Mémoire

pour l'obtention de

L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

de l'école doctorale I-MEP2 (n°510)

Ingénierie- Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production

Université de Grenoble

Étude de l'interface électrochimique à l'aide de surfaces monocristallines caractérisées *in situ*

Présentée et soutenue publiquement par

Éric SIBERT

le **27 Avril 2012**

devant le jury composé de :

Pr. Ricardo NOGUEIRA (Président)

Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, Saint Martin d'Hères

D. R. Arnaud ETCHEBERRY (Rapporteur)

Directeur de Recherche, Institut Lavoisier, Versailles

D. R. Marie-Claire SAINT-LAGER (Rapporteuse)

Directrice de recherche, Institut Néel, Grenoble

Pr. Elena SAVINOVA (Rapporteuse)

Professeure, Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, Strasbourg

D. R. Daniel DUPREZ (Examinateur)

Directeur de Recherche, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Poitiers

Étude de l'interface électrochimique à l'aide de surfaces monocristallines caractérisées *in situ*

Table des matières

Activités de recherche 3
Introduction 3
Adsorption en milieu acide sur Pt(111) 5
Réactivité des éthers sur le platine 10
Dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111) 17
Dépôts d'or sur Pt(111) 26
Hydrures dans les nanofilms de palladium 36
Perspectives 71
Références bibliographiques 78
Curriculum Vitæ 82
Enseignement, formation et diffusion de la culture scientifique 83
Encadrement, animation et management de la recherche 84
Encadrement 84
Animation de la recherche 84
Production scientifique 85
Publication dans des revues à comité de lecture 85
Publications dans des actes de colloque avec comité de lecture 86
Communications dans des colloques 86
Thèses 88
Séminaires, workshops 89

Activités de recherche

Introduction

L'électrochimie, comme son nom l'indique, est le mariage de la chimie et de l'électricité. Cette définition permet de préciser la portée de ses champs d'applications. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les piles, les batteries, les piles à combustibles, les procédés d'électrolyse comme la synthèse chlore-soude ou la préparation de l'aluminium, la galvanoplastie mais également de manière moins évidente la corrosion des métaux. Une analyse plus fine de ces systèmes montre que l'électrochimie pourrait aussi être définie comme la rencontre entre un conducteur électronique, appelé *électrode*, et un conducteur ionique, appelé *électrolyte*. Cette rencontre entre ces deux milieux a lieu au niveau d'une interface, dite *interface électrochimique*, qui est le sujet de mes travaux de recherche, la thématique associée étant l'*électrochimie interfaciale*.

Cette interface joue un rôle crucial dans les réactions électrochimiques car elle est le lieu de rencontre entre les électrons et les espèces chimiques en solution. En première approximation, cette interface pourrait être définie comme la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte, surface d'épaisseur nulle. Définir une telle surface à l'échelle atomique est difficile. Il est plus intéressant d'étendre la définition de l'interface électrochimique à toute la zone où les propriétés des deux conducteurs, ionique et électronique, diffèrent significativement du cœur des milieux associés. Dans le cadre de mes travaux, je me suis focalisé sur l'interface constituée par le contact entre des métaux et des solutions aqueuses. Dans ces conditions, l'épaisseur de l'interface est de quelques nanomètres.

Afin de mieux comprendre l'organisation de cette interface, les chercheurs ont voulu l'étudier à l'échelle atomique. Pour cela, ils ont souhaité travailler sur des électrodes avec une surface ordonnée à l'échelle atomique. Les premiers résultats probants ont été obtenus au début des années 80 avec des électrodes monocristallines taillées suivant des directions cristallographiques précises. Si des réactivités électrochimiques originales ont été observées, l'organisation de l'interface n'en demeurait pas moins inconnue. L'étape suivante a été de rechercher des outils pour caractériser l'interface à l'échelle atomique. Les premières méthodes physiques de mesure ont eu recours à l'ultra-vide, c'est-à-dire par analyse de l'électrode sans électrolyte. Même si l'interface électrochimique n'existe plus dans ces conditions, les déterminations des structures atomiques de surface avant et après expérience électrochimique ont permis une certaine compréhension des phénomènes se produisant à l'électrode.

L'objectif ultérieur a bien évidement été d'étudier l'interface dans ses conditions réelles de fonctionnement, avec électrolyte et potentiel électrique appliqué. Ces conditions sont qualifiées de *in situ*[i] en milieu électrochimique. L'émergence de sondes physiques pouvant opérer en milieu électrochimique dans les années 90 a facilité cette approche. Un premier groupe est constitué par les microscopies à champ proche avec les microscopies à effet tunnel et à force atomique. Un second groupe concerne les méthodes utilisant les rayons X. Le développement de sources de rayonnement synchrotron de troisième génération à haute brillance a non seulement permis de détecter les signaux très faibles provenant des surfaces mais également de traverser les électrolytes sans une absorption trop forte.

Mes travaux se situent dans cette perspective de caractérisation physique *in situ* de l'interface et de mise en relation des résultats avec les mesures

[i] Dans le domaine de la catalyse, le terme de *in operando* lui est préféré, *in situ* s'appliquant plutôt à la phase de préparation du catalyseur.

électrochimiques. Le présent mémoire va passer en revue plusieurs systèmes électrochimiques sur électrodes bien définies. Si le premier chapitre (Adsorption en milieu acide sur Pt(111)) ne portera que sur des méthodes électrochimiques et mettra en évidence l'influence de la nature cristallographique du matériau d'électrode, tous les autres chapitres incluront des méthodes de caractérisation physique. Ainsi, dans le deuxième chapitre (Réactivité des éthers sur le platine) la spectroscopie infrarouge est utilisée pour révéler les intermédiaires réactionnels. Tous les chapitres suivants traiteront tous d'une manière ou d'une autre d'électro-dépôts. Dans le troisième chapitre (Dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111)), il s'agit de fractions de couche atomique suivies par spectroscopie d'absorption X. Pour le quatrième (Dépôts d'or sur Pt(111)), les dépôts s'étendant sur plusieurs couches atomiques seront étudiés par microscopie à effet tunnel. Enfin, le cinquième chapitre (Hydrures dans les nanofilms de palladium) abordera non seulement des dépôts jusqu'à quelques dizaines de couches mais aussi l'électro-insertion d'hydrogène à l'intérieur des dépôts formés de la sorte. Le tout sera étudié par diffraction de surface des rayons X. À l'inverse, certains travaux ne s'intégrant pas dans cette trame et portant par exemple sur des systèmes moins bien définis (nanoparticules) ne seront pas présentés dans ce mémoire [Pub10]. Un ultime chapitre dressera quelques perspectives sur ce que pourraient être mes travaux de recherche dans le futur, en particulier vis-à-vis de la réactivité des alliages de surface.

En dernière remarque, cette recherche pluridisciplinaire, au carrefour de la chimie et de la physique, qui met en œuvre des expériences complexes, est un travail nécessairement collectif : celui-ci s'effectue tant au sein de l'équipe ESME (Électrochimie des Systèmes Métalliques et Électrocatalyse) du LEPMI (Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces) qu'à travers diverses collaborations en local et à l'international. Celles-ci seront rappelées dans le cours de ce manuscrit. Je voudrais néanmoins remercier dès à présent Yvonne Soldo avec qui je travaille en binôme. Nos regards croisés tout comme nos nombreuses discussions, elle en tant que physicienne et moi en tant que chimiste, permettent de réelles avancées dans la compréhension des systèmes que nous étudions. Je n'oublie pas non plus Maurizio De Santis, qui, à partir d'une participation théoriquement légère dans un de nos projets, se retrouve en pratique fortement impliqué dans nos travaux sur le long terme.

Adsorption en milieu acide sur Pt(111)

La réactivité d'une électrode de platine dans une solution aqueuse acide peut, de prime abord, paraître relativement simple. À bas potentiel, typiquement à des potentiels inférieurs à celui de l'Électrode de Référence à Hydrogène (ERH), il se produit un dégagement de dihydrogène. En revanche, à haut potentiel, il se dégage du dioxygène. Aussi longtemps que le potentiel reste appliqué, la réaction chimique se déroule à l'électrode. Nous parlons dans ce cas d'une *réaction faradique*. De plus, nous observerons que la vitesse de ces réactions dépend du matériau d'électrode utilisé.

Par exemple, le platine favorise les cinétiques réactionnelles élevées lors de la production de dihydrogène. Nous sommes ici « au cœur » de l'*électrocatalyse*. En effet, les électrodes ne sont pas de simples donneurs ou accepteurs d'électrons mais, sans intervenir au bilan comme tout catalyseur, elles vont pouvoir modifier les vitesses de réaction. Nous parlons alors d'électrocatalyseur. Pour reprendre le cas du platine, l'électrode possède, avant d'atteindre les dégagements gazeux, une certaine réactivité comme nous pouvons le remarquer par voltampérométrie cyclique[ii] :

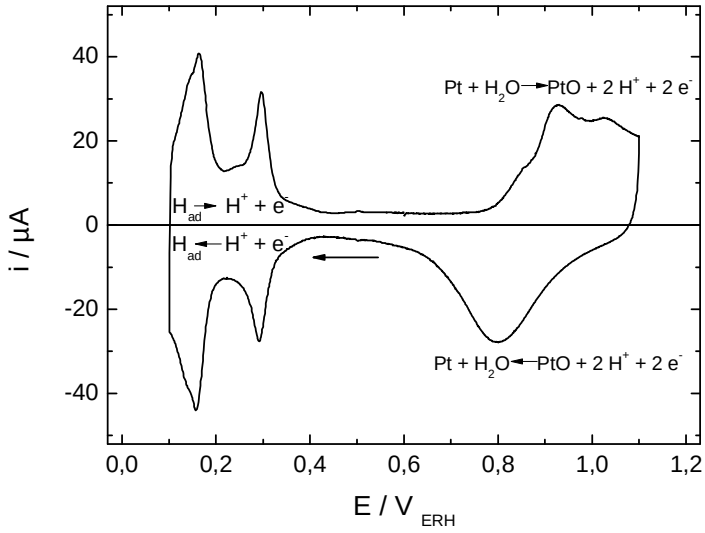

Figure 1 Voltampérogramme d'une sphère de Pt dans H_2SO_4 0,1 M. Vitesse de balayage v = 50 mV.s^{-1}

Le potentiel appliqué cycliquement à une sphère de platine entre deux bornes (+1,1 V_{ERH} et +0,1 V_{ERH}) permet d'analyser le comportement de l'interface électrochimique. Pendant ces balayages de potentiel, le courant traversant l'électrode de platine a été enregistré. La figure 1 présente le résultat de cette mesure de courant en fonction du potentiel appliqué. Nous constatons que pour un même potentiel, le courant mesuré n'a pas la même valeur selon le sens de balayage (ce dernier est indiqué sur la figure par une flèche). De plus, il s'agit de phénomènes transitoires. Si le balayage en potentiel est interrompu, le courant tend très rapidement vers zéro, comme pour un condensateur électrique, d'où le terme de *réaction capacitive*.

Lorsque le potentiel varie de +0,5 V_{ERH} à +0,1 V_{ERH}, les courants, négatifs, sont associés à la réaction d'adsorption d'hydrogène ($Pt^* + H^+ + e^- \rightarrow Pt\text{-}H$). Le calcul de la charge suggère qu'un atome d'hydrogène s'adsorbe par atome de platine en surface. Lors du balayage retour, de +0,1 V_{ERH} à +0,5 V_{ERH}, les courants, positifs, correspondent à la réaction inverse de désorption de l'hydrogène. Le caractère symétrique des courants aller et retour indique que la réaction

[ii] La désignation officielle de cette technique est *Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel*. Néanmoins, afin de ne pas alourdir inutilement le texte, nous n'utiliserons que les termes *Voltampérométrie* pour la technique et *Voltampérogramme* pour les enregistrements.

associée est réversible. À haut potentiel, de +0,7 V_{ERH} à +1,1 V_{ERH}, les courants correspondent à la formation d'hydroxyle (Pt-OH) puis d'oxyde (Pt=O) à la surface de l'électrode. L'aspect non symétrique des courants aller et retour prouve que les réactions correspondantes ne sont pas réversibles.

Afin de mieux comprendre les phénomènes intervenant à la surface de l'électrode, les chercheurs ont voulu travailler sur des surfaces bien définies jusqu'à l'échelle atomique. Cet objectif a été atteint au début des années 80 par la taille de monocristaux de métaux purs suivant des orientations cristallographiques précises puis par un traitement thermique et un refroidissement contrôlé des surfaces, permettant l'obtention d'une structure ordonnée à l'échelle atomique jusqu'à l'extrême surface [1,2]. Le platine cristallise suivant une structure compacte de type *cubique à faces centrées* (cfc). Parmi les différentes orientations cristallographiques, certaines sont dites basales si elles correspondent aux plans de clivage du cristal. Pour les structures cfc, ce sont les plans (111), (110) et (100). La figure suivante montre la réactivité de la surface d'un monocristal de platine taillé selon la direction (111) et mis au contact d'une solution d'acide sulfurique :

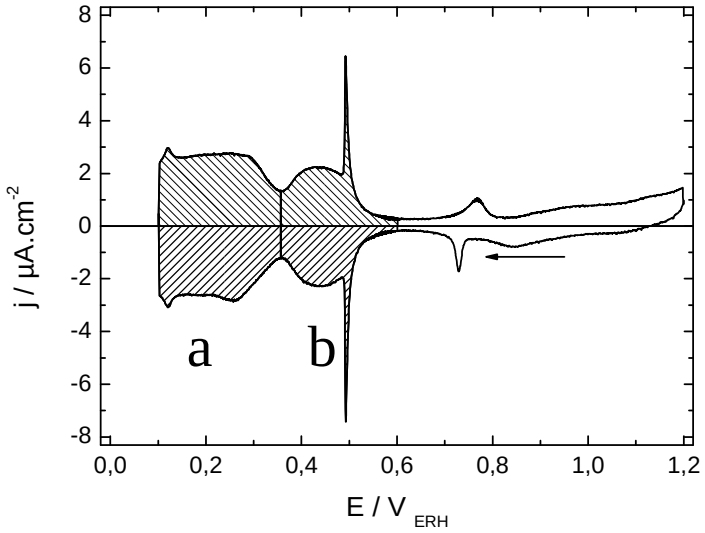

Figure 2 Voltampérogramme d'une électrode de Pt(111) dans H_2SO_4 0,1 M à 50 mV.s^{-1}

Le voltampérogramme présente une allure radicalement différente par rapport au platine polycristallin. Si la charge associée à la partie hachurée à bas potentiel correspond toujours à un transfert de charge d'un électron par atome de platine présent en surface, il est apparu assez rapidement que seuls les deux tiers inférieurs (dit état habituel, noté **a** sur la figure) pouvaient être attribués à l'adsorption d'hydrogène, le tiers restant (dit état inhabituel, noté **b**) semblant plus relié à un effet des anions [3,4]. Le phénomène est encore plus marqué dans l'acide perchlorique :

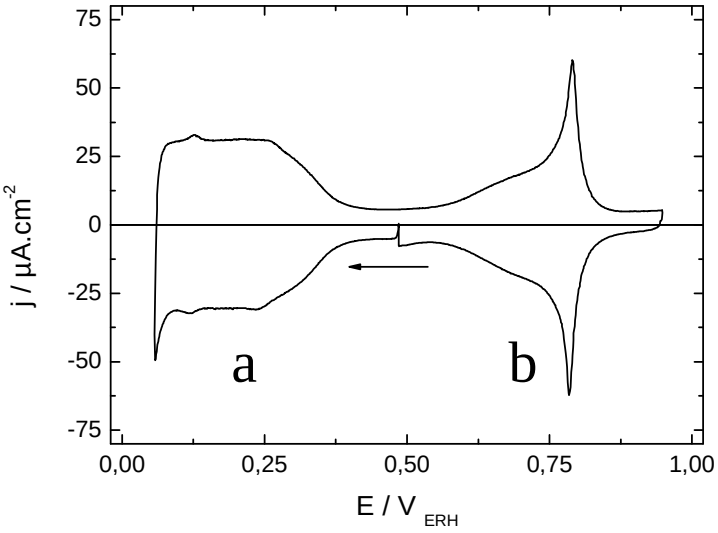

Figure 3 Voltampérogramme d'une électrode de Pt(111) dans $HClO_4$ 0,5 M à 50 $mV.s^{-1}$

Si l'état habituel (**a**) évolue peu, l'état inhabituel (**b**) se déplace vers des potentiels plus élevés tout en changeant de forme. Ceci renforce l'hypothèse que l'état inhabituel serait relié aux anions présents dans la solution. Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous nous sommes de nouveau penchés sur l'interprétation de ces réactions en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à appliquer à un potentiel donné de l'électrode une perturbation sinusoïdale de petite amplitude et de mesurer la réponse en courant en fonction de la fréquence. Ce type de mesure peut fournir des informations sur la thermodynamique et la cinétique des réactions électrochimiques. Les potentiostats que nous utilisons habituellement pour imposer le potentiel d'une électrode ne permettent pas de réaliser des mesures à des fréquences supérieures à 10 kHz. J'ai développé un dispositif expérimental original afin de mener à bien des mesures d'impédance à haute fréquence jusqu'au mégahertz [Pub2].

Cet équipement a été utilisé avec des électrolytes simples (H_2SO_4 et $HClO_4$) [Pub1]. Ceci a permis pour la première fois de mesurer la cinétique de l'adsorption d'hydrogène au sein de l'état habituel, cinétique qui était trop rapide pour les montages classiques. La figure suivante illustre ce résultat :

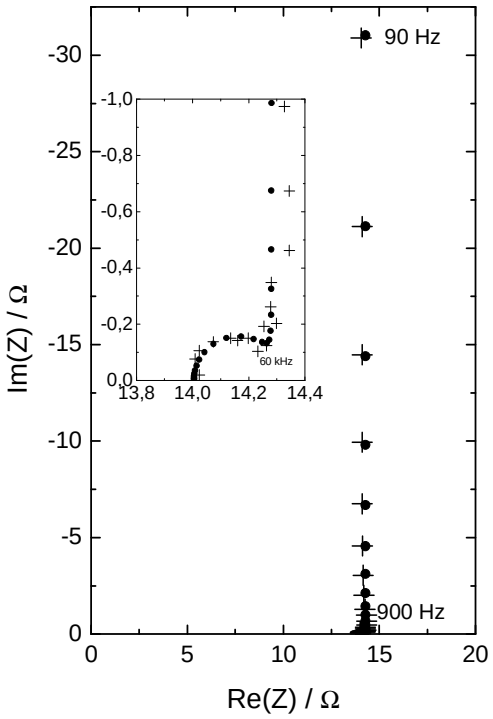

Figure 4 Diagramme de Nyquist d'une électrode Pt(111) dans $HClO_4$ 0,5 M à +0,262 V_{ERH} (surface de 9,84 mm^2). Mesures : + ; modélisation : ●.

Une boucle apparaît en haute fréquence au-delà de 60 kHz. Elle correspond à la réaction d'adsorption/désorption d'hydrogène. L'analyse des caractéristiques de la boucle permet d'extraire les paramètres cinétiques de la réaction. Par exemple, le courant d'échange à l'équilibre de l'adsorption de l'hydrogène est de 1 $A.cm^{-2}$ ou encore la fréquence de rotation d'un site (*turnover frequency*) est de 40.000 s^{-1}. Pour l'état habituel, les résultats sont très similaires en milieu sulfurique et perchlorique, ce qui suggère que les anions correspondants n'ont pas d'influence sur l'adsorption d'hydrogène.

Pour l'état inhabituel, les mesures ne fournissent pas des résultats aussi simples que pour l'état habituel. En milieu sulfurique, il semble y avoir une réaction d'adsorption mais sa cinétique est trop rapide pour pouvoir être mesurée, même à 1 MHz. En milieu perchlorique, deux réactions paraissent se produire en parallèle. Les deux réactions contribuent de manière équivalente à la charge de l'état inhabituel, l'une avec une cinétique rapide non mesurable, la seconde avec des vitesses comparables à celles de l'adsorption d'hydrogène dans l'état habituel. En tout état de cause, ces mesures d'impédances n'ont pas permis de déterminer la nature des réactions mises en jeu dans les états inhabituels.

Dans un second temps, nous avons eu recours à des mélanges d'électrolytes afin de faire varier indépendamment des concentrations d'anion et de cation. À partir d'une solution initiale d'acide sulfurique, les ions H^+ ont été partiellement remplacés par des ions Na^+ moins fortement adsorbés et, de même, les (hydrogéno)sulfates ont été en partie remplacés par des perchlorates [Pub3]. La dilution de l'espèce active et le recours à un ion support en remplacement entraîne l'apparition de phénomènes de diffusion qui s'observent bien par spectroscopie d'impédance électrochimique, comme le révèle la figure suivante :

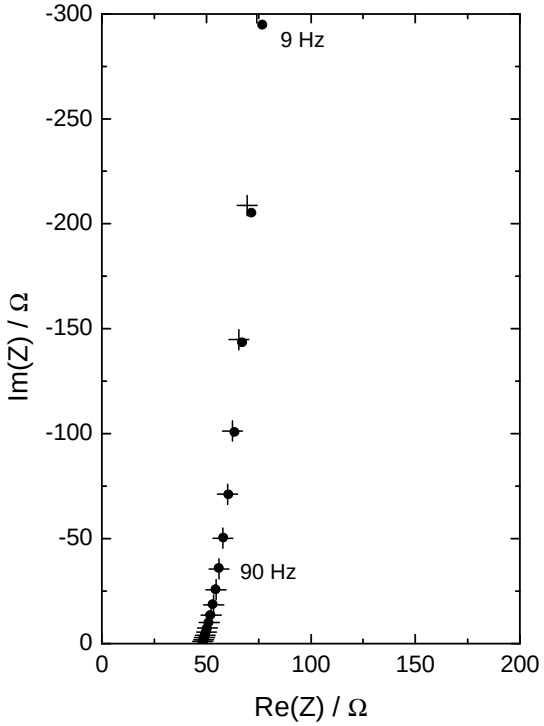

Figure 5 Diagramme de Nyquist d'une électrode Pt(111) dans Na_2SO_4 0,5 M + H_2SO_4 5.10^{-4} M à +0,349 V_{ERH} (surface de 9,84 mm^2). Mesures : + ; modélisation : ●.

La partie basse fréquence du spectre n'est plus verticale comme dans le cas des électrolytes simples mais présente une inclinaison qui est la conséquence de la diffusion des espèces qui viennent réagir à la surface de l'électrode.

L'analyse quantitative des spectres a fourni des informations complémentaires sur les mécanismes de réaction. Ainsi, pour l'état habituel, en milieu sulfate avec support pour les H^+ [0,5 M Na_2SO_4 + x.0,5 M H_2SO_4 (x<<1)], il s'avère que l'hydrogène qui s'adsorbe ne provient pas des H^+ en solution mais est produit par décomposition des hydrogénosulfates ($HSO_4^- + e^- \rightarrow H_{ad} + SO_4^{2-}$). En revanche, au sein de l'état inhabituel, l'impédance ne permet pas de faire ressortir les phénomènes de diffusion. Ceci exclut d'emblée les espèces faiblement concentrées que sont les ions hydroniums et hydrogénosulfates, laissant les sulfates comme seuls candidats à l'adsorption. Ce résultat est confirmé en utilisant un support pour les sulfates [0,5 M $HClO_4$ + x.0,5 M H_2SO_4 (x<<1)]. D'une manière générale, la présence de la seconde acidité

faible de l'acide sulfurique rend difficile l'analyse des résultats.

En milieu perchlorique, l'absence d'une seconde acidité simplifie le problème. À l'opposé, il est difficile de trouver un anion qui soit encore plus faiblement adsorbé que l'ion perchlorate. Seule la concentration en H^+ a été modifiée à l'aide d'une substitution par Na^+. Cette fois, pour l'état habituel, la diffusion directe des ions hydronium depuis la solution a bien été mise en évidence. Pour l'état inhabituel, aucune information nouvelle n'a pu être obtenue.

La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'électrode Pt(111) en milieu acide, nous a fourni de nouvelles informations sur les phénomènes intervenant à la surface de l'électrode. Grâce à un dispositif expérimental original, la cinétique d'adsorption de l'hydrogène a pu être mesurée. Par des mesures plus classiques en présence d'électrolytes supports, des données thermodynamiques, à savoir la nature des espèces adsorbées, ont été déterminées dans plusieurs cas.

Réactivité des éthers sur le platine

Les éthers, en particulier ceux ne présentant pas de liaison C-C, sont envisagés pour les piles à combustible à membrane polymère (PEMFC). Ils pourraient permettre de contourner les difficultés rencontrées avec les autres combustibles (stockage, toxicité…). Ces travaux ont principalement été menés dans le cadre de la thèse de G. Kéranguéven, financée par une bourse de la Région Poitou-Charentes.

Oxydation sur surface polycristalline

Des essais préliminaires avec des électrodes massives en platine polycristallin et sur banc de test avec des nanoparticules ont présenté une bonne réactivité du DiMéthoxyMéthane (DMM : CH_3-O-CH_2-O-CH_3) [Pub8 et Pub7]. La figure suivante montre la réactivité du DMM sur une surface polyorientée de platine :

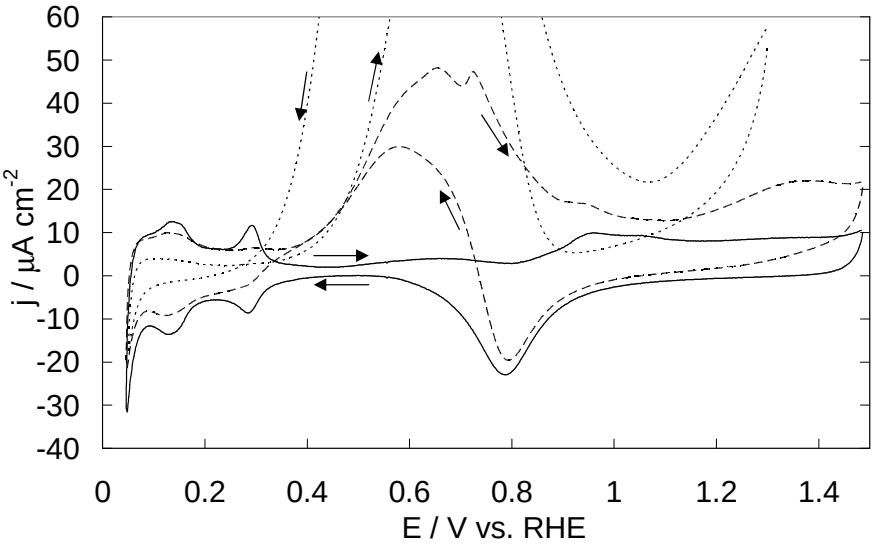

Figure 6 Voltampérogramme d'une sphère de Pt dans H_2SO_4 en présence de 0,1 M (pointillés), 10^{-2} M (tirets) et 10^{-3} M (ligne continue) de DMM à 10 mV.s^{-1}.

Pour la solution la plus diluée en DMM (10^{-3} M), nous retrouvons l'allure du platine polycristallin en milieu sulfurique seul présenté dans la figure 1. Pour les concentrations plus élevées, nous constatons l'apparition d'un courant d'oxydation dans la zone de potentiel entre l'adsorption d'hydrogène et la formation d'oxyde sur l'électrode de platine. Parallèlement, l'adsorption d'hydrogène à bas potentiel est réduite. Différentes expériences ont été menées pour essayer d'établir un mécanisme réactionnel de l'oxydation du DMM.

Plusieurs vitesses de balayage ont été utilisées entre 1 et 100 mV.s^{-1} en milieux sulfurique et perchlorique. Aux faibles vitesses, l'électrode semble se désactiver avec une oxydation du DMM qui débute à relativement haut potentiel autour de +0,55 V_{ERH} alors que celle-ci démarre dès +0,3 V_{ERH} lors des balayages rapides. La transition apparaît vers 5 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 mais à 10 mV.s^{-1} dans $HClO_4$. La baisse de concentration en DMM, figure 6, conduit à réduire encore cette vitesse de transition vers 2 mV.s^{-1}. Ces éléments suggèrent qu'il se produit à bas potentiel une adsorption à partir du DMM qui vient bloquer les sites actifs de l'électrode. Le blocage est d'autant plus important que le balayage est lent, le DMM est concentré et qu'il n'existe pas, en solution, d'anion fortement adsorbable sur Pt, ClO_4^- s'adsorbant moins que SO_4^{2-} sur Pt.

Parmi les intermédiaires réactionnels envisagés, la présence des produits d'hydrolyse du DMM s'est posée. En effet, le DMM peut s'hydrolyser en engendrant du méthanol et du formaldéhyde [5]. Nous avons ajouté de faibles quantités de méthanol ($2{,}5.10^{-5}$ M) et/ou de formaldéhyde (10^{-4} M) dans les expériences de voltampérométrie. À 5 mV.s^{-1}, les pics d'oxydation commencent à plus haut potentiel en présence de ces composés, autour de +0,55 V_{ERH}. L'addition de ces composés semble avoir un effet désactivant sur l'électrode similaire à celui des balayages aux basses vitesses. Les produits d'hydrolyse du DMM seraient alors responsables de la désactivation de l'électrode. Le méthanol et le formaldéhyde sont connus pour former des espèces CO adsorbées [6,7]. Le blocage de l'électrode

serait dû à la formation de CO par ces produits d'hydrolyse. Néanmoins, le fait que ce phénomène de désactivation soit lent suggère que l'hydrolyse du DMM est également lente et marginale au cours de l'oxydation du DMM.

Pour identifier les intermédiaires réactionnels et les produits de réaction, des mesures par spectroscopie infrarouge ont été conduites *in situ*. D'un point de vue pratique, le faisceau infrarouge traverse une couche mince de solution électrolytique, vient se réfléchir à la surface de l'électrode de platine puis retraverse la couche d'électrolyte avant d'atteindre le détecteur. Le faisceau a au passage été partiellement absorbé par les espèces présentes en solution et celles adsorbées en surface de l'électrode. En réalisant des différences entre spectres, il est possible de révéler les espèces adsorbées sur l'électrode (technique SNIFTIRS) et celles produites en solution (technique SPAIRS). En pratique, nous avons travaillé avec des concentrations de 10^{-3} et 10^{-2} M de DMM. La figure suivante montre un spectre SPAIRS avec 10^{-2} M DMM :

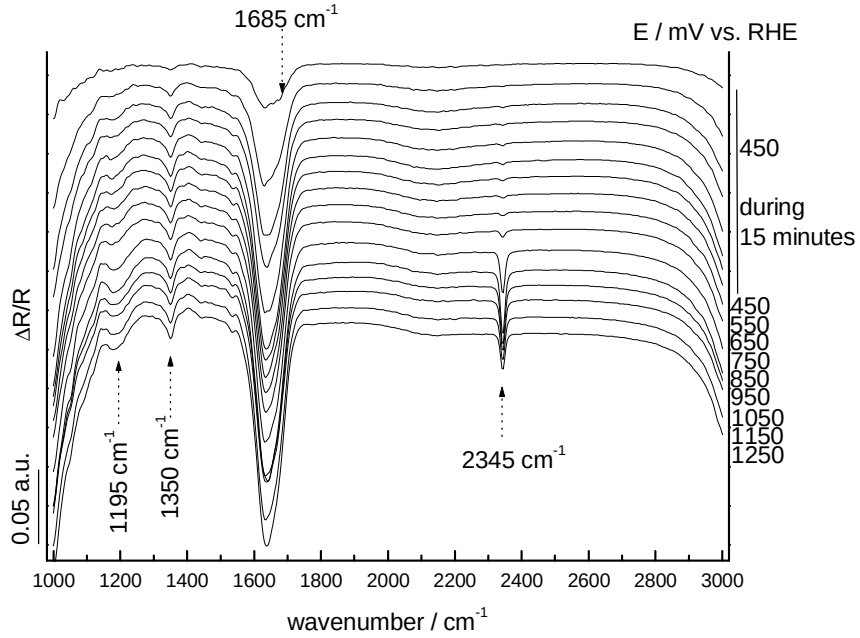

Figure 7 Spectres SPAIRS de l'adsorption et l'oxydation de 10^{-2} M DMM sur Pt dans 0,1 M H2SO4. Spectre de référence à +450 mV_{ERH}. Une série de 15 mn à potentiel constant puis balayage à 1 $mV.s^{-1}$.

Le pic négatif à 2345 cm^{-1} correspond à la production de CO_2 qui débute après une dizaine de minutes à +0,45 V_{ERH}. Ce pic est plus important à concentration plus élevée de DMM. Le pic à 1195 cm^{-1} est attribué à l'élongation de la liaison C-O d'un éther (DMM_{ads}). Ce pic augmente avec le potentiel pour les deux concentrations. Le pic à 1350 cm^{-1} est attribué à l'élongation de la liaison C-H d'un groupe CH_3. Ce pic est plus visible à 10^{-2} M qu'à 10^{-3} M de DMM. À l'inverse, un pic à 1050 cm^{-1} est uniquement visible à faible concentration, associé à l'élongation de la liaison C-O d'une fonction alcool. En complément, nous avons réalisé des mesures de type SNIFTIRS dans le même milieu :

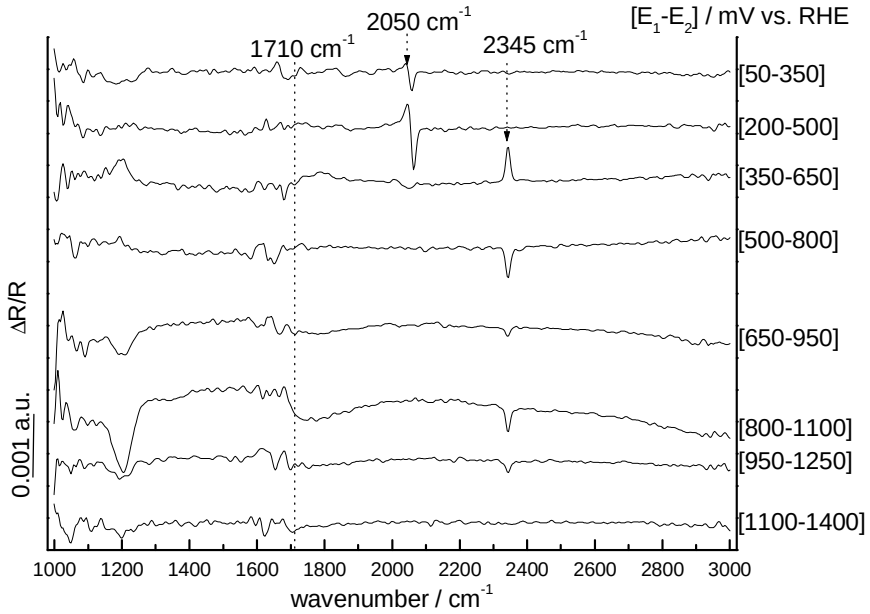

Figure 8 Spectres SNIFTIRS de l'oxydation de 10^{-2} M DMM sur Pt dans 0,1 M H2SO4.

La bande à 2345 cm^{-1} correspond toujours à la formation de CO_2. La bande bipolaire à 2050 cm^{-1} est caractéristique de l'adsorption de CO lié linéairement à un seul atome de platine. Ces deux bandes sont plus intenses à concentration élevée de DMM.

En couplant les résultats de spectroscopie infrarouge avec ceux plus classiques d'électrochimie, il a été possible de proposer un premier mécanisme réactionnel de l'oxydation du DMM sur platine polycristallin [Pub12] :

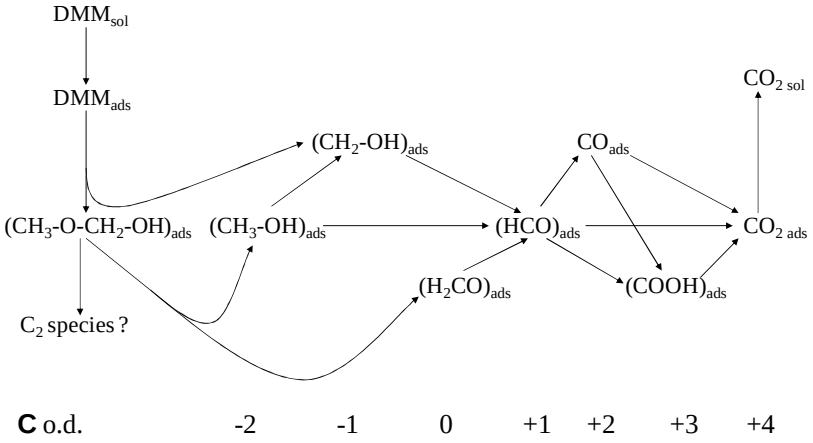

Figure 9 Mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation du DMM sur platine polycristallin. C o.d. : degré d'oxydation de l'atome de carbone.

À faible potentiel, il y a une production lente de CO adsorbé sur la surface. Ce CO_{ads} est bien visible par infrarouge et tend à désactiver l'électro-oxydation du DMM avec des courants significatifs démarrant à +0,55 V_{ERH} au lieu de +0,30 V_{ERH}. La quantité de CO_{ads} est plus importante pour des concentrations plus élevées de DMM et des attentes plus longues à bas potentiel, c'est-à-dire aux plus faibles vitesses de balayage. À l'inverse, l'addition directe de méthanol et de formaldéhyde conduit à un empoisonnement complet de la surface, suggérant qu'à bas potentiel, le chemin réactionnel conduisant du DMM au CO_{ads} est cinétiquement limité par les étapes avant la formation de méthanol et de formaldéhyde, soit l'adsorption du DMM ou sa première dissociation. De plus, l'effet compétitif de SO_4^{2-} par rapport à ClO_4^- pour l'empoisonnement indique que l'étape limitante est l'adsorption du DMM.

Oxydation sur des surfaces monocristallines basales

En collaboration (cadre informelle) avec l'Université d'Alicante (Espagne), nous avons effectué des mesures sur différentes orientations cristallographiques du platine monocristallin. Sur

les faces basales (correspondant aux plans de base du cristal), nous avons établi que la cinétique d'oxydation du DMM variait dans un rapport de un à dix selon l'orientation choisie :

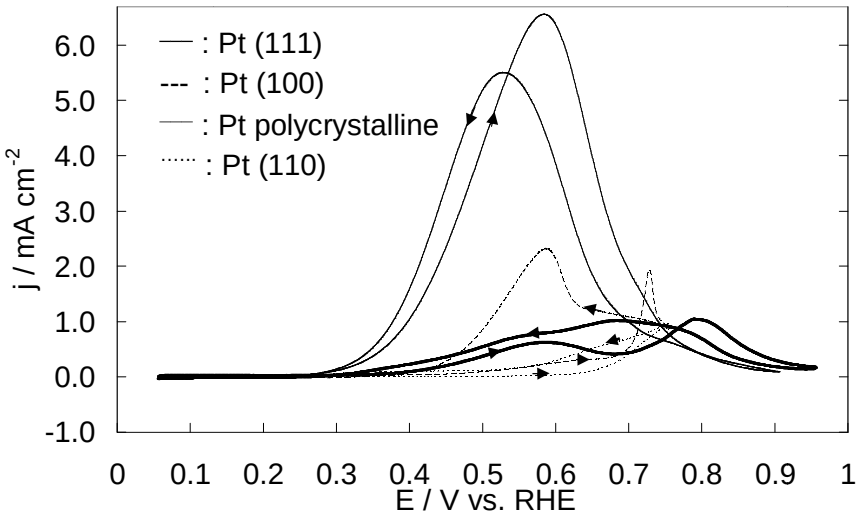

Figure 10 Voltampérogramme de 0,1 M DMM dans 1 M $HClO_4$ à 50 mV.s^{-1}

La face (111) présente la réactivité la plus élevée avec non seulement un courant maximum tant lors des balayages aller que retour mais aussi un début d'oxydation à bas potentiel, comme lorsque l'électrode platine polycristallin ne semblait pas bloquée. À l'opposé, la face (110) dévoile la plus faible réactivité avec un courant presque nul lors du balayage positif et, après un pic large au-delà de +0,7 V_{ERH}, un courant d'oxydation faible lors du balayage retour. Enfin, la face (100) évoque un cas intermédiaire avec un courant toujours nul lors du balayage positif jusqu'à un pic d'oxydation assez fin vers +0,75 V_{ERH}. Ce pic n'est pas sans rappeler celui de l'élimination oxydante d'une couche de CO [8]. Ensuite, lors du balayage retour, un courant d'oxydation important apparaît. Plus la face est compacte, plus sa réactivité est élevée. Comme pour la surface polycristalline, nous avons réalisé des mesures en faisant varier la concentration de DMM, la vitesse de balayage et la nature de l'électrolyte support, H_2SO_4 ou $HClO_4$.

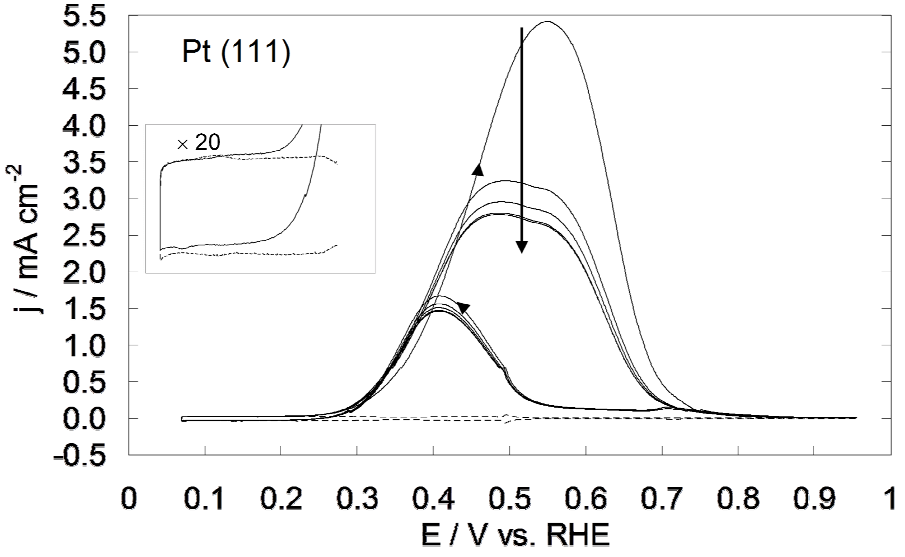

Figure 11 Voltampérogramme de Pt(111) dans 0,1 M DMM + 0,1 M H_2SO_4 à 50 mV.s^{-1}. Cinq premiers cycles (tirets : sans DMM).

Sur Pt(111), nous constatons une influence importante de l'électrolyte avec des courants réduits d'un facteur supérieur à deux lors du remplacement des perchlorates par des sulfates. Nous observons aussi que l'adsorption d'hydrogène (insert de la figure 11) n'est pas perturbée par la présence du DMM jusqu'à ce que l'oxydation de ce dernier débute vers +0,2 V_{ERH}.

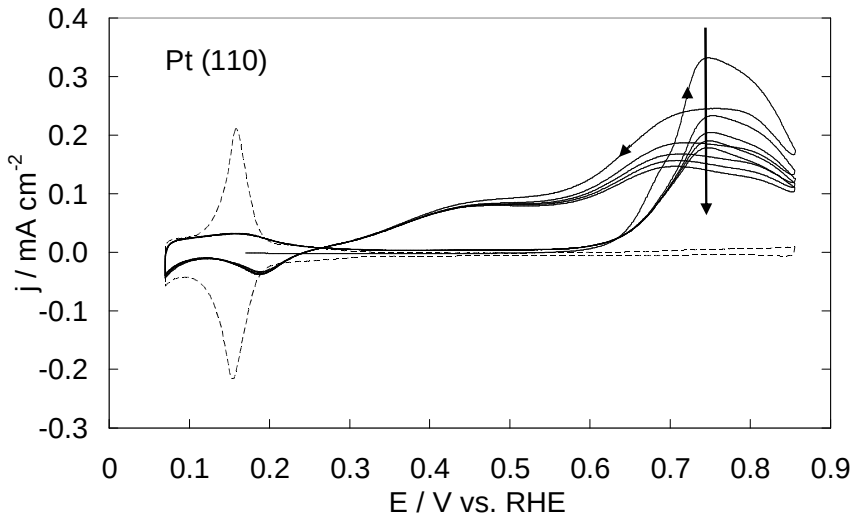

Figure 12 Voltampérogramme de Pt(110) dans 0,1 M DMM + 0,1 M H_2SO_4 à 50 mV.s^{-1}. Cinq premiers cycles (tirets : sans DMM).

