être fortement chimisorbé sur le platine [10], et d'être stable à l'air [11]. La monocouche chimisorbée a ainsi pu être préparée *ex situ* dans des conditions d'adsorption réversible en milieu gazeux puis transférée à l'air vers la cellule électrochimique dans laquelle sont effectuées les analyses par microscopie à effet tunnel.

2. Conditions expérimentales

Les monocouches de soufre chimisorbé ont été préparées dans des conditions d'adsorption réversible par mise en équilibre de l'échantillon avec un mélange $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ de concentration en H_2S inférieure à la concentration correspondant à la formation du sulfure PtS , soit un mélange de 0,3 atm de pression totale et de pression partielle 8×10^{-4} en H_2S . A 625 K, ces conditions permettent d'obtenir à l'équilibre la monocouche saturée sur Pt [10,11]. L'échantillon était préalablement recuit sous flux atmosphérique d'oxygène puis d'hydrogène afin d'éliminer les impuretés de surface. La quantité de soufre chimisorbé était mesurée par comptage de l'activité de l'échantillon résultant de l'utilisation du radiotraceur ^{35}S . Sur Pt(100), nous avons mesuré $36 \pm 3 \text{ ng.cm}^{-2}$ ($\Theta = 0,52 \pm 0,04$) pour la saturation de la monocouche.

Les mesures de STM ont été réalisées avec un Nanoscope III (Digital Instruments). Le balayage maximum en X et Y de la tête utilisée est de 700 nm. Toutes les images obtenues avec la résolution atomique latérale sont des images de type courant enregistrées dans le mode "hauteur constante", avec un balayage rapide de la pointe. Le courant d'asservissement, I_t , utilisé était alors compris entre 5 et 20 nA et la tension de polarisation tunnel, V_t , était de 10 à 50 mV positive ou négative. Il est probable que ces forts courant d'asservissement induisent des forces répulsives de contact entre pointe et échantillon et un régime de déformation élastique de l'interface [12,13]. Pour les mesures *in situ* en milieu liquide avec contrôle électrochimique, un bipotentiostat permet de faire varier ou de fixer indépendamment le potentiel de l'échantillon et celui de la pointe par rapport à l'électrode de référence. Une pseudo-électrode de référence en platine a été utilisée. Sa dérive en potentiel n'excédait pas 50 mV pendant le temps nécessaire aux mesures microscopiques. Son potentiel était d'environ + 750 mV/ERH. Les pointes STM étaient préparées par électroérosion d'un fil de tungstène dans KOH 1M. Elles étaient ensuite enduites de vernis ou de cire Apiezon afin d'obtenir des courants faradiques inférieurs à 0,5 nA.

Le protocole expérimental était le suivant: après préparation des monocouches de S chimisorbé, l'échantillon était transféré à l'air pendant 3 à 4 minutes pour assemblage de la cellule électrochimique et immersion dans H_2SO_4 0,05 M. Un premier voltamogramme était alors réalisé depuis le potentiel d'immersion (environ + 750 mV/ERH) jusqu'à la borne de dégagement d'hydrogène (+ 50 mV/ERH) à une vitesse de 50 mV.sec^{-1} . Le potentiel était ensuite cyclé entre la borne de dégagement d'hydrogène et le début de la vague d'oxydation (environ + 650 mV/ERH) à la même vitesse. Ces voltamogrammes étaient totalement plats. L'absence de la vague de réduction d'oxygène lors du premier balayage cathodique et l'absence des pics correspondant à l'adsorption/désorption d'hydrogène habituellement enregistrés sur une électrode non-soufrée indiquent un empoisonnement total de l'adsorption d'oxygène pendant le transfert à l'air ainsi que le blocage de l'adsorption des protons en milieu acide. Les mesures microscopiques étaient alors réalisées en maintenant l'échantillon à des potentiels fixes compris entre + 650 et + 150 mV/ERH.

