

Le platine réduit : un puits à électrons

Platinum in reduced state: an electron well

Claire Mangeney, Michel Delamar, Jalal Ghilane, Corinne Lagrost, Philippe Hapiot et Jacques Simonet

Le platine, métal précieux par excellence, est utilisé depuis longtemps comme électrode inerte dans de nombreux processus électrochimiques. En effet, contrairement aux métaux ferreux, fortement susceptibles de se corroder, les métaux nobles sont habituellement considérés comme inaltérables, notamment en présence de réducteurs.

Pourtant, très récemment, il a été montré que la polarisation négative d'électrodes de platine conduisait, dans certaines conditions, à un phénomène de corrosion en masse avec insertion de l'électrolyte au cours d'une réduction électrochimique [1]. De nouvelles phases, analogues aux phases décrites par E. Zintl [2], sont alors formées, dans lesquelles le platine est supposé posséder un fort caractère métalloïde avec une valence négative.

L'analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons (XPS, « X-ray photoelectron spectroscopy ») nous a permis non seulement d'apporter une preuve expérimentale de la valence négative du platine dans les phases électrogénérées, mais également de montrer la transformation progressive de ce métal en fonction de la charge injectée dans l'électrode.

Le « platine réduit » est ainsi obtenu en polarisant l'électrode de platine à $-1,8$ V/ECS dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) anhydre, en présence d'un sel de fond, tel que l'iodure de césium (CsI). Après des temps de polarisation variables, les échantillons sont ensuite rincés abondamment dans le DMF, puis transférés immédiatement, sous atmosphère ambiante, dans la chambre ultravide du spectromètre XPS.

Les spectres à large balayage de l'échantillon de platine de référence (électrode de Pt trempée dans une solution de CsI dans le DMF) (*figure 1a*) montrent clairement, dans le cas de la surface de référence, un pic très intense centré autour de 72 eV [pic Pt(4f_{7/2}) à $71,2$ eV] correspondant aux électrons de cœur Pt(4f), des pics de plus faible intensité à 730 et 630 eV correspondant respectivement aux ions césium [Cs(3d)] et iodure [I(3d)] adsorbés sur la surface, enfin des pics à 531 et 285 eV dus respectivement à l'oxygène (O1s) et au carbone (C1s) de contamination.

Après polarisation de l'électrode à $-1,8$ V et l'injection d'une charge de 250 mC, des modifications importantes de la surface de platine se produisent, se traduisant simultanément par une atténuation globale du signal du platine et par une augmentation

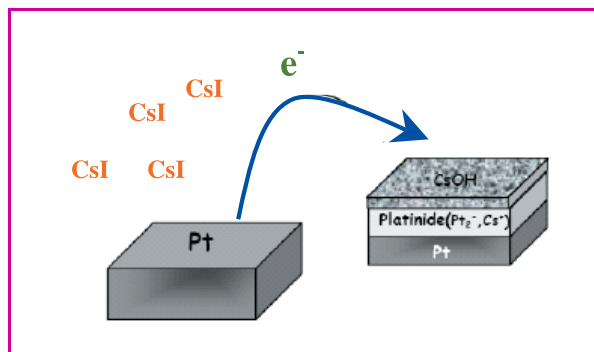


Figure 2 - Modifications de l'électrode de platine au cours du processus de réduction électrochimique dans une solution DMF + CsI. Exemple de la formation d'une phase Pt₂⁻, Cs⁺.

importante des intensités relatives des signaux du césium et de l'oxygène. Les spectres du platine et du césium à haute résolution montrent (*figure 1b*) :

- une augmentation de l'intensité relative du doublet Cs(3d) du césium [Cs(3d_{5/2}) à 75 eV et Cs(3d_{3/2}) à 77 eV] en fonction de la quantité de charge injectée dans l'électrode, en accord avec les résultats des spectres à large balayage ;
- un déplacement progressif du signal du platine vers les faibles énergies de liaison en fonction du temps de polarisation.

On observe un décalage considérable, de l'ordre de $1,7$ eV [3], prouvant de façon indéniable la formation de « platine réduit ». Par comparaison avec d'autres données de la littérature [4], on en déduit un degré d'oxydation du platine dans la phase électrogénérée de l'ordre de $-1,6$.