Inversement, sur Pt(110), l'adsorption d'hydrogène est fortement réduite en présence de DMM, ce qui semble aller de pair avec une oxydation difficile de ce dernier. Nous avons de nouveau employé la spectroscopie infrarouge pour mettre en évidence les chemins réactionnels :

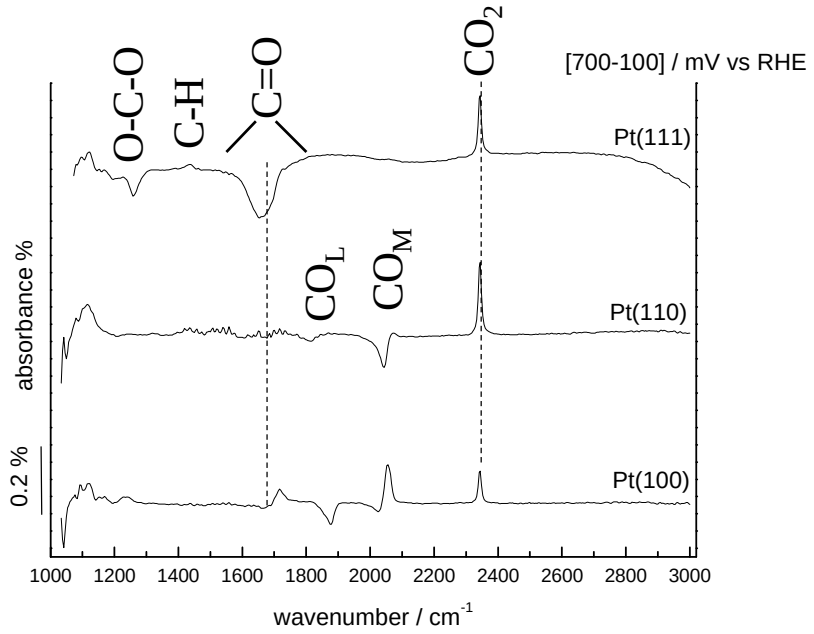

Figure 13 Spectres SNIFTIRS de 0,1 M DMM dans 0,2 M $HClO_4$ suivant l'orientation cristallographique du platine.

Suivant l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode, la nature des intermédiaires adsorbés n'est pas la même. CO_{ads} est absent de la face (111) alors qu'il est présent sur les deux autres faces. CO_{ads} apparaît comme l'espèce bloquante qui est produite à bas potentiel et vient remplacer l'hydrogène adsorbé sur les faces (100) et (110). Au contraire, sur Pt(111), il n'y a pas de formation à bas potentiel et l'oxydation du DMM utilise un chemin réactionnel n'impliquant pas la formation de CO_{ads} [Pub13]. Nous pouvons proposer un mécanisme sur la face (111) sans intermédiaire CO_{ads} :

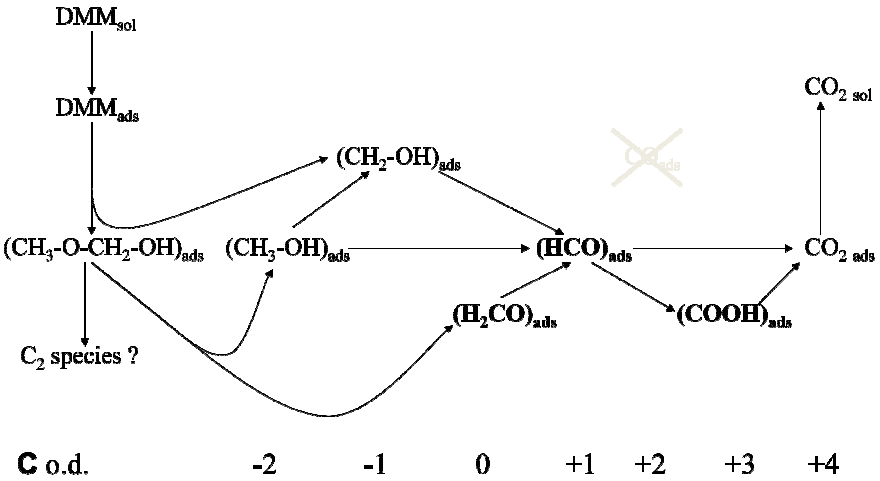

Figure 14 Mécanisme réactionnel de l'électro-oxydation du DMM sur Pt(111). En gras les espèces observées par infrarouge. C o.d. : degré d'oxydation de l'atome de carbone.

À bas potentiel, nous pouvons même supposer que la première étape d'adsorption du DMM ne se produit pas. Sur les autres faces le chemin réactionnel conduit, surtout à bas potentiel, à la formation de CO_{ads} qui bloque les sites actifs de l'électrode. Seuls des potentiels élevés permettent l'oxydation du CO_{ads} et le déblocage de l'électrode, au moins pour la face (100).

Oxydation sur des surfaces monocristallines à marche

En complément des mesures sur les surfaces basales, des travaux ont été réalisés sur des surfaces vicinales simples. Ces surfaces sont obtenues par coupe des monocristaux selon des orientations intermédiaires entre les surfaces basales. Les surfaces peuvent alors être décrites comme des enchaînements de terrasses et de marches, les deux se référant aux orientations basales. Ainsi, une surface de platine taillée suivant la direction (755) peut être décrite comme l'alternance de terrasses de type (111) de 6 rangées atomiques et une marche de type (100). Il est aussi possible, pour un même type de terrasse, d'obtenir des marches de nature différente, de type (111). En travaillant sur des orientations proches des surfaces basales, les densités de marche sont faibles. Celles-ci peuvent de ce fait jouer le rôle de défaut par rapport aux surfaces basales.

Les mesures électrochimiques ont de nouveau été exécutées par voltampérométrie cyclique. La figure suivante présente la réactivité de terrasses de (100) en faisant varier la nature et la densité des marches :

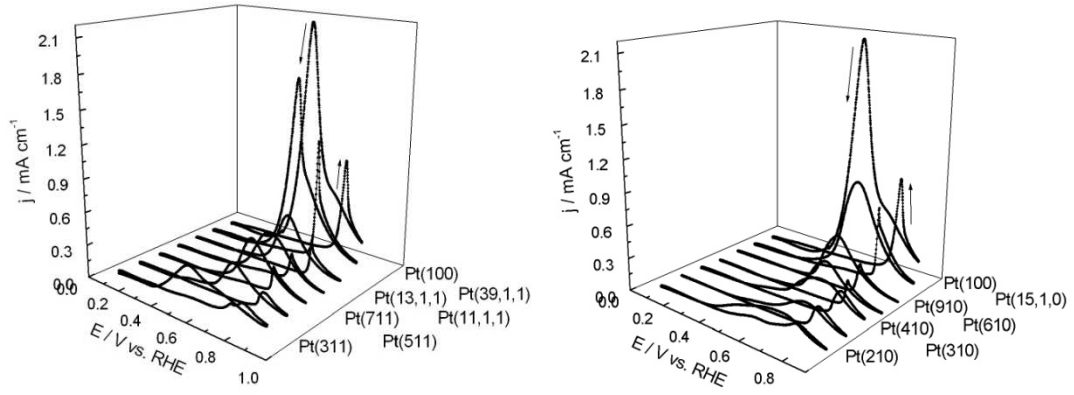

Figure 15 Voltampérogramme sur surfaces à marche avec terrasses (100) et, marches (111) (à gauche) et (110) (à droite), dans 0,1 M DMM + 0,2 M $HClO_4$ à 50 mV.s^{-1}.

Le premier constat est qu'une faible densité de marche conduit à une réduction importante de la réactivité. La surface Pt(13,1,1) ne comporte qu'une marche atomique de type (111) pour 6 rangées d'atomes sur les terrasses. Néanmoins, le courant maximal d'oxydation est réduit d'un facteur 4 par rapport à la surface Pt(100) sans marche. De même la surface Pt(6,1,0) avec une largeur de terrasse similaire et des marches (110) présente le même rapport de réduction. Bien que les voltampérogrammes ne soient pas identiques, la nature des marches, à largeur de terrasse équivalente, n'a que peu d'influence sur la réactivité de ces surfaces à terrasse (100). Les résultats sont différents pour les terrasses de type (111) :

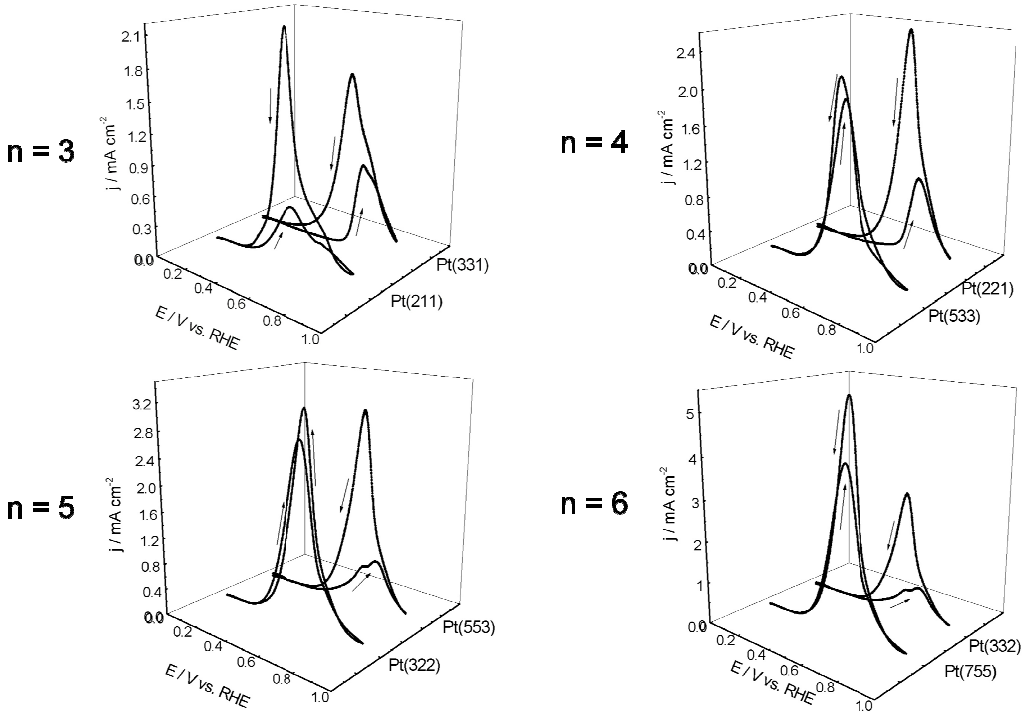

Figure 16 Voltampérogramme sur surfaces à marche avec terrasses (111) dans 0,1 M DMM + 0,2 M $HClO_4$ à 50 $mV.s^{-1}$. n : nombre de rangées atomiques par terrasse.

Pour des terrasses de type (111), un changement d'orientation des marches conduit à des courants d'oxydation bien différents. Pour les terrasses les plus larges, le courant maximal lors du balayage positif en potentiel varie dans un rapport 5 suivant la nature des marches. Les marches de type (111) conduisent au courant le plus faible. Les mesures par spectroscopie infrarouge ont confirmé que les marches de type (111) favorisaient la formation de CO_{ads}. Celui-ci va ensuite, par diffusion, empoisonner les autres sites actifs de l'électrode, expliquant pourquoi même une faible densité de marches peut modifier la réactivité de l'ensemble de l'électrode. Contrairement au cas des surfaces basales où les surfaces les plus compactes conduisent à la meilleure réactivité, les marches les plus compactes produisent la désactivation la plus importante. Cette désactivation par les marches est d'autant plus sensible que la réactivité des surfaces basales associées aux terrasses était importante. Ainsi, la surface Pt(111), réactive par défaut, va être très sensible à la nature des marches alors que la surface Pt(100) présentera une moindre sélectivité vis-à-vis des marches.

À travers le cas du DMM, nous avons vu que, pour un même métal, la structure de la surface, du fait de son orientation cristallographique mais aussi de la présence de défauts (les marches), influençait fortement la réactivité et la sélectivité des chemins réactionnels.

Dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111)

Les dépôts en sous-tension

Les dépôts métalliques par voie électrochimique à partir des ions correspondants en solution sont des procédés couramment utilisés dans différents domaines. Parmi ceux-ci, nous pouvons mentionner le dépôt de couches de protection contre la corrosion, la réalisation d'interconnexions électriques pour la micro-électronique, la purification des métaux, le recyclage des déchets électroniques et bien d'autres encore. Ces dépôts se produisent lorsque le potentiel appliqué à l'électrode est inférieur au potentiel de Nernst, tel que défini par l'équation du même nom [9,10].

Toutefois, peu après la mise en évidence de cette équation, les scientifiques se sont interrogés sur sa validité lors du dépôt d'une fraction de couche atomique d'un métal sur une électrode « inerte » d'un autre métal [11]. L'équation de Nernst a pu être étendue à ce cas en considérant l'activité du dépôt comme proportionnelle à la fraction de couche réellement formée. Cependant, pour certains systèmes, cette adaptation s'est révélée insuffisante [12]. La première couche de métal se déposait à des potentiels toujours significativement plus élevés que prévus, comme si l'énergie à fournir pour ce dépôt était plus faible d'où le terme de dépôt en sous-tension (UPD : *Under Potential Deposition*). La nature de l'électrode « inerte » semblait jouer un rôle dans la survenue de ce phénomène, la noblesse du substrat le favorisant. Les dépôts en sous-tension ont ensuite été découverts pour plusieurs couples substrat/dépôt [13-16]. Le terme d'*underpotential* est relativement tardif (1970) [17] même s'il fait suite au concept d'*undervoltage* qui le précède d'une décennie [16]. Les discussions sur l'origine des UPD [13,16,18] ne sont pas sans rapport avec le délai dans le choix du terme approprié. Bien que l'importance des énergies d'extraction (*work function*) des deux métaux ait été pointée, il faut attendre les années 70 et le travail de Kolb *et al.* [19] pour avoir une première interprétation quantitative :

$$\Delta Up = \alpha \Delta\phi \quad \text{avec} \quad \alpha = 0{,}5\ V\ eV^{-1}$$

La différence entre les potentiels de dépôt de la première couche d'UPD et du dépôt massif (ΔU_P) est non seulement proportionnelle à la différence des énergies d'extraction ($\Delta\phi$) entre les deux métaux mais en plus cette proportion est de 0,5. C'est comme si la noblesse de la première couche d'UPD était à mi-chemin entre celle du substrat et celle du dépôt massif. Il a de plus été constaté que le phénomène pouvait s'étendre sur plusieurs couches atomiques [20].

Les dépôts en sous-tension peuvent paraître anecdotiques de prime abord. Néanmoins, quand ils existent, ils constituent la première étape vers des électro-dépôts plus épais. Ils peuvent être à l'origine de la désactivation d'électro-catalyseurs dans des procédés industriels. Par exemple, des traces de plomb en solution se déposeront sur une électrode à base de platine et la désactiveront complètement alors que le potentiel de l'électrode est supérieur au potentiel de Nernst du couple Pb^{2+}/Pb. À l'inverse, cette propriété peut-être exploitée pour la mesure de traces, toujours pour le plomb [21]. La propriété remarquable de pouvoir déposer de manière sûre une couche atomique d'un métal sur un autre est aussi intéressante. Ainsi, les UPD de cuivre peuvent être utilisés pour déterminer l'aire active de catalyseurs dispersés à base de métaux nobles voir dans certains cas pour la détermination de la composition de surface de systèmes bimétalliques [22]. Ces mêmes UPD de cuivre ont fait l'objet d'un remplacement par voie chimique par un métal plus noble en vue d'obtenir une couche atomique de métal noble à la surface de nanoparticules de catalyseur comme une couche de platine sur un cœur de palladium [23].

Les dépôts sur monocristaux

L'arrivée des surfaces monocristallines en électrochimie s'est naturellement déclinée dans le cadre de l'étude des UPD [24-26]. La signature par voltampérométrie a tout de suite fait apparaître des pics de courants plus fins et mieux définis que pour les UPD sur surfaces polycristallines. La figure suivante montre le phénomène d'UPD dans le cas du cuivre sur Pt(111) :

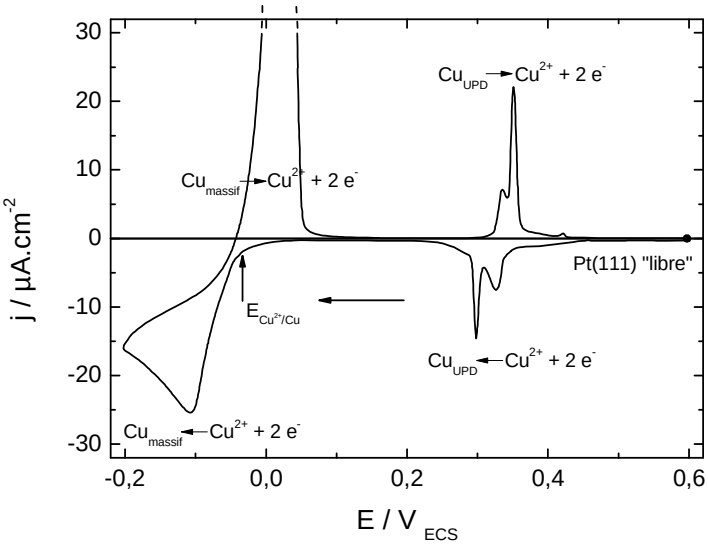

Figure 17 Voltampérogramme d'une électrode de Pt(111) dans H_2SO_4 1 M + Cu^{2+} 10^{-3} M à 1 mV.s^{-1}

Le cuivre est connu de longue date pour produire des UPD bien séparés en potentiel du dépôt massif [16]. La figure précédente indique qu'à partir d'une surface « libre » Pt(111), un premier dépôt de cuivre a lieu plus de 400 mV avant le dépôt massif. Le modèle de Kolb utilisant la différence des énergies d'extraction du platine (5,65 eV) et du cuivre (4,65 eV) prédit une différence de potentiel de 500 mV, encore plus grande que l'expérience présente. Des développements plus récents, s'appuyant, entre autres, sur de la modélisation quantique, permettent des résultats plus précis et prennent en compte l'orientation cristallographique du substrat [27]. La charge associée à ce dépôt correspond approximativement à une couche atomique de cuivre, à raison d'un atome de cuivre par atome de platine disponible en surface. Les atomes de cuivre ayant un rayon atomique (0,128 nm) inférieur à celui du platine (0,139 nm), ce type d'empilement ne pose pas de problème d'encombrement stérique. Les deux pics présents lors du dépôt UPD suggèrent que celui-ci s'effectue en deux étapes. La dissolution de ce même dépôt exhibe de manière similaire deux pics mais qui ne sont pas symétriques par rapport au dépôt comme le présenterait une adsorption réversible.

Effet des anions

Les anions présents en solution ont aussi une influence sur les dépôts en sous-tension. La figure suivante montre l'effet de l'ajout de chlorure sur les UPD de Cu sur Pt(111) :

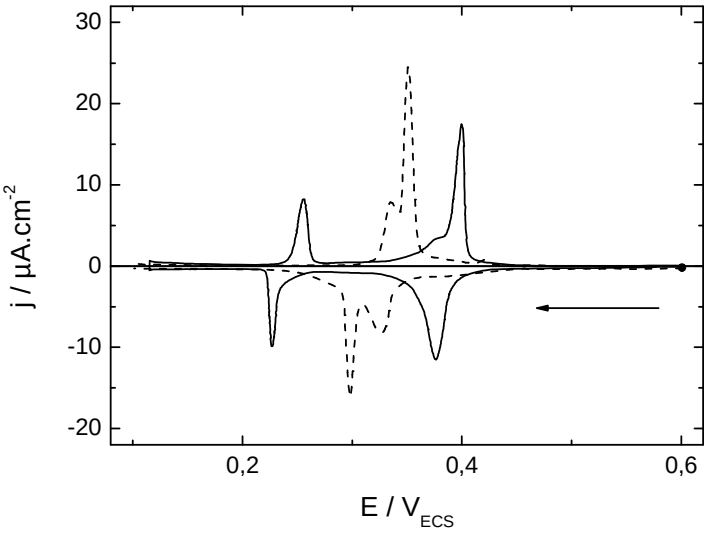

Figure 18 Voltampérogramme d'une électrode de Pt(111) à 1 mV.s^{-1}. Ligne continue : $HClO_4$ 1 M + Cl^- 10^{-2} M + Cu^{2+} 3.10^{-4} M. Pointillés : H_2SO_4 1 M + Cu^{2+} 10^{-3} M.

Dans le cas présent, l'ajout de chlorure conduit à une séparation nette des deux pics associés au dépôt et à la dissolution des UPD. De plus, la réversibilité s'améliore mais n'est pas complète même en utilisant des vitesses de balayage plus faibles. Il existe toujours une différence de potentiel entre les pics de dépôt et de dissolution. La charge se répartit approximativement en deux tiers sur le pic à haut potentiel (+0,4 V_{ECS}) et un tiers pour celui à plus bas potentiel (+0,25 V_{ECS}). Par contre, la charge globale augmente, dépassant les deux électrons transférés par atome de platine en surface. Cet excès de charge est certes attribué à l'adsorption des chlorures par la majorité des auteurs mais leur rôle et les réactions associées à chaque pic restent l'objet d'intenses discussions. Certains attribuent le pic à plus haut potentiel au dépôt d'une couche complète de cuivre alors que le second pic serait associé à la désorption des chlorures [28-30]. D'autres pensent qu'il y a dépôt de cuivre lors des deux pics avec co-adsorption des chlorures [31-33]. Nous avons voulu, par le recours à une méthode de caractérisation physique appliquée *in situ* déterminer la structure réelle du dépôt à l'échelle atomique. Nous avons retenu la spectroscopie d'absorption X.

Spectroscopie d'absorption X

La spectroscopie d'absorption X (XAS : *X-ray absorption spectroscopy*), en enregistrant un spectre à proximité du seuil d'absorption d'un atome absorbeur, permet d'obtenir des informations sur l'environnement cristallographique et chimique de cet atome. De la sorte, le cuivre présente un seuil d'absorption à 8,979 keV, correspondant à l'excitation d'un électron 1s. La figure suivante montre un tel spectre :

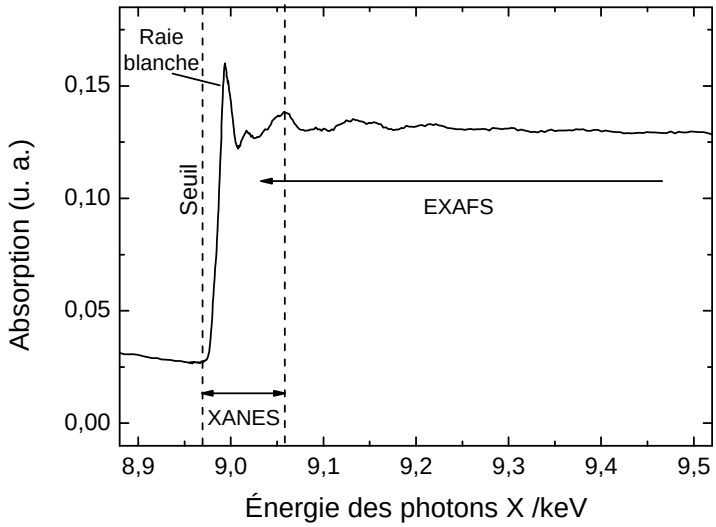

Figure 19 Spectre d'absorption X de l'UPD de Cu sur Pt(111) en milieu sulfurique

L'analyse du spectre comporte deux zones. La première, à proximité du seuil, dite XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) peut être facilement interprétée de manière qualitative, l'intensité de la raie blanche étant généralement en relation avec le degré d'oxydation de l'atome absorbeur. L'analyse quantitative de cette zone est par contre beaucoup plus difficile, étant reliée à la structure tridimensionnelle autour de l'atome absorbeur. À l'opposé, la seconde zone, dite EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) se prête bien à une analyse quantitative par transformée de Fourier. Elle fournit des informations de type radial sur la distance et la nature des atomes voisins. Si de plus, les photons X incidents sont polarisés linéairement, ceci introduit une sensibilité angulaire. En réalisant deux mesures avec des polarisations perpendiculaires, il est alors possible de remonter à la structure tridimensionnelle autour de l'atome absorbeur. Il s'agit du dichroïsme linéaire.

D'un point de vue pratique, les quantités de cuivre à analyser étant très faibles, une source intense de rayons X est nécessaire. Seuls les synchrotrons de troisième génération comme l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) situé à Grenoble sont à même de fournir un faisceau de rayons X adapté. Aussi les mesures ont été exécutées sur les lignes CRG française, IF dans un premier temps puis FAME dans un second temps suite à la mise en service de cette dernière. Elles sont le fruit d'une collaboration initiale avec le Laboratoire de Cristallographie. L'échantillon était un cristal de platine de 10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Une cellule d'électrochimie a été spécialement développée pour pouvoir mener à bien les mesures d'absorption X. Elle est fermée par un film mince en polyéthylène de 13 µm qui maintient devant l'électrode une fine couche d'électrolyte d'une dizaine de microns. Le faisceau de rayons X issu du rayonnement synchrotron est polarisé horizontalement. De ce fait la cellule doit être orientable pour permettre le dichroïsme linéaire, c'est-à-dire avoir alternativement la normale à la surface de l'électrode horizontale ou verticale.

Nous avons exécuté des mesures en milieu sulfurique en fixant le potentiel entre l'UPD et le dépôt massif. Ensuite, nous avons ajouté des chlorures dans la solution avec non seulement des mesures entre l'UPD et le dépôt massif mais également à un potentiel intermédiaire entre les deux pics d'UPD [Pub4]. Une équipe avait déjà réalisé des mesures en présence de chlorure [34-38] mais avec une seule polarisation, n'autorisant pas de remonter à une structure tridimensionnelle. De plus, une erreur importante apparaissait dans le calcul de distance des atomes voisins.

Structure en milieu sulfurique

La figure suivante présente les spectres mesurés en milieu sulfurique pour les deux polarisations des photons X incidents :

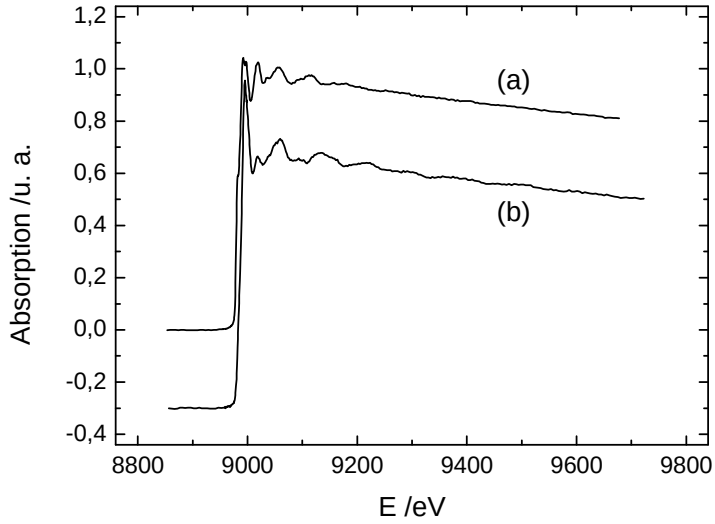

Figure 20 Spectres d'absorption X de l'UPD de Cu (+0,2 V_{ECS}) sur Pt(111) en milieu sulfurique. Polarisations (a) parallèle et (b) perpandiculaire.

Les deux spectres ont des formes bien distinctes, particulièrement au niveau du seuil de la raie blanche. Cette dernière est bien plus développée pour la polarisation perpendiculaire que pour la polarisation parallèle alors que le même atome absorbeur est sondé. Ceci montre que les interprétations de l'intensité de la raie blanche comme une signature du degré d'oxydation de l'atome absorbeur doivent être utilisées avec précaution.

Comme première étape de l'analyse, nous avons procédé à une modélisation de la partie XANES du spectre enregistré en polarisation parallèle. Pour ceci, nous avons utilisé le programme FDMNES d'Yves Joly [39]. À partir d'un dépôt présumé pseudomorphe de cuivre, nous avons réalisé deux simulations du spectre. Les atomes de cuivre sont supposés dans un cas être en position pontée entre deux atomes de platine de surface et dans l'autre cas en creux entre trois atomes de platine (*threefold hollow site*). Les simulations ont été limitées à 80 eV au-delà du seuil d'absorption pour réduire les temps de calcul. Le résultat est présenté sur la figure suivante :

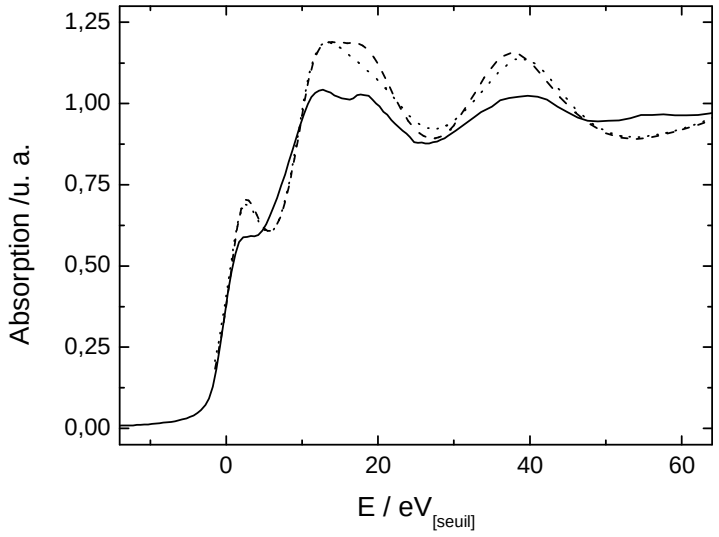

Figure 21 Spectre XANES de l'UPD de Cu en milieu sulfurique en polarisation parallèle : expérience (ligne continue), calculs FDMNES avec les atomes de Cu en creux (tirets) et en pont (pointillés).

L'élément important pour évaluer la pertinence de ce type de modélisation est la correspondance entre les fréquences des oscillations du spectre bien plus que leur amplitude. Ainsi, sur la première

oscillation, le fait que seul le modèle en creux permette de retrouver l'enveloppe de la courbe expérimentale qui présente un double pic exclut le modèle avec des atomes de cuivre en pont.

À partir de cette position des atomes de cuivre, nous avons construit un modèle incluant des atomes voisins de platine et d'oxygène. Nous avons ensuite optimisé les paramètres de ce modèle en utilisant le logiciel FEFFIT [40] et d'autres programmes associés [41-43]. Les paramètres à optimiser sont en premier lieu la distance (R) et le nombre d'atomes voisins (N) mais encore un décalage en énergie (E_0) et un facteur de structure (Debye-Waller, σ^2), ce dernier fournissant des informations sur l'ordre local. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 1 Résultats de l'analyse FEFFIT de l'UPD de Cu en milieu sulfurique à +0,2 V_{ECS}

Atome rétrodiffuseur	N	R / Å	E_0 / eV	σ^2 / Å^2
Polarisation parallèle				
Pt	3,15±0,43	2,60±0,01	2,8±0,9	0,008±0,001
Cu	6,6±1,3	2,67±0,01	1,0±1,5	0,021±0,002
Polarisation perpendiculaire				
O	1,02±0,13	1,96±0,01	3,0±1,4	0,008±0,002
Pt	3,2±0,4	2,60±0,01	2,8±0,9	0,008±0,001

Les faibles décalages en énergie (E_0<<10 eV) indiquent que l'identification paramétrique est correcte et que les résultats trouvés devraient être pertinents. Le fait que les spectres ne soient sensibles à la présence d'atome d'oxygène que lorsque la polarisation des rayons X est perpendiculaire à la surface démontre que ces atomes sont strictement au-dessus des atomes de cuivre. La distance Cu-O est tout à fait semblable à celle de l'oxyde cuivrique CuO (1,95 Å). Il n'est par contre pas possible de déterminer l'origine de ces atomes d'oxygène, qui peuvent aussi bien appartenir à des molécules d'eau, des (hydrogéno)-sulfates ou des espèces OH adsorbées.

Les distances Pt-Cu sont un peu plus surprenantes puisqu'avec 2,60 Å, elles sont inférieures à la somme des rayons métalliques du cuivre et du platine (2,66 Å). Ceci pourrait provenir d'une oxydation partielle du cuivre, comme le suggère le décalage de 2,5 eV du seuil XANES en polarisation perpendiculaire. Formulé différemment, les atomes de cuivre à la surface de l'électrode ne seraient pas totalement déchargés au potentiel de travail. En tout état de cause, la distance entre les plans de platine et de cuivre, de 2,05 Å est en accord avec les résultats de diffraction (2,08 ± 0,05 Å) obtenus par Lucas *et al.* [44].

S'agissant des liaisons Cu-Cu, l'absence de contribution du cuivre en polarisation perpendiculaire confirme que les atomes de cuivre sont tous dans le même plan, parallèle à la surface. Toutefois, les distances Cu-Cu sont plus faibles que pour le dépôt pseudomorphique initialement postulé. Il est difficile d'imaginer que les atomes de cuivre puissent rester en position en creux par rapport au substrat de platine sans avoir le même paramètre de maille en surface. Ceci s'accompagne de facteurs de Debye-Waller élevés pour toutes les liaisons et encore plus pour la liaison Cu-Cu. C'est la signature que le système comporte un désordre significatif. Une analyse plus détaillée de ces facteurs indique que nous avons des domaines de corrélations du cuivre d'environ 100 Å^2. Au sein de ces domaines, nous pensons que les atomes de cuivre sont bien en creux par rapport aux atomes de platine. La figure 22 montre la structure du dépôt de cuivre au sein d'un domaine. À la frontière entre deux domaines, il y a certainement des zones de compression qui expliquent les distances moyennes plus faibles. Les mesures par microscopie à effet tunnel (STM : *Scanning Tunneling Microscopy*) présentent certes des domaines mais ceux-ci concernent les sulfates adsorbés en structures ordonnées par-dessus la couche de cuivre, pas les atomes de cuivre qui n'ont pas été observés directement dans les conditions expérimentales correspondantes [45-48].

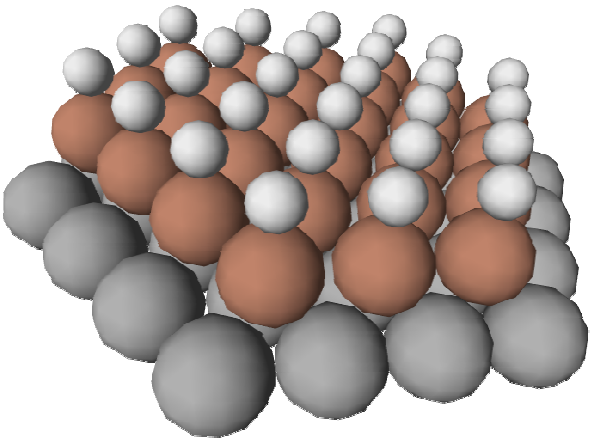

Figure 22 Schéma du dépôt de cuivre en milieu sulfurique avec des atomes de platine (gris foncé), de cuivre (marron) et d'oxygène (gris clair)

Structures en présence de chlorure

Nous avons travaillé dans un premier temps au même potentiel qu'en milieu sulfurique (+0,2 V_{ECS}) mais en ajoutant des chlorures dans la solution. La figure suivante présente la partie XANES des spectres d'absorption X :

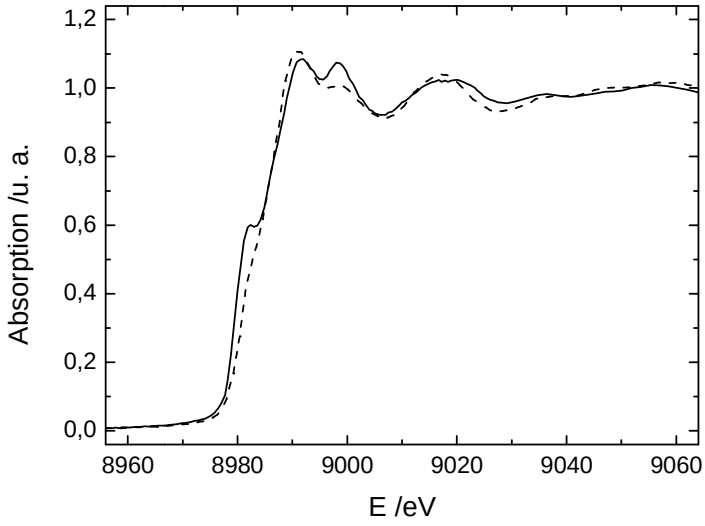

Figure 23 Spectres XANES de l'UPD de Cu en présence de chlorure en polarisation parallèle (ligne continue) et en polarisation perpendiculaire (tirets).

Qualitativement, l'ajout des chlorures produit très peu d'effet en polarisation parallèle avec en particulier la conservation de la double bosse juste après le seuil comme le montre la comparaison avec la figure 21. Les modifications sont plus visibles en polarisation perpendiculaire. Pour l'analyse quantitative, la présence d'atomes d'oxygène n'est plus nécessaire à proximité des atomes de Cu. Par contre, il faut ajouter des atomes de Cl visibles dans les deux polarisations. Le tableau suivant réunit les résultats de l'analyse :

Tableau 2 Résultats de l'analyse FEFFIT de l'UPD de Cu en présence de chlorure à +0,2 V_{ECS}

Atome rétrodiffuseur	N	R / Å	E_0 / eV	σ^2 / Å²
Polarisation parallèle				
Pt	3,0±0,5	2,62±0,01	2,6±1,1	0,009±0,0016
Cu	6,1±1,4	2,68±0,02	1,5±1,7	0,023±0,0030
Cl	1,1±0,3	2,21±0,02	-1,6±3,0	0,008±0,0037
Polarisation perpendiculaire				
Cl	1,1±0,3	2,21±0,02	-1,6±3,0	0,008±0,0037
Pt	3,0±0,5	2,62±0,01	2,6±1,1	0,009±0,0016

La visibilité des chlorures dans les deux polarisations prouve que ces atomes ne sont pas au-dessus mais décalés par rapport aux atomes de cuivre. Les distances Cu-Cu et Cu-Pt sont identiques à celles observées en l'absence de chlorure. Il en va de même pour les facteurs de Debye-Waller. Ainsi, à bas potentiel, avec ou sans chlorure, la couche atomique de cuivre présente la même structure (1 x 1) sur des domaines limités. Les atomes de chlore viennent alors se positionner en creux sur cette couche, dans une surstructure de type $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$ comme le montre la figure suivante :

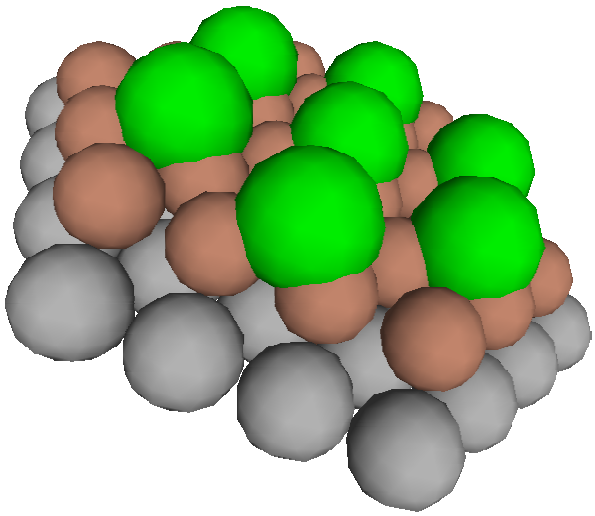

Figure 24 Schéma du dépôt de cuivre en présence de chlorure avec des atomes de platine (gris foncé), de cuivre (marron) et de chlore (vert).

Enfin, nous avons essayé de réaliser des mesures entre les deux pics de dépôts, à +0,3 V_{ECS} (cf. figure 18) [AffI4, AffI5]. En polarisation perpendiculaire la figure suivante compare deux spectres enregistrés sur le même échantillon en faisant varier uniquement le potentiel entre +0,1 V_{ECS} et +0,3 V_{ECS} :

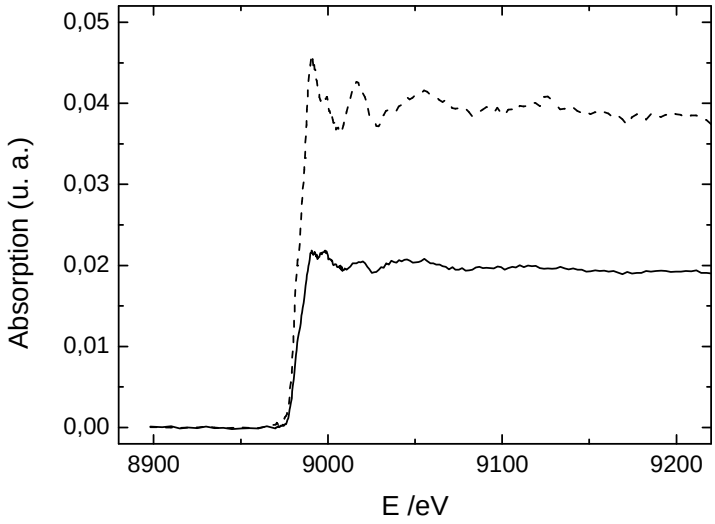

Figure 25 Seuil d'absorption du cuivre en polarisation perpendiculaire à +0,1 V_{ECS} (tirets) et +0,3 V_{ECS} (ligne continue)

La hauteur du seuil est proportionnelle à la quantité de matière sondée. Il apparaît que la quantité de cuivre déposé varie lorsque le potentiel est fixé de part et d'autre du pic inférieur de l'UPD. En présence de chlorure, chaque pic d'UPD est associé à un dépôt de cuivre et non uniquement à une désorption des anions.

L'analyse quantitative de ce spectre dévoile le retour d'atomes d'oxygène à proximité des atomes de cuivre, à une distance de 1,6 Å. À l'inverse, il n'y a pas d'atome de chlore visible. La présence d'atomes de chlore ne serait possible que s'ils étaient dans le même plan que les atomes de cuivre, en contradiction avec les résultats de Tidswell *et al.* [32]. Enfin, la distance Pt-Cu est égale à 2,65 Å, en légère hausse par rapport à la couche complète de cuivre, ce qui pourrait signer un affaiblissement de la liaison Pt-Cu.

Les mesures en polarisation parallèle n'ont pas permis d'atteindre une reproductibilité satisfaisante, sans doute en raison d'une instabilité de l'échantillon. Aussi, il n'a pas été possible de réaliser des analyses ne serait-ce que qualitatives sur ces données sans parler de la construction d'un modèle tridimensionnel.

Néanmoins, à travers les dépôts de cuivre sur Pt(111), d'une part nous avons mis en évidence la réactivité spécifique de la première couche atomique du dépôt et d'autre part nous avons vu que la spectroscopie d'absorption X permettait d'accéder à une partie de l'organisation atomique de l'interface électrochimique.

Dépôts d'or sur Pt(111)

Contexte

Dans le cadre de mon stage postdoctoral au sein de l'équipe du Professeur Behm à l'Université d'Ulm (Allemagne), nous nous sommes intéressés au système Pd/Au qui, à l'état de nanoparticules, présente une tolérance à l'empoisonnement par le CO lors de l'oxydation de H_2 [49]. L'idée était de conduire des travaux sur des surfaces bien définies pour mieux comprendre l'origine de cette tolérance. À quelques exceptions près, l'utilisation de monocristaux d'alliages ne permet pas d'obtenir des surfaces bimétalliques de composition bien définie en raison des phénomènes de ségrégations dans les étapes de recuit nécessaires à la préparation des surfaces. C'est pourquoi la voie retenue était celle de la formation d'alliage de surface par co-dépôt électrochimiques à partir des sels de métaux correspondants. Des travaux antérieurs avec dépôt de Pd/Au sur Au(111) n'ont pas permis de conclure sur l'origine de la tolérance au CO [50]. Sachant que dans un système Pd/Au, l'or a tendance à ségréger en surface, il paraît probable que les nanoparticules comportent un cœur enrichi en palladium. Le recours à un substrat de palladium plutôt que d'or semblerait alors plus légitime comme système modèle se rapprochant des nanoparticules. Malheureusement, le palladium comme matériau massif est sujet à la formation d'hydrure (cf. Les hydrures de palladium), surtout dans les domaines de potentiel que nous visons. La formation de ces hydrures est de nature à endommager le matériau. Nous avons préféré recourir à un autre métal disposant un paramètre de maille très proche et situé directement en-dessous dans la classification périodique : le platine.

L'électrocristallisation

L'objectif initial de nos travaux était de réaliser des dépôts d'or de quelques couches atomiques les plus réguliers possible sur un substrat de type Pt(111). La théorie classique de l'électrocristallisation dérive de celle de la cristallisation par voie physique. Elle en utilise les hypothèses sur les mécanismes de croissance. Les étapes principales sont une diffusion des cations de l'espèce à déposer depuis la solution jusqu'à la surface de l'électrode. Ensuite, les cations diffusent à la surface de l'électrode jusqu'à rencontrer un site favorable comme la base d'une marche où la plus forte coordination facilitera leur stabilisation et leur décharge pour passer à l'état métallique neutre. Dans l'hypothèse où le cation ne rencontrerait pas de site favorable, il peut soit se désorber et repartir en solution, soit rencontrer d'autres cations, former un agrégat bidimensionnel sur la surface et tous ensembles se déposer. Dans ce dernier cas de figure, il est nécessaire de vaincre la tension superficielle de cet agrégat. Plus l'agrégat est grand, plus sa courbure est faible et plus faible est l'énergie nécessaire pour vaincre la tension superficielle. La source d'énergie pour surmonter la tension superficielle est la surtension appliquée à l'électrode, c'est-à-dire la tension supplémentaire appliquée par rapport au potentiel de Nernst de l'espèce à déposer. Pour une faible surtension, seuls les gros agrégats, à faible probabilité d'existence, vont conduire à un dépôt. Les cations suivants vont alors majoritairement venir se déposer le long de la marche de l'ancien agrégat, conduisant à compléter la couche atomique en cours de dépôt avant de passer à la suivante. La croissance est de ce fait bidimensionnelle. À l'inverse, une forte surtension favorise la formation de nombreux petits îlots, le dépôt de la couche atomique suivante pouvant démarrer sur les îlots déjà formés avant que la couche précédente ne soit complétée. La croissance est par conséquent tridimensionnelle. À l'extrême, une très forte surtension peut conduire à des dépôts dendritiques. Un autre paramètre important est la diffusion de surface voir le long des marches des espèces adsorbées. L'influence de la surtension sur la diffusion de surface est difficile à prévoir. La présence d'autres espèces adsorbées provenant de la solution peuvent aussi modifier la diffusion de surface. Ainsi, la présence de chlorure est connue pour faciliter la diffusion des cations métalliques adsorbés, favorisant la formation de dépôts plus lisses.