3. Résultats et Discussion

La figure 1 montre une image topographique enregistrée dans le domaine de potentiel de la double couche à une échelle de $(100 \times 100) \text{ nm}^2$. A ce grossissement, la surface se caractérise par la présence de terrasses et de marches. La largeur moyenne des terrasses dans cette image est d'environ 11 nm à l'exception du centre de l'image où la largeur peut s'étendre jusqu'à 21 nm environ. Un histogramme de hauteur après ajustement du plan moyen des terrasses à l'horizontale, révèle une distribution statistique des hauteurs de marches compatible avec un plan atomique (100) (0,2 nm) pour les marches correspondant aux terrasses les plus étroites, et compatible avec deux plans atomiques (100) (0,4 nm) pour les marches correspondant aux terrasses les plus larges. Ces mesures permettent de déduire une désorientation moyenne de 1° par rapport au plan des terrasses. Cette désorientation est de l'ordre de l'incertitude de mesure de $\pm 1^\circ$ lors de l'orientation du cristal par diffraction en retour des rayons X.

La figure 2 montre une image courant enregistrée au même potentiel et à l'échelle atomique de $(10 \times 10) \text{ nm}^2$. Des maxima du courant tunnel arrangés de façon périodique sont visibles. La transformée de Fourier de cette image indique une fréquence fondamentale correspondant à une distance spatiale de $0,39 \pm 0,01 \text{ nm}$ avec une fréquence équivalente à $90 \pm 3^\circ$. Ces mesures sont en excellent accord avec les paramètres cristallins d'un réseau de surface $c(2 \times 2)$ sur Pt(100) ($0,392 \text{ nm}$ et 90°), ce qui permet de conclure que ce réseau de surface est celui de la monocouche de soufre chimisorbé. Deux types de motifs sont visibles dans l'image montrée sur la figure 2. Le premier type de motif est montré sur la figure 3. Il correspond à une maille unitaire $c(2 \times 2)$ et se caractérise par une périodicité à longue distance sur toute l'image. Ce type de motif a pu être enregistré indépendamment du potentiel électrochimique dans le domaine de la double couche. De plus, le fait qu'il ait pu être enregistré après plusieurs cycles de variation de potentiel jusqu'à la borne de dégagement d'hydrogène démontre la stabilité de la monocouche ordonnée de soufre chimisorbé

Fig. 1: Image topographique non-filtrée mesurée en solution H_2SO_4 0,05 M et montrant les marches et terrasses du substrat; conditions: $X \times Y = (100 \times 100) \text{ nm}^2$, $Z = 5 \text{ nm}$, $E = + 570 \text{ mV/ERH}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, $V_t = -100 \text{ mV}$.

dans un domaine de potentiel électrochimique allant de la borne de dégagement d'hydrogène jusqu'au début de la vague d'oxidation. Le deuxième type de motif est montré sur la figure 4. Il se caractérise par un maximum local prononcé d'intensité tunnel qui masque le premier type de motif et par une périodicité peu étendue à longue distance. La reproductibilité de ce type de motif variait en fonction des balayages successifs d'une image à l'autre et n'était pas contrôlable par ajustement du potentiel électrochimique indiquant une grande sensibilité aux interactions entre pointe et surface pendant l'enregistrement de l'image.

La maille unitaire $c(2 \times 2)$ montrée sur la figure 3 se caractérise par trois niveaux d'intensité tunnel de façon similaire à la maille unitaire enregistrée à l'air pour le même système soufre-platine [11]. Ceci indique que la

Fig. 2: Image de type courant non-filtrée mesurée en solution H_2SO_4 0,05 M et montrant le réseau de surface correspondant à la surstructure $\text{Pt}(100)\text{-}c(2 \times 2)\text{S}$; conditions: $X \times Y = (10 \times 10) \text{ nm}^2$, $Z = 5 \text{ nA}$, $E = + 570 \text{ mV/ERH}$, $I_t = 10 \text{ nA}$, $V_t = -20 \text{ mV}$.

