

# D'un platine métallique vers un platine négatif

## Suivi par microscopie à champ proche de la transformation cathodique du platine

Jalal Ghilane, Jacques Simonet et Philippe Hapiot

**Résumé** Cet article décrit le comportement cathodique du platine en milieu électrolytique. La réduction du platine dans ces conditions a été étudiée par électrochimie. Les changements morphologiques de la surface du métal au cours du traitement ont été observés par microscopie à force atomique couplée à l'électrochimie. Au-delà de la transformation topographique spectaculaire, ce processus électrochimique rend possible la formation d'un platine avec un degré d'oxydation négatif.

**Mots-clés** Platine, réduction, électrochimie, microscopie à force atomique, platine négatif.

**Abstract** **From platinum metal to reduced negative platinum. Cathodic modification of platinum: investigation using scanning probe microscopy**

This work describes the cathodic transformation of the platinum metal in organic solvent containing supporting electrolyte. The platinum reduction is studied using electrochemistry technique. The morphological change of the platinum during the cathodic treatment was observed using atomic force microscopy coupled with electrochemistry. The electrochemical treatment of platinum has as effect the transformation of platinum metal to negative oxidation state platinum.

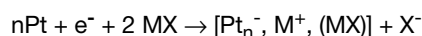
**Keywords** Platinum, reduction, electrochemistry, atomic force microscopy, negative platinum.

Le platine est considéré comme un métal noble et précieux par excellence. Il est très utilisé comme électrode et considéré comme inerte dans de nombreux processus électrochimiques. En effet, contrairement à d'autres métaux fortement susceptibles de se corroder (Fe, Cu...), les métaux nobles sont habituellement considérés comme inaltérables, notamment en présence de réducteurs ou d'oxydants.

Cependant, il a été montré que certains métaux nobles, comme le platine, peuvent s'altérer en milieu réducteur. Ainsi, leur exposition à des milieux fortement réducteurs conduit à la formation de nouvelles phases dites de Zintl qui sont connues depuis près d'un siècle. Ceci est surprenant car tout métal a au contraire la capacité de perdre un ou plusieurs électrons pour devenir un cation et participer à la formation de sels. En revanche, des métaux précieux comme le palladium ou le platine étaient jusqu'à présent connus pour être inaltérables en réduction. Des études récentes ont montré que la polarisation cathodique de ces métaux permet, dans certaines conditions, d'obtenir une corrosion en masse avec insertion de sels, utilisés comme électrolyte support. Ce processus conduit à la formation de nouvelles phases organométalliques, faisant participer le matériau de l'électrode et l'électrolyte support.

Même si la formation de phases solides sous réduction cathodique de métaux dans les solvants non aqueux, contenant des électrolytes supports organiques ou inorganiques, est un phénomène connu, une observation similaire était tout à fait imprévue pour un métal qui est communément utilisé en électrochimie comme matériau de cathode non corrosif. Toutefois, les travaux antérieurs

réalisés au laboratoire ont montré que le platine, sous polarisation cathodique et en présence d'un électrolyte support dans le diméthylformamide (DMF) anhydre, était fortement corrodé [1-2]. Il a alors été suggéré que ce phénomène est lié à la formation d'une nouvelle phase jusqu'alors inconnue qui, par analogie avec les phases de Zintl, fait participer à la fois le matériau de l'électrode et l'électrolyte support selon la réaction :



Ce processus électrochimique, qui correspond à la réduction de platine, implique un transfert d'électron concomitant avec l'insertion du cation de l'électrolyte  $\text{M}^+$  et conduit à la formation de nouvelles phases organoplatiniques de formule générale  $[\text{Pt}_n^-, \text{M}^+, \text{MX}]$  (où  $\text{M}^+$  et  $\text{X}^-$  représentent respectivement le cation et l'anion de l'électrolyte support) [3]. Cette transformation du platine a été observée avec plusieurs électrolytes (iodures alcalins ou sels de tétraalkylammonium) dans le DMF et étudiée avec des techniques telles que la coulométrie, la microbalance à quartz (EQCM) et la spectroscopie d'impédance.

