



HAL
open science

**DEVELOPPEMENT DE LA TECHNIQUE
MICROSCOPIE ELECTROCHIMIQUE A BALAYAGE
EN MODE COURANT ALTERNATIF :
MECHANISMES ET CINETIQUES REACTIONNELS**

Trinh Dao

► **To cite this version:**

Trinh Dao. DEVELOPPEMENT DE LA TECHNIQUE MICROSCOPIE ELECTROCHIMIQUE A BALAYAGE EN MODE COURANT ALTERNATIF : MECHANISMES ET CINETIQUES REACTIONNELS. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. tel-00807617

HAL Id: tel-00807617

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00807617>

Submitted on 4 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité

ELECTROCHIMIE – CHIMIE ANALYTIQUE

Présentée par

Monsieur Dao TRINH

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**DEVELOPPEMENT DE LA TECHNIQUE DE MICROSCOPIE
ELECTROCHIMIQUE A BALAYAGE EN MODE COURANT ALTERNATIF :
MECANISMES ET CINETIQUES REACTIONNELS**

Soutenu le 17 octobre 2011, devant le jury composé de :

M. VUILLEMIN Bruno	Rapporteur
M. MAILLEY Pascal	Rapporteur
Mme. PEBERE Nadine	Examineur
Mme. LABERTY-ROBERT Christel	Examineur
M. HUET François	Examineur
M. VIVIER Vincent	Directeur de thèse

Kính tặng bố Tuyên mẹ Hoa

REMERCIEMENTS

Cette thèse de doctorat a été effectuée au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, dirigé par le Professeur François HUET. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je remercie vivement mon Directeur de thèse, Monsieur Vincent VIVIER qui m'a accueilli dans son équipe, pour sa disponibilité et son encadrement de qualité. Il m'a guidé pas à pas et m'a donné l'envie dans la recherche.

Je tiens à remercier les rapporteurs, Monsieur Bruno VUILLEMIN et Monsieur Pascal MAILLEY qui ont accepté de consacrer de leur temps à l'examen de ce manuscrit, ainsi que Madame Nadine PEBERE, Madame Christel LABERTY-ROBERT et Monsieur HUET qui ont accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur Michel KEDDAM et à Monsieur Ramon NOVOA pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués.

Je tiens également à remercier Monsieur Philippe ROUSSEAU pour le programme de mesure d'impédance, Monsieur Stéphane BORENSZTAJN pour les analyses MEB, ainsi que Monsieur Daniel ROSE pour l'informatique et l'électronique, sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir.

Je remercie tous les membres du LISE. Je remercie aussi mes amis du laboratoire : Ronny, Rebeca, Nizar, Marina, Mercedes, Jean, Béatriz, Marielle, Huong, Peng, Loan, Myriam, Tuan, Kieu, Flavie, Mathilde et les autres qui m'ont aidé beaucoup dans la vie du laboratoire.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	7
SYMBOLES ET ABREVIATIONS	11
INTRODUCTION	17
Chapitre 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
1. MICROELECTRODES	23
1.1. Principe	24
1.2. Avantages des microélectrodes	26
1.2.1. Chute ohmique et constante de temps de la cellule	26
1.2.2. Augmentation du transport de masse	28
1.2.3. Régime stationnaire	30
1.3. Principales applications	33
2. MICROSCOPIE ELECTROCHIMIQUE A BALAYAGE	35
2.1. Introduction	36
2.2. Modes de fonctionnement	37
2.2.1. Modes Feedback	37
2.2.2. Modes générateur / collecteur	40
2.2.3. Mode interrogation de surface	42
2.3. Applications	43
3. ÉLECTRODE TOURNANTE À DISQUE - ANNEAU	47
3.1. Introduction	48
3.2. L'électrode à disque tournant	48
3.3. L'électrode tournante à disque anneau	49
3.3.1. Coefficient de transfert de masse	50
3.3.2. Régime stationnaire	52
3.3.3. Régime non stationnaire	54

3.4. Applications	56
Chapitre 2 : INSTRUMENTATION ET MODELES THEORIQUES.....	59
4. LE DISPOSITIF SECM	61
4.1. Le SECM en régime stationnaire.....	62
4.1.1. Le système de positionnement.....	63
4.1.2. Le système de régulation	63
4.1.3. La microélectrode et le substrat.....	64
4.1.4. Le programme d'exécution.....	65
4.2. Le SECM en régime alternatif (ac – SECM)	66
4.3. Validation.....	68
5. FONCTION DE TRANSFERT COMPLEXE : AC – SECM	73
5.1. Définition de $N(\omega)$.....	74
5.2. Coefficient de transport complexe $N_t(\omega)$	75
5.3. Coefficient de capture de la sonde $N_{sonde}(\omega)$	76
5.4. Coefficient d'émission du substrat $N_{sub}(\omega)$.....	76
6. MODÈLE POUR L'ADSORPTION / DÉSORPTION	79
6.1. Introduction	80
6.1.1. Réaction d'adsorption de l'hydrogène sur Pt polycristallin.....	80
6.1.2. Types d'hydrogène adsorbé.....	81
6.1.3. L'hydrogène H_{upd}	82
6.1.4. L'hydrogène H_{opd}	83
6.2. Modèle de la charge impliquée.....	83
6.3. Modèle pour la cinétique et le mécanisme d'adsorption.....	84
6.3.1. Réaction faradique sans transport de masse.....	84
6.3.1.1. Modèle général	85
6.3.1.2. Mécanisme de Volmer – Heyrovsky.....	88
6.3.1.3. Mécanisme de Volmer – Tafel.....	89
6.3.1.4. Mécanisme de Volmer – Tafel – Heyrovsky	90
6.3.2. En prenant en compte le transport de masse de l'hydrogène.....	91
Chapitre 3 : ÉTUDE PRELIMINAIRE DU AC-SECM.....	95
7. LE AC – SECM EN MODE FEEDBACK	97
7.1. Mesure d'impédance d'une microélectrode seule	98

7.2. Mesure d'impédance d'une microélectrode en mode « negative feedback »	98
7.3. Mesure d'impédance d'une microélectrode en mode « positive feedback »	101
7.4. Conclusion.....	107
8. LE AC – SECM : COEFFICIENT DE CAPTURE COMPLEXE	
EXPERIMENTAL.....	109
8.1. Conditions expérimentales	110
8.2. Effet de la distance sonde-substrat	111
8.3. Effet de la fréquence de perturbation.....	115
8.4. Effet de la taille de la sonde	116
8.5. Effet de la géométrie de la sonde RG.....	117
8.6. Conclusion.....	118
Chapitre 4 : ÉTUDE DES RÉACTIONS INTERMÉDIAIRES PAR AC-SECM.....	120
9. DÉTECTION DE L'HYDROGÈNE ADSORBÉ PAR AC - SECM.....	122
9.1. Conditions expérimentales	123
9.2. Diffusion de l'hydrogène – expérience sur substrat d'or.....	123
9.3. Diffusion et adsorption de l'hydrogène – expérience sur substrat de platine.....	125
9.4. Rendement d'émission complexe dans le cas de l'adsorption	127
9.5. Capacité ΔQ_H impliquée dans la formation de l'intermédiaire adsorbé.....	128
9.6. Mécanisme et cinétique de la réaction d'adsorption	129
9.7. Conclusion.....	132
10. DÉTECTION DES IONS HALOGÉNURE ADSORBÉS PAR AC - SECM... 135	
10.1. Conditions expérimentales	136
10.2. Adsorption du bromure et de l'hydrogène sur Platine	137
10.2.1. Adsorption de l'hydrogène sur Platine	137
10.2.2. Adsorption du bromure sur Platine.....	139
10.3. Adsorption du bromure sur Or.....	142
10.4. Conclusion.....	144
CONCLUSIONS.....	145

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Nom	Unités	Partie	Signification
a	m	1	Rayon de la microélectrode
A	m ²	3	Aire de l'électrode
a _{sub}	m	2	Rayon du substrat
c*	mol/m ³	1	Concentration initiale dans la solution
c ⁰ _{H2}		6	Concentration adimensionnelle de l'hydrogène à la surface d'électrode
C ⁰ _{H2}	mol/m ³	6	Concentration de l'hydrogène à la surface d'électrode
C _{dc}	Farad	1	Capacité de double couche
C ⁰ _{dc}	Farad.m ⁻²		Capacité pour une unité de surface
C _{H2}	mol/m ³	6	Concentration de l'hydrogène dans la solution
D	m ² /s	1	Coefficient de diffusion
E _{sonde}	V	4	Potentiel de la sonde
E _{sub}	V	4	Potentiel du substrat
F	C/mol	1	Constante de Faraday (96485)
f	Hz	3	Fréquence
J _{H2}	mol.s ⁻¹ .m ⁻²	6	Flux de l'hydrogène diffusé du substrat
H _{ads}		6	Hydrogène adsorbé
H _{opd}		6	Hydrogène « over potentially deposited »
H _{upd}		6	Hydrogène « under potentially deposited »
I _A	A	3	Courant stationnaire de l'anneau d'une ETDA
I _A ⁰	A	3	Courant stationnaire de l'anneau sans l'interaction avec le disque
i _c	A	1	Courant capacitif
I _{cond}		2	Courant normalisé (par rapport au courant de la sonde quand la sonde est loin du substrat) de la courbe d'approche vers un conducteur avec une

			cinétique très rapide
$I_{\text{cond}}^{\text{finie}}$		2	Courant normalisé (par rapport au courant de la sonde quand la sonde est loin du substrat) de la courbe d'approche vers un conducteur avec une cinétique finie sur le substrat
I_D	A	3	Courant stationnaire du disque d'une ETDA
i_f	A	1	Courant faradique
I_{ins}		2	Courant normalisé (par rapport au courant de la sonde quand la sonde est loin du substrat) de la courbe d'approche vers un isolant
i_{lim}	A	3	Courant limité par la diffusion convective
I_{norm}		2	Courant normalisé (par rapport au courant de la sonde quand la sonde est loin du substrat) de la courbe d'approche
I_{sonde}	A	2	Courant de la sonde
i_{ss}	A	1	Courant stationnaire à une microélectrode
I_{sub}	A	2	Courant du substrat
K		8	Fréquence adimensionnelle
K_0		1	Constante cinétique adimensionnelle
k_1	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	6	Constante cinétique de la réaction de Volmer
K_1		6	Paramètre cinétique calculé qui dépend du mécanisme d'adsorption
k_{-1}	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	6	Constante cinétique de la réaction de Volmer (sens inverse)
k_2	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	6	Constante cinétique de la réaction de Heyrovsky
K_2		6	Paramètre cinétique calculé qui dépend du mécanisme d'adsorption
k_{-2}	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	6	Constante cinétique de la réaction de Heyrovsky (sens inverse)
k_3	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	6	Constante cinétique de la réaction de Tafel
k_{-3}	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	6	Constante cinétique de la réaction de Tafel (sens inverse)
L		2	Distance sonde-substrat normalisée par le rayon

			de la sonde
m^0	m/s	1	Coefficient de transfert de masse d'une microélectrode – équation (1.10)
m^0_{ETDA}	m/s	3	Coefficient de transfert de masse à une électrode tournante
m^0_{SECM}	m/s	2	Coefficient de transfert de masse en mode « positive feedback »
n		1	Nombre d'électrons échangés
$N(\omega)$		4	Fonction de transfert complexe
n_{sonde}		5	Nombre d'électrons échangés à la sonde
$N_{sonde}(\omega)$		5	Coefficient de capture complexe de la sonde
n_{sub}		6	Nombre d'électrons échangés au substrat
$N_{sub}(\omega)$		5	Rendement d'émission complexe du substrat
N_t		2	Coefficient de capture
$N_t(0)$		3	Limite du coefficient de capture à basse fréquence
$N_t(\omega)$		3	Coefficient de capture complexe
N_t^{local}		8	Coefficient de capture pour une zone locale du substrat
r_1	m	3	Rayon du disque d'une ETDA
r_2	m	3	Rayon interne de l'anneau d'une ETDA
r_3	m	3	Rayon externe de l'anneau d'une ETDA
R_e	Ω	1	Résistance d'électrolyte – équation 1.2
$R_e C_{dl}$	s	1	Constante de temps d'une cellule
R_g	m	1	Rayon de la partie isolante d'une microélectrode
RG		1	Rayon adimensionnelle de la partie isolante R_g
S		3	Coefficient d'écran d'une ETDA
Sc		3	Nombre de Schmidt
S_{sonde}	m^2	8	Surface de la sonde
S_{sub}	m^2	8	Surface du substrat
t	s	1	Temps
v	V/s	1	Vitesse de balayage de potentiel

v_1	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	6	Vitesse de la réaction de Volmer
v_2	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	6	Vitesse de la réaction de Heyrovsky
v_3	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	6	Vitesse de la réaction de Tafel
V_{ECS}	V		Potentiel par rapport l'électrode au calomel saturée
V_{ESH}	V		Potentiel par rapport l'électrode standard à hydrogène
V_{ESS}	V		Potentiel par rapport l'électrode au sulfate saturée
$Z_{1\text{D}}$	Ω	7	Impédance de la diffusion 1D avec une couche de diffusion d'épaisseur limitée
Z_{M}	Ω	7	Impédance de type Cole – Cole
$Z_{\text{sonde}}(\omega)$	Ω	4	Impédance de la sonde de la SECM
$Z_{\text{sub}}(\omega)$	Ω	4	Impédance du substrat de la SECM
Z_{W}	Ω	7	Impédance de type Cole – Davidson
β	mol/cm^2	6	Nombre maximum de moles adsorbées par unité de surface
δ	m	3	Epaisseur de la couche de diffusion
δ_{conv}	m	1	Epaisseur maximale de couche de diffusion contrôlée par la convection
$\Delta E_{\text{sonde}}(\omega)$	V	4	Variation du potentiel de la sonde
$\Delta E_{\text{sub}}(\omega)$	V	4	Variation du potentiel du substrat
$\Delta I_{\text{sonde}}(\omega)$	A	4	Variation du courant de la sonde
$\Delta I_{\text{sub}}(\omega)$	A	4	Variation du courant du substrat
ΔQ	C	6	Variation de la charge portée par une espèce adsorbée
ΔQ_{H}	C	6	Variation de la charge portée par l'hydrogène adsorbé
$\Delta \Phi_{\text{A}}(\omega)$	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	3	Flux complexe à l'anneau d'une ETDA
$\Delta \Phi_{\text{D}}(\omega)$	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	3	Flux complexe du disque d'une ETDA
$\Delta \Phi_{\text{local}}$		8	Flux sorti du substrat et détecté localement par la sonde

$\Delta\Phi_{\text{perdu}}$	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	8	Flux sorti du substrat mais non détecté par la sonde
$\Delta\Phi_{\text{sonde}}(\omega)$	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	5	Flux complexe à la sonde de la SECM
$\Delta\Phi_{\text{sub}}(\omega)$	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	5	Flux complexe au substrat de la SECM
θ		6	Taux de recouvrement ($0 < \theta < 1$)
κ	S/m	1	Conductivité électrique d'une solution
τ_d	s	7	Temps de diffusion
ν	m^2/s	3	Viscosité cinématique
ψ		8	Résolution locale vue par la sonde à chaque distance sonde-substrat
ω	rad/s	3	Vitesse angulaire de rotation
Ω	tour/min	3	Vitesse de rotation

INTRODUCTION

Les techniques électrochimiques locales comme la microscopie électrochimique à balayage (SECM), la technique de l'électrode vibrante (SVET) ou encore la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) ont pris depuis plus de deux décennies une place importante dans l'étude des processus électrochimiques. En particulier, la microscopie électrochimique à balayage (SECM pour scanning electrochemical microscopy, le même acronyme étant utilisé pour la technique et l'appareillage) permet, au moyen d'une ultramicroélectrode utilisée comme sonde locale, de caractériser localement la topographie ou la réactivité de surface d'un substrat. Elle est maintenant considérée comme étant une technique puissante, quantitative, permettant d'obtenir une imagerie électrochimique de haute résolution pour élucider les propriétés et la réactivité d'une grande variété d'interfaces et de processus interfaciaux. De plus, les mesures en SECM bénéficient d'une faible chute ohmique $R_e.I$, d'une petite constante de temps $R_e.C_{dc}$ pour la cellule électrochimique, d'un transport de masse par diffusion très efficace et d'un régime stationnaire ou quasi-stationnaire atteint très rapidement. Cependant, il faut noter que la SECM a largement été développée dans des conditions stationnaires.

Les techniques non stationnaires comme par exemple la spectroscopie d'impédance électrochimique, sont bien adaptées à l'étude d'interfaces et de mécanismes complexes mettant en jeu des intermédiaires adsorbés. L'impédance est basée sur la mesure d'une fonction de transfert déduite de la réponse à une faible perturbation en potentiel ou en courant au voisinage d'un point de fonctionnement permettant ainsi de caractériser dynamiquement les processus de l'interface. Une application originale a été développée par l'équipe d'Albery en utilisant l'électrode tournante à disque – anneau (ETDA). Avec ce dispositif, une espèce peut être générée sur le disque, et selon sa durée de vie être détectée ou se transformer en une espèce détectable sur l'anneau. Dans leurs travaux, appliqués ensuite dans notre laboratoire dans les années 1990 à l'étude des réactions de dissolution et de passivation de métaux purs et d'alliages, l'ETDA a été utilisée en régime non-stationnaire afin de mettre en évidence des espèces adsorbées à l'électrode ou de déterminer la constante de relaxation d'intermédiaires impliqués dans le mécanisme. L'analogie entre l'ETDA et le SECM est évidente : une espèce générée sur le substrat peut être détectée par la sonde, l'avantage de la SECM étant d'offrir une résolution spatiale inaccessible avec l'ETDA.

L'objectif de ce travail a été de développer tant d'un point de vue expérimental que théorique la technique SECM en mode courant alternatif (ac-SECM) afin d'atteindre des

informations résolues à la fois en fréquence et spatialement. En régime de polarisation sinusoïdale du substrat, une nouvelle fonction de transfert entre le courant de la sonde et le courant du disque est définie comme étant *le coefficient de capture complexe* de façon analogue à ce qui a été développé dans le cas de l'ETDA. Afin de définir complètement la technique et les différents processus qu'il est nécessaire de considérer, le mode ac-SECM a tout d'abord été utilisé pour caractériser un processus électrochimique simple (ferri/ferrocyanure en solution aqueuse) permettant de calibrer la contribution spécifique du transport de matière entre la sonde et le substrat et les processus se déroulant au niveau du substrat. Dans une seconde étape, cette nouvelle approche a été utilisée pour étudier une ou des réactions présentant un intérêt majeur en électrochimie interfaciale comme la réduction du proton sur un métal noble.

Ce mémoire se compose de 4 chapitres eux-mêmes divisés en parties : une analyse bibliographique, une description des développements expérimentaux et des modèles théoriques, une étude préliminaire de la SECM en régime alternatif et un dernier chapitre présentant des études de réactions mettant en jeu des intermédiaires adsorbés par SECM en régime alternatif.

Le premier chapitre comporte trois parties : le principe et les avantages des ultramicroélectrodes, une analyse bibliographique de la technique SECM et ses applications principales et la technique de l'électrode tournante à disque anneau et son analogie avec la technique SECM.

Le deuxième chapitre comporte trois parties : l'instrumentation de la SECM et le développement du dispositif SECM en régime alternatif, le principe de mesure de la nouvelle fonction de transfert complexe et la modélisation des phénomènes d'adsorption / désorption mesurés par ac – SECM.

Le troisième chapitre présente les premiers développements de la SECM en régime alternatif : les mesures d'impédance d'une microélectrode en *mode feedback* et la validation expérimentale de la nouvelle fonction de transfert complexe avec un système de redox simple et rapide.

Le dernier chapitre contient deux parties et est consacré aux applications de la technique ac-SECM pour l'étude de mécanismes complexes :

- la détection de l'hydrogène adsorbé, le mécanisme et la cinétique des processus d'adsorption par ac – SECM
- la détection du bromure adsorbé (étape compétitive avec l'hydrogène adsorbé) par ac- SECM

Enfin, dans une dernière partie, les conclusions et perspectives de ce travail seront présentées.

Chapitre 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 : Microélectrodes
2 : Microscopie électrochimique à balayage
3 : Electrode tournante à disque – anneau

1. MICROELECTRODES

1.1. Principe

Le développement des méthodes de cinétique électrochimique peut être succinctement résumé au travers de quelques dates clés : la polarographie et la chronopotentiométrie (dans les années 1940-1950) [1], la voltammétrie cyclique à balayage de potentiel (années 60) [2], les techniques transitoires comme les techniques à échelon de potentiel ou en courant alternatif (années 60-70) [3], les microélectrodes (années 80) [4] et la microscopie électrochimique à balayage (SECM, fin des années 80) [5].

Une microélectrode, aussi souvent appelée ultramicroélectrode (UME), est une électrode dont au moins l'une des ses dimensions est micrométrique (inférieure à 100 μm). Les UME ont largement été développées ces 30 dernières années et sont principalement utilisées en électrochimie analytique. La microélectrode de type micro-disque plan est également utilisée comme sonde pour la microscopie électrochimique à balayage (SECM) qui est la technique principale utilisée dans ce travail. C'est pourquoi, le principe, les avantages et les applications des microélectrodes sont présentés dans cette partie.

Il existe plusieurs types de microélectrodes que l'on peut classer en fonction de leur géométrie, mais elles ont toutes au moins une de leurs dimensions qui est dans le domaine micrométrique : la microélectrode disque-plan, la microélectrode anneau, la microélectrode bande ou encore la microélectrode hémisphérique. Ces géométries sont présentées sur la Figure 1. De façon générale, on appelle microélectrode une électrode dont l'épaisseur de la couche de diffusion est supérieure à la taille de l'électrode (ce qui explique la limite arbitraire d'environ 100 μm donnée précédemment). La microélectrode la plus commune est la microélectrode disque-plan [6-12] car elle est relativement aisée à fabriquer et à polir. Elle peut être obtenue en scellant un fil de petit diamètre dans un isolant (par exemple un tube capillaire) puis en polissant mécaniquement l'ensemble [2].

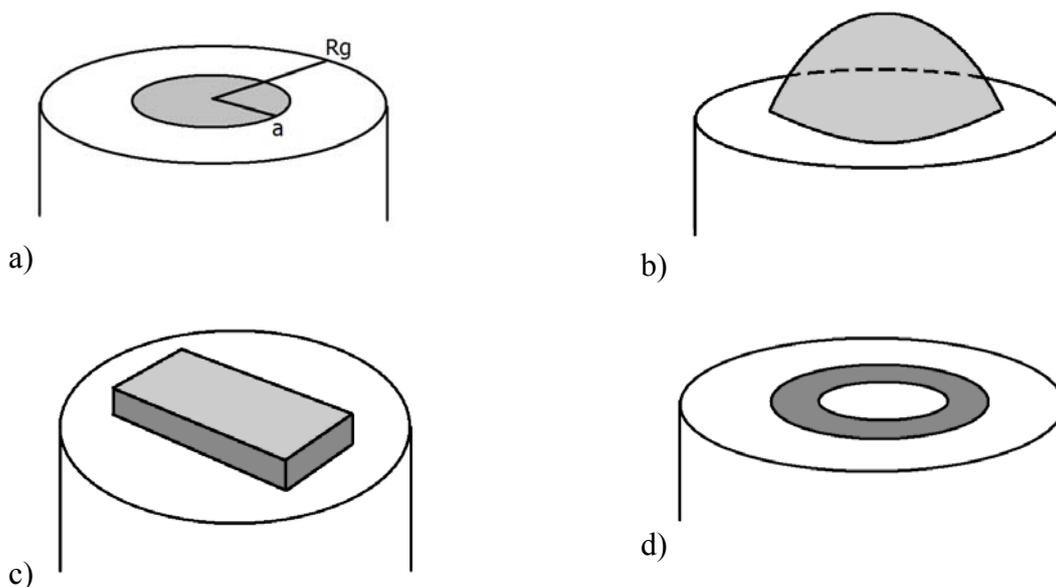


Figure 1 : Géométries les plus communes des microélectrodes utilisées : a) microélectrode disque-plan ; b) microélectrode hémisphérique ; c) électrode microbande et d) microélectrode anneau.

Une électrode hémisphérique (quelle que soit sa dimension) présente l'avantage unique d'une accessibilité uniforme depuis la solution, rendant cette géométrie particulièrement bien adaptée pour une analyse théorique de sa réponse à une perturbation. Ces électrodes sont malheureusement difficiles à fabriquer et sont donc nettement moins répandues que les UME disque-plan. Hormis l'électrode à goutte de mercure, dans la majorité des études, les UME hémisphériques sont fabriquées en réalisant un dépôt électrolytique de mercure sur une UME conventionnelle [9], ou en fondant un fil métallique pour réaliser une petite sphère.

Les électrodes microbandes peuvent être fabriquées par lithographie en faisant un dépôt de film mince métallique sur une plaque conductrice de silicium masqué. Les microélectrodes anneaux sont généralement fabriquées en réalisant un dépôt métallique sur un support cylindrique de petite dimension. L'ensemble est ensuite isolé latéralement avec, par exemple, un revêtement cataphorétique, l'extrémité de l'électrode étant préparée par un polissage mécanique [13].

Comme l'UME disque-plan est la microélectrode la plus répandue et celle que nous avons également utilisée dans ce travail comme sonde de la SECM, nous rappellerons dans cette partie ses principales caractéristiques et propriétés. La géométrie d'une UME disque-plan est présentée sur la Figure 1a : elle est constituée par un fil métallique de rayon a , isolé

latéralement par introduction dans un capillaire de verre de rayon Rg . Ces deux paramètres caractéristiques permettent de définir le paramètre adimensionnel RG :

$$RG = \frac{Rg}{a} \quad 1.1$$

Le rayon du fil métallique utilisé permet de contrôler le transport de masse à la microélectrode. Le paramètre RG est une caractéristique de l'électrode que l'on utilise généralement en microscopie électrochimique à balayage (SECM) et qui sera discuté dans les parties suivantes.

1.2. Avantages des microélectrodes

En raison de leur petite dimension, les microélectrodes présentent de nombreux avantages par rapport aux électrodes de taille classique :

- Un transport de masse par diffusion très efficace ;
- Un régime stationnaire ou quasi-stationnaire atteint très rapidement ;
- Une faible chute ohmique ;
- Une faible constante de temps pour la cellule électrochimique.

1.2.1. Chute ohmique et constante de temps de la cellule

Pour effectuer des mesures exploitables dans une cellule électrochimique, il faut à la fois une faible constante de temps ($R_e C_{dc}$) et une chute ohmique (iR_e) faible. La chute ohmique est définie comme la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence suite au passage d'un courant dans l'électrolyte entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Cette contribution se traduit par une diminution du potentiel réellement appliqué d'une valeur iR_e (le courant étant une valeur algébrique). Avec une microélectrode, les courants mesurés sont généralement de l'ordre quelques nanoampères (ou moins lorsqu'on diminue la taille de l'électrode) en régime stationnaire ce qui permet de travailler avec des résistances d'électrolyte R_e très élevées, jusqu'à des valeurs pouvant atteindre plusieurs mégaohms.

Newman [14] a démontré que la résistance d'électrolyte pour une électrode disque-plan de rayon a (en m) dans une solution de conductivité κ (Sm^{-1}) est donnée par :

$$R_e = \frac{1}{4\kappa a} \quad 1.2$$

Les conductivités électriques κ de solutions aqueuses de KCl à différentes concentrations [15] sont présentées dans le Tableau 1. Les solutions organiques sont souvent faiblement conductrices.

Solution	Conductivité (S .m ⁻¹)	Résistivité (Ω .cm)
KCl 0,01 M	0,1386	722
KCl 0,1 M	1,264	79
KCl 1 M	10,984	9

Tableau 1 : Conductivité de plusieurs solutions

En régime stationnaire, c'est-à-dire dans le cas où le courant de la microélectrode (pour le $RG > 10$) est contrôlé par la diffusion, le courant est donné par la relation :

$$i_{ss} = 4nFDca \quad 1.3$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, c et D la concentration et le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en solution. À partir de cette relation et de l'équation 1.2, on montre alors que la chute ohmique à une UME, en régime stationnaire, est indépendante de la taille de la microélectrode :

$$iR_e = i_{ss} \times \frac{1}{4\kappa a} = 4nFDca \times \frac{1}{4\kappa a} = \frac{nFDc}{\kappa} \quad 1.4$$

Pour toutes les mesures électrochimiques en régime transitoire, il faut prendre en compte le courant faradique ainsi que le courant capacitif correspondant à la charge/décharge de la double couche en série avec la résistance de l'électrolyte. Pour un échelon de potentiel simple, le courant capacitif diminue avec le temps selon l'équation :

$$i_c = \frac{\Delta E}{R_e} e^{-\frac{t}{R_e C_{dl}}} \quad 1.5$$

La *constante de temps* de la cellule électrochimique est définie par $R_e C_{dl}$ (en seconde). Plus cette constante de temps est petite, plus la capacité de double couche se charge rapidement. Pour une microélectrode, la capacité de double couche est proportionnelle à la surface de l'électrode alors que la résistance d'électrolyte, selon l'équation 1.6 est inversement proportionnelle au rayon de l'électrode. La constante de temps qui est le produit de ces deux termes est donc proportionnelle au rayon de l'électrode. Pour diminuer la constante de temps de la cellule, il faut diminuer la taille de l'électrode. Cette approche permet d'accéder à des cinétiques rapides de réaction.

Pour une étude en voltammétrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage, v , le rapport entre le courant faradique et le courant capacitif a été calculé par Wightman [10] :

$$\frac{i_f}{i_c} \approx \frac{1}{aC_{dl}v} \quad 1.7$$

Un autre avantage du régime stationnaire avec une ultramicroélectrode est le rapport élevé du courant faradique par rapport du courant non faradique. Grâce à la partie non faradique négligeable, la limite de la détection est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} M [16].

Pour une électrode de taille donnée, lorsque la vitesse de balayage augmente, la composante capacitive devient de plus en plus importante. Pour augmenter ce rapport, il faut diminuer la vitesse de balayage ou diminuer les dimensions de la microélectrode. Il faut aussi noter que cette relation n'est valable que pour de faibles vitesses de balayage. En effet, au-delà d'une certaine limite (dont la valeur dépend de la taille de l'UME), l'épaisseur de la couche de diffusion devient petite par rapport aux dimensions de l'UME et la diffusion plane domine. Le courant faradique est alors proportionnel à la surface de l'électrode et la relation 1.7 n'est plus valable.

1.2.2. Augmentation du transport de masse

Le transport de masse élevé est l'une des caractéristiques les plus importantes des microélectrodes. Grâce à ce transport plus efficace, les processus électrochimiques atteignent l'état stationnaire plus rapidement que pour une électrode de taille classique (millimétrique). La différence majeure entre ces deux types d'électrode est que la diffusion est considérée comme étant plane à une électrode millimétrique (on néglige les effets de bord) alors qu'il faut prendre en compte la contribution radiale pour une UME [17]. L'équation du transport de masse par diffusion pour une UME disque-plan s'écrit donc en coordonnées cylindriques [2] :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad 1.8$$

où z est la distance normale à la surface de l'électrode, r est la distance radiale et $c(r, z)$ est la concentration normalisée par rapport à la concentration initiale.

Une solution analytique de l'équation 1.8 a été donnée par Crank and Furzeland [18], pour des conditions de diffusion stationnaires :

$$z = 0 \quad 0 \leq r \leq a \quad c(r, z) = 0$$

$$\begin{aligned}
z = 0 \quad a < r & \quad \frac{\delta c(r, z)}{\delta z} = 0 \\
z > 0 \quad r = 0 & \quad \frac{\delta c(r, z)}{\delta r} = 0 \\
z \rightarrow \infty \quad r \rightarrow \infty & \quad c(r, z) = 1
\end{aligned}$$

$$c(r, z) = \begin{cases} 1 - \frac{2}{\pi} \text{ArcSin} \left(\frac{2a}{\sqrt{z^2 + (a+r)^2} + \sqrt{z^2 + (a-r)^2}} \right) & \text{pour } z > 0 \\ 0 & \text{pour } z = 0 \text{ et } r \leq a \\ 1 - \frac{2}{\pi} \text{ArcSin} \left(\frac{a}{r} \right) & \text{pour } z = 0 \text{ et } r > a \end{cases} \quad 1.9$$

L'utilisation de l'équation 1.9 permet de visualiser l'influence de la géométrie de l'électrode sur le transport de matière. La Figure 2a montre le profil de concentration stationnaire dans la solution autour d'une UME et met en évidence l'accessibilité non uniforme entre le centre de l'électrode ($r = 0$) et son bord ($r = 1$). Cela se traduit par un flux non uniforme à la surface de l'électrode (Figure 2b) : il est quasiment constant sur la partie centrale de l'électrode et augmente nettement au voisinage du bord. δ

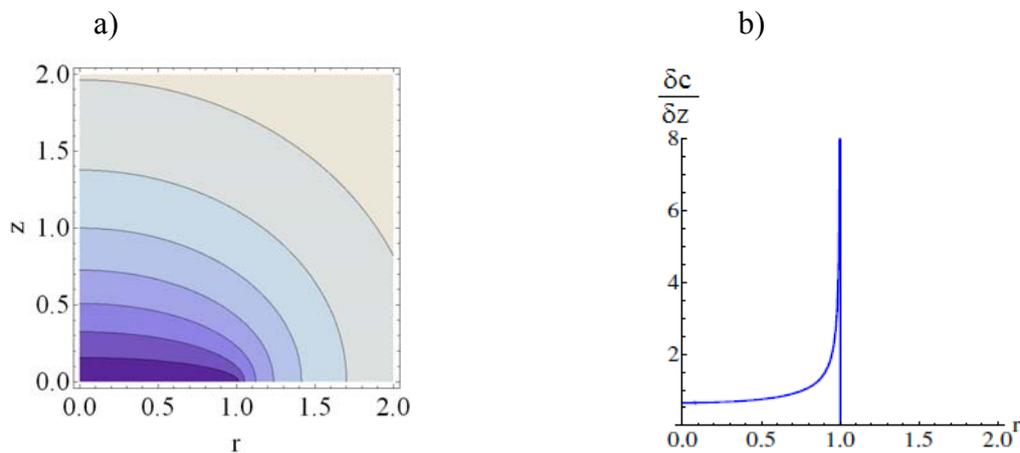


Figure 2 : a) Profil de concentration stationnaire autour d'une UME disque plan et b) flux de matière à la surface de la microélectrode $\left. \frac{\delta c}{\delta z} \right|_{z \rightarrow 0}$ obtenu à partir de l'équation 1.9 ; les paramètres a , r et z sont adimensionnels ; rayon de la microélectrode $a = 1$; la condition aux limites est la diffusion stationnaire présentée au dessus.

Le coefficient de transfert de masse est défini comme une fonction du rayon de la microélectrode et du coefficient de diffusion, D , de l'espèce électroactive [2]:

$$m_0 = \frac{4D}{\pi a} \quad 1.10$$

Plus la taille de la microélectrode est petite, plus le coefficient de transfert de masse est élevé. Il faut noter que l'expression de ce coefficient dépend de la géométrie de l'électrode [2]. Pour une microélectrode de 5 μm de rayon, le transfert de masse est d'environ 0,005 cm/s.

1.2.3. Régime stationnaire

Une des caractéristiques importantes des UME est l'établissement d'un régime stationnaire (ou quasi-stationnaire pour les UME cylindriques ou en bandes) dans un laps de temps relativement court. De plus, même si la convection naturelle est toujours présente, Amatore et coll. [19] ont montré qu'à une UME, le courant mesuré n'y est pas sensible. Cette approximation est valable pour des électrodes de taille inférieure à environ 50 μm . En effet, pour des conditions expérimentales classiques (par exemple une solution électrolytique constituée du mélange de 1M de KCl et de 10 mM de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$), l'épaisseur de la couche de convection naturelle est au plus de

$$\delta_{conv} = 200 - 250 \mu\text{m} \quad 1.11$$

Selon Oldham et al [16], une règle élémentaire est qu'il faut environ vingt secondes pour que la convection naturelle dans une solution aqueuse ne soit plus négligeable. Pour s'affranchir des effets de la convection naturelle sur les mesures, la taille de la microélectrode doit vérifier [19] :

$$\frac{a}{\delta_{conv}} < 0,2 \quad 1.12$$

Selon l'équation 1.12, une microélectrode de taille inférieure à 50 μm permet de travailler dans le régime sans convection naturelle. À une convection hydrodynamique forcée, les microélectrodes sont indépendantes de la rotation car le transport de masse par diffusion d'une microélectrode est souvent plus grand que le transport par la convection hydrodynamique.

Du fait de la grande valeur du coefficient de transfert de masse, l'état stationnaire est atteint en moins d'une seconde avec une UME. Ceci peut être vérifié en réalisant une expérience de type saut de potentiel à l'électrode en utilisant une réaction redox simple. La Figure 3a montre l'évolution du courant en fonction du temps pour une électrode de taille

conventionnelle soumise à un saut de potentiel. Cette courbe est connue sous le nom de courbe de Cottrell et est obtenue en ne prenant en compte que la diffusion (la convection est supposée négligeable). Après 20 secondes, le courant continue à diminuer (c'est-à-dire que l'on n'observe pas encore l'établissement d'un régime stationnaire). Inversement, la Figure 3b montre que l'état stationnaire est atteint en moins de 200 ms pour une UME de 5 μm de rayon.

Une expression pseudo-analytique donnant les variations du courant en fonction du temps à une UME a été établie par Shoup et Szabo [20] :

$$I = i_{ss} \left(0,7854 + 0,8862 \cdot T^{-1/2} + 0,2146 \cdot e^{-0,7823T^{-1/2}} \right) \quad 1.13$$

où T est un paramètre adimensionnel défini par :

$$T = \frac{4Dt}{a^2} \quad 1.14$$

La relation temps-courant théorique d'une macro électrode classique [2] est calculée selon l'équation 1.15:

$$i = \frac{nFA\sqrt{Dc}}{\sqrt{\pi t}} \quad 1.15$$

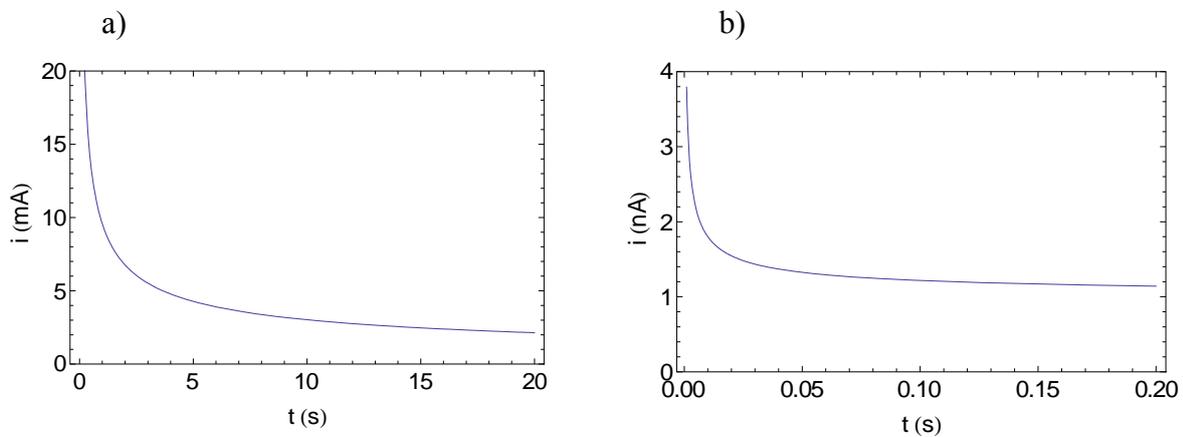


Figure 3 : Relation temps-courant théorique a) pour une électrode classique de 0,5 cm de rayon, équation 1.15 et b) pour une UME de 5 μm de rayon. $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, concentration $c = 1 \text{ mM}$, équation 1.13.