De cet ensemble de faits expérimentaux, on peut conclure à la formation superficielle de nouvelles phases électrogénérées par réduction du platine et l'insertion d'ions césium dans l'électrode. La proportion importante de césium et d'oxygène détectée par XPS ainsi que l'atténuation du signal du platine suggèrent la formation d'un film d'oxyde ou d'hydroxyde de césium à la surface de l'électrode et une structure probable de cette couche de « platine activé » de la forme Pt⁽⁰⁾/Pt^(x-)xCs⁺/CsOH-Cs₂O conforme au schéma de la *figure 2*.

Fait remarquable, une électrode de « platine réduit » se comporte comme un « puits à électrons », et peut ainsi être utilisée pour amorcer des réactions de transfert d'électrons, en absence de toute polarisation extérieure. Cette électrode est en effet capable de réduire directement des sels de diazonium de type ⁺N≡N-phényl-R, conduisant ainsi à la transformation du platine réduit en une interface organométallique stable et fonctionnalisée par des groupes aryles [5]. L'analyse XPS des échantillons de platine « activés » par réduction électrochimique puis mis en présence de sels de diazonium a permis de montrer non seulement que les phases fortement réductrices

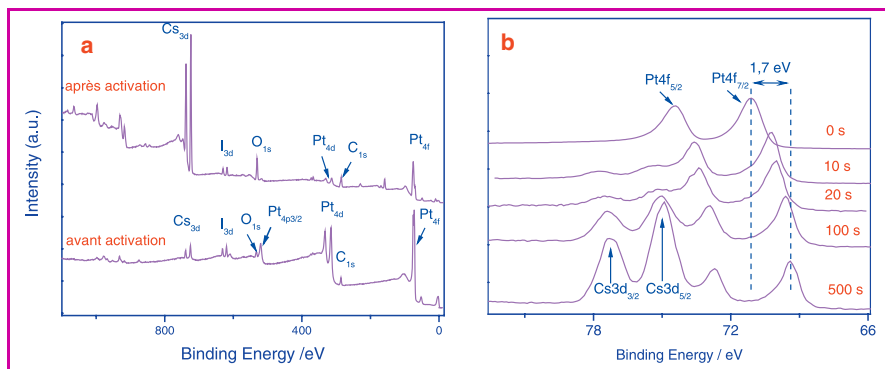


Figure 1 - Spectres XPS des échantillons de platine avant et après activation cathodique. a) Spectre général des différents éléments ; b) Spectre à haute résolution du platine. Les temps indiqués correspondent aux temps de polarisation de l'électrode.

électrogénérées permettent le greffage de sels de diazonium, mais également qu'elles ont tendance à redonner progressivement le matériau métallique, avec expulsion de l'électrolyte hors du métal. Le processus de charge du Pt apparaît donc comme parfaitement réversible.

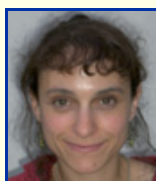
En conclusion, cette étude XPS apporte pour la première fois la preuve expérimentale directe de la formation d'une phase de platine réduit, électrogénérée à partir d'une électrode métallique polarisée à un potentiel négatif. Sous des conditions expérimentales relativement douces (-1,8 V/ECS dans le DMF anhydre en présence de CsI), des structures Pt^{x-}/xCs^+ sont formées, x pouvant atteindre -1,6. Ce phénomène s'avère parfaitement réversible, le platine réduit retournant à son état métallique après réoxydation directe par les sels de diazonium [6].

Notes et références

- [1] Simonet J., Labaume E., Rault-Berthelot J., *Electrochem. Commun.*, **1999**, *1*, p. 252.
- [2] Zintl E., Harder A.Z., *Phys. Chem. A*, **1931**, *154*, p. 47.
- [3] Le signal du platine est constitué d'un doublet $Pt(4f_{7/2})$ à c.a. 70-71 eV et $Pt(4f_{5/2})$ à c.a. 73-75 eV. Le déplacement en énergie correspond au décalage global du doublet.
- [4] Karpov A., Konuma M., Jansen M., *Chem. Commun.*, **2006**, *8*, p. 838.
- [5] Ghilane J., Delamar M., Guilloux-Viry M., Lagrost C., Mangeney C., Hapiot P., *Langmuir*, **2005**, *21*, p. 6422.
- [6] Ghilane J., Lagrost C., Guilloux-Viry M., Simonet J., Delamar M., Mangeney C., Hapiot P., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, p. 701.



