

Complément à l'article « Spectromicroscopie X *in situ* de l'interface électrochimique », par Abderrhamane Tadjeddine, Burkhard Kaulich et Benedetto Bozzini (L'Act. Chim., 2011, 356-357, p. 40)

Nous présentons ici des résultats expérimentaux illustrant certains aspects méthodologiques de la spectromicroscopie X-mous appliquée aux systèmes électrochimiques. Ces résultats ont été obtenus avec une cellule identique à celle décrite dans l'article, en remplaçant les quatre électrodes d'argent par une paire d'électrodes d'or et une paire d'électrodes de fer ou de nickel, selon l'étude. L'électrolyte est une solution aqueuse contenant une suspension de Nafion® et l'expérience électrochimique consiste à établir un court-circuit entre les électrodes d'or et de fer (ou de nickel) pour développer des processus de corrosion galvanique. Les résultats présentés sont obtenus en régime stationnaire.

1) Modes de contraste disponibles en microscopie à balayage X-mous

La *figure A* montre une sélection d'images de corrosion du fer. Chaque ligne de l'image compare les résultats obtenus en mode absorption avec les informations de phase dans les directions des axes de coordonnées. La sélection en énergie des photons peut être employée pour optimiser le contraste d'absorption ou chimique. Dans le premier cas, l'énergie est sélectionnée pour atteindre un niveau choisi de transmission X pour une épaisseur locale définie. La *figure B* montre un exemple où l'énergie a été choisie pour exalter les détails de l'électrode de nickel corrodée ou de l'électrolyte où elle est immergée.

Dans le deuxième cas, l'énergie est balayée au voisinage du seuil d'absorption d'un élément choisi pour mieux voir sa distribution, comme le montre la *figure A* où l'énergie est balayée autour du seuil du fer, révélant plusieurs détails morphologiques d'écailles partiellement superposées produites par la corrosion du film mince de fer.

2) Utilisation de la microscopie de fluorescence dans des expériences électrochimiques

Les possibilités offertes par la combinaison de la cartographie de fluorescence X (XRF) et de la microscopie X en transmission sont illustrées par l'étude de la corrosion du fer déjà évoquée. La *figure C* présente des cartographies RXF et des lignes de balayage de la distribution spatiale du fer, de l'oxygène et du fluor au bord de l'électrode de fer corrodée. La distribution spatiale des produits de corrosion du fer est directement observée alors que l'électrolyte (sondé par O et F) apparaît homogène.