À partir de la théorie précédente, nous pourrions penser que pour obtenir des dépôts d'or sur Pt(111) les plus lisses possibles, la surtension doit être la plus faible possible et l'ajout de chlorure doit être favorable. Néanmoins, la théorie de l'électrocristallisation étant très qualitative, un contrôle expérimental s'impose. En pratique, nous avons réalisé des dépôts en appliquant un potentiel constant à la surface Pt(111) plongée dans une solution d'acide sulfurique et de sels d'or. L'électrode était ensuite transférée dans un

microscope à effet tunnel dans une cellule spécifique permettant d'effectuer des mesures *in situ* en milieu électrochimique. La cellule STM était remplie avec une solution d'acide sulfurique et le potentiel appliqué maintenu constant durant l'acquisition des images. En faisant varier la durée de dépôt, nous avons obtenu différentes épaisseurs d'or, allant de fractions d'une couche atomique (ML : *MonoLayer*[iii]) à plusieurs couches atomiques [Pub6].

Croissance de la première couche atomique

Dans un premier temps, nous avons concentré nos efforts sur la régularité du dépôt de la première couche atomique en observant par STM la morphologie d'une fraction de couche atomique. L'image suivante montre le dépôt d'un quart de couche atomique d'or :

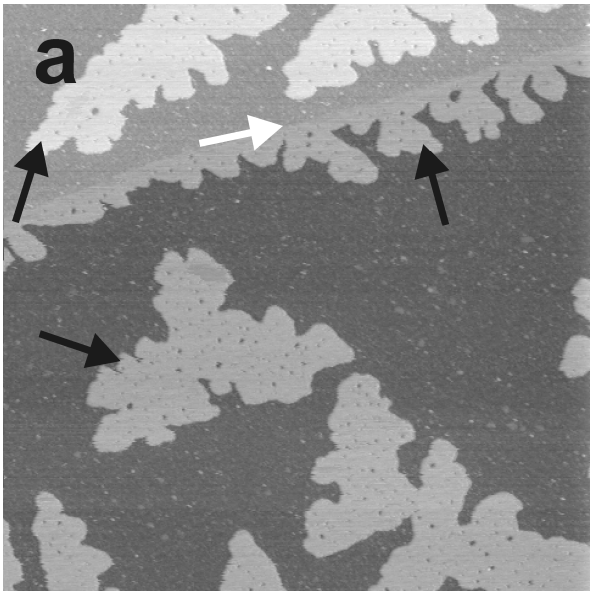

Figure 26 Image STM *in situ* (370x370 nm²) de 0,25 ML de Au déposé sur Pt(111) dans 0,1 M H_2SO_4 + 8,4.10^{-6} M $KAuCl_4$ à +0,1 V_{ERH}.

L'image ci-dessus est une vue de dessus de la surface de l'électrode. Les zones plus claires correspondent à des surfaces plus élevées. Le substrat de platine présente deux terrasses séparées par une marche monoatomique signalée par la flèche blanche. La présence de cette marche indique que le cristal n'a pas été taillé parfaitement suivant la direction (111) mais qu'il y a un léger défaut d'orientation, inférieur à 0,1°. Au milieu des terrasses, des îlots d'or d'épaisseur atomique apparaissent (flèches noires à gauche). De même, des dépôts se développent le long des marches du substrat de platine, côté inférieur (flèche noire à droite). Nous observons un léger contraste le long des marches entre le dépôt d'or à la base de la marche et le substrat de platine au sommet de la marche. Ce contraste correspond à une différence de hauteur. Les différences de distances interatomiques entre l'or (d_{Au-Au}=2,88 Å) et le platine (d_{Pt-Pt}=2,77 Å) ne devraient conduire qu'à une marche de 0,1 Å, ce qui est loin de la valeur mesurée expérimentalement de 0,5 Å. Il se trouve que l'aspect lisse des dépôts suggère que la couche d'or adopte une structure pseudomorphique sur le platine, comme cela a été remarqué en environnement UHV [51]. Il en résulte une forte compression latérale des atomes d'or, de 4,2 %. Cette compression latérale induit une expansion perpendiculaire du nuage électronique des atomes d'or qui explique la différence de hauteur mesurée.

Les îlots au milieu des terrasses comme les dépôts le long des marches ont des contours assez irréguliers. Du point de vue de l'électrocristallisation, ceci s'expliquerait par une faible diffusion des cations Au le long des marches du dépôt existant avant leur fixation définitive. Pour obtenir une couche d'or, la plus lisse possible au niveau atomique, les dépôts ne devraient intervenir que le long des marches du substrat. Dans l'expérience précédente, la diffusion sur les terrasses n'est pas suffisante pour atteindre cet objectif.

Toutes conditions étant égales par ailleurs, nous avons réalisé le même type de dépôt en variant uniquement le potentiel appliqué durant le dépôt. La figure suivante montre la morphologie des dépôts pour quatre potentiels différents :

[iii] Le terme français serait MonoCouche : MC mais par abus de langage, nous utiliserons le néologisme anglais.

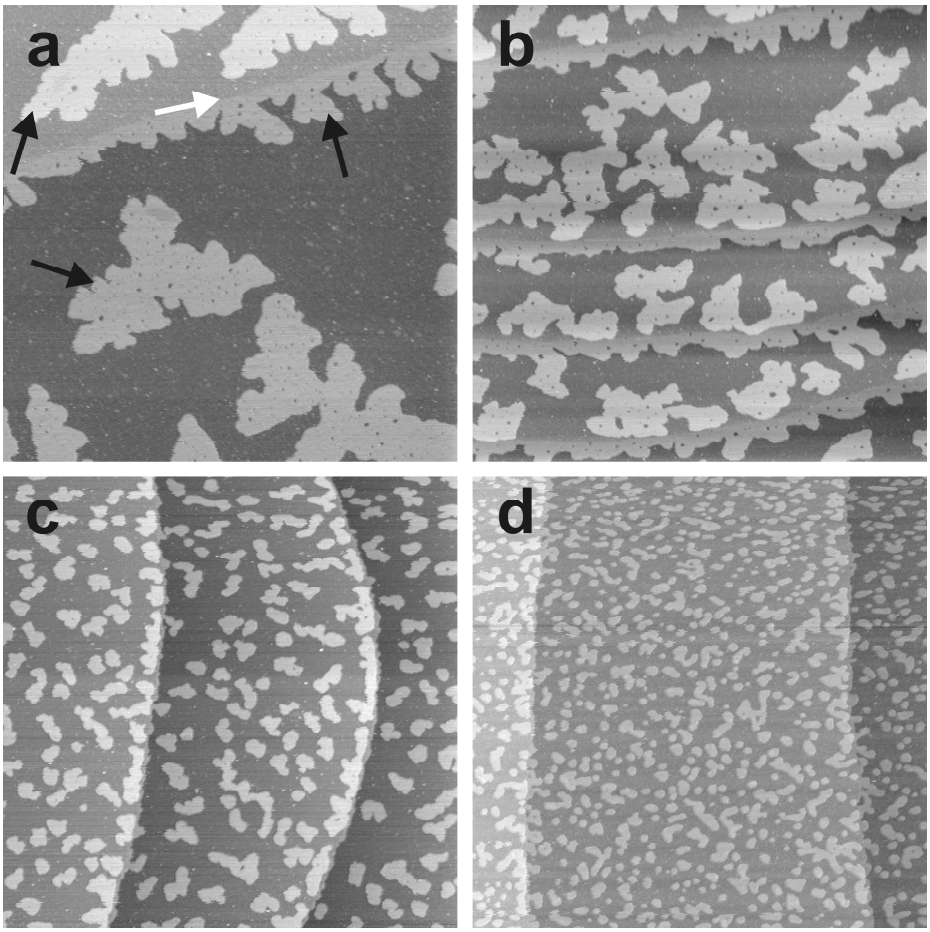

Figure 27 Image STM *in situ* (370x370 nm²) de 0,25 ML de Au déposé sur Pt(111) dans 0,1 M H_2SO_4 + 8,4.10^{-6} M $KAuCl_4$ à a) +0,1, b) +0,3, c) +0,55 et d) +0,8 V_{ERH}.

À la première augmentation de potentiel (fig. 27b), la taille des îlots se trouve réduite mais la contribution des marches est encore importante avec non seulement un dépôt régulier à la base des marches mais aussi une majorité d'îlots au contact de la partie supérieure des marches. Au-delà (fig. 27c&d), les îlots sont de plus en plus petits et nombreux. Plus le potentiel est élevé et donc plus la surtension est faible, plus le dépôt est morcelé, à l'opposé de ce que nous attendrions d'après la théorie de l'électrocristallisation.

Nous avons poursuivi les mesures en ajoutant des chlorures dans la solution de dépôt :

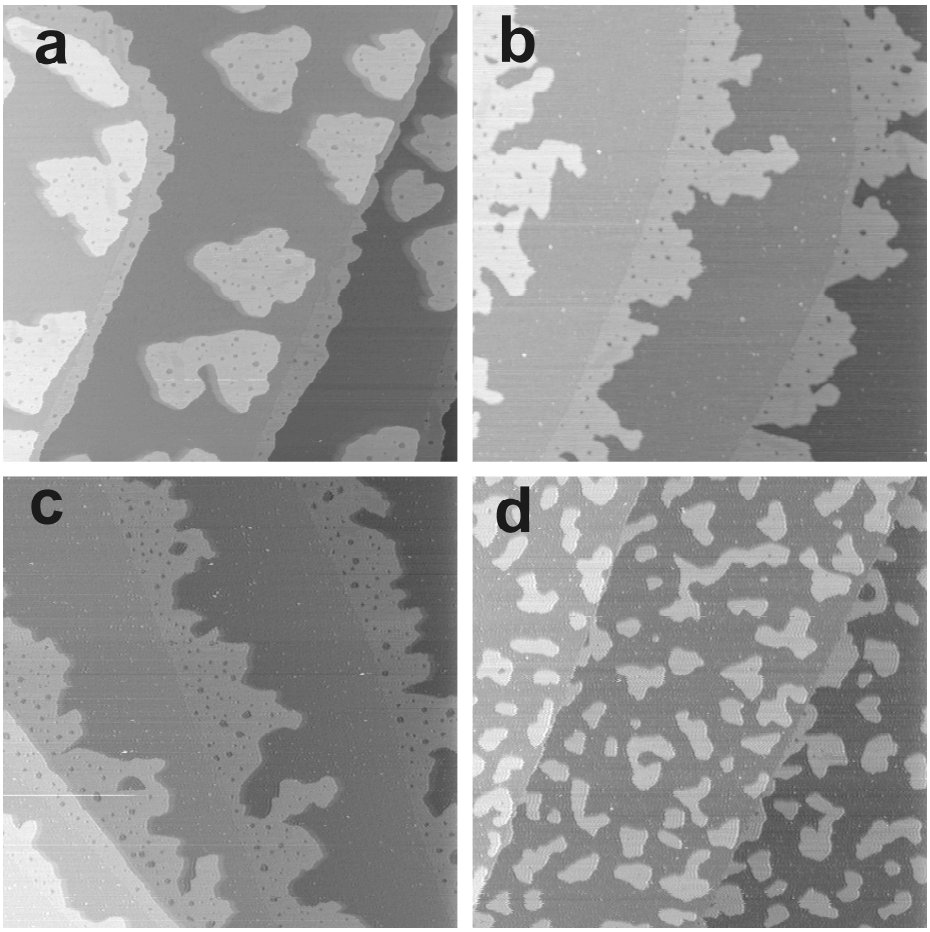

Figure 28 Images STM *in situ* (370x370 nm²) de 0,25 ML de Au déposé sur Pt(111) dans 0,1 M H_2SO_4 + 8,4.10^{-6} M $KAuCl_4$ + 10^{-3} M HCl^- à a) +0,1, b) +0,3, c) +0,55 et d) +0,8 V_{ERH}.

Au plus bas potentiel (fig. 28a) la morphologie du dépôt en présence de chlorure a peu changé par rapport au dépôt sans chlorure. Il y a toujours des îlots de grande taille au milieu des terrasses et un dépôt le long de la base des marches. Le contour des dépôts est toutefois plus régulier. Ceci n'est pas surprenant car l'adsorption des chlorures est faible à ce potentiel [Pub3]. À l'inverse, pour les potentiels intermédiaires (fig. 28b&c), l'ajout de chlorure conduit à un dépôt radicalement différent qui ne se développe qu'à la base des marches du substrat. En ce sens, nous observons bien l'effet des chlorures sur la mobilité des cations adsorbées sur les terrasses. Concernant la mobilité le long des marches, l'effet est moins marqué, les dépôts conservant une forme irrégulière. Enfin, au plus haut potentiel (fig. 28d), nous remarquons, comme en l'absence de chlorure, de nouveau des petits îlots mais un peu plus grand dans le second cas.

Nous avons supposé que le défaut de mobilité à haut potentiel des cations adsorbés tant en l'absence qu'en présence de chlorure était dû à une autre espèce adsorbée, vraisemblablement des (hydrogéno)sulfates. En tout état de cause, nous avons considéré que la meilleure méthode pour obtenir un dépôt de plusieurs couches atomiques d'or le plus lisse possible était de travailler en présence de chlorure (10^{-3} M HCl) et à un potentiel intermédiaire, en l'occurrence à +0,55 V_{ERH}.

Croissance des couches atomiques suivantes

La figure suivante révèle le dépôt de 1,2 ML d'or :

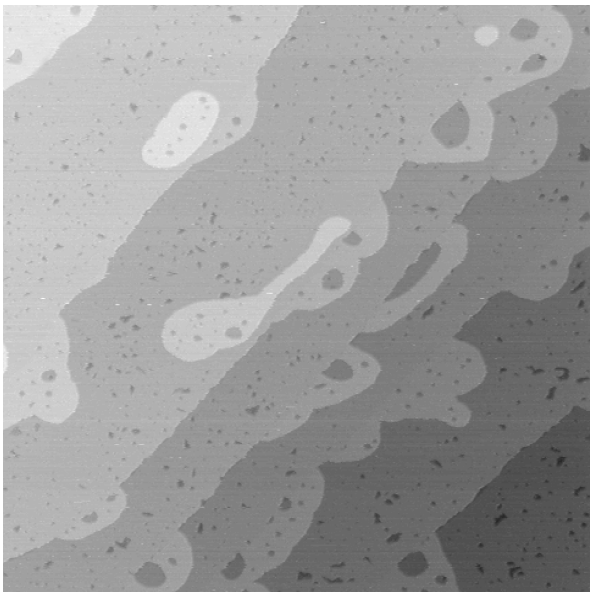

Figure 29 Image STM *in situ* (370x370 nm²) de 1,2 ML de Au déposé sur Pt(111) dans 0,1 M H_2SO_4 + 8,4.10^{-6} M $KAuCl_4$ + 10^{-3} M HCl^- à +0,55 V_{ERH}.

Sur ce dépôt, nous observons que la première couche atomique est pratiquement complète. Il ne demeure que quelques lacunes. Les paramètres de dépôt retenus d'après l'analyse des couvertures à 0,25 ML sont donc bien adaptés pour obtenir une première couche atomique complète. L'aspect dendritique du dépôt partiel le long des marches ne semble pas avoir eu d'effet négatif sur le remplissage complet de la première couche. Tout au plus, nous pouvons nous demander si les trous restants ne sont pas une conséquence de cette croissance dendritique latérale.

Concernant la croissance de la seconde couche, celle-ci se développe le long des marches de la première couche, principalement à leur base et accessoirement depuis leur sommet. Il n'y a pas de formation d'îlots au milieu des terrasses. Le dépôt de la seconde couche présente un contour plus régulier indiquant que la mobilité le long des marches est meilleure que pour la première couche. La figure suivante montre la poursuite de la croissance de cette deuxième couche :

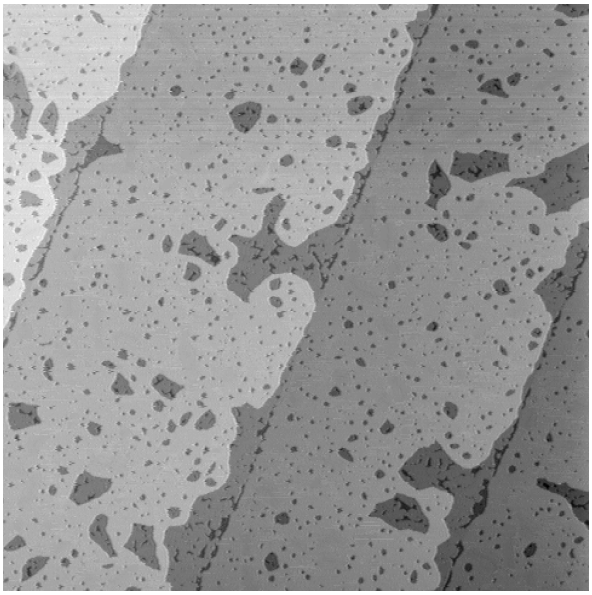

Figure 30 Image STM *in situ* (370x370 nm²) de 1,8 ML de Au déposé sur Pt(111) dans 0,1 M H_2SO_4 + 8,4.10^{-6} M $KAuCl_4$ + 10^{-3} M HCl^- à +0,55 V_{ERH}.

Bien que la deuxième couche atomique d'or soit largement remplie, il n'y a toujours pas de formation d'îlots correspondant à la troisième couche. Comme pour la première couche, nous avons une bonne croissance bidimensionnelle avec seulement quelques trous résiduels. Ce n'est plus le cas au-delà :

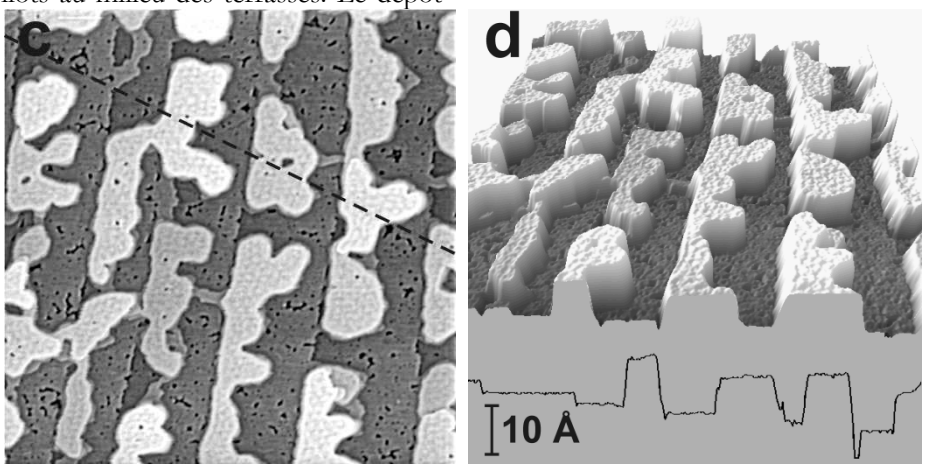

Figure 31 Image STM *in situ* (370x370 nm²) de 3,7 ML de Au déposé sur Pt(111) dans 0,1 M H_2SO_4 + 8,4.10^{-6} M $KAuCl_4$ + 10^{-3} M HCl^- à +0,55 V_{ERH}. Relief multiplié par 40 sur la vue de droite. Le trait pointillé sur la vue à gauche correspond au profil indiqué en bas de l'image de droite.

Nous constatons qu'à partir de la troisième couche, les dépôts adoptent une morphologie tridimensionnelle en « tours » avec une croissance sélective sur certaines zones. C'est une parfaite illustration du mécanisme de croissance des dépôts de type Stranski-Krastanov [52] . Le mécanisme de croissance change donc entre les deux premières couches et les suivantes. L'énergie d'adsorption des atomes d'or sur le substrat Pt(111) est supérieure à celle de l'adsorption de l'or sur Au_{1ML}/Pt(111). Nous retrouvons le même phénomène pour l'adsorption de l'or plus stabilisé sur Au_{1ML}/Pt(111) comparé à Au_{2ML}/Pt(111). Cette interaction plus forte du substrat n'est pas sans rappeler le phénomène de dépôt en sous-tension (cf. Dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111)). Si l'effet est incontestable pour la première couche atomique avec un substrat de platine plus noble que l'or, son extension à la seconde couche est moins évidente. Malgré cela, le phénomène d'UPD ayant déjà été établit sur plusieurs couches atomiques [20], il n'est pas totalement surprenant de l'observer dans le cas qui nous occupe. En d'autres termes, la première couche atomique d'or sur Pt(111) a une réactivité bien différente d'une surface d'or massif. Il est à noter que d'un point de vue énergétique, cette noblesse supérieure du platine permet de compenser l'aspect très défavorable qu'est la compression latérale de 4,2 % de l'or sur le platine. *A contrario*, sur les zones de dépôt plus épais, au sommet des « tours », nous observons un moiré, signature d'une reconstruction de l'or sur le platine. Cette reconstruction est de type hexagonal avec un paramètre de maille de 75 Å, proche de la valeur attendue [53] de 70 Å pour une relaxation complète de l'or sur Pt(111). Elle indique qu'au-delà d'une certaine distance par rapport au substrat, énergétiquement, l'or préfère retrouver son paramètre de maille propre plutôt que d'adopter celui du platine.

Réactivité des dépôts minces

L'objectif initial étant de créer les dépôts d'or précédents en vue d'études sur leur réactivité, nous avons dans un premier temps étudié les dépôts en faisant varier le potentiel appliqué en milieu sulfurique [Pub5]. La figure suivante montre l'évolution structurale d'un dépôt de 1,3 ML d'or sur Pt(111) à travers une série d'images STM lors d'un unique cycle en potentiel de +0,45 V_{ERH} à +1,1 V_{ERH} et retour (durée 2400 s) :

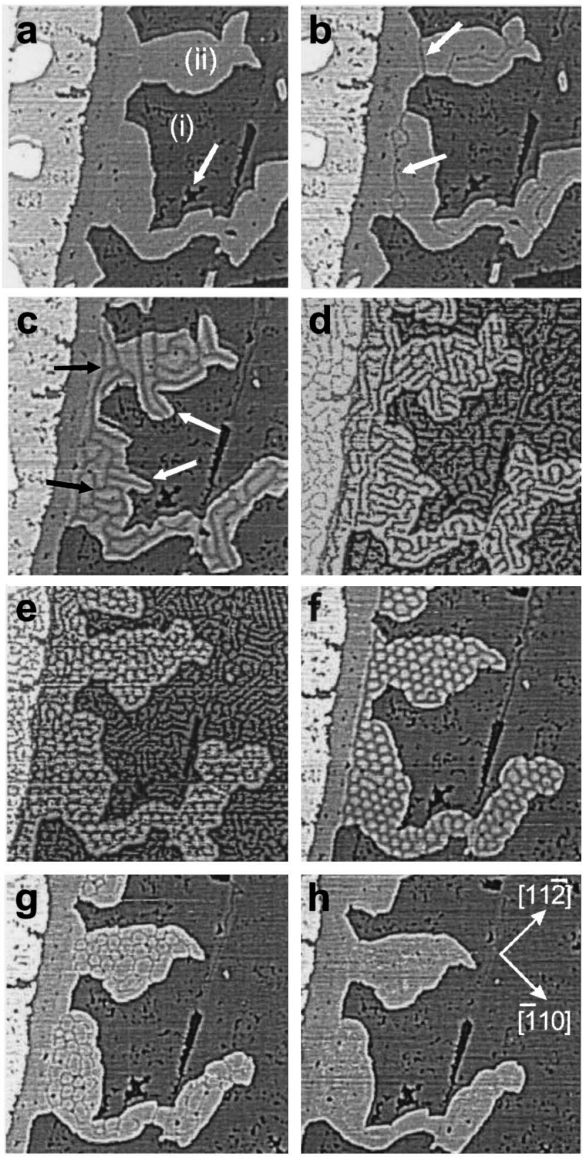

Figure 32 Série d'images STM (180x180 nm²) de 1,3 ML Au sur Pt(111) *in situ* dans 0,1 M H_2SO_4, enregistrées durant un cycle complet de potentiel. a) +0,55 b) +0,7 c) +0,85 d) +0,95 V e) +1,1 f) +0,75 g) +0,6 et h) +0,55 V_{ERH}.

La figure 32a présente l'état initial du dépôt à +0,55 V_{ERH}. La zone (i) correspond à la première couche atomique d'or avec un remplissage quasi-complet, la flèche blanche indiquant un trou résiduel avec le platine sous-jacent à nu. La zone (ii) correspond à la seconde couche atomique d'or avec un taux d'occupation de 0,3 sous forme de larges îlots se développant préférentiellement le long des marches. En dehors des quelques défauts ponctuels, les deux couches paraissent lisses à l'échelle atomique et ne dévoilent aucune modulation verticale résolvable, en accord avec l'aspect pseudomorphe du dépôt d'or déjà supposé précédemment. En augmentant progressivement le

potentiel, cette morphologie se maintient jusqu'à ce qu'à +0,62 V_{ERH} plusieurs lignes sombres en creux apparaissent sur la seconde couche d'or (flèches blanches sur la fig. 32b). Ces lignes ont une largeur caractéristique de 20 Å et une profondeur apparente de 1 Å relativement à la surface d'or environnante. Comme nous le montrerons par la suite, ces lignes peuvent être attribuées à des dislocations dans le film d'or. Une nouvelle augmentation du potentiel (fig. 32c) conduit a une augmentation continue de la densité de lignes. Des expériences similaires avec des temps d'attente jusqu'à une heure après chaque saut de potentiel ont montré que ces densités de lignes, caractéristiques de chaque potentiel, étaient atteintes en quelques minutes et demeuraient ensuite constantes, indiquant que l'augmentation de la densité de lignes de dislocation était bien un effet du potentiel. Finalement, à +0,95 V_{ERH}, les lignes se sont resserrées en domaines avec des lignes approximativement parallèles, lesquelles sont séparées d'environ 90 Å et orientées principalement suivant les directions $11\bar{2}$ du substrat Pt(111) (fig. 32d). Parallèlement à la formation de cette « phase à bande » sur les îlots de la seconde couche, la morphologie de ces mêmes îlots subit des changements significatifs (voir les flèches blanche sur la fig. 32c) conduisant à une augmentation apparente de ces îlots, augmentation que nous attribuons à une expansion effective du paramètre de l'or dans ces îlots (voir plus bas). De façon similaire, une transition d'une phase (1x1) sans dislocation vers une structure à bande se produit sur la première couche, bien qu'à potentiel significativement plus positif (+0,87 V_{ERH}). Les lignes dans la première couche sont de nouveau orientées parallèlement aux directions $11\bar{2}$. L'intervalle entre les lignes approche les 45 Å à +1,15 V_{ERH}. Enfin, une troisième transition est observée vers +1,05 V_{ERH}, où les bandes de la seconde couche se transforment en une structure hexagonale (fig. 32d). Les arêtes de ces hexagones sont aussi orientées suivant les directions $11\bar{2}$, parallèlement aux lignes de la phase à bande. En augmentant le potentiel, la distance moyenne entre hexagones voisins décroît de 100 à 65 Å. Cette transition bande→hexagone n'a lieu que sur la seconde couche, une transition de phase équivalente n'a pas pu être détectée sur la première couche d'or dans l'intervalle de potentiel accessible.

Si nous ramenons le potentiel à des valeurs plus négatives, ceci conduit à une réversibilité (partielle) de ces changements structuraux (fig. 32f à h). En premier, la distance entre les hexagones dans la phase hexagonale de la seconde couche augmente de nouveau (fig. 32f à g). À +0,87 V_{ERH} la phase à bande de la première couche (fig. 32f) et à +0,87 V_{ERH} la phase hexagonale de la seconde couche (fig. 32f & g) disparaissent, produisant une structure pseudomorphique dans les deux couches. Il est à noter que durant la baisse du potentiel, la phase hexagonale de la seconde couche n'évolue pas en une phase à bande, contrairement au le comportement lors de la hausse du potentiel. À l'inverse, la phase hexagonale est cinétiquement stabilisée jusqu'à la région de potentiel de la phase (1x1), où elle se transforme directement en cette phase. Aux potentiels les plus bas d'existence de cette phase hexagonale, celle-ci est plutôt distordue et non uniforme (fig. 32g). Après un cycle complet en potentiel, la structure initiale des couches d'or est complètement restaurée, exception faite des changements dans la forme des îlots d'or suite aux processus de réarrangement accompagnant les transitions de phase. Ceci demeure vrai pour les cycles de potentiel suivants. En conséquence, la structure du film d'or peut être réversiblement et de manière reproductible convertie à l'aide d'un potentiel appliqué entre des phases (1x1), à bande et hexagonale.

Des informations complémentaires sur la structure des différentes phases et les mécanismes de transitions de phase ont été obtenues par une analyse quantitative des images STM :

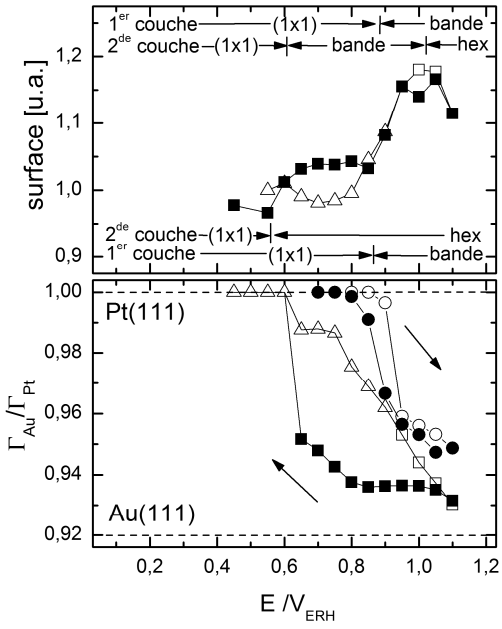

Figure 33 Analyse des images STM durant les balayages positif (symboles creux) et négatif (symboles pleins). Cercles : (1x1) et « bande » de la 1ère couche ; triangles : (1x1) et « bande » de la 2de couche ; carrés : « hexagone » de la 2de couche. Haut : changements relatifs de la surface des îlots de la 2de couche. Bas : densité locale moyenne d'atome d'or dans la 1ère et la 2de couche.

La surface des îlots de la seconde couche, normalisés par rapport à +0,55 V_{ERH}, est tracée en fonction du potentiel sur la figure 33 (haut). De manière évidente, les transitions de phase, tant sur la première (+0,85 V_{ERH}) que la seconde couche (+0,62 V_{ERH} et +1,02 V_{ERH}), sont accompagnées d'une augmentation nette de la surface des îlots de la seconde couche, suggérant une expansion du paramètre de l'or en allant vers les hauts potentiels. L'extension et la contraction substantielle des îlots de la seconde couche pendant la transition de phase de la première couche prouve qu'il y a un échange significatif d'atomes entre les deux couches d'or. La légère perte de surface des îlots de la seconde couche après un cycle complet en potentiel est attribuée à une dissolution partielle de l'or dans l'électrolyte aux plus hauts potentiels. Des phases à bande comme celles observées ici ont été rapportées pour plusieurs systèmes métal-sur-métal en ultra-vide [54,55]. Les bandes étaient expliquées comme des parois, denses ou clairsemées, de domaine séparant des zones d'empilement cfc (cubique à faces centrées) ou hcp (hexagonal compact) de la couche atomique de surface. L'évaluation précédente sur le taux de couverture des îlots de la seconde couche indique que les bandes ont une densité inférieure à celles des phases pseudomorphes. Ainsi, les bandes correspondent à des parois de domaine à faible densité, c'est-à-dire des dislocations de surface avec une densité locale d'or plus faible. L'origine des figures de dislocation peut être uniquement une expansion de la seconde couche atomique ou bien des deux couches à la fois. Le fait que des changements similaires se produisent entre la taille des îlots de la seconde couche (fig. 33 haut) et la densité Γ_{Au}/Γ_{Pt} des couches (fig. 33 bas) durant la transition hex→(1x1) de la seconde couche à +0,65 V_{ERH} confirment cette analyse. La connexion des lignes entre elles dans la phase à bande (voir par exemple la flèche noire dans la fig. 32c) ne peut être expliquée que si chaque ligne noire correspond à deux dislocations avec une étroite bande d'empilement différent (cfc *vs.* hcp) entre les deux. En suivant les arguments de Brune *et al.* [55] sur le système Ag/Pt(111), nous avons attribué les zones étroites et sombres, à savoir apparemment plus basses, à un empilement hcp et les larges zone apparemment plus hautes à l'empilement cfc, correspondant à la structure de l'or des phases (1x1).

Pour une analyse structurale plus détaillée, nous avons évalué la densité locale d'or dans les deux couches à partir des motifs des lignes (fig. 33 bas). Pour la phase à bande, ceci a été réalisé en supposant que la paire de lignes de dislocation incluse dans chaque ligne sombre des images STM correspond au retrait de deux atomes d'or par maille élémentaire le long des lignes, sachant que chaque maille inclut deux rangées d'atome d'or, perpendiculairement aux lignes, suivant une direction d'empilement compact. Pour la phase hexagonale, c'est la mesure de distance moyenne entre hexagones voisins qui a été utilisée. La densité de l'or dans la seconde couche atomique et donc le paramètre de maille moyen, évoluent progressivement avec la hausse du potentiel depuis les valeurs du substrat de platine jusqu'à une dimension proche de celle de l'or massif. Ceci correspond à une distance Au-Au moyenne de 2,885 Å soit ~4 % de changement du paramètre de maille. Les variations de la première couche sont plus faibles et Γ_{Au}/Γ_{Pt} demeure loin des paramètres de l'or massif dans le domaine de potentiel accessible.

La séquence des transitions structurales dans le film d'or sur Pt(111) depuis une structure (1x1) pseudomorphe compressée via une phase à bande avec relaxation unidimensionnelle vers une phase hexagonale avec relaxation bidimensionnelle isotrope suit exactement le schéma de relaxation dérivé des mesures antérieures en environnement UHV sur les films de métaux en l'absence d'adsorbat et potentiel appliqué [54,55], ce qui a aussi été confirmé par une étude théorique utilisant le modèle de Frenkel-Kontorova [56].

La tendance à l'accroissement du paramètre de maille avec des potentiels plus élevés est en parfaite accord avec la reconstruction induite par le potentiel de la surface Au(111), qui peut être attribuée à une phase à bande de Au/Au(111). Dans les deux systèmes, la couche d'or de surface est soumise à un stress compressif dans le domaine de potentiel négatif et se relaxe partiellement ou complètement vers le paramètre de l'or massif à plus haut potentiel. La force motrice de cette transition en allant vers les hauts potentiels est supposée être la même pour les deux systèmes, c'est-à-dire l'adsorption des anions à plus haut potentiel. Ceci affaiblit les interactions entre atomes de surface, en relation avec l'observation générale d'une relaxation de la première distance interplanaire compressée des surfaces métalliques denses lors d'adsorptions [57] et de cette façon favorise la relaxation de la surface dans une structure moins dense. La différence d'environ 300 mV vers les bas potentiels de la transition (1x1)|bande sur la seconde couche d'or, comparativement à la première couche peut s'expliquer par la liaison deux fois moins forte de la seconde couche avec le substrat, laissant plus le champ libre à la relaxation. L'ajout d'anions

chlorures plus fortement adsorbés conduit de manière similaire à un décalage vers les bas potentiels d'environ 200 mV des diverses transitions observées sur les deux couches.

La stabilité de la couche pseudomorphe d'or sur Pt(111) aux potentiels les plus négatifs, en l'absence d'adsorption d'anions, indique que la réduction de l'énergie élastique dans le plan de la couche de surface, laquelle accompagne la transition vers une structure à dislocation moins contrainte, n'est pas suffisante pour compenser l'augmentation de l'énergie interfaciale causée par le défaut d'empilement du film d'or reconstruit sur le substrat de platine. La densité d'atome d'or de surface dans cette phase (1x1) s'avère être comparable à celle de la couche de surface compressée de manière isotrope sur Au(111) au-dessus de 800 K et celle de la reconstruction hexagonale de la surface Au(111), toutes les deux en UHV [58]. Ce résultat correspond à une tendance « naturelle » de la couche de surface à avoir une densité supérieure au cœur du matériau. Ceci est en excellent accord avec les concepts physiques élémentaires de contraction de surfaces souvent rencontrés [59] et plus particulièrement sur les surfaces compactes (111) et (100) des métaux de transitions *5d* [60]. Ceci explique de façon simple pourquoi, en dépit d'une compression de 4 %, une phase Au (1x1) pseudomorphe est stable sur Pt(111) en l'absence d'adsorbats.

En résumé, nous avons mis en évidence une nouvelle restructuration induite par le potentiel d'un film métallique hétéro-épitaxique, conduisant, pour les deux premières couches atomiques d'or sur Pt(111), à une séquence de phases stables et de transitions entre phases induites par le potentiel. Nous avons prouvé que ces structures suivent le même principe général de relaxation de contraintes, tel qu'il a été dérivé des systèmes métal sur métal pour les surfaces hexagonales, et décrit théoriquement dans le cadre du modèle de Frenkel-Kontorova. Par analogie à la suppression induite par le potentiel de la reconstruction de Au(111), la réduction des tensions dans le plan suite à l'adsorption des anions est proposée comme force motrice de ces transitions structurales.

En complément des observations structurales par STM, nous avons enregistré des voltampérogrammes de dépôts d'or présentant en surface ces deux couches aux propriétés de reconstruction si remarquables :

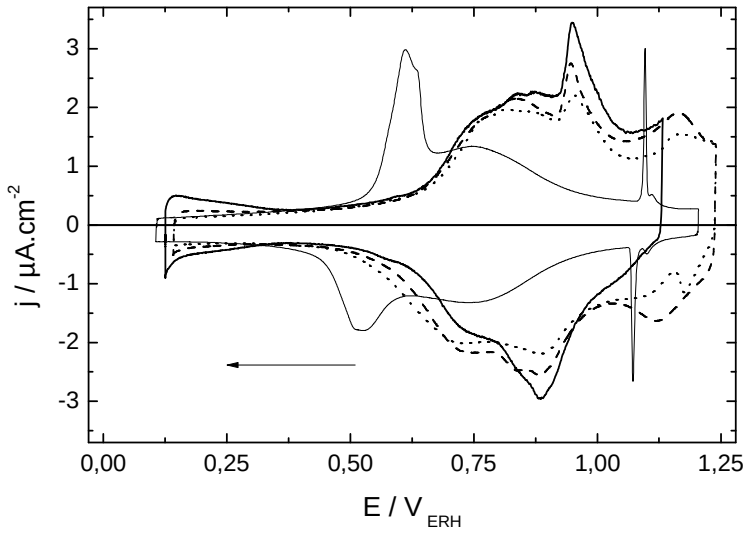

Figure 34 Voltampérogramme de $Au_{(1+x)ML}/Pt(111)$ à 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 0,1 M. x=0,2 : trait plein ; x=0,5 : tirets ; x=0,8 : pointillés. Au(111) : trait fin.

Avec des épaisseurs allant de 1,2 à 1,8 couches atomiques, nous faisons varier les proportions relatives des première et seconde couches en contact avec la solution. En première approche, nous constatons que les dépôts d'or sur Pt(111) ont un profil bien distinct de celui de Au(111). Pour ce dernier, les deux pics à bas potentiel, vers +0,45 V_{ERH} en baissant le potentiel et +0,55 V_{ERH} en l'augmentant correspondent respectivement à la formation de la reconstruction (23x√3) de Au(111) et à sa suppression [60]. La bosse aux potentiels intermédiaires entre +0,6 et +1,0 V_{ERH} est associée à l'adsorption des sulfates. Enfin, les pics fins autour de +1,05 V_{ERH} correspondent à une réorganisation de surface des sulfates adsorbés. Par analogie, il paraît raisonnable d'attribuer le renflement principal des courbes de caractérisation de $Au_{(1+x)ML}/Pt(111)$ à l'adsorption des sulfates. Les

pics à +0,85 V_{ERH} (balayage négative) et +0,90 V_{ERH} (balayage positif) semblent non seulement corrélés puisque leurs tailles relatives évoluent de concert quand la quantité d'or déposé change mais en plus, ces pics sont d'autant plus importants que la quantité d'or sur la seconde couche atomique de dépôt est faible. Ou à l'opposé, la hauteur des pics est positivement corrélée avec la fraction de la première couche atomique d'or en contact avec la solution. Ces pics constituent une signature de la surface libre de la première couche. Il se trouve que les potentiels de ces pics correspondent aux transitions de phase bande|(1x1) et inversement de la première couche d'or. Les deux pics à +0,85/+0,90 V_{ERH} sont associés à la transition de phase sur la première couche atomique d'or. Le même type de raisonnement peut-être appliqué, plus difficilement, au renflement vers +0,80 V_{ERH} dans le sens des balayages positifs en constant que le renflement augmente avec les taux de couverture plus élevés en or. Le renflement paraît alors associé à la transition (1x1)|bande de la seconde couche atomique d'or. Concernant les deux dernières transitions affectant la seconde couche, bande|hex et hex|(1x1), il n'est pas possible de les corréler avec des éléments des voltampérogrammes. De la sorte, il apparaît qu'une partie des transformations morphologiques observées par STM présentent une signature par voltampérométrie.

Les dépôts de Au sur Pt(111) nous ont donné l'occasion de mettre en avant plusieurs aspects. En premier lieu, la microscopie à champ proche constitue une méthode de caractérisation *in situ* tout à fait adapté au suivi des dépôts de couches métalliques. En particulier, ceci nous a permis d'optimiser les paramètres de dépôt avec des comportements en partie différents de ce que prévoie la théorie. Concernant les dépôts, nous avons mis en évidence que la croissance débutait couche par couche pour les deux premières couches atomiques avec une structure pseudomorphe malgré une forte différence de paramètre de maille. Au-delà, la croissance est tridimensionnelle de type « tour » avec une relaxation du dépôt à partir d'une demi-douzaine de couches, ce qui suggère quand même une portée du substrat importante. Enfin, seule l'imagerie STM *in situ* a permis de révéler les phénomènes de reconstruction de surface induits par le potentiel électrochimique. Si de tels phénomènes étaient déjà connus pour une surface de métal pur, c'est la première fois qu'ils sont observés sur un dépôt. Ces reconstructions sont aussi sensibles aux anions présents en solution. Nous pourrions éventuellement considérer qu'elles sont similaires entre les première et seconde couches atomiques, à un décalage de potentiel près, mettant en lumière une fois de plus un effet du substrat variable suivant la couche concernant. En tout état de cause, l'électrode ne doit pas être considérée comme un « matériau figé » au cours de son fonctionnement.

Hydrures dans les nanofilms de palladium

Compte tenu des enjeux énergétiques actuels en ce qui concerne les ressources primaires et les effets sur l'environnement entre autres, de multiples voies sont explorées pour optimiser l'utilisation de celles-ci. L'emploi de l'hydrogène comme vecteur énergétique est une piste envisagée. Son stockage pose néanmoins problème à l'état gazeux ou liquide. Cependant, certains métaux et alliages peuvent absorber de grandes quantités d'hydrogène. Par exemple, le palladium peut absorber jusqu'à 900 fois son volume de gaz à pression et température ambiante [61] suivant la réaction :

$$Pd_{(s)} + ½\ H_{2(g)} \rightarrow Pd\text{-}H_{(s)}$$

Cette réaction est renversable en ce sens qu'une baisse de la pression extérieure d'hydrogène conduit à la réaction inverse de relargage de l'hydrogène dissout dans le métal. Le palladium n'est pas envisagé pour des applications réelles de stockage de l'hydrogène en raison de son prix élevé et de sa forte masse. Par contre d'autres alliages plus légers comme TiFe, $LiMg_2Ru$, $NaAlH_4$ etc. le sont [62,63]. Ils présentent généralement deux inconvénients. Le premier est de ne pas offrir une cinétique rapide à la réaction de dissociation du dihydrogène $½\ H_{2(g)} \rightarrow H_{ads}$ étape intermédiaire au mécanisme général d'insertion. La seconde difficulté réside au contraire dans la trop forte réactivité et instabilité de ces matériaux vis-à-vis d'impuretés de type H_2O et O_2. Face à ces deux problèmes, l'encapsulation des matériaux par une fine couche de palladium pourrait, dans certaines applications, être une voie intéressante. Il devient alors important de connaître les propriétés physiques de ces nanofilms de palladium. De plus, le palladium est habituellement considéré comme un système modèle pour les études à caractère fondamental sur l'insertion d'hydrogène.