Une microélectrode est souvent fabriquée avec une partie isolante de grande dimension ($RG > 10$), c'est-à-dire que le diamètre du fil métallique est très petit par rapport au rayon total, Rg , de l'électrode. Cependant, pour des applications en microscopie électrochimique, il peut être intéressant de diminuer le paramètre RG (en particulier pour l'imagerie). Lorsque $RG < 10$, l'équation 1.3 n'est plus applicable car cette équation est

valable seulement pour des grandes RG ($RG > 10$). Le courant stationnaire dépende du paramètre RG selon [21] :

$$i_{ss} = 4nFDca \left(1 + \frac{0,1380}{(RG - 0,6723)^{0,8686}} \right) \quad 1.16$$

La Figure 4 illustre l'évolution du courant stationnaire à une UME disque plan en fonction de la taille de l'isolant (RG). Quand RG augmente, i_{ss} tends vers la valeur $4nFDca$ comme exprimé par l'équation 1.3. Quand RG diminue, la valeur du courant stationnaire augmente, reflétant ainsi la plus grande accessibilité de l'UME aux espèces électroactives.

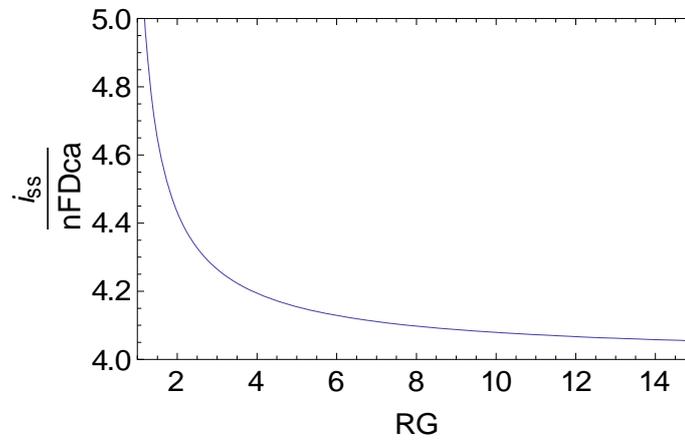


Figure 4 : Évolution du courant stationnaire en fonction de la dimension totale RG de l'électrode.

Le régime stationnaire obtenu avec les microélectrodes permet en outre d'accéder aux constantes cinétiques hétérogènes en analysant les voltampérogrammes à l'état stationnaire [16]. La Figure 5a montre des voltammétries cycliques à une UME dans le cas d'une réaction réversible (équation 1.17) selon Oldham et coll. [17]:

$$i = \frac{i_{ss}}{1 + \frac{D_o}{D_R} \text{Exp} \left[\frac{nF(E_0 - E)}{RT} \right]} \quad 1.17$$

La Figure 5b illustre l'allure des courbes de voltammétrie cyclique pour des systèmes quasi-réversibles étudiés à une ultramicroélectrode [22] pour différentes valeurs de la constante cinétique adimensionnelle, K_0 , définie par :

$$K_0 = \frac{\pi k_0 a}{4D_o} \quad 1.18$$

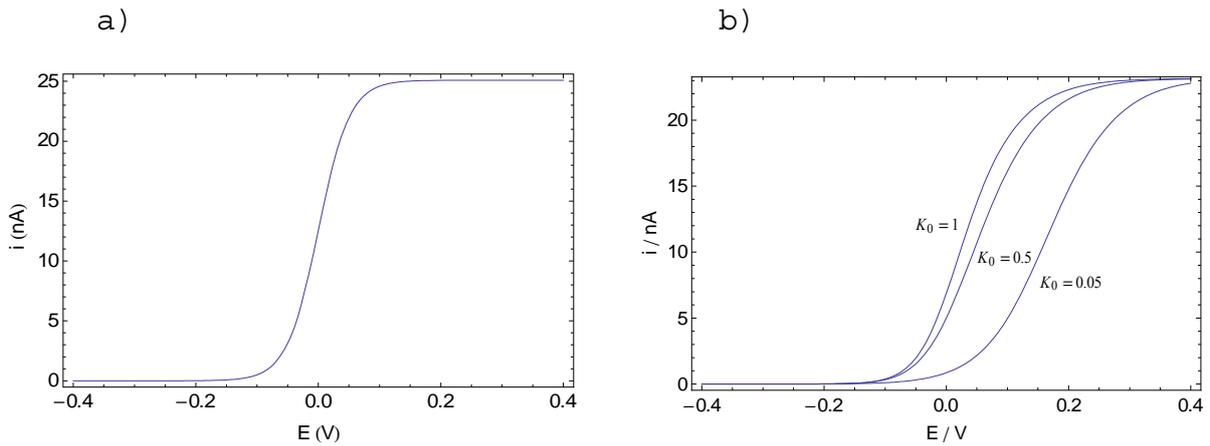


Figure 5 : Voltammétrie cyclique à une ultramicroélectrode dans le cas a) réversible et b) quasi-réversible. $D_O = 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, concentration $c = 10 \text{ mM}$, rayon de l'UME $a = 10 \text{ }\mu\text{m}$.

1.3. Principales applications

Les principales applications des UME sont basées sur une ou plusieurs caractéristiques : a) chute ohmique réduite ; b) constante de temps réduite et c) régime cinétique stationnaire atteint sans convection forcée.

Une UME permet d'étudier un système chimique à des échelles de temps qui ne pouvaient pas être atteintes précédemment avec des électrodes millimétriques, ou dans les milieux très résistifs, et, grâce à sa petite dimension, l'ultramicroélectrode peut également s'insérer dans un volume restreint. Les ultramicroélectrodes peuvent être utilisées pour l'analyse de traces dans des milieux non conventionnels comme les polymères [23], les gels [24], les tissus vivants [25], l'huile [26]...

L'électrochimie ultra rapide (plusieurs centaines de milliers de volts par seconde ou plus) est également accessible avec des UME. Par exemple, pour une ultramicroélectrode de $5 \text{ }\mu\text{m}$ de rayon dans une solution de KCl 0,1 M ($\kappa = 0.013 \text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $C_{dc}^0 = 20 \text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$), la constante de temps de la microélectrode est de 170 ns selon l'équation [2] :

$$RC_{dc} = \frac{aC_{dc}^0}{4\kappa} \quad 1.19$$

Amatore et coll. ont développé la technique de voltammétrie ultra-rapide en utilisant une UME comme électrode de travail qui permet de travailler dans la gamme des nanosecondes [27]. En utilisant une vitesse de balayage de l'ordre de quelques MV/s [28], des cinétiques rapides [29] peuvent être mesurées ($k^0 \approx 0,4 \text{ cm.s}^{-1}$).

Les ultramicroélectrodes ont également été utilisées comme sonde pour réaliser des mesures électrochimiques locales. Dans ce cas, la résolution spatiale est directement corrélée

aux dimensions de la microélectrode utilisée. Wightman et coll. [30,31] ont utilisé une UME pour quantifier *in vivo* la concentration en dopamine dans le cerveau d'un rat. Un ensemble de plusieurs microélectrodes (réseau de microélectrodes) peut aussi être utilisé pour visualiser l'activité d'une tranche de cerveau *in vitro* [32]. L'utilisation d'une ultramicroélectrode est également à la base du développement de la microscopie électrochimique à balayage (SECM) [5].

Lorsqu'on diminue la taille de la microélectrode pour avoir une nanoélectrode, de nouvelles applications sont possibles comme la détection d'une molécule unique [33], l'accès à des cinétiques plus rapides [34] ou des nanocapteurs avec des applications biologiques [35]. Cependant, la théorie pour comprendre l'électrochimie à l'échelle nanométrique est encore un sujet ouvert [36] : la double couche affecte la mesure de transfert de charge d'une nanoélectrode car l'épaisseur de couche de diffusion dans ce cas est comparable avec celle de la double couche ; un transport de masse très élevé d'une nanoélectrode permet de mesurer une constante cinétique ultra rapide mais l'utilisation de la théorie Butler-Volmer ou la théorie de Marcus-Hush pour déterminer cette constante cinétique reste encore une question.

2. MICROSCOPIE

ELECTROCHIMIQUE A BALAYAGE

2.1. Introduction

La SECM [37] trouve ses origines dans les travaux d'Engstrom et coll. [38,39] et Bard et coll. [5,37] à la fin des années 80. Dans les deux cas, les auteurs ont utilisé une ultramicroélectrode comme sonde ampérométrique afin de collecter des espèces générées par un substrat macroscopique. Le groupe de Bard [2,5] a très largement contribué au développement de la SECM, tant sur le plan de la technique que sur le plan de la théorie. Le principe de la SECM est basé sur l'utilisation d'une ultramicroélectrode qui est positionnée précisément par un système de moteurs pas-à-pas ou piézoélectriques permettant respectivement un déplacement à l'échelle micrométrique ou submicrométrique. La SECM est maintenant considérée comme étant une technique puissante, quantitative, permettant d'obtenir une imagerie électrochimique de haute résolution pour élucider les propriétés et la réactivité d'une grande variété d'interfaces et de processus interfaciaux.

La SECM est principalement utilisée en régime continu pour l'analyse de la topographie de surface [40,41] et de la réactivité locale d'un substrat [42,43]. Ce régime requiert un médiateur redox pour le fonctionnement de la SECM. La SECM a été développée en régime alternatif afin d'étudier l'impédance locale avec une haute résolution latérale [44,45]. En régime alternatif, le SECM peut fonctionner sans médiateur redox en mesurant l'impédance de la sonde à très haute fréquence [46]. Le groupe de Schumann a utilisé cette technique comme un outil pour réaliser la cartographie de l'activité électrochimique ou chimique de divers échantillons [47-50] et pour visualiser localement des sites de corrosion [51,52]. Une approche similaire a été développée au LISE en utilisant un signal haute fréquence afin de mettre en évidence la réactivité locale d'une interface en mesurant les variations locales de la résistance d'électrolyte [6,46,53,54].

En remplaçant la microélectrode par une micropipette mobile (d'un diamètre variant de 300 nm à 1 μm) contenant la contre-électrode et l'électrode de référence, il est aussi possible de réaliser des cartographies de réactivité de surface [55]. Cette approche peut également être vue comme une extension de la technique de la microcellule initialement développée pour des études de corrosion [56-58]. L'utilisation de sondes fabriquées en polymère souple rend maintenant possible l'utilisation de la SECM pour l'imagerie de la réactivité des grandes surfaces à topographie irrégulière et des surfaces inclinées [59].

2.2. Modes de fonctionnement

Il existe plusieurs modes de fonctionnement de la SECM, parmi lesquels les modes « *feedback* » [40,60] et les modes générateur – collecteur [61,62] qui sont les plus utilisés pour les études cinétiques et la caractérisation de surfaces. Le mode compétition redox (RC – SECM) [63] est utilisé pour la visualisation de la réactivité catalytique. Pour ce mode particulier qui a été développé très récemment, le substrat et la sonde sont polarisés à un même potentiel et sont en concurrence pour réaliser la même réaction. Une autre approche, le mode interrogation de surface, fonctionne sur le *mode* « *feedback* » pour la détection et la quantification directe des espèces adsorbées sur la surface d'électrode [64-67].

2.2.1. Modes « Feedback »

Dans le mode *feedback*, la microélectrode est utilisée pour générer une espèce redox à partir d'un médiateur initialement présent en solution. Ce dernier peut alors être bloqué ou régénéré au niveau du substrat. La courbe d'approche est utilisée pour caractériser le mode *feedback*, qui est défini comme étant le courant adimensionnel I_{norm} pour la distance adimensionnelle L :

$$I_{norm} = \frac{i}{i_{ss}} \quad 2.1$$

$$L = \frac{d}{a} \quad 2.2$$

où i est le courant de la sonde, i_{ss} est le courant stationnaire de la sonde placée loin du substrat, d est la distance sonde-substrat, et a est le rayon de la sonde.

Quand la sonde est approchée d'un substrat isolant, la diffusion des espèces vers la sonde est bloquée par le substrat (physiquement, cela correspond à la formation d'une couche mince), le courant de la sonde diminue en même temps que la distance sonde-substrat : c'est le *mode* « *negative feedback* » (Figure 6a). Dans ce cas, le courant de la sonde est dépendant de la géométrie de la microélectrode (à travers le paramètre RG) et de la topographie du substrat. Ce mode de fonctionnement peut être appliqué pour analyser la topographie d'un substrat lorsque celui-ci est seulement constitué d'un isolant [68,69].

La courbe d'approche en *mode* « *negative feedback* » permet également de déterminer le paramètre géométrique RG selon l'équation 2.3 [70] comme présenté sur la Figure 6. Cette équation a été trouvée par simulation à l'aide de la méthode des éléments finis (éléments finis) : différentes géométries (RG) de la microélectrode ont été utilisées pour

calculer la courbe d'approche ; la relation entre RG et la forme de la courbe d'approche est ensuite ajustée numériquement. Il faut cependant noter que la valeur obtenue est une valeur moyenne (en particulier si le fil métallique n'est pas bien centré à l'extrémité de l'électrode, les valeurs calculées différentes) et que l'équation 2.3 est une expression approchée de la courbe décrivant une courbe d'approche. Le courant de la sonde I_{ins} est le courant normalisé avec celui quand la sonde est loin du substrat.

$$I_{ins} = \frac{\frac{2,08}{RG^{0,358}} \left(L - \frac{0,145}{RG} \right) + 1,585}{\frac{2,08}{RG^{0,358}} (L + 0,0023RG) + 1,57 + \frac{\ln RG}{L} + \frac{2}{\pi RG} \ln \left(1 + \frac{\pi RG}{2L} \right)} \quad 2.3$$

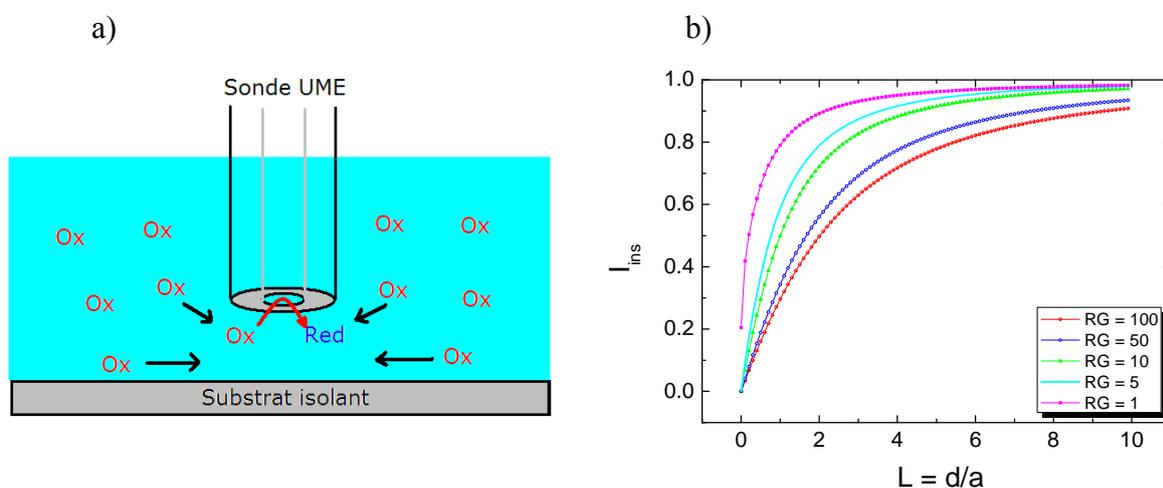


Figure 6 : a) Principe du mode « negative feedback » ; b) Courbes d'approche vers un substrat isolant avec une sonde de $10 \mu\text{m}$ de rayon et différentes valeurs de RG (équation 2.3).

Avec un substrat conducteur, les espèces émises par la sonde peuvent être régénérées par le substrat. C'est pourquoi, le courant augmente quand la sonde s'approche du substrat : c'est le *mode « positive feedback »* (Figure 7a). L'effet du paramètre RG sur une courbe d'approche en *mode « positive feedback »* est négligeable. Si la cinétique de la réaction sur le substrat est rapide (système Nernstien), la courbe d'approche ne dépend que de la distance adimensionnelle sonde – substrat L selon l'équation 2.4 [71]. Cette équation est le résultat de la simulation numérique pour une réaction réversible au substrat :

$$I_{cond} = 0,744993 + \frac{0,758294}{L} + 0,235304 \text{Exp} \left(\frac{-1,683087}{L} \right) \quad 2.4$$

Dans le cas réel, la cinétique de la réaction sur le substrat est finie et la courbe d'approche reflète cette cinétique. Une approximation donnant une expression analytique du courant est souvent utilisée pour des distances L telles que $0,1 \leq L \leq 1,5$ [72] :

$$I_{cond}^{finie} = I_{ins} + \left(\frac{0,78377}{L \left(1 + \frac{1}{KL} \right)} + \frac{0,68 + 0,3315 \text{Exp} \left(\frac{-1,0672}{L} \right)}{1 + \frac{11/KL + 7,3}{110 - 40L}} \right) \left(1 - \frac{I_{ins}}{I_{cond}} \right) \quad 2.5$$

où K est la constante cinétique normalisée :

$$K = k \frac{a}{D} \quad 2.6$$

Une telle analyse tire avantage du fait que le coefficient de transfert de masse (équation 1.10) est en général grand pour une expérience en SECM. En effet, avec l'utilisation d'une microélectrode, le coefficient de transfert de masse est inversement proportionnel à son rayon, alors qu'en *mode « positive feedback »*, le coefficient de transfert de masse (équation 2.7)[73] est inversement proportionnel à la distance sonde-substrat. Comme cette distance peut être rendue bien plus petite que la taille de la sonde, il est possible d'atteindre des coefficients de transfert de masse très élevés (donc d'avoir accès à des cinétiques rapides).

$$m_0^L = \frac{4D}{\pi a} I_{cond}(L) \quad 2.7$$

La Figure 7b illustre les courbes d'approche vers un substrat conducteur pour différentes constantes cinétiques k de la réaction électrochimique sur le substrat. Quand $k \rightarrow 0$, le substrat conducteur se comporte comme un isolant, la courbe d'approche est similaire au cas du *mode « negative feedback »* $I_{cond}^{finie} \rightarrow I_{ins}$. Quand la cinétique est infinie ($k \rightarrow \infty$), la courbe d'approche correspond à celle d'un système Nernstien sur le substrat et on a $I_{cond}^{finie} \rightarrow I_{cond} \cdot I_{ins}$ est le courant normalisé (par rapport au courant de la sonde quand la sonde est loin du substrat) pour le negative feedback, I_{cond}^{finie} est le courant normalisé pour le positive feedback avec une cinétique finie et I_{cond} est le courant normalisé pour le positive feedback avec une cinétique très rapide.

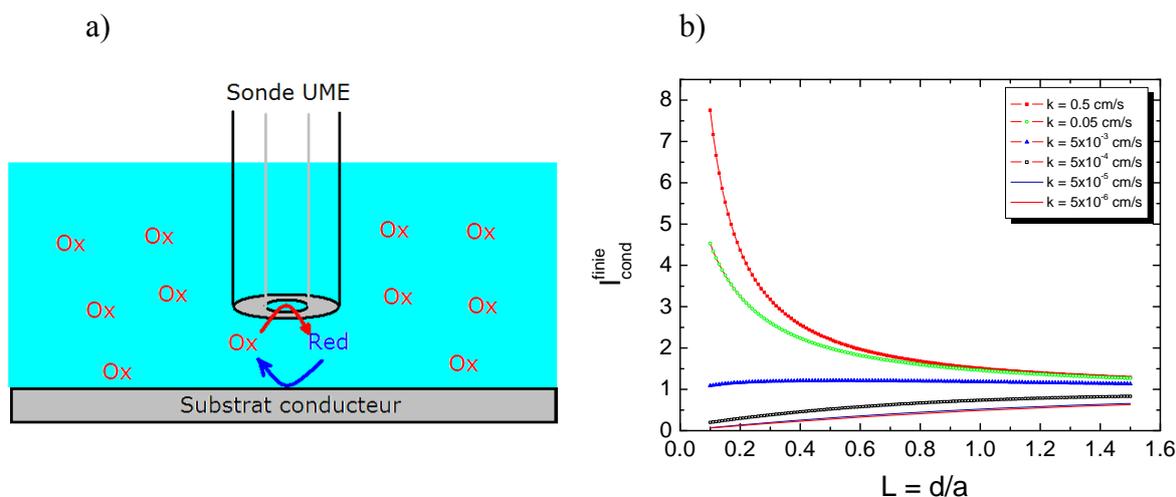


Figure 7 : a) Principe du mode positive feedback ; b) Courbes d'approche vers un substrat conducteur pour différentes valeurs de la constante cinétique k , un rayon de sonde $a = 10 \mu\text{m}$ et un coefficient de diffusion $D = 5 \times 10^{-6} \text{cm}^2 / \text{s}$.

L'effet de RG sur la détermination précise de la cinétique avec une distance sonde-substrat proche de zéro a été récemment examiné par Cornut et coll. [74]. Le problème majeur de cette analyse réside dans la détermination du zéro, c'est-à-dire lorsque la sonde touche le substrat. D'un point de vue expérimental, cette valeur n'est pas facile à déterminer avec une bonne précision, car il est en effet préférable d'éviter tout contact entre la sonde et le substrat qui pourrait endommager l'un des deux. De plus, l'extrémité de la microélectrode ne sera jamais parfaitement parallèle avec le plan formé par le substrat. Considérant que la distance de contact entre la sonde et le substrat n'est pas exactement zéro, le paramètre adimensionnel K peut être déterminé précisément seulement si $0,1 < K < 1,8$ [74]. Dans le cas d'une cinétique plus rapide, *i.e.* pour $K > 3$, le zéro doit être connu pour pouvoir déterminer la constante cinétique.

2.2.2. Modes générateur / collecteur

Le mode générateur / collecteur peut être réalisé de deux façons différentes : soit le substrat est générateur et la sonde est collectrice (SG/TC), soit à l'inverse, la sonde est génératrice et le substrat est collecteur (TG/SC). Le mode le plus utilisé est sans aucun doute le mode substrat générateur / sonde collectrice où des espèces électroactives qui sont formées sur le substrat sont détectées par une sonde ampérométrique ou potentiométrique. L'avantage de la sonde potentiométrique [75] est qu'elle est passive (c'est-à-dire qu'elle ne

perturbe pas le profil de concentration des espèces générées) [76,77]. Une approche originale a été proposée par le groupe d'Amatore [78] avec l'utilisation de nanoélectrodes en mode ampérométrique. La miniaturisation de la sonde permet alors de négliger la consommation des espèces lors de la réaction électrochimique pour la détection et avec une distance sonde-substrat supérieure à la taille de la couche de diffusion de la nanoélectrode l'influence de la sonde sur le substrat n'est pas observé.

Le mode générateur / collecteur fonctionne avec un transport de masse, non contrôlé, contrairement au mode feedback qui localise la réaction sur le substrat immédiatement sous la sonde. C'est pourquoi, le mode feedback donne une meilleure résolution latérale pour les expériences d'imagerie. Cependant, le mode générateur / collecteur offre une sensibilité plus grande que le mode feedback. Lorsque la région active sur le substrat est macroscopique, des mesures quantitatives des espèces émises par le substrat être obtenues à partir du courant en régime transitoire de la sonde. Le profil de concentration des espèces émises par le substrat en réponse à un saut de potentiel est donné par :

$$c(x,t) = c^* \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad 2.8$$

Le courant de la sonde contrôlé par la diffusion est calculé par l'équation 1.3. Ces équations sont applicables si la distance sonde-substrat adimensionnelle est supérieure à 3 $\left(L = \frac{d}{a} > 3\right)$ pour que l'effet « *positive feedback* » n'intervient pas la détection des espèces émises par le substrat [38]. La Figure 8a montre la courbe d'approche en mode SG/TC quand une sonde de 10 μm de rayon s'approche d'un substrat macroscopique. Le produit émis par une réaction redox du substrat est collecté à la sonde.

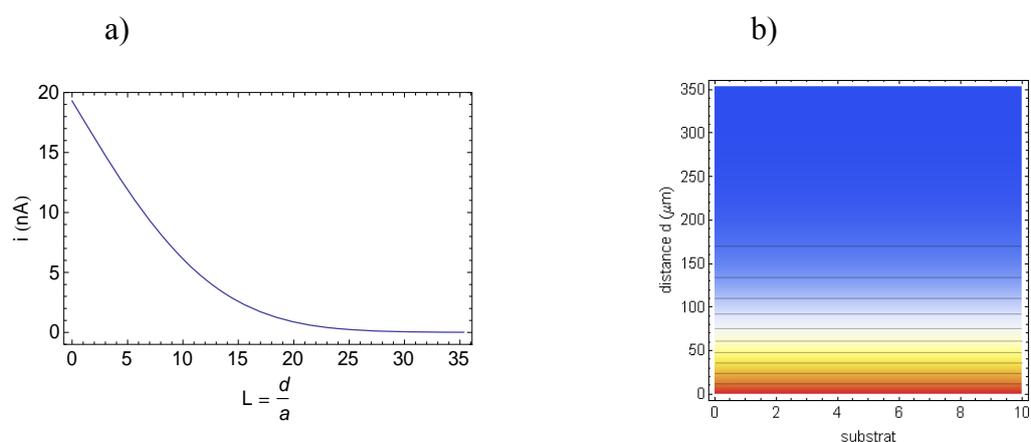


Figure 8 : SECM en mode substrat générateur / sonde collectrice : a) courant de la sonde en fonction de la distance sonde-substrat, b) profil de concentration de l'espèce émise par le substrat, $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$, $a = 10 \mu\text{m}$, $\text{RG} = 3$, $c^* = 10 \text{ mM}$, temps $t = 10 \text{ s}$.

De manière analogue à la technique de l'électrode tournante à disque – anneau (ETDA), un *coefficient de capture* (N) peut être défini comme étant le rapport entre le courant de la sonde et celui du substrat :

$$N = \frac{I_{sonde}}{I_{sub}} \quad 2.9$$

Sanchez-Sanchez et coll. [79] ont proposé une formule empirique pour le coefficient de capture maximum dans le cas d'un substrat de petite dimension (inférieur à $200\mu m$) :

$$N = A + B\left(\frac{d}{a/a_{sub}}\right) + C\left(\frac{d}{a/a_{sub}}\right)^2 + D\left(\frac{d}{a/a_{sub}}\right)^3 \quad 2.10$$

a_{sub} est le rayon du substrat, A, B, C et D sont des paramètres dont les valeurs numériques sont données dans la référence [79]: $A = 101,01$; $B = -1,6114$; $C = 0,01583$; $D = -6,43 \times 10^{-5}$. Selon ces auteurs, en mode substrat générateur – sonde collectrice de la SECM, la gamme des valeurs a_{sub} dans l'équation 2.10 est limitée : $200\mu m$ maximum si l'on veut obtenir le régime stationnaire au substrat ; pour des valeurs plus grandes de rayon du substrat, on observe des comportements transitoires.

Le coefficient de capture en régime stationnaire est dépendant de la distance sonde-substrat, de la taille de la sonde, de la géométrie et de la taille du substrat. Ce coefficient augmente si la distance sonde-substrat diminue ou si la taille du substrat diminue. Dans le cas général, les dimensions du substrat sont très supérieures à celles de la sonde ce qui génère un coefficient de capture très faible.

2.2.3. Mode interrogation de surface

Récemment, en 2009, l'équipe de Bard [64-67] a développé le mode interrogation de surface avec le SECM (SI – SECM). Ce mode de fonctionnement est basé sur le mode feedback en régime transitoire pour la détection et la quantification directe des espèces adsorbées à la surface de l'électrode. Une espèce est générée à la sonde et va réagir avec des espèces adsorbées sur le substrat. Quand la sonde est placée suffisamment proche du substrat, l'effet « *positive feedback* » est observé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'espèces adsorbées sur le substrat. Cette interrogation du substrat par la sonde est dépendante du temps (d'où la notion de transitoire) et peut être utilisée pour quantifier la somme des contributions correspondant aux intermédiaires adsorbés.

Afin d'illustrer le principe du mode SI – SECM, considérons le cas suivant. Une espèce titrante A^+ générée à la sonde va réagir avec l'espèce adsorbée B_{ads} . Une boucle de type « *positive feedback* » a lieu jusqu'à épuisement de B_{ads} sous la sonde. Les réactions qui se déroulent sont donc (Figure 9 [67])

à la sonde :



sur le substrat :



Connaissant la distance sonde-substrat, il est alors possible d'analyser les courbes temporelles d'évolution du courant et de remonter à la concentration surfacique des espèces adsorbées.

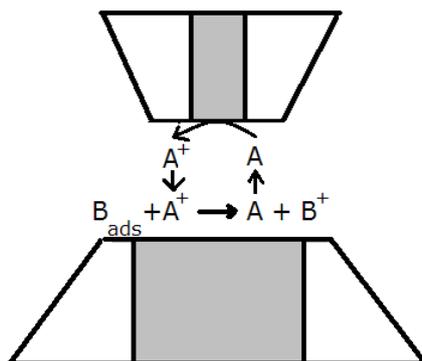


Figure 9 : Principe du mode interrogation de surface (SI – SECM) pour une mise en évidence de l'espèce adsorbée B_{ads} [67].

2.3. Applications

La technique SECM profite des avantages des microélectrodes et de l'interaction entre le substrat et la sonde pour ses applications analytiques. Le mode « *positive feedback* » est utilisé pour la mesure de cinétiques hétérogènes ou homogènes. En effet, nous avons vu dans la partie précédente qu'une cinétique hétérogène de transfert de charge est mesurable seulement lorsque la valeur de la constante électrocinétique k_0 est inférieure au coefficient de transfert de masse m en mode « *positive feedback* » (équation 2.7).

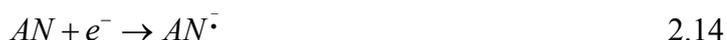
Ce coefficient de transfert de masse est dépendant de la taille de la microélectrode et de la distance sonde-substrat. En utilisant une ultramicroélectrode, ce coefficient de transfert

est très élevé ce qui permet de mesurer une cinétique rapide. Quand la taille de la sonde est diminuée à des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres ou moins (on parle alors de nanoélectrodes ou de nanodes), des cinétiques hétérogènes très rapides et inaccessibles avec des techniques classiques peuvent être mesurées. De plus, la valeur du coefficient de transfert de masse peut alors être augmentée en utilisant le SECM en mode feedback. La valeur de ce coefficient est en effet inversement proportionnelle à la distance sonde-substrat. A titre d'exemple, pour $FcMeOH / FcMeOH^+$ dans 0,2 M $NaCl$ la constante électrocinétique obtenue par SECM est de $k^0 = 6,8 \text{ cm}^2 / s$; celle du système $Ru(NH_3)_6^{3+} / Ru(NH_3)_6^{2+}$ dans 0,5 M KCl a été déterminée à $k^0 = 17 \text{ cm}^2 / s$ [80].

Le SECM est aussi utilisé pour l'étude des intermédiaires réactionnels qui ont une durée de vie très courte. Le temps de diffusion entre la sonde et le substrat se calcule selon :

$$t = \frac{d^2}{2D} \quad 2.13$$

En supposant que la distance sonde-substrat est $d = 1 \mu m$ et que le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive est $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / s$, on obtient un temps caractéristique de 1 ms. Récemment, Mirkin et coll. [81] ont réalisé des expériences avec une distance sonde-substrat nanométrique avec une nano pipette de rayon $a = 8 \text{ nm}$. La gamme de temps accessible est alors de l'ordre de la nanoseconde. Un exemple d'application a été donné avec l'étude du mécanisme de dimérisation de l'acrylonitrile avec le SECM [82]. Ce mécanisme se décompose selon les trois étapes successives suivantes :



L'intermédiaire $AN^{\cdot-}$ est détecté par la sonde SECM quand la sonde est proche du substrat et la constante cinétique homogène de cette réaction est très élevée ($6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Comme le mode SG / TC est peu ou pas sensible à la morphologie du substrat, il est pratique pour visualiser de l'activité catalytique. Le mode SG / TC a également été utilisé pour déterminer le profil de concentration de l'oxygène photosynthétisé par des feuilles de plante [83]. De la même façon, l'activité de la réaction de réduction de l'hydrogène (HER) sur des substrats de platine et d'or a été étudiée. La sonde utilisée est une ultramicroélectrode

en mode ampérométrique pour mesurer la concentration de l'hydrogène dissous émis par le substrat.

Le mode sonde génératrice / substrat collecteur a été mis en œuvre pour visualiser l'activité électrochimique de différents matériaux. L'avantage de cette approche est un flux généré constant et élevé par la sonde vers le substrat. Bard et coll. [84] ont utilisé ce mode pour visualiser l'efficacité de la réduction d'oxygène de différents catalyseurs déposés sur un même substrat de carbone. Pour les études de systèmes biologiques, les modes feedback et le mode SG / TC sont souvent utilisés. Le *mode negative feedback* [85] est choisi pour évaluer la distance entre la sonde et le substrat et pour localiser l'échantillon biologique. Le mode SG / TC [86] est généralement préféré pour la caractérisation électrochimique, car au contraire du mode feedback, ce mode utilise l'ultramicroélectrode comme un sonde passive qui ne perturbe pas la concentration locale et qui est indépendante de la réaction du substrat.

La SECM peut aussi être appliquée à des études de corrosion, des régions actives et passives pouvant être visualisées ou des piqûres créées par une génération locale d'ions agressifs comme les ions halogénures Cl^- , Br^- , ou encore les ions HS^- . Par exemple, la corrosion par piqûre du fer dans différents milieux a été étudiée par SECM en contrôlant la concentration locale d'ions Cl^- [53,87]. L'avantage de la SECM pour cette étude est l'utilisation de la sonde comme source locale d'ions Cl^- permettant d'obtenir des concentrations très élevées (supérieures à 1M) dans un volume très faible. Deux approches ont été développées pour la génération des ions Cl^- : par la réduction électrochimique d'un halogénure organique CCl_3COOH à une microélectrode en or [88] ou par réduction d'un dépôt de chlorure d'argent formé au préalable sur une microélectrode d'argent [87,89]. Dans ce dernier cas, il a en outre été montré qu'il était possible de coupler le SECM avec une microbalance à cristal de quartz afin de caractériser la phase d'initiation et de propagation d'une piqûre unique sur le fer.

Le SECM est aussi un outil pour les études de piles à combustible. Contrairement à presque tous les autres systèmes redox, la cinétique de réduction du proton en dihydrogène dépend fortement des propriétés électrocatalytiques et des réactions d'adsorption du substrat sur lequel se déroule la réaction. Dans ce type d'étude, le couple H^+ / H_2 est utilisé comme médiateur dans le *mode positive feedback* de la SECM [90-93]. La réaction globale est donnée par :



Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature, les réactions élémentaires mises en jeu étant :



Nous reviendrons ultérieurement sur ces mécanismes qui feront l'objet d'une étude approfondie par SECM en mode courant alternatif. Les équations 2.3, 2.4 et 2.5 peuvent être utilisées pour la détermination de la constante cinétique de chaque étape. De même, la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) est une autre réaction importante à la cathode de piles à combustible. Le mécanisme de ces réactions est souvent compliqué, mais il peut être représenté soit par un échange simultané de 4 électrons (réaction 2.21), soit par deux échanges successifs de 2 électrons (réactions 2.22 et 2.23):



Comme ces réactions sont irréversibles, le *mode positive feedback* ne peut pas être utilisé et elles sont étudiées avec le mode SC / TG [94,95]. La sonde est positionnée à une distance comprise entre $0.5a$ et $3a$ au dessus du substrat qui génère O_2 . Le courant mesuré est alors proportionnel à l'activité catalytique du substrat. Le mode SI – SECM a été récemment utilisé pour les études de l'oxygène adsorbé [65], du monoxyde de carbone CO_{ads} [67], et de l'hydrogène [66] sur des substrats de platine et d'or. Le SECM est une technique qui continue de se développer et qui trouve des applications pour la caractérisation de topographie d'interfaces, d'études de cinétiques homogènes ou hétérogènes, de systèmes biologiques, de réactions catalytiques, de la corrosion... Les développements de la SECM couplé avec d'autres techniques de mesure (comme la microbalance, les mesures d'impédance, les microscopies en champs proche...) n'ont pas été présentés ici, mais sont également prometteurs.

3. ÉLECTRODE TOURNANTE À DISQUE - ANNEAU

3.1. Introduction

L'électrode à disque tournant (EDT) et l'électrode tournante à disque-anneau (ETDA) sont des techniques électrochimiques répandues depuis les années 1960. Elles profitent des avantages d'un transport de matière élevé et d'un régime de diffusion convective contrôlé.

Les principes et les applications du mode transport par la convection de l'électrode à disque tournant seront abordés dans une première partie. Dans une seconde partie, la description et le principe de l'ETDA ainsi que les similarités entre l'ETDA et la SECM seront présentés.

3.2. L'électrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant (EDT) est un système permettant de contrôler la convection à une électrode et pour lequel la description des conditions hydrodynamiques admet des solutions analytiques en régime stationnaire. Considérons une EDT tournant à une vitesse de rotation Ω (*tour / min*) ou avec une vitesse angulaire $\omega = 2\pi f$ (*rad / s*). À l'interface, le transport de matière est donc contrôlé à la fois par la diffusion et par la convection. La Figure 10a montre que l'augmentation du transport de masse pour une électrode à disque tournant est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation selon [2]:

$$m_0^{EDT} = \frac{D}{\delta} = 0.62D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6} \quad 3.1$$

L'équation 3.1 est obtenue en résolvant l'équation de diffusion – convection en régime stationnaire :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad 3.2$$

Il faut que la dimension de l'électrode soit suffisamment petite par rapport aux dimensions de la cellule afin que l'écoulement ne soit pas perturbé par les parois de celle-ci. Avec une vitesse de rotation très élevée, le régime turbulent intervient. Il faut se limiter à un nombre de Reynolds inférieur à $2 \cdot 10^5$ [2]. Le nombre de Reynolds est un nombre sans dimension utilisé en mécanique des fluides, représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Finalement, le domaine d'applicabilité de cette relation est [2]:

$$100 \text{ tr / min} < \Omega < 10000 \text{ tr / min} \quad 3.3$$

En régime stationnaire, le courant est limité par le transport de masse et est calculé selon l'équation (3.4) connue sous le nom d'équation de Levitch.

$$i_{\text{lim}} = \frac{nFADc^*}{\delta} = 0.62nFAD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c^* \quad 3.4$$

où c^* est la concentration initiale.

La Figure 10b montre la courbe courant – tension en régime stationnaire d'une EDT pour une cinétique rapide. L'équation 3.4 peut être utilisée pour calculer le coefficient de diffusion D en faisant varier la vitesse de rotation, pour calculer le nombre d'électrons échangés, ou pour déterminer la concentration des espèces en solution.

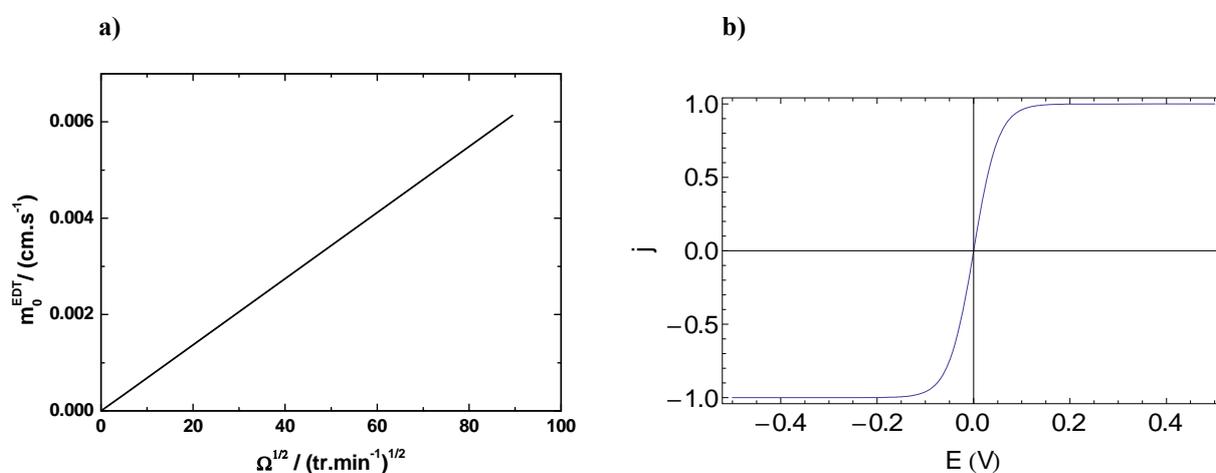


Figure 10 : a) Évolution du coefficient de transfert de masse pour une électrode à disque tournant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, b) Courbe courant – tension en régime de diffusion convective stationnaire pour un système électrochimique rapide.