Le développement ces dernières années de la microscopie à champ proche (SPM) a ouvert de nouveaux horizons pour la réalisation des études morphologiques *in situ* de plusieurs systèmes électrochimiques. L'objectif du travail décrit ici est de rendre compte des changements morphologiques du platine après traitement électrochimique. De ce fait, des études de voltammétrie cyclique, d'électrochimie couplée à la microscopie à force atomique (EC-AFM) et de spectroscopie XPS ont été réalisées.

## Étude électrochimique et suivi par EC-AFM de la réduction du platine

Le processus de la réduction a été étudié par des techniques d'électrochimie classiques telles que la voltammétrie cyclique. La *figure 1* présente la courbe intensité/potentiel, voltamogramme, enregistrée sur une électrode de platine dans une solution séchée de 0,1 M de NaI dans le DMF. Elle montre l'apparition d'un système redox quasi réversible avec un pic de réduction vers  $-1,7$  V/SCE [3]. Ce nouveau système électrochimique est caractéristique de la transformation cathodique du platine, conduisant à la formation de la phase  $[Pt^-, Na^+, NaI]$ . Au cours de cycles répétitifs, l'intensité du courant diminue considérablement et devient quasi nulle après le quatrième cycle. Ce résultat indique que le traitement cathodique du platine conduit à un changement morphologique de la surface de l'électrode. Ainsi dans ces conditions, après polarisation cathodique, la surface se bloque et ne laisse plus passer l'électricité.

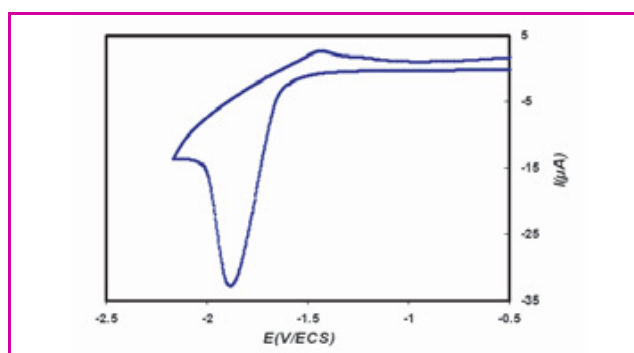


Figure 1 - Voltampéromogramme enregistré sur une électrode disque de platine (diamètre 1 mm) dans une solution de 0,1 M de NaI dans le DMF. La vitesse de balayage est de  $0,1$  V.s $^{-1}$ .

Dans le but de répondre à plusieurs questions apparentées au processus de la modification cathodique du platine, à la réversibilité de ce procédé et à la reconstruction de la surface, un suivi des variations morphologiques du platine a été réalisé en utilisant le EC-AFM.

Les images AFM, enregistrées dans une solution contenant NaI dans le DMF anhydre, sont rassemblées dans la *figure 2*. Elles montrent l'évolution de la topographie de l'échantillon de platine avant et après polarisation cathodique. Les parties sombres et brillantes de la *figure 2a* correspondent respectivement aux trous et aux terrasses de platine, séparées de 10 nm en raison de la croissance par épitaxie des films de platine dans les conditions de déposition choisies.

Après polarisation cathodique du substrat de platine à  $-1,4$  V/ECS, l'image AFM montre des petits grains apparaissant presque immédiatement sur les terrasses de platine (*figure 2b*). Quand le potentiel imposé devient plus négatif et que par conséquent la charge injectée dans l'échantillon augmente, des changements considérables apparaissent à la surface de platine (*figure 2c*). Les trous et les terrasses de platine spécifiques à la morphologie initiale de l'échantillon ont complètement disparu : il apparaît une nouvelle structure, formée par des sphéroïdes de diamètre d'environ 150 nm. De tels changements dans la morphologie, concomitamment à un accroissement de la surface, reflètent l'insertion d'espèce dans le platine. Ceci est compatible avec la formation d'une phase ionométallique  $[Pt_n^-, Na^+, NaI]$ , normalement associée à une augmentation de volume, et de la rugosité de surface.