Les hydrures de palladium

La figure suivante présente deux isothermes d'insertion et de désinsertion de l'hydrogène dans du palladium massif à deux températures différentes :

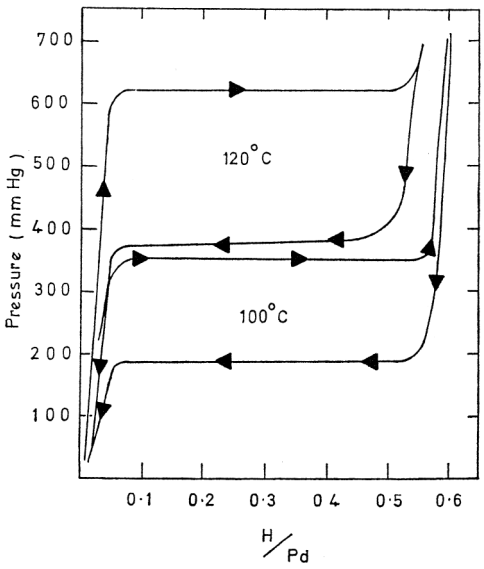

Figure 35 Isothermes d'insertion de l'hydrogène dans du palladium massif. D'après Sieverts et Danz [64]

Les expériences présentées dans la figure 35 consistent à prendre une masse de palladium, à lui appliquer une pression extérieure de dihydrogène et de mesurer en même temps les quantités insérées dans le palladium. Même si historiquement l'insertion d'hydrogène a d'abord été réalisée à partir du dihydrogène en phase gazeuse, il est tout à fait possible de procéder par voie électrochimique par réduction du proton solvaté :

$$Pd_{(s)} + H^+_{(sol)} + e^- \rightarrow Pd\text{-}H_{(s)}$$

En utilisant le principe de l'électrode à hydrogène et l'égalité des potentiels chimiques, il est facile d'établir une équivalence entre pression appliquée de H_2 et potentiel électrochimique :

$$E_{électrode\ [ERH]} = -\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{P_{H_2}}{P°}\right)$$

Nous basculerons assez librement entre les notations en pression et en potentiel dans la suite de ce manuscrit.

Étudions l'isotherme enregistrée à 100°C (fig. 35). À pression nulle, il n'y a pas d'hydrogène inséré. Ensuite, l'augmentation de la pression jusqu'à 0,46 bar ne conduit qu'à une faible insertion d'hydrogène dans le palladium, avec environ 0,05 atome d'hydrogène par atome de palladium. Il y a alors un important plateau de pression à 0,46 bar durant lequel la quantité d'hydrogène

inséré dans le palladium croit fortement pour atteindre un ratio H/Pd de 0,6. Enfin, pour les pressions supérieures, la quantité d'hydrogène inséré ne croît plus que faiblement.

Des mesures par diffraction des rayons X ont démontré que le système PdH présentait deux phases. La première phase, à faible taux d'insertion, est appelée phase α et correspond à une solution solide de l'hydrogène dans le palladium. Dans cette phase, les atomes de Pd conservent une structure cfc comme le palladium pur. Le paramètre de maille n'évolue que faiblement de 0,3890 nm (Pd pur) à 0,3894 nm ($PdH_{\alpha\,max}$) soit 0,1 % de dilatation linéaire. La seconde phase, dite phase β, aussi appelée hydrure, correspond aux taux d'insertion élevés. Les atomes de Pd sont toujours organisés en cfc mais avec un paramètre de 0,4025 nm, soit une extension linéaire de 3 % ou une augmentation de volume de 10 % par rapport à la phase α. Des mesures complémentaires par diffraction de neutron indiquent que les atomes de H sont localisés, mais avec une forte mobilité, au sein des sites octaédriques du réseau cristallographique du palladium [65]. Les mesures de diffraction X prouvent que les deux phases coexistent durant tout le plateau. Un même échantillon va contenir des zones en phase α et d'autres en phase β. La coexistence de ces zones au sein du matériau induit des contraintes mécaniques importantes. Ceci conduit à une dégradation rapide du matériau lorsqu'il subit des cycles d'insertion/désinsertion d'hydrogène. Il faut également observer que la branche retour de l'isotherme, lorsque la pression externe de dihydrogène baisse, ne se superpose pas à la branche aller dans la zone du plateau. À 100°C, la pression du plateau retour est pratiquement moitié moindre de celle de l'aller. Nous sommes en présence d'un phénomène d'hystérèse à mettre en relation avec la friction entre les deux phases α et β qui coexistent au sein des plateaux.

La figure suivante présente l'évolution des isothermes d'insertion sur une gamme plus large de températures :

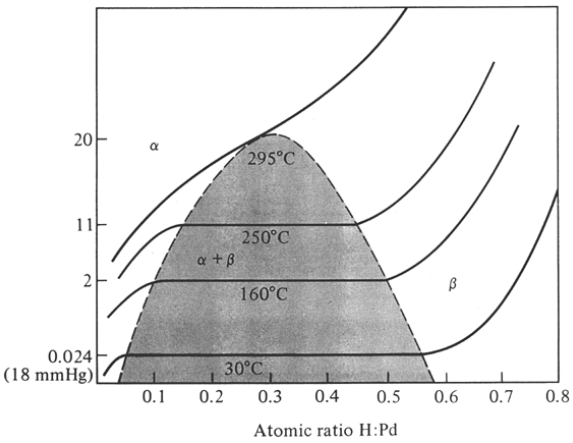

Figure 36 Isothermes d'insertion de H_2 dans Pd massif. D'après Knapton [66].

Lorsque la température augmente, la zone de coexistence entre les deux phases α et β est de plus en plus réduite. Enfin, il existe un point critique au-delà duquel, il n'y a plus de distinction possible entre les deux phases. La température correspondante est de 290°C pour une pression 19 bars et un ratio H/Pd de 0,257. Des expériences de passage de la phase α à la phase β en contournant le point critique ne montrent pas de dégradation des matériaux. De cette manière, un échantillon de palladium qui serait d'abord chauffé à 300°C puis soumis à une pression de H_2 de 20 bars et enfin refroidi à température ambiante et ramené à pression atmosphérique se retrouvera en phase β sans avoir subit de dégradation structural. Il pourra subir de nombreux cycles comme ceci sans dégât.

La nature du matériau intervient aussi dans la solubilité de l'hydrogène qu'il est possible d'insérer, toutes conditions étant égales par ailleurs. Par exemple, l'utilisation de monocristaux de palladium peut conduire à une réduction de 20 à 30 % de la quantité d'hydrogène par rapport à un composé polycristallin. Parmi les différents défauts des matériaux polycristallins, les joints de grain semblent être ceux qui, par leur action de piégeage, ont le plus d'influence sur les quantités d'hydrogène absorbé. À l'opposé, les monocristaux conduisent de la sorte à un retard dans l'apparition de la phase β avec sursaturation de la phase α en raison de l'absence de défauts permettant la nucléation de la phase β au cœur du matériau [67,68].

L'absence de stabilité du palladium dans des conditions intéressantes d'utilisation comme la purification des gaz par perméation ont conduit à chercher si des alliages étaient plus à même de répondre à ces impératifs de stabilité. Il a été observé que l'addition d'autres métaux au palladium conduisait à des modifications significatives du domaine biphasique. L'ajout d'un

métal produisant une augmentation du paramètre de maille de l'alliage par rapport au palladium pur conduit à une augmentation de la solubilité dans la phase α, une baisse de la pression et de la largeur du plateau biphasique et à un abaissement la température critique. Le plus emblématique d'entre eux est l'argent. Un alliage $Pd_{70}Ag_{30}$ voit sa température critique ramené à 300 K [69]. Couplé à sa meilleure perméabilité comparée au palladium pur, ceci en fait le matériau de choix pour les membranes de purification de l'hydrogène. Pour des raisons similaires, l'or apporte de telles propriétés au palladium bien que de façon moins prononcée. Dans les deux cas, le paramètre de maille du métal (a_{Ag} = 0,4090 nm et a_{Au} = 0,4080 nm) ajouté est non seulement plus grand que celui du palladium pur mais également que celui de la phase β de l'hydrure (+1,6 %/PdH resp. +1,4 %). Il favorise ainsi la relaxation directement vers la phase β et évite les frictions entre les deux phases, source de l'hystérèse et de la dégradation. Inversement, l'ajout de composés de plus petit rayon atomique comme Cu ou Fe conduit à une réduction de la solubilité en phase α, une hausse de la pression du plateau mais une réduction de sa largeur et une augmentation de la température critique [70]. Enfin, certains composés (Pt, Nb, Ta, Zr) vont à l'encontre de cette simple interprétation stérique. Ils engendrent une augmentation du paramètre de maille tout en réduisant la solubilité. Leur comportement est celui d'un alliage contracté [71]. Parmi ceux-ci, le platine (a_{Pt} = 0,392 nm ; +0,77 %/Pd) bien que légèrement plus large, engendre une réduction de la solubilité en hydrogène [72]. Pour terminer, le rhodium présente un cas assez spécifique. Du fait de son aspect contractant (a_{Rh} = 0,380 nm ; -2,3 %/Pd), son ajout conduit bien à une baisse de solubilité de l'hydrogène en phase α et à une hausse de pression du plateau. Par contre, il entraîne un élargissement important du plateau. La formation à haute pression d'un hydrure avec le rhodium semble être à l'origine de ce phénomène singulier. Comme pour le palladium massif, le passage d'un alliage polycristallin à un composé mieux défini à l'échelle atomique occasionne des changements significatifs dans la solubilité de l'hydrogène, toujours dans le sens de la réduction.

Dans les paramètres influençant l'insertion dans les matériaux massifs, il ne peut être fait abstraction de l'effet isotopique. Les solubilités de ^1H, ^2D et ^3T dans le palladium varient de façon importante. Le rapport des solubilité en H et D peut atteindre 1,5 toutes autres conditions expérimentales équivalentes [73]. Ceci s'explique par la différence d'énergie du point zéro des deux isotopes d'une part en phase gaz et d'autre part au sein du palladium [74]. L'effet isotopique n'a à priori pas d'influence dans la suite de nos travaux.

L'effet de la réduction des dimensions du système palladium sur l'insertion de l'hydrogène nous intéresse plus directement. Plusieurs études ont été conduites sur l'insertion d'hydrogène dans des nanoparticules de palladium [75]. C'est lorsque le diamètre des particules devient inférieur à 10 nm que les propriétés commencent à dévier par rapport au palladium massif. Une première difficulté expérimentale est de mesurer ces isothermes d'insertion. En effet, il n'est pas possible de distinguer l'hydrogène adsorbé en surface de celui qui s'insère dans le matériau. Si l'adsorption est négligeable par rapport à l'insertion pour un matériau massif, sa contribution devient significative voire importante au fur et à mesure de la réduction de diamètre des particules, la surface développée des particules par unité de masse augmentant. Les isothermes mesurées ne sont alors que la somme des isothermes d'insertion et d'adsorption.

Les principaux éléments observés lors de l'insertion d'hydrogène dans des nanoparticules de palladium sont une réduction du domaine biphasique avec augmentation de la solubilité en phase α et une réduction de la solubilité en phase β, un domaine biphasique qui ne présente plus un plateau mais est incliné et enfin une hystérèse entre l'insertion et la désinsertion qui demeure. La réduction du domaine biphasique n'est pas sans rappeler l'effet d'alliage lors de l'ajout de composés comme l'argent qui dilatent le palladium. Des mesures sur le paramètre de maille des nanoparticules durant l'insertion d'hydrogène vont d'ailleurs dans ce sens [76]. Les particules de 6,0 nm subissent un saut du paramètre de maille de 0,391 nm à 0,401 nm, proche du palladium massif. À l'inverse, les particules de 3,8 nm ne dévoilent qu'une augmentation progressive de 0,393 à 0,395 nm comme s'il n'y avait plus de domaine biphasique. Néanmoins, la transition brusque dans le cas des particules de plus grandes tailles n'explique pas l'inclinaison du domaine biphasique. Plusieurs hypothèses sont proposées. La première est que la distribution de taille des particules conduit à la superposition de multiples domaines biphasiques. La persistance de l'inclinaison avec des populations de particules à faible dispersion de taille ne va pas dans ce sens. La deuxième hypothèse est l'existence de gradient au sein de chaque particule en raison de leur interaction avec leur support ou encore avec les surfactants demeurant à leur surface [77]. Enfin, l'adsorption en surface peut non seulement expliquer l'inclinaison

mais aussi l'augmentation apparente de la solubilité en phase α. Dans tous les cas, il n'y a pas d'explication de la persistance de l'hystérèse sur les particules de plus petit diamètre qui ne présentent plus de transition de phase.

Compte tenu des multiples facteurs intervenant dans l'insertion d'hydrogène, nous voulons réaliser des nanofilms de palladium les mieux définis à l'échelle atomique et comportant le moins de défauts possible. Comme de tels films ne peuvent exister que sur des supports, nous avons décidé de les produire sur des surfaces monocristallines. Comme pour les nanoparticules, nous voulons descendre à des épaisseurs suffisamment faibles pour induire des propriétés différentes du matériau massif. Par analogie avec les nanoparticules, ceci correspondrait à des films de moins d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur ou encore moins d'une cinquantaine de couches atomiques.

Les études antérieures sur l'insertion d'hydrogène dans de tels films sont rares et ont toutes été réalisées en milieu électrochimique. Les travaux ont principalement utilisé l'or comme substrat avec Au(111) [78-80] et Au(100) [78]. Une étude porte sur le substrat Pt(111) [81]. Il ne semble pas du tout y avoir d'insertion d'hydrogène pour les dépôts de moins de 2 couches atomiques. Au-delà, l'insertion d'hydrogène augmente progressivement pour atteindre une valeur limite de 0,55/0,6 pour les films de 100 ML, proche du palladium massif. Les isothermes des épaisseurs intermédiaires (5-10 ML) ne présentent pas de plateau même si une zone inclinée pourrait lui être attribuée. Les mesures n'ont été réalisées que dans le sens de l'insertion d'hydrogène. L'hystérèse n'a ainsi pas pu être mise en évidence. Enfin, il faut mentionner qu'aux plus bas potentiels, le dégagement de dihydrogène vient s'ajouter aux mesures d'isotherme et constitue un terme perturbateur supplémentaire.

À ce stade, nous pouvons résumer nos interrogations concernant l'insertion d'hydrogène dans les nanofilms de palladium. En premier lieu, pouvons-nous effectuer des mesures des isothermes d'insertion/désinsertion y compris sur les films les plus minces ? Y a-t-il hystérèse ? Y a-t-il dégradation des films lors de cycles successifs d'insertion/désinsertion ? Le substrat, de part sa nature chimique et son orientation cristallographique, a-t-il une influence sur l'insertion d'hydrogène ?

Le premier substrat retenu a été le platine. Il est situé juste en dessous du palladium dans la classification périodique. Il n'insère à priori pas l'hydrogène. Et surtout il présente un paramètre de maille très proche du palladium (+0,77 %). L'orientation (111) a été utilisée en premier en raison de sa plus grande stabilité (absence de reconstruction) et de notre expérience avec cette surface. Nous avons alors mené des travaux sur les nanofilms de palladium déposés sur Pt(111) dans le cadre de la thèse de Chrystelle Lebouin et du stage postdoctoral de Manon Lafouresse. Les études se poursuivent avec la thèse en cours de Bruno Previdello qui s'intéresse aussi à une autre orientation, Pt(100). Enfin, nous nous focalisons sur l'or qui suit le platine dans la classification périodique et qui a principalement un paramètre de maille proche de celui de la phase β de l'hydrure de Pd. Liang Wang travaille actuellement sur le support Au(111) pendant son doctorat.

Préparation des nanofilms

L'étape préalable importante à l'étude de l'insertion d'hydrogène dans les nanofilms de palladium supportés est la réalisation de ces mêmes films. Nous avons naturellement opté pour le dépôt par voie électrochimique. Pour chaque support, nous avons essayé d'optimiser les paramètres de dépôt afin d'obtenir un film le plus lisse possible en nous appuyons sur la théorie de l'électrocristallisation (cf. L'électrocristallisation).

Dépôt de palladium sur Pt(111)

De nombreux travaux ont déjà été menés sur les dépôts de palladium sur Pt(111). Nous focaliserons notre attention sur ceux utilisant des méthodes physiques de caractérisation du dépôt, en particulier dans une optique d'obtention de dépôts atomiquement lisses. Hoyer *et al.* [82] ont réalisé des dépôts de palladium à partir de sels de Pd^{2+} en l'absence ($PdSO_4^2$) et en présence de chlorure ($PdCl_2$). Ils ont appliqué un potentiel décroissant depuis une valeur ne générant pas de dépôt jusqu'à une valeur correspondant au dépôt massif de palladium. Les mesures de courant montrent dans les deux cas un premier pic avec une charge associée correspondant au dépôt d'une couche atomique de palladium. Cependant, ils ne concluent pas à l'existence d'un phénomène d'UPD car le potentiel de ce pic est déjà inférieur au potentiel de Nernst. La cinétique du dépôt est plus rapide en présence de chlorure. Le retour à des hauts potentiels ne permet pas une dissolution complète du palladium sans endommager la surface de platine. Ces chercheurs ont observé en même temps la morphologie des dépôts par microscopie STM *in situ*. Le dépôt d'une première couche complète est confirmé. Au-delà, l'ajout de chlorure favorise une croissance couche par couche alors qu'en leur absence, la croissance évolue vers un dépôt plus rugueux (croissance tridimensionnelle).

Enfin, ces auteurs ont caractérisé les dépôts par voltampérométrie cyclique dans l'acide sulfurique. Ils ont constaté la présence de deux pics fins, l'un associé à la surface libre de la première couche atomique de palladium en contact avec la solution, l'autre correspondant aux couches suivantes. Ceci constitue une signature de la rugosité du dépôt. Pour le dépôt d'une quantité donnée de plusieurs couches de palladium, plus le pic associé à la première couche est faible, plus le dépôt peut être supposé lisse. En complément, Ball *et al.* [83] ont réalisé des mesures par diffraction de surface *in situ* en milieu sulfurique sur les dépôts produits préalablement à partir de PdO. Ces auteurs confirment que la première couche atomique est complètement remplie avant que le dépôt des couches suivantes ne s'effectue. Au-delà, la croissance du dépôt présente un fort caractère 3D. Par exemple, un dépôt d'une épaisseur équivalente de 2 ML ne peut être modélisé qu'avec 4 couches atomiques, la première étant complète et les suivantes ayant des taux d'occupation respectifs de 0,46, 0,26 et 0,13.

À partir des éléments précédents, le mode opératoire envisagé pour les dépôts de palladium se rapproche de celui de Hoyer *et al.* [82], à savoir introduire l'électrode à un potentiel élevé sans dépôt puis baisser le potentiel jusqu'au dépôt massif de palladium, continuer jusqu'à atteindre le pallier de diffusion des espèces Pd^{2+} depuis le cœur de la solution et enfin attendre à ce potentiel le dépôt de la quantité désirée de palladium. Nous avons travaillé avec des vitesses de balayage plus faibles afin d'essayer de bien séparer les différents phénomènes intervenant à la surface de l'électrode même en cas de cinétiques très lentes [Pub14]. La figure suivante présente le voltampérogramme de dépôt puis dissolution de palladium sur Pt(111) :

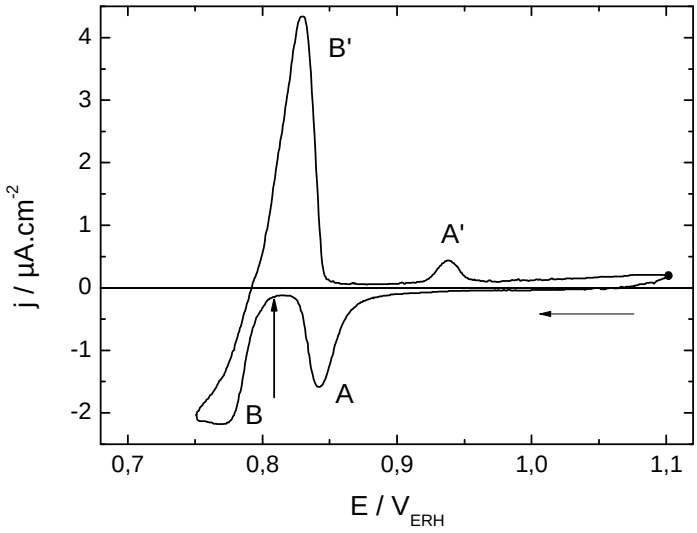

Figure 37 Voltampérogramme de Pt(111) dans $PdCl_2$ 10^{-4} M + HCl 3.10^{-3} M + H_2SO_4 0,1 M à 0,1 $mV.s^{-1}$. Premier cycle. La flèche verticale indique le potentiel d'équilibre de $Pd_{(s)}$ dans la solution.

L'électrode étant introduite au potentiel le plus élevé, l'abaissement de celui-ci conduit à l'apparition d'un courant de réduction vers + 0,9 V_{ERH}, et forme le pic A avec son maximum à +0,84 V_{ERH}. La charge associée au pic A correspond presque au dépôt d'une couche atomique de Pd sur Pt(111), à raison d'un atome de Pd par atome de Pt en surface et le transfert de deux électrons lors du dépôt d'un atome. Après le pic A, le courant retourne pratiquement à zéro avant que ne démarre une nouvelle vague de réduction, le pic B. Le recours à une faible vitesse de balayage, 0,1 $mV.s^{-1}$ au lieu de 1 $mV.s^{-1}$ pour Hoyer *et al.* [82] nous permet de bien distinguer les deux pics. De plus, le pic A se produit à un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre du couple Pd^{2+}/Pd déterminé expérimentalement dans la solution (flèche verticale dans la fig. 37). Nous sommes bien en présence d'un phénomène d'UPD. Le pic B peut alors être attribué au dépôt massif de palladium. Ce pic atteint un plateau correspondant une limitation de la vitesse de dépôt par la diffusion des ions Pd^{2+} en solution. Lorsque nous inversons le sens du balayage de potentiel, nous observons deux pics d'oxydation. Le premier, le pic B', a un potentiel supérieur à celui du couple Pd^{2+}/Pd mais inférieur au potentiel du pic A. Le pic B' correspond donc à la dissolution du dépôt massif de Pd. Enfin, le pic A' semble correspondre à la dissolution de la première couche atomique de Pd. Néanmoins, il présente un important déficit de charge. D'ailleurs, lors des cycles suivants, la charge

associée au pic A se trouve elle aussi réduite, indiquant qu'il n'y a plus le dépôt d'une couche atomique complète de palladium, une partie de celle-ci demeurant adsorbée en surface. Il apparaît qu'il n'est pas possible de dissoudre complètement la première couche atomique de palladium dans les conditions expérimentales présentes. Augmenter le potentiel appliqué est exclu car cela oxyderait et reconstruirait la surface de Pt(111).

Face à ces premières constatations sur le dépôt de Pd, nos interrogations ont porté sur la concentration optimale de chlorure. Nous avons répété l'expérience pour différentes concentrations de chlorure :

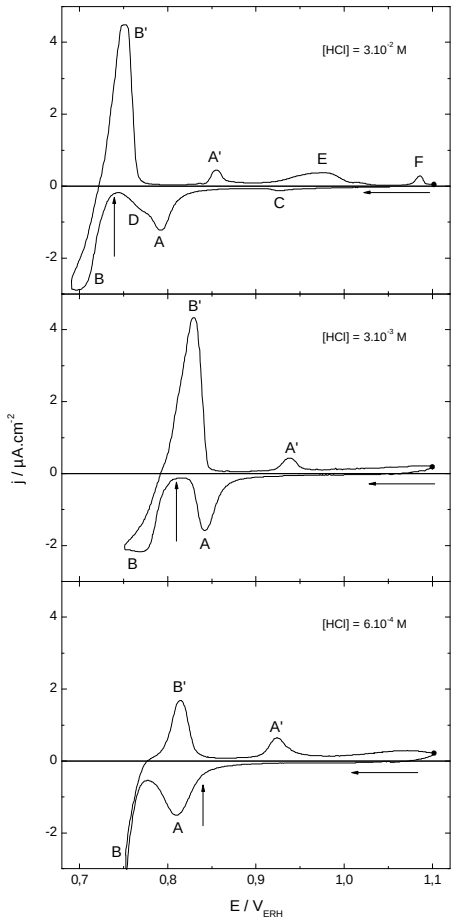

Figure 38 Voltampérogramme de Pt(111) dans $PdCl_2$ 10^{-4} M + HCl x M + H_2SO_4 0,1 M à 0,1 mV.s^{-1}. Premier cycle. Flèches verticales : potentiel d'équilibre de Pd^{2+}/Pd.

La plus forte concentration de chlorure (3.10^{-2} M ; fig. 38 haut) conduit à l'apparition de nombreux pics supplémentaires tant en dépôt qu'en dissolution. L'interprétation en devient plus difficile. Le pic A semble toujours associé à l'UPD d'une couche atomique, de même que le pic B au dépôt massif et le pic B' à la dissolution correspondante. Si la charge associée au pic A' est toujours insuffisante pour être reliée à la dissolution complète de la première couche atomique, en revanche, la somme des pics A', E et F convient. De plus, lors des cycles suivants, nous avons de nouveau un pic A complet associé au dépôt d'une couche atomique entière. L'augmentation de la concentration en chlorure permet une dissolution des dépôts de palladium sans endommager la surface de Pt(111).

À l'opposé, une baisse de la concentration en chlorure (6.10^{-4} M ; fig. 38 bas) n'a pas d'effet qualitatifs importants. Quantitativement, le potentiel du pic A est inférieur à celui du couple Pd^{2+}/Pd. Bien qu'encore distinct du pic B, la notion d'UPD redevient discutable dans le cas présent. Il ne s'agit peut-être que d'un problème de cinétique qui pourrait être levé en balayant encore plus lentement. Pour le reste, l'attribution des pics ne change pas. Le pic A' correspond toujours à une dissolution incomplète de la première couche atomique.

Au vu de ces différents éléments, nous n'avons pas retenu la concentration la plus élevée en chlorure qui entraîne des mécanismes compliqués. De manière similaire, nous avons exclu les concentrations les plus faibles qui semblent présenter des problèmes de cinétique. Nous nous sommes focalisé sur la concentration intermédiaire de 3.10^{-3} M qui, tout en ayant un mécanisme simple, permet la meilleure séparation entre le dépôt de la première couche atomique et les suivantes. De là, le mode opératoire pour les dépôts ultérieurs consiste à introduire l'électrode à +1,05 V_{ERH} puis à balayer vers les bas potentiels à raison de 0,1 mV.s^{-1} tout en mesurant la charge associée au dépôt de palladium. Nous arrêtons le dépôt lorsque la charge correspond à la quantité équivalente de palladium désirée. Cette quantité sera par la suite exprimée sous la forme Pd_{xML}/Pt(111) où x est le nombre équivalent de couches atomiques complètes de Pd sans faire aucune supposition sur la répartition réelle des couches atomiques dans le dépôt. Pour les dépôts de faible épaisseur (jusqu'à 2-3 ML), la charge visée est atteinte durant le balayage. Pour les dépôts plus épais, nous arrêtons le balayage à +0,7 V_{ERH} où la cinétique est limitée par la diffusion de Pd^{2+} dans la solution et attendons à ce potentiel le complément nécessaire. Nous avons alors caractérisé les dépôts en réalisant des voltampérogrammes en milieu sulfurique :

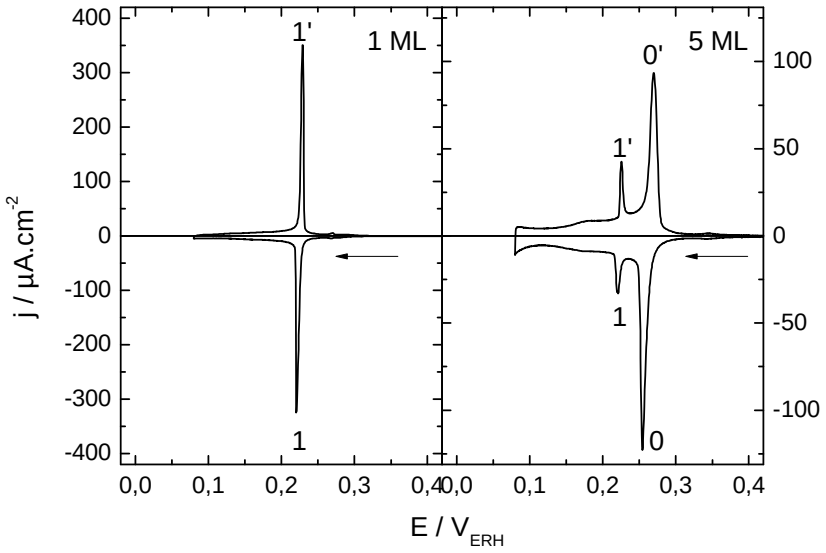

Figure 39 Voltampérogramme de Pd_{xML}/Pt(111) dans H_2SO_4 0,1 M à 10 mV.s^{-1} pour 1 ML (gauche) et 5 ML (droite).

Les courbes de la figure 39 sont tout à fait conformes à ce qui a été publié antérieurement [84]. Pour une couche atomique de Pd à priori complète compte tenu du phénomène d'UPD (fig. 39 gauche), nous observons une large zone d'adsorption de +0,1 à +0,3 V_{ERH} et un couple de pics fins (1 ;1') bien symétriques vers +0,22 V_{ERH}. Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, à 5 ML (fig. 39 droit), l'adsorption demeure entre +0,1 à +0,3 V_{ERH}. Les pics (1 ;1') sont fortement réduits. Ceci confirme qu'ils constituent une signature de la présence de la surface libre de la première couche atomique de palladium. Ils sont maximum lorsque la première couche est complète et entièrement en contact avec la solution. Pour des dépôts d'épaisseur plus importante, la signature électrochimique de la première couche atomique de Pd demeure même lorsque l'épaisseur équivalente excède 2 ML. Ainsi le dépôt ne semble plus atomiquement lisse mais laisse apparaître la première couche de Pd à travers des lacunes des couches suivantes, contrairement à ce que produirait une croissance couche par couche. Par exemple, avec un dépôt d'une épaisseur équivalente de 5 couches atomiques, la première couche de palladium n'est pas entièrement recouverte. A contrario, un autre couple de pics (0 ;0') apparaît à +0,27 V_{ERH} lorsque l'épaisseur du dépôt est supérieure à une couche atomique. Ces pics ne sont pas aussi fins ni aussi symétriques en potentiel que les pics (1 ;1'). Ces deux paires de pics correspondent vraisemblablement à une réorganisation des sulfates adsorbés en surface d'une structure désordonnée vers une sur-structure ordonnée de type (√3x√7)R19° telle qu'observée sur de nombreuses faces (111) de métaux nobles dans le même milieu, en particulier sur Pt(111) [85,86] et sur Pd(111) [87]. Pour les dépôts plus épais, en particulier au-delà de 20 ML, ces pics (0 ;0') tendent à s'élargir tout en perdant en intensité. C'est certainement la signature de terrasses moins larges et donc moins favorables à la reconstruction (√3x√7)R19° qui a besoin d'ordre à longue distance. Pour les dépôts de 5 ML et plus, les courants en-dessous de +0,1 V_{ERH} pourraient être associés au début de l'insertion de l'hydrogène dans le film de palladium.

Pour caractériser physiquement nos dépôts, nous avons réalisé dans un premier temps des mesures par microscopie à force atomique (AFM *: Atomic Force Microscopy*) en collaboration avec Mireille Maret (SIMAP). Ces mesures ont été effectuées *ex situ* pour deux épaisseurs obtenues suivant le protocole initial (attente à +0,7 V_{ERH} avec 3.10^{-3} M HCl) :

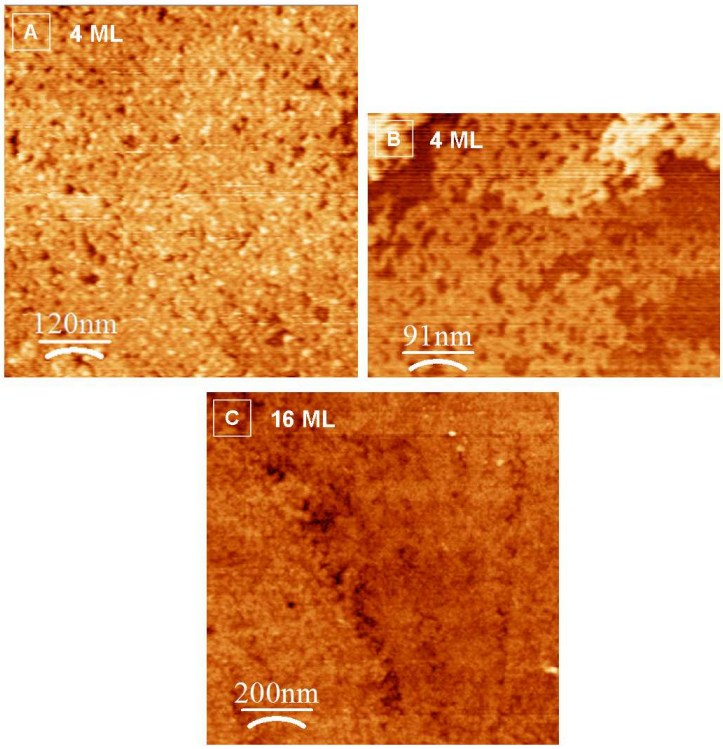

Figure 40 Images AFM *ex situ* de Pd_{xML}/Pt(111); (A) et (B) x = 4 ML, (C) x = 16 ML.

Comme pour les images STM, la hauteur est représentée par la teinte avec les zones les plus claires correspondant aux parties les plus élevées. La caractérisation des dépôts de 4 ML montre des zones plates uniformes (fig. 40 A). La rugosité, évaluée sur toute l'image comme la déviation standard par rapport à la hauteur moyenne, est inférieure à 1,5 plans atomiques. Des défauts ponctuels apparaissent sous la forme de points noirs. Des analyses de profil au niveau des défauts ponctuels indiquent une profondeur maximale d'environ 20 Å, soit le double de l'épaisseur équivalente du dépôt. L'image de la figure 40 B présente des zones de croissance 3D du dépôt, confirmant le mécanisme de type Stranski–Krastanov. Ces observations sont en accord avec la persistance des pics (1 ;1') sur la caractérisation par voltampérométrie. Les images AFM *ex situ* pour des dépôts de 16 ML (figure 40 C) montrent toujours des zones plates uniformes correspondant à une rugosité équivalente à 2 plans atomiques. Une analyse ponctuelle des défauts indique une profondeur (32-40 Å) proche de 16 plans atomiques (36 Å). Des îlots de grandes hauteurs (70 Å) sont aussi observés, établissant une croissance 3D. Les caractérisations voltampéro-métriques et AFM *ex situ* révèlent que les dépôts sont caractérisés par une rugosité assez basse, même si la largeur des terrasses semble définitivement décroître au delà de 20 ML.

Afin d'approfondir les mesures AFM *ex situ*, nous avons réalisé des mesures *in situ* par diffraction de surface des rayons X. Ce type de mesure a été développé dans le cadre du projet ANR Jeunes Chercheurs(es) ECRINS, en collaboration avec Marc De Boissieu (SIMAP/Grenoble-INP) et Maurizio De Santis (Institut Néel/CNRS). D'un point de vue pratique, nous retrouvons des contraintes similaires à celles de la spectroscopie d'absorption X (voir Dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111)). Les signaux à mesurer sont très faibles. Les mesures étant exécutées *in situ*, cela oblige les rayons X à traverser l'électrolyte avec, bien évidemment, une absorption partielle de ceux-ci. Le recours à des sources très brillantes de rayons X est obligatoire. Comme contrainte supplémentaire, l'orientation de l'échantillon au sein du goniomètre doit être obtenue de façon très précise au cours des mesures. Nous avons conçu une cellule dédiée reprenant la configuration en couche mince d'électrolyte mais en réalisant la fixation de l'ensemble sur le goniomètre directement par le piston supportant l'échantillon et non par le corps de la cellule. Les mesures ont été accomplies sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF. L'échantillon est un cristal de 10 mm de diamètre. Après sa préparation par recuit, le cristal est testé dans une cellule classique d'électrochimie remplie d'une solution d'acide sulfurique. Le dépôt de palladium est, quant

à lui, mené dans une cellule annexe en verre. Le dépôt est de nouveau caractérisé dans la première cellule de test. Si tout s'est bien déroulé, le cristal est transféré à l'abri des contaminants dans la cellule de diffraction qui est inertée puis remplie avec une solution désaérée d'acide sulfurique et mise sous contrôle de potentiel. Un nouveau test par voltampérométrie est réalisé pour vérifier que le dépôt n'a pas été contaminé durant le transfert. Le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur désirée. Il s'en suit une étape de détermination de l'orientation exacte du cristal impliquant une rotation d'au moins 120° de l'échantillon. Les mesures de diffraction peuvent dès lors débuter.

Les premières mesures ont été pratiquées sur des dépôts d'une épaisseur équivalente de 2 ML [Pub15]. La caractérisation a été réalisée dans 0,1 M H_2SO_4 à +0,2 V_{ERH}, un potentiel où l'insertion d'hydrogène n'intervient pas. Dans un premier temps, nous avons effectué des mesures dans le plan (H K). L'absence de pics de diffractions autres que les pics de Bragg du platine massif prouve que la croissance du film de Pd est pseudomorphe. Ensuite, nous avons enregistré des tiges de troncature (CTR : *Crystal Truncation Rod*). La figure suivante présente deux CTR du dépôt :

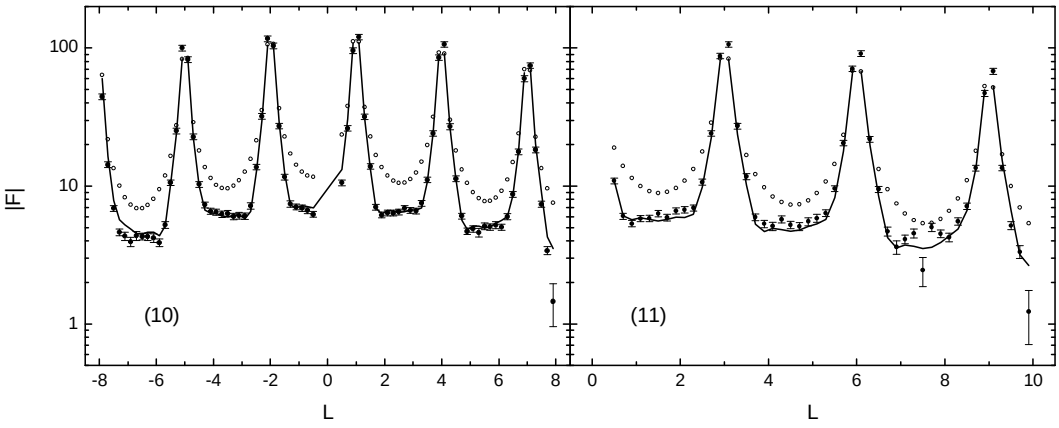

Figure 41 Tiges de troncatures (1 0) et (1 1) : mesures (cercles pleins) sur Pd_{2ML}/Pt(111) *in situ* dans 0,1 M H_2SO_4 à +0,2 V_{ERH} ; meilleure modélisation (ligne continue) ; simulation d'une surface libre de Pt(111) (cercles creux).

Avec cette technique, la sensibilité vis-à-vis de la surface de l'échantillon est maximale dans les creux, entre les pics de Bragg. Nous constatons que le dépôt de palladium (cercles pleins) conduit à des changements importants par rapport à une surface libre de Pt(111) (cercles creux). L'absence de bosse dans les creux des CTR (position anti-Bragg) permet d'exclure formellement la présence de deux couches complètes de Pd. L'analyse quantitative des données a été réalisée avec le logiciel ROD [88]. Nous avons testé plusieurs modèles en termes de nombre de couches, de remplissage et de formation d'alliages à l'interface Pd|Pt. Le modèle retenu est assez simple. Le dépôt est donc pseudomorphe avec le même empilement ABC que le substrat. Il comporte trois couches de palladium (Pd_1, Pd_2 et Pd_3), la première étant complète. Nous avons optimisé les distances entre les couches de palladium ainsi qu'entre la couche de palladium et celle de platine. À l'inverse, les relaxations entre plans du Pt, l'interdiffusion à l'interface Pt|Pd et les défauts d'empilement ont été trouvés comme négligeable, de même que le remplissage de couches ultérieures de Pd. Les facteurs de Debye-Waller interviennent également dans ce type de modélisation.

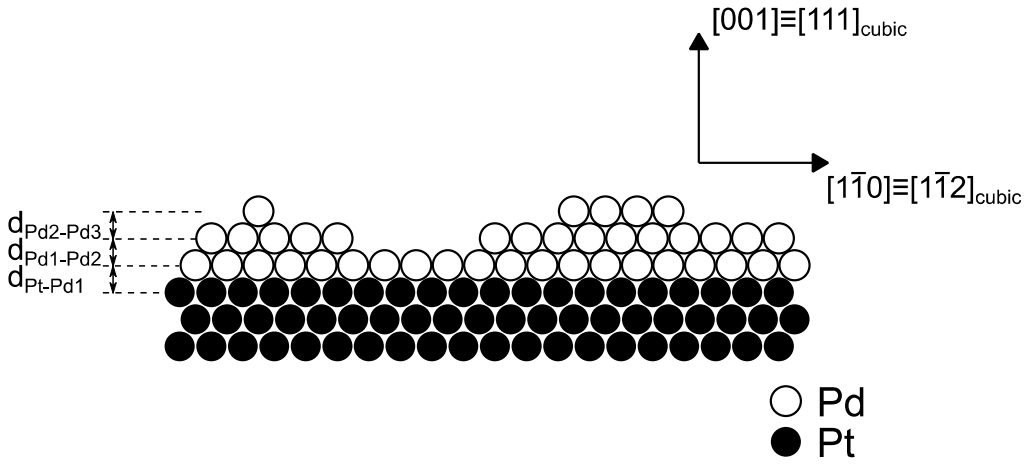

Figure 42 Représentation schématique de la structure de Pd_{2ML}/Pt(111)

La quantité totale de Pd déposée est évaluée à 2,0 ± 0,1 ML, en très bon accord avec la valeur obtenue par coulométrie durant le dépôt électrochimique. La distance $d_{Pt\text{-}Pd1}$ entre la dernière couche de platine et la première de palladium est de 2,26 ± 0,02 Å, la même que pour le platine massif. La distance interplanaire réduite entre les couches de palladium, de 2,22 ± 0,02 Å, tant pour $d_{Pd1\text{-}Pd2}$ que $d_{Pd2\text{-}Pd3}$, permet de conserver le volume de la maille élémentaire dans le cadre de la croissance pseudomorphe, la compression entre plans étant compensée par l'expansion latérale. La deuxième couche atomique a un taux d'occupation assez élevé, $\tau_2 \approx 0{,}75$. Pour la troisième couche, nous ne trouvons que $\tau_3 \approx 0{,}22$. Ceci conduit au fait qu'environ 25 % de la première couche de palladium n'est pas recouverte. Lors de la caractérisation voltampérométrique, les pics (1 ;1'), caractéristiques de cette surface libre, subissent une décroissance importante lors du passage d'un dépôt de 1 ML à 2 ML. Néanmoins, leurs charges ne sont divisées que par un facteur 2 alors que nous attendrions un rapport 4. Si l'analyse du voltampérogramme permet une interprétation qualitative quant à la rugosité des dépôts, une étude quantitative n'est pas envisageable.

Ball *et al.* [83], qui ont travaillé sur des dépôts de même épaisseur équivalente mais réalisés en l'absence de chlorure, ont trouvé un taux d'occupation de la seconde couche de seulement 0,5 et ont eu besoin de quatre couches pour décrire correctement la structure du dépôt. La comparaison avec nos résultats met quantitativement en relief le rôle des chlorures dans la qualité de la croissance couche par couche du palladium sur Pt(111). Dans les dépôts de palladium, ces chercheurs ont trouvé des distances entre plans atomiques plus grandes que nos résultats de 0,04 Å, ne correspondant plus la conservation du volume de la maille élémentaire. De manière encore plus paradoxale, ces auteurs rapportent une valeur pour $d_{Pt\text{-}Pd1}$ de 2,32 ± 0,01 Å, qui est non seulement supérieure à notre résultat (2,26 Å) mais au surplus à celle trouvée dans des nanoparticules de Pd (2,25 Å) [89], de Pd(111) massif (2,246 Å) et de Pt(111) massif (2,266 Å). La comparaison avec leurs résultats suggérerait que la présence de chlorure dans la solution de dépôt modifie non seulement la répartition entre les couches mais aussi les distances interplanaires alors que les caractérisations ont été réalisées dans les mêmes conditions d'électrolyte et de potentiel. Nous demeurerons prudents sur le second point qui nécessiterait des mesures complémentaires pour les dépôts en l'absence de chlorure.

Nous avons, par ailleurs, réalisé des mesures de diffraction de surface sur des dépôts plus épais, d'une vingtaine de couches atomiques [Pub16]. Les mesures ont été exécutées sur deux échantillons différents, l'un de 14 ML, l'autre de 22 ML, toujours à +0,2 V_{ERH} dans 0,1 M H_2SO_4. La figure suivante montre des mesures dans le plan (H K) :

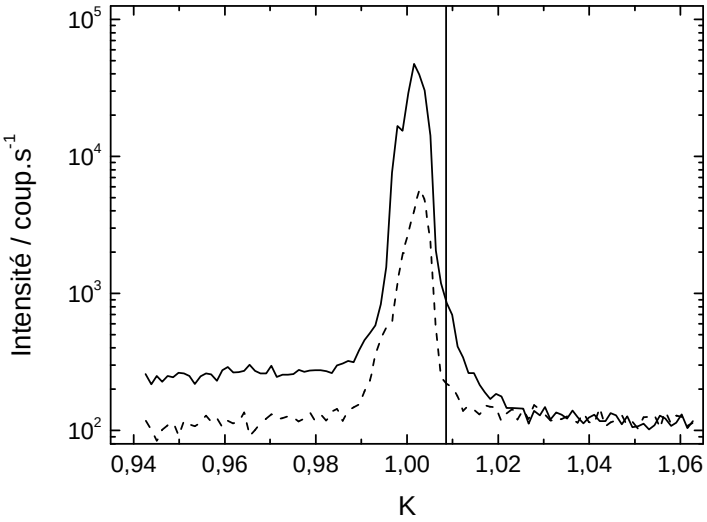

Figure 43 Balayage en K de Pd_{22ML}/Pt(111) pour (0 K 4,75) (tirets) et (0 K 5,15) (ligne continue). Le trait vertical représente le paramètre de maille de Pd(111) massif.