Dans le cas d'un système rapide, l'utilisation de l'équation de Nernst permet de calculer le nombre d'électrons échangé et le potentiel standard E^0 . Dans le cas d'un système lent ou quasi-réversible, l'utilisation de l'équation de Koutecky – Levitch [2] permet de déterminer le coefficient de transfert de charge α et la constante électrocinétique k^0 .

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{FA \left(k_0 \text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} \Delta E\right) \right) c^*} + \frac{1}{i_{\text{lim}}} \quad 3.5$$

3.3. L'électrode tournante à disque anneau

L'ETDA, mise au point par Frumkin et Nekrasov en 1959 [96], utilise deux électrodes de travail comme la SECM : une électrode-disque et une électrode-anneau. Avec l'électrode tournante à disque-anneau [97,98], une espèce peut être générée sur le disque, et

selon sa durée de vie, être détectée sur l'anneau afin d'étudier les mécanismes réactionnels [99-101]. L'analogie entre la SECM et l'ETDA est évidente : une espèce émise par le substrat peut être détectée par la sonde.

De plus, lorsque cette technique est appliquée en régime non stationnaire de polarisation du disque, il est aussi possible de mettre en évidence des intermédiaires réactionnels adsorbés à l'électrode. La théorie de l'ETDA en régime transitoire a largement été développée dans les années 1970 par le groupe d'Albery [102]. Nous voulons développer la SECM en régime transitoire pour l'étude des réactions intermédiaires. C'est la raison pour laquelle nous allons, dans cette partie, présenter la technique de l'ETDA en régime transitoire afin d'en comprendre les principes pour les appliquer au développement du ac-SECM en mode générateur / collecteur.

Le fonctionnement de la SECM est similaire à celui de l'ETDA : transport entre un substrat (ou une électrode-disque) et une sonde (ou une électrode-anneau). Lors de l'utilisation de l'ETDA, le disque et l'anneau sont polarisés à des potentiels différents par un bipotentioestat de façon analogue au SECM. Cependant, le SECM permet de bénéficier d'une résolution spatiale inaccessible avec l'ETDA.

3.3.1. Coefficient de transfert de masse

La technique de l'ETDA consiste à mesurer simultanément les courants du disque et de l'anneau. Elle est en réalité basée sur la comparaison du courant de disque et du flux de matière sur l'anneau. Le flux de matière émis par le disque de l'ETDA est dépendant du transport par diffusion convective, c'est-à-dire de la vitesse de rotation de l'électrode. De par la diffusion convective, le coefficient de transfert de masse m_0 est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de manière analogue au cas de l'électrode à disque tournant simple comme défini par l'équation 3.1.

La technique SECM a largement été développée pour utiliser principalement des méthodes électrochimiques stationnaires. En mode substrat générateur / sonde collectrice un flux de matière est émis par le substrat et une fraction des espèces générées est capturée par la sonde (UME). Contrairement à l'ETDA, le transport convectif entre les deux électrodes peut être négligé dans le cas de la SECM car le substrat est immobilisé et seul le transport par diffusion est à considérer. Dans cette configuration, le coefficient de transfert de masse est contrôlé par les dimensions de la microélectrode, mais également par la distance sonde-substrat [37] (voir l'équation 2.7). Lorsque la distance L est grande, le courant de sonde est

indépendant de L ($I_{cond}(L)=1$) et m_0 est proportionnel à D/a . Inversement, lorsque L diminue, m_0 augmente et est proportionnel à D/d .

Le flux de matière émis par le disque de l'ETDA augmente quand la vitesse de rotation augmente selon l'équation (3.1). De la même manière, quand la distance sonde-substrat diminue, le coefficient de transfert de masse augmente dans le cas de la SECM. L'avantage de la SECM est la possibilité d'atteindre des valeurs du coefficient de transfert de masse qui sont difficilement accessibles expérimentalement avec l'ETDA. La Figure 11 montre qu'avec une microélectrode de rayon $5 \mu\text{m}$, le transport de masse atteint $0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$ ce qui est équivalent à une vitesse de rotation de 5500 tours/min pour une électrode tournante (avec $D = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $\nu = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$).

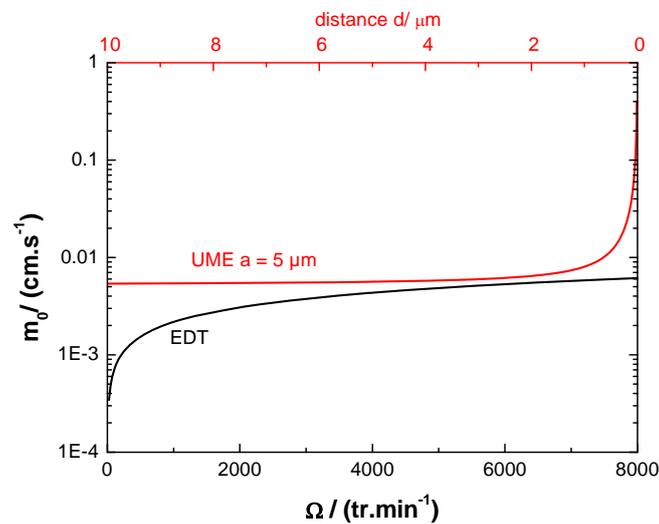


Figure 11 : Effet du mode positive feedback sur le transport de masse d'une microélectrode de $5 \mu\text{m}$ de rayon en fonction de la distance (courbe rouge) et effet de la vitesse de rotation sur le transport de masse d'une électrode à disque tournante (courbe noire); calcul pour $D = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $a = 5 \mu\text{m}$ et $\nu = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Il est possible d'augmenter le transport de masse à une microélectrode en utilisant le *mode positive feedback* avec le SECM. La distance sonde-substrat joue un rôle analogue à la vitesse de rotation pour une EDT (La Figure 11). Par exemple, le transport de masse pour une microélectrode de rayon $5 \mu\text{m}$ positionnée à $5 \mu\text{m}$ du substrat ($L=1$) est amélioré de 60% ($0,008 \text{ cm}^2/\text{s}$) par rapport de celui d'une microélectrode positionnée loin du substrat ($0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$).

3.3.2. Régime stationnaire

L'ETDA est constituée d'un disque (rayon r_1) et d'un anneau (rayon interne r_2 et rayon externe r_3), séparés par un anneau isolant (Figure 12a). Les deux caractéristiques importantes de l'ETDA sont :

le coefficient de capture N_t correspondant au rapport du courant de l'anneau et de celui du disque :

$$N_t = \frac{I_A}{I_D} \quad 3.6$$

et le coefficient d'écran de l'électrode disque sur une espèce présente en solution, défini comme le rapport entre le courant de l'anneau dans le cas d'une réaction se déroulant de façon compétitive sur le disque I_A et le courant de l'anneau lorsqu'il est seul I_A^0 .

$$S = \frac{I_A}{I_A^0} \quad 3.7$$

L'établissement d'une expression analytique de N_t nécessite la connaissance du courant limite stationnaire de l'anneau I_A . Le coefficient N_t ne dépend que des caractéristiques géométriques de l'électrode, c'est-à-dire des paramètres r_1 , r_2 et r_3 et de la vitesse de rotation. La Figure 12b illustre la dépendance théorique du coefficient de capture N_t calculé en fonction de l'épaisseur de l'anneau $r_3 - r_2$: plus les dimensions de l'anneau sont grandes, plus le rendement de capture est élevé [102].

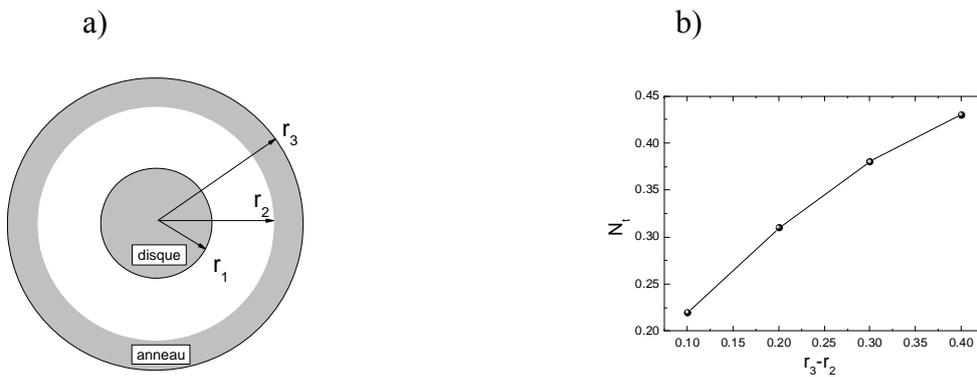


Figure 12 : a) Représentation d'une électrode tournante à disque-anneau avec ses paramètres caractéristiques ; b) Rendement de capture calculé N_t en fonction de la taille de l'anneau ($r_3 - r_2$) pour $r_1 = 1$ mm et $r_2 = 1,1$ mm [102].

Supposons que le circuit de régulation du disque soit ouvert, il n'y a donc pas d'influence du disque sur l'anneau et le courant limite I_A^0 de l'anneau suit l'équation de Levitch – équation 3.4. En régime de convection forcée, l'équation (3.4) est valable pour l'ETDA quand il n'y a pas d'influence du disque sur l'anneau ou inversement, quand il

n'y a pas d'influence de l'anneau sur le disque. Si le potentiel du disque est maintenant égal de celui de l'anneau, une fraction des espèces électroactives sera transformée sur le disque, le courant limite I_A de l'anneau sera alors inférieur à I_A^0 . C'est ce qu'on appelle l'effet d'écran défini précédemment par l'équation 3.7. Le coefficient d'écran S ne dépend que des caractéristiques géométriques de l'électrode. L'équation (3.8) [102] montre que la réalisation d'électrodes à anneau mince ($r_3 \approx r_2$) permet de réduire au maximum l'effet d'écran.

$$S = 1 - N_t \left(\left(\frac{r_3}{r_1} \right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^3 \right)^{-2/3} \quad 3.8$$

Pour l'ETDA, l'équation de la diffusion convective, en coordonnées cylindriques – équation 3.9 doit être résolue. On notera cependant que le transport radial par diffusion est négligeable devant le transport convectif [103] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_r \frac{\partial C}{\partial r} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 3.9$$

Albery et Bruckenstein [103] ont établi une expression semi-analytique pour N_t :

$$N_t = 1 - \Psi \left(\frac{B_1}{B_2} \right) + B_2^{2/3} (1 - \Psi(B_1)) - (1 + B_1 + B_2)^{2/3} \left(1 - \Psi \left(\frac{B_1}{B_2} (1 + B_1 + B_2) \right) \right) \quad 3.10$$

où B_1 , B_2 , Ψ sont des constantes fonctions de la géométrie de l'électrode ETDA définie par les cotes r_1 , r_2 et r_3 .

$$B_1 = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^3 - 1 \quad 3.11$$

$$B_2 = \left(\frac{r_3}{r_1} \right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^3 \quad 3.12$$

$$\Psi(x) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \text{Ln} \left(\frac{(1+x^{1/3})^3}{1+x} \right) + \frac{3}{2\pi} \text{Arctg} \left(\frac{2x^{1/3}-1}{\sqrt{3}} \right) + \frac{1}{4} \quad 3.13$$

Le coefficient de capture est une valeur indépendante des conditions hydrodynamiques et ne dépend donc que de la géométrie adimensionnelle de l'électrode définie par les rapports entre r_1 , r_2 et r_3 .

Dans le cas de la SECM, l'équation de la diffusion qui doit être résolue se met sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad 3.14$$

Une formule empirique pour le coefficient de capture maximum dans le cas d'un substrat de petite dimension (<200 μm) a été présentée dans partie 2 (équation 2.10).

3.3.3. Régime non stationnaire

Depuis les travaux du groupe d'Albery [97,98,102,103] du début des années soixante-dix, la technique de l'électrode tournante à disque-anneau (ETDA) en régime non stationnaire de polarisation du disque permet de mettre en évidence la formation sur le disque de phases superficielles avec une limite de détection inférieure à la monocouche. Tsuru et coll. [104] ont également adapté le même principe pour un couple électrode génératrice – électrode détectrice dans des conditions hydrodynamiques différentes pour mettre en évidence les différents mécanismes de dissolution du fer. Lorsque cette technique est appliquée en régime non stationnaire de polarisation du disque, Benzekri et coll. [105,106] ont défini un coefficient de capture complexe et ont utilisé cette technique pour l'analyse de l'étape de passivation du fer. Dans ce mode de fonctionnement, on s'intéresse à un régime sinusoïdal de modulation de la polarisation du substrat [105,107] :

$$N_t(\omega) = \frac{\Delta\Phi_A(\omega)}{\Delta\Phi_D(\omega)} \quad 3.15$$

où ω est la pulsation du signal perturbateur ($\omega = 2\pi f$), Φ_A est le flux de matière collectée par l'anneau et Φ_D est le flux de matière émises au disque. Notons que ce coefficient de capture est une fonction de transfert sans dimension.

Dans le cas de l'ETDA, ce coefficient de capture $N_t(\omega)$ peut être déterminé expérimentalement ou par l'expression proposée par Albery et coll. [108] :

$$N_t(\omega) = \frac{\exp(\beta - \alpha\sqrt{j\bar{\omega}})}{1 + (\chi + \sqrt{j\bar{\omega}})^{-1}} N_t(0) \quad 3.16$$

où $\bar{\omega}$ est la fréquence réduite donnée par :

$$\bar{\omega} = 1,57 Sc^{1/3} \frac{f}{\Omega} = 1,57 \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \frac{f}{\Omega} \quad 3.17$$

Les paramètres α , β , et χ dépendent uniquement des caractéristiques géométriques de l'ETDA. La Figure 13 illustre le calcul pour une ETDA avec $r_1 = 0,14$ cm, $r_2 = 0,15$ cm, $r_3 = 0,21$ cm. $N_t(0)$, identique au coefficient de capture stationnaire, est déterminé à partir de l'équation 3.10 pour $r_1 = 0,14$ cm, $r_2 = 0,15$ cm, $r_3 = 0,21$ cm ($N_t(0) = 0,49$) et les paramètres α, β, χ sont évalués à partir des tables de données de la référence [109] par extrapolation de r_3/r_2 et interpolation de r_2/r_1 . Les valeurs obtenues sont $\alpha = 2,3$, $\beta = 1,8$ et $\chi = 0$. Cependant, il faut aussi remarquer que l'équation 3.16 n'est valable que sur un domaine restreint de valeurs de fréquences réduites ($1 < \bar{\omega} < 16$), ce qui correspond à des fréquences $3\text{Hz} < f < 50\text{Hz}$ (en considérant une vitesse de rotation de 3600 tours/min, $D = 6 \cdot 10^{-6}$ cm²/s et $\nu = 0,01$ cm²/s). Si la perturbation en potentiel se fait à une fréquence supérieure à 50 Hz, la composante sinusoïdale de N est zéro. Cela signifie que l'on ne peut pas mettre en évidence des étapes rapides par cette technique. Quand la fréquence tend vers une valeur très basse, $N(\omega)$ tend vers la valeur limite de N stationnaire.

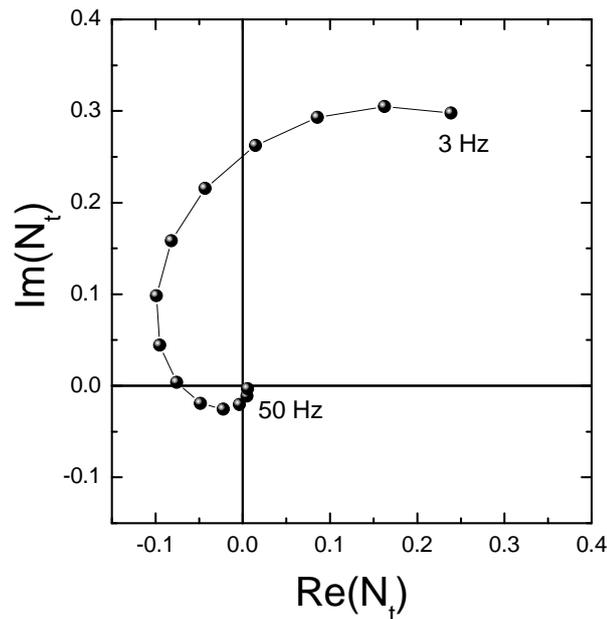
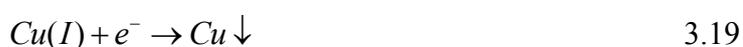


Figure 13 : Diagramme de Nyquist du coefficient de capture hydrodynamique $N_t(\omega)$ pour une ETDA ; données du calcul : $\Omega=3600$ tours/min, $D=6 \cdot 10^{-6}$ cm²/s et $\nu=0,01$ cm²/s, la géométrie de l'ETDA est définie par $r_1 = 0,14$ cm, $r_2=0,15$ cm, $r_3=0,21$ cm.

3.4. Applications

Les applications sont principalement dans le domaine de l'analyse électrochimique et en particulier dans l'étude des mécanismes réactionnels, de détection et d'identification d'espèces intermédiaires de courte durée de vie.

En régime stationnaire, l'ETDA a par exemple été utilisée pour mettre en évidence des intermédiaires de Cu(I) dans la réaction de réduction de CuCl₂ en milieu aqueux [110]. Le voltammogramme obtenu à l'électrode à disque fait apparaître deux vagues de réduction correspondant aux réactions :



En imposant à l'électrode anneau un potentiel correspondant à la réoxydation de Cu(I) en Cu(II), le passage de l'intermédiaire réactionnel Cu(I) est donc détecté sur l'anneau. Dans le cas de la réduction de Cu(II) en milieu acide sulfurique, le voltammogramme présente une seule vague correspondant à la formation du Cu(0). Cependant, grâce à l'ETDA, il a pu être montré que la réduction des ions Cu(II) passe par l'intermédiaire Cu(I) avec un potentiel de réduction très proche de celui de la formation de cuivre métallique.

La cinétique homogène d'une réaction intermédiaire peut être étudiée en utilisant la voltammétrie en régime de convection forcée. Le décalage en potentiel de la vague de réduction du complexe Co(II)Saloph en absence et en présence de chlorure de benzyle permet de calculer la constante cinétique de la réaction chimique entre l'intermédiaire Co(I)Saloph et le chlorure de benzyle [111].

L'ETDA en régime stationnaire peut aussi être utilisée pour les études du mécanisme de passivation. La réponse du rendement de capture N permet de déterminer le mécanisme de passivation et de formation du film passif [112].

En régime transitoire, la réponse de l'ETDA a été utilisée pour l'étude de la formation des intermédiaires et de la cinétique des processus se déroulant sur le disque. La corrosion, la dissolution active et la passivation du fer et des alliages Fe-Cr en milieu acide ont été examinées par Benzekri et coll. [107]. En modulant sinusoïdalement la polarisation du disque, le courant complexe de l'anneau reproduit fidèlement le flux de matière émis par le disque. La capacité différentielle $\frac{\Delta Q}{\Delta E}(\omega)$ a pu ainsi être calculée et fournit la charge réellement stockée pendant la passivation de fer et ses alliages, contrairement à l'impédance.

Le potentiel de l'anneau peut être choisi pour collecter sélectivement des espèces électroactives. Pendant la passivation du disque de fer, l'anneau est polarisé soit cathodiquement soit anodiquement pour détecter respectivement les ions ferriques ou les ions ferreux émis par le disque.

La vitesse de rotation peut aussi être modulée sinusoïdalement pour augmenter la sensibilité du signal recueilli sur l'anneau [113]. Par exemple, cette technique a permis de caractériser de façon quantitative le chrome dissous dans un alliage [114]. Il faut cependant noter que les courbes obtenues nécessitent certaines manipulations mathématiques afin d'en extraire les paramètres pertinents. Il faut en particulier prendre en compte des facteurs correctifs pour corriger l'écart entre le courant d'anneau et le flux émis par le disque, des phénomènes parasites du coefficient de capture (charge de la capacité de double couche et couplage ohmique entre le disque et l'anneau). Ces facteurs peuvent être déterminés expérimentalement sur des systèmes modèles.

Chapitre 2 : INSTRUMENTATION ET MODELES THEORIQUES

4 : Le dispositif SECM
5 : Fonction de transfert complexe en ac - SECM
6 : Modèle pour l'adsorption / désorption

4. LE DISPOSITIF SECM

4.1. Le SECM en régime stationnaire

Les principaux procédés expérimentaux et les techniques utilisées dans ce travail de thèse ont été développés au laboratoire. Dans cette partie, les différents montages, la fabrication des ultramicroélectrodes et la validation de la technique sont présentés. Le SECM en mode courant alternatif (ac-SECM) sera présenté dans la partie suivante.

Le SECM développé au laboratoire est évolutif en fonction des applications envisagées. Un appareillage classique de microscopie électrochimique est composé de quatre parties principales :

- le système de positionnement ;
- le système de régulation électrochimique (bipotentiostat) ;
- les électrodes de travail (la microélectrode et le substrat) ;
- le programme de contrôle de l'expérience.

La Figure 14 montre le dispositif SECM développé au laboratoire. Avec ce montage il est aussi possible d'effectuer toutes les mesures classiques en électrochimie (chronoampérométrie, voltammétrie, spectroscopie d'impédance...). La mesure du courant de la microélectrode qui est en général de l'ordre du nano ou du picoampère, demande une très grande précision ainsi qu'un rapport signal/bruit élevé. La cellule électrochimique est fixée sur une plaque anti-vibration, l'ensemble du montage étant placé sur une table très lourde afin d'atténuer les vibrations. La cage de Faraday est reliée à la masse du secteur afin de protéger les mesures des effets des champs extérieurs.

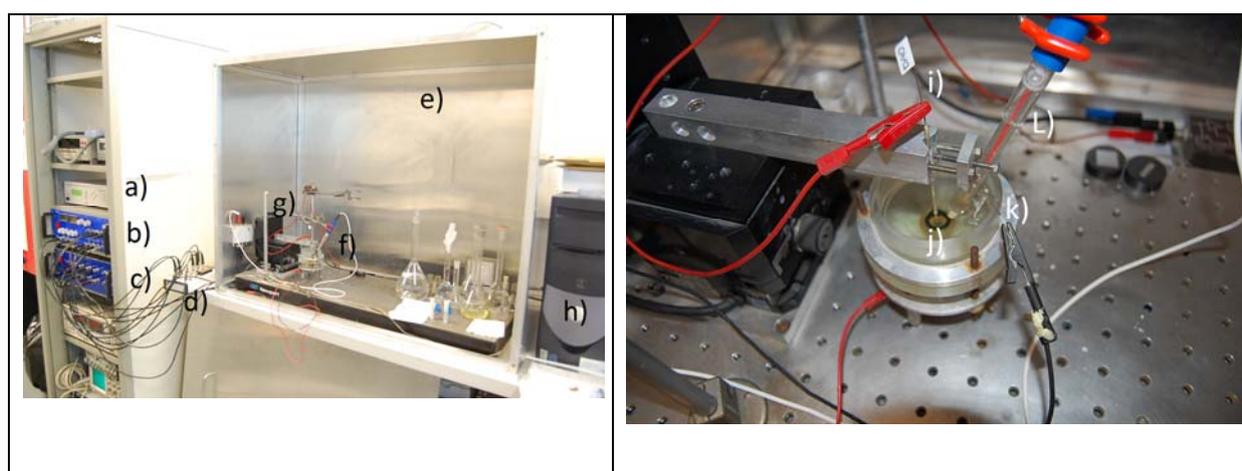


Figure 14 : Système SECM développé au laboratoire : a) contrôleur pour les moteurs, b) bipotentiostat, c) filtre, d) carte d'acquisition AD/DA, e) cage de Faraday, f) cellule électrochimique, g) système de positionnement, h) ordinateur pour piloter les expériences, i) électrode de travail 1 : ultramicroélectrode, j) électrode de travail 2 : substrat, L) électrode de référence, k) contre-électrode.

4.1.1. Le système de positionnement

Le système de positionnement sert à amener la sonde avec précision au voisinage de l'interface à caractériser. L'information obtenue est la distance sonde-substrat d , ainsi que la position (x,y) de la sonde dans un plan parallèle à celui du substrat.

Le SECM du laboratoire est équipé d'un système de positionnement à courant continu (VP – 25XA, Newport), avec un débattement de 25 mm selon les trois axes, piloté par un contrôleur de mouvement (ESP 300, Newport) permettant une résolution spatiale de 100 nm avec une répétabilité bi-directionnelle inférieure à 100 nm.

4.1.2. Le système de régulation

Comme le SECM utilise deux électrodes de travail, le courant ou le potentiel de la sonde ainsi que le potentiel ou le courant du substrat doivent être contrôlés. C'est pourquoi, un bipotentiostat est indispensable.

Un bipotentiostat à masse unique n'utilisant que quatre électrodes (l'électrode de référence et la contre-électrode sont communes aux deux circuits de régulation) a été développé au laboratoire. La face avant de ce bipotentiostat est représentée (Figure 15b).

Les principales caractéristiques de ce bipotentiostat sont :

- 4 sorties pour les quatre connexions des quatre électrodes de la cellule électrochimique (1 référence, 1 contre-électrode, 2 électrodes de travail) ;
- 2 sorties de mesure pour les potentiels et 2 sorties pour les mesures du courant. Le courant de la seconde voie peut être mesuré directement ou par l'intermédiaire d'un convertisseur courant/ tension externe ;
- 2 entrées pour les modulations de potentiel de chacune des voies du bipotentiostat.

Le principe de régulation et de mesure est schématisé sur la Figure 15a. Un logiciel développé au laboratoire permet de contrôler le bipotentiostat et d'effectuer l'acquisition des données.

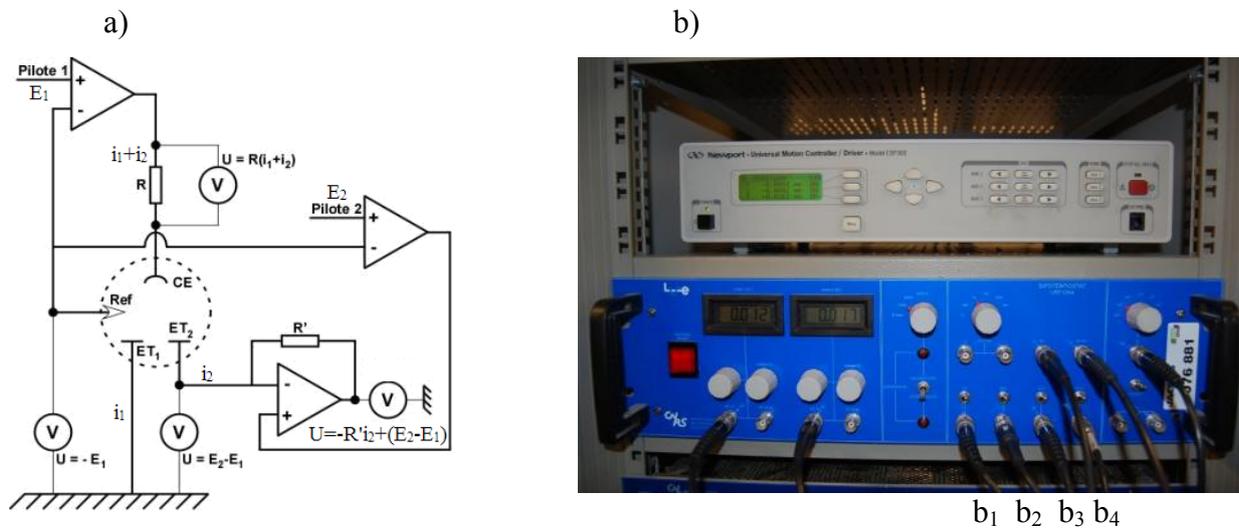


Figure 15 : a) Schéma de principe du bipotentiostat développé au laboratoire, b) face avant du contrôleur de position (au-dessus) et du bipotentiostat à masse secteur (au-dessous) : b₁) contre-électrode, b₂) référence, b₃) sonde, b₄) substrat.

4.1.3. La microélectrode et le substrat

Les microélectrodes de platine d'un diamètre compris entre 5 μm et 50 μm sont fabriquées au laboratoire. La technique consiste à sceller le fil métallique en faisant fondre un capillaire de verre autour du fil.

La fabrication des microélectrodes de platine se déroule en plusieurs étapes :

- scellement du fil de platine ;
- polissage ;
- soudure du collecteur de courant ;
- consolidation de la microélectrode.

Afin de sceller le fil de platine, une microforge a été utilisée (Figure 16). Le fil de platine est inséré dans une longue pipette Pasteur qui est placée verticalement dans la forge. Un système de positionnement multidirectionnel maintient la pipette parfaitement verticale au centre de la résistance chauffante.

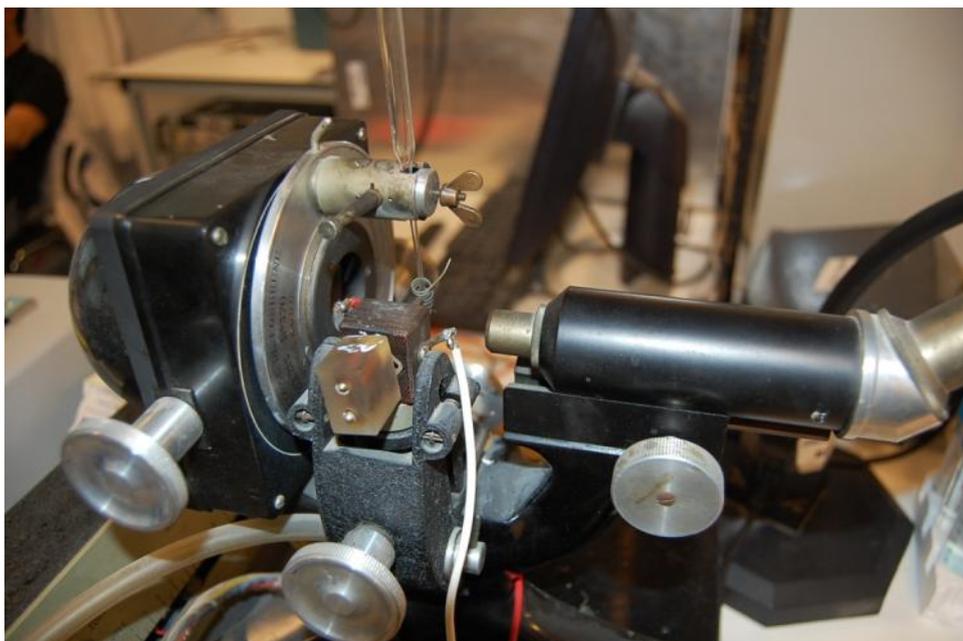


Figure 16 : Photo de la microforge utilisée pour sceller le fil de platine.

L'étape suivante consiste à souder le fil de platine à un collecteur en cuivre étamé à l'aide d'une colle conductrice fluide chargée à l'argent. La dernière phase de la fabrication consiste à consolider la sonde en incorporant dans le capillaire une résine époxy à l'aide d'une seringue.

4.1.4. Le programme d'exécution

La carte d'acquisition rapide AD/DA est équipée de deux générateurs qui permettent de synthétiser des signaux par le biais de l'ordinateur. Il est ainsi possible de contrôler les rampes de potentiel à différentes vitesses de balayage. Cette carte est connectée à un boîtier (BNC 2110 – National Instrument) qui permet une mesure différentielle sur 8 voies. Enfin, les signaux sont filtrés par des filtres analogiques avant d'être numérisés. Pour les mesures en régime stationnaire, la fréquence de coupure est fixée à 10 Hz. Pour les mesures en mode alternatif, différentes fréquences de coupures sont possibles de 10 Hz à 100 kHz en fonction de la gamme de fréquences étudiées.

Le programme informatique de contrôle de l'expérience a été développé au laboratoire sous l'environnement LabView. Il permet de manipuler et de programmer les différents paramètres de la SECM : potentiel et courant de la sonde et/ou du substrat, positionnement de la sonde. La Figure 17 montre l'interface de ce programme. Plusieurs modes de fonctionnement sont codés avec le programme :

- voltammétrie cyclique de la sonde et du substrat ;
- ampérométrie de la sonde et du substrat ;
- courbe d'approche ;
- cartographie par le courant de la sonde ;
- cartographie par la résistance d'électrolyte ;
- mesure du courant et du potentiel de la sonde en polarisant le substrat ;
- mesure du courant et du potentiel du substrat en polarisant la sonde ;
- utilisation simultanée d'une microbalance à cristal de quartz ;

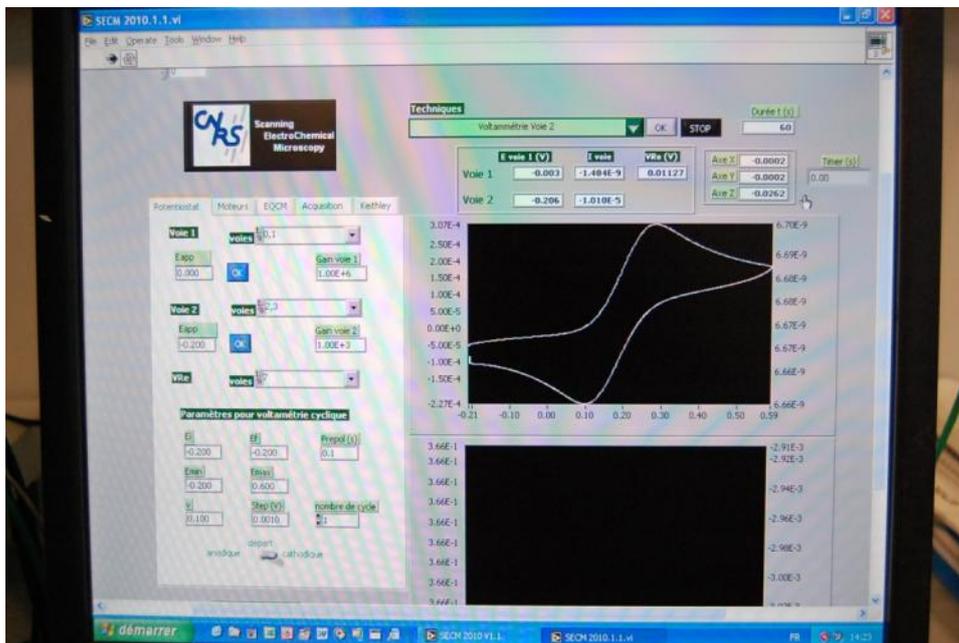


Figure 17 : Photo de l'interface du programme développé au laboratoire pour le SECM.

4.2. Le SECM en régime alternatif (ac – SECM)

Le montage SECM utilisé en régime alternatif est similaire au montage SECM utilisé en régime stationnaire. Les mesures électrochimiques sont réalisées par un bipotentiostat couplé à un convertisseur courant – tension bas bruit avec un gain variable ($10^3 - 10^{11}$ V/A) et une large bande passante (jusqu'à 500 kHz pour un gain faible) permettant de réaliser des mesures d'impédance ou de fonction de transfert sur le domaine de fréquence généralement exploré en électrochimie.

Les mesures d'impédance peuvent être réalisées avec un analyseur de fonction de transfert (FRA Solartron 1254) en mode potentiostatique avec une amplitude de perturbation

de 10 mV à 50 mV efficaces, 30 cycles d'acquisition par point et 7 points par décade de fréquence. L'ensemble du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 18.

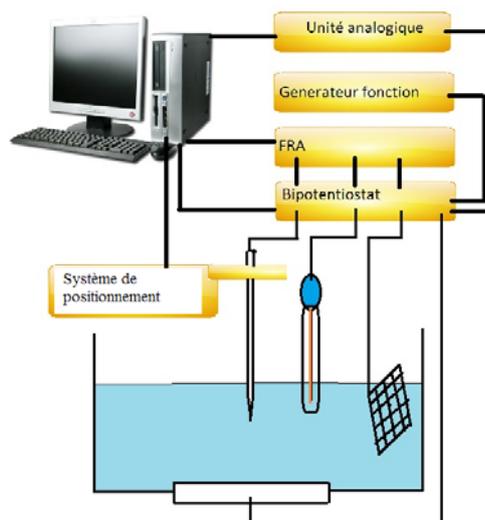


Figure 18 : Schéma du montage SECM pour des mesures en régime alternatif.

Une alternative que nous avons utilisée dans ce travail est l'emploi d'une carte d'acquisition AD/DA pour réaliser nos mesures d'impédance et de fonction de transfert au moyen d'un logiciel Franum V4 développé au laboratoire par P. Rousseau (Figure 19). Les mesures sont effectuées par des balayages en fréquence entre quelques dizaines de kilohertz et quelques millihertz. Les signaux sont directement présentés sous la forme d'un diagramme de Nyquist et d'un diagramme de Bode et les résultats sont sauvegardés au format ASCII.

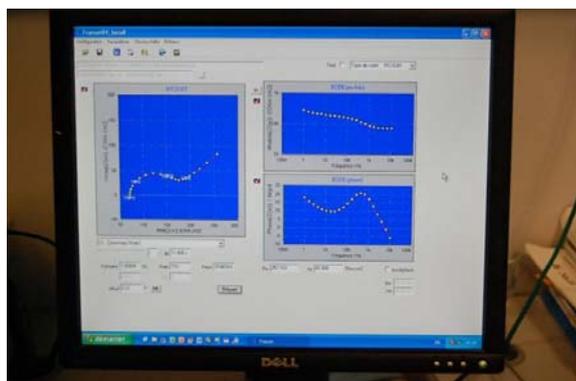


Figure 19 : Programme «Franum V4» développé au laboratoire pour des mesures d'impédance en régime non stationnaire.

En utilisant quatre voies pour effectuer des mesures simultanées (deux pour le courant et le potentiel de la sonde et deux pour le courant et le potentiel du substrat), plusieurs fonctions de transfert peuvent être calculées. Le Tableau 2 illustre les différentes fonctions de transfert obtenues selon la voie polarisée : l'impédance de la sonde $Z_{sonde}(\omega)$,

l'impédance du substrat $Z_{sub}(\omega)$ et la fonction de transfert complexe entre la sonde et le substrat.

Fonction de transfert	Voie polarisée
$Z_{sonde}(\omega) = \frac{\Delta E_{sonde}(\omega)}{\Delta I_{sonde}(\omega)}$	Voie 1 - Potentiel de la sonde
$Z_{sub}(\omega) = \frac{\Delta E_{sub}(\omega)}{\Delta I_{sub}(\omega)}$	Voie 3 - Potentiel du substrat
$N(\omega) = \frac{\Delta I_{sonde}(\omega)}{\Delta I_{sub}(\omega)}$	Voie 3 - Potentiel du substrat

Tableau 2 : Définition des différentes fonctions de transfert en mode ac-SECM, voie 1 mesure le potentiel de la sonde, voie 2 mesure le courant de la sonde, voie 3 mesure le potentiel du substrat et voie 4 mesure le courant du substrat.

4.3. Validation

Les microélectrodes fabriquées sont caractérisées par électrochimie. Une voltammétrie cyclique dans une solution contenant un médiateur redox connu permet de déterminer, à partir du courant stationnaire, la taille réelle de la microélectrode en utilisant l'équation 1.3.

La Figure 20a montre un voltammogramme expérimental pour une microélectrode fabriquée avec un fil de Pt de 20 μm de rayon. Le rayon déterminé à partir de l'équation 1.3 est de 19,4 μm , ce qui confirme que le fil de Pt est bien scellé dans le capillaire.

Une courbe d'approche à un substrat isolant permet de définir les caractéristiques géométriques de la sonde (le paramètre RG) selon l'équation 2.3. La Figure 20b montre une courbe d'approche expérimentale d'une microélectrode de taille 10 μm de rayon vers un substrat en verre (points noirs) et la courbe simulée avec un paramètre $RG = 12,3$ selon l'équation 2.3 (courbe bleue).