monocouche chimisorbée n'est pas perturbée en milieu acide par rapport à celle observée à l'air. Les niveaux maximum et minimum d'intensité ont une périodicité $c(2 \times 2)$ alors que les niveaux intermédiaires ont une périodicité (1×1) . Le fait que les maxima mesurés aient une périodicité $c(2 \times 2)$ nous amène à conclure qu'ils correspondent aux adatoms de soufre et que les minima mesurés correspondent aux sites équivalents non occupés par le soufre (adlacunes). En effet, si les adatoms de soufre correspondaient à des minima d'intensité, nous nous attendrions à mesurer des maxima avec une périodicité (1×1) correspondant aux atomes de platine, comme cela a été mesuré pour la surstructure $\text{Ni}(100)\text{-}c(2 \times 2)\text{O}$ de périodicité identique [14]. Notre conclusion est en accord avec les précédents

Fig. 3: Vue en perspective d'un détail de la fig. 2 mettant en évidence une maille unitaire de la surstructure Pt(100)-c(2x2)S; $X \times Y = (0,9 \times 0,9) \text{ nm}^2$, $Z = 2 \text{ nA}$.

résultats expérimentaux de STM [15-18] et avec des prédictions théoriques [19] qui montrent que le soufre chimisorbé donne des maxima d'intensité tunnel. Le positionnement des maxima et minima d'intensité au centre des mailles du réseau (1x1) défini par les intensités intermédiaires laisse supposer que les adatoms de S sont adsorbés en site quaternaire creux du réseau Pt(100). Cette supposition, en accord avec la règle empirique d'adsorption du S en site de coordination maximale avec la première couche du substrat [20], est toutefois basée sur l'hypothèse que les atomes de Pt contribuent de façon prépondérante à la densité d'état au niveau de Fermi à la position des intensités intermédiaires mesurées.

La figure 4 montre les maxima prononcés d'intensité mesurés localement. Ces motifs sont localisés systématiquement à l'aplomb des maxima d'intensité assignés aux adatoms de S. De plus, il y a un ordre apparent à

Fig. 4: Détail de la fig. 2 mettant en évidence le positionnement des maxima locaux d'intensité par rapport à la surstructure Pt(100)-c(2x2)S; $X \times Y = (2,4 \times 2,4) \text{ nm}^2$, $Z = 5 \text{ nA}$.

courte distance avec positionnement de ces motifs en position de second premier voisin par rapport à la maille de soufre adsorbé. A longue distance, ce positionnement correspondrait à une organisation c(2x2) par rapport à la monocouche de S ou bien p(2x2) par rapport au réseau du Pt. Nos résultats ne permettent pas d'être concluant quant à l'origine de ces motifs: ils pourraient aussi bien correspondre à des artefacts d'imagerie qu'à des espèces chimiques adsorbées. Toutefois, le fait qu'une systématique de positionnement soit mesurée indique plutôt qu'il s'agit d'espèces adsorbées. En effet, un artefact d'imagerie devrait correspondre à une distribution équiprobable du positionnement.

L'identification chimique *ex situ* par des méthodes spectroscopiques d'éventuelles espèces adsorbées peut être très critique du fait des instabilités constatées et de la procédure de transfert nécessaire. L'adsorption de contaminants présents dans la cellule constitue une possibilité pour ces motifs mesurés. Une autre possibilité est l'adsorption de sulfates possible au potentiel électrochimique où ces motifs ont été mesurés. Quelle que soit la nature chimique de ces espèces adsorbées, les images indiquent une adsorption à l'aplomb des atomes de soufre chimisorbés et un positionnement à courte distance en position de second premier voisin. Ils semblent de plus que ces espèces adsorbées soient fortement déstabilisées par les interactions entre pointe et surface.