Le seul pic de diffraction visible correspond au cristal de platine sous-jacent. Ceci indique que le dépôt de palladium est à priori pseudomorphe sur Pt(111). Il est également bien distinct du palladium massif qui serait à K=1,0086 (ligne verticale sur la fig. 43). Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure la présence de couches ne présentant pas de cohérence latérale qui ne seraient alors pas détectée par la méthode précédente. Pour préciser ce point, nous avons réalisé sur le même échantillon des mesures sur la réflexion spéculaire -CTR (00)- et sur une tige classique :

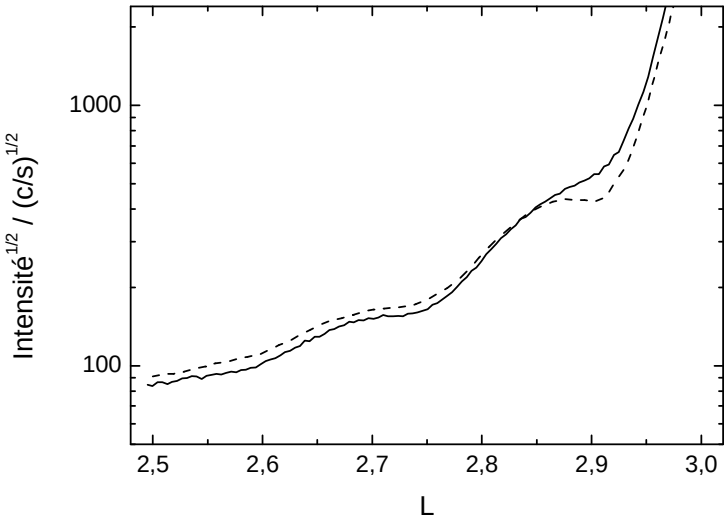

Figure 44 Tiges de troncature spéculaire (0 0) (ligne continue) et non-spéculaire (0 1) (tirets) de Pd_{14ML}/Pt(111) *in situ* dans 0,1 M H_2SO_4 à +0,2 V_{ERH}. La tige (0 1) est translatée de +2,0 en L.

Bien que les tiges non-spéculaires ne prennent en compte que la partie du dépôt présentant une cohérence latérale, la réflexion spéculaire est sensible à l'intégralité du dépôt. Dans le cas présent (fig. 44), nous voyons apparaître des oscillations en pied de pic de Bragg. Ce sont des franges de Kiessig. Elles résultent d'une interférence entre les ondes réfléchies à la surface du dépôt et celles renvoyées par l'interface enfouie Pd|Pt. Elles sont la signature d'un dépôt lisse. Le fait d'observer les mêmes périodes pour les signaux spéculaires et non-spéculaires prouve que l'ensemble du dépôt comporte une cohérence latérale avec le substrat. Comme nous avons déjà démontré que le dépôt cohérent ne peut être que pseudomorphe, il en résulte que la majorité du dépôt de palladium est

pseudomorphe sans partie désordonnée. Nous avons alors procédé à une analyse quantitative en utilisant les tiges (1 0) et (1 1) :

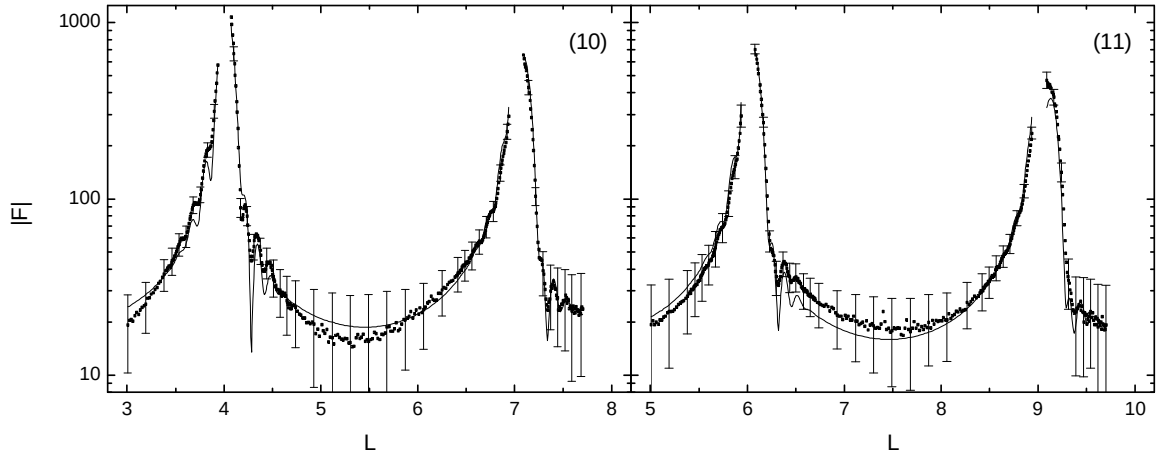

Figure 45 Tiges de troncature (1 0) et (1 1) : mesures (points) sur $Pd_{22ML}/Pt(111)$ *in situ* dans 0,1 M H_2SO_4 à +0,2 V_{ERH} ; meilleure modélisation (ligne continue). Barres d'erreur tracées pour 1 point sur 10.

Nous n'avons pas utilisé des paramètres indépendants pour chaque couche mais nous avons eu recours à des fonctions globales pour les taux d'occupation et les distances interplanaires. Seule la distance entre la dernière couche de Pt et la première de Pd a été optimisée indépendamment. Les résultats sont présentés dans la figure suivante :

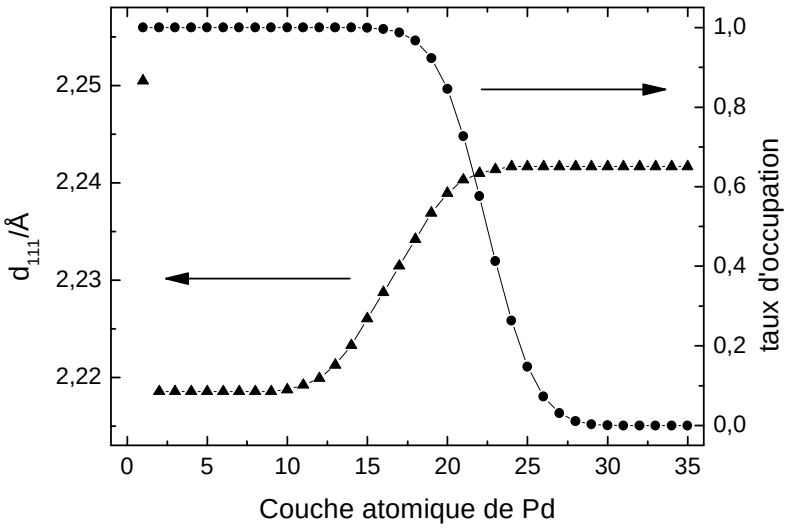

Figure 46 Paramètres de modélisation de $Pd_{22ML}/Pt(111)$ *in situ* dans 0,1 M H_2SO_4 à +0,2 V_{ERH} : taux d'occupation (cercles) et distances interplanaires d_{111} (triangles).

Les 17 premières couches sont complètement remplies. Ensuite, le taux d'occupation décroit rapidement pour un total équivalent à 22 ML. Le dépôt de Pd se révèle être atomiquement assez plat, comme le suggéraient déjà les franges de Kiessig, avec une large part du dépôt présent dans les couches complètes. La distance $d_{Pt\text{-}Pd1}$, de 2,25 ± 0,01Å, est proche du platine massif, comme pour le dépôt de 2 ML. La valeur de d_{111} pour les 12 couches suivantes de Pd est égale à 2,218 ± 0,001 Å, correspond à une préservation (≈0,5 %) du volume de la maille unitaire du palladium massif, de nouveau comme pour $Pd_{2ML}/Pt(111)$. Au-delà des 12 couches, un gradient de distances interplanaire apparaît sur environ 8 couches pour atteindre une valeur asymptotique de 2,238 ± 0,003 Å, proche de la valeur du Pd massif à 2,245 Å. Selon toute vraisemblance, ces dernières couches subissent aussi une relaxation latérale vers les paramètres du Pd massif. Leur faible contribution quantitative rapportée à l'ensemble du dépôt n'a pas permis de

le mettre en évidence dans aucune de nos mesures. Pour le dépôt de 14 ML, une seule la zone a été révélée avec la même compression interplanaire à proximité du substrat. La transition vers la zone relaxée n'a pas pu être observée, le dépôt étant de trop faible épaisseur. Ainsi l'influence du substrat paraît peu dépendante de l'épaisseur du dépôt.

L'analyse quantitative des réflexions spéculaires est plus difficile. Les mesures correspondantes ne sont pas réalisées à incidence constante, d'où une perturbation variable de l'électrolyte. Ceci nous conduit à réduire les mesures autour du premier pic de Bragg, en L=3. Il s'en suit que nous disposons non seulement de moins de données mais qu'au surplus, nous n'avons pas de mesures aux grandes valeurs de L qui permettent de discriminer la contribution du substrat de celle du dépôt. Toutefois, dans les limites des barres d'erreur, les mesures sur les réflexions spéculaires ne contredisent pas les résultats précédents.

Ultérieurement, nous avons mené des essais visant à optimiser la morphologie des dépôts en n'utilisant que la signature électrochimique. Pour des dépôts d'une épaisseur équivalente de 4 ML, nous avons fait varier plusieurs paramètres (concentration en Cl^-, température et surtension) et nous avons évalué la qualité du dépôt d'après l'intensité des pics (1 ;1') en considérant que plus ces pics étaient petits, plus la première couche était recouverte et plus le dépôt était atomiquement lisse. Au cours de ces travaux, nous avons décidé de choisir le potentiel du dépôt massif non plus comme le pallier de diffusion de Pd^{2+} (+0,7 V_{ERH} mentionné précédemment) mais comme une surtension par rapport au début du dépôt massif, la surtension nous paraissant être un paramètre important dans le cadre de la théorie de l'électrocristallisation (cf. L'électrocristallisation). Typiquement, nous avons travaillé avec une surtension de 30 mV par rapport au potentiel de début du dépôt massif, ce dernier étant fortement affecté par les paramètres que nous avons modifiés. En premier lieu, nous avons travaillé sur la concentration de chlorures ajoutés, avec les mêmes valeurs de 6.10^{-4}, 3.10^{-3} et 3.10^{-2} M. Paradoxalement, les dépôts semblent plus lisses pour la concentration la plus faible en chlorure. Si l'ajout de chlorures est important pour obtenir des dépôts plus réguliers, de faibles concentrations pourraient suffire et les fortes concentrations ne sont pas nécessairement avantageuses par rapport à la mobilité de surface des espèces Pd adsorbées. Dans un second temps, les dépôts ont été réalisés à plusieurs températures, toujours pour essayer d'influencer la mobilité de surface. Sur les trois températures testées (10°C, 25°C et 35°C), seule la plus basse a une légère influence défavorable. Ce paramètre ne nous a pas paru pertinent. Enfin, l'effet de la surtension a été étudié. Un abaissement de 30 à 15 mV de surtension conduit à une amélioration de la qualité des dépôts, conformément à la théorie. Néanmoins, d'un point de vue pratique, la détermination précise du potentiel de début du dépôt massif n'est pas toujours aisée et la valeur exacte de la surtension difficile à évaluer. Du fait de cette contrainte, nous n'avons pas essayé d'optimiser plus finement ce paramètre. Au travers de ces différents paramètres, nous constatons que la théorie ne saurait en aucun cas remplacer totalement l'expérience pour l'étude de la croissance de ces dépôts métalliques.

La réalisation de nanofilms de Pd sur Pt(111) nous a permis de mettre en place une méthodologie au niveau électrochimique reliant dépôt et caractérisation. Le recours à la diffraction de surface nous a permis de valider cette méthodologie par rapport à notre objectif de production des dépôts atomiquement plats. La diffraction a aussi démontré pour les dépôts étaient pseudomorphes, en conservant les arrangements du substrat Pt(111) jusqu'à une dizaine de couches atomiques avant de relaxer vers les paramètres du palladium massif.

Dépôt de palladium sur Pt(100)

À la suite de notre étude sur la face Pt(111), nous avons souhaité orienter nos recherches en travaillant sur une autre surface cristallographique basale du substrat. Notre choix s'est arrêté sur la face (100) du platine, moins compacte que Pt(111) mais ne posant pas trop de difficultés de préparation, en particulier vis-à-vis des reconstructions, comme c'est le cas pour Pt(110). En effet, si la reconstruction de type (hex) de la surface Pt(100) est thermodynamiquement stable à température ambiante, un recuit suivi d'un refroidissement en atmosphère réductrice permet d'obtenir la structure (1x1) avec cependant quelques îlots [90]. Les travaux antérieurs sur le dépôt de palladium sur Pt(100) sont bien moins nombreux que sur Pt(111). Les premières études ont porté sur des dépôts réalisés par voie chimique avec immersion dans une solution de palladium, soit de façon spontanée, soit par voie forcée avec réduction à l'aide de H_2 [84,91,92]. Dans les deux cas, les quantités déposées ne sont pas contrôlées directement mais déduites des modifications des voltampérogrammes de caractérisation des dépôts en milieu sulfurique. Ces voltampérogrammes indiquent, comme pour Pt(111), l'existence de pics symétriques et assez réversibles caractéristiques d'une part de la première couche de Pd sur Pt(100)

vers +0,12 V_{ERH} et d'autre part des couches suivantes vers +0,27 V_{ERH}. Les travaux suivants suggèrent de plus que le dépôt des premières couches de palladium est pseudomorphique [93], ce que semble confirmer une étude en environnement UHV pour des dépôts réalisés par évaporation sous vide [94]. Ces études observent en outre que le dépôt de la seconde couche de Pd débute avant que la première couche ne soit complète. Baldauf *et al.* [95] ont eu recours à une méthode différente de dépôt, par voie électrochimique et à potentiel constant dans une solution de Pd contenant de faibles quantités de chlorure. Par cette technique, ils ont eu une mesure directe de la quantité de palladium déposée. Leurs conclusions ne divergent pas significativement des résultats précédents. D'une manière générale, l'apparition de la seconde couche de Pd avant la réalisation complète de la première ne laisse pas supposer l'existence d'un phénomène d'UPD. Ce dernier a été prévu ultérieurement par des calculs théoriques [96]. L'unique caractérisation physique des dépôts de Pd sur Pt(100) a été exécutée par diffraction de surface [97]. Les dépôts ont été conduits en milieu sulfurique avec PdO comme sel et en réalisant des cycles voltampérométriques rapides. De nouveau, cette méthode ne permet pas un contrôle direct des quantités déposées. De plus, l'absence de chlorure ne favorise pas la formation de dépôts lisses. Ainsi, pour les dépôts d'une épaisseur équivalente de 0,8 ML, ils observent déjà des îlots sur la seconde couche, à hauteur de 15 %. Pour un dépôt équivalent à 4 ML, ces auteurs constatent que la première couche de Pd est complète mais la seconde ne l'est déjà plus avec seulement 75 % d'occupation marquant globalement un fort caractère tridimensionnel de la croissance de Pd sur Pt(100). Enfin des travaux purement électrochimiques se focalisant sur le dépôt de la première couche, toujours par cyclage, indiqueraient qu'il est possible de compléter la première couche de Pd avant d'ébaucher la seconde [98]. Ceci constitue un indice de l'existence d'un UPD, ce qui ne serait pas surprenant, le phénomène d'UPD étant attendu plus important sur la face (100) plus ouverte que (111) (cf. Les dépôts sur monocristaux).

Afin de tenir notre objectif qui consiste à obtenir des dépôts atomiquement lisses, nous avons repris la méthodologie utilisée pour Pt(111), à savoir démarrer à haut potentiel avant tout dépôt puis balayer vers les bas potentiels à des vitesses relativement faibles pour bien mettre en évidence d'éventuels UPD et enfin arrêter le balayage en maintenant le potentiel au pallier de diffusion jusqu'à atteindre la quantité désirée de palladium déposé, si celle-ci n'a pas été atteinte auparavant. Comme étape préliminaire, nous avons réalisé des voltampérogrammes de Pt(100) en présence de sels de palladium :

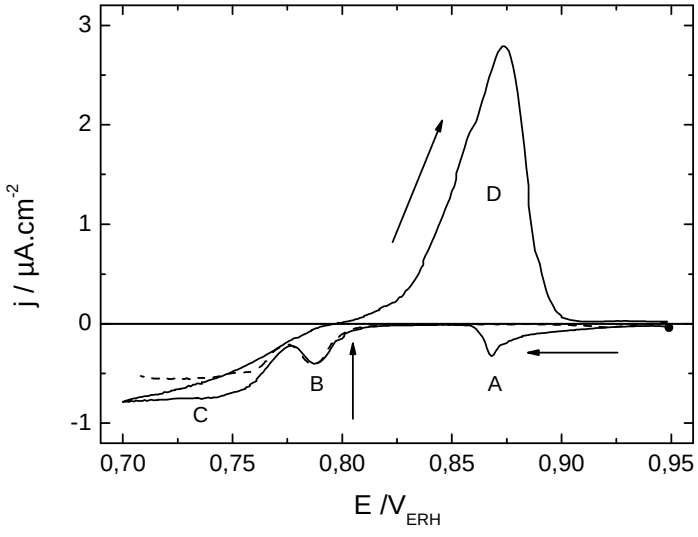

Figure 47 Voltampérogramme de Pt(100) dans $PdCl_2$ 10^{-4} M + HCl 3.10^{-3} M + H_2SO_4 0,1 M à 0,1 $mV.s^{-1}$. Ligne continue : 1er cycle ; pointillés : début 2nd cycle. Flèche verticale : potentiel d'équilibre de Pd^{2+}/Pd.

L'électrode est immergée à +0,95 V_{ERH} puis le balayage en potentiel démarre. Un léger courant de réduction apparaît de suite pour conduire au pic A vers +0,87 V_{ERH}. La charge associée à ce pic est légèrement inférieure à la valeur attendue pour le dépôt d'une monocouche pseudomorphe de Pd sur Pt(100). Son potentiel élevé, nettement supérieur à celui de l'équilibre Pd/Pd^{2+} dans cette solution (+0,81 V_{ERH}), prouve pour la première fois qu'il se produit bien un phénomène de dépôt en sous

tension du palladium sur Pt(100). De plus, comme le prévoit la théorie, ce phénomène est plus prononcé sur Pt(100) que sur Pt(111) (pic à +0,84 V_{ERH} ; cf. fig. 37). En continuant à baisser le potentiel, le courant redevient presque nul avant un deuxième pic de réduction (B). Celui-ci a de nouveau une charge proche de la monocouche mais n'est pas un UPD, son potentiel étant inférieur à celui de Pd/Pd^{2+}. Enfin, une troisième vague de réduction noté C, partiellement séparée du pic B, se produit. Au vu des charges associées, cette vague correspond au dépôt massif de nombreuses couches de Pd. Cette vague se termine par un plateau correspondant à la limite de diffusion des espèces Pd^{2+} en solution. Dans cette optique, le pic B correspondrait au dépôt de la deuxième couche atomique de palladium, laquelle serait favorisée cinétiquement par rapport aux couches suivantes.

Si nous inversons le balayage de potentiel, le dépôt de palladium se prolonge dans un premier temps avant de passer en oxydation. Le pic D correspond alors à la dissolution du palladium. Il n'est pas possible de distinguer plusieurs contributions dans la phase de dissolution. En particulier, les dépôts associés aux pics A et B pourraient être dissous à ce moment là. Une fois la dissolution terminée, le courant redevient nul. En enchaînant un second cycle, nous observons un changement important avec la disparition du pic A. Il est vraisemblable que l'UPD n'a pas été dissout au balayage retour. Ceci n'a rien de surprenant, la dissolution de l'UPD étant déjà incomplète sur Pt(111) alors même que le phénomène d'UPD était moins intense et la plage de potentiel accessible en oxydation plus grande. En effet, un potentiel de +1,1 V_{ERH} peut être appliqué à Pt(111) sans dégradation alors que la limite est plutôt de +0,9 V_{ERH} pour Pt(100). Cet élément, en conjonction avec l'occurrence de l'UPD à plus haut potentiel, rend difficile la séparation entre les UPD et la formation des oxydes de surface. Déjà dans l'expérience précédente, le potentiel initial peut paraître un peu trop élevé. Pour gagner en sécurité, nous avons décidé d'augmenter la concentration en chlorures présents en solution, celle-ci devant repousser les dépôts à plus bas potentiel.

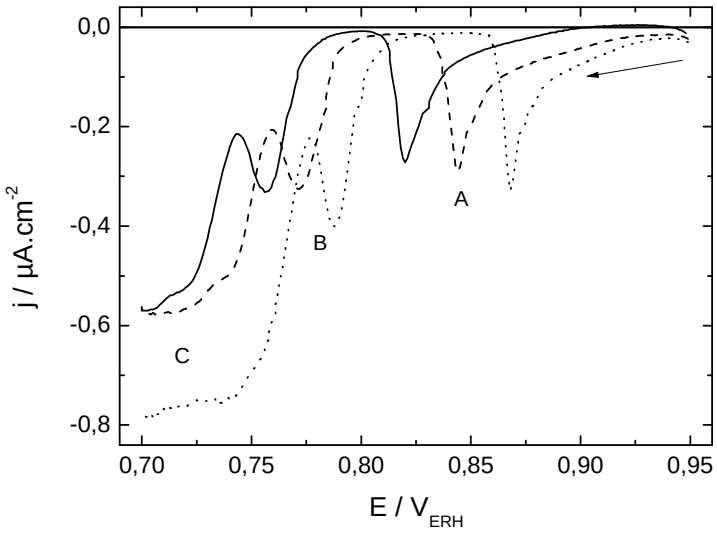

Figure 48 Voltampérogramme de Pt(100) dans $PdCl_2$ 10^{-4} M + HCl x M + H_2SO_4 0,1 M à 0,1 $mV.s^{-1}$. Ligne continue : 9.10^{-3} ; tirets : 6.10^{-3} ; pointillés : 3.10^{-3}.

Avec la hausse de concentration en chlorure, nous conservons les mêmes phénomènes de dépôt, à savoir l'UPD de la première couche (pic A), le dépôt de la deuxième couche (pic B) et le dépôt massif (vague C). Nous vérifions aussi qu'il y a bien déplacement conjoints de tous les dépôts vers les bas potentiels. De plus, à la concentration la plus élevée (9.10^{-3} M), le courant de réduction n'apparaît qu'à +0,90 V_{ERH}. Pour la suite des études, nous avons privilégié cette concentration en réduisant le potentiel d'introduction de l'électrode de +0,95 à +0,92 V_{ERH} afin de réduire le risque d'oxydation et de détérioration de la surface active. Nous avons alors réalisé des dépôts de différentes épaisseurs que nous avons caractérisés classiquement en milieu sulfurique :

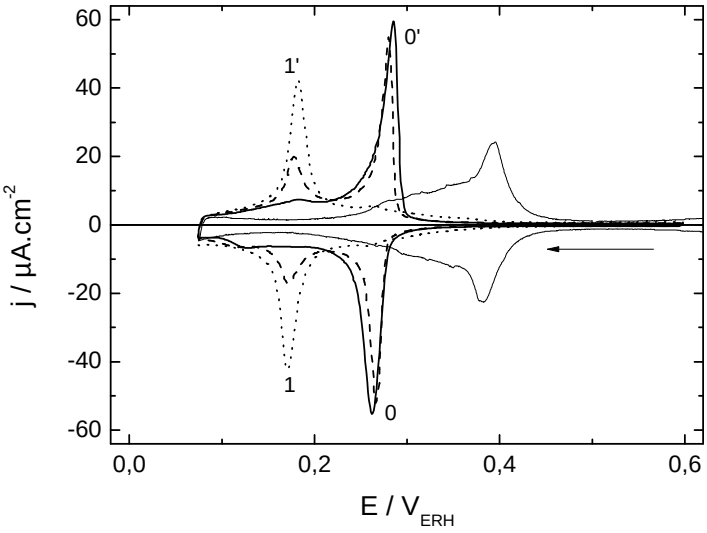

Figure 49 Voltampérogramme de Pd_{xML}/Pt(100) dans H_2SO_4 0,1 M à 10 mV.s^{-1} pour 1 ML (pointillés), 1,5 ML (tirets) et 2 ML (trait épais). Pt(100) libre (trait fin).

Pour une couche atomique de palladium déposée sur Pt(100) (pointillés), nous observons un couple de pics symétriques (1 ;1') qui rappellent ceux vus sur Pt(111) (fig. 39 a). Néanmoins, le potentiel est différent avec +0,17/+0,18 V_{ERH} pour les pics (1 ;1') sur Pt(100) au lieu de +0,22/+0,23 V_{ERH} sur Pt(111). De plus les pics sont bien moins fins sur Pt(100). À l'inverse, la large zone d'adsorption de +0,1 à +0,3 V_{ERH} change peu que ce soit en courant ou pour sa limite supérieure en potentiel. L'attribution d'une réaction aux pics (1 ;1') sur Pd_{1ML}/Pt(100) est difficile. Sur Pd_{1ML}/Pt(111), ils étaient associés à un réarrangement des sulfates largement observé sur les surfaces d'orientation (111) (cf. Dépôt de palladium sur Pt(111)). Il se produit peut-être une autre reconstruction moins franche des sulfates. En tout état de cause, ces pics correspondent bien à ceux mesurés antérieurement et semblent être une signature de la surface libre de la première couche de Pd déposée sur Pt(100). Par ailleurs, l'absence de signature de la surface libre de Pt(100) (trait fin) indique que cette dernière surface est complètement recouverte par le dépôt de Pd.

Pour un dépôt d'une épaisseur équivalente à deux couches atomiques, le voltampérogramme de caractérisation change fortement (trait épais sur la fig. 49). Le couple de pic (1 ;1') disparaît complètement au profit d'un autre couple (0 ;0'). La situation diffère significativement en comparaison de Pt(111). Si l'apparition des pics (0 ;0'), bien que moins fins et à plus haut potentiel, est similaire à Pt(111), la disparition complète des pics (1 ;1') ne se produit sur Pt(111) que pour un dépôt équivalent à 10 ML, lorsque la première couche atomique de palladium est complètement recouverte. Cette disparition des pics (1 ;1') avec Pt(100) donne à penser que la deuxième couche de Pd recouvre complètement la première ou encore que la croissance de la troisième couche ne débute pas avant que la deuxième couche ne soit complète. Ce comportement est différent de celui observé sur Pt(111) où seule la première couche avait une croissance complète avant de passer aux couches suivantes. De nouveau, nous avons un mécanisme de croissance de la seconde couche qui rappelle celui d'un UPD même si dans nos conditions expérimentales, l'aspect sous-tension n'est pas mis en évidence. Par ailleurs, la méthode consistant à évaluer la rugosité du dépôt d'après l'intensité des pics (1 ;1'), comme nous le faisions sur Pt(111), est ici caduque, ceux-ci disparaissant dès la seconde couche de dépôt.

La situation se complique pour un dépôt d'une épaisseur équivalente à 1,5 couches atomiques (tirets sur la fig. 49). D'après les considérations sur les dépôts d'une et deux couches, nous attendons un remplissage complet de la première couche atomique et à 50 % de la deuxième. Ceci ne laisserait alors libre que la moitié de la première couche, en contact avec la solution. Si la proportionnalité semble correcte pour les pics (1 ;1') caractéristique de la première couche, c'est n'est pas le cas pour les pics (0 ;0') qui augmentent faiblement de 1,5 ML à 2 ML. La non-proportionnalité entre la charge de certains pics et la surface libre supposée correspondre a déjà été observée pour les dépôts sur Pt(111). Il est difficile en l'état actuel d'avancer des conclusions plus approfondies.

La figure suivante présente la caractérisation d'un dépôt plus épais correspondant à une quinzaine de couches atomiques (en valeur équivalente) :

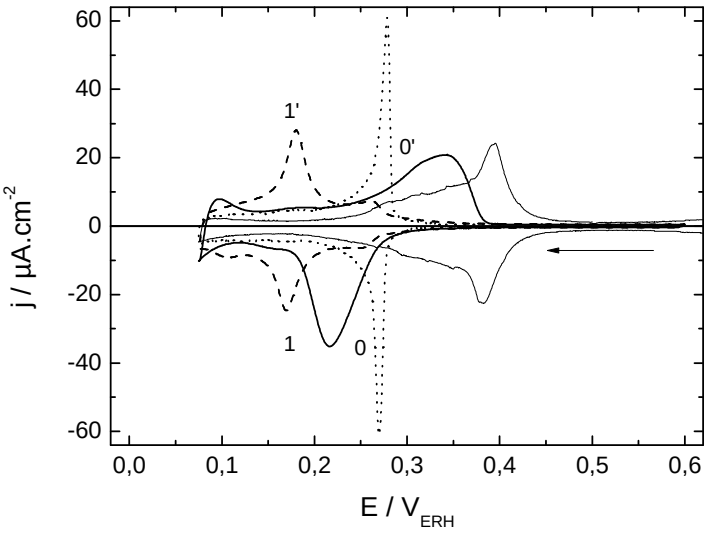

Figure 50 Voltampérogramme de Pd_{xML}/Pt(100) dans H_2SO_4 0,1 M à 10 mV.s^{-1} pour 1 ML (tirets), 2 ML (pointillés) et 15 ML (trait épais). Pt(100) libre (trait fin).

Les pics (1 ;1') ; signature de la surface libre de la première couche atomique de Pd ne sont pas visibles pour le dépôt de 15 ML (trait épais sur la fig. 50), ce qui ne constitue pas une surprise. Quant aux pics (0 ;0'), ceux-ci subissent une déformation progressive avec l'augmentation de l'épaisseur conduisant à leur élargissement et au décalage de leurs potentiels respectifs. Si un élargissement était déjà remarqué sur la face Pt(111), celui-ci était bien plus faible et ne s'accompagnait pas d'un décalage en potentiel des pics. Nous n'avons pour l'heure pas d'interprétation à fournir, ayant déjà des difficultés à expliquer les pics eux-mêmes. Dans cette perspective, à épaisseur équivalente, la déformation des pics (0 ;0') pourrait constituer une signature de l'irrégularité des dépôts en raison de la présence de couches de Pd très éloignées du substrat. Ainsi, au regard de ces constatations qualitatives, nous envisageons d'entreprendre des mesures de diffraction de surface *in situ* sur les dépôts de Pd sur Pt(100).

À travers la réalisation de dépôts de Pd sur cette nouvelle face basale Pt(100), nous remarquons, une fois de plus, que l'orientation cristallographique joue un rôle essentiel dans les mécanismes réactionnels. Le phénomène d'UPD est renforcé sur cette orientation conformément à la théorie. Une seconde couche atomique de Pd semble se déposer de manière complète sans pour autant procéder d'un mécanisme UPD. Ce mécanisme de croissance à deux couches complètes avec une croissance tridimensionnelle remet partiellement en cause la méthodologie électrochimique élaborée lors des dépôts sur Pt(111). Enfin, pour les dépôts plus épais, une relaxation ou un réarrangement important paraît se produire.

Dépôt de palladium sur Au(111)

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction sur les hydrures de palladium (cf. Les hydrures de palladium), nous avons poursuivi nos travaux en recourant à un substrat différent, présentant un paramètre de maille proche de celui de la phase β de PdH, l'or. Similairement au platine, nous avons souhaité démarré nos recherches en utilisant la face à priori la plus stable, Au(111). Les premiers travaux de dépôt de Pd sur Au(111) ont été réalisés en environnement UHV. Ils ont montré que les premières couches de Pd s'organisaient selon un dépôt pseudomorphe [99,100] mais que ces couches pouvaient également être enclines à la formation d'alliages à l'interface Au|Pd, y compris à température ambiante (300 K) [101]. Les dépôts par voie électrochimique se sont par la suite développés. Au démarrage des études, ces dépôts ont été obtenus par saut de potentiel [78]. L'examen *in situ* par STM a révélé une croissance couche par couche pour deux couches atomiques. Seule la première couche correspond à un UPD. Le mécanisme de croissance devient ensuite de type 3D. Ultérieurement, l'importance des marches comme sites de nucléation des dépôts a été mis en évidence [102,103]. Les dépôts électrochimiques vus par STM semblent bien pseudomorphes [78,102] pour les 5 premières couches atomiques. Au-delà, l'observation de Moiré suggère

une relaxation du dépôt. Le problème de la formation d'alliages lors des dépôts électrochimiques reste entier. Des mesures par diffraction de surface sur $Pd_{1ML}/Au(111)$ ne permettent pas de déceler d'alliages [104,105]. À l'inverse, l'observation par STM de codépôts électrochimiques de Au et Pd sur Au(111) indique un déficit d'atomes de Pd en surface qui ont dû pénétrer dans le substrat [50] à moins qu'il ne s'agisse que d'une ségrégation entre les deux espèces déposées. À propos de la cinétique des dépôts, surtout de la première couche, une seule équipe a utilisée une méthodologie proche de la nôtre, à savoir des balayages très lents en potentiel (0,1 $mV.s^{-1}$) [102,106]. Bien que travaillant en l'absence de chlorure, ils ont retrouvé une croissance 2D pour les deux premières couches et 3D ensuite. De plus, leurs images STM révèlent une croissance par îlots de ces deux premières couches. La cinétique de cette croissance est lente, nécessitant plusieurs minutes pour compléter une couche atomique. À l'opposé, une tentative de détermination des paramètres cinétiques de nucléation et croissance de la première couche en présence de chlorure a été effectuée par la mise en œuvre de mesures chronoampérométriques associées à des sauts de potentiels. La durée des transitoires de courant mesurés (< 20 ms) nous paraît très faible en regard des mesures réalisées par voltampérométrie et STM. Enfin, pour la caractérisation électrochimique des dépôts en milieu sulfurique, il est observé des pics d'adsorption comme sur Pt(111) mais ceux-ci sont moins fins et moins séparés en potentiel [78,107]. Un premier couple de pics est attribué à la surface libre de la première couche de palladium sur Au(111) alors que l'autre couple correspondrait aux couches suivantes. Des mesures par saut de potentiel montrent que les cinétiques d'adsorption correspondantes sont lentes avec des temps caractéristiques de plusieurs secondes [78].

En pratique et contrairement à Pt(111), la surface Au(111) est sujette à reconstruction en milieu acide, à l'intérieur de son domaine de stabilité. Heureusement, cette reconstruction (√3x22) est réversible et n'est présente qu'à bas potentiel, en dessous de 0,55-0,60 V_{ERH}, dans 0,1 M H_2SO_4 [108]. Ceci est significativement plus faible que les potentiels auxquels nous travaillons pour déposer le palladium. Il est donc possible de déposer du palladium sur une surface Au(111) non reconstruite. Nous avons repris la même méthodologie que pour les différentes faces du Pt, c'est-à-dire en réalisant des balayages de potentiel lents en présence de chlorure :

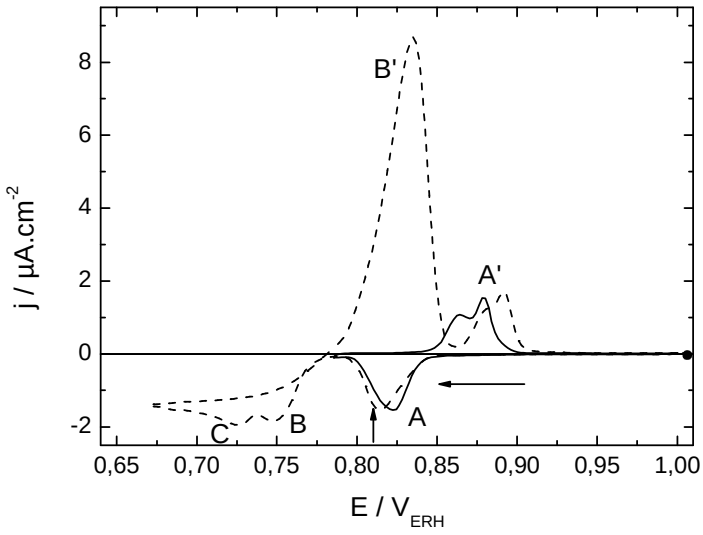

Figure 51 Voltampérogramme de Au(111) dans $PdCl_2$ 10^{-4} M + HCl 3.10^{-3} M + H_2SO_4 0,1 M à 0,1 $mV.s^{-1}$. Flèche verticale : potentiel d'équilibre de Pd^{2+}/Pd.

Le premier pic de dépôt (pic A de la fig. 51) ayant lieu à un potentiel supérieur à celui du couple Pd/Pd^{2+} dans la solution, nous sommes bien en présence d'un phénomène d'UPD. La charge associée correspond pratiquement au dépôt d'un atome de Pd par atome d'Au en surface. Néanmoins, la comparaison avec le dépôt sur Pt(111) (fig. 37) montre un décalage vers les bas potentiels de 20 à 30 mV. Qualitativement, cette évolution était prévisible. Quantitativement, la différence d'électronégativité entre l'or et le platine (130 mV) devrait conduire à un décalage de 65 mV d'après la formule de Kolb *et al.* [19] (cf. Dépôts en sous-tension de cuivre sur Pt(111)). Nous

observons aussi que le dépôt associé au pic A n'est pas terminé lorsque le potentiel thermodynamique du couple Pd^{2+}/Pd est atteint. Toutefois, le courant redevenant nul à la fin du pic A, le dépôt de la première couche atomique semble bien séparé de celui des couches suivantes. Si à ce potentiel, nous inversons le sens de balayage et retournons vers les hauts potentiels (ligne continue sur la fig. 51), nous observons une dissolution (pic A') de l'UPD. Cette dissolution est complète contrairement au cas sur Pt(111). Remarquons que cette dissolution se produit à plus bas potentiel avec une différence de potentiel de 60 mV, plus en accord avec la théorie. Lors du dépôt, des aspects cinétiques limitent certainement la portée des raisonnements thermodynamiques.

Lorsque le balayage de potentiel est poursuivi vers les plus basses valeurs (tirets sur la fig. 51), un premier pic (B) apparaît mais n'est pas entièrement séparé du pic suivant (C). Cependant, la charge mesurée à la jonction entre les deux pics correspond au dépôt d'une couche atomique de Pd. Aussi le pic B est un bon candidat au dépôt d'une seconde couche atomique complète de Pd comme cela a été observée par le groupe de Kolb [78,102,107]. Au-delà, le pic C est associé au dépôt massif avec croissance 3D. Le courant décroît en raison des limitations par la diffusion. Au cours du balayage retour vers les hauts potentiels, un seul pic B' peut être mis en regard des pics B et C. La dissolution de la deuxième couche et des suivantes ne semblent pas pouvoir être distinguées. Au contraire, la dissolution de l'UPD, bien que perturbée, demeure séparée de celle du dépôt massif.

En complément, nous avons caractérisé en milieu sulfurique la surface Au(111) après dissolution du dépôt :

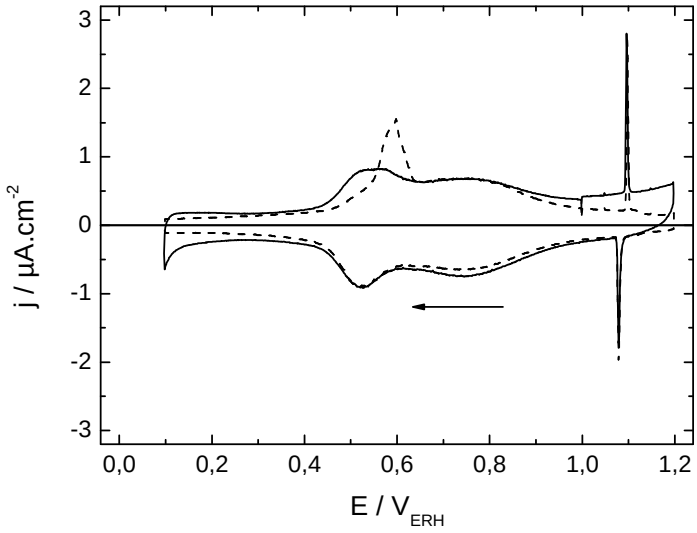

Figure 52 Voltampérogramme de Au(111) dans H_2SO_4 0,1 M à 5 mV.s^{-1} avant dépôt (tirets) et après trois cycles de dépôt/dissolution de l'UPD de Pd (ligne continue).

Nous constatons que la surface de l'or est assez perturbée. Même si ces résultats ne sont pas reproductibles, il est constant que la perturbation intervient même après un seul cycle de dépôt/dissolution de l'UPD. La forte déformation du pic à +0,6 V_{ERH} indique que la reconstruction de la surface de Au(111) est perturbée car l'ordre à longue distance est réduit. Relevons ici que l'augmentation du courant d'adsorption à bas potentiel, en dessous de +0,4 V_{ERH}, suggère une adsorption d'hydrogène qui ne peut se produire que sur des atomes de Pd. Nous pensons que non seulement des atomes de Pd demeurent à la surface de l'électrode mais qu'ils sont inclus dans la première couche atomique de l'or, du fait d'une coordinance plus élevée. Étant plus fortement liés au substrat que les autres atomes de Pd déposés sur la surface, ils n'ont pu être dissouts lors du retour à haut potentiel. L'apparition d'un courant de réduction associé au dégagement de H_2 au plus bas potentiel, à +0,1 V_{ERH}, va également dans le sens d'une présence d'atomes plus réactifs que l'or vis-à-vis de cette réaction. En supposant l'adsorption d'un atome de H par atome de Pd en surface, nous obtenons ici (fig. 52) un taux de Pd en surface de 3 %. Cette valeur est faible, l'or restant majoritaire en surface, ce que confirme la faible variation de la charge d'adsorption des sulfates autour de +0,8 V_{ERH}. Cette valeur est par ailleurs très variable d'une expérience à l'autre, indiquant que ce phénomène d'alliages de surface n'est pas totalement maîtrisé actuellement.

Comme la partie dépôt reste malgré cela très similaire entre Au(111) et Pt(111), nous avons décidé, dans une première approche, de conserver le même protocole expérimental comprenant une immersion à haut potentiel, un balayage lent vers les bas potentiels jusqu'au palier de diffusion dans le dépôt massif puis un maintient à ce potentiel jusqu'à l'obtention de la quantité voulue de Pd si celle-ci n'a pas été atteinte durant le balayage. Nous avons ensuite caractérisé les dépôts en milieu sulfurique :

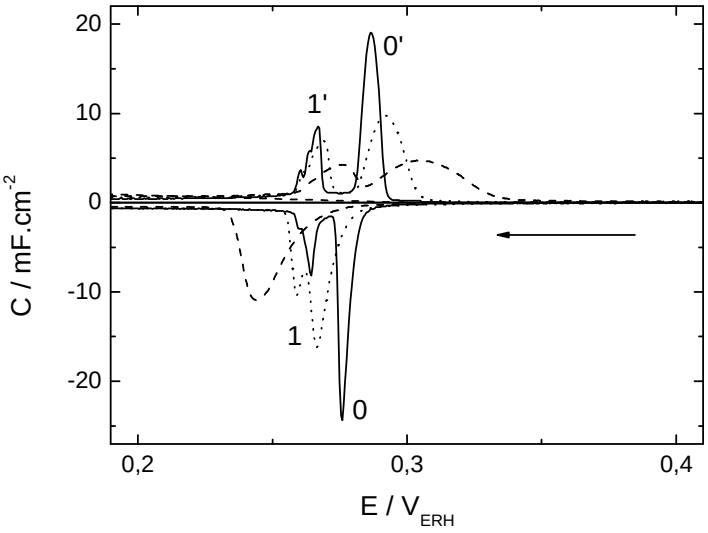

Figure 53 Capacité d'adsorption (courant/vitesse de balayage) de Pd_{4ML}/Au(111) dans H_2SO_4 0,1 M à 0,5 mV.s^{-1} (ligne continue), 2 mV.s^{-1} (pointillés) et 10 mV.s^{-1} (tirets).