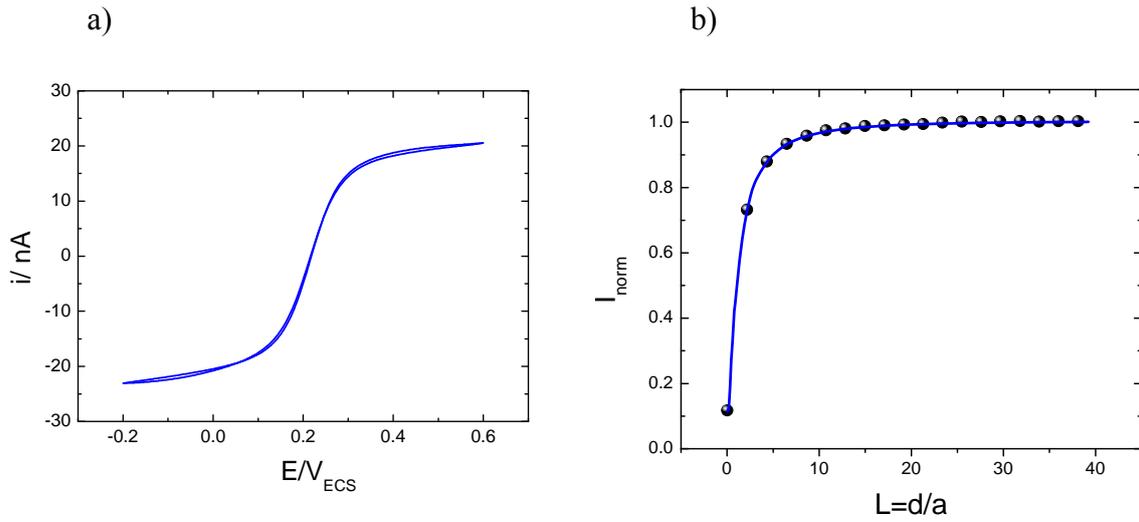


Figure 20 : a) Voltammogramme cyclique d'une microélectrode (20 μm de rayon) dans une solution contenant 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 10 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et 0,5 M KCl ; le rayon de la microélectrode calculé est 19,4 μm , avec $i = 22$ nA, $D_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s ; b) Courbe d'approche expérimentale de la microélectrode vers un substrat isolant (points noirs) et la courbe simulée (ligne bleue) pour un paramètre $RG = 12,3$.

Ces résultats permettent de valider l'étape de fabrication des microélectrodes ainsi que le fonctionnement correct du dispositif de SECM en régime stationnaire. Le courant stationnaire de la sonde et la distance sonde-substrat sont mesurés correctement et sont en bon accord avec la théorie.

Pour valider le dispositif SECM en régime non stationnaire, la spectroscopie d'impédance électrochimique de la sonde $Z_{sonde}(\omega) = \frac{\Delta E_{sonde}(\omega)}{\Delta I_{sonde}(\omega)}$ a été effectuée. Un système redox quasi-rapide (ferrocyanure de potassium et ferricyanure de potassium) est choisi et la mesure d'impédance est réalisée sur une microélectrode de 10 μm de rayon au potentiel d'équilibre et pour une plage de fréquences variant de 100 kHz à 10 mHz.

En faisant l'hypothèse d'un circuit équivalent de type Randles, l'impédance totale dans ce cas se met donc sous la forme :

$$Z = R_e + \frac{1}{\frac{1}{Z_d(\omega) + R_{tc}} + j\omega C_{dc}} \quad 4.1$$

où R_e et C_{dc} sont définis dans la partie 1 et R_{tc} est le résistance de transfert de charge (Ω).

La diffusion à la microélectrode est sphérique, c'est-à-dire qu'il n'est pas possible de négliger les effets de bord. L'impédance de diffusion à une microélectrode $Z_d(\omega)$ peut être calculée numériquement à partir de la loi de Fick dans le domaine fréquence :

$$j\omega\Delta C = D \left(\frac{\partial^2 \Delta C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta C}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial z^2} \right) \quad 4.2$$

$$Z_d(\omega) = \frac{A}{nF} \frac{\Delta E}{2\pi D \int_{r=0}^a \left. \frac{\partial \Delta C}{\partial z} \right|_{z=0} r dr} \quad 4.3$$

Une solution pseudo-analytique de l'équation 4.2 a été proposée par Fleischmann et coll. [115]. Elle exprime les parties réelle $\text{Re}(Z_d(\omega))$ et imaginaire $\text{Im}(Z_d(\omega))$ selon les deux relations suivantes :

$$\text{Re}(Z_d) = \frac{4RT}{\pi n^2 F^2 a^2 c \sqrt{D\omega}} \Phi_4 \left(\frac{a^2 \omega}{D} \right) \quad 4.4$$

$$-\text{Im}(Z_d) = \frac{4RT}{\pi n^2 F^2 a^2 c \sqrt{D\omega}} \Phi_5 \left(\frac{a^2 \omega}{D} \right) \quad 4.5$$

où Φ_4 et Φ_5 sont des fonctions tabulées données dans la référence [115], le rapport $\frac{a^2 \omega}{D}$ représentant une fréquence sans dimension.

La résistance de transfert de charge R_{tc} est reliée à la constante cinétique de transfert de charge k^0 par la relation :

$$R_{tc} = \frac{RTA}{n^2 F^2 k^0 c^*} \quad 4.6$$

La Figure 21 montre les diagrammes d'impédance calculés (Figure 21a) et expérimentaux (Figure 21b) pour une ultramicroélectrode de 10 μm de rayon. Pour le diagramme d'impédance expérimental, en haute fréquence, l'impédance expérimentale se réduit à la résistance d'électrolyte R_e et vaut 7 $k\Omega$. La première boucle capacitive est attribuée au transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche. La résistance de transfert de charge vaut $R_{tc} = 500 k\Omega$ ce qui permet de déterminer une constante électrochimique expérimentale $k^0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$, ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées dans le travail précédent au laboratoire [46].

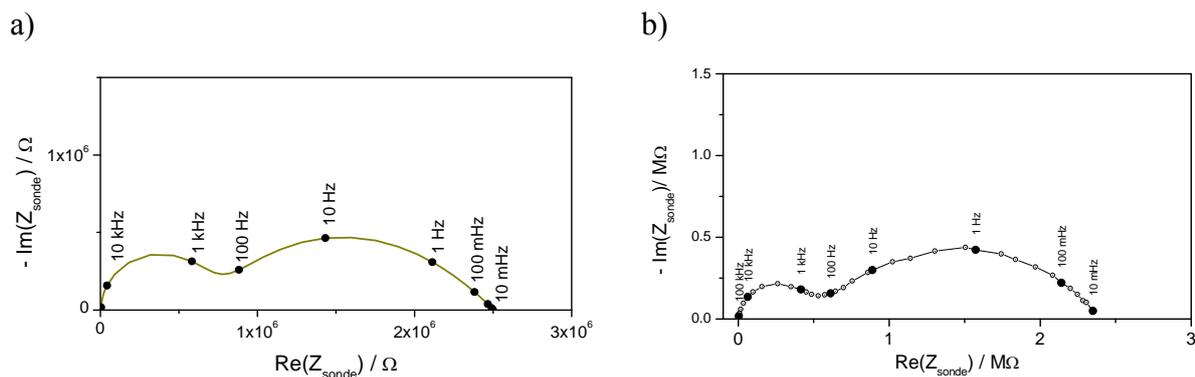


Figure 21 : a) Diagramme d'impédance calculé pour les paramètres suivants : $\alpha = 0,5$; $k^{\bullet} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$; $D = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $C_{dc} = 60 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$; $a = 10 \text{ } \mu\text{m}$; $c = 10 \text{ mM}$; $R_e = 10 \text{ k}\Omega$; Z_d est calculé selon les équations 4.4 et 4.5 ; b) Diagramme d'impédance expérimental pour une microélectrode de $10 \text{ } \mu\text{m}$ de rayon dans une solution ferri / ferrocyanure de potassium 10mM , $\text{KCl } 0,5 \text{ M}$.

La seconde boucle, aux plus basses fréquences (inférieures à 100 Hz), est très aplatie ce qui est caractéristique de la diffusion sphérique à une ultramicroélectrode. Le calcul de l'impédance de diffusion permet de déterminer un coefficient de diffusion des espèces électroactives de $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ce qui est également en bon accord avec les valeurs trouvées par la technique de l'électrode disque tournante [116].

Ces résultats montrent que le dispositif expérimental développé au laboratoire permet des mesures en régime stationnaire et non stationnaire. Les mesures d'impédance de la sonde en configuration couche mince avec un substrat conducteur seront ensuite examinées dans le chapitre 3. La partie suivante est consacrée au développement d'une fonction de transfert complexe avec le dispositif ac – SECM.

5. FONCTION DE TRANSFERT COMPLEXE : AC – SECM

5.1. Définition de $N(\omega)$

Une fonction de transfert complexe pour caractériser les processus d'adsorption a été développée pour la technique ETDA (présentée dans le sous-chapitre 3). Cette partie présente la définition et la caractérisation des principes de ces fonctions de transfert complexe pour un dispositif SECM sur lesquelles repose le développement de la microscopie électrochimique en mode alternatif.

La fonction de capture complexe se définit en régime sinusoïdal par le rapport de la variation du courant de la sonde $\Delta I_{\text{sonde}}(\omega)$ sur celui du substrat $\Delta I_{\text{sub}}(\omega)$ qui sont les deux grandeurs mesurables expérimentalement.

$$N(\omega) = \frac{\Delta I_{\text{sonde}}(\omega)}{\Delta I_{\text{sub}}(\omega)} \quad 5.1$$

Ce coefficient de capture peut se décomposer en trois contributions (Figure 22) :

$$N(\omega) = \frac{\Delta \Phi_{\text{sonde}}(\omega)}{\Delta \Phi_{\text{sub}}(\omega)} \frac{\Delta I_{\text{sonde}}(\omega)}{\Delta \Phi_{\text{sonde}}(\omega)} \frac{\Delta \Phi_{\text{sub}}(\omega)}{\Delta I_{\text{sub}}(\omega)} = N_t(\omega) \frac{1}{N_{\text{sonde}}(\omega)} N_{\text{sub}}(\omega) \quad 5.2$$

où $\Delta \Phi_{\text{sonde}}(\omega)$ et $\Delta \Phi_{\text{sub}}(\omega)$ sont respectivement les flux de matière sur la sonde et le substrat.

Le substrat est polarisé pour faire varier sinusoïdalement le flux de matière quittant le substrat. Le flux de matière émis par le substrat est appelé Φ_{sub} . Une partie de ces matières sera collectée par la sonde, c'est le flux de matière collecté par la sonde Φ_{sonde} . Une autre partie part dans la solution et n'est pas collecté par la sonde, ce flux est $\Phi_{\text{sub}} - \Phi_{\text{sonde}}$.

La Figure 22 explique plusieurs phénomènes : la variation du courant de sonde est conduite par la variation du flux de matière collecté par la sonde, le transport complexe d'une espèce émise du substrat vers la sonde. La variation du courant de substrat est conduite par la variation du flux de matière partie du substrat et par la réaction avec des intermédiaires sur le substrat. Ces phénomènes peuvent être définis comme les trois contributions : N_t , N_{sonde} et N_{sub} .

Les trois fonctions de transfert N_t , N_{sonde} et N_{sub} ainsi introduites par une telle décomposition sont discutées dans les parties suivantes.

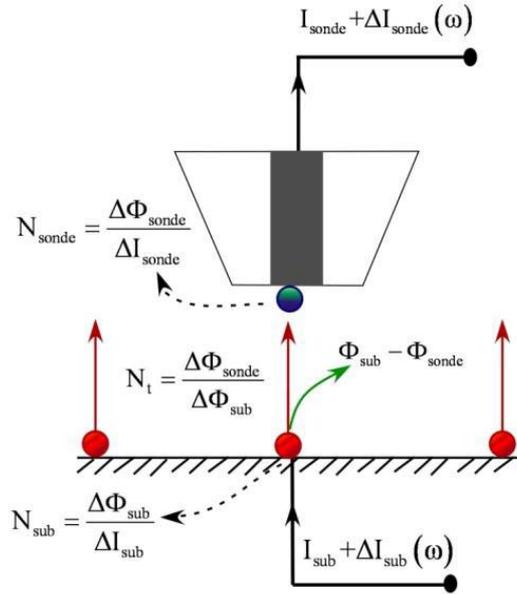


Figure 22 : Principe de la mesure en ac – SECM ; Physiquement, N_t correspond au transport complexe d'une espèce du substrat vers la sonde ; N_{sonde} correspond à la capacité de collection de la sonde, et N_{sub} correspond au rendement d'émission du substrat.

5.2. Coefficient de transport complexe $N_t(\omega)$

Cette fonction de transfert est définie par le rapport des flux de matière à la sonde et au substrat

$$N_t(\omega) = \frac{\Delta\Phi_{sonde}(\omega)}{\Delta\Phi_{sub}(\omega)} \quad 5.3$$

N_t est le coefficient de capture complexe correspondant à la contribution du transport de l'espèce électroactive entre le substrat et la sonde. S'il n'y a pas de réaction chimique dans la solution, $N_t(\omega)$ peut être déterminé expérimentalement en utilisant un couple redox modèle comme médiateur.

Le coefficient de capture complexe peut être déterminé expérimentalement ou théoriquement. L'efficacité de collection est le module de $N_t(\omega)$ qui correspond à l'efficacité de capture de la sonde. Dans la configuration de notre expérience, l'efficacité de collection dépend du rayon de la sonde collectrice, de la fréquence de perturbation, de la distance sonde-substrat et du rayon total (fil + isolant) de la sonde. Les mesures expérimentales du coefficient de capture complexe réalisées sur un système redox rapide (ferrocyanure de potassium et ferricyanure de potassium) ainsi que la simulation seront présentées dans le chapitre 3.

5.3. Coefficient de capture de la sonde $N_{\text{sonde}}(\omega)$

La fonction de transfert définie par le rapport du flux de matière sur le courant de la sonde

$$N_{\text{sonde}}(\omega) = \frac{\Delta\Phi_{\text{sonde}}(\omega)}{\Delta I_{\text{sonde}}(\omega)} \quad 5.4$$

définit le rendement de capture sur la sonde. Il est important de choisir une réaction telle que ce rapport soit constant sur tout le domaine de fréquence étudié, c'est-à-dire choisir une réaction à la sonde sans complication cinétique susceptible d'impliquer une espèce adsorbée.

$N_{\text{sonde}}(\omega)$ est donc gardé constant sur tout le domaine de fréquence en polarisant la sonde sur le palier de diffusion :

$$N_{\text{sonde}}(\omega) = \frac{1}{n_{\text{sonde}}F} \quad 5.5$$

Dans le cas de la SECM, le courant de la sonde est sous contrôle diffusionnel et est directement lié par la loi de Faraday au flux $\Delta\Phi_{\text{sonde}}$ de l'espèce B atteignant la sonde. Cette propriété est vraie aussi pour l'ETDA, la seule différence est le transport et la simplicité de calcul en SECM. Pour l'ETDA le courant de l'anneau est contrôlé par la diffusion et la convection.

Cependant, il faut noter que si la réaction sur la sonde n'est pas suffisamment rapide pour mesurer le flux limite, $N_{\text{sonde}}(\omega)$ ne pourra plus être considéré comme constant.

5.4. Coefficient d'émission du substrat $N_{\text{sub}}(\omega)$

La fonction de transfert est définie par le rapport du flux de matière sur le courant du substrat selon :

$$N_{\text{sub}}(\omega) = \frac{\Delta\Phi_{\text{sub}}(\omega)}{\Delta I_{\text{sub}}(\omega)} \quad 5.6$$

Si la réaction sur le substrat est rapide, sans complication cinétique, sans intervention d'un intermédiaire adsorbé, le coefficient d'émission du substrat est constant $N_{\text{sub}}(\omega) = \frac{1}{nF}$ car la variation du courant du substrat est conduite seulement par la variation du flux de matière émise du substrat $\Delta I_{\text{sub}}(\omega) = nF\Delta\Phi_{\text{sub}}(\omega)$.

Dans le cas d'une réaction avec intermédiaire adsorbé sur le substrat, $N_{\text{sub}}(\omega)$ est spécifique du processus intermédiaire électrochimique se déroulant sur le substrat : c'est le terme qui contient toute l'information sur la cinétique et qui est l'objectif de ces mesures. Il peut être calculé selon l'équation 5.2, c'est-à-dire :

$$N_{\text{sub}}(\omega) = \frac{N(\omega)N_{\text{sonde}}(\omega)}{N_t(\omega)} \quad 5.7$$

où $N_{\text{sonde}}(\omega)$ est constant et $N_t(\omega)$ peut être déterminé expérimentalement ou théoriquement.

6. MODÈLE POUR L'ADSORPTION / DÉSORPTION

6.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons introduire les principes de la réaction d'adsorption / désorption de l'hydrogène sur platine polycristallin ainsi que les différents mécanismes proposés pour ces réactions. L'approche développée consiste à étudier la réaction de réduction du proton sur or et sur platine. Les phénomènes de diffusion et d'adsorption de l'hydrogène peuvent alors être déconvolués par comparaison des fonctions de transfert complexes obtenues pour ces deux matériaux d'électrode : le phénomène de transport complexe est étudié avec le substrat d'or et le phénomène d'adsorption est étudié avec le substrat de platine. Les équations et les paramètres cinétiques de chaque mécanisme d'adsorption seront ensuite examinés et comparés avec la théorie du ac – SECM.

6.1.1. Réaction d'adsorption de l'hydrogène sur Pt polycristallin

La réaction de dégagement d'hydrogène (HER pour "hydrogen evolution reaction") est l'une des réactions les plus largement étudiées en électrochimie en raison de l'interaction forte observée [117-119] entre adsorbat et substrat et de son application directe dans la technologie des piles à combustible [120,121] et des électrolyseurs pour la production de H₂.

La nature de la surface (type de métal et cristallographie) joue un rôle décisif sur la cinétique et le mécanisme de cette réaction. L'adsorption de l'hydrogène est aussi dépendante de la nature et de la composition de la solution (l'adsorption de l'hydrogène est différente dans HClO₄ [122] et dans H₂SO₄ [123]). De nombreux métaux ont été utilisés pour étudier la réaction HER comme par exemple le Pd [124], le Pt [125-127], le Ni [128], l'Ir [129], le Co [130] ou différents alliages comme Ni-S-Mn [131], Ni-P [132], Ni-Co [130]). Le platine est l'un des métaux les plus actifs pour la réaction HER, en particulier dans les milieux acides.

La réaction HER a souvent été étudiée par spectroscopie d'impédance et interprétée au moyen de circuits équivalents. En ajustant un circuit électrique aux données expérimentales recueillies, les paramètres du transfert de charge (R_{tc} , C_{dc}) et de l'adsorption du proton sur la surface de la cathode ont été déterminés [123]. Baranski et al. [122] ont utilisé la technique d'impédance aux hautes fréquences (5 kHz – 5 MHz) pour déterminer l'adsorption compétitive de l'hydrogène et de la méthionine sur une microélectrode de Pt dans une solution de HClO₄. Le processus d'adsorption de l'hydrogène est évident mais les signaux

sont faibles pour les hautes fréquences ($f = 2$ MHz) car le processus d'adsorption est lent par rapport aux fréquences utilisées.

L'électrode à disque tournant a également été utilisée pour étudier la réaction HER avec une contribution diffusionnelle négligeable [117,118,123,125,133]. Une autre approche est l'utilisation d'UME [122,134].

Les mécanismes généralement proposés pour la réaction HER se décomposent en deux étapes successives (Figure 23) :

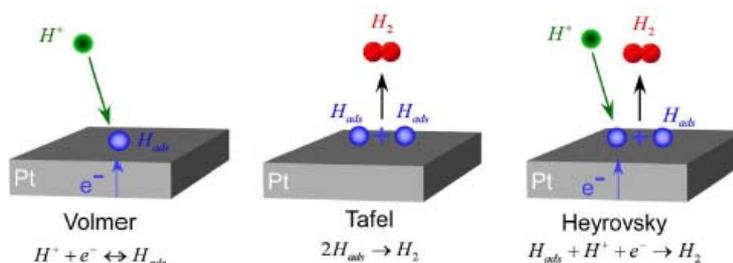


Figure 23 : Étapes élémentaires de la réaction HER : l'étape de Volmer est commune aux deux mécanismes généralement proposés, l'étape suivante pouvant être une réaction de Tafel ou une réaction d'Heyrovsky.

L'étape de Volmer est commune aux deux mécanismes et consiste en la réduction initiale de l'ion H^+ pour former un atome d'hydrogène adsorbé sur le platine



La seconde étape peut être soit l'étape de Tafel, c'est-à-dire la recombinaison de deux atomes d'hydrogène adsorbés selon la réaction suivante :



soit l'étape d'Heyrovsky qui correspond à une seconde réduction mettant en jeu un atome d'hydrogène adsorbé avec la réduction d'un second proton provenant de la solution



Le mécanisme de la réaction HER sur Pt en milieu acide est dépendant de la cristallographie du Pt ; le mécanisme Volmer-Tafel est proposé pour l'orientation (110) du Pt [135] alors que le mécanisme Volmer-Heyrovsky est proposé pour l'orientation (100) [136]. Dans le cas d'une électrode polycristalline, ces deux mécanismes se déroulent simultanément.

6.1.2. Types d'hydrogène adsorbé

Dans la réaction d'adsorption d'hydrogène, deux types d'hydrogène ont été mis en évidence par différentes méthodes : l'hydrogène "under potentially deposited" (H_{upd}) et

l'hydrogène "over potentially deposited" (H_{opd}) [137-141]. L'état de l'hydrogène adsorbé chimiquement (H_{upd} ou H_{opd}) détermine le mécanisme de la réaction cathodique de la réaction HER. L'objectif de ce travail est l'étude du mécanisme et de la cinétique de réaction d'adsorption liée avec l'hydrogène H_{upd} . Le substrat doit être polarisé au potentiel où la formation d'une monocouche de H_{ads} est possible.

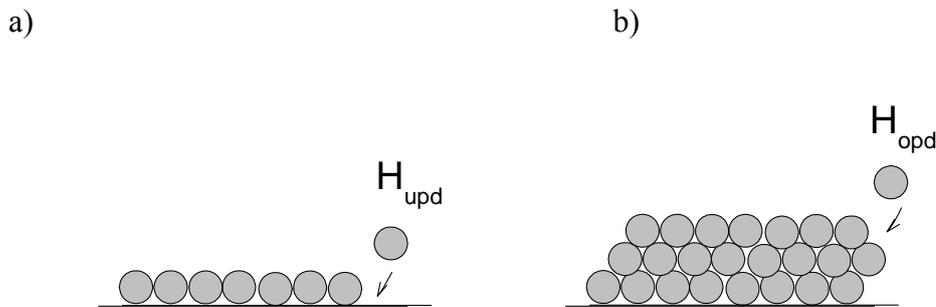


Figure 24 : Schéma de l'adsorption de H_{upd} et H_{opd} sur la surface métallique.

Les conditions de formation de H_{upd} et H_{opd} sont différentes : H_{upd} correspond à la formation d'une première monocouche sur la surface (Figure 24a), H_{opd} est formé quand la surface est saturée d'hydrogène, les sites d'adsorption de la monocouche étant remplis complètement (Figure 24b). Dans ce travail, l'adsorption d'une monocouche de l'hydrogène sera étudiée, c'est l'adsorption de l'hydrogène H_{upd} .

6.1.3. L'hydrogène H_{upd}

La cinétique et l'état de l'adsorption de H_{upd} sont fortement dépendants de l'orientation cristalline de la surface [141,142]. Pour le platine polycristallin, il y a trois états distincts pour H_{upd} adsorbés correspondant aux trois orientations cristallines du Pt et le processus de H_{upd} sur Pt en milieu acide peut être représenté par :



où H_{θ} représente l'état de l'hydrogène adsorbé pour un taux de recouvrement θ et $Pt(hkl)$ est le platine d'orientation (hkl).

H_{upd} peut être observé par différentes méthodes électrochimiques comme la voltammétrie cyclique ou la spectroscopie d'impédance. Avec la voltammétrie cyclique, plusieurs pics d'adsorption de l'hydrogène sont observés sur le domaine allant de 0,06 V_{ESH} à 0,20 V_{ESH} , les pics de désorption étant situés sur le domaine allant de 0,08 à 0,22 V_{ESH}

[137]. Ces pics d'adsorption / désorption sont uniquement observés pour quelques métaux : Pt, Pd, Rh, Ir et Ru mais par exemple, pas pour l'or.

6.1.4. L'hydrogène H_{Opd}

La réaction de formation de l'hydrogène par réduction de H_3O^+ ou H_2O correspond à la formation de gaz dissous puis de bulle *via* la formation de l'hydrogène H_{Opd} . Cette réaction se déroule avec une surtension, c'est à dire à un potentiel négatif par rapport au potentiel réversible d'adsorption de H_{upd} .

Contrairement à l'hydrogène H_{upd} , la réaction de formation de H_{Opd} est généralement supposée indépendante de l'orientation cristallographique de la surface de Pt [143,144]. Dans ce qui suit, les relations cinétiques entre H_{upd} et H_{Opd} seront examinées en relation avec l'occupation du site d'adsorption de ces deux types d'hydrogène [141].

6.2. Modèle de la charge impliquée

Si une fraction du courant ΔI_{sub} est accumulée sur l'électrode sous la forme d'une charge ΔQ_H par l'intermédiaire d'un processus faradique (correspondant à la formation d'un film ou d'une couche de produits réactionnels à la surface de l'électrode), on peut décomposer l'équation de conservation d'électricité sous une forme faisant intervenir la charge accumulée à la surface et le flux de matière émis en solution [107] :

$$\Delta I_{\text{sub}} = n_{\text{sub}} F \Delta \Phi_{\text{sub}} + \frac{d\Delta Q_H}{dt} \quad 6.5$$

Cela se traduit en régime sinusoïdal de faible amplitude (en appliquant la transformée de Fourier) par :

$$n_{\text{sub}} F \frac{\Delta \Phi_{\text{sub}}(\omega)}{\Delta I_{\text{sub}}(\omega)} + j\omega \frac{\Delta Q_H(\omega)}{\Delta I_{\text{sub}}(\omega)} = n_{\text{sub}} F N_{\text{sub}}(\omega) + j\omega \frac{\Delta Q_H(\omega)}{\Delta I_{\text{sub}}(\omega)} = 1 \quad 6.6$$

Dans le plan complexe, le vecteur $j\omega \frac{\Delta Q_H}{\Delta I_{\text{sub}}}$ correspond à la composante du courant consommé pour la formation de l'espèce intermédiaire adsorbée. Puisque N_{sub} peut être mesuré expérimentalement en fonction de ω , il est possible de déterminer la composante $\frac{\Delta Q_H}{\Delta I_{\text{sub}}}$ pour chaque fréquence. Lorsque $\omega \rightarrow 0$, la conservation de charge impose que le flux émis soit lié au courant par :

$$n_{\text{sub}} F N_{\text{sub}}(\omega) = 1 \quad 6.7$$

La Figure 25 illustre la représentation vectorielle de l'équation 6.6. Sur cette figure, dans le plan complexe, les vecteurs $n_{sub}FN_{sub}(\omega)$ et $-j\omega\frac{\Delta Q}{\Delta I_{sub}}$ sont présentés. Le vecteur $n_{sub}FN_{sub}(\omega)$ correspondant au courant conduisant à l'émission est la composante (2) sur cette figure. Le vecteur $-j\omega\frac{\Delta Q}{\Delta I_{sub}}$ correspondant au courant modifiant le recouvrement est la composante (3). Lorsque $\omega \rightarrow \infty$ le recouvrement est constant et la capacité différentielle associée à la charge est nulle car l'hydrogène adsorbé est tout de suite désorbé dans le domaine de haute fréquence, c'est à dire, $\frac{\Delta Q}{\Delta E}\bigg|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 0$. Le composant (1) correspond à la résistance de transfert de charge à haute fréquence.

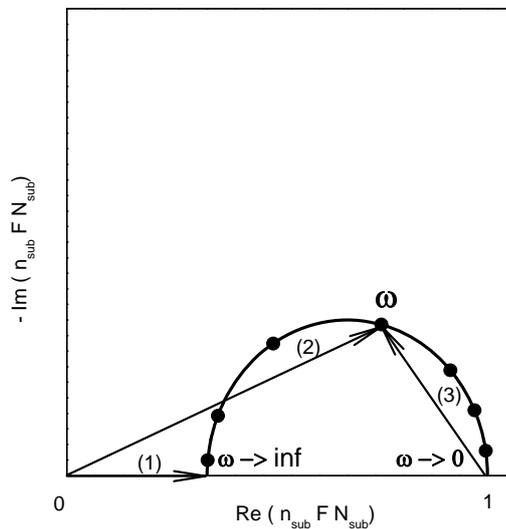


Figure 25 : Décomposition vectorielle de $N_{sub}(\omega)$ selon l'équation 6.6.

6.3. Modèle pour la cinétique et le mécanisme d'adsorption

Dans cette partie, nous allons présenter le principe du calcul de l'impédance du substrat Z_{sub} , du coefficient d'émission complexe N_{sub} et de la capacité différentielle dQ/dE pour différents mécanismes possibles avec ou sans prise en compte de la diffusion de l'espèce H_2 .

6.3.1. Réaction faradique sans transport de masse

Dans cette partie, les modèles pour la réduction du proton en milieu acide sont développés en négligeant le transport de masse. La méthode de calcul général est tout

d'abord proposée puis les trois mécanismes particuliers Volmer – Tafel, Volmer – Heyrovsky et le cas plus complexe Volmer – Tafel – Heyrovsky sont ensuite présentés.

6.3.1.1. Modèle général

La réaction de dégagement de l'hydrogène peut se dérouler selon trois étapes. En milieu acide, ces trois étapes sont :

l'adsorption électrochimique ou réaction de Volmer (réaction 6.1)

la première possibilité pour la désorption est une désorption électrochimique ou réaction d'Heyrovsky (réaction 6.3)

la deuxième possibilité pour la désorption est une désorption chimique ou réaction de Tafel (réaction 6.2)

En supposant que l'adsorption obéisse à une isotherme de Langmuir pour l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode et en négligeant le transport de masse des réactifs et des produits, les vitesses de ces trois réactions sont données par :

$$v_1 = \bar{k}_1(1 - \theta) - \bar{k}_{-1}\theta \quad 6.8$$

$$v_2 = \bar{k}_2\theta - \bar{k}_{-2}(1 - \theta) \quad 6.9$$

$$v_3 = k_3\theta^2 - k_{-3}(1 - \theta)^2 \quad 6.10$$

où les vitesses k_i ($\text{mole.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) sont dépendantes du potentiel selon une relation exponentielle de type loi de Tafel

$$\vec{k}_i = k_{i,0} \exp(b_i E_{sub}) \quad 6.11$$

$k_{i,0}$ ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) représentant les constantes des vitesses des réactions, et b_i les constantes de Tafel qui caractérisent les propriétés d'activation des processus de transfert de charge. θ représente le taux de recouvrement de l'espèce adsorbée ($0 \leq \theta \leq 1$). Les barres sur les constantes cinétiques représentent que la constante cinétique est dépendent du potentiel. Les paramètres k_3 et k_{-3} sont des cinétiques de la désorption chimique et sont indépendant du potentiel.

Les différents bilans de conservation de matière et de charge au niveau de l'interface nous permettent d'écrire :

Bilan de matière pour H_{ads} :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = v_1 - v_2 - 2v_3 = r_1 \quad 6.12$$

Bilan de charge :

$$\frac{I_{sub}}{F} = v_1 + v_2 = r_2 \quad 6.13$$

Flux de H₂ :

$$\phi_{sub} = v_2 + v_3 = r_3 \quad 6.14$$

où $\beta = \frac{q_1}{F}$ est le nombre maximum de moles adsorbées par unité de surface, q_1 est la charge d'une monocouche idéale de H_{OPD} (pour $q_1 = 210 \mu Ccm^{-2}$ on a $\beta = 2,18 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$)

À l'état stationnaire, la variation du taux de recouvrement est nulle : $\beta \frac{d\bar{\theta}}{dt} = v_1 - v_2 - 2v_3 = 0$ et le taux de recouvrement à l'état stationnaire $\bar{\theta}$ peut être calculé.

En général, pour décrire la cinétique de l'évolution de l'hydrogène, il est nécessaire de déterminer quatre (des six) constantes de vitesse et deux coefficients de transfert de charge (le plus souvent seul l'un des deux mécanismes, Volmer – Tafel ou Volmer – Heyrovsky, est utilisé). Dans ce travail, nous utilisons les paramètres k_1 , k_{-1} et k_3 pour le mécanisme Volmer – Tafel ; k_1 , k_{-1} et k_2 pour le mécanisme Volmer – Heyrovsky. Afin de calculer l'impédance faradique de cette réaction, on linéarise le système d'équations différentielles en supposant que l'on applique une faible perturbation sinusoïdale à l'électrode.

En linéarisant l'équation 6.12:

$$\beta j\omega \Delta\theta = \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} \right)_\theta \Delta E_{sub} + \left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta} \right)_E \Delta\theta \quad 6.15$$

d'où

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} = \frac{\left(\frac{\partial r_1}{\partial E} \right)_\theta}{\beta j\omega - \left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta} \right)_E} \quad 6.16$$

La capacité différentielle due aux intermédiaires adsorbés est donc calculée selon la loi de Faraday :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta E_{sub}} = F \frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} \quad 6.17$$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta E_{sub}} = \frac{F \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} \right)_\theta}{\beta j \omega - \left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta} \right)_E} = \frac{K_1}{\beta j \omega + K_2} \quad 6.18$$

L'allure de la courbe donnant la capacité différentielle est présentée sur la Figure 26, la fréquence caractéristique ω_0 et la valeur limite basse fréquence ($\omega \rightarrow 0$) dépendant des paramètres cinétiques des réactions du mécanisme global :

$$\omega_0 = \frac{1}{\frac{1}{K_2} \beta} = \frac{K_2}{\beta} \quad 6.19$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta E_{sub}} \rightarrow \frac{K_1}{K_2} \quad 6.20$$

où $K_1 = F \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} \right)_\theta$ et $K_2 = - \left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta} \right)_E$

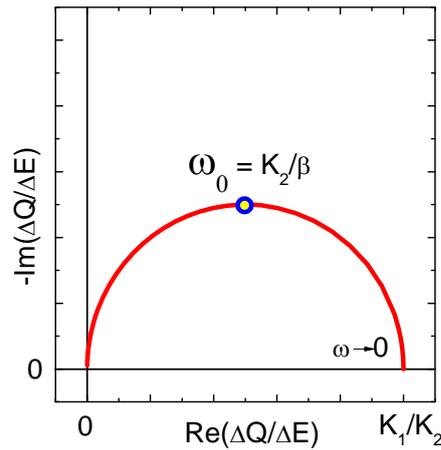


Figure 26 : Capacité différentielle simulée dans le cas général. Aux basses fréquences la capacité différentielle tend vers une valeur fixe K_1/K_2 .

En linéarisant l'équation 6.13, on obtient :

$$\frac{\Delta I_{sub}}{F} = \left(\frac{\partial r_2}{\partial E} \right)_\theta \Delta E_{sub} + \left(\frac{\partial r_2}{\partial \theta} \right)_E \Delta \theta \quad 6.21$$

Soit l'expression de l'admittance faradique :

$$\frac{\Delta I_{sub}}{\Delta E_{sub}} = \frac{1}{Z_{F,sub}} = F \left(\left(\frac{\partial r_2}{\partial E} \right)_\theta + \left(\frac{\partial r_2}{\partial \theta} \right)_E \frac{\Delta \theta}{\Delta E_{sub}} \right) \quad 6.22$$

La variation du flux de l'hydrogène 6.14 en régime stationnaire sous une perturbation de faible amplitude est donnée par :

$$\Delta\phi_{sub} = \left(\frac{\partial r_3}{\partial E}\right)_\theta \Delta E_{sub} + \left(\frac{\partial r_3}{\partial \theta}\right)_E \Delta\theta \quad 6.23$$

Ce qui peut se mettre sous la forme équivalente suivante :

$$\frac{\Delta\phi_{sub}}{\Delta E_{sub}} = \left(\frac{\partial r_3}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial r_3}{\partial \theta}\right)_E \frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} \quad 6.24$$

d'où on peut déduire N_{sub} selon :

$$N_{sub} = \frac{\Delta\phi_{sub}}{\Delta I_{sub}} = \frac{\Delta\phi_{sub}}{\Delta E_{sub}} \frac{\Delta E_{sub}}{\Delta I_{sub}} = \left(\left(\frac{\partial r_3}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial r_3}{\partial \theta}\right)_E \frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} \right) Z_{F,sub} \quad 6.25$$

6.3.1.2. Mécanisme de Volmer – Heyrovsky

Le mécanisme Volmer – Heyrovsky correspond à l'étape d'adsorption électrochimique (Volmer – équation 6.1) suivie par l'étape de désorption électrochimique (Heyrovsky – équation 6.3) mais sans prendre en considération l'étape de désorption chimique (Tafel).

Les vitesses des réactions de ce mécanisme sont : équation 6.8 et 6.9.

Le bilan de matière est donné par :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = v_1 - v_2 = (\bar{k}_1 + \bar{k}_{-2})(1 - \theta) - \theta(\bar{k}_{-1} + \bar{k}_2) \quad 6.26$$

Le bilan de charge est donné par :

$$\frac{I_{sub}}{F} = v_1 + v_2 = (\bar{k}_1 - \bar{k}_{-2})(1 - \theta) - \theta(\bar{k}_{-1} - \bar{k}_2) \quad 6.27$$

Et le flux de H_2 :

$$\phi_{sub} = v_2 \quad 6.28$$

À l'état stationnaire on a :

$$\beta \frac{d\bar{\theta}}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \quad 6.29$$

ce qui permet de déterminer le taux de recouvrement stationnaire $\bar{\theta}$:

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{k}_{-2} + \bar{k}_1}{\bar{k}_{-2} + \bar{k}_{-1} + \bar{k}_1 + \bar{k}_2} \quad 6.30$$

En linéarisant l'expression 6.26, on obtient:

$$\beta j\omega\Delta\theta = \left((1 - \theta)(\bar{k}_{-2}b_{-2} + \bar{k}_1b_1) - \theta(\bar{k}_{-1}b_{-1} + \bar{k}_2b_2) \right) \Delta E_{sub} + (-\bar{k}_{-2} - \bar{k}_{-1} - \bar{k}_1 - \bar{k}_2) \Delta\theta \quad 6.31$$

soit

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} = \frac{(1-\theta)(\bar{k}_{-2}b_{-2} + \bar{k}_1b_1) - \theta(\bar{k}_{-1}b_{-1} + \bar{k}_2b_2)}{j\omega\beta + \bar{k}_{-2} + \bar{k}_{-1} + \bar{k}_1 + \bar{k}_2} \quad 6.32$$

En linéarisant l'expression donnée par 6.27 , on obtient :

$$\frac{\Delta I_{sub}}{F} = \left((1-\theta)(-\bar{k}_{-2}b_{-2} + \bar{k}_1b_1) - \theta(\bar{k}_{-1}b_{-1} - \bar{k}_2b_2) \right) \Delta E_{sub} + (\bar{k}_{-2} - \bar{k}_{-1} - \bar{k}_1 + \bar{k}_2) \Delta\theta \quad 6.33$$

soit

$$\frac{\Delta I_{sub}}{\Delta E_{sub}} = \frac{1}{Z_{F,sub}} = F \left(\left((1-\theta)(-\bar{k}_{-2}b_{-2} + \bar{k}_1b_1) - \theta(\bar{k}_{-1}b_{-1} - \bar{k}_2b_2) \right) + (\bar{k}_{-2} - \bar{k}_{-1} - \bar{k}_1 + \bar{k}_2) \frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} \right) \quad 6.34$$

En linéarisant l'expression donnée par 6.28, on obtient:

$$\Delta\phi_{sub} = \left(-(1-\theta)\bar{k}_{-2}b_{-2} + \theta\bar{k}_2b_2 \right) \Delta E_{sub} + (\bar{k}_{-2} + \bar{k}_2) \Delta\theta \quad 6.35$$

soit

$$\frac{\Delta\phi_{sub}}{\Delta E_{sub}} = -(1-\theta)\bar{k}_{-2}b_{-2} + \theta\bar{k}_2b_2 + (\bar{k}_{-2} + \bar{k}_2) \frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} \quad 6.36$$

d'où on peut déduire N_{sub} en remplaçant $\frac{\Delta\phi_{sub}}{\Delta E_{sub}}$ par l'équation 6.36 et $\frac{\Delta I_{sub}}{\Delta E_{sub}}$ par

l'équation 6.34:

$$N_{sub} = \frac{\Delta\phi_{sub}}{\Delta I_{sub}} = \frac{\Delta\phi_{sub}}{\Delta E_{sub}} \frac{\Delta E_{sub}}{\Delta I_{sub}} \quad 6.37$$

6.3.1.3. Mécanisme de Volmer – Tafel

Le mécanisme de Volmer – Tafel comporte deux étapes consécutives, l'une électrochimique (équation 6.8), la seconde chimique (équation 6.10).