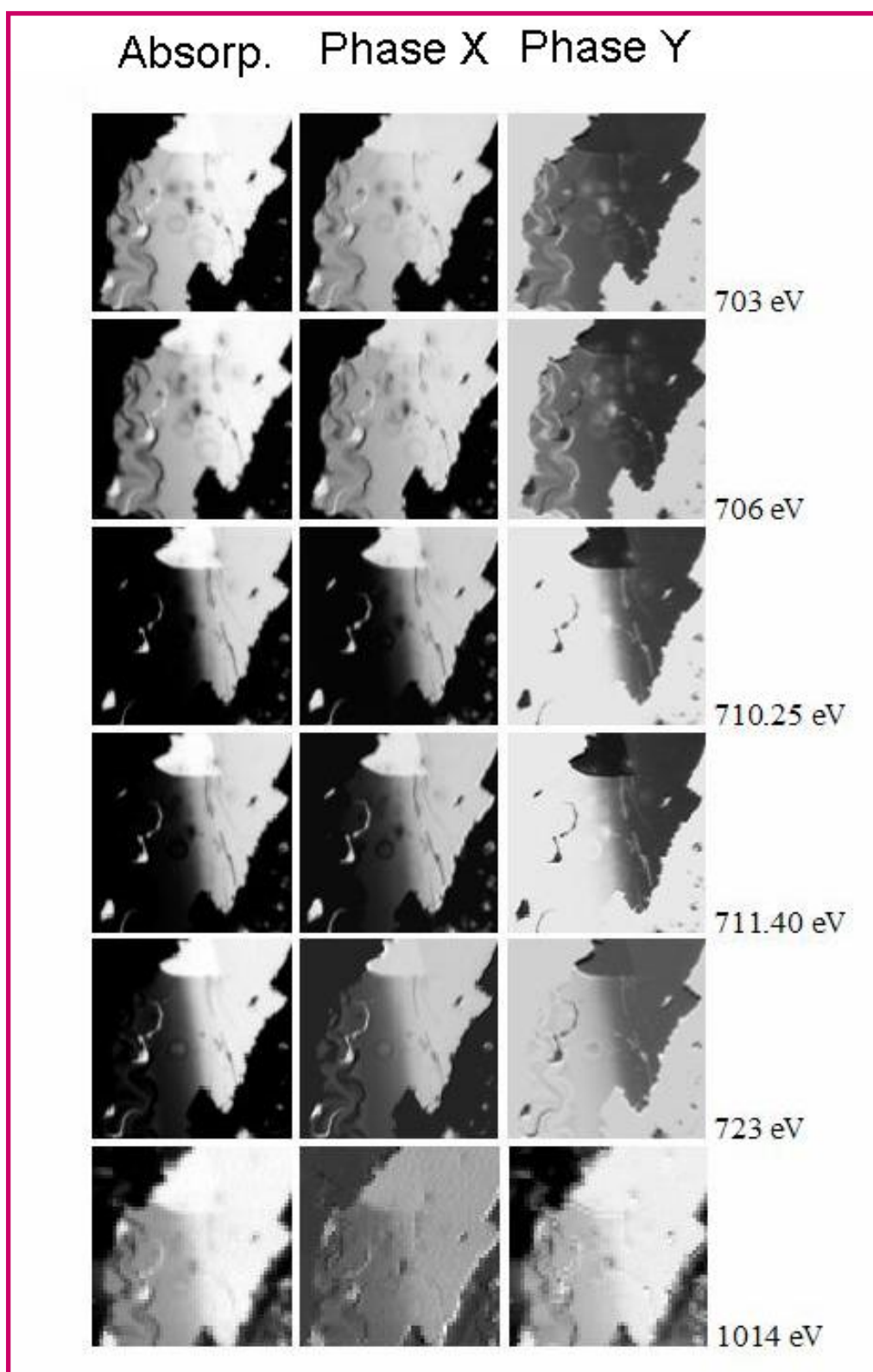


Figure A - Images STXM enregistrées en modes d'absorption et de phase autour du seuil L du fer sur un échantillon de fer corrodé dans une solution aqueuse contenant une suspension de Nafion®.

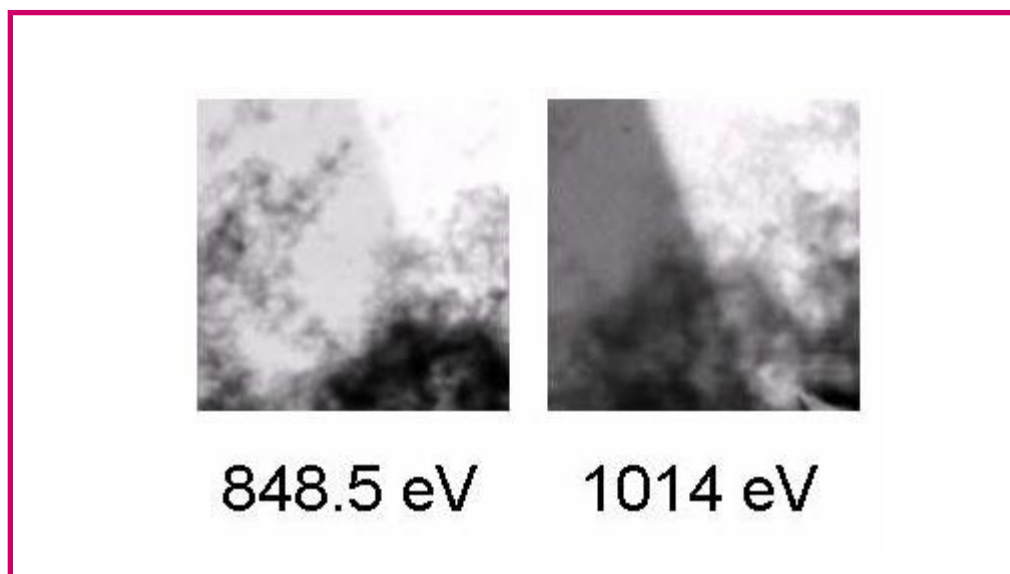


Figure B - Images STMX en mode absorption enregistrées à deux valeurs de l'énergie des rayons X dans le domaine d'absorption de l'électrode et de l'électrolyte. L'échantillon est une électrode de nickel immergée dans une solution aqueuse contenant une suspension de Nafion®.

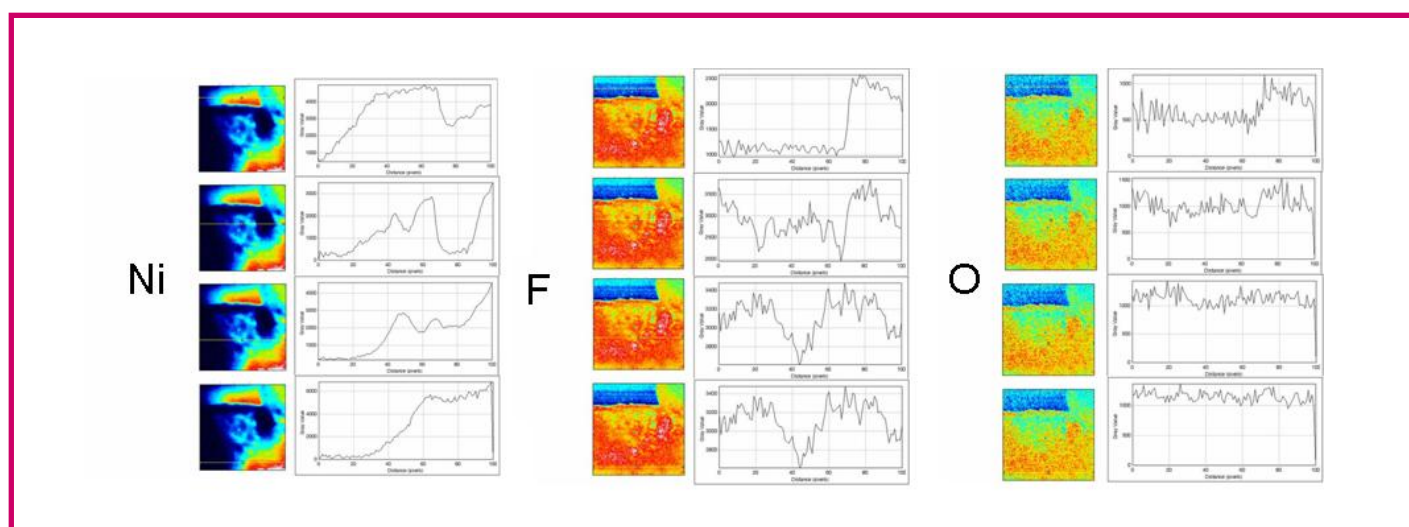


Figure C - Cartographies de fluorescence X du fer, de l'oxygène et du fluor d'un échantillon de fer corrodé dans une solution aqueuse contenant une suspension de Nafion®.