4. Conclusions

Nous avons étudié la monocouche chimisorbée Pt(100)-c(2x2)S par STM en milieu aqueux acide H_2SO_4 0,05 M. La stabilité de cette monocouche à l'air a été mise à profit dans le protocole expérimental où la monocouche était préparée en phase gazeuse dans des conditions d'adsorption réversible puis transférée à l'air dans la cellule électrochimique. La monocouche chimisorbée bloque totalement l'adsorption d'oxygène à l'air et l'adsorption des protons à sous-potential en milieu acide. La microscopie à effet tunnel permet l'identification d'un réseau de surface c(2x2) attribué au soufre chimisorbé. Ce réseau de surface n'est pas déstabilisé par des cycles de variation du potentiel électrochimique entre la borne de dégagement d'hydrogène et le début de la vague d'oxydation. Les maxima d'intensité tunnel de la maille unitaire de surstructure sont attribués aux adatoms de soufre. Des sites quaternaires creux d'adsorption du soufre peuvent être déduits. Ces résultats apportent la preuve du caractère ordonné en milieu aqueux acide d'une monocouche de soufre chimisorbé. Des maxima locaux d'intensité moins stables sont en outre mesurés. Leur systématique de positionnement suggère qu'il s'agit d'espèces chimiques adsorbées à l'aplomb des atomes de soufre.

References

- [1] Marcus P. et Protopopoff E., Surf. Sci. 161 (1985) 533.
- [2] Protopopoff E. et Marcus P., Surf. Sci. 169 (1986) L237.
- [3] Protopopoff E. et Marcus P., J. Chim. Phys. 88 (1991) 1423.
- [4] Berthier Y., Perdureau M. et Oudar J., Surf. Sci. 36 (1973) 225.
- [5] Heegeman W., Meister K.H., Bechtol E., et Hayek R., Surf. Sci. 49 (1975) 161.
- [6] Oudar J., Catal. Rev.-Sci. Eng. 22 (1980) 171; Mater. Sci. Eng. 42 (1980) 101.
- [7] Kiskinova M.P., Surf. Sci. Rep. 3 (1988) 359.
- [8] Batina N., McCargar J.W., Salaita G.N., Lu F., Laguren-Davidson L., Lin C.-H. et Hubbard A.T., Langmuir 5 (1989) 123.
- [9] Vitus C.M., Chang S.-C., Schardt B.C. et Weaver M.J., J. Phys. Chem. 95 (1991) 7559.
- [10] Barbouth N. et Salame M., J. Catalysis 104 (1987) 240.
- [11] Maurice V. et Marcus P., Surf. Sci. 262 (1992) L59.
- [12] Mate C.M., Erlandsson R., McClelland G.M. et Chiang S., Surf. Sci. 208 (1988) 473.
- [13] Mamin H.J., Ganz E., Abraham D.W., Thomson R.E. et Clarke J., Phys. Rev. B 34 (1986) 9015.
- [14] Kopatzki E. et Behm R.J., Surf. Sci. 245 (1991) 255.
- [15] Rousset S., Gauthier S., Siboulet O., Sachs W., Belin M. et Klein J., J. Vac. Sci. Technol. A8(1) (1990) 302.
- [16] Ogletree D.F., Hwang R.Q., Zeglenski D.M., Lopez Vasquez-de-Parga A., Somorjai G.A. et Salmeron M., J. Vac. Sci. Technol. B9(2) (1991) 886.
- [17] Besenbacher B., Stensgaard I., Ruan L., Norskov J.K., Jacobsen K.W., Surf. Sci. 272 (1992) 334.
- [18] Dunphy J.C., Knight C., Sautet P., Ogletree D.F., Somorjai G.A. et Salmeron M., Surf. Sci. 280 (1993) 313.
- [19] Lang N.D., Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1114; Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 45.
- [20] McLaren J.M., Pendry J.B., Rous P.J., Saldin D.K., Somorjai G.A., Van Hove M.A. et Vvedensky D.D., A Handbook of Surface Structures, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht NL, 1988, et références incluses.