Le principe du calcul est tout-à-fait similaire à celui détaillé précédemment dans le cas du mécanisme de Volmer - Heyrovsky.

Le bilan de matière est donné par :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = v_1 - 2v_3 = \bar{k}_1(1-\theta) - \bar{k}_{-1}\theta - 2(k_3\theta^2 - k_{-3}(1-\theta)^2) \quad 6.38$$

Le bilan de charge est donné par :

$$\frac{I_{sub}}{F} = v_1 = \bar{k}_1(1-\theta) - \bar{k}_{-1}\theta \quad 6.39$$

et le flux de H_2 :

$$\phi_{sub} = v_3 = k_3\theta^2 - k_{-3}(1-\theta)^2 \quad 6.40$$

À l'état stationnaire on a :

$$\beta \frac{d\bar{\theta}}{dt} = v_1 - 2v_3 = 0 \quad 6.41$$

le taux de recouvrement à l'état stationnaire est alors donné par

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{k}_{-1} + \bar{k}_1 + 4k_{-3} + \sqrt{\bar{k}_{-1}^2 + \bar{k}_1^2 + 2\bar{k}_{-1}(\bar{k}_1 + 4k_{-3}) + 8(\bar{k}_1 + 2k_{-3})k_3}}{4(k_{-3} - k_3)} \quad 6.42$$

En linéarisant l'expression 6.38 , on obtient :

$$\beta j\omega \Delta\theta = \left(-\theta \bar{k}_{-1} b_{-1} + (1-\theta) \bar{k}_1 b_1 \right) \Delta E_{sub} + \left(-\bar{k}_{-1} - \bar{k}_1 - 2(2(1-\theta)k_{-3} + 2\theta k_3) \right) \Delta\theta \quad 6.43$$

soit

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} = \frac{-\theta \bar{k}_{-1} b_{-1} + (1-\theta) \bar{k}_1 b_1}{\beta j\omega - \left(-\bar{k}_{-1} - \bar{k}_1 - 2(2(1-\theta)k_{-3} + 2\theta k_3) \right)} \quad 6.44$$

En linéarisant l'expression 6.39 , on obtient:

$$\frac{\Delta I_{sub}}{F} = \left(-\theta \bar{k}_{-1} b_{-1} + (1-\theta) \bar{k}_1 b_1 \right) \Delta E_{sub} + \left(-\bar{k}_{-1} - \bar{k}_1 \right) \Delta\theta \quad 6.45$$

et

$$\frac{\Delta I_{sub}}{\Delta E_{sub}} = \frac{1}{Z_{F,sub}} = -\theta \bar{k}_{-1} b_{-1} + (1-\theta) \bar{k}_1 b_1 + \left(-\bar{k}_{-1} - \bar{k}_1 \right) \frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} \quad 6.46$$

En linéarisant l'expression 6.40 , on obtient:

$$\Delta\phi_{sub} = (2(1-\theta)k_{-3} + 2\theta k_3) \Delta\theta \quad 6.47$$

soit

$$\frac{\Delta\phi_{sub}}{\Delta E_{sub}} = (2(1-\theta)k_{-3} + 2\theta k_3) \frac{\Delta\theta}{\Delta E_{sub}} \quad 6.48$$

On peut déduire N_{sub} en en reportant les l'équation 6.48 et 6.46 dans l'équation 6.37.

6.3.1.4. Mécanisme de Volmer – Tafel – Heyrovsky

Dans ce cas, les trois étapes ont lieu simultanément et six paramètres cinétiques doivent être considérés.

Selon l'équation 6.12, le taux de recouvrement à l'état stationnaire est calculé selon :

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{k}_{-2} + \bar{k}_{-1} + \bar{k}_1 + \bar{k}_2 + 4k_{-3} + \sqrt{\bar{k}_{-2}^2 + \bar{k}_{-1}^2 + \bar{k}_1^2 + \bar{k}_2^2 + 4k_{-3} - 8(\bar{k}_{-2} + \bar{k}_{-1} + 2k_{-3})(k_{-3} - k_3)}}{4(k_{-3} - k_3)} \quad 6.49$$

Les autres grandeurs sont déterminées par des calculs analogues aux deux cas précédents.

$$\beta j \omega \Delta \theta = \left(\begin{array}{c} -\theta(\bar{k}_{-1}b_{-1} + \bar{k}_2b_2) + \\ (1-\theta)(\bar{k}_{-2}b_{-2} + \bar{k}_1b_1) \end{array} \right) \Delta E_{sub} + \left(\begin{array}{c} -\bar{k}_{-1} - \bar{k}_1 - \bar{k}_{-2} - \bar{k}_2 - \\ 4(1-\theta)k_{-3} + 4\theta k_3 \end{array} \right) \Delta \theta \quad 6.50$$

La linéarisation de l'expression du courant faradique du substrat donne

$$\frac{\Delta I_{sub}}{F} = \left(-\theta(\bar{k}_{-1}b_{-1} - \bar{k}_2b_2) + (1-\theta)(\bar{k}_1b_1 - \bar{k}_{-2}b_{-2}) \right) \Delta E_{sub} + \left(\bar{k}_{-2} + \bar{k}_2 - \bar{k}_{-1} - \bar{k}_1 \right) \Delta \theta \quad 6.51$$

$$\Delta \phi_{sub} = \left(2(1-\theta)k_{-3} + 2\theta k_3 + \bar{k}_{-2} + \bar{k}_2 \right) \Delta \theta + \Delta E_{sub} \left(-(1-\theta)\bar{k}_{-2}b_{-2} + \theta\bar{k}_2b_2 \right) \quad 6.52$$

soit

$$\frac{\Delta \phi_{sub}}{\Delta E_{sub}} = \left(2(1-\theta)k_{-3} + 2\theta k_3 + \bar{k}_{-2} + \bar{k}_2 \right) \frac{\Delta \theta}{\Delta E_{sub}} - (1-\theta)\bar{k}_{-2}b_{-2} + \theta\bar{k}_2b_2 \quad 6.53$$

Le coefficient d'émission complexe N_{sub} est calculé en reportant les équations 6.53 et 6.51 dans l'équation 6.37.

6.3.2. Prise en compte du transport de masse de l'hydrogène

Dans ce qui précède, seul l'aspect cinétique a été pris en considération. La diffusion de H_2 (à partir de la région supersaturée en H_2 proche de la surface d'électrode) est représentée par :



Les vitesses de réaction prenant en compte la diffusion sont maintenant données par :

$$v_1 = \bar{k}_1(1-\theta) - \bar{k}_{-1}\theta \quad 6.55$$

$$v_2 = \bar{k}_2\theta - \bar{k}_{-2}c_{H_2}^0(1-\theta) \quad 6.56$$

$$v_3 = k_3\theta^2 - k_{-3}c_{H_2}^0(1-\theta)^2 \quad 6.57$$

$$\text{Avec } J_{H_2} = -D \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0}$$

$c_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^*}$ est la concentration de H_2 obéissant à la loi de Fick donnée par l'équation

6.58, c_{H_2} est la concentration adimensionnelle de H_2 à la surface d'électrode et $c_{H_2}^*$ est la concentration adimensionnelle de H_2 dans la solution.

$$\frac{\partial c_{H_2}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{H_2}}{\partial x^2} \quad 6.58$$

Il faut noter que si le substrat est de petite dimension (par exemple une microélectrode), les effets de bord de l'électrode ne sont pas négligeables et la diffusion sera

représentée par une loi de Fick à deux dimensions en coordonnées cylindriques avec comme axe de symétrie, l'axe de l'électrode.

Les conditions aux limites sont données par :

$$C_{H_2}(x \rightarrow \infty) = C_{H_2}^* \quad 6.59$$

$$D \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0} = v_2 + v_3 \quad 6.60$$

À l'état stationnaire, le taux de recouvrement par H_{ads} ($\bar{\theta}$) et la concentration de H_2 dissous ($C_{H_2}^0$) sont déterminés par la résolution du système suivant :

$$\beta \frac{d\bar{\theta}}{dt} = v_1 - v_2 - 2v_3 = 0 \quad 6.61$$

$$\frac{dc_{H_2}^0}{dt} = v_2 + v_3 - J_{H_2} = 0 \quad 6.62$$

$$\Leftrightarrow J_{H_2} = -D \frac{\partial c_{H_2}}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0} = v_2 + v_3 = r_3$$

On a alors :

$$\frac{I_{sub}}{F} = v_1 + v_2 \quad 6.63$$

$$\frac{\Delta I_{sub}}{F} = \left(\frac{\partial r_2}{\partial E} \right)_{\theta, C_{H_2}^0} \Delta E_{sub} + \left(\frac{\partial r_2}{\partial \theta} \right)_{E, C_{H_2}^0} \Delta \theta + \left(\frac{\partial r_2}{\partial C_{H_2}^0} \right)_{E, \theta} \Delta c_{H_2}^0 \quad 6.64$$

$$\beta j\omega \Delta \theta = \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} \right)_{\theta, C_{H_2}^0} \Delta E_{sub} + \left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta} \right)_{E, C_{H_2}^0} \Delta \theta + \left(\frac{\partial r_1}{\partial C_{H_2}^0} \right)_{E, \theta} \Delta c_{H_2}^0 \quad 6.65$$

$\Delta c_{H_2}^0$ est la solution de l'équation donnant la variation de concentration en fonction de la fréquence :

$$j\omega \Delta c_{H_2} = D \frac{\partial^2 \Delta c_{H_2}}{\partial x^2} \quad 6.66$$

Avec les conditions :

$$\Delta c_{H_2}(x \rightarrow \infty) = 0 \quad 6.67$$

$$D \frac{\partial \Delta c_{H_2}}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial r_3}{\partial E} \right)_{\theta, C_{H_2}^0} \Delta E_{sub} + \left(\frac{\partial r_3}{\partial \theta} \right)_{E, C_{H_2}^0} \Delta \theta + \left(\frac{\partial r_3}{\partial C_{H_2}^0} \right)_{E, \theta} \Delta c_{H_2}^0 \quad 6.68$$

L'équation 6.58 admet une solution générale de la forme :

$$\Delta c_{H_2}(x) = C_1 \exp\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}}x\right) + C_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}x\right) \quad 6.69$$

Pour la condition 6.67, C_1 doit être nul. En remplaçant 6.69 en 6.68, la constante C_2 peut être trouvée :

$$\Delta c_{H_2}^0 = C_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}(x \rightarrow 0)\right) = C_2 \quad 6.70$$

$$D \frac{\partial \Delta c_{H_2}}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0} = -DC_2 \sqrt{\frac{j\omega}{D}} = \left(\frac{\partial r_3}{\partial E}\right) \Delta E_{sub} + \left(\frac{\partial r_3}{\partial \theta}\right) \Delta \theta + \left(\frac{\partial r_3}{\partial C_{H_2}^0}\right) C_2 \quad 6.71$$

$$C_2 = -\frac{\left(\frac{\partial r_3}{\partial E}\right) \Delta E_{sub} + \left(\frac{\partial r_3}{\partial \theta}\right) \Delta \theta}{D \sqrt{\frac{j\omega}{D}} + \left(\frac{\partial r_3}{\partial C_{H_2}^0}\right)} \quad 6.72$$

Si un substrat de taille micrométrique est utilisé, le transport de masse de l'hydrogène doit être simulé par une diffusion à deux dimensions. Il n'existe pas de solution analytique simple pour ce cas, mais l'expression de la concentration peut se mettre sous la forme d'une fonction tabulée de façon similaire à ce qui a été développé par Fleischmann et coll. [115] pour les microélectrodes.

Chapitre 3 : ÉTUDE PRELIMINAIRE DU AC-SECM

7 : Le ac – SECM en mode feedback
8 : Le ac – SECM : Coefficient de capture complexe expérimental

7. LE AC – SECM EN MODE FEEDBACK

7.1. Mesure d'impédance d'une microélectrode seule

Cette partie présente une étude préliminaire au développement de la technique SECM en régime courant alternatif : la mesure d'impédance sur la sonde pour les deux modes de fonctionnement de la SECM (« *negative feedback* » et « *positive feedback* »). Les résultats obtenus en mode « *negative feedback* » correspondent à un travail réalisé précédemment au LISE [145], ceux obtenus en mode « *positive feedback* » sont propres à cette étude.

Selon le Tableau 2, en polarisant la sonde avec une perturbation de faible amplitude, $\Delta E_{sonde}(\omega)$, on peut mesurer son impédance qui est une fonction complexe entre

le potentiel et le courant la traversant, $Z_{sonde}(\omega) = \frac{\Delta E_{sonde}(\omega)}{\Delta I_{sonde}(\omega)}$. Un système redox simple et

quasi-réversible a été choisi pour ces études, le ferricyanure / ferrocyanure de potassium pour le mode « *negative feedback* » et l'hexaammineruthénium (III) / hexaammineruthénium (II) pour le mode « *positive feedback* ». Hexaammineruthénium (III) / hexaammineruthénium (II) est utilisé pour le mode positive feedback car ce mode demande un couple redox très rapide.

Quand la sonde est loin du substrat c'est-à-dire quand il n'y a pas d'influence du substrat sur la sonde, l'impédance totale d'une microélectrode seule est donnée par l'équation 4.1. Les mesures d'impédance sur la microélectrode seule ont été déjà étudiées dans le sous-chapitre 4, Figure 21.

En configuration SECM, les mesures d'impédance sur la microélectrode peuvent être réalisées pour différentes valeurs de la distance sonde-substrat, formant alors une couche mince d'électrolyte. Différents paramètres caractéristiques de la SECM influençant les mesures d'impédance sont étudiés : la distance sonde-substrat, la géométrie de la sonde RG (en particulier pour le mode « *negative feedback* »), le potentiel appliqué au substrat conducteur (pour le mode « *positive feedback* »).

7.2. Mesure d'impédance d'une microélectrode en mode « *negative feedback* »

Les diagrammes d'impédance expérimentaux (Figure 27a) présentent une forme particulière pour la boucle de diffusion. Lorsqu'on approche la microélectrode d'un substrat

isolant la partie basse fréquence de la boucle de diffusion est modifiée et fait apparaître une constante de temps supplémentaire. Cette seconde constante de temps est d'autant plus visible que la distance sonde-substrat est petite. La configuration couche mince permet en fait de séparer deux constantes de temps relatives à la diffusion d'une microélectrode. Ces deux constantes de temps sont attribuées à la diffusion sphérique d'une microélectrode (première constante de temps) et à la diffusion radiale quand la sonde s'approche d'un substrat isolant (deuxième constante de temps aux plus basses fréquences). Une représentation de la diffusion sphérique en termes de circuit équivalent peut être donné avec une impédance de type Cole – Cole :

$$Z_M = \frac{R_M}{1 + (j\omega\tau_M)^{\alpha_M}} \quad 7.1$$

La boucle basse fréquence qui apparaît dans la configuration couche mince peut, quant à elle, être décrite par une impédance de type Cole – Davidson :

$$Z_W = \frac{R_W}{(1 + j\omega\tau_W)^{\alpha_W}} \quad 7.2$$

Le circuit équivalent total permettant de rendre compte de l'ensemble des processus de diffusion en couche mince est présenté sur la Figure 27b.

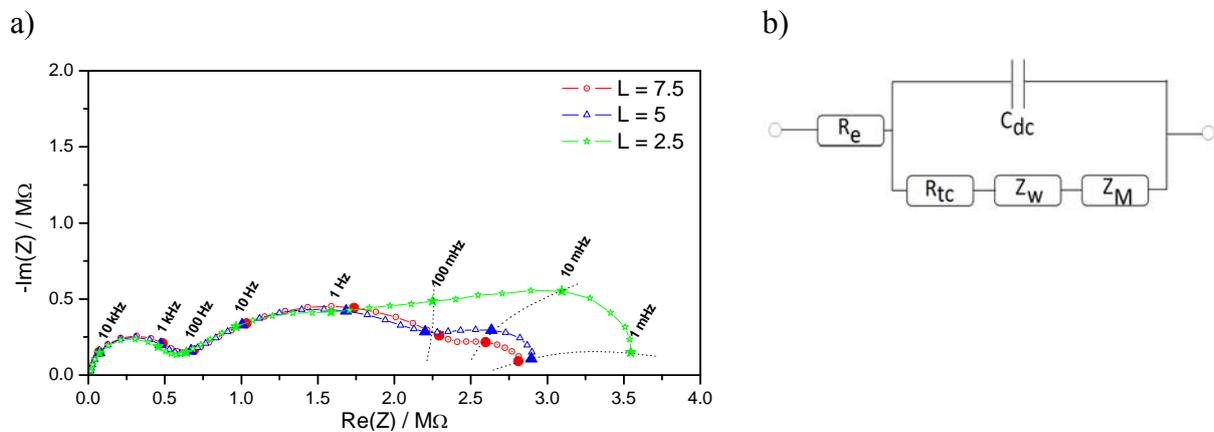


Figure 27 : a) Diagrammes d'impédance obtenus sur une UME de 10 μm de rayon au potentiel d'équilibre en fonction de la distance sonde-substrat dans une solution de 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 10 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0,5 M KCl ; b) Circuit équivalent total de la diffusion en couche mince d'une microélectrode.

L'utilisation de circuits électriques équivalents a permis de faire un ajustement de paramètres avec une bonne cohérence entre la simulation par éléments finis et les diagrammes d'impédance expérimentaux. La Figure 28 montre les diagrammes d'impédance calculés par éléments finis qui peuvent être aussi ajustés par le circuit équivalent. Dans ce cas, l'utilisation de circuits équivalents permet d'associer à chaque constante de temps un

processus physique, ce qui permet de suivre l'évolution de ces paramètres de façon plus simple qu'avec une simulation par éléments finis.

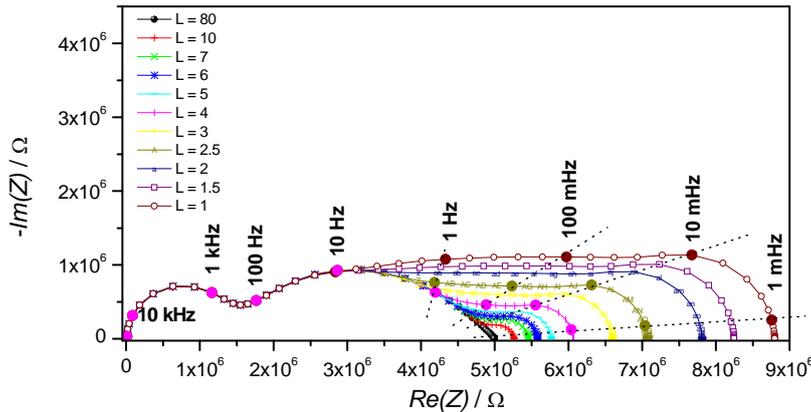


Figure 28 : Diagrammes d'impédance simulés par éléments finis pour $k_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$, $D = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $C_{dc} = 60 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $a = 5 \text{ } \mu\text{m}$, $RG = 50$, $c = 10 \text{ mM}$, $R_e = 10 \text{ k}\Omega$.

La Figure 29 montre les diagrammes d'impédances simulés pour une microélectrode à distance constante ($L = 2,5$) et pour une géométrie d'électrode variable (RG variable). Pour une valeur de RG grande, la contribution de la diffusion radiale est négligeable, la limite à basse fréquence de la diffusion est $5 \text{ M}\Omega$ comme dans le cas de la microélectrode seule positionnée loin de tout substrat isolant. Quand la valeur de RG diminue (ce qui correspond à diminuer la dimension latérale de la couche mince), la limite basse fréquence de l'impédance augmente à $7.1 \text{ M}\Omega$ pour une valeur de $RG = 2$. Pour une distance sonde-substrat connue, la limite de basse fréquence de l'impédance en configuration « *negative feedback* » peut être utilisée pour évaluer le paramètre géométrique de la microélectrode RG , ce qui est similaire à mesurer un courant stationnaire limité par la diffusion (méthode couramment utilisé en réalisant des courbes d'approche en mode « *negative feedback* »).

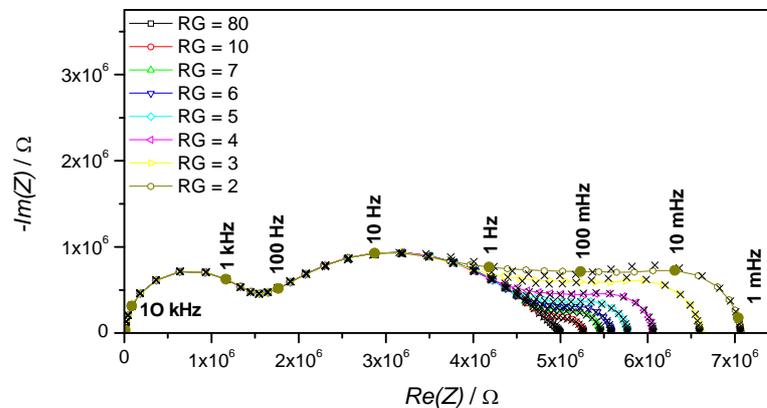


Figure 29 : Diagrammes d'impédance simulés par éléments finis d'une microélectrode de $5 \text{ } \mu\text{m}$ de rayon, positionné à la distance adimensionnelle $L = 2,5$ pour différentes valeurs de paramètre RG .

7.3. Mesure d'impédance d'une microélectrode en mode « positive feedback »

Si le substrat est un conducteur, le réactif consommé à la microélectrode peut être régénéré au niveau du substrat. Une augmentation du flux de réactif est observée lorsque la distance sonde-substrat diminue. La Figure 30a montre une courbe d'approche expérimentale en mode « *positive feedback* » d'une microélectrode de taille $10\ \mu\text{m}$ face à un substrat de platine. La Figure 30b montre les diagrammes d'impédance expérimentaux obtenus en fonction de la distance sonde-substrat. Plus la distance entre la sonde et le substrat est petite, plus la composante relative à l'impédance de diffusion est petite. Ce comportement est différent de celui observé en mode *negative feedback*.

On remarque également un déplacement vers les hautes fréquences de la fréquence caractéristique associée aux processus diffusionnels. Quand la sonde s'approche d'un substrat conducteur, le transport de masse des espèces devient plus rapide (équation 2.7), et les fréquences caractéristiques sont alors augmentées.

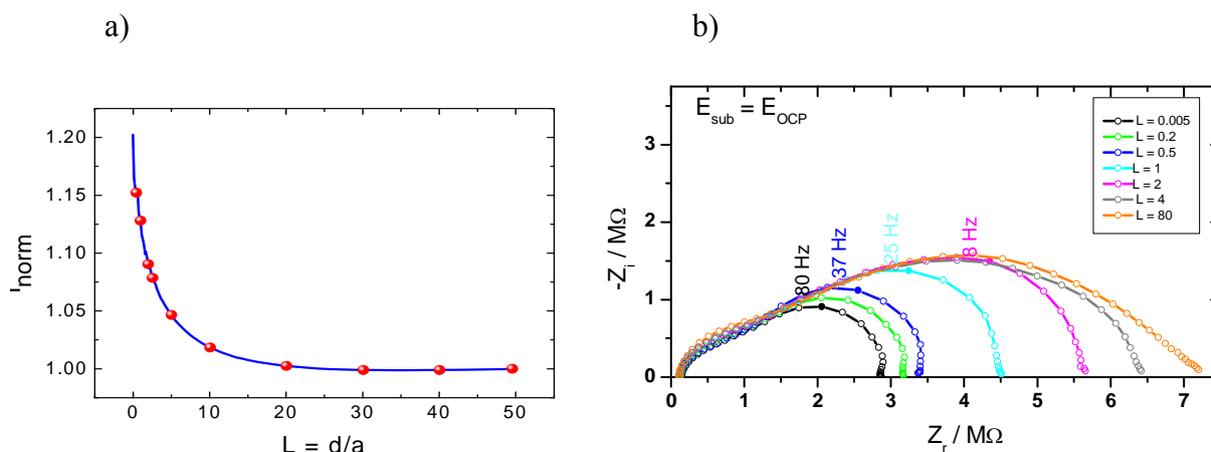


Figure 30 : a) Courbe d'approche expérimentale d'une microélectrode de $10\ \mu\text{m}$ de rayon dans une solution de $10\ \text{mM}\ \text{K}_3\text{Ru}(\text{NH}_3)_6 + 0,1\ \text{M}\ \text{KCl}$; b) diagrammes d'impédance expérimentaux d'une microélectrode de $10\ \mu\text{m}$ de rayon positionnée à différentes distances L d'un substrat de platine au potentiel de circuit ouvert.

On remarque que ces diagrammes sont similaires à ceux obtenus avec une électrode à disque tournant (Figure 31). Cependant, pour une électrode à disque tournant, la fréquence caractéristique est significativement plus basse (0,2 Hz à 20 mHz pour une vitesse de rotation comprise entre 100 et 500 tr/min). Cette différence est due à un coefficient de

transfert de masse plus grand sur une microélectrode que sur une électrode de taille conventionnelle.

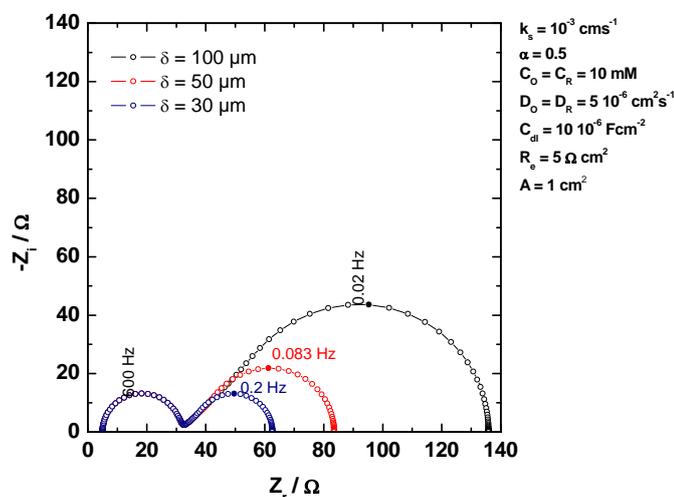


Figure 31 : Diagrammes d'impédance simulés pour une électrode tournante de 0,56 cm de rayon pour différentes vitesses de rotation (exprimées en épaisseur de couche de diffusion).

Les diagrammes calculés en utilisant les éléments finis sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement (Figure 32). On remarque là encore que le processus de diffusion est caractérisé par une seule constante de temps dont la valeur dépend de la distance sonde-substrat.

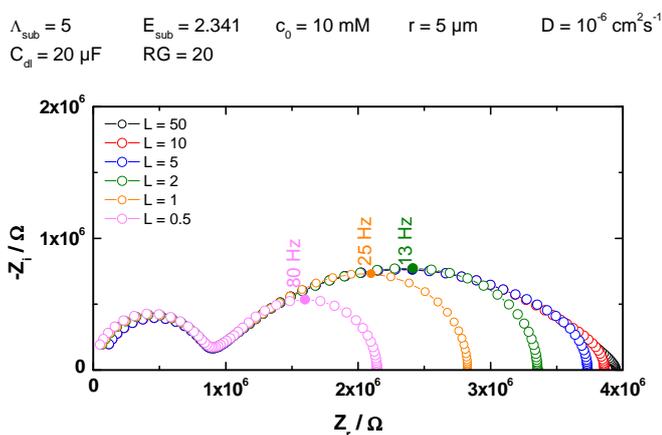


Figure 32 : Diagrammes d'impédance calculés par éléments finis pour une microélectrode de 5 μm de rayon positionnée à différentes distances L du substrat conducteur.

Sur la sonde, la réaction de réduction de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ produit l'espèce $Ru(NH_3)_6^{2+}$ qui diffuse vers le substrat où peut se produire la réaction inverse. La cinétique de la réaction d'oxydation est dépendante du potentiel appliqué au substrat. Quand le potentiel est plus

cathodique que le potentiel d'équilibre E^0 , la cinétique de la réaction d'oxydation est plus lente et l'effet « *positive feedback* » est plus faible. La Figure 33a montre une voltammétrie cyclique expérimentale du substrat pour déterminer le potentiel standard $E^0 = -0,19 \text{ V}_{\text{ECS}}$, la Figure 33b montre les diagrammes d'impédances expérimentaux de la sonde pour différents potentiels cathodiques appliqués au substrat. On constate que lorsque la cinétique du substrat est lente, l'effet « *positive feedback* » diminue et la limite basse fréquence de l'impédance de diffusion augmente. Lorsque le substrat est à son potentiel d'abandon, le substrat conducteur se comporte comme un substrat isolant et l'impédance de la sonde est similaire au cas du mode *negative feedback* décrit précédemment.

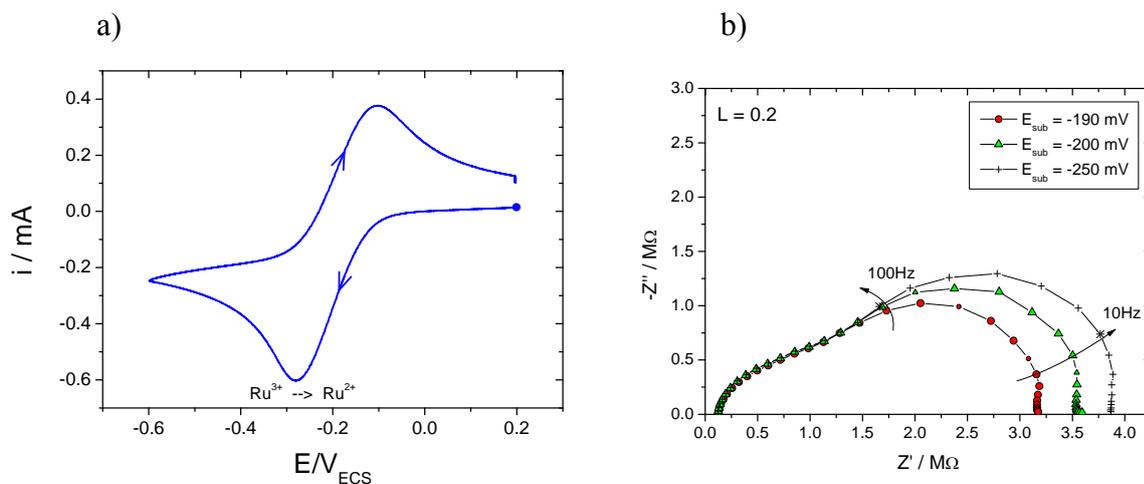


Figure 33 : a) Voltammétrie cyclique du substrat de platine dans une solution de 10 mM $\text{K}_3\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$ + 0,1 M KCl ; b) Diagrammes d'impédance expérimentaux de la sonde pour une distance constante $L = 0,2$ et différents potentiels appliqués au substrat.

Quand le potentiel appliqué au substrat est déplacé de 200 mV vers des potentiels plus cathodiques, la limite de l'impédance de diffusion à distance très proche $L = 0,2$ augmente de 3,17 $\text{M}\Omega$ à 3,54 $\text{M}\Omega$. Quand la sonde est positionnée loin du substrat, l'effet *positive feedback* du substrat sur la sonde devient plus faible. La Figure 34 montre que l'augmentation de l'impédance de diffusion aux basses fréquences est une fonction du potentiel appliqué au substrat ainsi que de la distance sonde-substrat.

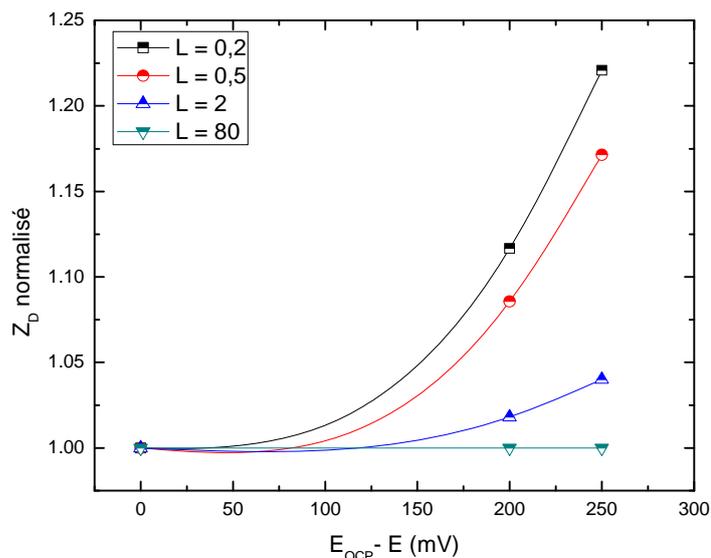


Figure 34 : Valeur relative (à l'impédance de diffusion pour une distance sonde-substrat très loin prise comme 1) de la limite de l'impédance de diffusion aux basses fréquences en fonction du potentiel appliqué au substrat pour différentes distances sonde – substrat : $L = 0,2$; $0,5$; 2 et 80 .

Dans le domaine des hautes fréquences, l'impédance se réduit à la résistance de l'électrolyte, R_e . La Figure 35a montre les variations de la résistance d'électrolyte normalisée par rapport à la valeur pour $L \rightarrow \infty$ en fonction de la distance L en mode *negative feedback*. Quand la sonde s'approche du substrat isolant, le courant diminue et la résistance d'électrolyte augmente. En mode *positive feedback* (Figure 35b), la résistance d'électrolyte diminue quand le courant augmente. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature : Gabrielli et al. [46] ont utilisé les mesures d'impédance à haute fréquence (en travaillant à fréquence fixe) en mode *feedback* pour faire la cartographie d'un substrat, Schumann et al. [52] ont développé les mesures SECM à hautes fréquences pour visualiser la corrosion, Baranski et al. [45] ont mesuré les impédances à très haute fréquence (50 MHz) sur une microélectrode.

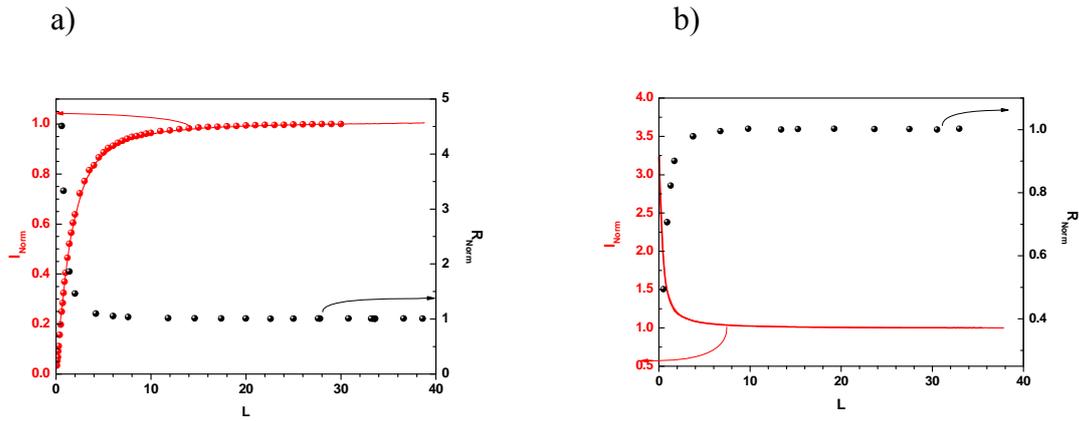


Figure 35 : Variations de la résistance électrolyte R_e normalisée et du courant normalisé en fonction de la distance adimensionnelle L en mode a) negative feedback et b) positive feedback [46].

Dans le cas du mode *negative feedback*, les diagrammes d'impédance peuvent être ajustés avec une combinaison de deux types d'impédance de diffusion : une impédance de type Cole – Cole pour la diffusion sphérique et une impédance de type Cole – Davidson pour la diffusion radiale. Au contraire du mode *negative feedback*, les diagrammes d'impédance obtenus avec le mode *positive feedback* présentent une seule constante de temps. Cette constante de temps augmente quand la sonde s'approche du substrat et indique une augmentation du transport de masse en fonction de la distance sonde-substrat. Pour chaque distance sonde-substrat, le temps de diffusion peut être calculé selon :

$$\tau_d = \frac{\delta^2}{D} \sim \frac{d^2}{D} \quad 7.3$$

où δ est l'épaisseur de la couche de diffusion qui est assimilable à la distance sonde-substrat.

Quand la sonde est très proche du substrat, le temps de diffusion τ_d est très petit. La diffusion radiale à la sonde pour des temps très petits est négligeable par rapport à la diffusion linéaire au centre de la microélectrode. L'impédance de diffusion dans ce cas peut être approximée par une loi représentant la diffusion uniforme mono dimensionnelle :

$$Z_{1D} = R_D \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_d})}{\sqrt{j\omega\tau_d}} \quad 7.4$$

La Figure 36a illustre la courbe d'impédance simulée par éléments finis de la microélectrode pour la distance très proche $L = 0,5$ et trois courbes ajustées par différent type de diffusion. Dans le cas du mode « *positive feedback* », la diffusion de type Cole –

Cole et Cole – Davidson ne permettent pas d’obtenir de bons ajustements. L’impédance uniforme (équation 7.4) donne un très bon ajustement et confirme que la diffusion uniforme domine quand la sonde est proche du substrat. Pour une grande distance L , comme dans le cas du mode *negative feedback*, l’impédance de la microélectrode peut être ajustée avec la diffusion de type Cole – Cole où la diffusion sphérique domine la diffusion à la microélectrode (Figure 36b).

Pour une distance intermédiaire, l’impédance de diffusion de la sonde microélectrode en mode *positive feedback* est une combinaison de la diffusion uniforme Z_{1D} et de la diffusion sphérique Z_M . Ces résultats montrent que les diagrammes d’impédance en mode *positive feedback* peuvent être aussi ajustés par un circuit équivalent avec une impédance de diffusion qui est une combinaison de la diffusion uniforme et de la diffusion sphérique.