Nous avons remarqué que la forme des voltampérogrammes de caractérisation était fortement dépendante de la vitesse de balayage. Alors qu'avec Pt comme substrat, nous avons toujours réalisé les caractérisations à 10 mV.s^{-1}, sur Au(111) nous n'obtenons que des pics mal définis. Il faut diminuer la vitesse vers 1 mV.s^{-1} pour observer une bonne séparation entre les pics. Même avec des vitesses de balayage de 0,2 mV.s^{-1}, nous ne sommes pas sûrs d'être parvenu à un état limite des courbes de caractérisation. Cette faible cinétique des phénomènes d'adsorptions associés à la caractérisation des dépôts de Pd sur Au(111), au moins 100 fois plus faible que sur Pt(111) et Pt(100), n'est pas une surprise car elle a déjà été mise en évidence par chronoampérométrie à saut de potentiel [78]. Néanmoins, cette propriété n'a pas été exploitée pour obtenir des courbes de caractérisation bien définies et en particulier des pics bien séparés. Pour notre part, nous avons retenu une vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1} suffisante pour séparer les différents pics sans toutefois augmenter excessivement la durée des expériences et les phénomènes de contamination. Par ailleurs, une analyse plus détaillée montre que la vitesse de balayage modifie de manière distincte les pics (0 ;0') et (1 ;1'). Lors du balayage positif, le passage de 0,5 mV.s^{-1} à 10 mV.s^{-1} entraîne une réduction d'un facteur 2 du pic 1' contre un facteur 4 pour le pic 0'. La cinétique des phénomènes associés au pic 0' semble plus faible que celle correspond au pic 1'.

Nous avons réalisé des dépôts et les caractérisations afférentes en commençant par de faibles épaisseurs, proches de la couche atomique :

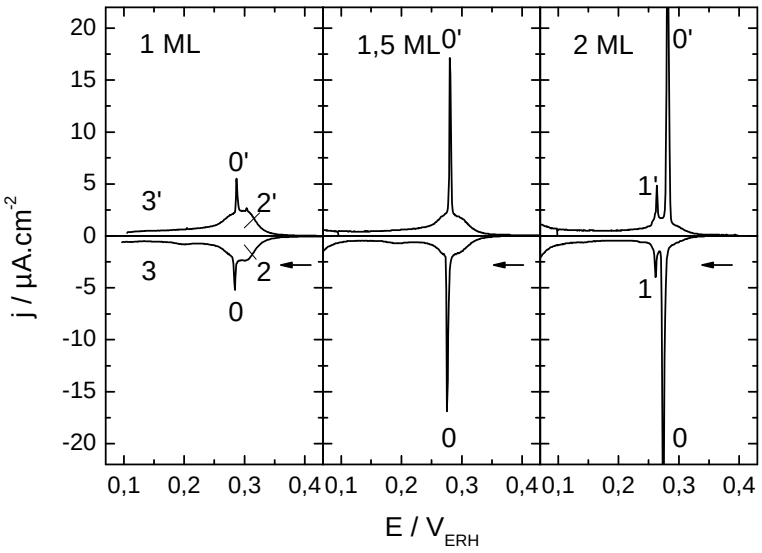

Figure 54 Voltampérogramme de Pd_{xML}/Au(111) (x=1 ; 1,5 & 2) dans H_2SO_4 0,1 M à 1 mV.s^{-1}.

Pour le dépôt de 1 ML de Pd sur Au(111), nous observons principalement un renflement (2 ;2') vers +0,3 V_{ERH}. Un couple de pics (0 ;0') très réduits émerge également autour de +0,285 V_{ERH}. Enfin, une zone (3 ;3') à courant presque constant apparaît vers les bas potentiels jusqu'au dégagement de dihydrogène. Cette zone présentant un courant largement supérieur à la charge de la double couche semble similaire à celle observée pour les dépôts de Pd sur Pt(111). Lorsque l'épaisseur des dépôts augmente de 1 à 2 ML, le renflement (2 ;2') se réduit progressivement mais sa contribution n'a pas entièrement disparu à 2 ML. À l'opposé, les pics (0 ;0') augmentent fortement. Enfin, un couple de pics (1 ;1') apparaît vers +0,275/+0,280 V_{ERH} uniquement pour le dépôt de 2 ML. La zone (3 ;3') est peu affectée par l'épaisseur du dépôt. À la lumière de ces évolutions, il est tentant d'attribuer le renflement (2 ;2') à une signature de la surface libre de la première couche de Pd sur Au(111) puis les pics (0 ;0') à la deuxième couche atomique de Pd et enfin les pics (1 ;1') à la troisième couche. Sur le dépôt de 1 ML, les pics (0 ;0') très faibles auraient pour origine un début de dépôt de deuxième couche. À 1,5 ML, la zone (2 ;2') est déjà réduite en raison du recouvrement pour moitié de la première couche. Les pics (0 ;0') présentent un développent important en raison du taux de remplissage de 50 % de la deuxième couche atomique. Enfin, à 2 ML, un début de remplissage de la troisième couche conduit à l'apparition des pics (1 ;1'). Cette interprétation rencontre plusieurs difficultés. Si le mécanisme de croissance est bien un dépôt couche par couche jusqu'à deux couches complètes comme le suggère la littérature [78,102], la contribution (2 ;2') de la première couche devrait être nulle pour Pd_{2ML}/Au(111), ce qui n'est pas le cas. L'intensité de la signature de la seconde couche, les pics (0 ;0'), devrait être deux fois plus importante pour 2 ML que pour 1,5 ML. Ce dernier point nous semble cependant moins critique, l'analyse de la charge des pics en relation avec les caractérisations physiques de Pd_{xML}/Pt(111) (cf. Dépôt de palladium sur Pt(111)) n'ayant pas montré de relation linéaire. Par ailleurs, la comparaison avec Pt(111) révèle que si les différents pics fins apparaissent dans la même zone de potentiel, ce sont d'abord les pics à haut potentiel qui sont présents aux faibles épaisseurs et ensuite les pics à plus bas potentiel lorsque l'épaisseur augmente, un comportement inverse de celui observé pour Pd_{xML}/Pt(111). Nous avons continué les mesures pour des dépôts plus épais, jusqu'à une épaisseur équivalente de 10 couches atomiques :

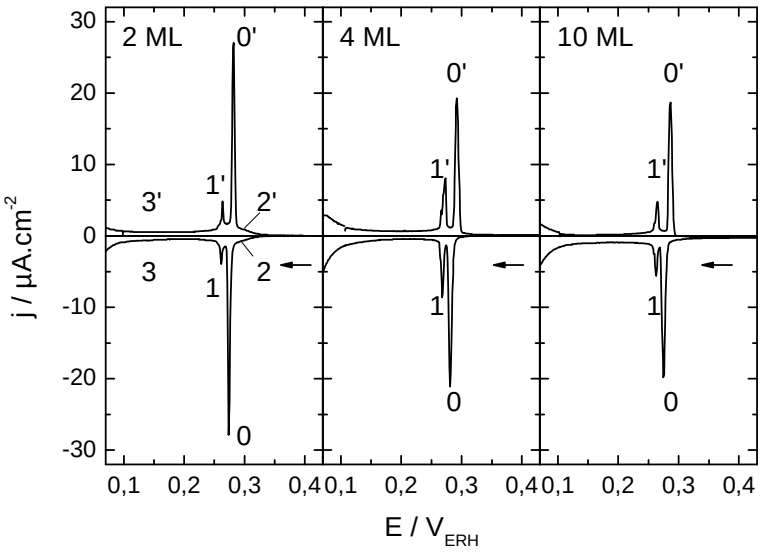

Figure 55 Voltampérogramme de Pd_{xML}/Au(111) (x=2 ; 4 & 10) dans H_2SO_4 0,1 M à 1 mV.s^{-1}.

Pour les dépôts de 4 et 10 ML, le renflement (2 ;2') disparaît complètement. Son attribution à la première couche de Pd paraît ainsi raisonnable. En parallèle, les pics (0 ;0') ne subissent qu'une légère décroissance, ce qui est compatible avec une signature de la seconde couche de Pd, celle-ci n'étant que progressivement recouverte par les couches supérieures dans le cadre d'une croissance 3D. Enfin, les pics (1 ;1') présentent un maximum peu marqué pour 4 ML. Ceci serait compatible avec leur attribution à la troisième couche de Pd, la surface libre de celle-ci étant maximale pour un dépôt d'épaisseur équivalente de 3 à 4 ML. Cependant, il manque alors une contribution des couches suivantes. À l'inverse, si nous supposons, par analogie avec les pics (0 ;0') de Pd_{xML}/Pt(111), que les pics (1 ;1') sont la signature de la troisième couche et de toutes les suivantes, ils ne devraient pas présenter de décroissance importante avec la croissance du dépôt. Nous avons par ailleurs tenté une analyse quantitative des pics en déterminant les charges associées et non en utilisant seulement le maximum du courant. Les charges des pics (0 ;0') et (1 ;1') ont été calculées en soustrayant une ligne de base incluant le renflement (2 ;2') et la zone de courant constant (3 ;3'). La charge du renflement (2 ;2') a été déterminée en supposant que nous étions en présence d'une isotherme de Langmuir et en réalisant une identification paramétrique par rapport à la ligne de base précédente dans sa partie haute ($E>+0{,}25\ V_{ERH}$). Les résultats sont synthétisés dans la figure suivante :

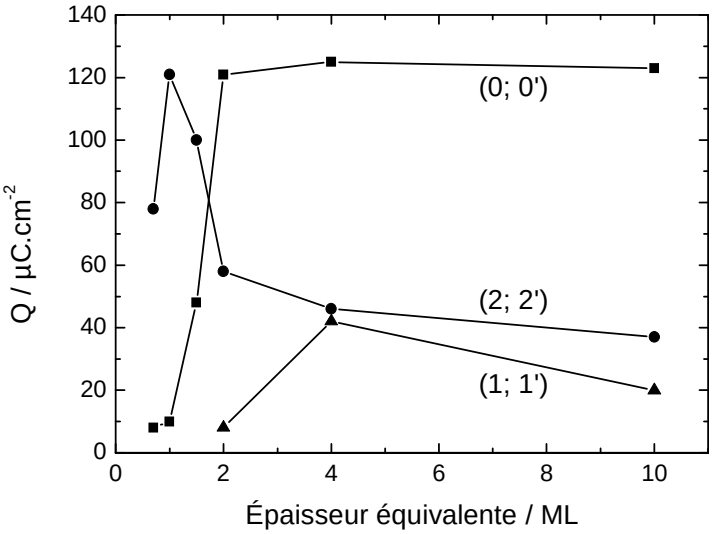

Figure 56 Charges des pics de Pd_{xML}/Au(111) dans H_2SO_4 0,1 M en fonction de l'épaisseur (x) des dépôts.

L'analyse quantitative indique que la charge du renflement (2 ;2') passe bien par un maximum pour 1 ML. Si la proportionnalité est bonne pour 0,7 ML, la décroissance est un peu lente pour les dépôts supérieurs à 1 ML, comme si une autre contribution venait s'ajouter, limitant l'intérêt du renflement (2 ;2') comme marqueur de la surface libre de la première couche. Le couple de pics (0 ;0') croît presque linéairement de 1 à 2 ML où il atteint un plateau. De ce point de vue, les pics (0 ;0') seraient plutôt la signature de toutes les couches au-delà de la première. Enfin, l'interprétation des pics (1 ;1') demeure délicate. Une caractérisation physique des dépôts pourrait peut-être faciliter l'attribution des pics. En l'état actuel de nos études, il ne semble pas possible d'exploiter l'importance relative des pics pour optimiser les paramètres de dépôts afin d'avoir des couches de Pd les plus lisses possibles au niveau atomique.

En outre, afin d'essayer d'identifier les phénomènes associés aux pics, nous avons réalisé les caractérisations pour différents anions :

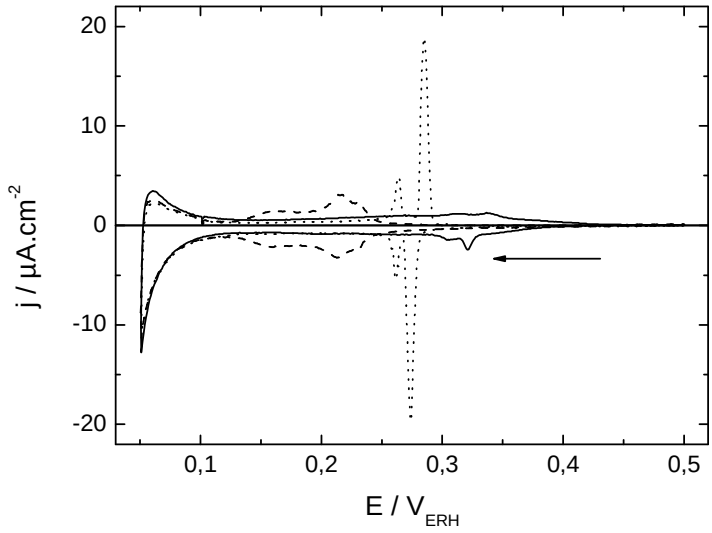

Figure 57 Voltampérogramme de Pd_{10ML}/Au(111) dans $HClO_4$ 0,1 M (ligne continue), H_2SO_4 0,1 M (pointillés) et H_2SO_4 0,1 M + HCl 10^{-3} M (tirets) à 1 mV.s^{-1}.

Les pics fins semblent particulièrement caractéristiques du milieu sulfurique, confirmant qu'ils seraient associés à une réorganisation des sulfates en surface. L'ajout de chlorure, un anion

plus fortement adsorbé, paraît repousser les adsorptions à plus bas potentiel. Par analogie avec ce que nous avons mesuré par impédance sur Pt(111) [109], la partie à haut potentiel correspond à l'adsorption des chlorures et le reste à plus bas potentiel est associé à l'hydrogène. Son domaine d'adsorption est repoussé aux plus faibles potentiels, comparativement au milieu sulfurique pur. Inversement, le recours aux perchlorates très faiblement adsorbés semble prolonger l'adsorption de l'hydrogène vers de plus hauts potentiels à moins qu'il ne s'agisse d'un état inhabituel comme sur Pt(111) avec adsorption d'espèces anioniques comme OH.

Nous avons réalisé une campagne de mesures par diffraction de surface des rayons X pour déterminer la structure des dépôts de Pd sur Au(111). Nous avons étudié plusieurs épaisseurs de Pd. Pour l'heure, les données ne sont que partiellement analysées. Toutefois, les résultats préliminaires révèlent la formation d'un alliage à l'interface Au|Pd. Les mesures ne peuvent être correctement modélisées qu'en supposant la présence d'atomes de Pd dans la dernière couche d'or et réciproquement d'atomes d'or dans la première couche de Pd. L'hypothèse de la formation d'alliage Au|Pd est confirmée.

À l'occasion d'une seconde campagne expérimentale, nous avons voulu étudier la cinétique des dépôts de Pd sur Au(111) en suivant en temps réel la croissance *in situ* du film de Pd. Nous avons conçu une nouvelle cellule de diffraction de surface couplée à l'électrochimie mais utilisant cette fois une configuration avec colonne d'électrolyte en face de l'électrode. Dans cette disposition, l'importante quantité d'électrolyte présente devant la surface de l'électrode permet d'éviter les problèmes d'épuisement des espèces réactives rencontrés en configuration à couche mince. La contrepartie est que le faisceau de rayons X traverse une plus grande quantité d'électrolyte et subit une absorption plus importante. Pour ces analyses résolues dans le temps, nous ne mesurerons l'intensité diffractée que pour une seule valeur de (H K L). Nous avons choisi une position en anti-Bragg sur une des CTR afin de maximiser l'influence de la surface. Dans notre cas particulier, le rapport des numéros atomiques entre Pd et Au, proche de 2, doit conduire à une extinction quasi-totale du signal en anti-Bragg pour une couche complète de Pd déposée sur Au(111). La figure suivante montre un exemple typique de l'évolution du signal diffracté au cours du dépôt de plusieurs couches atomiques :

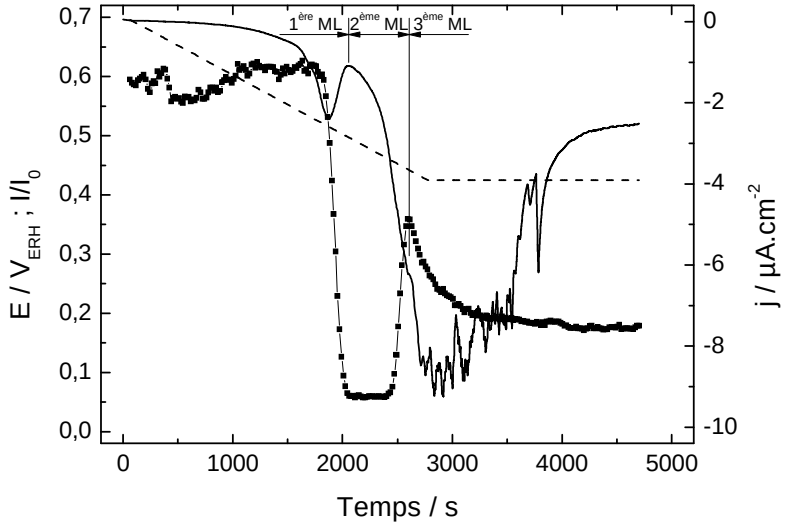

Figure 58 Évolution temporelle du potentiel (pointillés), du courant (ligne continue) et du signal diffracté en (0 1 0,5) (carré) durant le dépôt de Pd sur Au(111) dans $PdCl_2$ 10^{-4} M + HCl 3.10^{-3} M + H_2SO_4 0,1 M. Les flèches indiquent la couche atomique en cours de formation.

Au début, sur la surface libre de Au(111), le signal diffracté en anti-Bragg est important. Puis lors du dépôt de la première couche, vers 1900 s, le signal décroît fortement de 0,6 à 0,06. Cette décroissance est non seulement le signe du dépôt de la première couche mais surtout la preuve que cette couche adopte une structure pseudomorphe avec le substrat. Il y a ensuite un minimum large dans la zone correspondant à la monocouche complète. Ceci est en accord avec la modélisation qui prédit deux minima à 0,9 et 1,1 ML avec un léger maximum local à 1,0 ML. Nous n'observons pas ce dernier mais l'ensemble permet néanmoins d'expliquer la largeur importante du minimum. Au-

delà, le dépôt de la deuxième couche conduit à une remontée du signal diffracté. La théorie établit que pour 2 ML le signal devrait remonter à son niveau d'origine mais ceci ne s'observe jamais en pratique, même en environnement UHV. De plus, nous ne pouvons pas totalement garantir que le dépôt de la troisième couche ne démarre pas avant la fin de celui de la deuxième couche. Dans la figure 58, la contribution électrochimique des faces latérales du cristal de Au(111) masque le courant utile et ne laisse apparaître qu'un léger épaulement à la transition entre les deux couches. Mais même en configuration dipping, le passage entre les deux couches (pics B et C de la fig. 51) n'est pas bien séparé par une zone de courant nul. En tout état de cause, le début du dépôt de la troisième couche engendre une nouvelle diminution du signal diffracté. Cette évolution est la signature caractéristique d'un dépôt pseudomorphe. Au-delà, le comportement asymptotique du signal indique que les nouveaux dépôts ne sont plus pseudomorphes mais certainement relaxés vers les paramètres du Pd massif. Pour confirmer cette analyse, nous avons enfin mesuré le signal sur le pic de Bragg du Pd massif :

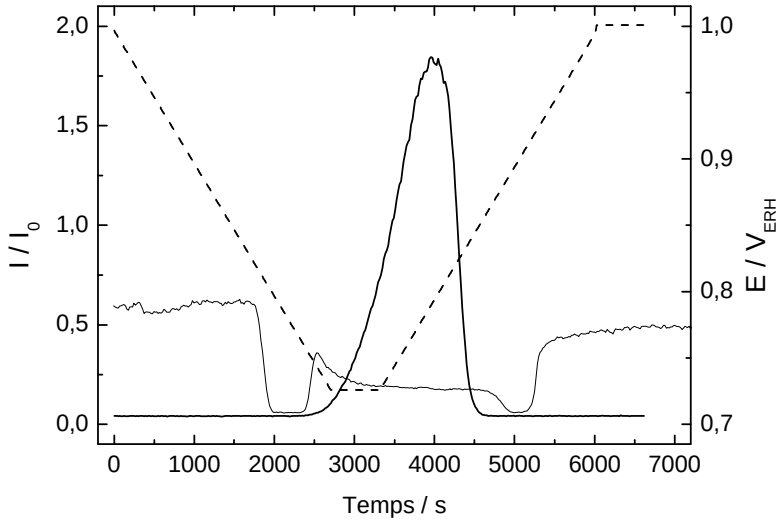

Figure 59 Évolution temporelle du potentiel (tirets), des signaux diffractés en (0 1 0,5) du dépôt pseudomorphe (trait fin) et en (0 1 2) du dépôt relaxé (trait épais) durant un cycle dépôt/dissolution de Pd sur Au(111) dans $PdCl_2$ 10^{-4} M + HCl 3.10^{-3} M + H_2SO_4 0,1 M.

La figure 59 correspond aux mesures sur deux cycles successifs de dépôt/dissolution, une fois avec la mesure classique en anti-Bragg, la seconde fois sur le pic de Bragg de Pd massif. Pour la mesure en anti-Bragg, nous retrouvons les résultats de la figure 58 pour le dépôt. En dissolution, il n'y a pas d'étape spécifique isolant la deuxième couche de Pd avec un maximum en diffraction. La dissolution du dépôt massif et de la deuxième couche sont concomitants. En revanche, la première couche est bien l'objet d'une dissolution séparée avec passage par un minimum. Pour le signal de Pd massif, celui-ci n'apparaît que tardivement, alors que le dépôt de la troisième couche est déjà entamé. Ceci confirme non seulement la croissance 3D au-delà de la troisième couche mais aussi le fait que ces dépôts soient relaxés vers le paramètre de Pd massif. Les observations par STM d'un moiré à partir de la cinquième couche vont probablement dans le même sens [102].

Il faut également remarquer que durant le dépôt de la première couche (t = 1850 s dans la fig. 58), nous observons un décalage dans le temps entre la mesure électrochimique et celle de diffraction. Le signal diffracté ne commence à évoluer que lorsque nous approchons le sommet du pic de dépôt, c'est-à-dire la moitié de l'UPD. Pour étudier ceci plus en détail, nous avons réalisé des mesures par saut de potentiel :

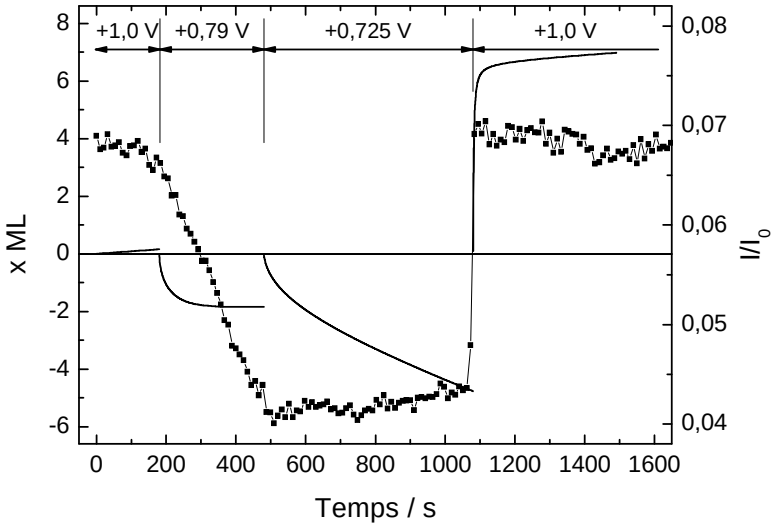

Figure 60 Évolution temporelle de la charge (trait épais) et du signal diffracté en (0 1 0,5) (carré) durant le dépôt de Pd sur Au(111) dans $PdCl_2$ 10^{-4} M + HCl 3.10^{-3} M + H_2SO_4 0,1 M. Les flèches indiquent le potentiel appliqué (*vs.* ERH).

Les mesures en saut de potentiel confirment l'impression observée lors du balayage. Lors du premier saut, de +1,0 à +0,79 V_{ERH}, seule la première couche atomique doit se déposer. La charge mesurée est significativement supérieure en raison de la contribution parasite des faces latérales du cristal mais le mécanisme par UPD nous garantit que seule la première couche atomique est déposée sur la surface qui nous intéresse. Le courant de dépôt électrochimique révèle un transitoire qui dure environ 1 mn. À l'opposé, le signal diffracté n'atteint sa valeur d'équilibre qu'en 5 mn. Le deuxième saut de potentiel, de +0,79 vers +0,725 V_{ERH}, affecte faiblement le signal diffracté alors que le même changement réalisé par balayage conduisait à l'apparition d'une oscillation (fig. 58). Cette faible évolution laisse penser que lors du saut de potentiel, nous n'avons plus le dépôt de la deuxième couche atomique de Pd avant les suivantes mais directement une croissance 3D. Enfin, pour le troisième saut de potentiel vers +1,0 V_{ERH}, entraînant la dissolution complète du dépôt, il n'apparaît plus de décalage entre l'électrochimie et la diffraction. Cette différence de constante de temps entre l'électrochimie et la diffraction pour le dépôt de la première couche nous interroge fortement mais nous n'avons pas à l'heure actuelle de modèle à proposer pour en rendre compte.

Les mesures de diffraction de surface effectuées *in situ* nous ont non seulement permis de déterminer la structure de nos dépôts mais également d'en suivre la croissance en temps réel.

Les dépôts de Pd sur Au(111) nous ont permis d'explorer une nouvelle facette concernant l'influence du substrat sur la réactivité. Conformément à la théorie, la noblesse moins importante de Au comparativement à Pt conduit à un phénomène d'UPD moins marqué pour une même orientation cristallographique. Plus curieusement, une seconde couche atomique de Pd se dépose de manière complète sur Au(111), ce que nous n'avons pas mis en évidence sur Pt(111). Il est encore trop tôt pour s'exprimer sur la croissance des couches suivantes. Mais la signature électrochimique des dépôts faisant intervenir trois couples de pics est plus complexe que pour les nanofilms sur Pt. La formation d'alliages à l'interface Au|Pd vient en outre compliquer le tableau. Enfin, le suivi en temps réel par diffraction X *in situ* de la croissance des dépôts de Pd sur Au(111) confirme certes globalement les mécanismes de croissance couche par couche pour 2 ML mais présentent d'importants décalages temporels entre mesure électrochimique et réponse du signal diffracté.

Plus généralement, la formation des nanofilms de Pd révèle plusieurs aspects. Dans tous les cas, il se produit un phénomène d'UPD pour la première couche atomique, l'intensité de celui-ci étant conforme à la théorie. La réalisation d'une seconde couche atomique complète ne concerne que les faces Pt(100) et Au(111), et n'est pas un UPD. Ensuite, la croissance est tridimensionnelle avec des dépôts qui restent cependant assez lisses à l'échelle atomique. Le dépôt au contact du substrat semble toujours pseudomorphe. Une relaxation

vers les paramètres de Pd massif de la partie supérieure du dépôt a lieu au-delà d'une certaine épaisseur. L'étude des mécanismes de nucléation-croissance des couches mériterait une étude plus approfondie, en particulier à l'aide de méthodes physiques suivi en temps réel comme la diffraction de surface.

Insertion d'hydrogène dans les nanofilms de Pd

Notre objectif initial concernant les dépôts de Pd étant quand même d'étudier l'insertion d'hydrogène à l'intérieur de ceux-ci, nous avons cherché à caractériser cette insertion tant du point de vue des quantités d'hydrogène insérées que des évolutions structurales du dépôt. Actuellement, nous n'avons réalisé des mesures que pour les nanofilms déposés sur Pt(111).

Mesures électrochimiques des isothermes

Pour mesurer les isothermes, nous nous sommes naturellement tournés vers l'électrochimie. Le principe est de modifier le potentiel appliqué à l'électrode et de mesurer dans le même temps le courant correspondant à l'insertion ou la désinsertion d'hydrogène. La réalisation pratique est plus compliquée car nous mesurons un courant global incluant non seulement l'insertion mais aussi l'adsorption, le dégagement de dihydrogène et la charge de double couche. Le dégagement de H_2 est la principale source de biais. Nous avons testé plusieurs méthodes pour tenter de séparer la contribution de H_2 ou du moins réduire la part des contributions parasites.

La première méthode a été la chronopotentiométrie à courant constant. À partir d'un potentiel élevé, un courant de réduction constant est imposé et le potentiel est mesuré en fonction du temps. Ceci permet un parcours rapide de l'isotherme d'insertion mais sans garantie d'être à l'équilibre d'insertion à chaque potentiel, d'où le nom d'isotherme dynamique. Pour se rapprocher d'une isotherme à l'équilibre, nous devons diminuer le courant imposé. La mesure se retrouve alors perturbée de plus en plus tôt en allant vers les bas potentiels par le dégagement de H_2. La deuxième méthode a utilisé la chronoampérométrie à saut de potentiel. Toujours à partir de potentiels élevés, des petits sauts de potentiel (10 mV) sont appliqués vers des valeurs plus faibles. Chaque transitoire de courant est mesuré. Le courant stationnaire résiduel après le transitoire correspond alors à la seule réaction faradique présente, le dégagement de H_2. Comme le transitoire est à potentiel constant, la cinétique de dégagement de H_2 est également constante. Nous pouvons alors soustraire la contribution de H_2 en utilisant le courant limite. Les données expérimentales montrent une surévaluation importante de la quantité d'hydrogène inséré. Nous sommes vraisemblablement en présence d'un transitoire sur le dégagement de H_2 ou sa réaction inverse, le temps de saturer la solution devant l'électrode. La troisième méthode consiste à mesurer la charge de réoxydation de l'hydrogène inséré. Toujours depuis un potentiel élevé, un premier balayage est effectué vers le bas, jusqu'au potentiel visé. Ensuite, nous attendons à ce potentiel jusqu'à l'obtention d'un courant stationnaire de dégagement de H_2. Nous réalisons alors un balayage positif en mesurant l'oxydation de l'hydrogène inséré. Comme la mesure est accomplie en allant vers des potentiels supérieurs à celui du point d'étude, la contribution du dégagement de H_2 se réduit rapidement et sa contribution globale est moindre qu'avec les deux précédentes méthodes. Une agitation de la solution par barreau aimanté permet en outre de réduire la quantité de H_2 dissout éventuellement présent devant l'électrode et qui pourrait lui aussi être réoxydé.

C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour les mesures sur les nanofilms de Pd sur Pt(111) [Pub14]. En complément et pour comparaison, des mesures ont été conduites par voie électrochimique sur une feuille de Pd de 47 µm d'épaisseur et en phase gaz sur des particules de 250 µm de diamètre et des nanoparticules de 3,6 nm. Les mesures en phase gaz ont été réalisées en collaboration avec le Pr. Pierre Millet (ICMMO, Paris Sud XI) [110]. La feuille de 47 µm d'épaisseur et les particules de 250 µm de diamètre représentent le palladium massif. Les deux méthodes de détermination de leurs isothermes ont produits des résultats équivalents. La figure suivante synthétise ces résultats :

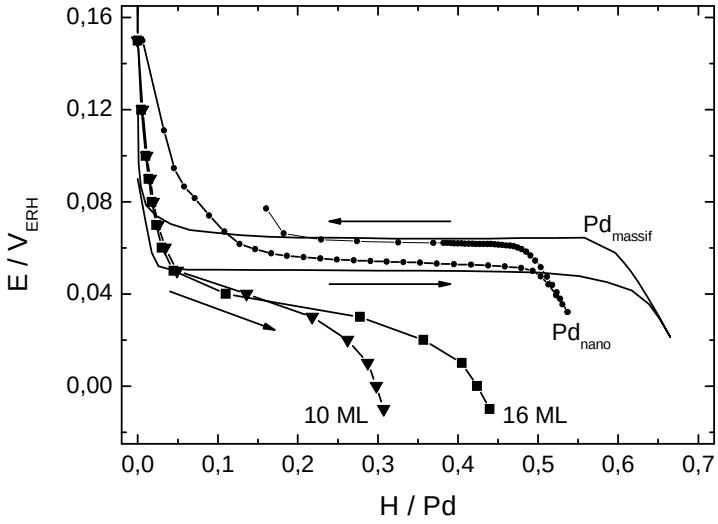

Figure 61 Isotherme d'insertion de H dans Pd massif (ligne continue), nanoparticules de 3,6 nm (cercle), Pd_{10ML}/Pt(111) (triangle) et Pd_{16ML}/Pt(111) (carré).

Pour Pd massif, nous retrouvons l'isotherme classique caractérisée à température ambiante par un large plateau associé au domaine biphasique et une hystérèse importante entre les branches aller et retour (cf. Les hydrures de palladium). Concernant les nanoparticules, l'allure générale rappelle celle du Pd massif mais avec un domaine biphasique réduit, une hystérèse moindre et une solubilité totale réduite. Le domaine biphasique présente peu de pente. Ces mesures sont en contradiction avec les résultats publiés antérieurement [76]. Pour des nanoparticules de 3,8 nm, il n'y avait ni plateau, ni hystérèse. Et pour celles de 6,0 nm, un plateau incliné apparaissait avec une hystérèse. Nous pensons que cette différence de comportement provient de l'utilisation d'un support ou de surfactant dans les expériences précédentes. Ceux-ci induiraient des contraintes locales au sein même de la particule provoquant des gradients dans la réactivité vis-à-vis de la formation des hydrures. Ceci expliquerait également l'absence de plateau bien horizontal car l'isotherme résultante est alors la somme d'un grand nombre d'isothermes légèrement différentes. Concernant l'extension du domaine de la phase α déjà mesuré précédemment, nous l'observons pareillement. Le taux d'insertion maximal dans la phase α peut être évalué à Pd/H = 0,2. Un rapide calcul du nombre d'atome de Pd présents en surface d'une nanoparticule de Pd de 3,6 nm de diamètre indique que 35 % des atomes de Pd sont en surface. En supposant qu'un atome de H s'adsorbe par atome de Pd en surface, nous obtiendrions une contribution au taux d'insertion Pd/H de 0,35. Il nous paraît tout à fait raisonnable d'attribuer l'augmentation apparente de solubilité en phase α à l'adsorption de surface. Par ailleurs, toujours par effet de taille, le nombre de sites octaédriques susceptibles d'accueillir les atomes de H n'est plus égal au nombre d'atomes de Pd comme dans le matériau massif. Toujours sur les nanoparticules de 3,6 nm, la perte potentielle est de 25 %. Ou inversement, un taux d'insertion ramené non pas aux atomes de Pd mais aux sites octaédriques verrait sa valeur augmenter de 33 %. Quoi qu'il en soit, en attribuant intégralement la phase α à l'adsorption et en calculant le taux d'insertion ramené aux sites octaédriques, le taux maximal dans les nanoparticules de 3,6 nm n'excède pas 0,45, bien loin du Pd massif à 0,65.

Pour les nanofilms de Pd d'épaisseurs équivalentes de 10 et 16 ML, nous ne disposons dans un premier temps que des branches d'insertion des isothermes, compte tenu de la méthode de mesure exposée précédemment. Nous ne pouvons pas dès lors nous exprimer sur l'éventuelle présence d'une hystérèse. En revanche, nous constatons l'absence de plateau remplacé par une partie inclinée. Celle-ci est plus importante pour 16 ML que 10 ML où la saturation se produit plus rapidement. L'éventuelle présence d'une phase α avant la partie inclinée ne semble pas particulièrement renforcée par rapport à Pd massif. La comparaison entre le film de 16 ML et les nanoparticules de 3,6 nm est intéressante car le diamètre des secondes est approximativement égal à l'épaisseur du premier. Les solubilités maximales sont égales lorsqu'elles ramenées aux sites octaédriques disponibles avec 0,47 pour Pd_{16ML}/Pt(111). Pour les autres aspects, les

différences sont importantes. Pour les solubilités intermédiaires (0,1<H/Pd<0,2), le potentiel (électro)chimique à appliquer doit être plus important sur les nanofilms que sur les nanoparticules pour parvenir à un même taux d'insertion. Le plateau de l'isotherme des nanoparticules est remplacé par une droite inclinée dans les nanofilms. Ces deux derniers aspects suggèrent des mécanismes réactionnels probablement différents. Alors que pour les nanofilms, seule une dimension a été réduite à l'échelle nanométrique contrairement aux nanoparticules où les trois dimensions ont été contraintes, le passage à l'échelle nanométrique a autant d'effet sur la solubilité de l'hydrogène. Nous supposons que le fait que le film soit supporté sur un substrat est à l'origine de ce comportement original, en particulier en réduisant les possibilités d'expansion du palladium lors de son hydruration.

Dans un second temps, nous avons voulu mesurer l'isotherme de désinsertion de H dans les nanofilms de Pd. À un potentiel donné, l'objectif est toujours de déterminer le taux d'insertion de l'hydrogène mais ceci après avoir insérer une quantité supérieure d'hydrogène. Dans cette perspective, nous avons modifié le mode opératoire précédent. En partant d'un potentiel élevé où l'insertion d'hydrogène est supposée absente, nous avons effectué un balayage négatif jusque 0 V_{ERH}. Nous avons attendu plusieurs minutes à ce potentiel pour être certain que l'hydrure soit entièrement formé. Nous entreprenons alors un balayage positif jusqu'au potentiel visé. À ce potentiel, nous attendons la stabilisation du courant. Nous terminons par un dernier balayage positif durant lequel nous mesurons la charge de désinsertion de H dans le nanofilm. Ce protocole implique la réalisation d'un cycle complet d'insertion/désinsertion de H pour chaque point de l'isotherme de désinsertion, ce qui n'était pas le cas pour l'isotherme d'insertion. En raison des phénomènes de dégradation engendrés par les cyclages, ce changement n'est pas neutre pour les matériaux massifs et pourrait avoir une influence sur les nanofilms. Pour cette raison, nous avons effectué deux séries de mesures, une en acquérant d'abord les points à haut potentiel, l'autre en commençant par ceux à bas potentiel :

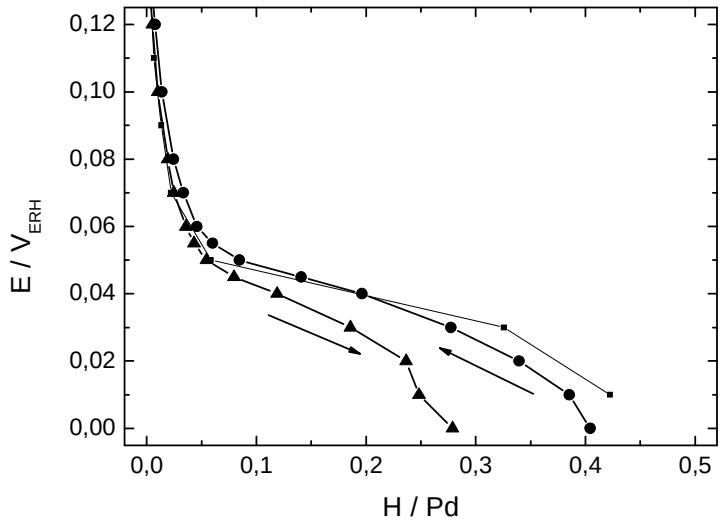

Figure 62 Isothermes de Pd_{16ML}/Pt(111) : branche de désinsertion en commençant à haut potentiel (triangle) ; branche de désinsertion en commençant à bas potentiel (rond) ; branche d'insertion (carré, trait fin). Les flèches indiquent l'ordre de réalisation des mesures.

Nous constatons effectivement que l'ordre de réalisation des mesures modifie la branche de désinsertion dans le film de 16 ML. Les cycles d'insertion/désinsertion modifient le film de Pd et réduisent sa capacité d'insertion. Les mesures effectuées en commençant par les points à haut potentiel (triangles sur la fig. 62) ne sont de ce fait plus représentatives du film neuf en arrivant à bas potentiel. Les mesures exécutées en ordre inverse (ronds sur la fig. 62) sont de la sorte plus significatives à bas potentiel. La comparaison de cette dernière série avec la branche d'insertion (carrés sur la fig. 62) ne montre pas de différence importante. Dans la limite de nos mesures, l'isotherme électrochimique de H dans Pd_{16ML}/Pt(111) ne présente pas d'hystérèse. Ce résultat est en contradiction avec les modèles sur les matériaux massifs tendant à associer hystérèse et dégradation du matériau. Le fait de conserver une zone linéaire entre 0,1 et 0,3 PdH, fut-elle

inclinée, suggère malgré tout l'existence d'un plateau déformé. Celui-ci pourrait être la somme de plateaux de caractéristiques singulières de chaque couche atomique de Pd en fonction de leur distance au substrat. L'hystérèse de chaque couche serait faible et leur addition difficile à discerner dans nos mesures. Il serait en outre intéressant d'étudier ces phénomènes sur des films plus minces. Malheureusement, avec la méthode actuelle, la contribution du dégagement de H_2 devient trop importante et il n'est pas possible d'obtenir des résultats fiables pour des épaisseurs équivalentes inférieures à 10 ML.

Suivi par diffraction de l'insertion d'hydrogène

En vue de proposer une explication relative à nos mesures électrochimiques des isothermes, nous avons caractérisé les nanofilms de Pd par diffraction de surface des rayons X durant un cycle d'insertion-désinsertion. Comme pour la caractérisation des dépôts eux-mêmes (cf. Dépôt de palladium sur Pt(111)), nous avons réalisé les mesures *in situ* en milieu électrochimique. Pour un échantillon donné, une première caractérisation a été effectuée avant insertion à +0,2 V_{ERH} et une deuxième avec l'hydrogène inséré à -0,02 V_{ERH}.

Nous avons d'abord caractérisé par diffraction des rayons X la formation des hydrures dans Pd_{2ML}/Pt(111) [Pub15]. La structure globale du dépôt n'évolue pas significativement et reste similaire à ce qui a été observé avant formation des hydrures, à savoir un modèle à trois couches atomiques pseudomorphes (cf. fig. 42). Les seules différences importantes concernent l'évolution des distances interplanaires présentées dans la figure suivante :

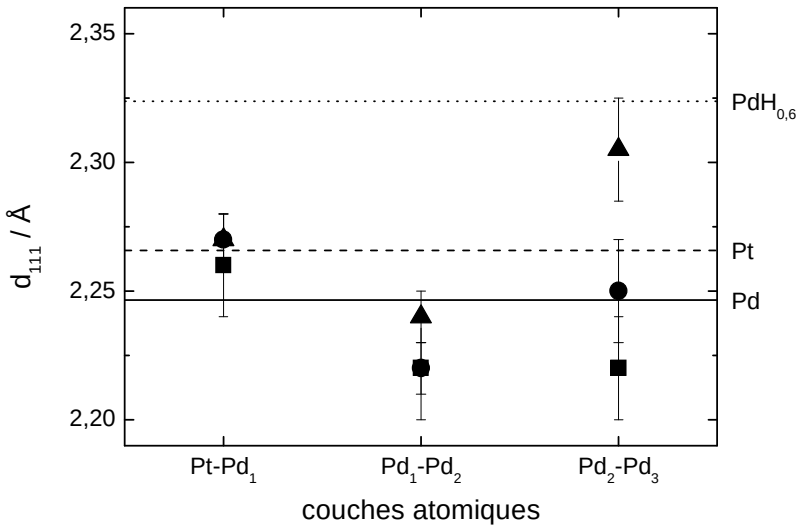

Figure 63 Évolution de la distance interplanaire d_{111} à l'interface Pt|Pd (Pt-Pd_1) puis des couches suivantes de Pd_{2ML}/Pt(111) avant insertion d'hydrogène (■), après insertion (▲) puis après désinsertion (●). Les lignes horizontales représentent la distance interplanaire pour les matériaux massifs.

Nous remarquons en premier lieu que la distance entre la dernière couche de Pt et la première couche de Pd ($d_{Pt\text{-}Pd1}$) n'évolue pas. Entre ces deux couches, il existe des sites octaédriques entourés pour une moitié d'atomes de Pd et pour l'autre d'atomes de Pt. Nous pourrions imaginer que ceux-ci puissent accueillir les atomes de H dans le cadre de la formation d'une phase β. Néanmoins, l'absence de variation de distance interplanaire indique que ce n'est pas le cas. La deuxième observation concerne la distance entre les deux premières couches de Pd ($d_{Pd1\text{-}Pd2}$). Cette fois ci, les sites octaédriques sont complètement entourés d'atomes de Pd. Pourtant, dans les limites des incertitudes de mesures, il n'y a pas non plus de variation de distance. Nous sommes ici en présence d'un effet du substrat important. La distinction entre un effet de contrainte ou un effet électronique est difficile à établir. Le paramètre de maille de Pt est certes supérieur à celui de Pd, ce qui pourrait paraître favorable à l'expansion nécessaire à la formation de la phase β de Pd mais cependant bien inférieur au paramètre de $PdH_{0,6}$. Enfin, concernant la distance entre les deuxième et troisième couches de Pd ($d_{Pd2\text{-}Pd3}$), celle-ci est par contre sujette à des variations significatives avec une hausse de 3,8 ± 2,2 %. Si cette augmentation est importante, la distance en valeur absolue reste inférieure à celle de $PdH_{0,6}$ massif. Le calcul sur le volume de la maille est encore plus manifeste en

raison de l'absence d'expansion latérale. La hausse du volume est de 10,8 % pour $PdH_{0,6}$ massif contre 3,8 % dans notre cas. L'influence du substrat est encore importante à ce niveau là. Inversement nous observons une différence de comportement suivant l'éloignement du substrat. Alors que toutes les couches restent contraintes latéralement comme en atteste leur pseudomorphisme, l'une (Pd_2-Pd_3) semble accueillir une phase β et pas l'autre (Pd_1-Pd_2). Nous pensons qu'il y a là un effet électronique du substrat avec les atomes de Pt qui viennent perturber les structures électroniques des atomes de Pd_1, empêchant la formation d'hydrure à leur niveau.