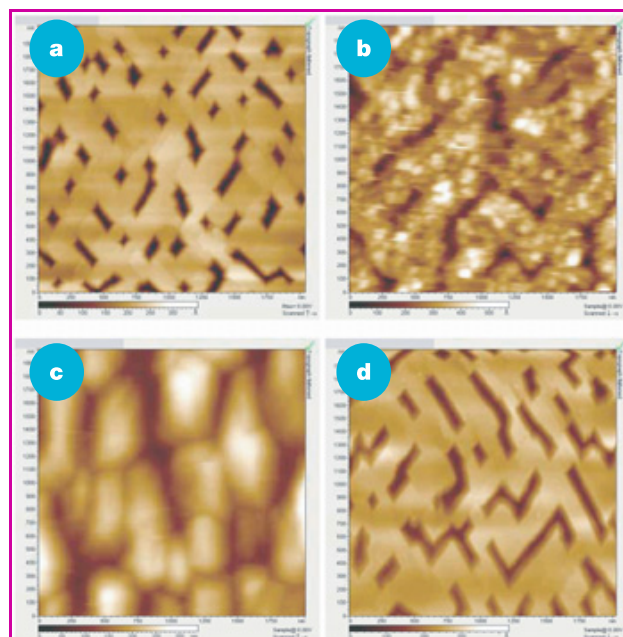


Figure 2 - Images EC-AFM *in situ* de la modification du platine dans une solution de NaI (0,1 M) dans le DMF : a) substrat de platine en solution avant traitement électrochimique ; b) après passage d'une densité de charge de  $3,2$  mC.cm $^{-2}$  ; c) après passage d'une densité de charge de  $70$  mC.cm $^{-2}$  ; d) après exposition du substrat modifié à l'air. La taille du scan est de  $4$  µm $^2$ .

Le réexamen de la surface par AFM, après contact avec l'air, montre la disparition de la modification et la reconstruction de la surface, qui retrouve sa structure initiale (*figure 2d*). La caractéristique la plus remarquable réside dans le fait que la morphologie initiale de l'échantillon est parfaitement retrouvée (*figure 2a* et *d*). Ce résultat démontre la réversibilité totale du processus de la modification [4]. Cette phase chimique de ré-oxydation peut également être induite par électrochimie (*figure 3*). Les *figures 3a* et *b* montrent respectivement les images AFM du substrat de

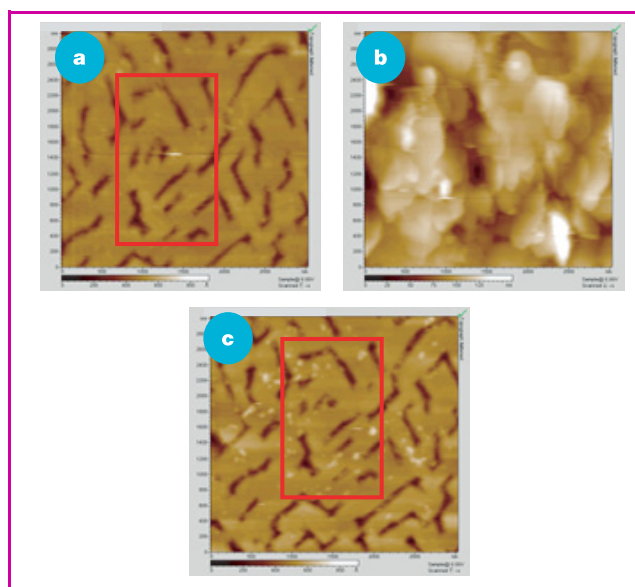


Figure 3 - Images EC-AFM *in situ* de la modification du platine dans une solution de NaI (0,1 M) dans le DMF : a) substrat de platine en contact avec la solution avant traitement électrochimique ; b) en injection d'une densité de charge de  $120$  mC.cm $^{-2}$  ; c) après ré-oxydation électrochimique. La taille du scan est de  $9$  µm $^2$ .