M. Delamar



C. Mangeney



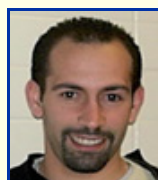
P. Hapiot



J. Simonet



C. Lagrost



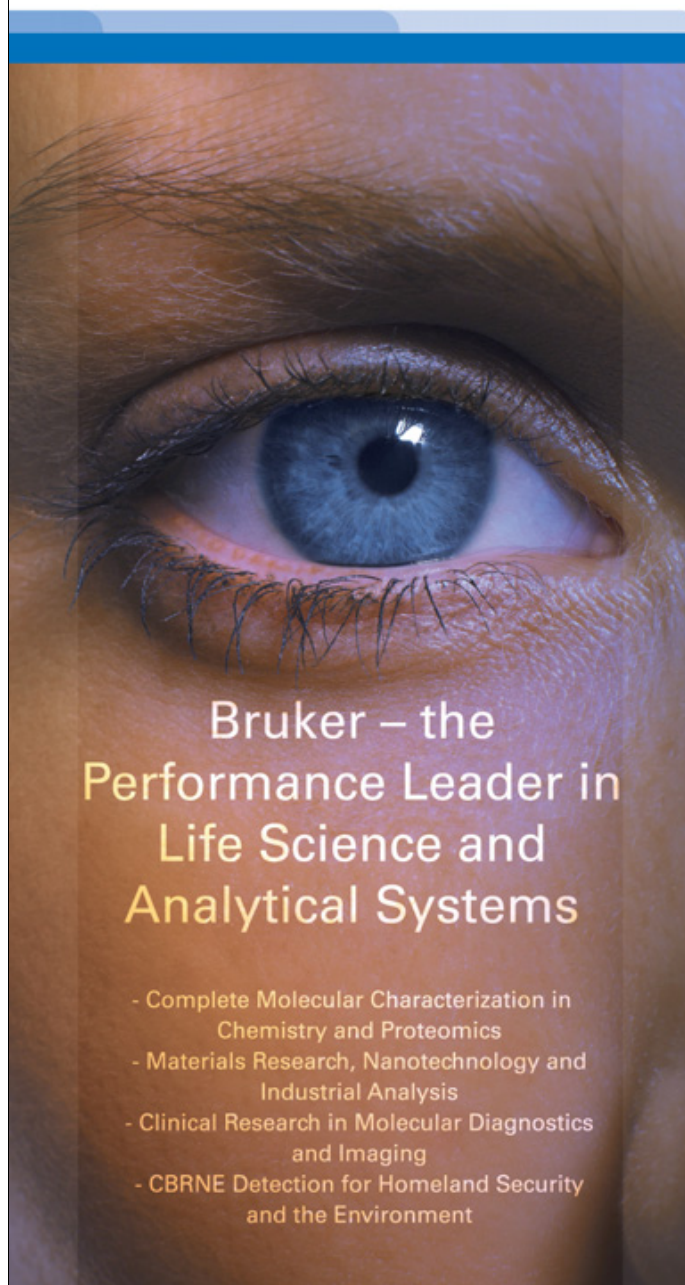
J. Ghilane

Michel Delamar est professeur et directeur de l'ITODYS (Université Paris 7) et **Claire Mangeney** y est maître de conférences ^a.

Philippe Hapiot et **Jacques Simonet** sont directeurs de recherche et **Corinne Lagrost** est chargée de recherche dans l'équipe Matière condensée et systèmes électroactifs (Université de Rennes 1) ^b. **Jalal Ghilane**, post-doctorant dans l'équipe MACSE en 2007, est maintenant chargé de recherche à l'ITODYS.

^a ITODYS, Université Paris 7, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.
Courriels : delamar@univ-paris-diderot.fr, mangeney@univ-paris-diderot.fr

^b MaCSE, grande unité sciences chimiques de Rennes, UMR CNRS - Université de Rennes 1, 6226 bât. 10C-pièce 242, campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.
Courriels : philippe.hapiot@univ-rennes1.fr, jacques.Simonet@univ-rennes1.fr, corinne.lagrost@univ-rennes1.fr, jalal.ghilane@univ-rennes1.fr



Bruker – the
Performance Leader in
Life Science and
Analytical Systems

- Complete Molecular Characterization in Chemistry and Proteomics
- Materials Research, Nanotechnology and Industrial Analysis
- Clinical Research in Molecular Diagnostics and Imaging
- CBRNE Detection for Homeland Security and the Environment

www.bruker.fr

think forward