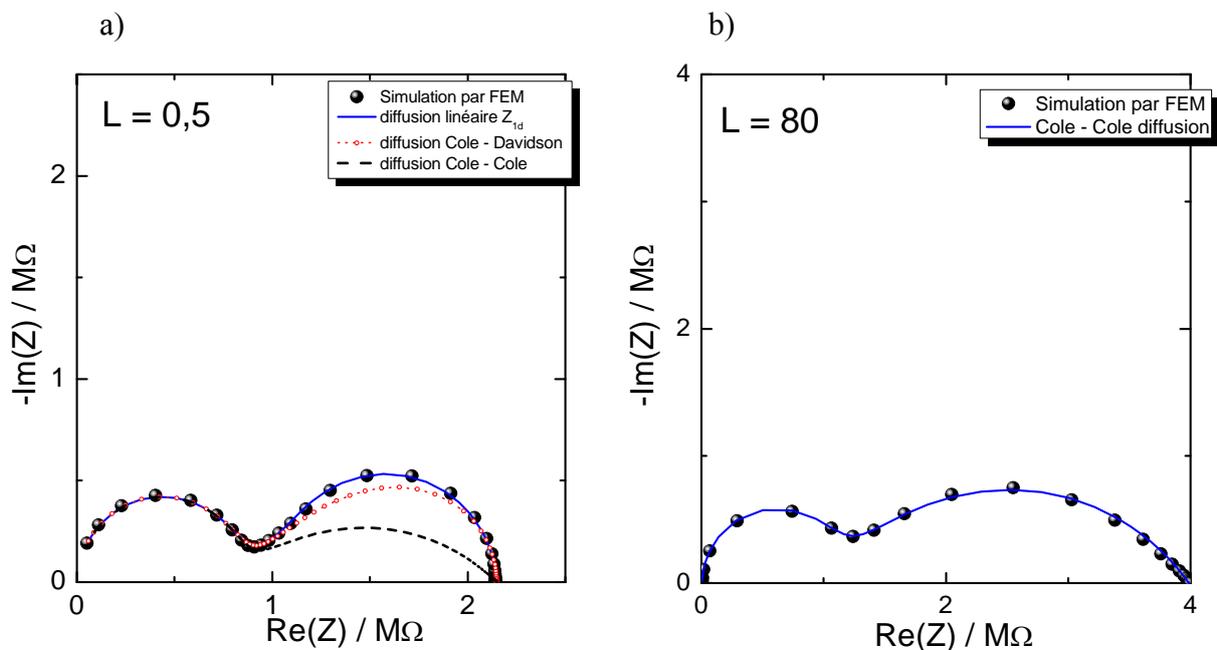


Figure 36 : Diagrammes d’impédance d’une microélectrode en mode positive feedback pour a) une distance $L = 0,5$: courbe simulée par éléments finis (cercles), ajustée par une diffusion linéaire (ligne bleue), ajustée par la diffusion Cole – Davidson (petits cercles rouges), ajustée par la diffusion Cole - Cole (pointillé) ; b) une distance $L = 80$: courbe simulée par éléments finis (cercles), ajustée par la diffusion Cole – Cole (ligne bleue). Paramètres utilisés pour le calcul éléments finis : $a = 5 \mu\text{m}$, $c = 10 \text{ mM}$, $R_e = 7 \text{ k}\Omega$, $R_{tc} = 0,8 \text{ M}\Omega$, $C_{dc} = 20 \mu\text{F}$, $RG = 20$, $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

7.4. Conclusion

Ces deux parties concernant les mesures d'impédance en mode positive et negative *feedbacks*, ont permis de mettre en évidence la contribution des processus de diffusion sur une microélectrode dans différentes configurations.

Par des approches théorique et expérimentale, le comportement électrochimique en basse fréquence d'une microélectrode en couche mince a pu être établi. Dans le cas du mode *negative feedback*, lorsque l'on diminue la distance sonde-substrat, une contribution très basse fréquence devient prédominante. Cette dernière est attribuée à la composante radiale de la diffusion dans la couche mince en série avec la diffusion sphérique observée. Les valeurs limites de l'impédance aux basses fréquences augmentent avec la diminution de distance sonde-substrat. Dans le cas du mode *positive feedback*, lorsque l'on diminue la distance sonde-substrat, le transport de masse des espèces vers la sonde augmente, la limite de l'impédance aux basses fréquences diminue et la fréquence caractéristique augmente car la diffusion atteint l'état stationnaire plus vite.

Il est intéressant de noter pour la suite que les phénomènes de diffusion sur la sonde apparaissent sur un domaine de fréquences comprises entre la limite basse fréquence mesurée et une centaine de Hertz pour les deux modes de fonctionnement.

8. LE AC – SECM : COEFFICIENT DE CAPTURE COMPLEXE EXPERIMENTAL

8.1. Conditions expérimentales

La partie 5 a présenté le principe, la définition ainsi que la signification physique de trois termes que l'on peut obtenir à partir de la mesure en ac – SECM : Le transport complexe des matières du substrat vers la sonde $N_t(\omega)$, le rendement de capture de la sonde $N_{\text{sonde}}(\omega)$ et le rendement d'émission du substrat $N_{\text{sub}}(\omega)$. Dans le cas, la réaction au substrat est rapide, sans intermédiaire adsorbé, le rendement d'émission est constant. Dans le cas, la réaction au substrat est une réaction d'adsorption, $N_{\text{sub}}(\omega)$ est complexe et inconnue. Cette partie va présenter les mesures expérimentales du coefficient de capture complexe $N_t(\omega)$ et les simulations numériques effectuées pour les expliquer. Différents paramètres comme la taille de la sonde, le rayon total de la sonde (RG), la distance sonde-substrat et la fréquence de perturbation ont été examinés pour comprendre les relations entre ces paramètres et le coefficient de capture complexe.

Une réaction redox simple (ferricyanure/ferrocyanure de potassium) a été utilisée pour la détermination expérimentale de ce coefficient.

- sur le substrat conducteur de Pt, on réduit le ferricyanure :



- sur la microélectrode de Pt, on détecte le ferrocyanure selon la réaction d'oxydation



Le potentiel du substrat est modulé autour du potentiel standard du couple redox ($E = 0,22 \text{ V}_{\text{ECS}}$) (Figure 37a) avec une amplitude suffisamment petite pour respecter la condition de linéarité du système ($\Delta E = 50 \text{ mV}_{\text{rms}}$). La condition de linéarité du système a été vérifiée en augmentant l'amplitude de 5 mV à 100 mV. Avec une amplitude de 50 mV, la linéarité du système observée est satisfaisante. On suppose que le rendement d'émission $N_{\text{sub}}(\omega)$ est indépendant de la fréquence. Dans ce cas, la réaction redox sur le substrat est simple, sans complication cinétique, sans intermédiaire adsorbé, le rendement d'émission est constant

$N_{\text{sub}}(\omega) = \frac{1}{nF}$ et égal au coefficient de collection $N_{\text{sonde}}(\omega) = \frac{1}{nF}$, le coefficient de capture complexe N_t est égal au rapport d'intensité $N(\omega) = \frac{\Delta I_{\text{sonde}}(\omega)}{\Delta I_{\text{sub}}(\omega)} = N_t(\omega)$.

La sonde est polarisée à $0,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$ pour que la réaction électrochimique soit sous contrôle diffusionnel (Figure 37b).

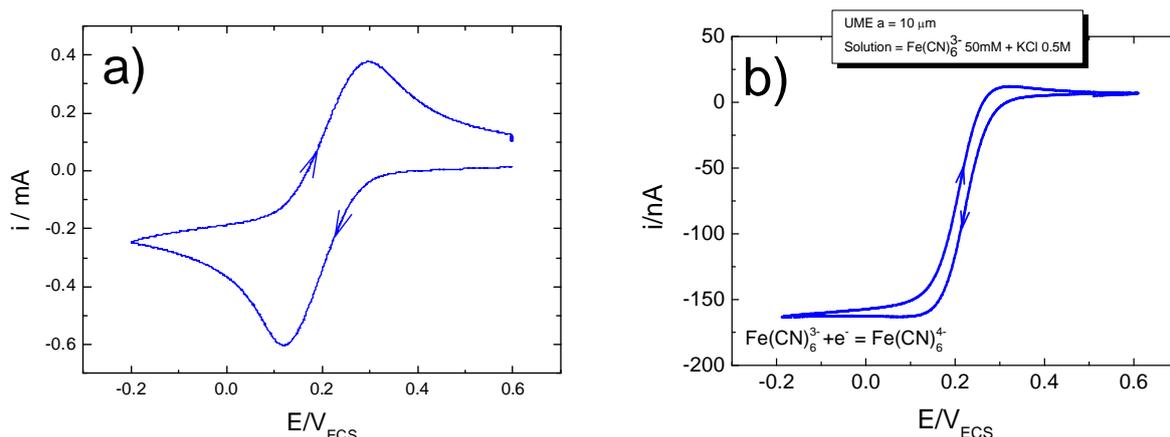


Figure 37 : (a) Voltammétrie cyclique du substrat de Pt avec une vitesse de balayage $v = 100$ mV/s, (b) Voltammétrie cyclique d'une microélectrode de $10 \mu\text{m}$ de rayon avec une vitesse de balayage de 10 mV/s ; solution $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 50 mM + KCl 0,5 M.

8.2. Effet de la distance sonde-substrat

L'effet de la distance sonde-substrat sur le coefficient de capture complexe a été examiné. La Figure 38 montre l'évolution du coefficient de capture complexe mesuré lors d'une expérience SECM dans une solution contenant $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ pour différentes valeurs de distance sonde-substrat. Lorsque $d > 40 \mu\text{m}$, la forme de la courbe obtenue est une demi-cardioïde, ce qui est tout à fait similaire à ce qui a été observé sur un système ETDA [105]. Lorsque la distance sonde-substrat diminue $d < 40 \mu\text{m}$, une seconde composante capacitive apparaît dans le domaine des plus hautes fréquences. Cette contribution est d'autant plus marquée que la distance sonde-substrat est petite. De plus, il est possible de déterminer la distance moyenne de diffusion selon

$$d = \sqrt{2Dt} \quad 8.3$$

où t est une constante de temps, D est le coefficient de diffusion. La boucle HF expérimentale étant centrée sur environ 422 mHz (Figure 38a) cela permet d'évaluer une

distance $d = \sqrt{2 \cdot 10^{-6} \frac{1}{0,422}} = 21,8 \mu\text{m}$, soit une surface affectée de

$\pi \left(\frac{21,8 \cdot 10^{-4}}{2} \right)^2 = 3,72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$. Une telle valeur est en bon accord avec la surface de la

sonde donnée par $\pi \left(\frac{20 \cdot 10^{-4}}{2} \right)^2 = 3,14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$.

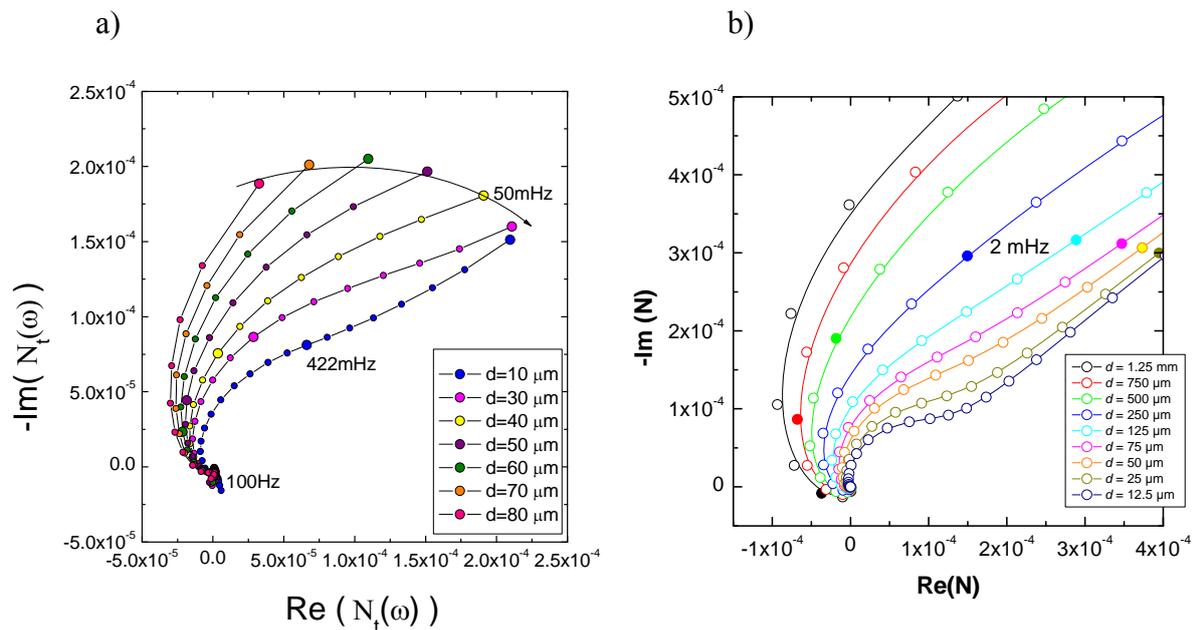


Figure 38 : a) Coefficient de capture complexe $N_t(\omega)$ expérimental mesuré pour différentes distances avec un substrat de Pt (rayon 0,25 cm), une microélectrode de Pt de 10 μm de rayon dans une solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 50 mM + KCl 0,5 M ; b) coefficient de capture complexe simulé par éléments finis, paramètre utilisé : rayon de la sonde $a = 125 \mu\text{m}$, rayon du substrat $a_{\text{sub}} = 0,5 \text{ cm}$, $c = 10 \text{ mM}$, $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La Figure 39 illustre les résultats du calcul par éléments finis du coefficient de capture jusqu'à de très basses fréquences. Pour des raisons de stationnarité du système, ces fréquences sont expérimentalement difficilement accessibles ($< 10 \mu\text{Hz}$). Cependant, la Figure 39 montre que la forme du diagramme obtenue est en tout point identique à celle d'un diagramme d'impédance électrochimique obtenue sur une UME en plein bain [46]. Il faut cependant noter que les constantes de temps de N_t (voir Figure 39a) apparaissent dans des domaines de fréquences bien inférieurs à ceux observés habituellement sur une UME (voir Figure 22b).

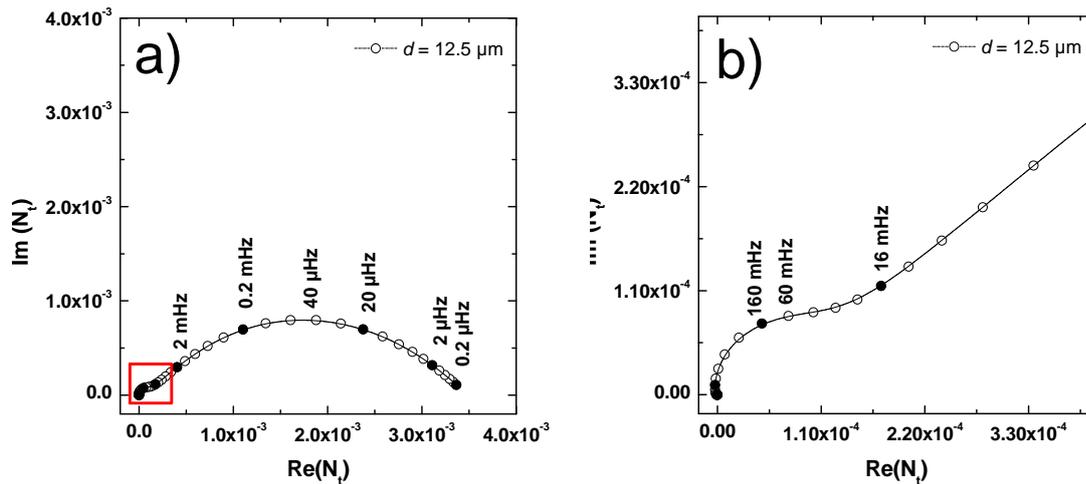


Figure 39 : a) Calcul du coefficient de capture complexe par éléments finis pour un système redox rapide en solution avec une sonde de 125 μm de diamètre et un substrat de 0,5cm de diamètre jusqu'à un domaine de très basses fréquences ; la distance sonde-substrat est $d = 12,5 \mu\text{m}$, b) La même courbe dans le domaine de haute fréquence (rectangle rouge dans la courbe a)).

Comme observé par la simulation (Figure 39b) la boucle HF est centrée sur environ 60 mHz. Cette fréquence permet de définir une distance caractéristique

$$d = \sqrt{2 \cdot 10^{-6} \frac{1}{0,06}} = 60 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

Ceci correspond à une surface affectée de $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ ce qui est bon accord avec la surface de la sonde ($1,23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$).

De la même manière, la boucle BF (Figure 39a) est centrée sur environ 40 μHz, donc :

$$d_2 = \sqrt{2 \cdot 10^{-6} \frac{1}{40 \cdot 10^{-6}}} = 0,22 \text{ cm}$$

ce qui permet de déterminer une surface affectée de $0,15 \text{ cm}^2$ ce qui est également en accord acceptable avec la surface du substrat ($0,196 \text{ cm}^2$).

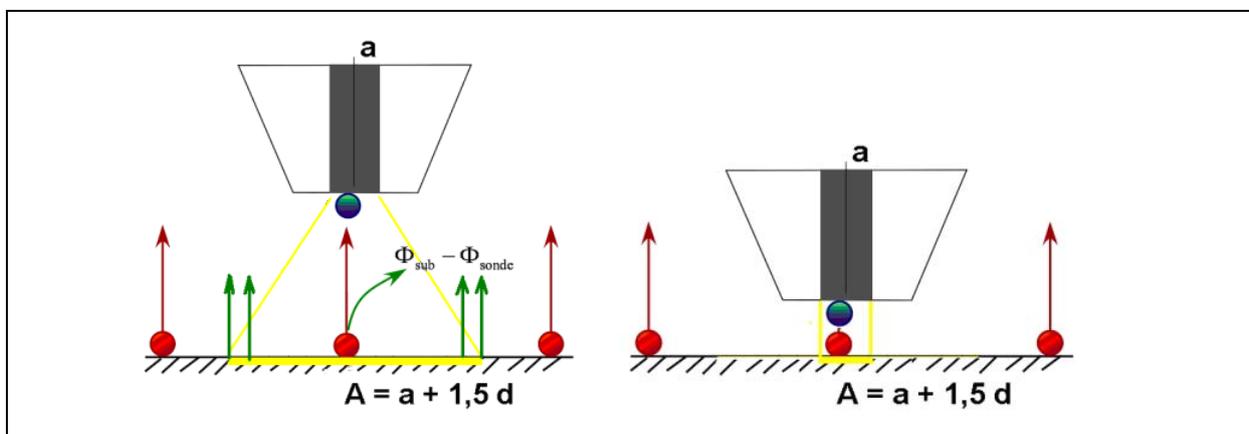


Figure 40 : Représentation de la résolution active locale de la surface quand la sonde est loin et proche du substrat.

La « résolution active » est définie comme la surface du substrat « vue » par la sonde. Lorsque la sonde est loin du substrat, la surface affectée par la sonde diminue. La résolution active Ψ locale est donnée par l'approximation déterminée en régime stationnaire selon [146] :

$$\Psi = a + 1,5d \quad 8.4$$

Quand $d \rightarrow 0$, la résolution active est plus petite et tend vers une valeur constante $\psi = a$ (Figure 40b).

$\Delta\Phi_{\text{sonde}}(\omega)$ est proportionnel au rayon de la sonde, $\Delta\Phi_{\text{sub}}^{\text{local}}(\omega)$ qui est le flux local des matières émises dans la zone « résolution active » est proportionnel à la résolution active locale ψ . Le coefficient de capture complexe local $N_t^{\text{local}}(\omega)$ prenant compte le flux de matière émis dans la surface affectée par la sonde $\Delta\Phi_{\text{sub}}^{\text{local}}(\omega)$ peut être estimé selon l'équation (8.5).

Lorsque la sonde est loin du substrat, $\Delta\Phi_{\text{sub}}^{\text{local}}(\omega)$ augmente car la surface « vue » par la sonde augmente (Figure 40a), $N_t^{\text{local}}(\omega)$ diminue. Inversement, quand $d \rightarrow 0$, le coefficient de capture locale $N_t^{\text{local}} \rightarrow 1$ ce qui est en accord avec l'approximation du coefficient de capture en régime stationnaire pour un substrat de petite dimension (équation 2.10). La sonde peut capturer théoriquement 100% du flux émis par la zone locale du substrat ($\Delta\Phi_{\text{perdue}}(\omega) \rightarrow 0$) (Figure 40b).

$$N_t^{\text{local}}(\omega) = \frac{\Delta\Phi_{\text{sonde}}(\omega)}{\Delta\Phi_{\text{sub}}^{\text{local}}(\omega)} \propto \frac{a}{a+1,5d} \quad 8.5$$

La Figure 41 montre les variations du coefficient de capture local (coube bleue) selon l'équation 8.5, et le coefficient de capture global normalisé par la valeur du coefficient de capture local à grande distance (courbe verte). Quand la sonde est loin du substrat, la résolution active locale devient la résolution globale (le substrat), donc le coefficient de capture local devient théoriquement le coefficient de capture global. Cependant, la sonde ne peut capter des espèces que des zones proches de la résolution active, elle ne peut pas capter des espèces issues de zones du substrat qui sont loin du domaine actif défini par l'équation 8.4. Cela explique pourquoi le coefficient de capture global expérimental est plus faible que le coefficient de capture local.

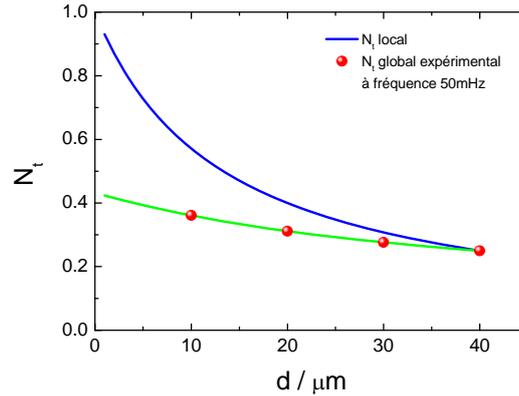


Figure 41 : Coefficient de capture local (bleu) calculé avec $a = 20 \mu\text{m}$, coefficient de capture global normalisé (vert) et les points expérimentaux du coefficient de capture global normalisé (à différentes distances d et pour une fréquence de 50 mHz).

8.3. Effet de la fréquence de perturbation

Le domaine de fréquences montrant une variation de $N_t(\omega)$ est un domaine basses fréquences ($f < 10 \text{ Hz}$). La Figure 42 montre que le coefficient de capture augmente quand la distance sonde-substrat diminue. Le coefficient de capture varie aussi en fonction du domaine de fréquences considéré : en haute fréquence, les variations avec la distance du coefficient de capture sont plus faibles que pour les basses fréquences.

L'allure des courbes donnant le module de $N_t(\omega)$ en fonction de la distance d aux basses fréquences (50 mHz), présentées sur la Figure 42 est similaire à celle des courbes calculées à partir de l'équation 2.10 dans le cas d'un régime stationnaire. Pour les fréquences plus hautes (80 mHz et 0,13 Hz), le module de $N_t(\omega)$ augmente aussi quand la distance sonde – substrat diminue. Cela indique qu'en régime stationnaire ou en régime transitoire, plus la sonde et le substrat sont proches, plus grand est le coefficient de capture. Il faut cependant remarquer que l'équation 2.10 n'est utilisée qu'en régime stationnaire et pour un substrat de rayon inférieur $100 \mu\text{m}$. Pour la même distance d , le coefficient de capture à plus basses fréquences est plus grand que celui à hautes fréquences.

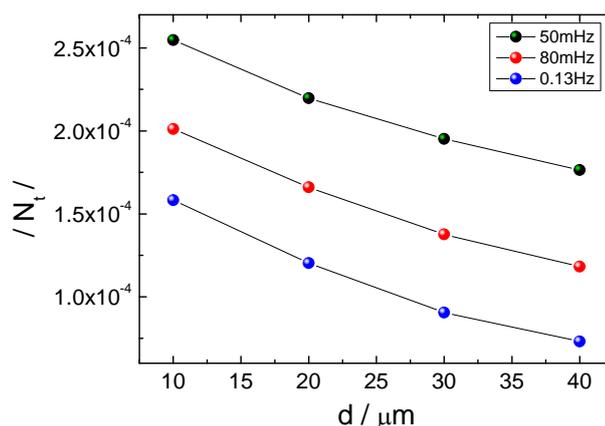


Figure 42 : Module de la fonction de transfert complexe expérimentale $N_t(\omega)$ dans le domaine basses fréquences ; microélectrode de 40 μm de diamètre dans une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 mM + KCl 0,5 M et substrat de 0,5 cm de diamètre.

8.4. Effet de la taille de la sonde

Deux sondes de 10 et 20 μm de rayon ont été utilisées. Elles ont été positionnées à la même distance (40 μm) du substrat.

Pour des conditions d'expérience identiques (distance et fréquence), le coefficient de capture augmente avec la taille de la sonde (Figure 43a et b). Quand la fréquence tend vers 0, la diffusion de l'espèce vers la sonde correspond à la diffusion dans les conditions stationnaires. De plus, comme le domaine de fréquences exploité est un domaine BF, le courant de la sonde est directement proportionnel à la taille (rayon) de la sonde. On en déduit que la fonction de transfert complexe peut être normalisée par la valeur de la partie réelle obtenue en basse fréquence (Figure 43c). Lorsque le module du coefficient de capture est normalisé par le rayon de la sonde et que ces données sont tracées en fonction de la fréquence adimensionnelle $K = f d^2/D$ (Figure 43d) on observe que les diagrammes expérimentaux se superposent sur tout le domaine de fréquences. Ces résultats confirment que le coefficient de capture complexe N_t correspond seulement au phénomène de diffusion entre le substrat et la sonde avec une fréquence adimensionnelle prenant en compte la distance sonde-substrat d et le coefficient de diffusion D .

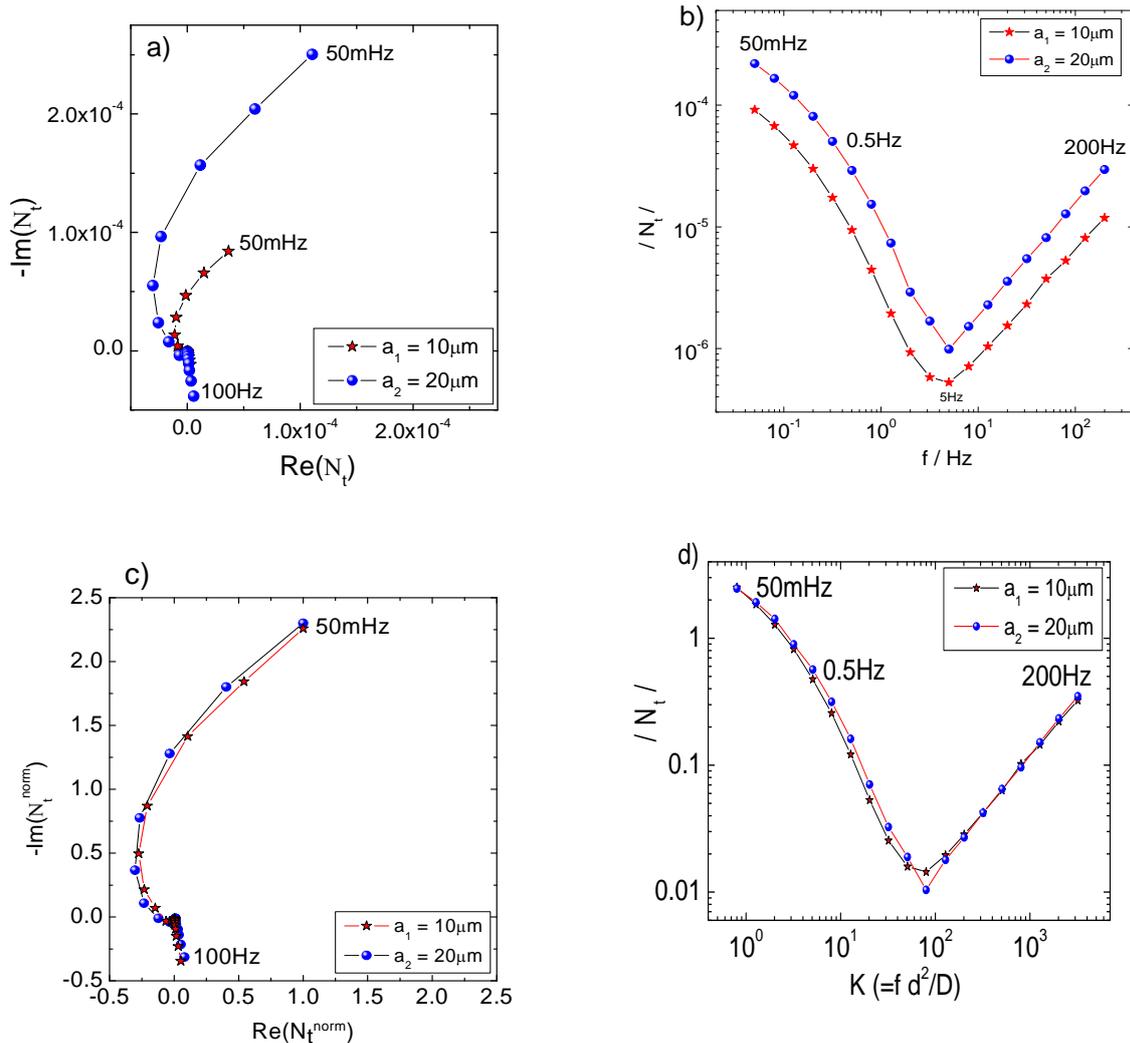


Figure 43 : (a) Fonction de capture complexe $N_t(\omega)$ pour deux sondes de 10 et 20 μm de rayon dans une solution $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 mM + KCl 0,5 M à la distance $d = 40 \mu\text{m}$ du substrat ; (b) évolution du module de la fonction de transfert en fonction de la fréquence. (c) et (d) sont les mêmes courbes normalisées par la valeur de la partie réelle obtenue en BF.

8.5. Effet de la géométrie de la sonde RG

D'après la Figure 44, plus le rayon total de la sonde est petit, plus le coefficient de capture est petit. Cette variation de N_t est faible même avec une variation significative de RG (de $\text{RG} = 2,3$ à $\text{RG} = 12$). Ceci est attribué à la configuration particulière de l'expérience. En effet, le SECM peut être vu comme étant une expérience dans une couche mince d'électrolyte dont les dimensions sont déterminées par le rayon RG de la sonde et la distance sonde-substrat.

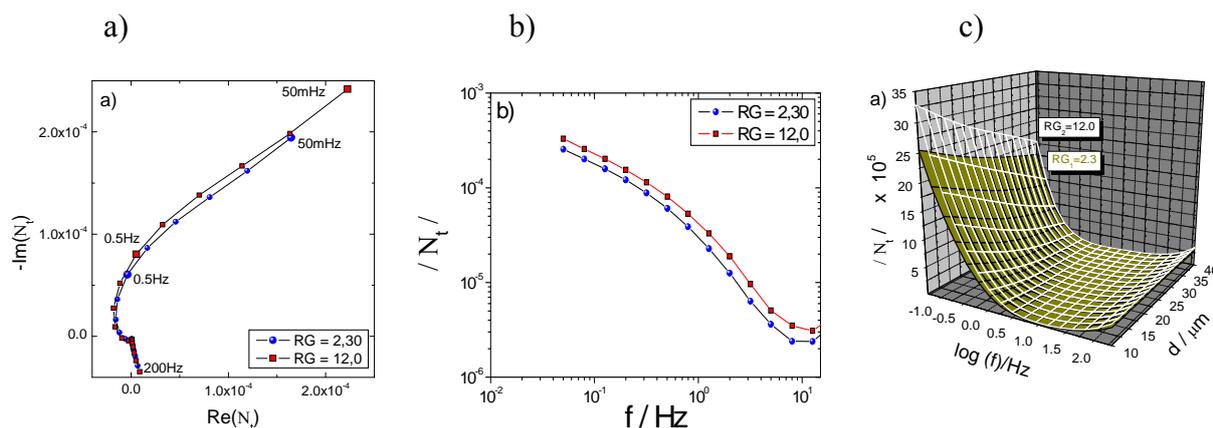


Figure 44: a) Fonction de capture complexe $N_t(\omega)$; b) évolution du module de la fonction de transfert pour deux électrodes de $40 \mu\text{m}$ de diamètre avec 2 valeurs de RG différentes ($RG_1 = 2,30 < RG_2 = 12$) dans une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 mM + KCl 0,5 M (distance $d = 10 \mu\text{m}$) ; c) module de la fonction de transfert en fonction de la distance sonde-substrat et de la fréquence.

De plus, cette analyse reste valable sur tout le domaine de fréquences exploré, l'influence de RG étant plus importante quand la sonde est plus proche du substrat (Figure 44c).

8.6. Conclusion

Ce travail montre qu'il est tout à fait possible de déterminer le coefficient de capture complexe lors d'une expérience de SECM en régime alternatif. La simulation montre un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Ce mode de fonctionnement met en évidence un avantage important par rapport au SECM en régime stationnaire. En régime stationnaire, la taille du substrat doit être micrométrique pour que le transport de masse entre le substrat et la sonde soit stationnaire. Dans la pratique, le substrat est souvent macrométrique, le mode ac – SECM permet de travailler avec ce type de substrat à l'aide d'une fonction de transfert complexe. Comme le montrera le chapitre suivant, le SECM en régime alternatif permet d'étudier des réactions se déroulant sur le substrat car le transport entre la sonde et le substrat (qui génère une fonction complexe comme réponse) et la formation des espèces détectables sur le substrat peuvent être distingués en régime alternatif. En régime stationnaire, il n'est pas facile de séparer ces deux phénomènes.

Le chapitre suivant présentera l'étude de la réaction de réduction du proton sur or et sur platine. Les phénomènes de diffusion et d'adsorption peuvent alors être séparés par comparaison des fonctions de transfert complexes. Dans deux cas faisant intervenir des

mécanismes différents (de diffusion et d'adsorption), les résultats obtenus ont été comparés pour rendre compte des différents processus à la surface du substrat.

Chapitre 4 : ÉTUDE DES RÉACTIONS INTERMÉDIAIRES PAR AC-SECM

9 : Détection de hydrogène adsorbé par ac - SECM
--

10 : Détection des ions halogénures adsorbés par ac - SECM
--

9. DÉTECTION DE L'HYDROGÈNE ADSORBÉ PAR AC - SECM

9.1. Conditions expérimentales

Une électrode de platine polycristallin et une électrode d'or (toutes deux de 5 mm de diamètre) isolées latéralement par une résine époxyde ont été utilisées comme substrat. Les microélectrodes sont fabriquées à partir de fils de platine de 20 et 40 μm de diamètre, scellés dans un capillaire de verre au moyen d'une micro forge. Le diamètre total externe RG de la microélectrode est déterminé au moyen de courbes d'approche en mode *negative feedback*.

Une solution de H_2SO_4 0,5 M est utilisée pour l'étude de la réduction du proton sur Pt et Au. L'étude de la diffusion de l'hydrogène est réalisée sur le substrat d'or pour mesurer le coefficient de transport complexe N_t expérimentalement. L'étude de l'adsorption d'hydrogène se fait sur le substrat de platine pour mesurer la fonction de transfert complexe N . En mesurant la fonction de transfert complexe $N(\omega)$ expérimentale sur le substrat de platine, le rendement d'émission complexe $N_{sub}(\omega)$ et la capacité différentielle $\frac{\Delta Q}{\Delta E}$ de l'hydrogène adsorbé sur platine peuvent alors être obtenus expérimentalement selon l'équation 5.7.

9.2. Diffusion de l'hydrogène – expérience sur substrat d'or

Sur le substrat d'or, la réaction de formation de l'hydrogène se fait selon la réaction 9.1 en supposant qu'il n'y a pas d'intermédiaire adsorbé. Notons que la solubilité de l'hydrogène dissous dans l'eau est environ 0,00192 gramme / litre ou 0,96 mM sous une pression de 1 atm à 0°C [147].



Sur la sonde, la réaction d'oxydation de $\text{H}_{2(aq)}$ a lieu avec une cinétique contrôlée (le potentiel de la sonde est maintenu constant $E_{sonde} = 0,200 \text{ V}_{\text{ECS}}$)



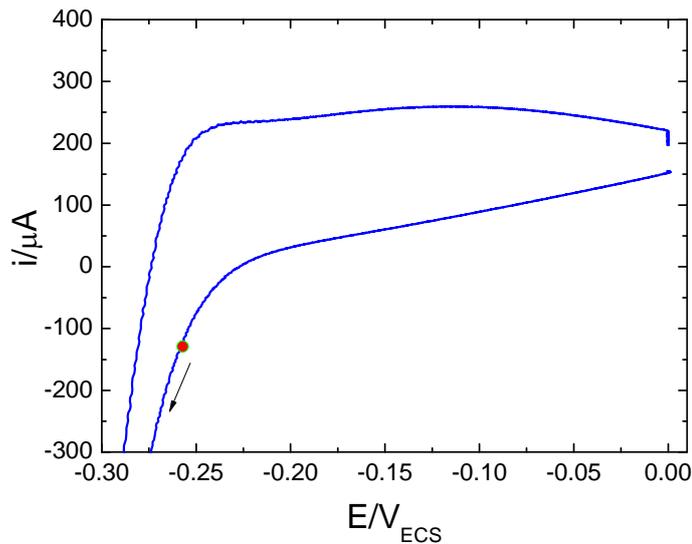


Figure 45 : Voltammétrie cyclique du substrat d'or dans une solution H_2SO_4 0,5 M, vitesse de balayage $v = 50$ mV/s. Le point sur la courbe correspond au point de fonctionnement ($I_{\text{sub}} = 135 \mu\text{A}$ et $E_{\text{sub}} = -0,258V_{\text{ECS}}$) utilisé par la suite pour réaliser les expériences SECM.

La Figure 45 montre le voltammogramme correspondant à la réaction du dégagement d'hydrogène sur le substrat d'or en milieu acide sulfurique. Pour des potentiels inférieurs à environ $-0,24 V_{\text{ECS}}$, la réaction HER (équation 9.1) commence sans que l'on n'observe de pic d'adsorption / désorption comme dans le cas du substrat de platine (entre $-0,22 V_{\text{ECS}}$ et $0,1 V_{\text{ECS}}$). Pour les expérience en SECM, le potentiel du substrat est maintenu à $E_{\text{sub}} = -0,258V_{\text{ECS}}$ pour que le courant de l'électrode d'or soit du même ordre de grandeur que le courant du substrat lorsque les expériences sont réalisées avec le substrat de Pt et pour que le potentiel du substrat soit aussi proche que possible de la valeur du potentiel réversible du couple H^+/H_2 sur chacun des deux métaux.

La Figure 46 montre une pente de Tafel de 31 mV/dec pour la réaction HER sur un substrat d'or. Le potentiel appliqué expérimentalement pour que la réaction de réduction d'hydrogène commence est d'environ $-0,247 V_{\text{ECS}}$ ($-0,006 V_{\text{ENH}}$) (figure 47) et la densité de courant d'échange i^0 est $-62,5 \mu\text{A}$ pour une surface $0,196 \text{ cm}^2$ du substrat, soit $319 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La pente théorique pour la réaction HER est :

$$\frac{2,3RT}{nF} = (29,5 \text{ mV} / \text{dec})^{-1} \quad 9.3$$

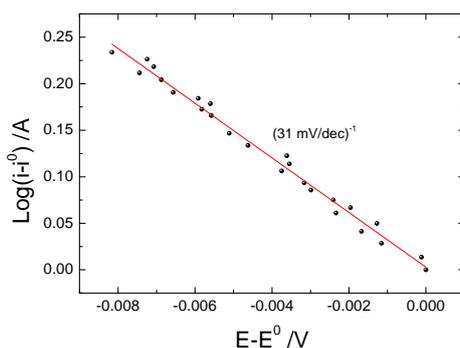


Figure 46 : Diagramme de Tafel pour la réaction HER sur le substrat d'or dans solution H₂SO₄ 0,5M.

La Figure 47 montre l'évolution du coefficient de capture complexe $N(\omega)$ pour la réduction du proton sur le substrat d'or en fonction de la distance sonde-substrat. Les lignes iso-fréquences sont identiques à celles observées dans le cas du système ferri/ferrocyanure sur électrode de platine (voir les Figure 38a et Figure 47), c'est-à-dire dans le cas d'un système simple ne faisant intervenir qu'un échange électronique et la diffusion des espèces électroactives en solution.