platine dans la solution avant et après la modification cathodique. Sur la *figure 3b*, la morphologie initiale du substrat a complètement disparu et est remplacée par une nouvelle structure. Après la ré-oxydation électrochimique, l'image AFM montre que même dans ces conditions, la structure initiale de platine est retrouvée (*figure 3c*). De plus, la topographie résultante montre une parfaite similitude structurale entre l'image avant traitement cathodique et celle après ré-oxydation, comme le prouve la position des trous sur les deux images (zone en rouge *figure 3a* et *c*). Ce résultat révèle la réversibilité électrochimique et structurale du platine modifié. Le même résultat est obtenu lorsque d'autres électrolytes support sont utilisés, par exemple des iodures alcalins (KI, CsI, LiI) ou des iodures de tétraalkylammonium (Bu<sub>4</sub>NI, Et<sub>4</sub>NI, Oct<sub>4</sub>NI) [5]. Ce comportement peut être d'un grand avantage dans des applications liées au stockage d'énergie, dans la mise en œuvre d'un tel processus avec d'autres métaux de transition, et même pour induire des stockages d'énergie localisés [6].

## Analyse par spectroscopie de photo-électron X

La spectroscopie à photo-électron X (XPS) permet d'analyser la composition chimique d'une surface. Elle est basée sur la détermination de l'énergie de liaison d'un atome qui est corrélé à son environnement chimique.

Après avoir modifié l'électrode de platine par polarisation cathodique et pour différents temps de polarisation, les substrats de platine ont été analysés par XPS (*figure 4*).

L'analyse XPS montre deux événements qui apparaissent sur le spectre : une atténuation globale du signal du platine et une augmentation importante des intensités relatives du césium.

Avant traitement cathodique, le Pt(4f<sub>7/2</sub>) apparaît à une énergie de l'ordre de 71,1 eV qui correspond à la valeur obtenue pour le Pt(0). Lorsque le substrat de platine est polarisé à un potentiel négatif, deux nouveaux pics apparaissent à des énergies élevées par rapport au doublet du Pt(4f), et leur intensité augmente avec le temps de la polarisation cathodique. Ces deux pics correspondent à l'élément Cs(3d). Leur apparition progressive au voisinage du Pt(4f) est indicative de l'insertion de l'ion césium dans le substrat de platine. Ensuite, les spectres montrent un déplacement progressif de l'énergie de liaison du Pt(4f<sub>7/2</sub>) avec le temps de la polarisation vers les énergies faibles. Ce déplacement est plus prononcé quand le temps de la modification électrochimique est plus long (de 71,1 pour le

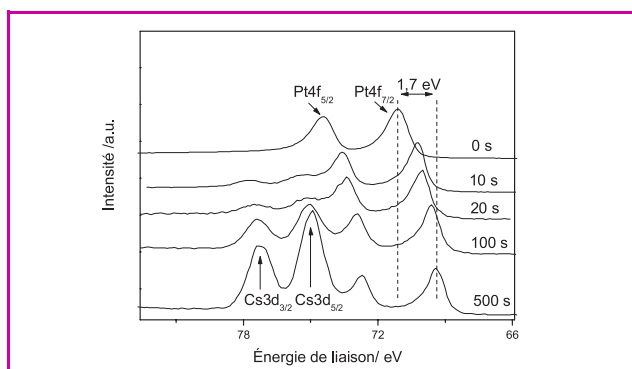


Figure 4 - Spectre XPS du Pt(4f) pour différents temps de polarisation : 0, 10, 20, 100 et 500 s, à un potentiel de  $-1,7$  V.