Les mesures suivantes concernent les échantillons de 14 et 22 ML déjà étudiés auparavant (cf. Dépôt de palladium sur Pt(111)) [Pub16]. Un balayage en K en montre une évolution importante :

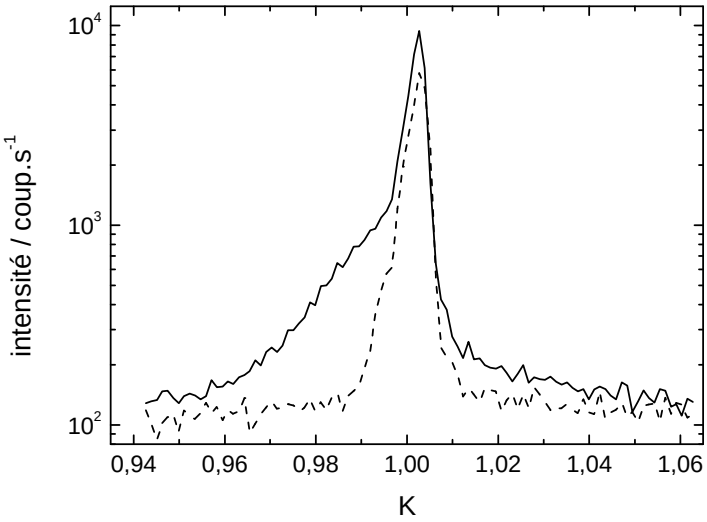

Figure 64 Balayage en K de Pd_{22ML}/Pt(111) pour (0 K 4,75) avant (tirets) puis après (ligne continue) formation des hydrures.

L'insertion d'hydrogène conduit à l'apparition d'un épaulement important aux valeurs de K légèrement inférieures à 1,0. Ce décalage le long de l'axe (0 K) indique tout d'abord que les mailles élémentaires du substrat et du dépôt conservent la même orientation. Ensuite, l'émergence de cet épaulement à plus petite valeur de K qui correspond en fait à l'addition d'un nouveau pic à K=0,99 au pic de Bragg du substrat révèle que l'hydrure a un paramètre de maille dans le plan supérieur à celui du substrat de 1 %. Par ailleurs, nous n'avons pas observé de signature de l'hydrure pour L>5, ce qui prouve que la distance interplanaire de l'hydrure est aussi supérieure à celle du substrat. Dans cette même région (L = 5,15), la baisse générale du pic symétrique de la CTR signale une perte de cohérence latérale du dépôt. Nous avons complété l'analyse avec des mesures sur les tiges de troncature :

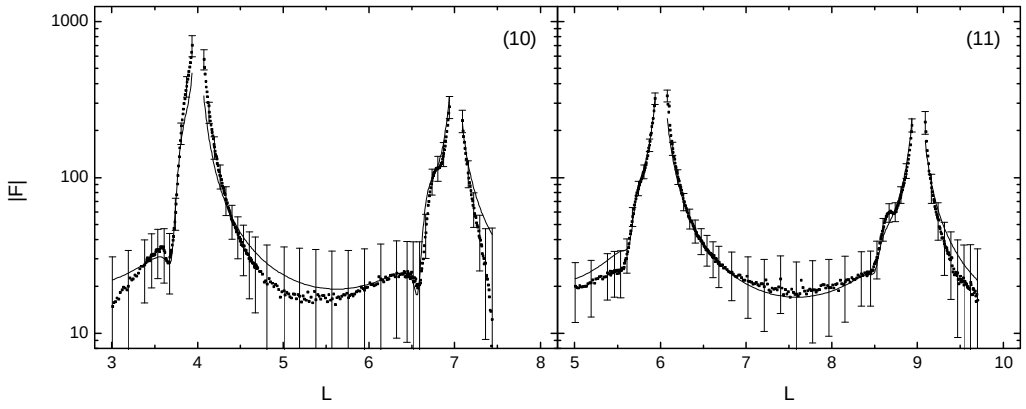

Figure 65 Tiges de troncatures (1 0) et (1 1) : mesures (points) sur Pd_{22ML}/Pt(111) hydruré *in situ* dans 0,1 M H_2SO_4 à -0,02 V_{ERH} ; meilleure modélisation (ligne continue). Barres d'erreur tracées pour 1 point sur 10.

La formation des hydrures est clairement visible sur les mesures des tiges non spéculaires. L'épaulement de Pd aux valeurs de L supérieures à celles du pic de Bragg de Pt disparaissent (voir fig. 45). Par ailleurs la disparition des franges de Kiessig confirme la perte de cohérence latérale avec l'insertion d'hydrogène. En raison de sa faible longueur de cohérence dans le plan (5 nm), la tige de l'hydrure ne peut pas être séparée de celle de Pt. Dès lors, un nouvel épaulement est observé aux valeurs de L inférieures au pic de Bragg de Pt, présentant un paramètre de maille hors plan plus grand pour l'hydrure. Globalement, l'intensité du signal de diffraction de la surface tel que mesuré par les CTR de Pt(111) est fortement réduit (comparaison des figures 65 et 45) en raison du défaut d'ajustement entre l'hydrure et le substrat associé à un désordre structural plus important. Cette perte de cohérence latérale ne permet pas de sonder tout le dépôt à travers les tiges non-spéculaires. L'analyse de ces tiges ne révèle qu'un dépôt cohérent d'une épaisseur équivalente de 7,3 ML réparti sur 25 couches atomiques. Cette fraction de dépôt est modélisée avec une seule distance interplanaire de 2,40 ± 0,02 Å (lignes continues dans la fig. 65). Cette valeur est supérieure à celle de $PdH_{0,6}$ massif (2,327 Å) mais elle est compensée par une plus faible expansion latérale conduisant à un volume de la maille élémentaire identique de 49,0 ± 0,4 $Å^3$ pour le dépôt contre 49,09 $Å^3$ pour $PdH_{0,6}$. Accessoirement, le facteur de Debye-Waller de Pd est multiplié par 3 suite à l'hydruration, attestant que cette dernière induit un important désordre structural. Pour compléter ces informations lacunaires, nous avons réalisé des mesures sur la réflexion spéculaire qui n'est pas sensible à la cohérence latérale :

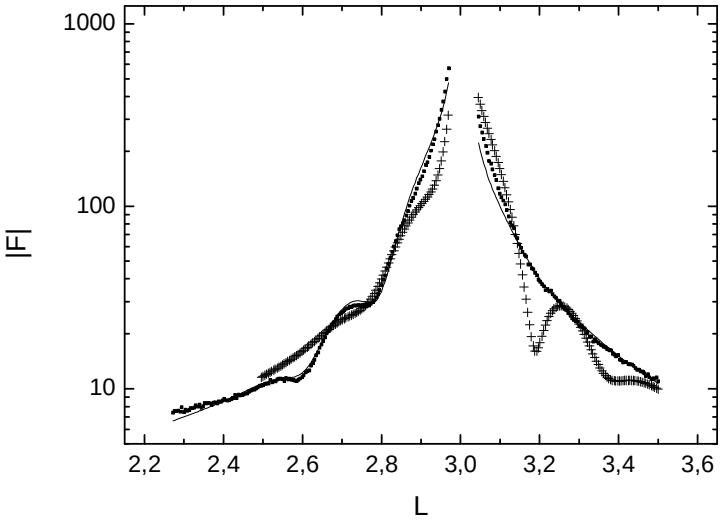

Figure 66 Tiges de troncature spéculaire (0 0) de $Pd_{14ML}/Pt(111)$ *in situ* dans 0,1 M H_2SO_4 avant (croix, à +0,2 V_{ERH}) et après (point, à -0,02 V_{ERH}) formation des hydrures ; meilleure modélisation (ligne continue).

Les franges de Kiessig sont toujours présentes mais se développent à bas L après hydruration (points dans la fig. 66) et non à haut L comme avant (croix dans la fig. 66), en accord avec une distance interplanaire supérieure. Leur présence et leur période constituent un indice évident en faveur du fait que le dépôt reste lisse à l'échelle atomique même après l'insertion d'hydrogène. L'analyse quantitative (ligne continue dans la fig. 66) confirme ces résultats. Les taux d'occupation des couches de Pd restent très proches de ceux avant insertion (cf. fig. 46). Les distances interplanaires $d_{Pt\text{-}Pd1}$ et $d_{Pd1\text{-}Pd2}$ sont optimisées indépendamment de celles des couches suivantes qui sont prises homogènes. Avec 2,26 ± 0,01 Å et 2,24 ± 0,01 Å respectivement, les distances $d_{Pt\text{-}Pd1}$ et $d_{Pd1\text{-}Pd2}$ n'évoluent pas significativement lors du passage du potentiel appliqué de +0,2 V_{ERH} (cf. fig. 46) à -0,02 V_{ERH}. Nous retrouvons ici les résultats obtenus sur le dépôt fin $Pd_{2ML}/Pt(111)$. Pour les couches suivantes, la distance $d_{Pdn\text{-}Pdn\text{-}1}$=2,356 ± 0,007 Å est en expansion de 4,9 % comparé à Pd massif. Ceci est à mettre en rapport avec la valeur de 6,9 % mesurée précédemment pour la partie comportant une cohérence latérale mais ne représentant qu'un tiers du dépôt. La fraction désordonnée du dépôt n'aurait alors qu'une expansion de 3,9 %, proche de celle de Pd massif. Finalement, l'augmentation de distance interplanaire est plus importante à proximité du substrat en raison des contraintes latérales imposées par ce dernier que loin de celui-ci. Le schéma suivant synthétise ces résultats :

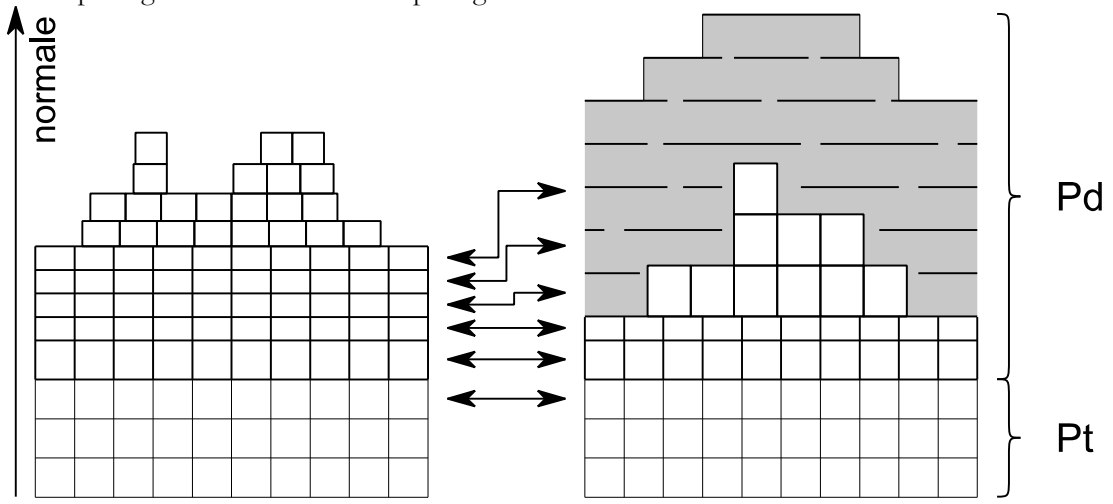

Figure 67 Vue en coupe schématique du film de Pd avant (gauche) et après (droite) insertion d'hydrogène. La zone grise correspond à la région non cohérente.

Comme dans le film avant hydruration, nous constatons que le substrat a une influence sur un nombre significatif de couches atomiques du dépôt. L'effet est certes réduit en passant de 10 à 7 couches mais dans le même temps, le désaccord sur les paramètres de maille des matériaux massif a évolué de -0,77 % à +2,68 %.

La mise en relation des caractérisations à l'échelle atomique de l'insertion d'hydrogène avec les mesures macroscopiques d'isotherme par voie électrochimique se pose. Les isothermes électrochimiques n'ont été réalisées que pour les dépôts les plus épais. En conséquence, nous focaliserons la discussion sur le cas de Pd_{16ML}/Pt(111). Les mesures de diffraction n'ont été menées que pour deux potentiels. Ceci ne permet pas une description de toute l'isotherme mais fournit au moins une caractérisation de ses points extrêmes. Celui-ci présente un taux d'insertion bien plus faible, de 0,45 pour 16 ML, que celui du matériau massif, de 0,65. L'épaisseur finie du dépôt engendre une perte de sites octaédriques susceptibles d'accueillir les atomes d'hydrogène. La perte est cependant limitée à l'équivalent d'une couche atomique. L'absence de variation de l'espace entre les première et deuxième couches de Pd sur Pt(111) indique aussi qu'il ne se forme pas de phase β entre ces deux couches d'où une nouvelle perte équivalente à une couche atomique. Ces deux contributions n'ont au demeurant qu'un effet limité, de l'ordre de 12,5 % pour Pd_{16ML}/Pt(111), soit un taux réduit à 0,6. Sur la partie du dépôt qui reste pseudomorphe à l'hydruration, si le volume de la maille est conservé, celle-ci subit toutefois une importante distorsion anisotropique. La distance dans le plan entre sites octaédriques n'augmente que de 1,5 % contre 3 % dans le système isotrope. Ceci pourrait conduire à une baisse du taux d'insertion. Pour la partie désordonnée du dépôt, nous ne disposons pas d'informations parallèlement au plan de surface, ce qui ne nous permet pas de remonter au volume de la maille hydrurée. La liaison avec les taux d'insertion est encore plus difficile. Par contre, de façon sûre, nous constatons que la présence du substrat induit des comportements différents vis-à-vis de l'hydruration dans le nanofilm de Pd. Il y a un gradient de comportement avec une frontière mal définie entre les deux. Nous pouvons de plus imaginer que cette frontière est variable suivant le taux d'insertion, expliquant l'aspect incliné du plateau d'insertion mesuré par voie électrochimique.

Effet des cycles d'insertion/désinsertion

En dernier lieu, nous nous sommes intéressés à l'effet de cycles successifs d'insertion et de désinsertion de l'hydrogène dans les nanofilms de Pd_{xML}/Pt(111). Les mesures des isothermes suggèrent déjà une dégradation pour le dépôt Pd_{16ML}/Pt(111) (cf. Mesures électrochimiques des isothermes). Par ailleurs, sur les mêmes dépôts que précédemment, nous avons réalisé une nouvelle caractérisation par diffraction de surface des rayons X après un seul cycle d'insertion/désinsertion. Un même dépôt a ainsi été caractérisé avant insertion à +0,2 V_{ERH}, à l'insertion à -0,02 V_{ERH} et enfin après désinsertion à +0,2 V_{ERH}.

Concernant les dépôts épais (14 et 22 ML) [Pub 16], après désinsertion d'hydrogène, la tige de réflexion spéculaire retrouve complètement son état initial, reproduisant complètement l'intensité diffractée obtenu avant insertion d'hydrogène. Ce résultat indique que les paramètres structuraux tels que sondés perpendiculairement à la surface ne subissent pas de dégradation après un seul cycle d'insertion/désinsertion. En particulier, les distances interplanaires et les taux d'occupation sont les mêmes. Ce n'est pas le cas pour les CTR non-spéculaires comme le montre la figure suivante :

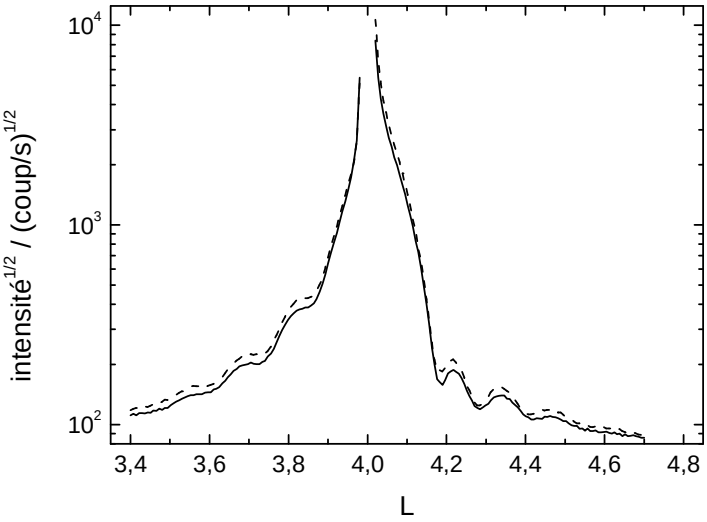

Figure 68 Tiges de troncature non-spéculaire (1 0) de Pd_{22ML}/Pt(111) *in situ* dans 0,1 M H_2SO_4 à +0,2 V_{ERH} avant insertion (tirets) et après désinsertion (ligne continue).

Nous observons que les franges de Kiessig sont de retour après désorption, signalant que le film retrouve une structure pseudomorphe. Malgré cela, les intensités diffractées sont plus faibles. Cette baisse en intensité est due à une perte de cohérence dans le plan, avec une diminution de taille des domaines caractéristiques dans la couche de Pd. Nous pouvons en conclure que même si l'aspect pseudomorphe est récupéré, la morphologie du dépôt a subit une dégradation irréversible. C'est comme si lors de la désinsertion, le dépôt de Pd s'ajustait de nouveau au substrat Pt(111) mais avec une grande quantité de défauts.

Finalement, des mesures ont été réalisées sur les films minces Pd_{2ML}/Pt(111) toujours après un seul cycle d'insertion/désinsertion [Pub15]. Comme le révèle la figure 63, les différentes distances interplanaires reprennent, dans les limites des barres d'erreur, leurs valeurs initiales. Il en va de même pour les facteurs de Debye-Waller qui subissent même une légère diminution. Les films les plus minces ne paraissent donc pas subir de dégradation.

La réduction d'épaisseur des nanofilms semble permettre d'éviter les phénomènes de dégradation. L'épaisseur limite reste à déterminer tout comme les mécanismes intervenant pour les épaisseurs plus importantes.

Perspectives

Les travaux actuels sur les nanofilms de Pd, qui ont nécessité un investissement significatif sur plusieurs années, donnent, à ce jour, leur pleine mesure. Dans un premier temps, nous allons évidemment continuer dans cette voie avec les études de dépôts de palladium sur différents substrats physiquement contrôlés. De plus, nous analyserons la réactivité de ceux-ci vis-à-vis de l'insertion d'hydrogène mais aussi d'autres réactions d'intérêt en électrocatalyse. Au niveau de l'interprétation sur les effets de substrats associés, un recours à la simulation quantique est envisagé. Néanmoins, à plus long terme, nous ne souhaitons pas rester cantonnés aux nanofilms de Pd et nous voulons entreprendre des études sur des alliages de surface les mieux définis possibles à l'échelle atomique. Nous pensons qu'il y a là un enjeu scientifique majeur par rapport à la compréhension des réactions se produisant sur les électrocatalyseurs bimétalliques employés dans les applications technologiques actuelles ou à venir. Nos compétences acquises dans l'utilisation des surfaces bien définies, la réalisation de dépôts sur celles-ci et leurs caractérisations physiques *in situ* nous procurent tous les atouts requis en vue de la conception d'alliages de surface, de leurs caractérisations et, enfin, de l'étude de leurs réactivités électrochimiques singulières.

Les dépôts métalliques

En l'état actuel de nos travaux, nous disposons déjà d'un modèle global de croissance des dépôts électrochimiques de métaux sur monocristaux. Ces dépôts peuvent débuter par un UPD. Cet UPD peut procéder en plusieurs étapes, allant de la fraction de couche à deux couches atomiques. L'UPD est d'autant plus marqué que le métal déposé est moins noble que le substrat. L'orientation cristallographique influence également l'importance du phénomène. Le mécanisme de l'UPD est de type électro-cristallisation (nucléation puis croissance 2D) et non d'adsorption. Les cinétiques de cette électrocristallisation peuvent être lentes et difficiles à révéler. Au-delà de l'éventuel UPD, la croissance des dépôts peut se prolonger couche par couche sur une à deux couches atomiques. Enfin, la croissance se poursuit en 3D, souvent avec des structures en « pyramide » ou en « tour ». L'ajout de chlorure dans les solutions de dépôt favorise les croissances couche par couche et permet au-delà d'obtenir des dépôts atomiquement plus lisses. Les dépôts formés de cette manière sont généralement pseudomorphes au contact du substrat avant de relaxer vers leur propre paramètre de maille. Ce pseudomorphisme peut s'étendre jusqu'à une dizaine de couches atomiques si le dépôt et le substrat ont des paramètres de maille proches. Par rapport à ce contexte général, nos travaux ont surtout porté sur la face (111) et plus particulièrement sur celle de Pt. Il convient de poursuivre la diversification entreprise avec d'autres orientations et d'autres matériaux de substrats. À court terme, la réalisation de films lisses de Pd reste notre objectif principal.

À cet égard, les moyens de caractérisation physique sont primordiaux. La diffraction de surface des rayons X restera une méthode importante pour la suite de nos travaux. Dans un futur proche, nous projetons d'effectuer une campagne de mesures sur les dépôts de Pd sur Pt(100). La ligne CRG-D2AM fait actuellement l'objet de travaux avec un remplacement de son goniomètre. Ce nouvel équipement offrira un espace plus important pour installer nos cellules électrochimique et autorisera une orientation plus précise des échantillons tout en permettant d'optimiser les durées d'acquisition. Un changement d'optique est aussi envisagé, ce qui devrait améliorer la brillance du faisceau incident. En outre, nous avons pris des contacts avec la ligne SIXS du synchrotron Soleil. Cette ligne est typiquement conçue pour les études sur les interfaces environnementées comme les nôtres. Soleil n'est pas optimisé pour les rayons X durs comme l'ESRF. Malgré cela, la ligne SIXS, avec son onduleur, peut fournir un flux important jusqu'à 20 keV, sachant que nous travaillons habituellement à 23 keV sur D2AM qui ne dispose que d'un aimant de courbure. La ligne SIXS a reçu ses premiers utilisateurs experts au printemps 2011. La principale limitation de la diffraction de surface est son aspect macroscopique. Même si nous obtenons des informations sur certaines grandeurs à l'échelle atomique, il ne s'agit que de moyennes sur une zone de plusieurs centaines de microns. Par exemple, nous obtenons des taux de remplissages de chaque couche atomique mais nous ne savons pas si nous sommes en présence de quelques grandes terrasses ou de nombreux petits îlots. De même, l'insertion/désinsertion d'hydrogène conduit à une augmentation des défauts dans les films comme en témoigne l'évolution des facteurs de Debye-Waller. Malheureusement, une interprétation quantitative est impossible en raison

des nombreux paramètres intervenant dans ces facteurs et du bruit généré par la diffusion de l'électrolyte.

Des méthodes à sonde locale paraissent devoir constituer des compléments à la diffraction locale. Nous avons déjà employé la microscopie à force atomique (AFM) mais uniquement *ex situ*. Techniquement parlant, la disponibilité d'un équipement directement opérationnel dans le laboratoire voisin rend son utilisation aisée. Si l'AFM fournit une résolution à l'échelle atomique perpendiculairement à la surface, la résolution latérale est par contre beaucoup plus faible. De ce point de vue, la microscopie à effet tunnel (STM) serait plus adaptée. De plus, la microscopie à effet tunnel peut être mise en œuvre *in situ* en milieu électrochimique, ce qui réduit les problèmes de contamination et d'évolution de la surface de l'échantillon. Nous disposons d'un microscope à effet tunnel prévu pour l'électrochimie. Il reste à le rendre opérationnel pour nos expériences avec des moyens techniques limités. Nous projetons de l'utiliser d'abord *ex situ* puis *in situ* pour caractériser entre autres nos dépôts de Pd.

Du point de vue des substrats pour déposer le palladium, sur les faces basales du platine, nous avons déjà beaucoup travaillé sur Pt(111). Les études électrochimiques concernant Pt(100) avancent également. Nous projetons ici de les compléter avec une campagne de mesures en diffraction de surface. En revanche, il reste l'orientation (110) à étudier. Il y a déjà eu quelques travaux sur les dépôts de Pd sur cette face [84,111-113] mais aucune ne s'est attardée sur la phase de dépôt elle-même et en particulier sur l'existence d'UPD que nous attendons encore plus importants pour cette face de bas indice. Cette face est très ouverte, elle semble devoir facilement subir des reconstructions visant à réduire son énergie de surface. En fait, des mesures de diffraction de surface *in situ* indiquent que deux états (1x1) et (1x2) sont possibles dans nos conditions électrochimiques habituelles selon la méthode de préparation retenue [114]. Nous pouvons facilement imaginer que le dépôt de Pd sur ces deux reconstructions n'est pas le même. Il reste à le prouver expérimentalement et à le mettre en relation avec les théories sur les UPD. Ce type d'étude pourrait d'ailleurs être étendu à d'autres UPD, en particulier ceux de Cu qui n'ont pas fait l'objet d'études importantes sur cette face [25,115-117]. Ces dernières n'utilisent que des techniques de caractérisation *ex situ* et sont antérieures aux travaux *in situ* sur l'état de surface de Pt(110) [114].

De même, dans une démarche parallèle, les travaux actuellement menés sur Au(111) pourraient être étendus aux autres faces basales de l'or. La surface Au(100) est couramment employée en électrochimie. Comme pour Pt(100), la reconstruction (hex) est la plus stable à température ambiante en environnement UHV. Cependant, en milieu électrochimique, comme pour Au(111) et approximativement au même potentiel, il est possible de passer de la structure reconstruite à celle qui ne l'est pas [118]. Similairement, l'élimination de la reconstruction paraît générer des îlots. Deux études conséquentes ont déjà porté sur les dépôts de Pd sur Au(100) [119,120]. Elles ont employé le STM *in situ* durant le dépôt. Ces études ont montré qu'outre la première couche en UPD, jusqu'à trois voir quatre couches au total ont une croissance couche par couche avant de passer à un dépôt 3D. De plus, la seconde étude suggère qu'il se forme un alliage à l'interface Pd|Au. Il ne semble plus y avoir beaucoup de travail à réaliser sur la partie dépôt de Pd sur Au(100). En revanche, nous pensons que quelques compléments d'étude avec, par exemple, des expérimentations à basses vitesses de balayages pourraient fournir des informations supplémentaires intéressantes sur les UPD. Enfin, la surface Au(110) n'a été que peu employée en électrochimie, sans doute en raison des nombreux défauts qu'elle présente lors de sa préparation par les méthodes habituelles des électrochimistes [118]. De plus, elle s'avère être le siège de plusieurs reconstructions -(1x1), (1x2) et (1x3)- même si la (1x1) ou la (1x2) semblent devoir être privilégiées suivant le potentiel appliqué. De nouveau, une étude par Kibler *et al.* [121] associant électrochimie et STM propose un mécanisme de croissance qui n'est pas vraiment couche par couche et avec formation d'alliage. Ici également, quelques compléments sur les UPD pourraient être utiles.

À propos, des cinétiques des dépôts, nous disposons actuellement de plusieurs méthodes. Par voie électrochimique, les mesures par chronoampérométrie à saut de potentiel doivent théoriquement fournir des informations sur les mécanismes de nucléation et de croissance des couches atomiques. En pratique, les mesures actuelles par voltampérométrie présentent une certaine variabilité tant pour Pd/Pt(100) que Pd/Au(111). Nous soupçonnons la présence de défauts topographiques générés par nos méthodes de préparation, comme des îlots. Ces défauts agiraient alors comme des sites de nucléation. Une étude comparative avec préparation des surfaces en UHV pourrait être opportune. Par ailleurs, la mise en relation des résultats électrochimiques avec les mesures de diffraction de surface résolues dans le temps sur ces mêmes dépôts devrait permettre de valider ou non les modèles retenus. Néanmoins, la

variabilité impose de réaliser en même temps les mesures électrochimiques et celles de diffraction. La cellule colonne actuelle ne l'autorise pas car en immergeant le cristal, elle ajoute à la réponse électrochimique de la face avant du cristal la contribution des bords d'orientations cristallographiques différentes. Nous travaillons à la conception d'une nouvelle cellule à ménisque d'électrolyte suspendu permettant non seulement les mesures de diffraction *in situ* comme précédemment mais surtout les mesures électrochimiques en même temps sur la même surface. De plus, l'apparition de détecteurs de rayons X linéaires ou matriciels autoriserait des mesures plus rapides, facilitant l'accès à des cinétiques de dépôt plus élevées. En l'état actuel, ce type de mesure ne peut être conduit que si le dépôt de Pd peut être dissout sans endommager le substrat. C'est cet aspect qui nous a fait choisir le système Pd/Au(111) pour notre première campagne de mesure de diffraction de surface. L'intensité en termes de décalage de potentiel de l'UPD y est suffisamment faible pour permettre de dissoudre Pd avant l'oxydation de la surface Au(111). Inversement, la formation d'un alliage à l'interface Pd|Au dégrade certainement la surface Au(111) lors des cycles successifs de dépôt/dissolution. Enfin, l'or comme substrat, en raison de fortes différences de paramètre de maille avec Pd, favorise certainement une croissance 3D peu détectable en diffraction contrairement à un dépôt couche par couche. De ce point de vue, Pt serait plus adapté mais, à l'opposé, le phénomène d'UPD y étant plus marqué, il est plus difficile de dissoudre le dépôt de Pd sans oxyder la surface de Pt. Seule la surface Pt(111) avec une forte concentration de Cl^- (3.10^{-2} M) pourrait répondre à ce problème (cf. fig. 38 haut) au détriment d'un mécanisme plus complexe. Nous envisageons de suivre ce système par diffraction de surface mais nous nous laissons le temps d'analyser les résultats sur Au(111) et de bien en saisir les enjeux théoriques et expérimentaux. En complément de la diffraction, l'utilisation du STM dans les mêmes conditions pourrait fournir des informations locales sur les mécanismes. Il s'agirait alors de réaliser les mesures *in situ* non plus sur le dépôt déjà produit mais au cours de la croissance de celui-ci.

Toujours par rapport à l'objectif initial qui consiste à étudier les effets du substrat sur l'insertion d'hydrogène dans les nanofilms de Pd, il est maintenant tentant de chercher un substrat avec un paramètre de maille plus faible que le palladium. Si l'or était pratiquement le seul choix pour obtenir une expansion significative, les candidats sont plus nombreux pour la réalisation d'un dépôt en compression. Il s'agit de la série des platinoïdes avec Ir (-1,29 %), Rh (-2,31 %), Ru (-1,84%) et Os (-0,39%). Si les deux premiers ont une structure cfc comme Pt, les deux derniers ont une maille de type hcp. Néanmoins, l'orientation hcp(0001) présente le même arrangement hexagonal de surface que cfc(111) donc rien ne s'oppose à l'utilisation de système hcp, au moins pour la surface la plus compacte. Kibler a résumé les méthodes de préparation des platinoïdes [118]. Le Rhodium pourrait jouer un rôle singulier car il peut lui-même former des hydrures à haute pression et augmente le taux d'insertion de la phase β des alliages Pd-Rh. Il pourrait alors être intéressant d'essayer de mettre en évidence la formation d'hydrure à l'interface Pd|Rh(111), ce que nous n'avons pas observé pour Pd|Pt(111). Il ne sera sans doute pas nécessaire de réaliser des expériences sur tous les substrats offrant des désaccords de paramètre de maille. Toutefois, un second support ne formant pas d'hydrure comme l'iridium pourrait permettre de meilleures comparaisons. Dans tous les cas, nous retrouvons une problématique de croissance de films sur des substrats à plus petit paramètre de maille. L'expérience des dépôts de Au sur Pt(111) montre que ceci n'empêche pas un début de croissance couche par couche de même qu'une structure pseudomorphe sur plusieurs couches, ce qu'il conviendra de vérifier sur les systèmes choisis.

L'insertion d'hydrogène dans les nanofilms de Pd

Nos travaux sur la formation des hydrures dans les nanofilms supportés de Pd vont eux aussi se poursuivre. Les systèmes visés sont ceux actuellement en cours d'étude (Pd/Pt(111), Pd/Pt(100) et Pd/Au(111)) et ceux envisagés dans le paragraphe précédent. Nous essayons de réaliser systématiquement des expérimentations couplant mesures électrochimiques et caractérisations physiques.

Du point de vue électrochimique, il s'agit de déterminer les quantités d'hydrogène lors de l'insertion et de la désinsertion. Dans un premier temps, nous utiliserons toujours le mode opératoire actuel. Mais, comme nous l'avons mentionné dans l'introduction sur les hydrures (cf. Les hydrures de palladium), le dégagement de dihydrogène est un phénomène perturbateur important dans nos mesures. Nous avons examiné plusieurs méthodes pour essayer d'isoler la contribution du dégagement de H_2 afin d'améliorer la précision de nos mesures, en particulier aux forts taux d'insertion. La première idée serait de mesurer cette quantité de

H_2 formé. Par électrochimie, il suffirait de ré-oxyder H_2 sur une autre électrode à proximité de l'électrode de travail. Ceci peut typiquement être effectué avec une électrode tournante à disque et anneau (RRDE : *Rotating Ring Disk Electrode*), l'échantillon formant le disque et l'oxydation de H_2 étant mesurée sur l'anneau. Si le montage de monocristaux de Pt dans un embout disque-anneau a déjà été réalisé par une équipe [31], nous ne sommes pas parvenu à reproduire ce type d'expérience de manière satisfaisante vis-à-vis de l'étanchéité, des traces d'oxygène venant perturber nos mesures. Dans le même ordre d'idée, le microscope électrochimique (SECM : *Scanning ElectroChemical Microscopy*), qui consiste à placer une microélectrode plane en face de l'électrode principale, pourrait être utilisé pour mesurer le dégagement de H_2. Sinon, pour la mesure par voie physique de ce dégagement, la spectroscopie de masse couplée à l'électrochimie (DEMS : *Differential Electrochemical Mass Spectroscopy*) paraît tout à fait adaptée. Des électrodes monocristallines ont déjà été employées avec ce type d'équipement [112,122-127]. L'achat d'un tel équipement étant envisagé au sein de notre équipe, nul doute que nous y prêterions la plus grande attention pour y adapter nos expériences. À défaut de mesurer la formation de H_2, nous pouvons essayer de la maitriser et en particulier éviter l'accumulation de H_2 à proximité de l'électrode de travail, sa ré-oxydation perturbant les mesures. C'est ce que nous avons entrepris avec une électrode tournante à ménisque suspendu (HMRDE : *Hanging Meniscus Rotating Disk Electrode*) [128]. Les résultats préliminaires sur Pt(111) sans dépôt de Pd confirment que nous pouvons repousser les perturbations induites par le dégagement de H_2 de plusieurs dizaines de millivolts.

Concernant la caractérisation physique des nanofilms supportés, nous allons continuer d'employer la diffraction de surface. L'expérience acquise lors des premières campagnes de mesure nous permet de mieux cibler le type de mesure à réaliser. Nous devons encore analyser les mesures sur les épaisseurs de 3 à 5 ML de Pd sur Pt(111) tout comme les dépôts Pd sur Au(111). Dans le cadre des dépôts épais présentant deux domaines avant et après insertion comme sur Pt(111), il serait intéressant de réaliser des mesures à des taux d'insertion intermédiaires et non pas uniquement aux deux extrêmes, afin de mieux comprendre l'origine de la pente du plateau dans les isothermes d'insertion. Nous allons étudier cette possibilité dans le cadre de nos futures campagnes de mesure, sur Pd/Pt(100) par exemple.

Actuellement, nous recherchons des collaborations pour développer une activité de modélisation de l'insertion d'hydrogène dans les nanofilms. Le fait de disposer conjointement de mesures d'isotherme et de caractérisations physiques devrait grandement faciliter le travail de contrôle des modèles retenus.

L'étude systématique de la dégradation des nanofilms suite à l'enchaînement de cycle d'insertion/désinsertion est à faire. Ici le travail est important. Les mesures électrochimiques l'ont révélé pour les dépôts dépassant la dizaine de couches atomiques sur Pt(111). Les mesures de diffraction confirment une évolution allant dans le sens d'un plus grand désordre. Malgré cela, nous ne sommes pas capables de proposer de mécanisme à cette dégradation ni d'explication à sa disparition pour les dépôts les plus fins. Pour un dépôt Pd_{5ML}/Pt(111), nous avons réalisé des mesures de diffraction après plusieurs cycles d'insertion/désinsertion. Nous espérons que leur analyse nous fournira plus d'information sur les mécanismes de dégradation. Des mesures STM pourraient peut-être nous aider dans cette tâche en mettant peut-être en évidence des évolutions à la surface du film.

Les effets de substrat

L'idée générale qui guide nos travaux sur les effets de substrats est de montrer dans quelle mesure un substrat qui n'est pas directement en contact avec la surface réactive de l'électrode va quand même modifier la réactivité de cette dernière. Le substrat peut intervenir suivant deux aspects sur la réactivité. D'une part il peut modifier directement la structure électronique des atomes de surface par interaction entre ses orbitales et celles des atomes de surfaces. Cet effet, dit ligand, est très limité en porté puisqu'il ne s'applique à priori qu'à la première couche atomique déposé sur le substrat même si nous ne pouvons pas totalement exclure un effet résiduel au-delà. D'autre part le substrat peut induire un effet de contrainte en modifiant les distances entre atomes de surface d'où des recouvrements entre orbitales différents et au final une structure électronique de surface modifiée [129,130]. Séparer ces deux effets sur des systèmes expérimentaux n'est à priori pas aisé. Mais ceci reste notre objectif à terme avec la perspective de prévoir et donc concevoir des dépôts de surfaces aux propriétés originales, c'est-à-dire différentes de celles des matériaux de substrats ou de dépôts pris individuellement.

Kibler *et al.* [131] ont réalisé une première tentative de décorrélation entre ces deux effets en étudiant la réactivité de monocouche de Pd sur différentes

surfaces hexagonales de monocristaux présentant des paramètres de maille différents. Ils observent des effets importants pour l'adsorption d'hydrogène avec une nette corrélation entre le potentiel des pics d'adsorption et le déplacement en énergie du centre de la bande d du Pd calculé par la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT *: Density Functional Theory*). Ils en déduisent que c'est l'effet de contrainte qui est prédominant. Néanmoins, comme une partie de la démonstration repose sur des calculs théoriques et qu'il y a par ailleurs changement de ligand des atomes de Pd de surface, la séparation des deux contributions reste à confirmer. Zhang *et al.* [132] ont mené une étude similaire sur la réduction de O_2 par des monocouches de Pt sur plusieurs substrats monocristallins. Ils mettent en évidence un effet important du substrat mais sont moins catégoriques sur les contributions relatives des effets géométriques et de ligand.

Les différents travaux abordés dans ce mémoire constituent une autre illustration des effets de substrat. Lors des dépôts hétérométalliques, nous avons constaté que le substrat pouvait non seulement induire le dépôt 2D d'une première couche atomique mais que cette croissance couche par couche pouvait continuer avec la seconde couche (Au/Pt(111), Pd/Pt(100) et Pd/Au(111)). Cette croissance de la seconde couche, différente du matériau massif, n'est toutefois qu'une conséquence d'une réactivité spécifique de la première couche déposée, couche pour laquelle les effets de ligand et de contrainte sont mêlés. De plus, nous avons aussi observé que le substrat imposait son paramètre de maille au dépôt sur une dizaine de couches atomiques dans le cas de Pd/Pt(111). Enfin, concernant l'insertion d'hydrogène, nous avons fait ressortir une influence du substrat sur une demi-douzaine de couches atomiques pour Pd/Pt(111). Dans ces deux derniers cas, nous constatons que l'effet de contrainte du substrat se propage sur un nombre important de couches atomiques. Il y a de la sorte une opportunité de séparer les effets de contrainte et ceux de ligand.

Les exemples précédents concernent cependant autant la surface du dépôt que son cœur. À l'avenir, nous souhaitons nous concentrer sur la réactivité de l'extrême surface en utilisant de petites molécules sondes, soit à travers leur adsorption (H, CO, NO, OH…), soit vis-à-vis de leur cinétique de réaction (réduction de H^+ ou de O_2, oxydation de H_2, de CO ou de mélanges de H_2+CO…). Ainsi, nous avons déjà réalisé des mesures préliminaires d'impédance sur l'adsorption de H sur Pd/Pt(111) en fonction de l'épaisseur du dépôt. Les variations de cinétique d'adsorption sont importantes suivant l'épaisseur du dépôt. Nous prévoyons de continuer ce type de mesures pour les différents dépôts dont nous maitrisons la fabrication. Pour les déterminations de cinétique de réactions des espèces gazeuses en solution, l'utilisation d'électrode tournante (HMRDE) paraît adaptée. Les développements en cours pourraient par exemple être appliqués à l'oxydation de H_2 en présence de CO, mélange pour lequel des alliages Pd/Au ont montré une tolérance à l'empoisonnement par le CO. Toutefois, pour ce système, le mécanisme bifonctionnel impliquant deux métaux en surface est insuffisant à expliquer ce comportement [50] (cf. introduction sur les Dépôts d'or sur Pt(111)). Une autre voie serait d'explorer les effets du substrat sur des couches de Pd, de déterminer pour quels systèmes la tolérance au CO existe et d'essayer d'en extraire les contributions des effets de contrainte et de ligands.

Si les mesures sur électrode tournante fournissent des vitesses de réaction, d'un point venu mécanistique, il serait intéressant d'observer la nature des espèces adsorbées et leur liaison avec la surface de l'électrode. La spectroscopie infrarouge « classique » (1000-4000 cm^{-1}) couplée *in situ* permet déjà de répondre en partie à la première question, à savoir mettre en évidence la présence de certaines espèces adsorbées, simplement en mesurant les raies d'absorption de ces dernières. Le CO est un exemple emblématique en raison de l'intensité de sa bande d'adsorption. Pour le second aspect, c'est-à-dire la force de la liaison de l'espèce adsorbée avec les atomes de surface, deux voies sont possibles. La première consisterait à mesurer les changements des bandes de vibration internes aux espèces adsorbées, ces bandes étant affectées par l'adsorption de l'espèce sur l'électrode. Malheureusement, l'effet est faible ce qui le rend très difficile à observer, la présence du solvant élargissant de toute façon les bandes d'absorption. Au demeurant, l'hypothétique déplacement de bande n'est pas nécessairement corrélé à la force de la liaison avec le support en comme l'ont révélé des calculs théoriques sur le CO [133]. Il paraîtrait alors plus judicieux de mesurer directement la vibration de la liaison métal-adsorbat. Les énergies correspondantes sont dans la gamme 100-1000 cm^{-1}. Ce domaine de l'infrarouge « lointain » n'est plus accessible avec des équipements de laboratoire, les sources classiques manquant de puissance dans cette gamme. Par contre, les synchrotrons optimisés « basse énergie » comme Soleil peuvent fournir un flux important à ces longueurs d'onde. C'est le cas de la ligne AILES où, lors d'une première

campagne (collaboration informelle avec l'Université de Strasbourg), nous avons essayé de mesurer *in situ* en milieu électrochimique la vibration de la liaison Pt-C de molécules de CO adsorbées sur Pt(111). Des problèmes dans la conception de la cellule électrochimique, en relation avec la géométrie du chemin optique du spectroscope n'ont pas permis d'obtenir de résultats probants. Nous allons pourtant persévérer dans cette voie, en travaillant sur un nouveau concept de cellule. L'objectif sera ensuite de mesurer l'adsorption du CO sur les trois faces basales de Pt puis à plus longue échéance sur différents dépôts de Pd sur monocristaux. Enfin, à plus long terme, il serait intéressant d'aborder l'adsorption d'espèces oxygénées pouvant intervenir dans la réduction de O_2.

Alliages de surface

Nous avons jusqu'à présent concentré nos efforts sur des systèmes ne comportant qu'un seul métal en surface. Or, la cinétique de certaines réactions électrochimiques est améliorée lorsque deux métaux sont présents en surface. L'électro-oxydation du CO est certainement la plus connue de ces réactions avec une cinétique sur les systèmes PtRu bien supérieure à celles mesurées sur chaque métal employé individuellement [134]. Le phénomène se rencontre aussi pour l'oxydation de petites molécules organiques comme le méthanol [135,136]. Enfin, nous ne saurions ignorer la controverse sur l'influence du Co sur la réduction de O_2 par les nanoparticules de PtCo. Nous souhaitons étudier ces problèmes avec des systèmes les mieux définis possible.

La première piste serait de travailler sur des monocristaux d'alliage. Les études en environnement UHV ont montré que de tels systèmes sont généralement sujets à des phénomènes de ségrégation de surface, avec des alternances de composition des deux métaux suivant la couche atomique [137,138]. Ces ségrégations sont de plus sensibles à l'orientation cristallographique. De tels résultats ont été retrouvé en électrochimie sur le système $Pt_3Ni(111)$ [139,140]. Cependant, dans ce cas particulier, la surface ne comporte que des atomes de Pt et nous revenons finalement au cas des effets de substrat sur une surface monométallique. La seconde piste serait d'employer des alliages formant des composés bien définis, c'est-à-dire avec une structure ordonnée des deux métaux au cœur du cristal en espérant que cette structure ordonnée se propage jusqu'à l'extrême surface. C'est le cas pour $Pt_3Sn(111)$ comme l'ont montré les mesures de diffraction X *in situ* [141]. Les systèmes candidats sont malheureusement peu nombreux. Il y aurait peut-être des possibilités avec le système Pt/Cu à travers les composés PtCu, Pt_3Cu et $PtCu_3$. Dans tous les cas, leur mise en œuvre passe par une préparation en UHV. Or notre idée est de recourir le plus possible à l'électrochimie pour conserver des expériences légères réalisables directement dans notre laboratoire dans un premier temps.