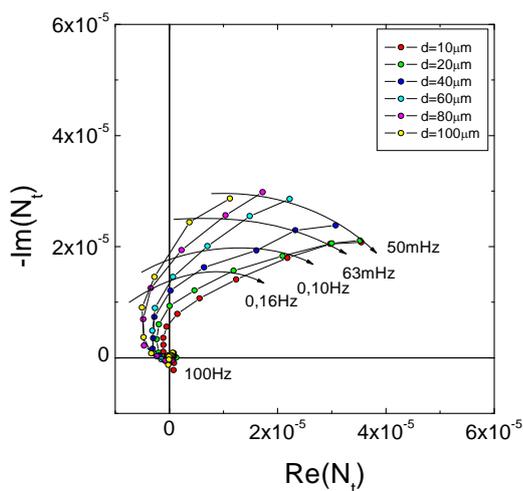


Figure 47 : Coefficient de transport complexe expérimental $N_i(\omega)$ (substrat d'or) en fonction de la distance sonde-substrat avec une UME de 20 μm de rayon dans une solution H₂SO₄ 0,5 M, fréquences : de 100Hz à 0,05Hz; le potentiel de la sonde est maintenu constant à 0,2 V_{ECS}, le substrat est polarisé à -0,258 V_{ECS}.

9.3. Diffusion et adsorption de l'hydrogène – expérience sur substrat de platine

Sur platine, la réduction de l'hydrogène se déroule selon un mécanisme en deux étapes faisant intervenir un intermédiaire adsorbé (mécanisme Volmer – Tafel ou mécanisme Volmer - Heyrovsky)

La Figure 48 montre un voltammogramme typique pour un substrat de Pt (5 mm de diamètre) dans une solution H_2SO_4 0,5 M à température ambiante et pour une vitesse de balayage de 50 mV/s. Les pics d'adsorption / désorption de H_{upd} sont situés sur le domaine de potentiel compris entre -0,2 et 0,05 V_{ECS} , la formation de l'hydrogène gazeux est observée à des potentiels plus négatifs que -0,26 V_{ECS} . La forme caractéristique de ce voltammogramme avec des pics bien définis d'adsorption / désorption pour l'hydrogène et la formation / réduction d'oxyde est une preuve que la surface est propre.

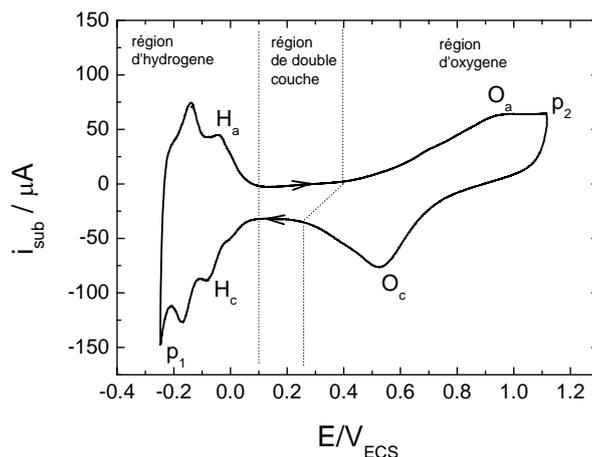


Figure 48 : Voltammétrie cyclique expérimentale typique d'un substrat de Pt polycristallin dans une solution d'acide H_2SO_4 0,5M : Pics H_c : formation de l'hydrogène adsorbé, pics H_a : oxydation de l'hydrogène adsorbé, pics O_a : formation de l'oxygène adsorbé - couche d'oxyde de Pt, Pics O_c : réduction de couche d'oxyde, point p_1 : début de la formation de l'hydrogène gazeux ; potentiel de départ 0,2 V_{ECS} .

La Figure 48 montre les trois différents pics d'adsorption de l'hydrogène : chacun de ces pics correspond à une orientation cristalline différente. Le pic d'adsorption de l'hydrogène sur la surface Pt(110) est à -0,18 V_{ECS} , le pic d'adsorption d'hydrogène sur le Pt(100) est à -0,1 V_{ECS} , et le pic d'adsorption d'hydrogène sur le Pt(111) est à -0,02 V_{ECS} [148].

Pour les expériences SECM, le substrat de platine est polarisé à -0,220 V_{ECS} car à ce potentiel le courant du substrat est stable et sensiblement égal à celui obtenu sur le substrat d'or.

La Figure 49 montre l'évolution du coefficient de capture complexe pour la réduction du proton sur le substrat de platine en fonction de la distance sonde – substrat. Les lignes iso-fréquences sont différentes de celles observées précédemment sur substrat d'or. C'est cette différence de réponse qui contient l'information relative au processus d'adsorption sur Pt.

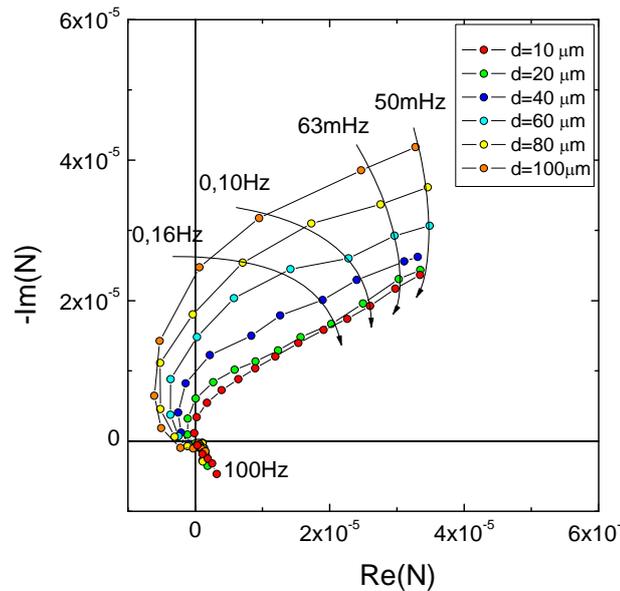


Figure 49 : Coefficient de capture complexe $N(\omega)$ expérimental obtenu sur un substrat de platine en fonction de la distance sonde-substrat avec une sonde de $20 \mu\text{m}$ de diamètre dans une solution H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ et des fréquences variant de 100 Hz à $0,05 \text{ Hz}$.

9.4. Rendement d'émission complexe dans le cas de l'adsorption

$N_{sub}(\omega)$ est une grandeur spécifique du processus électrochimique se déroulant sur le substrat dont la compréhension constitue l'objectif de ces mesures. La Figure 50 montre la fonction complexe $N_{sub}(\omega)$ obtenue par l'équation 5.7 (N_{sonde} est constante, N_t est mesuré avec le substrat d'or, N est mesuré avec le substrat de platine) dans le cas de la réaction avec adsorption de l'hydrogène sur Pt pour une distance sonde-substrat de $60 \mu\text{m}$. Nous observons un très bon accord entre le modèle (Figure 25) et les résultats expérimentaux (Figure 50). Aux basses fréquences, nFN_{sub} tend vers la valeur limite 1 comme la prédiction théorique (équation 6.7).

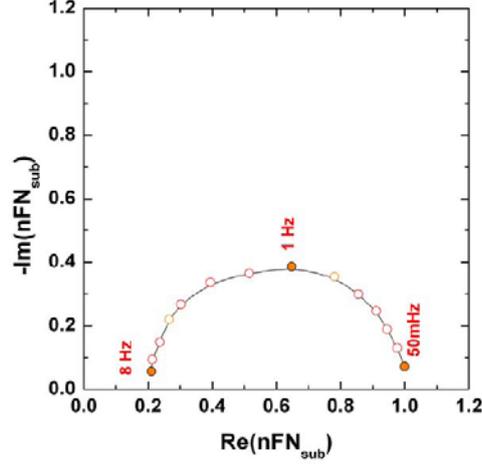


Figure 50 : Rendement d'émission complexe nFN_{sub} expérimental pour un substrat de platine avec une distance sonde-substrat $d = 60 \mu m$.

9.5. Charge ΔQ_H impliquée dans la formation de l'intermédiaire adsorbé

Après avoir mesuré la fonction de transfert expérimentale N et le coefficient de capture expérimental N_i , nous avons calculé le rendement d'émission complexe expérimental N_{sub} selon l'équation 5.7. $\frac{\Delta Q_H}{\Delta I_{sub}}$ est ensuite calculé à partir de l'équation 6.6 et de N_{sub} .

La Figure 51 présente les variations de la capacité différentielle $\frac{\Delta Q_H}{\Delta E_{sub}}$ pour différentes valeurs de la distance sonde-substrat. Le terme $\frac{\Delta Q_H}{\Delta I_{sub}}$ peut se décomposer en deux contributions Z_{sub} et $\frac{\Delta Q_H}{\Delta E_{sub}}$ selon l'équation 9.4. Avec l'impédance du substrat Z_{sub} qui est mesurée simultanément avec la fonction de transfert N , la capacité différentielle $\frac{\Delta Q_H}{\Delta E_{sub}}$ peut être déterminée.

$$\frac{\Delta Q_H}{\Delta I_{sub}} = \frac{\Delta E_{sub} \Delta Q_H}{\Delta I_{sub} \Delta E_{sub}} = Z_{sub} \frac{\Delta Q_H}{\Delta E_{sub}} \quad 9.4$$

On observe un demi-cercle capacitif de fréquence caractéristique 2 Hz. Ces diagrammes sont indépendants de la distance. La limite haute fréquence est nulle (l'impédance faradique tend vers la résistance de transfert de charge). La limite basse

fréquence tend vers une valeur finie (environ $3\text{mF}/\text{cm}^2$) correspondant à l'accumulation de capacité associée à l'intermédiaire adsorbé.

$$\frac{\Delta Q_H}{\Delta E_{sub}} = 3\text{mF} / \text{cm}^2 \quad 9.5$$

Il faut noter que cette composante n'est pas observable sur le diagramme d'impédance électrochimique puisque ce dernier est dominé par une impédance de Warburg sur tout le domaine de fréquences considérées (diffusion des protons).

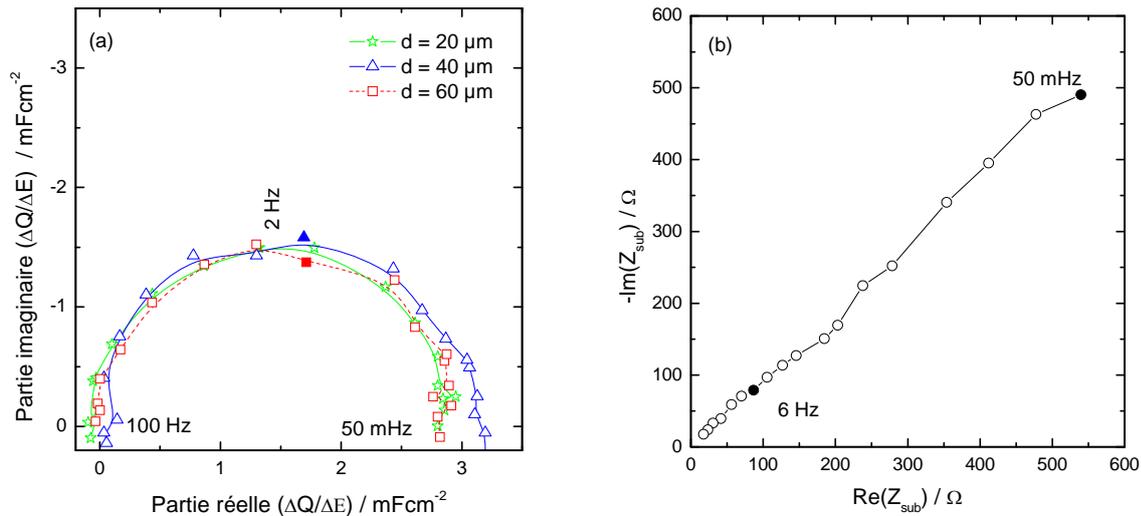


Figure 51 : a) Évolution de la capacité différentielle pour différentes valeurs de la distance sonde-substrat et b) diagramme d'impédance sur le substrat de platine.

En tenant compte de l'amplitude efficace de la polarisation alternative appliquée au substrat, $(\Delta E_{sub})_{rms} = 50 \text{ mV}$ et de l'équation 9.5, la charge par unité de surface d'une monocouche de H_{ads} adsorbé sur une surface de Pt polycristallin peut être calculée. On obtient $\Delta Q_H = 217 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ce qui est très proche de la valeur de $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ habituellement donnée dans la littérature [149].

9.6. Mécanisme et cinétique de la réaction d'adsorption

Comme présenté dans la partie théorique (partie 6), l'adsorption de l'hydrogène peut être simulée selon deux mécanismes : le mécanisme de Volmer – Tafel ou le mécanisme de Volmer – Heyrovsky. Trois résultats expérimentaux sont utilisés pour trouver le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène : la courbe courant – tension, le rendement d'émission complexe du substrat de platine et la capacité différentielle de l'hydrogène adsorbé.

Les fréquences caractéristiques expérimentales obtenues sont importantes pour la détermination du mécanisme d'adsorption. En effet, un changement de la vitesse de chaque étape provoque un changement de la fréquence caractéristique dans le rendement d'émission complexe $N_{sub}(\omega)$ et la capacité différentielle complexe $\frac{\Delta Q_H}{\Delta E_{sub}}$. La Figure 52 montre un exemple de la capacité différentielle $\frac{\Delta Q_H}{\Delta E_{sub}}$ pour deux mécanismes d'adsorption correspondant à une même cinétique de l'étape d'adsorption Volmer mais avec une cinétique différente pour l'étape de désorption : soit une cinétique de type Tafel (Figure 52a) ou une désorption de type Heyrovsky (Figure 52b). Deux comportements différents correspondant aux deux mécanismes sont observés : pour le mécanisme de Volmer – Tafel, la fréquence caractéristique est proche de 2 Hz, et dans la gamme de cinétique étudiée (k_1 et k_{-1} varie entre 10^{-8} à 10^{-7}), la capacité accumulée augmente avec la valeur de la constante cinétique k_3 . Pour le mécanisme Volmer – Heyrovsky, la fréquence caractéristique est observée en hautes fréquences, et la capacité accumulée diminue avec l'augmentation de la constante cinétique k_2 . Pour une cinétique donnée de l'étape de Volmer, on constate donc que la capacité accumulée par l'un ou l'autre des deux mécanismes varie différemment en fonction de la cinétique de la réaction de désorption. Ce fait montre que la capacité différentielle complexe est le paramètre clé pour la détermination du mécanisme.

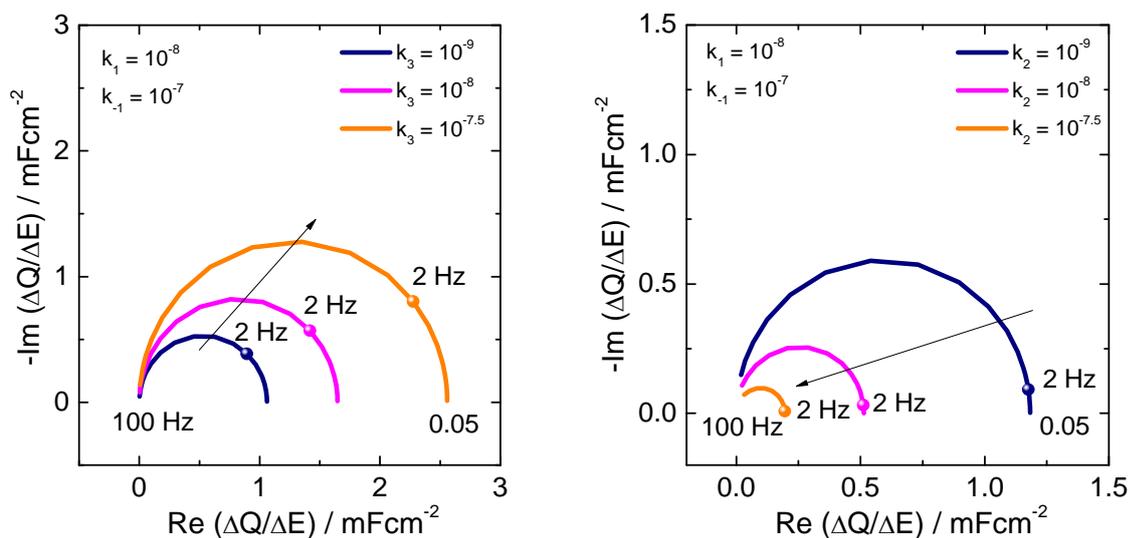


Figure 52 : Diagrammes de la capacité différentielle pour deux mécanismes : a) Volmer – Tafel et b) Volmer – Heyrovsky. Étape Volmer $k_1 = 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $k_{-1} = 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, Étape Tafel, k_3 varie entre $10^{-7.5} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, Étape Heyrovsky k_2 varie entre $10^{-7.5} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; $\beta = 9 \cdot 10^{-9}$; $b_1 = 4,75$; $b_2 = 5,38$

En ajustant chaque diagramme expérimental avec ces deux modèles, les paramètres cinétiques de chaque étape ainsi que le mécanisme approprié peuvent être déterminés. La Figure 53a montre la courbe courant – tension expérimentale et ajustée avec le mécanisme Volmer – Heyrovsky. Les paramètres cinétiques obtenus sont ensuite utilisés pour calculer la capacité différentielle associée à l'hydrogène adsorbé pour ce mécanisme (Figure 53b). La capacité calculée est $0,016 \text{ mF/cm}^2$ et la fréquence caractéristique est 36 Hz . Ces valeurs sont très différentes des résultats expérimentaux obtenus : 3 mF/cm^2 et 2 Hz .

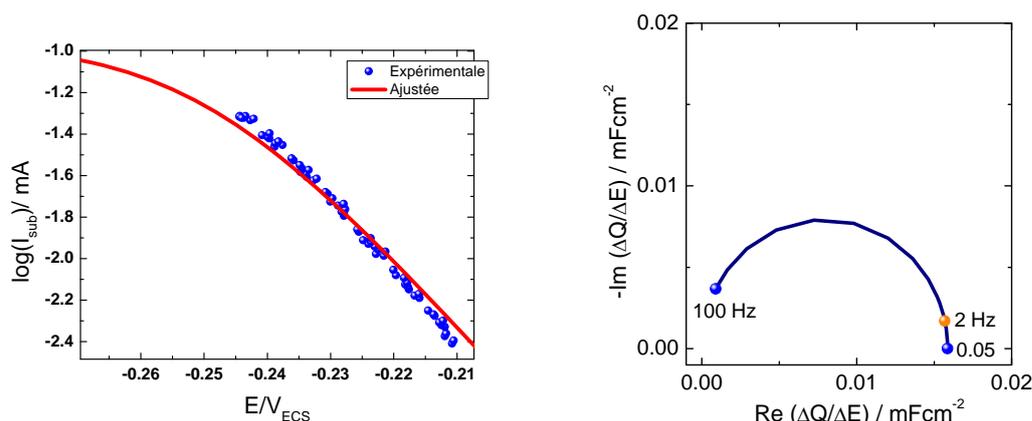


Figure 53 : a) Courbe courant – tension expérimentale et ajustée pour le mécanisme Volmer – Heyrovsky ; b) Capacité différentielle obtenue avec les paramètres cinétiques du mécanisme Volmer – Heyrovsky.

La Figure 54 montre l'ajustement des résultats expérimentaux avec le mécanisme Volmer – Tafel. La capacité calculée pour ce mécanisme est d'environ 3 mF/cm^2 et la fréquence caractéristique est environ 2 Hz (Figure 54b).

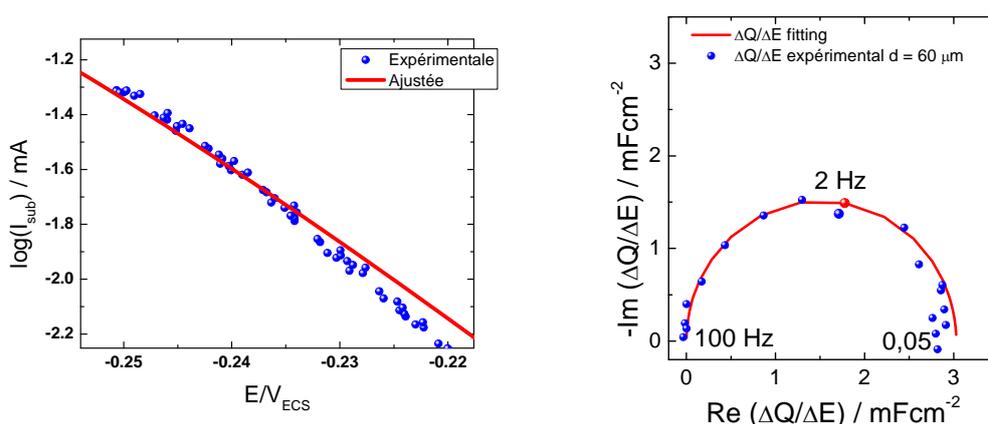


Figure 54 : a) Courbe courant – tension expérimentale et ajustée pour le mécanisme Volmer – Tafel ; b) Capacité différentielle obtenue avec les paramètres cinétiques du mécanisme Volmer – Tafel.

Ces résultats indiquent que le mécanisme Volmer – Tafel est approprié pour décrire le dégagement de l'hydrogène sur platine en milieu acide. En effet, dans la littérature, le mécanisme Volmer – Heyrovsky est plutôt proposé pour l'adsorption de l'hydrogène en milieu basique, où la réduction est celle de l'eau et non pas du proton. Le

Tableau 3 donne les paramètres cinétiques de la littérature pour le mécanisme Volmer - Heyrovsky en milieu basique. Les constantes cinétiques reportées sont de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-11} mol.cm⁻².s⁻¹ (Tableau 3).

Tableau 3 : Constantes cinétiques du mécanisme de Volmer – Heyrovsky pour l'adsorption de l'hydrogène en milieu basique (données de la littérature)

Cinétique (mol.cm ⁻² .s ⁻¹)	Gabrielli [125]	Bhardwaj [150]	Lasia [151]	Bhardwaj [150]
k ₁	5,5 10 ⁻¹¹	3 10 ⁻¹¹	6,3 10 ⁻¹¹	6,8 10 ⁻¹¹
k ₋₁		1,3 10 ⁻¹¹	1,2 10 ⁻⁷	1,6 10 ⁻⁸
k ₂	8 10 ⁻⁸	6 10 ⁻¹²	9,6 10 ⁻⁹	2,6 10 ⁻⁹

Le Tableau 4 donne les paramètres cinétiques de la littérature pour le mécanisme de Volmer - Tafel en milieu acide ainsi que les constantes déterminées dans ce travail. La vitesse de la réaction d'adsorption de l'étape de Volmer en milieu acide est de l'ordre 10⁻⁸ mol.cm⁻².s⁻¹ ce qui est plus grand que celle obtenue en milieu basique (environ 10⁻¹¹ mol.cm⁻².s⁻¹). La cinétique de la réaction de Tafel est en bon accord avec les valeurs de la littérature (environ 10⁻⁸ mol.cm⁻².s⁻¹).

Tableau 4 : Constantes cinétiques du mécanisme de Volmer – Tafel pour l'adsorption de l'hydrogène en milieu acide : données de la littérature et déterminées dans ce travail

Cinétique (mol.cm ⁻² .s ⁻¹)	Ce travail	Conway [141]	Chialvo 1 [152]	Chialvo 2 [153]	Bai [154]
k ₁	10 ^{-8,6}	8,7 10 ⁻⁷	5,2 10 ⁻⁷	8,7 10 ⁻⁶	6,73 10 ⁻⁷
k ₋₁	10 ^{-7,8}	7,7 10 ⁻⁶			2,64 10 ⁻⁸
k ₃	10 ^{-7,9}	3 10 ⁻⁶	1,4 10 ⁻⁶	6,13 10 ⁻⁹	1,24 10 ⁻⁶

9.7. Conclusion

Dans cette partie, des intermédiaires adsorbés sont mis en évidence en mesurant le coefficient de capture complexe lors d'une expérience en microscopie électrochimique à balayage en régime alternatif.

Dans deux cas faisant intervenir des mécanismes différents (de diffusion et d'adsorption), les résultats obtenus ont été comparés pour rendre compte des différents processus à la surface du substrat.

La fonction complexe décrivant la réponse en fréquence de la capacité où est emmagasinée la charge par adsorption, capacité faradique vraie, montre un très bon accord avec les hypothèses adoptées pour rendre compte de la formation d'espèces adsorbées lors d'un processus électrochimique. Le SECM en mode courant alternatif apparaît donc comme étant une technique efficace pour la mise en évidence des intermédiaires adsorbés.

De plus, l'analyse en mode ac-SECM permet de déterminer la capacité accumulée sur l'interface ainsi que la constante de relaxation associée, deux données qu'il est difficile d'obtenir par d'autres techniques.

**10. DÉTECTION DES IONS
HALOGÉNURE ADSORBÉS PAR AC -
SECM**

10.1. Conditions expérimentales

Le mécanisme et la cinétique de la réaction d'adsorption / désorption de l'hydrogène ont été présentés dans la partie précédente. Dans cette partie, l'adsorption compétitive entre l'hydrogène et des ions bromure sur un substrat de platine ou d'or est présentée.

La Figure 55 donne les voltammogrammes de la sonde et du substrat dans une solution de HClO₄ 0,1 M et KBr 5 mM. Ces courbes permettent de mettre en évidence les phénomènes suivants :

- la réduction du proton pour des potentiels inférieurs à -0,25 V_{ECS} (équation 9.1) ;
- l'adsorption de l'hydrogène pour des potentiels compris entre -0,2 V_{ECS} et 0,014 V_{ECS} ;
- l'oxydation du bromure dont le potentiel standard est $E^0_{Br_2/Br^-} = 0,944 V_{ECS}$;



- l'adsorption du bromure atomique pour le potentiel -0,11 V_{ECS} [155] selon l'équation



Ferro et Battisti [155] ont étudié l'adsorption compétitive entre le bromure et l'hydrogène sur platine en ajoutant peu à peu les ions bromure (de 0 à 100 μM) dans une solution de HClO₄. La présence du bromure modifie significativement l'adsorption de l'hydrogène, ce qui se traduit par la disparition progressive du couple de pics adsorption / désorption à environ 0,014 V_{ECS}. De plus, le pic à -0,11 V_{ECS} augmente avec la concentration en ions bromure, ce qui est attribué à l'adsorption compétitive du bromure selon le mécanisme suivant [155,156]:

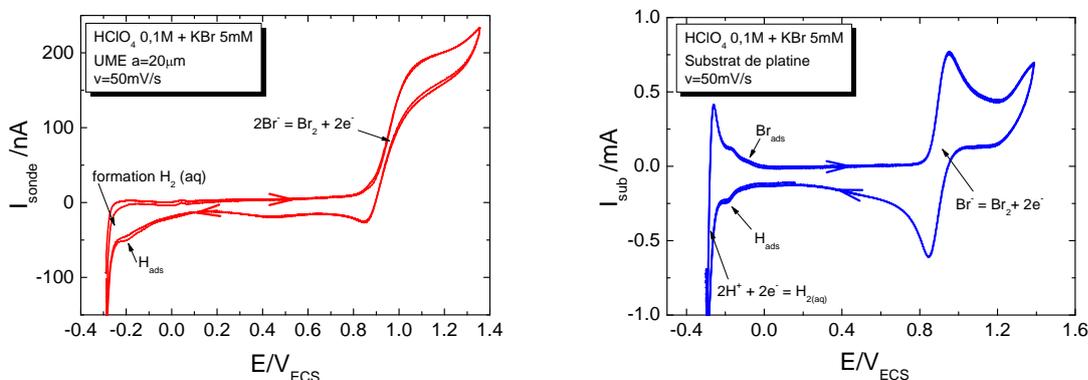
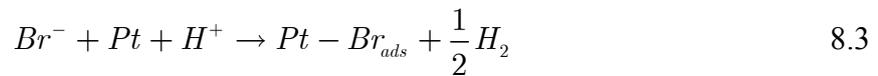


Figure 55 : a) Voltammogramme de la sonde de 20 μm de rayon ; potentiel de départ est 0,2 V_{ECS} et b) Voltammogramme du substrat de Platine de 0,5 cm de diamètre dans une solution de HClO₄ 0,1 M + KBr 5 mM ; potentiel de départ est 0,2 V_{ECS}.

Le potentiel apparent pour le couple Br_2/Br^- est déterminé expérimentalement sur les voltammogrammes est $E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = 0,944 \text{ V}_{\text{ECS}}$ qui est en bon accord avec les résultats de la littérature [155]. Le potentiel correspondant à la réaction d'adsorption des ions bromure [155] est très proche du potentiel d'adsorption de l'hydrogène ($-0,2 \text{ V}_{\text{ECS}} < E < 0,014 \text{ V}_{\text{ECS}}$). L'adsorption du bromure (équation 8.2) et l'adsorption de l'hydrogène ont donc lieu simultanément sur le substrat et il est difficile de distinguer ces deux phénomènes par une méthode électrochimique classique, en particulier sur une simple courbe voltampérométrique. Grâce au ac – SECM qui mesure une fonction de transfert complexe entre la sonde et le substrat, la réaction compétitive entre l'adsorption des ions bromure et de l'hydrogène peut être étudiée sélectivement.

10.2. Adsorption du bromure et de l'hydrogène sur Platine

La Figure 55 illustre les deux domaines de travail pour les deux différents ions :

- pour un potentiel de substrat inférieur à $-0,25 \text{ V}_{\text{ECS}}$: le proton est réduit sur le substrat pour former l'hydrogène dissous qui est ensuite capturé par la sonde (la sonde est polarisée à $0,4 \text{ V}_{\text{ECS}}$). La formation de l'hydrogène aqueux implique l'intermédiaire hydrogène adsorbé selon le mécanisme : $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{2(\text{aq})}$. En polarisant le substrat autour de $-0,25 \text{ V}_{\text{ECS}}$, l'information sur l'hydrogène adsorbé peut être obtenue par ac – SECM.
- à potentiel du substrat $0,944 \text{ V}_{\text{ECS}}$: le bromure Br^- est oxydé pour former le brome Br_2 qui est ensuite détecté par la sonde (potentiel de la sonde est maintenu à $0,4 \text{ V}_{\text{ECS}}$ pour réduire Br_2 généré par le substrat). La détection du brome Br_2 est le résultat du phénomène d'adsorption (équation 8.2) et de la réaction d'oxydation (équation 8.1). En polarisation le substrat autour de $0,944 \text{ V}_{\text{ECS}}$, la sonde ne collecte que le brome Br_2 et l'information sur l'adsorption du bromure peut être obtenue.

Les mesures en mode alternatif pour des ions bromure et hydrogène ont donc été effectuées pour deux potentiels différents de substrat $E_{\text{sub}} = 0,944 \text{ V}_{\text{ECS}}$ pour les ions bromure et $E_{\text{sub}} = -0,25 \text{ V}_{\text{ECS}}$ pour l'hydrogène.

10.2.1. Adsorption de l'hydrogène sur Platine

En polarisant le substrat à $-0,25 \text{ V}_{\text{ECS}}$, le phénomène d'adsorption et de diffusion de l'hydrogène est étudié. Il n'y a que la réduction du proton qui se produit sur le substrat pour

ce potentiel à l'exception de l'adsorption de bromure. La Figure 56 montre les diagrammes du coefficient de transfert complexe a) et l'impédance du substrat b) quand le substrat est polarisé à $-0,25 V_{ECS}$. La ligne iso-fréquence à 50 mHz (Figure 56a) confirme le phénomène d'adsorption se déroulant sur le substrat comme expliqué dans la partie précédente. L'impédance du substrat (Figure 56b) contient les informations sur la diffusion et sur l'adsorption du proton.

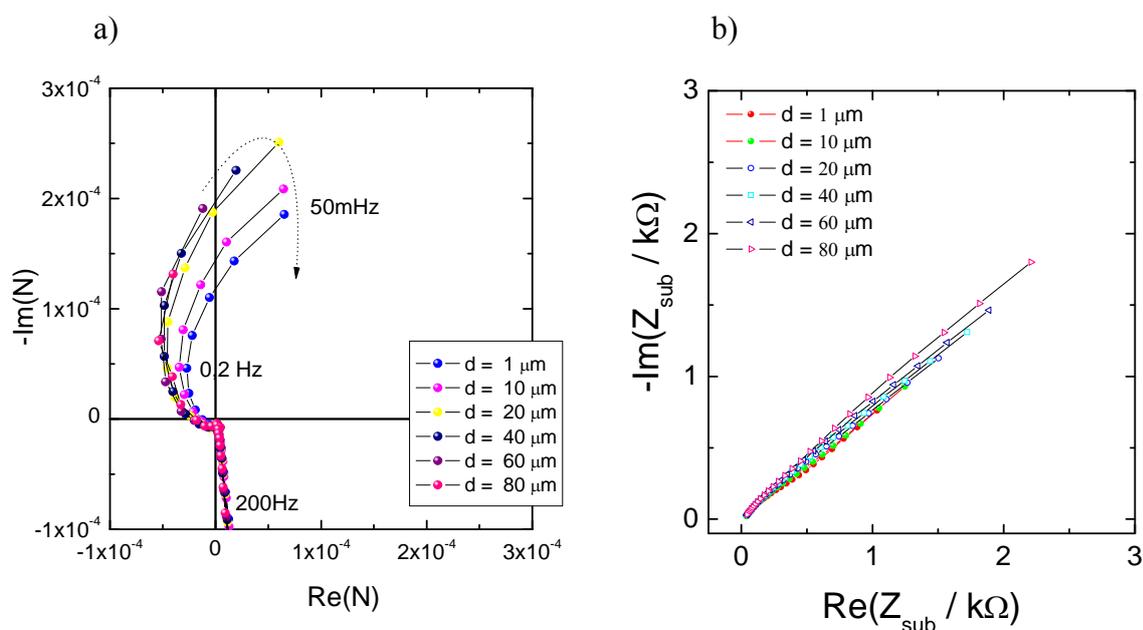


Figure 56 : a) Fonction de transfert complexe $N(\omega)$ expérimentale et b) l'impédance expérimentale du substrat $Z_{\text{sub}}(\omega)$, $E_{\text{sub}} = -0,25 V_{ECS}$, la sonde de $20 \mu\text{m}$ de rayon et le substrat de Platine de $0,5 \text{ cm}$ de diamètre dans une solution HClO_4 $0,1 \text{ M}$ + KBr 5 mM .

En utilisant le coefficient de transport N_t simulé, la capacité accumulée par l'hydrogène sur le substrat de platine dans une solution HClO_4 $0,1 \text{ M}$ + KBr 5 mM est environ de $1 \text{ mF} / \text{cm}^2$ (Figure 57). Cette valeur ($1,0 \text{ mF} / \text{cm}^2$) est inférieure de celle obtenue pour une monocouche de l'hydrogène adsorbé en absence d'ions bromure ($3,0 \text{ mF} / \text{cm}^2$) ce qui confirme l'hypothèse d'un mécanisme d'adsorption compétitive entre des ions bromure et des protons.

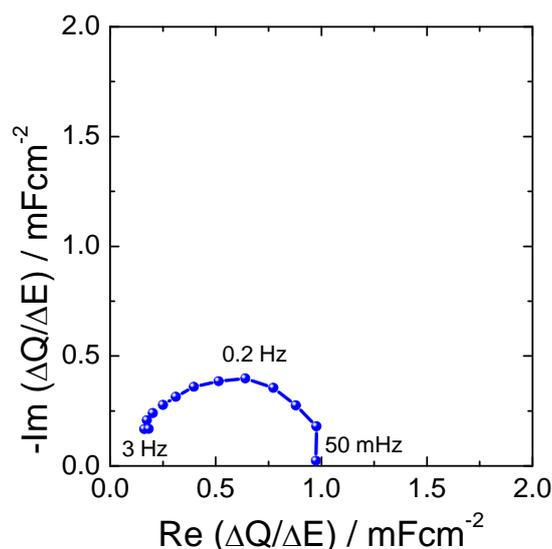


Figure 57 : Capacité différentielle expérimentale de l'hydrogène adsorbé sur le substrat de platine.

10.2.2. Adsorption du bromure sur Platine

La Figure 58 montre les résultats expérimentaux obtenus pour la diffusion et l'adsorption du bromure ($E_{\text{sub}} = 0,944 \text{ V}_{\text{ECS}}$) pour différentes distances sonde - substrat. À ce potentiel, le brome Br_2 formé au niveau du substrat est détecté par la sonde mais pas la formation de l'hydrogène. En régime transitoire, la variation de brome issue du substrat est le résultat de l'oxydation et l'adsorption du bromure sur le substrat selon l'équation 8.1 et 8.2. La fonction de transfert complexe expérimentale obtenue Figure 58a permet la mesure de la diffusion et de l'adsorption du bromure sur le substrat de platine. L'impédance du substrat de platine (Figure 58b) montre une impédance de diffusion de type Warburg (les signaux contiennent en fait les informations relatifs au phénomène d'adsorption mais la diffusion domine l'impédance totale).

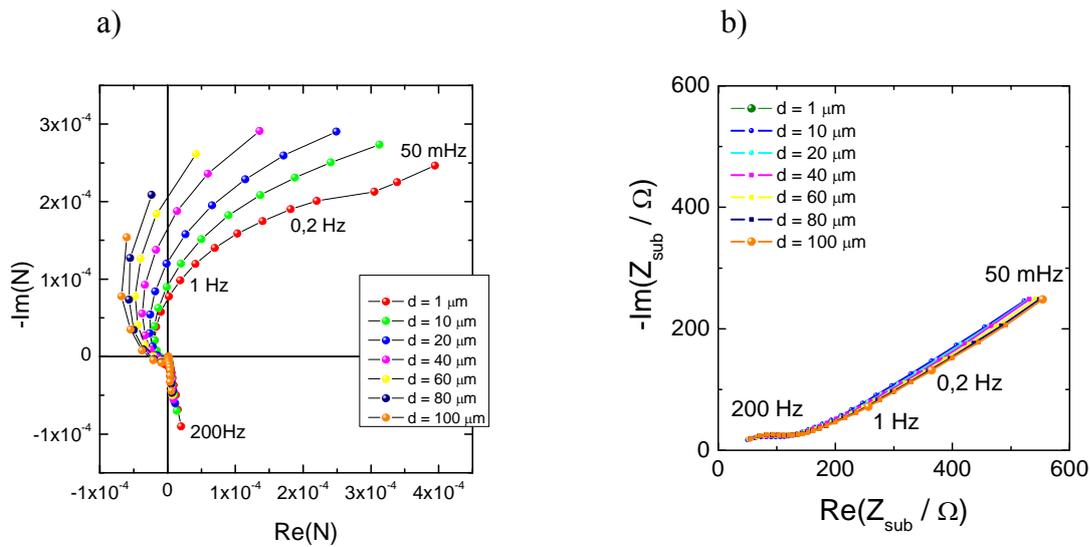


Figure 58 : a) Fonction de transfert complexe $N(\omega)$ expérimentale et b) l'impédance expérimentale du substrat $Z_{sub}(\omega)$, $E_{sub} = 0,944 \text{ V}_{ECS}$, la sonde de $20 \mu\text{m}$ de rayon et le substrat de Platine de $0,5 \text{ cm}$ de diamètre dans une solution HClO_4 $0,1 \text{ M}$ + KBr 5 mM .

Dans la partie précédente, la cinétique de la réaction se déroulant sur le substrat a pu être déterminée à partir d'une fonction de transfert complexe expérimentale $N(\omega)$ et d'une fonction de capture expérimentale $N_i(\omega)$. La fonction de capture $N_i(\omega)$ peut être déterminée expérimentalement ou simulée numériquement. Ces deux approches ont été validées dans la partie 9. En utilisant la fonction de capture complexe $N_i(\omega)$ simulée, le rendement d'émission complexe du substrat de platine et la capacité accumulée de bromure sur le substrat ont été calculés.

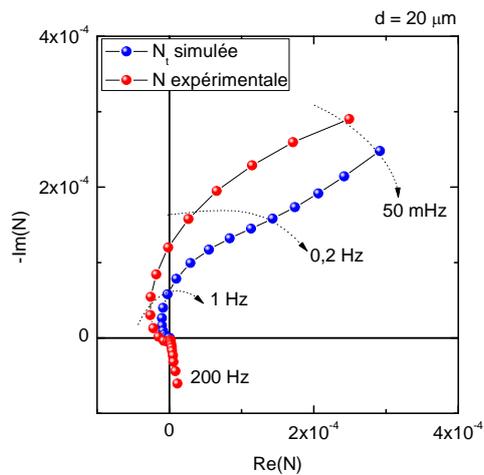


Figure 59 : Fonction de capture complexe $N_i(\omega)$ simulée (bleue), et fonction de transfert complexe $N(\omega)$ expérimentale (rouge) pour la distance sonde-substrat $d = 20 \mu\text{m}$; paramètres pour la simulation : $c = 5 \text{ mM}$, $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $k^0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$ pour réaction (8.1), $a = 20 \mu\text{m}$

La Figure 59 montre la fonction de capture complexe $N_t(\omega)$ simulée par éléments finis et la fonction de transfert complexe $N(\omega)$ expérimentale obtenue quand la sonde est positionnée à la distance de 20 μm du substrat de platine.