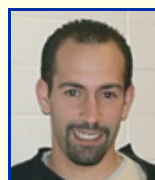
Pt(0) à  $\sim 69,4$  eV après 500 s de polarisation cathodique) et montre la présence d'une densité électronique élevée (négatif) autour de l'atome de platine. Ce résultat prouve incontestablement la présence de platine avec un degré d'oxydation négatif « Pt<sup>-</sup> » après polarisation cathodique [7]. Enfin, l'électrode de platine réduit se comporte comme un réservoir à électrons et peut ainsi être utilisée pour amorcer des réactions de transfert d'électrons, en absence de toute polarisation extérieure [8].

## Conclusion

Ces résultats montrent que la polarisation cathodique d'une électrode de platine, dans une solution anhydre d'iode alcalin ou de tétraalkylammonium comme électrolyte dans DMF, conduit à des changements morphologiques de la surface du platine. De plus, une réversibilité électrochimique et structurale du platine réduit a été observée. Ce processus de réduction engendre un changement de l'environnement chimique du platine après polarisation cathodique, conduisant à la formation de platine négatif Pt<sup>-</sup>. Enfin, l'ensemble de ces études remet en cause le degré de noblesse du platine ainsi que son utilisation comme matériau d'électrode en réduction.

## Références

- [1] Cougnon C., Simonet J., Cathodic immobilization of  $\pi$ -acceptors such as aromatic ketones onto platinum interfaces under superdry conditions, *Electroanal. Chem.*, **2002**, 531, p. 179.
- [2] Simonet J., Cathodic reactivity of platinum interface in the presence of tetramethylammonium salts. A pro-base cathode material?, *Electrochem. Comm.*, **2003**, 5, p. 439.
- [3] Cougnon C., Simonet J., Cathodic reactivity of alkaline metal iodides toward platinum bulk. The formation of new reducing phases, *Electrochem. Comm.*, **2002**, 4, p. 266.
- [4] Bergamini J.-F., Ghilane J., Guilloux-Viry M., Hapiot P., *In situ* EC-AFM imaging of cathodic modifications of platinum surfaces performed in dimethylformamide, *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, p. 188.
- [5] Ghilane J., Guilloux-Viry M., Lagrost C., Hapiot P., Simonet J., Cathodic modifications of platinum surfaces in organic solvent: reversibility and cation type effects, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, p. 14925.
- [6] Ghilane J., Guilloux-Viry M., Lagrost C., Simonet J., Hapiot P., Reactivity of platinum metal with organic radical anions from metal to negative oxidation states, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(20), p. 6654.
- [7] Ghilane J., Lagrost C., Guilloux-Viry M., Simonet J., Delamar M., Mangeney C., Hapiot P., Spectroscopic evidence of platinum negative oxidation states at electrochemically reduced surfaces, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, p. 701.
- [8] Ghilane J., Delamar M., Guilloux-Viry M., Lagrost C., Mangeney C., Hapiot P., Indirect reduction of aryldiazonium salts onto cathodically activated platinum surfaces: formation of metal-organic structures, *Langmuir*, **2005**, 21, p. 6422.



J. Ghilane



P. Hapiot



J. Simonet

**Jalal Ghilane, prix de thèse 2006 de la division de Chimie Physique (auteur correspondant)** est chargé de recherche CNRS au Laboratoire ITODYS de l'Université Paris 7\*.

**Philippe Hapiot** est directeur de recherche CNRS et **Jacques Simonet**, directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire MaCSE\*\*.

\* ITODYS « Interfaces traitements organisation et dynamique des systèmes », Université Paris 7, UMR CNRS 7086, Bât. Lavoisier, 15 rue Jean Baïf, 75205 Paris. Courriel : jalal.ghilane@paris7.jussieu.fr

\*\* MaCSE « Matière condensée et systèmes électroactifs », Sciences chimiques de Rennes, Université de Rennes 1, UMR CNRS 6226, Bât. 10C, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes.

Courriels : Philippe.Hapiot@univ-rennes1.fr, Jacques.Simonet@univ-rennes1.fr