Le principe serait de produire des alliages de surface par co-dépôt électrochimique de deux métaux sur un substrat monocristallin. Cette méthode nous permet de mettre à profit notre expérience sur les dépôts métalliques. Il est non seulement aisé de modifier les compositions des dépôts mais il est de plus envisageable de varier les compositions en cours de dépôts avec des concentrations adaptées et en faisant varier le potentiel appliqué durant le dépôt si les potentiels électrochimiques des métaux à déposer sont distincts. Les dépôts de métaux nobles de transition 4d ou 5d ne posent pas de difficulté en milieu aqueux acide. En revanche, les éléments de la série 3d (sauf Cu) sont trop facilement oxydables pour être déposés de cette manière. Le dépôt en utilisant des liquides ionique est une voie possible. L'expérience acquise au sein de l'équipe indique que le même liquide ionique peut solubiliser puis redéposer à la fois Pt et Co. Sinon, une préparation par UHV avec co-dépôt ou dépôt alterné suivi éventuellement d'un recuit est toujours envisageable.

Ces systèmes préparés par dépôt ne sont à priori pas ordonnés à l'échelle atomique ni exempt de ségrégation comme l'ont montré les travaux de Maroun *et al.* [50] pour les co-dépôts de Pd et Au sur Au(111). Mais justement, par STM *in situ*, ils ont relié la taille des agrégats de Pd dans la couche atomique de surface avec la réactivité de CO et de H_{ads} respectivement. Cette étude exploite le contraste chimique [142] entre les atomes de Au et de Pd. Pour aller plus loin, les informations physiques que nous souhaitons obtenir pour une compréhension la plus complète du système sont :

- Composition de chaque couche ;
- Au sein de chaque couche, répartition des atomes, formation de cluster, ségrégation ou anti-ségrégation ;
- Nature des voisins situés à l'arrière des atomes de la couche de surface ;
- Distances entre les atomes d'une même couche atomique ;
- Distances entre plans des différentes couches atomiques.

Les techniques de caractérisation *in situ* que nous maîtrisons déjà sont susceptibles de répondre

à ces différentes questions. La diffraction de surface des rayons X, y compris ses variantes en réflectivité, permet de déterminer les compositions des couches et de mesurer les distances dans le plan et hors plan (cf. Suivi par diffraction de l'insertion d'hydrogène). Complémentairement, la spectroscopie d'absorption X peut fournir des informations sur la nature chimique des atomes voisins d'un atome absorbeur mais aussi leurs distances (cf. Spectroscopie d'absorption X). Une des limitations de l'absorption X est que le spectre du substrat ne doit pas interférer avec celui de l'atome absorbeur. Par exemple, pour un alliage de surface Pt/Co déposé sur un substrat de Pt, nous pourrons exploiter les spectres de Co mais pas ceux de Pt. Par contre, en changeant de substrat et en prenant Rh ou Ru, il devient possible de réaliser des spectres du dépôt de Pt. La mesure conjointe des spectres des deux espèces présentes dans l'alliage devrait permettre de répondre à la question de la formation et des caractéristiques des agrégats de chaque espèce.

Si les deux techniques précédentes sont bien complémentaires, il serait souhaitable de pouvoir les appliquer conjointement sur le même échantillon pour éviter les problèmes de variabilité entre des échantillons distincts. C'est une tendance actuelle importante en science des surfaces qui réside dans l'utilisation synchrone de plusieurs techniques d'analyse pour suivre l'évolution d'une surface et être sûr d'avoir étudié le même objet. Inversement, c'est un écueil que nous avons rencontré lors du suivi par diffraction de la cinétique du dépôt de Pd sur Au(111), les mesures électrochimiques ne s'appliquant pas strictement à la même surface que la diffraction. Dans le cas particulier de la diffraction X et de l'absorption X, il existe une technique qui couple ces deux méthodes, la spectroscopie de diffraction anomale (DAFS : *Diffraction Anomalous Fine Structure*). La méthode consiste à réaliser des spectres en faisant varier l'énergie du faisceau incident à des positions précises dans le réseau réciproque du cristal servant de substrat. La mise en œuvre ne diffère guère de celle de la diffraction X, c'est-à-dire que nous pouvons employer la même cellule électrochimique à couche mince sur les mêmes lignes de lumière, D2AM ou SIXS. Les contraintes de l'absorption X, à savoir l'absence d'interférence du spectre du substrat, demeurent ou pour le moins compliqueraient fortement le traitement des données qui est déjà ardu. Il n'y a jusqu'à présent pas eu d'expériences DAFS *in situ* en milieu électrochimique même si nous pouvons citer plusieurs expériences exploitant l'effet anomal mais en demeurant à proximité du seuil d'absorption (UPD de Cu sur Pt(111) [32], formation d'oxydes de surface sur Pt(111) avec spectres XANES pris sur la tige de réflexion spéculaire [143]). Il existe des ressources sur Grenoble pour nous aider à mener ce type d'expérience et à analyser les données correspondantes.

Si les caractérisations *in situ* couplées au rayonnement synchrotron sont potentiellement de puissantes sondes pour nos systèmes, nous ne saurions négliger d'autres méthodes d'analyse *ex situ*. La diffraction des électrons lents (LEED : *Low Energy Electron Diffraction*) et spécifiquement sa variante quantitative semblent intéressantes. Néanmoins, il s'agit d'une méthode très sensible à la contamination. Dans l'hypothèse où l'électrode serait analysée après transfert depuis une solution électrochimique, il y aura inévitablement un certain niveau de contamination de la surface qu'il ne sera pas possible d'éliminer par recuit sous peine de modifier l'alliage. Plus généralement, toutes les méthodes d'analyse fines employant des électrons incidents vont être difficiles à mettre en œuvre dans nos conditions. Des méthodes exploitant toujours des émissions d'électrons mais utilisant d'autres particules incidentes seraient moins sensibles. La diffraction des photoélectrons X (XPD : *X-ray Photoelectron Diffraction*) est l'une d'entre elle. Des compétences en la matière existent localement.

Nous pensons que l'emploi de ces différentes techniques de caractérisation physique devrait nous fournir une description précise de nos électrodes à l'échelle atomique. L'utilisation de ces données, éventuellement complétées par des mesures en infrarouge « classique » ou « lointain » pour les interactions adsorbat-électrode et la spectroscopie de masse pour les intermédiaires réactionnels, devrait nous permettre une bien meilleure compréhension des réactivités (adsorption, cinétique…) mesurées par voie électrochimique.

Ce projet, comme les recherches précédentes sur les nanofilms de Pd, ne serait se concevoir sans collaborations, en premier lieu avec Yvonne Soldo au sein de l'équipe ESME et Maurizio De Santis pour l'Institut Néel. D'autres collaborations seront à développer pour les aspects DAFS et UHV. Les compétences nécessaires et nos contacts actuels nous orientent de nouveau vers le SIMAP et l'Institut Néel même si des collaborations au-delà ne seraient être exclues.

Saint-Martin d'Hères, le 14 février 2012

Références bibliographiques

(1) Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G. & Durand, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **107** (1980) 205-209.
(2) Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G. & Durand, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **127** (1981) 281.
(3) Clavilier, J., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **107** (1980) 211.
(4) Scherson, D. A. & Kolb, D. M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **176** (1984) 353.
(5) Narayanan, S. R.; Vamos, E.; Surampudi, S.; Frank, H.; Halpert, G.; Prakash, G. K. S.; Smart, M. C.; Knieler, R.; Olah, G. A.; Kosek, J. & Cropley, C., *Journal of The Electrochemical Society* **144** (1997) 4195-4201.
(6) Tripkovic, A. V. & Popovic, K. D., *Electrochimica Acta* **41** (1996) 2385-2394.
(7) Olivi, P.; Bulhões, L. O. S.; Léger, J.-M.; Hahn, F.; Beden, B. & Lamy, C., *Electrochimica Acta* **41** (1996) 927-932.
(8) Chang, S.-C. & Weaver, M. J., *Journal of Physical Chemistry* **94** (1990) 5095.
(9) Nernst, W. H., *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **4** (1889) 129.
(10) Peters, R., *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **26** (1898) 193.
(11) Hevesy, G. v., *Physikalische Zeitschrift* **13** (1912) 715.
(12) Herzfeld, K. F., *Physikalische Zeitschrift* **14** (1913) 29.
(13) Haïssinsky, M., *Journal de Chimie Physique* **43** (1946) 21.
(14) Rogers, L. B.; Krause, D. P.; Griess, J. J. C. & Ehrlinger, D. B., *Journal of The Electrochemical Society* **95** (1949) 33-37.
(15) Byene, J. T.; Rogers, L. B. & Griess, J. J. C., *Journal of The Electrochemical Society* **98** (1951) 452-456.
(16) DeGeiso, R. C. & Rogers, L. B., *Journal of The Electrochemical Society* **106** (1959) 433-440.
(17) Eisner, U. & Mark Jr, H. B., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **24** (1970) 345-355.
(18) Byrne, J. T. & Rogers, L. B., *Journal of The Electrochemical Society* **98** (1951) 457-463.
(19) Kolb, D. M.; Przasnyski, M. & Gerischer, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **54** (1974) 25-38.
(20) Tindall, G. W. & Bruckenstein, S., *Electrochimica Acta* **16** (1971) 245-253.
(21) Jing, F.; He, L.; Tong, H.; Liu, H. & Wang, C., *Analytical Letters* **35** (2002) 2013.
(22) Nagel, T.; Bogolowski, N. & Baltruschat, H., *Journal of Applied Electrochemistry* **36** (2006) 1297-1306-1306.
(23) Zhang, J.; Mo, Y.; Vukmirovic, M. B.; Klie, R.; Sasaki, K. & Adzic, R. R., *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 10955-10964.
(24) Scortichini, C. L. & Reilley, C. N., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **139** (1982) 233.
(25) Scortichini, C. L. & Reilley, C. N., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **139** (1982) 247.
(26) El Omar, F.; Durand, R. & Faure, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **160** (1984) 385-392.
(27) Leiva, E. P. M., *Electrochimica Acta* **41** (1996) 2185-2206.
(28) Michaelis, R.; Zei, M. S.; Zhai, R. S. & Kolb, D. M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **339** (1992) 299.
(29) Matsumoto, H.; Inukai, J. & Ito, M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **379** (1994) 223.
(30) Zei, M. S.; Wu, K.; Eiswirth, M. & Ertl, G., *Electrochimica Acta* **45** (1999) 809.
(31) Marković, N. M.; Gasteiger, H. A.; Lucas, C. A.; Tidswell, I. M. & Ross, P. N., Jr., *Surface Science* **335** (1995) 91.
(32) Tidswell, I. M.; Lucas, C. A.; Marković, N. M. & Ross, P. N., Jr., *Physical Review B* **51** (1995) 10205.

(33) Lucas, C. A.; Marković, N. M.; Tidswell, I. M. & Ross, P. N., Jr., *Physica B* **221** (1996) 245.
(34) Yee, H. S. & Abruña, H. D., *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 6278.
(35) Yee, H. S. & Abruña, H. D., *Langmuir* **9** (1993) 2460.
(36) Bommarito, G. M.; Acevedo, D.; Rodríguez, J. F. & Abruña, H. D., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **379** (1994) 135.
(37) Yee, H. S. & Abruña, H. D., *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 6552.
(38) Gómez, R.; Yee, H. S.; Bommarito, G. M.; Feliu, J. M. & Abruña, H. D., *Surface Science* **335** (1995) 101.
(39) Joly, Y., *Physical Review B* **63** (2001) 125120.
(40) Newville, M.; Ravel, B.; Haskel, D.; Rehr, J. J.; Stern, E. A. & Yacoby, Y., *Physica B: Condensed Matter* **208-209** (1995) 154-156.
(41) Rehr, J. J. & Albers, R. C., *Physical Review B* **41** (1990) 8139.
(42) Rehr, J. J.; Mustre de Leon, J.; Zabinsky, S. I. & Albers, R. C., *Journal of the American Chemical Society* **113** (1991) 5135-5140.
(43) Newville, M.; Limacrvincedilscaron, P.; Yacoby, Y.; Rehr, J. J. & Stern, E. A., *Physical Review B* **47** (1993) 14126.
(44) Lucas, C. A.; Marković, N. M. & Ross, P. N., Jr., *Physical Review B* **56** (1997) 3651.
(45) Sashikata, K.; Furuya, N. & Itaya, K., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **316** (1991) 361.
(46) Matsumoto, H.; Oda, I.; Inukai, J. & Ito, M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **356** (1993) 275.
(47) Oda, I.; Shingaya, Y.; Matsumoto, H. & Ito, M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **409** (1996) 95.
(48) Shingaya, Y.; Matsumoto, H.; Ogasawara, H. & Ito, M., *Surface Science* **335** (1995) 23.
(49) Schmidt, T. J.; Jusys, Z.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Endruschat, U. & Boennemann, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **501** (2001) 132.
(50) Maroun, F.; Ozanam, F.; Magnussen, O. M. & Behm, R. J., *Science* **293** (2001) 1811.
(51) Davies, P. W.; Quinlan, M. A. & Somorjai, G. A., *Surface Science* **121** (1982) 290.
(52) Bauer, E., *Zeitschrift für Kristallographie* **110** (1958) 372-394.
(53) Toney, M. F.; Gordon, J. G.; Borges, G. L.; Melroy, O. R.; Yee, D. & Sorensen, L. B., *Physical Review B* **49** (1994) 7793.
(54) Günther, C.; Vrijmoeth, J.; Hwang, R. Q. & Behm, R. J., *Physical Review Letters* **74** (1995) 754.
(55) Brune, H.; Röder, H.; Boragno, C. & Kern, K., *Physical Review B* **49** (1994) 2997.
(56) Hamilton, J. C. & Foiles, S. M., *Physical Review Letters* **75** (1995) 882.
(57) Ocko, B. M.; Wang, J. X.; Davenport, A. J. & Isaacs, H. S., *Physical Review B* **46** (1992) 10321.
(58) Huang, K. G.; Gibbs, D.; Zehner, D. M.; Sandy, A. R. & Mochrie, S. G. J., *Physical Review Letters* **65** (1990) 3313.
(59) Ibach, H., *Journal of Vacuum Science and Technology A* **13** (1994) 2240.
(60) Bach, C. E.; Giesen, M.; Ibach, H. & Einstein, T. L., *Physical Review Letters* **78** (1997) 4225.
(61) Graham, T., *Proceedings of the Royal Society of London* **17** (1868) 212-220.
(62) Züttel, A., *Materials Today* **6** (2003) 24-33.
(63) Sakintuna, B.; Lamari-Darkrim, F. & Hirscher, M., *International Journal of Hydrogen Energy* **32** (2007) 1121-1140.
(64) Sieverts, A. & Danz, W., *Zeitschrift für Physikalische Chemie B* **38** (1937) 46-60.
(65) Worsham Jr, J. E.; Wilkinson, M. K. & Shull, C. G., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **3** (1957) 303-310.
(66) Knapton, A. G., *Platinum Metals Review* **21** (1977) 44.
(67) Heuser, B. J.; King, J. S. & Chen, W. C., *Journal of Alloys and Compounds* **292** (1999) 134-147.
(68) Chen, W. C. & Heuser, B. J., *Physical Review B* **65** (2001) 014102.
(69) Makrides, A. C., *The Journal of Physical Chemistry* **68** (1964) 2160-2169.
(70) Lewis, F. A., *Platinum Metals Review* **26** (1982) 121.

(71) Flanagan, T. B. & Sakamoto, Y., *Platinum Metals Review* **37** (1993) 26.
(72) Maeland, A. & Flanagan, T. B., *The Journal of Physical Chemistry* **68** (1964) 1419-1426.
(73) Oates, W. A.; Lässer, R.; Kuji, T. & Flanagan, T. B., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **47** (1986) 429-434.
(74) Flanagan, T. B. & Oates, W. A., *Annual Review of Materials Science* **21** (1991) 269-304.
(75) Züttel, A.; Nützenadel, C.; Schmid, G.; Emmenegger, C.; Sudan, P. & Schlapbach, L., *Applied Surface Science* **162-163** (2000) 571-575.
(76) Suleiman, M.; Jisrawi, N. M.; Dankert, O.; Reetz, M. T.; Bähtz, C.; Kirchheim, R. & Pundt, A., *Journal of Alloys and Compounds* **356-357** (2003) 644-648.
(77) Pundt, A.; Suleiman, M.; Bähtz, C.; Reetz, M. T.; Kirchheim, R. & Jisrawi, N. M., *Materials Science and Engineering: B* **108** (2004) 19-23.
(78) Baldauf, M. & Kolb, D. M., *Electrochimica Acta* **38** (1993) 2145.
(79) Duncan, H. & Lasia, A., *Electrochimica Acta* **52** (2007) 6195.
(80) Martin, M. H. & Lasia, A., *Electrochimica Acta* **54** (2009) 5292.
(81) Duncan, H. & Lasia, A., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **621** (2008) 62.
(82) Hoyer, R.; Kibler, L. A. & Kolb, D. M., *Electrochimica Acta* **49** (2003) 63-72.
(83) Ball, M. J.; Lucas, C. A.; Marković, N. M.; Stamenković, V. R. & Ross, P. N., Jr., *Surface Science* **518** (2002) 201.
(84) Llorca, M. J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. & Clavilier, J., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **351** (1993) 299.
(85) Funtikov, A. M.; Linke, U.; Stimming, U. & Vogel, R., *Surface Science* **324** (1995) L343.
(86) Braunschweig, B. & Daum, W., *Langmuir* **25** (2009) 11112–11120.
(87) Kim, Y.-G.; Soriaga, J. B.; Vigh, G. & Soriaga, M. P., *Journal of Colloid and Interface Science* **227** (2000) 505.
(88) Vlieg, E., *Journal of Applied Crystallography* **33** (2000) 401-405.
(89) Di Vece, M.; Grandjean, D.; Van Bael, M. J.; Romero, C. P.; Wang, X.; Decoster, S.; Vantomme, A. & Lievens, P., *Physical Review Letters* **100** (2008) 236105.
(90) Kolb, D. M., *Progress in Surface Science* **51** (1996) 109.
(91) Inukai, J. & Ito, M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **358** (1993) 307.
(92) Llorca, M. J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. & Clavilier, J., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **376** (1994) 151.
(93) Gómez, R.; Rodes, A.; Pérez, J. M.; Feliu, J. M. & Aldaz, A., *Surface Science* **344** (1995) 85.
(94) Attard, G. A. & Price, R., *Surface Science* **335** (1995) 63-74.
(95) Baldauf, M. & Kolb, D. M., *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) 11375.
(96) Rojas, M. I.; Del Pópolo, M. G. & Leiva, E. P. M., *Langmuir* **16** (2000) 9539-9546.
(97) Ball, M. J.; Lucas, C. A.; Marković, N. M.; Stamenković, V. R. & Ross, P. N., Jr., *Surface Science* **540** (2003) 295.
(98) Álvarez, B.; Berná, A.; Rodes, A. & Feliu, J. M., *Surface Science* **573** (2004) 32.
(99) Xinyin, S.; Frankel, D. J.; Hermanson, J. C.; Lapeyre, G. J. & Smith, R., J., *Physical Review B* **32** (1985) 2120.
(100) Shen, X. Y.; Frankel, D. J.; Lapeyre, G. J. & Smith, R. J., *Physical Review B* **33** (1986) 5372.
(101) Koel, B. E.; Sellidj, A. & Paffett, M. T., *Physical Review B* **46** (1992) 7846.
(102) Kibler, L. A.; Kleinert, M.; Randler, R. & Kolb, D. M., *Surface Science* **443** (1999) 19.
(103) Hernandez, F. & Baltruschat, H., *Langmuir* **22** (2006) 4877.
(104) Takahasi, M.; Hayashi, Y.; Mizuki, J.-i.; Tamura, K.; Kondo, T.; Naohara, H. & Uosaki, K., *Surface Science* **461** (2000) 213.
(105) Kondo, T.; Tamura, K.; Takahasi, M.; Mizuki, J.-i. & Uosaki, K., *Electrochimica Acta* **47** (2002) 3075.
(106) Tang, J.; Petri, M.; Kibler, L. A. & Kolb, D. M., *Electrochimica Acta* **51** (2005) 125.
(107) Kibler, L. A.; El-Aziz, A. M. & Kolb, D. M., *Journal of Molecular Catalysis A* **199** (2003) 57.
(108) Suto, K. & Magnussen, O. M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **649** (2010) 136-141.
(109) Sibert, E.; Durand, R. & Faure, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **528** (2002) 39.

(110) Millet, P.; Lebouin, C.; Decaux, C.; Ngameni, R.; Ranjbari, A. & Guymont, M., *International Journal of Hydrogen Energy* **34** (2009) 4990-4996.
(111) Gómez, R.; Rodes, A.; Pérez, J. M.; Feliu, J. M. & Aldaz, A., *Surface Science* **327** (1995) 202.
(112) Álvarez, B.; Rodes, A.; Pérez, J. M.; Feliu, J. M.; Rodríguez, J. L. & Pastor, E., *Langmuir* **16** (2000) 4695-4705.
(113) Souza-Garcia, J.; Berná, A.; Ticianelli, E. A.; Climent, V. & Feliu, J. M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **660** (2011) 276.
(114) Marković, N. M.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A. & Ross, P. N., Jr., *Surface Science* **384** (1997) L805.
(115) Andricacos, P. C. & Ross, P. N., Jr., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **167** (1984) 301.
(116) Aberdam, D.; Durand, R.; Faure, R. & El Omar, F., *Surface Science* **162** (1985) 782.
(117) Beitel, G.; Magnussen, O. M. & Behm, R. J., *Surface Science* **336** (1995) 19.
(118) Kibler, L. A., *Short Course Held at the 51st and 53rd Annual Mtg of the ISE* (2003.
(119) Naohara, H.; Ye, S. & Uosaki, K., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **473** (1999) 2.
(120) Kibler, L. A.; Kleinert, M. & Kolb, D. M., *Surface Science* **461** (2000) 155.
(121) Kibler, L. A.; Kleinert, M.; Lazarescu, V. & Kolb, D. M., *Surface Science* **498** (2002) 175.
(122) Massong, H.; Wang, H.; Samjeské, G. & Baltruschat, H., *Electrochimica Acta* **46** (2001) 701-707.
(123) Samjeské, G.; Wang, H.; Löffler, T. & Baltruschat, H., *Electrochimica Acta* **47** (2002) 3681.
(124) Jusys, Z.; Kaiser, J. & Behm, R. J., *Electrochimica Acta* **47** (2002) 3693.
(125) Lai, S. C. S.; Lebedeva, N. P.; Housmans, T. H. M. & Koper, M. T. M., *Topics in Catalysis* **46** (2007) 320.
(126) Cuesta, A.; Escudero, M. a.; Lanova, B. & Baltruschat, H., *Langmuir* **25** (2009) 6500-6507.
(127) Abd-El-Latif, A. A.; Mostafa, E.; Huxter, S.; Attard, G. A. & Baltruschat, H., *Electrochimica Acta* **55** (2010) 7951-7960.
(128) Cahan, B. D. & Villullas, H. M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **307** (1991) 263-268.
(129) Hammer, B. & Nørskov, J. K., *Surface Science* **343** (1995) 211.
(130) Ruban, A.; Hammer, B.; Stoltze, P.; Skriver, H. L. & Nørskov, J. K., *Journal of Molecular Catalysis A* **115** (1997) 421.
(131) Kibler, L. A.; El-Aziz, A. M.; Hoyer, R. & Kolb, D. M., *Angewandte Chemie International Edition* **44** (2005) 2080.
(132) Zhang, J.; Vukmirovic, M. B.; Xu, Y.; Mavrikakis, M. & Adzic, R. R., *Angewandte Chemie International Edition* **44** (2005) 2132-2135.
(133) Wasileski, S. A.; Koper, M. T. M. & Weaver, M. J., *Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001) 3518.
(134) Watanabe, M. & Motoo, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **60** (1975) 275.
(135) Watanabe, M. & Motoo, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **60** (1975) 267.
(136) Watanabe, M. & Motoo, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **60** (1975) 259.
(137) Gauthier, Y.; Joly, Y.; Baudoing, R. & Rundgren, J., *Physical Review B* **31** (1985) 6216-6218.
(138) Rodriguez, J. A., *Surface Science Reports* **24** (1996) 223.
(139) Gauthier, Y.; Baudoing, R.; Lundberg, M. & Rundgren, J., *Physical Review B* **35** (1987) 7867-7878.
(140) Stamenković, V. R.; Schmidt, T. J.; Ross, P. N., Jr. & Marković, N. M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **554** (2003) 191.
(141) Gallagher, M. E.; Lucas, C. A.; Stamenković, V. R.; Marković, N. M. & Ross, P. N., Jr., *Surface Science Letters* **544** (2003) L729.
(142) Hebenstreit, E. L. D.; Hebenstreit, W.; Schmid, M. & Varga, P., *Surface Science* **441** (1999) 441.
(143) Nagy, Z. & You, H., *Electrochimica Acta* **47** (2002) 3037.

Curriculum Vitæ

Éric Sibert

Né le 7 mars 1971 à Chambéry

Depuis novembre 2007 : Chargé de Recherche au sein du Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI), UMR 5279 CNRS-Université Joseph Fourier-Grenoble INP-Université de Savoie. Équipe ESME.

2001-2007 : Chargé de Recherche au sein du LAboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), UMR 6503 CNRS-Université de Poitiers. Équipe Électrocatalyse.

2000-2001 : Stage post-doctoral à l'Université d'Ulm (Allemagne) sous la direction du Pr. Behm.

1997-2000 : Doctorat en Électrochimie à l'Institut National Polytechnique de Grenoble sous la direction de R. Durand.

1996-1997 : DEA d'Électrochimie à l'INPG

1994-1995 : Agrégation de Chimie

1992-1994 : Licence et Maîtrise de Physico-Chimie Moléculaire à l'Université d'Orsay

1992-1997 : École Normale Supérieure de Cachan

Enseignement, formation et diffusion de la culture scientifique

Les bases des processus d'électrolyse et d'électrocristallisation dans l'industrie des microprocesseurs, IUT de Poitiers / ST Microelectronic

2006 : 12 h. Public Ingénieurs de production et R&D

2007 : 8 h. Public Techniciens de production.

Exposition Place aux sciences (dans le cadre la fête de la science) Organisation et coordination du stand de l'unité

Travaux pratiques d'électrochimie en Master 2 (3ème année IUP Chimie Analytique et Démarche Qualité). 24 h

Encadrement, animation et management de la recherche

Encadrement

Gwenaëlle Kéranguéven : co-direction (50 %) du stage de DEA (2004) avec Christophe Coutanceau (MdC). Voir [Pub7 et Pub8].

Gwenaëlle Kéranguéven : **co-direction de thèse** (70 %) (2004-2007) avec Jean-Michel Léger (DR) bourse Région Poitou-Charentes. Voir [Pub12 et Pub13]. Actuellement Maître de Conférences à l'Université de Strasbourg.

Ruy Sousa Jr. : post−doc brésilien pendant 4 mois (2006), Collaboration CAPES-COFECUB (n°498/05). Voir [Pub11].

Aurélien Habrioux : co-direction (50 %) du stage M2 (2007) avec Boniface Kokoh (Pr). Voir [Pub10].

Manon Lafouresse : post-doc pendant 1 an (70 %) (2008) co-encadré avec Yvonne Soldo (CR) sur le projet ANR Écrins. Après un post-doc de 1 an au Japon, actuellement en post-doc à Paris.

Bruno Previdello : **co-direction de thèse** (60 %) depuis 2010, bourse ministérielle, 1ère année avec Éric Chainet (CR), ensuite avec Yvonne Soldo (CR).

Liang Wang : **co-direction de thèse** (60 %) depuis 2009, bourse du gouvernement chinois, 1ère année avec Éric Chainet (CR), ensuite avec Yvonne Soldo (CR).

Animation de la recherche

Organisation des Journées d'Électrochimie 2003. 375 participants, 4 jours. Le congrès a été organisé par l'équipe électrocatalyse du LACCO. J'ai pris en charge la gestion des inscriptions en relation avec les services comptables de l'Université. J'ai organisé l'accueil des participants. J'ai assuré le suivi financier du congrès.

Membre de la commission de spécialistes commission commune 31−32−33 Université de Poitiers 2005-2008

Correspondant communication de l'unité 2005-2007

Membre du comité utilisateurs de Soleil 2008-2011

Organisation et comité scientifique des User Meeting 2009, 2010 et 2011 du Synchrotron Soleil

Organisation du congrès Fundamentals and Developments of Fuel Cells - Conference 2011 (FDFC 2011, Grenoble)

Production scientifique

Publication dans des revues à comité de lecture

[Pub16] Hydrogen Electro-Insertion into Pd Pt(111) Nanofilms: An *in Situ* Surface X-ray Diffraction Study, Y. Soldo-Olivier, M. C. Lafouresse, M. De Santis, C. Lebouin, M. De Boissieu, É. Sibert, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (**2011**) 12041

[Pub15] Evidence of substrate effect in hydrogen electroinsertion into palladium atomic layers by means of *in situ* surface X-Ray diffraction. C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, É. Sibert, M. De Santis, F. Maillard, R. Faure, *Langmuir Letter*, 25 (**2009**) 4251

[Pub14] Electrochemically elaborated palladium nanofilms on Pt(111): characterization and hydrogen insertion study. C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, É. Sibert, P. Millet, M. Maret, R. Faure, *J. Electroanal. Chem.*, 626 (**2009**) 59

[Pub13] Dimethoxymethane electrooxidation on low index planes of platinum single crystal in acid media. G. Kéranguéven, A. Berná, É. Sibert, J. M. Feliu, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta*, 54 (**2008**) 394.

[Pub12] Dimethoxymethane (DMM) electrooxidation on polycrystalline platinum electrode in acid media. G. Kéranguéven, É. Sibert, F. Hahn, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, 622 (**2008**) 165.

[Pub11] Modeling and Simulation of the Anode in Direct Ethanol Fuels Cells. R. Sousa Jr., D. M. Anjos, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, C. Coutanceau, É. Sibert, J.-M. Léger, K. B. Kokoh, *J. Power Sources*, 180 (**2008**) 283.

[Pub10] Activity of Platinum-Gold Alloys for Glucose Electrooxidation in Biofuel Cells. A. Habrioux, É. Sibert, K. Servat, W. Vogel, B. K. Kokoh, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B*, 111 (**2007**) 10329

[Pub9] Characterization and Methanol Electrooxidation Studies of Pt(111)/Os Surfaces Prepared by Spontaneous Deposition. C. M. Johnston, S. Strbac, A. Lewera, É. Sibert, A. Wieckowski, *Langmuir*, 22 (**2006**) 8229

[Pub8] Mechanism of di(methyl)ether (DME) electrooxidation at platinum electrodes in acid medium, G. Kéranguéven, C. Coutanceau, É. Sibert, F. Hahn, J.-M. Léger, C. Lamy. *J. Appl. Electrochem.*, 36 (**2006**) 441.

[Pub7] Methoxy methane (Dimethyl ether) as an alternative fuel for Direct Fuel Cells, G. Kéranguéven, C. Coutanceau, É. Sibert, J.-M. Léger, C. Lamy. *J. Power Sources*, 157 (**2006**) 318.

[Pub6] Diffusion-limited electrodeposition of ultrathin Au films on Pt(111), É. Sibert, F. Ozanam, F. Maroun, O. M. Magnussen, R. J. Behm. *Surf. Sci.*, 572 (**2004**) 115

[Pub5] Potential-induced strain relaxation in Au mono- and bilayer films on Pt(111) electrode surfaces. É. Sibert, F. Ozanam, F. Maroun, O. M. Magnussen, R. J. Behm. *Phys. Rev. Lett.*, 90 (**2003**) 056102.

[Pub4] *In situ* X-ray absorption spectroscopy study of copper under potential deposition on Pt(111): role of the anions on the Cu structural arrangement. Y. Soldo, É. Sibert, G. Tourillon, J.-L. Hazemann, D. Aberdam, J.-P. Lévy, R. Durand, R. Faure. *Electrochim. Acta*, 47 (**2002**) 3081.

[Pub3] Pt(111) electrosorption impedance in mixed electrolyte. É. Sibert, R. Durand, R. Faure. *J. Electroanal. Chem.*, 528 (**2002**) 39.

[Pub2] Impedance measurement up to high frequency on Pt(111) in perchloric and sulfuric solution. É. Sibert, R. Durand, R. Faure. *J. Electroanal. Chem.*, 515 (**2001**) 71.

[Pub1] Electrosorption impedance on Pt(111) in sulphuric media and nature of the "unusual" state. É. Sibert, R. Durand, R. Faure. *Electrochem. Commun.*, 3 (**2001**) 181.

Publications dans des actes de colloque avec comité de lecture

[Pro1] Mechanism of the electro-oxidation at a platinum electrode of DiMethylEther (DME), a possible fuel for pem fuel cells, G. Kerangueven, C. Coutanceau, É. Sibert, F. Hahn, J-M. Léger, C. Lamy, Proceeding ECS Meeting, Quebec (Canada) 2005

Communications dans des colloques

Orales en international

[OralI12] Elcat meeting : Electrocatalysis, Present and Future, Novembre 2011, Alicante (Espagne), Substrate effect on Hydrogen electroinsertion into Pd/Pt(111): an *in situ* SXRD study, É. Sibert, Y. Soldo-Olivier, M. Lafouresse, C. Lebouin, M. De Santis.

[OralI11] Euromat Conference 2011, Septembre 2011, Montpelier (France), Pd nanofilms on Pt(111): influence of the thickness and of the substrate on hydrogen electro-insertion studied via *in situ* SXRD, Y. Soldo-Olivier, É. Sibert, M. C. Lafouresse, C. Lebouin, M. De Santis.

[OralI10] European Conference on Surface Crystallography and Dynamics 2010 (ECSCD 10), Septembre 2010, Substrate effect in H electroinsertion into Pd_{2ML}/Pt(111): an *in situ* SXRD study, É. Sibert, M. De Santis, C. Lebouin, Y. Soldo.

[OralI9] 216th Meeting of the ElectroChemistry Society (ECS), Vienne (Autriche), Octobre 2009, Pd nanofilms: influence of the thickness and of the substrate on hydrogen electroinsertion studied via *in situ* SXRD, Y. Soldo-Olivier, É. Sibert, M. Lafouresse, M. De Santis, C. Lebouin, M. De Boissieu.

[OralI8] 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Seville (Espagne), Septembre 2008, H electroinsertion in Pd/Pt(111) nanofilms: *in situ* SXRD, C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, É. Sibert, F. Maillard, M. De Santis.

[OralI7] 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Banff (Canada), Septembre 2007, Electrooxidation of Dimethoxymethane (DMM) on platinum single crystal electrodes in acid media, É. Sibert, G. Kérangueven, A. Bernáb, J. M. Feliu, J.-M. Léger.

[OralI6] International Society of Electrochemistry (ISE) Meeting, Edinburgh (Écosse), Août 2006, Dimethoxymethane (DMM) as an alternative fuel for direct oxidation fuel cells, G. Kérangueven, É. Sibert, J. M. Feliu, C. Lamy, J.-M. Léger.

[OralI5] ElectroChemical Society (ECS) Meeting, Denver (USA), Mai 2006 : Evaluation of Simple Ethers as Alternative Fuels for Low-temperature Direct Fuel Cells. J.-M. Léger, G. Kérangueven, C. Coutanceau, F. Vigier, É. Sibert, C. Lamy.

[OralI4] ElectroChemical Society (ECS) Meeting, Quebec (Canada), Mai 2005 : Mechanism of the electroxidation at a platinum electrode of Dimethylether (DME), a possible fuel for PEM fuel cells. G. Kerangueven, C. Coutanceau, É. Sibert, F. Hahn, J.-M. Léger and C. Lamy

[OralI3] ElectroChemical Society (ECS) Meeting, Salt Lake City (USA), Octobre 2002 : Potential induced reconstructions of Au layers deposited on Pt(111). É. Sibert, F. Ozanam, F. Maroun, O. M. Magnussen, R. J. Behm.

[OralI2] 5th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Marilleva (Italie), Juin 2001 : Impedance measurements on Pt(111) Butterflies. É. Sibert, Y. Soldo, R. Durand, R. Faure

[OralI1] ElectroChemical Society (ECS) Meeting, Seattle (USA), mai 1999 : Impedance measurement on Pt(111). É. Sibert, R. Durand, R. Faure.

Affiches en international

[AffI11] Elcat meeting : Electrocatalysis, Present and Future, Novembre 2011, Alicante (Espagne), Investigation of Pd adlayer over Au (111): effects of substrate and thickness, L. Wang, Y. Soldo-Olivier, É. Sibert.

[AffI10] Elcat meeting : Electrocatalysis, Present and Future, Novembre 2011, Alicante (Espagne), UPD and bulk deposition of Pd on Pt(100), B. Previdello, E. Sibert, Y. Soldo-Olivier.

[AffI9] European Conference on Surface Science 2011 (ECOSS 2011), Wrocław (Pologne), Août 2011, Pd nanofilms on Pt(111): influence of the thickness and of the substrate on hydrogen electro-insertion studied via *in situ* SXRD, E. Sibert, Y. Soldo-Olivier, M. Lafouresse, C. Lebouin, M. De Santis.

[AffI8] ESRF Users' Meeting 2011, Grenoble (France), February 2011, Pd nanofilms: influence of the thickness and of the substrate on hydrogen electro-insertion studied via *in situ* SXRD, Y. Soldo-Olivier, M. De Santis, É. Sibert, M. Lafouresse, C. Lebouin, M. De Boissieu.

[AffI7] 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Nice (France), Septembre 2010, Hydrogen Insertion in Thin Palladium Films: Correlation between Electro-insertion Isotherm and *in situ* Surface X-ray Diffraction characterization, É. Sibert, Y. Soldo-Olivier, M. Lafouresse, C. Lebouin, M. De Santis.

[AffI6] 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Seville (Espagne), Septembre 2008, Modeling and Simulation of the Anode in Direct Ethanol Fuels Cells, R. Sousa Jr, D. Marques dos Anjos, G. Tremiliosi-Filho, E. Rafael Gonzalez, É. Sibert, J.-M. Léger, B. Kokoh.

[AffI5] 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Banff (Canada), Septembre 2007, Underpotential deposition (UPD) of a Cu submonolayer on Pt(111) in presence of chlorides: *in situ* polarized XAS study, É. Sibert, Y. Soldo-Olivier, C. Lebouin, M. Chatenet, F. Maillard and R. Faure

[AffI4] 5th International Conference on Electrocatalysis (ECS'06), Kotor (Montenegro), Septembre 2006, Cu Under Potential Deposition on Pt(111) : *in situ* X-ray absorption study of the sub layer, É. Sibert, Y. Soldo-Olivier, É. Chainet, M. Chatenet, J.-L. Hazemann, R. Faure.

[AffI3] HERCULES Xth EuroConference, Grenoble (France), avril 2000 : Structure of the electrochemically deposited Cu monolayer on Pt(111) : in-situ X ray absorption study. É. Sibert, G. Tourillon, J.-L. Hazemann, Y. Soldo, D. Aberdam, R. Durand, R. Faure

[AffI2] 50th International Society for Electrochemistry (ISE), Pavia (Italie), septembre 1999 : *In situ* X-ray absorption study of the underpotential deposition of copper with sulfate ions on Pt(111). É. Sibert, D. Aberdam, G. Tourillon, Y. Soldo, J.-P. Lévy, J.-L Hazemann, R. Durand, R. Faure

[AffI1] Joint International Meeting, ECS and ISE, Paris (France), septembre 1997 : Unusual adsorption states on platinum electrodes. É. Sibert, R. Durand, R. Faure, J. Clavilier

Orales en national

[OralN7] Soleil User's Meeting 2012 : Pd nanofilms: influence of the thickness and of the substrate on hydrogen electro-insertion studied via *in situ* SXRD, É. Sibert, Y. Soldo-Olivier, M. De Santis, M. Lafouresse, C. Lebouin, M. De Boissieu.

[OralN6] Journée thématique transverse synchrotron: "Réactivité des surfaces et synchrotron" 13 janvier 2011, Grenoble, Electro-insertion d'hydrogène dans des nanofilms de palladium Pd/Pt(111) : étude *in situ* par Diffraction de Surface, Y. Soldo-Olivier, É. Sibert, M. C. Lafouresse, C. Lebouin, M. De Santis, M. De Boissieu

[OralN5] Colloque à « mi-parcours » du programme « Jeunes Chercheuses- Jeunes Chercheurs 2006 », Presqu'île de Giens, mai 2008 : Electrocatalyse et diffraction de rayons X *in situ* sur surfaces bien définies, Y. Soldo-Olivier, É. Sibert, M. De Santis, F. Maillard, M. De Boissieu, M. Chatenet.

[OralN4] Electrochimie dans les Nanosciences2, Grenoble, février 2008 : Suivi *in situ* de l'électrodéposition-insertion d'hydrogène dans des nanofilms de Pd déposés sur Pt(111) : diffraction X de surface. C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, M. De Santis, F. Maillard, É. Sibert.

[OralN3] Journées d'Electrochimie 2007, Lyon, Juillet 2007 : Le dimethoxymethane comme combustible pour pile à membrane échangeuse de proton, G. Kérangueven, É. Sibert, F. Hahn, J.-M. Léger

[OralN2] GECat, La Rochelle, Juin 2005 : Le DiMethylEther (DME) comme combustible pour pile à membrane échangeuse de proton. G. Kérangueven, C. Coutanceau, É. Sibert, F. Hahn, J.-M. Léger, C. Lamy.

[OralN1] 12ème forum sur les impédances électrochimiques, Paris (France), décembre 1999 : Etude par impédance haute fréquence des phénomènes d'électrosorption inhabituels sur Pt(111). É. Sibert, R. Durand, R. Faure.

Affiches en national

[AffN3] Journées d'Electrochimie, Grenoble, juillet 2011, Nanofilms de Pd sur Pt(111) : suivi in situ par diffraction de surface de l'effet du substrat et de l'épaisseur sur l'électro-insertion d'hydrogène. É. Sibert, Y. Soldo-Olivier, M. C. Lafouresse, C. Lebouin, M. De Santis.

[AffN2] Electrochimie dans les Nanosciences3, Paris, avril 2009 : Evidence of substrate effect in hydrogen electroinsertion into palladium atomic layers via *in situ* surface X−Ray diffraction. É. Sibert, M. De Santis, C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier.

[AffN1] Journées Surfaces-Interfaces, Grenoble, janvier 2008 : Étude *in situ* par SXRD de l'insertion d'hydrogène dans des nanofilms de Pd électrodéposés sur Pt(111). C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, M. De Santis, É. Sibert.

Thèses

[T1] G. Kérangueven - Compréhension du mécanisme d'oxydation électrochimique du diméthoxyméthane (DMM) en vue de son application en pile à combustible. Université de Poitiers (2007).

Séminaires, workshops

[Sem3] GDR 2985 – PACTE-PACEM, Nancy, octobre 2007 : Électrooxydation du Diméthoxymethane (DMM) sur électrodes monocristalline de platine en milieu acide, É. Sibert, G. Kérangueven, A. Bernáb, J. M. Feliu, J.-M. Léger.

[Sem2] Des monocristaux dans les piles à combustible. Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées – UMR 7612, 27/03/2007, Paris. Éric Sibert

[Sem1] Des monocristaux dans les piles à combustible, LEPMI, 16/11/2006, Saint Martin d'Hères. Éric Sibert

Résumé

L'interface électrochimique joue un rôle crucial dans les réactions électrochimiques car elle est le lieu de rencontre entre les électrons et les espèces chimiques en solution. Afin de mieux comprendre son organisation, les chercheurs ont eu recours à des électrodes avec une surface ordonnée à l'échelle atomique. Ensuite, ils ont voulu étudier l'interface dans ses conditions réelles de fonctionnement (*in situ*). L'émergence de sondes physiques pouvant opérer en milieu électrochimique a facilité cette tache.

Le présent mémoire se situe dans cette perspective et va passer en revue plusieurs systèmes électrochimiques sur électrodes bien définies. Il essayera de dégager les paramètres importants intervenant dans la réactivité de plusieurs réactions avec une part importante sur les dépôts métalliques et une autre sur la formation d'hydrure dans les nanofilms de palladium. Les résultats de plusieurs méthodes de caractérisation physique seront mis en relation avec les mesures électrochimiques.

Mots clés : électrocatalyse, surfaces bien définies, dépôts métalliques, hydrures, microscopie à effet tunnel, spectroscopie d'absorption X, diffraction de surface des rayons X, *in situ.*

Abstract

The electrochemical interfacial plays a key role in electrochemical reactions because it is the place where electrons and chemical spacies in the solution gather together. In order to better understand his organisation, scientifics used electrodes with surfaces ordered down to the atomic level. Then, they wanted to study the interface in real working conditions (*in situ*). The appearance of physical probes operating in electrochemical environment helped such a work.

The present work is standing in this way. It will review several electrochemical systems on well definied electrodes. It will try to highlight the key parameters modifying the reactivity of several reactions, with an important part on metal deposition and an other part on hydride formation in palladium nanofilms. Results from several physical caracterisation methods will be connected to electrochemical measuremnt.

Keywords: electrocatalysis, well-definied surfaces, metal deposition, hydride, scanning tunnelling microscopy, X-ray absortpion spectroscopy,surface X-ray diffraction, *in situ*.