La Figure 60a illustre les diagrammes du rendement d'émission complexe $N_{sub}(\omega)$ expérimentale obtenus pour l'adsorption du bromure sur platine. La limite à basse fréquence tend vers une valeur limite 1 en bon accord avec la théorie. La charge différentielle (Figure 60b) contient deux informations importantes : la charge accumulée par le bromure adsorbés sur platine qui est la valeur limite de $\frac{\Delta Q}{\Delta E}$ aux basses fréquences : 1,2 mF/cm^2 et la fréquence caractéristique du phénomène d'adsorption qui est de 0,5 Hz.

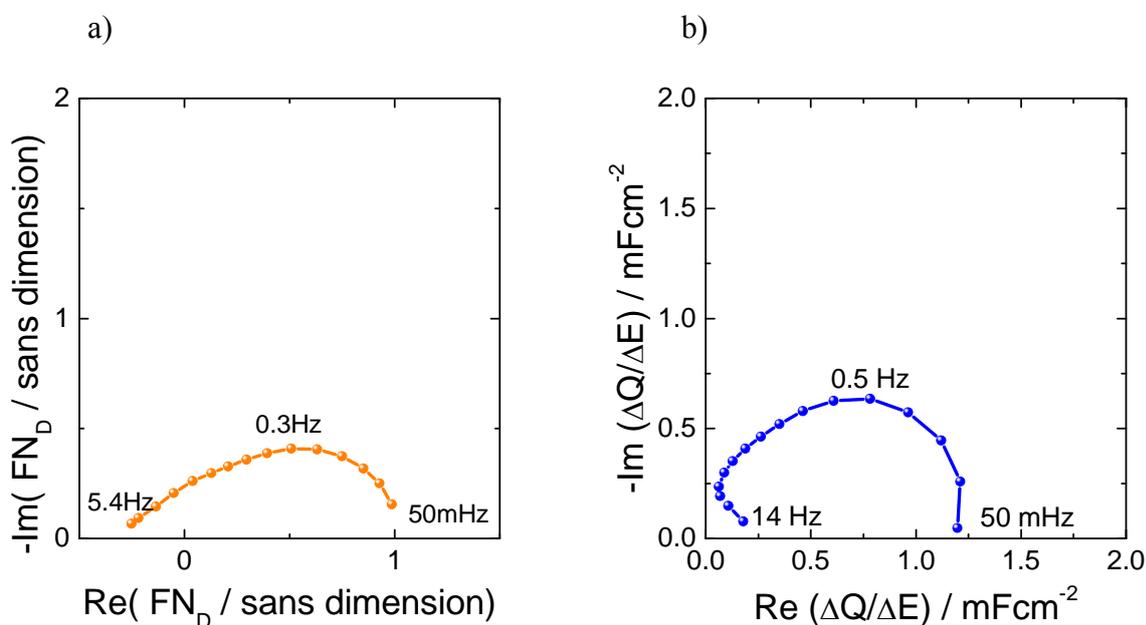


Figure 60 : a) Rendement d'émission complexe expérimental du substrat de platine ; b) capacité différentielle expérimentale du bromure adsorbé sur le substrat de platine.

La capacité accumulée totale des deux ions bromure et hydrogène est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta E} = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta E} \right)_{Br} + \left(\frac{\Delta Q}{\Delta E} \right)_H = 1,25 + 1,0 = 2,25 \text{ mF} / \text{cm}^2 \quad 8.4$$

Cette valeur ($2,25 \text{ mF}/\text{cm}^2$) est inférieure de la charge accumulée pour une couche d'hydrogène adsorbé sur le substrat platine dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($3,0 \text{ mF}/\text{cm}^2$). La différence ($0,75 \text{ mF}/\text{cm}^2$) peut être attribuée à la présence des anions dans la solution HSO_4^- , SO_4^{2-} ,

ClO_4^- , ainsi qu'à la charge de la double couche de l'électrode par rapport au potentiel de charge nulle.

La fréquence caractéristique pour l'adsorption compétitive de l'hydrogène dans ce cas (0,2 Hz) est bien inférieure au cas d'adsorption d'hydrogène seul (2 Hz). Ce comportement indique un changement de mécanisme et cinétique d'adsorption de l'hydrogène lorsqu'il y a une adsorption compétitive.

10.3. Adsorption du bromure sur Or

Les phénomènes d'adsorption du bromure ont ensuite été étudiés sur le substrat d'or. Dans la partie 9, le voltammogramme cyclique a montré qu'il n'y a pas le phénomène d'adsorption de l'hydrogène sur l'or (Figure 45). Cependant, l'adsorption du bromure sur l'or est possible [157,158]. La Figure 61a montre le voltammogramme d'une électrode d'or dans une solution de HClO_4 0,1 M + KBr 5 mM. Sur l'or, on retrouve l'oxydation du bromure à 0,944 V_{ECS} comme dans le cas du substrat de platine. La Figure 61b montre les pics d'adsorption / désorption du bromure sur or dans la zone allant de 0 V_{ECS} à 0,2 V_{ECS} . Le pic est situé à 0,12 V_{ECS} , ce qui est en accord avec les valeurs de la littérature [157,158]. Il faut également noter que l'intensité des pics d'adsorption du bromure est très faible (0,010 mA) ce qui correspond à une faible adsorption du bromure sur ce métal.

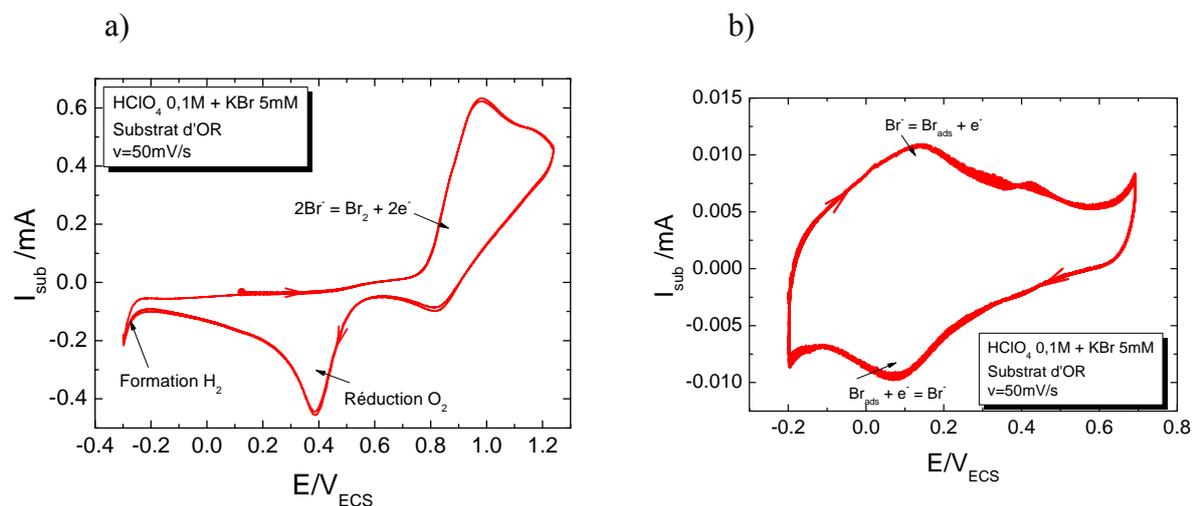


Figure 61 : a) Voltammogramme du substrat en or dans une solution de HClO_4 0,1 M + KBr 5 mM, potentiel de départ est 0,1 V_{ECS} ; b) Voltammogramme du substrat en or dans la zone d'adsorption 0,0 V_{ECS} à 0,2 V_{ECS} , potentiel de départ est -0,2 V_{ECS} .

Les mesures ac – SECM sont effectuées pour la détection du bromure adsorbé, le substrat d'or est donc polarisé à $0,944 V_{ECS}$. La Figure 62 montre les fonctions de transfert complexes expérimentales obtenues pour l'adsorption du bromure.

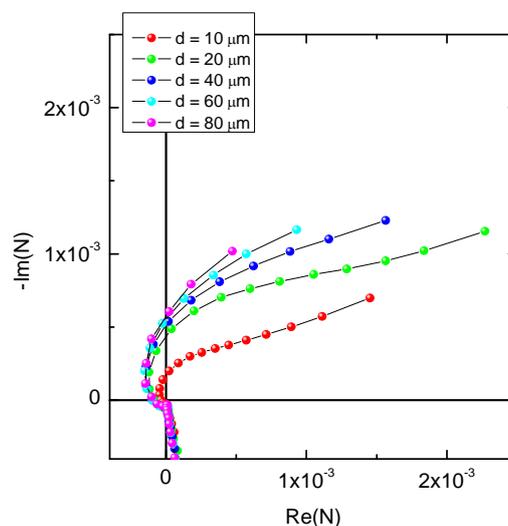


Figure 62 : Fonctions de transfert complexes expérimentales obtenues sur le substrat d'or dans une solution de $HClO_4$ 0,1 M + KBr 5 mM, le substrat est polarisé à $0,944 V_{ECS}$.

La Figure 63a montre le rendement d'émission complexe expérimental : la limite basse fréquence tend vers 1 comme prévu par le modèle théorique. La charge différentielle (Figure 63b) montre une fréquence caractéristique 0,7 Hz, valeur comparable à celle déterminée précédemment dans le cas de l'adsorption du bromure sur platine (0,5 Hz). La charge accumulée déterminée aux basses fréquences ($0,2 \text{ mF/cm}^2$) est 6 fois plus faible que celle accumulée par l'adsorption du bromure sur platine ($1,25 \text{ mF/cm}^2$). Ces résultats sont accords avec les faibles intensités des pics d'adsorption des voltammogrammes obtenus (Figure 61b).

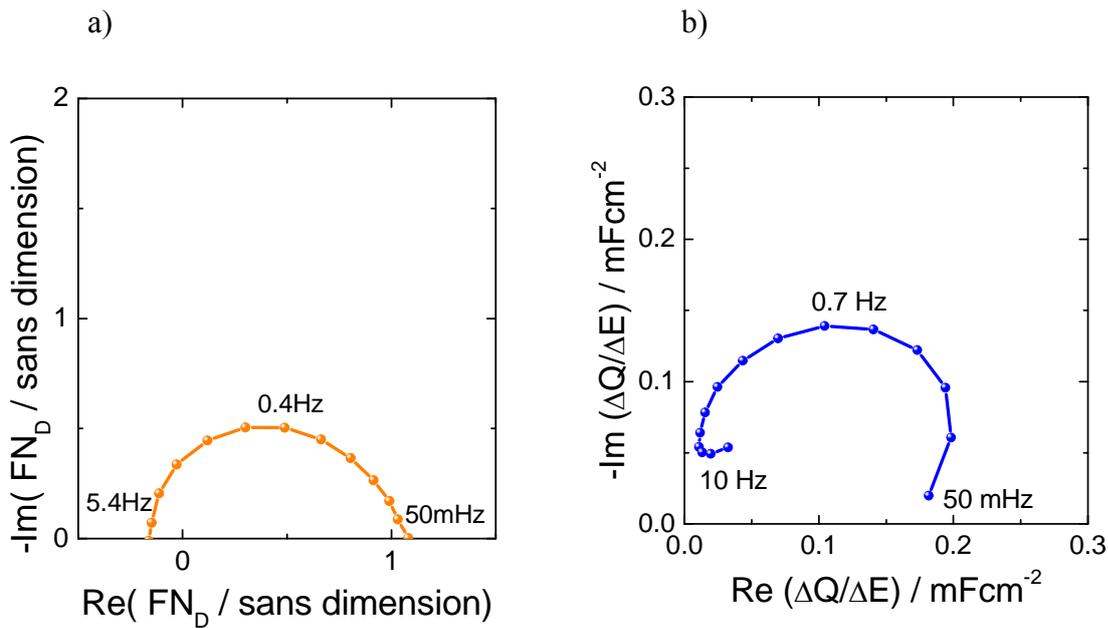


Figure 63 : a) Rendement d'émission complexe expérimental du substrat d'or ; b) capacité différentielle expérimentale du bromure adsorbé sur le substrat d'or.

10.4. Conclusion

La technique ac – SECM a été appliquée pour l'étude de l'adsorption / désorption des ions Br^- et H^+ . Dans le cas d'un mélange de ces deux ions, le phénomène devient plus complexe car une adsorption compétitive entre le bromure et l'hydrogène a lieu sur le substrat. En modulant à différents potentiels le substrat, la sonde collecte des espèces générées par celui-ci de façon sélective. L'information sur les réactions d'adsorption de chacun des ions sur le substrat peut ainsi être obtenue par ac – SECM, illustrant ainsi les grandes potentialités du ac – SECM.

Sur électrode de platine, la capacité totale accumulée par les ions bromure et hydronium sur le substrat est d'environ $2,25 \text{ mF/cm}^2$, ce qui est inférieur à la capacité d'une monocouche d'hydrogène adsorbée en absence d'ion bromure (3 mF/cm^2). De plus, en l'absence d'ions bromure, la fréquence caractéristique de l'adsorption d'hydrogène est plus élevée (environ 2 Hz) alors que la fréquence caractéristique de l'hydrogène adsorbé en présence du bromure est d'environ 0,2 Hz.

Sur le substrat d'or, l'adsorption du bromure est beaucoup plus faible. La capacité accumulée déterminée par ac – SECM confirme ce phénomène : une capacité de seulement $0,2 \text{ mF/cm}^2$ a été déterminée.

CONCLUSIONS

Ce travail de thèse a permis de développer une nouvelle technique transitoire basée sur l'utilisation d'un microscope électrochimique à balayage de façon analogue à ce qui avait été réalisé dans le cas de l'électrode tournante à disque – anneau en mode alternatif. À partir d'une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel du substrat, nous avons défini un coefficient de capture complexe comme étant le rapport du courant alternatif de la sonde sur celui du substrat. Nous avons pu mettre en évidence différentes contributions de la réponse de cette nouvelle fonction de transfert : une contribution du transport des espèces du substrat vers la sonde (coefficient de capture N_t) et une contribution cinétique correspondant au mécanisme des réactions se déroulant sur le substrat (coefficient d'émission complexe N_{sub}) à la fois par les résultats expérimentaux et par des développements théoriques.

Dans le premier chapitre, un développement expérimental a été entrepris pour la validation du dispositif de la microscopie électrochimique à balayage au laboratoire. Les mesures d'impédance sur l'ultramicroélectrode en mode « *negative feedback* » et « *positive feedback* » ont été validées par la simulation aux éléments finis (éléments finis) et par l'expérience mettant en jeu des systèmes redox simples comme le ferricyanure / ferrocyanure de potassium et l'hexaammineruthénium. La deuxième phase de l'étude a porté sur la mesure des contributions du transport des espèces électroactives entre la sonde et le substrat de la SECM avec cette nouvelle fonction de transfert. Les résultats expérimentaux obtenus sont en très bon accord avec les résultats des simulations par éléments finis. La technique SECM en régime transitoire profite des avantages de la SECM en régime stationnaire : les paramètres comme le rayon de la sonde, le rayon total R_g de la sonde et la distance sonde-substrat sont contrôlés précisément. De plus, un autre avantage proposé par la SECM est la résolution spatiale micrométrique ou submicrométrique (qui n'a pas été abordée dans ce travail).

Dans le chapitre concernant le mécanisme et la cinétique des réactions d'adsorption d'intermédiaires, nous avons pu déterminer quantitativement la charge accumulée par une monocouche d'adsorbats à la surface de l'électrode (Q) ainsi que la capacité différentielle ($\Delta Q / \Delta E$) associée. Une relaxation caractéristique des espèces adsorbées a pu être déterminée pour la première fois par ac – SECM. Les modèles réactionnels développés pour décrire le mécanisme d'adsorption permettent de déterminer le mécanisme ainsi que la cinétique de chaque étape (Volmer – Heyrovsky – Tafel) d'adsorption. En appliquant différents potentiels à la sonde et au substrat, les coefficients de capture de différentes

espèces (le bromure et l'hydronium) ont pu être mesurés. Le phénomène d'adsorption compétitive entre le bromure et l'hydronium a également été mis en évidence.

Cette nouvelle technique proposée permet donc une approche quantitative des mécanismes complexes se déroulant à une interface électrochimique. Les perspectives de ce travail sont multiples : il faudra dans un futur proche déterminer la résolution spatiale accessible avec cette technique, puis l'appliquer à différents systèmes comme des électrodes présentant une hétérogénéité de surface (acier, alliages de magnésium, alliages d'aluminium...). Un autre aspect sera d'utiliser cette technique pour comprendre la réponse électrochimique d'électrode modifiée par des films minces ou des systèmes biologiques.

Reference List

- [1] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. **1954** (Wiley-Interscience:NY).
- [2] A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2nd Ed.* **2001** (Wiley:NY).
- [3] A.M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. **1980** (Marcel Dekker:NY).
- [4] C. Amatore, in *Physical electrochemistry. Principles, methods, and applications*. (Ed. I. Rubinstein) **1995**, Ch.4 p. 131 (Marcel Dekker, Inc: New-York).
- [5] A. J. Bard, M.V.Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*. **2001** (Marcel Dekker:NY).
- [6] M. A. Dayton, J. C. Brown, K. J. Stutts, R. M. Wightman, *Analytical Chemistry* **1980**; *52*: 946-50.
- [7] M. A. Dayton, A. G. Ewing, R. M. Wightman, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **1983**; *146*: 189-200.
- [8] M. A. Dayton, A. G. Ewing, R. M. Wightman, *Analytical Chemistry* **1980**; *52*: 2392-6.
- [9] R.M. Wightman, D.O.Wipf, *Electroanalytical Chemistry, Vol. 16*. **1989** (Marcel Dekker:NY).
- [10] R. M. Wightman, *Analytical Chemistry* **1981**; *53*: 1125A.
- [11] D. O. Wipf, E. W. Kristensen, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *Anal Chem* **1988**; *60*: 306-10.
- [12] D. O. Wipf, R. M. Wightman, *Anal Chem* **1988**; *60*: 2460-4.
- [13] D.R. MacFarlane, D.K.Y.Wong, *J Electroanal Chem* **1985**; *185*: 197.
- [14] J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society* **1966**; *113*: 501-2.
- [15] C. McKee, *Journal of Solution Chemistry* **2009**; *38*: 1155-72.
- [16] A.M. Bond, K.B. Oldham, C.G.Zoski, *Analytica Chimica Acta* **1989**; *216*: 177.
- [17] A.M. Bond, K.B. Oldham, C.G.Zoski, *J Electroanal Chem* **1988**; *245*: 71.
- [18] J. Crank, R.M. Furzeland, *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications* **1977**; *20*: 355.

- [19] C. Amatore, C. Pebay, L. Thouin, A. Wang, J-S.Warkocz, *Anal Chem* **2010**; *82*: 6933.
- [20] D. Shoup, A. Szabo, *J Electroanal Chem* **1982**; *140*: 237.
- [21] C. G. Zoski, M. V. Mirkin, *Analytical Chemistry* **2002**; *74*: 1986-92.
- [22] K.B. Oldham, C.G.Zoski, *J Electroanal Chem* **1988**; *256*: 11.
- [23] G. Che, S. Dong, *Electrochim Acta* **1993**; *38*: 2315-9.
- [24] M. Opallo, J. Kukulka-Walkiewicz, *Electrochim Acta* **2001**; *46*: 4235-42.
- [25] L. Zhu, N. Gao, X. Zhang, W. Jin, *Talanta* **2008**; *77*: 804-8.
- [26] M. Coatanea, A. Darchen, D. Hauchard, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**; *76*: 539-44.
- [27] C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, H. D. Abruna, J. I. Goldsmith, *Comptes Rendus Chimie* **2003**; *6*: 99-115.
- [28] C. Amatore, E. Maisonhaute, G. Simonneau, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**; *486*: 141-55.
- [29] P. Simon, G. Farsang, C. Amatore, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**; *435*: 165-71.
- [30] M. J. Logman, E. A. Budygin, R. R. Gainetdinov, R. M. Wightman, *Journal of Neuroscience Methods* **2000**; *95*: 95-102.
- [31] J. Park, B. J. Aragona, B. M. Kile, R. M. Carelli, R. M. Wightman, *Neuroscience* **2010**; *169*: 132-42.
- [32] P. Thiebaud, C. Beuret, M. Koudelka-Hep, M. Bove, S. Martinoia, M. Grattarola, H. Jahnsen, R. Rebaudo, M. Balestrino, J. Zimmer, Y. Dupont, *Biosensors and Bioelectronics* **1999**; *14*: 61-5.
- [33] P. Sun, M.V.Mirkin, *J Am Chem Soc* **2008**; 8241.
- [34] P. Sun, M.V.Mirkin, *Anal Chem* **2006**; *78*: 6526.
- [35] C. Amatore, S.Arbault, M.Guille, F.Lemaitre, *Chem Rev* **2008**; *108*: 2585.
- [36] Y. Liu, R. He, Q. Zhang, S. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**; *114*: 10812-22.
- [37] A. J. Bard, F. R. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Analytical Chemistry* **1989**; *61*: 132-8.
- [38] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winkquist, *Analytical Chemistry* **1986**; *58*: 844-8.
- [39] R. C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople, R. M. Wightman, *Analytical Chemistry* **1987**; *59*: 2005-10.

- [40] J. Kwak, A. J. Bard, *Analytical Chemistry* **1989**; *61*: 1221-7.
- [41] J. Kwak, A. J. Bard, *Analytical Chemistry* **1989**; *61*: 1794-9.
- [42] P. Sun, F. O. Laforge, M. V. Mirkin, *Phys Chem Chem Phys* **2007**; *9*: 802-23.
- [43] G. Wittstock, M. Burchardt, S. Pust, Y. Shen, C. Zhao, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**; *46*: 1584-617.
- [44] M. Keddam, N. Portail, D. Trinh, V. Vivier, *ChemPhysChem* **2009**; *10*: 3175-82.
- [45] A. S. Baranski, A. Szulborska, *Electrochim Acta* **1996**; *41*: 985-91.
- [46] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, P. Rousseau, V. Vivier, *J Phys Chem B* **2004**; *108*: 11620-6.
- [47] K. Eckhard, W. Schuhmann, *Analyst* **2008**; *133*: 1486-97.
- [48] B. Ballesteros Katemann, A. Schulte, E. J. Calvo, M. Koudelka-Hep, W. Schuhmann, *Electrochemistry Communications* **2002**; *4*: 134-8.
- [49] M. Etienne, A. Schulte, W. Schuhmann, *Electrochemistry Communications* **2004**; *6*: 288-93.
- [50] B. B. Katemann, Carlota González Inchauspe, P. A. Castro, A. Schulte, E. J. Calvo, W. Schuhmann, *Electrochim Acta* **2003**; *48*: 1115-21.
- [51] M. Pahler, J. J. Santana, W. Schuhmann, R. M. Souto, *Chem Eur J* **2011**; *17*: 905-11.
- [52] K. Eckhard, T. Erichsen, M. Stratmann, W. Schuhmann, *Chem Eur J* **2008**; *14*: 3968-76.
- [53] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, V. Vivier, *Electrochim Acta* **2008**; *53*: 7539-48.
- [54] C. Gabrielli, E. Ostermann, H. Perrot, V. Vivier, L. Beitone, C. Mace, *Electrochem Commun* **2005**; *7*: 962-8.
- [55] C. G. Williams, M. A. Edwards, A. L. Colley, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Analytical Chemistry* **2009**; *81*: 2486-95.
- [56] M. M. Lohrengel, S. Heiroth, K. Kluger, M. Pilaski, B. Walther, *Electrochim Acta* **2006**; *51*: 1431-6.
- [57] M. Pilaski, T. Hamelmann, A. Moehring, M. M. Lohrengel, *Electrochim Acta* **2002**; *47*: 2127-34.
- [58] A. Schreiber, C. Rosenkranz, M. M. Lohrengel, *Electrochim Acta* **2007**; *52*: 7738-45.
- [59] F. Cortes-Salazar, D. Momotenko, H. H. Girault, A. Lesch, G. Wittstock, *Analytical Chemistry* **2011**; *83*: 1493-9.
- [60] P. R. Unwin, A. J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**; *96*: 5035-45.

- [61] D. Martin, P. R. Unwin, *J Chem Soc , Faraday Trans* **1998**; *94*: 753-9.
- [62] C. Demaille, P. R. Unwin, A. J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**; *100*: 14137-43.
- [63] K. Eckhard, X. Chen, F. Turcu, W. Schuhmann, *Phys Chem Chem Phys* **2006**; *8*: 5359-65.
- [64] A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **2010**; *132*: 7559-67.
- [65] J. Rodriguez-Lopez, M. A. pucho-Aviles, A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **2008**; *130*: 16985-95.
- [66] J. Rodriguez-Lopez, A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **2010**; *132*: 5121-9.
- [67] Q. Wang, J. Rodriguez-Lopez, A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **2009**; *131*: 17046-7.
- [68] A. J. Bard, F. R. Fan, D. T. PIERCE, P. R. Unwin, D. O. WIPF, F. E. I. M. ZHOU, *Science* **1991**; *254*: 68-74.
- [69] C. Lee, D. O. WIPF, A. J. Bard, K. Bartels, A. C. Bovik, *Analytical Chemistry* **1991**; *63*: 2442-7.
- [70] R. Cornut, C. Lefrou, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**; *608*: 59-66.
- [71] Y. Shao, M. V. Mirkin, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**; *102*: 9915-21.
- [72] C. Wei, A. J. Bard, M. V. Mirkin, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**; *99*: 16033-42.
- [73] Y. Wang, J. Velmurugan, M. V. Mirkin, *Isr J Chem* **2010**; *50*: 291-305.
- [74] R. Cornut, S. Griveau, C. Lefrou, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**; *650*: 55-61.
- [75] R. Horrocks, V. Mirkin, *J Chem Soc , Faraday Trans* **1998**; *94*: 1115-8.
- [76] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J.-S. Warkocz, *Electrochem Commun* **2000**; *2*: 353-8.
- [77] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, *Electrochem Commun* **2000**; *2*: 248-53.
- [78] N. Baltes, L. Thouin, C. Amatore, J. Heinze, *Angewandte Chemie, International Edition* **2004**; *43*: 1431-5.
- [79] C. M. Sanchez-Sanchez, J. Rodriguez-Lopez, A. J. Bard, *Analytical Chemistry* **2008**; *80*: 3254-60.
- [80] P. Sun, M. V. Mirkin, *Analytical Chemistry* **2006**; *78*: 6526-34.

- [81] P. Elsamadisi, Y. Wang, J. Velmurugan, M. V. Mirkin, *Analytical Chemistry* **2010**; *83*: 671-3.
- [82] F. Zhou, A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **1994**; *116*: 393-4.
- [83] M. Tsionsky, Z. G. Cardon, A. J. Bard, R. B. Jackson, *Plant Physiology* **1997**; *113*: 895-901.
- [84] J. L. Fernandez, N. Mano, A. Heller, A. J. Bard, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**; *43*: 6355-7.
- [85] J. M. Liebetrau, H. M. Miller, J. E. Baur, S. A. Takacs, V. Anupunpisit, P. A. Garris, D. O. WIPF, *Analytical Chemistry* **2002**; *75*: 563-71.
- [86] T. Yasukawa, T. Kaya, T. Matsue, *Analytical Chemistry* **1999**; *71*: 4637-41.
- [87] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, H. Perrot, N. Portail, P. Rousseau, V. Vivier, *J Electrochem Soc* **2006**; *153*: B68-B74.
- [88] J. W. Still, D. O. WIPF, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**; *144*: 2657-65.
- [89] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, H. Perrot, N. Portail, P. Rousseau, V. Vivier, *Electrochim Acta* **2007**; *52*: 7706-14.
- [90] B. C. Shah, A. C. Hillier, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**; *147*: 3043-8.
- [91] C. G. Zoski, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**; *107*: 6401-5.
- [92] S. AHMED, S. JI, L. PETRIK, V. M. LINKOV, *Analytical Sciences* **2004**; *20*: 1283-7.
- [93] J. Zhou, Y. Zu, A. J. Bard, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**; *491*: 22-9.
- [94] J. L. Fernandez, A. J. Bard, *Analytical Chemistry* **2004**; *76*: 2281-9.
- [95] J. L. Fernandez, A. J. Bard, *Analytical Chemistry* **2003**; *75*: 2967-74.
- [96] A.N.Frumkin, L.N.Nekrassov, *Dokl Akad Nauk SSSR* **1959**; *126*: 115.
- [97] W.J.Albery, *Trans Faraday Soc* **1966**; *62*: 1915.
- [98] W.J.Albery, Bruckenstein, D.T.Napp, *Trans Faraday Soc* **1966**; *62*: 1932.
- [99] S. Bruckenstein, P. R. Gifford, *Anal Chem* **1979**; *51*: 250-5.
- [100] R. J. Orth, R. S. Parikh, K. C. Liddell, *J Electrochem Soc* **1989**; *136*: 2924-30.
- [101] K. B. Prater, A. J. Bard, *J Electrochem Soc* **1970**; *117*: 1517-20.
- [102] W.J. Albery, M.L.Hitchman, *Ring disc electrodes*. **1971**:Oxford).
- [103] W.J. Albery, S.Bruckenstein, *Trans Faraday Soc* **1966**; *62*: 1920-31.

- [104] T. Tsuru, T.Nishimura, S.Haruyama, *Materials Science Forum* **1986**; 8: 429-38.
- [105] N. Benzekri, M.Keddam, H.Takenouti, *Electrochim Acta* **1989**; 34: 1159.
- [106] N. Benzekri, R.Carranza, M.Keddam, H.Takenouti, *Corros Sci* **1990**; 31: 627.
- [107] N. Benzekri. Contribution au developpement de l'electrode disque-anneau en courant alternatif. Applications aux mecanismes de dissolution et passivation anodique. 1988. These de doctorat, Universite Pierre Marie Curie Paris VI.
Ref Type: Thesis/Dissertation
- [108] W.J. Albery, J.S.Drury, A.P.Hutchinson, *Trans Faraday Soc* **1974**; 67: 2414-8.
- [109] W.J. Albery, J.S.Drury, A.P.Hutchinson, *Trans Faraday Soc* **1971**; 67: 2162-6.
- [110] L.N. Nekrassov, N.P.Berezina, *Dokl Akad Nauk SSSR* **1962**; 142: 855.
- [111] F. Bedioui. *Étude électrochimique de complexes de métaux de transition (bases de Schiff et porphyrines) en solution et sous forme d'électrodes modifiées. Application à la catalyse électroassistée de réactions organiques.* 1986. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
Ref Type: Thesis/Dissertation
- [112] J. Ambrose, *Corrosion : aqueous processus and passive films* **1983**; 23: 175.
- [113] S. Swathirajan, S. Bruckenstein, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**; 143: 167-78.
- [114] F. Huet, M. Keddam, X. R. N≤voa, H. Takenouti, *Corros Sci* **1996**; 38: 133-45.
- [115] M. Fleischmann, Pons S, Rolinson D.R., Schmidt P.P., *Ultramicroelectrodes.* **1987** (NC:Morganton).
- [116] C. Deslouis, B. Tribollet, L. Viet, *Electrochim Acta* **1980**; 25: 1027-32.
- [117] M. Elam, B.E.Conway, *J Electroanal Chem* **1987**; 17: 1002.
- [118] B. E. Conway, L. Bai, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**; 198: 149-75.
- [119] D. Armand, J.Clavilier, *J Electroanal Chem* **1987**; 225: 205.
- [120] K.C. Neyerlin, Wenbin Gu, Jacob Jorne, H.A.Gasteiger, *J Electrochem Soc* **2007**; 154: B631-B635.
- [121] K. Christmann, *Surf Sci Rep* **1988**; 9: 1.
- [122] A. S. Baranski, T.Krogulec, L.J.Nelson, P.Norouzi, *Anal Chem* **1998**; 70: 2895-901.
- [123] L. Ortega-Chavez, E.Herrera-Peraza, Y.Verde, *New Materials for Electrochemical Systems* **2008**; 11: 125-30.

- [124] O. Savadogo, K. Amuzgar, D. L. Piron, *International Journal of Hydrogen Energy* **1990**; *15*: 783-8.
- [125] C. Gabrielli, F. Huet, R. P. Nogueira, *Electrochim Acta* **2002**; *47*: 2043-8.
- [126] K. Kunitatsu, T. Senzaki, G. Samjeske, M. Tsushima, M. Osawa, *Electrochim Acta* **2007**; *52*: 5715-24.
- [127] J. H. Barber, B. E. Conway, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**; *461*: 80-9.
- [128] P. C. Chen, Y. M. Chang, P. W. Wu, Y. F. Chiu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**; *34*: 6596-602.
- [129] J. H. Chun, S. K. Jeon, B. K. Kim, J. Y. Chun, *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**; *30*: 247-59.
- [130] A. N. Correia, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Electrochem Commun* **1999**; *1*: 600-4.
- [131] Z. Shan, Y. Liu, Z. Chen, G. Warrender, J. Tian, *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**; *33*: 28-33.
- [132] Z. D. Wei, A. Z. Yan, Y. C. Feng, L. Li, C. X. Sun, Z. G. Shao, P. K. Shen, *Electrochemistry Communications* **2007**; *9*: 2709-15.
- [133] H. Kita, S. Ye, Y. Gao, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**; *334*: 351-7.
- [134] M. C. Tavares, S. A. S. Machado, L. H. Mazo, *Electrochimica Acta* **2001**; *46*: 4359-69.
- [135] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surf Sci Rep* **2002**; *45*: 117.
- [136] N. M. Markovic, B. N. Grgur, P. N. Ross, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**; *101*: 5405-13.
- [137] J. H. Chun, S. K. Jeon, N. Y. Kim, J. Y. Chun, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**; *30*: 1423-36.
- [138] B. E. Conway, G. Jerkiewicz, *Electrochimica Acta* **2000**; *45*: 4075-83.
- [139] L. Bai, D. A. Harrington, B. E. Conway, *Electrochimica Acta* **1987**; *32*: 1713-31.
- [140] B. E. Conway, L. Bai, *Electrochim Acta* **1986**; *31*: 1013-24.
- [141] B. E. Conway, J. Barber, S. Morin, *Electrochim Acta* **1998**; *44*: 1109-25.
- [142] B. E. Conway, B. V. Tilak, *Electrochimica Acta* **2002**; *47*: 3571-94.
- [143] S. Schuldiner, M. Rosen, D. Flin, *J Electrochem Soc* **1970**; *1171*: 1251.
- [144] H. Kita, S. Ye, Y. Gao, *J Electroanal Chem* **1992**; *334*: 351.
- [145] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Vivier, *J Phys Chem B* **2006**; *110*: 20478-85.

- [146] A. J. Bard, F.-R. F. Fan, M. V. Mirkin, in *Physical electrochemistry. Principles, methods, and applications*. (Ed. I. Rubinstein) **1995**, Ch.5 p. 209 (Marcel Dekker, Inc: New-York).
- [147] Egon Wiberg, Nils Wiberg, Arnold Frederick Holleman, *Inorganic Chemistry*. **2001** (Academic Press:Berlin).
- [148] N. M. Markovic, B. N. Grgur, P. N. Ross, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**; *101*: 5405-13.
- [149] R. Woods, *Electroanalytical Chemistry* edn. (Ed. A.J.Bard) **1976**, Vol 9 Ch.1 p. 1 (Marcel Dekker: New York).
- [150] M. Bhardwaj, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**; *34*: 1655-63.
- [151] L. Chen, A. Lasia, *Journal of The Electrochemical Society* **1991**; *138*: 3321-8.
- [152] J. L. Fernandez, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *Phys Chem Chem Phys* **2003**; *5*: 2875-80.
- [153] P. M. Quaino, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *Phys Chem Chem Phys* **2004**; *6*: 4450-5.
- [154] L. Bai, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**; *355*: 37-55.
- [155] S. Ferro, A. D. Battisti, *Journal of Applied Electrochemistry* **2004**; *34*: 981-7.
- [156] J. L. Stickney, S. D. Rosasco, G. N. Salaita, A. T. Hubbard, *Langmuir* **1985**; *1*: 66-71.
- [157] Z. Kerner, T. Pajkossy, *Electrochim Acta* **2002**; *47*: 2055-63.
- [158] Z. Shi, J. Lipkowski, S. Mirwald, B. Pettinger, *J Chem Soc , Faraday Trans* **1996**; *92*: 3737-46.

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité
ELECTROCHIMIE – CHIMIE ANALYTIQUE

Présentée par
Monsieur Dao TRINH

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**DEVELOPPEMENT DE LA TECHNIQUE MICROSCOPIE
ELECTROCHIMIQUE A BALAYAGE EN MODE COURANT ALTERNATIF :
MECHANISMES ET CINETIQUES REACTIONNELS**

Soutenue le 17 octobre 2011, devant le jury composé de :

M. VUILLEMIN Bruno	Rapporteur
M. MAILLEY Pascal	Rapporteur
Mme. PEBERE Nadine	Examinateur
Mme. LABERTY-ROBERT Christel	Examinateur
M. HUET François	Examinateur
M. VIVIER Vincent	Directeur de thèse

RÉSUMÉ

Les techniques électrochimiques locales comme la microscopie électrochimique à balayage (SECM) permettent, au moyen d'une ultramicroélectrode utilisée comme sonde locale, de caractériser la topographie ou la réactivité locale de la surface d'un substrat. Cependant, il faut noter que la SECM a largement été utilisée dans des conditions stationnaires.

L'objectif de ce travail a été de développer la technique SECM en mode courant alternatif (ac-SECM) tant d'un point de vue expérimental que théorique. Le mode ac-SECM a tout d'abord été utilisé pour caractériser un processus électrochimique simple (le ferri/ferrocyanure en solution aqueuse) afin de calibrer la contribution spécifique du transport de matière entre la sonde et le substrat et les processus se déroulant au niveau du substrat.

Dans une seconde étape, cette nouvelle approche a été utilisée pour la caractérisation des processus d'adsorption lors de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) dans une solution d'acide sulfurique. Il a été montré que cette technique permet l'analyse quantitative des processus d'adsorption, et les mesures de la capacité différentielle en fonction de la fréquence ont pu être obtenues. La constante de temps pour la relaxation de l'hydrogène adsorbé est d'environ 2 Hz, et l'analyse du diagramme de Nyquist permet une évaluation directe de la charge impliquée. En outre, la comparaison des impédances électrochimiques traditionnelles et des résultats de ac-SECM obtenus simultanément permet la caractérisation des processus qui se produisent à la surface et en solution.

ABSTRACT

Local electrochemical techniques such as the scanning electrochemical microscopy (SECM), which use an ultramicroelectrode as a local probe, allows to characterize the topography and the local surface reactivity of a substrate. However, it should be mentioned that the SECM has largely been used in stationary conditions.

Firstly, the development of in ac mode is presented from both experimental and theoretical point of views. The experiments were performed with the ferri/ferrocyanide redox mediator as a model system. Based on the analysis of the frequency-dependent collection efficiency, diffusion between the probe and the substrate is investigated, and analysis of time constants allows evaluation of the size of the sensing area under investigation.

Secondly, SECM in ac mode was used for the characterization of the adsorption process during the hydrogen evolution reaction (HER) in sulfuric acid solution. It is shown that this technique allows quantitative analysis of the adsorption process, and the measurements of the differential capacitance as a function of frequency were obtained. The time constant for relaxation of adsorbed hydrogen was about 2 Hz, and the analysis of the Nyquist plot allows the direct evaluation of the charge involved. In addition, the comparison of the usual electrochemical impedance data and ac-SECM results obtained simultaneously allowed characterization of processes occurring at the surface and in solution.