



**HAL**  
open science

# Comportement coopératif de systèmes électrochimiques microstructurés lors d'une réaction bistable

Sébastien Bozdech

► **To cite this version:**

Sébastien Bozdech. Comportement coopératif de systèmes électrochimiques microstructurés lors d'une réaction bistable. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAF003 . tel-01624458

**HAL Id: tel-01624458**

**<https://theses.hal.science/tel-01624458>**

Submitted on 26 Oct 2017

**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.

*ÉCOLE DOCTORALE SCIENCE CHIMIQUE*

Institut de Chimie et Procédés pour l'énergie, l'Environnement et la Santé

# THÈSE

présentée par :

**Sébastien BOZDECH**

soutenue le : 12 janvier 2017

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie/ Chimie-Physique et Electrochimie

**Comportement coopératif de systèmes  
électrochimiques microstructurés lors d'une  
réaction bistable**

**THÈSE dirigée par :**

**Mme SAVINOVA Elena**

Professeur, Université de Strasbourg

et

**Mr BONNEFONT Antoine**

Maître de Conférences Habilité à diriger des recherches, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Mr FELIU MARTINEZ Juan Miguel** Professeur, Universidad de Alicante (ES)

**Mr DE DECKER Yannick** Professeur, Université de Bruxelles Libre (BE)

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Mr HERMANS Thomas**

Maître de Conférences Habilité à diriger des recherches, Université de Strasbourg (FR)

**Mme KRISCHER Katharina**

Professeur, Technische Universität München (TUM) (DE)



# Remerciements,

Je tiens à remercier en premier lieu **Madame Elena Savinova** et **Monsieur Antoine Bonnefont** qui m'ont encadré durant cette thèse, mais aussi durant mes précédents stages de master. Durant ces presque cinq années au sein de leurs équipes, ils ont pris le temps de me transmettre leur savoir, leur sens critique et leur esprit consciencieux pour des résultats justes et bien interprétés.

Un acteur sans lequel ce projet n'aurait pas pu voir le jour : La fondation **Chimie des Systèmes Complexes** qui a financé dans son intégralité ce projet, ainsi que le **Centre International de Recherche aux Frontières de la Chimie** qui a géré les fonds. Le soutien financier du **Centre de Coopération Universitaire Franco-Bavarois** a été hautement apprécié.

J'exprime ma gratitude à **Monsieur Juan Miguel Feliu Martinez**, Professeur de l'université de Alicante et **Monsieur Yannick De Decker**, Assistant Professeur de l'université libre de Bruxelles pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail, sans oublier **Monsieur Thomas Hermans** et **Madame Katharina Krischer** pour avoir acceptés de juger ces travaux.

Je tiens aussi à remercier **Marlène Rouhet** qui m'a initié aux techniques électrochimiques, devenus des outils incontournables lors de ce travail de thèse. Je remercie aussi **Alfonso Crespo Yapur** qui a pris de son temps pour m'enseigner son savoir sur les microélectrodes, le potentiostat multicanaux et le monde de l'électrooxydation de CO. **Monsieur Rolf Schuster** qui a réalisé les améliorations sur le potentiostat multicanaux. **Madame Katharina Krischer** pour les nombreuses discussions autour des phénomènes coopératifs et toute son équipe à la TUM à Munich pour leur accueil et leur assistance durant mon séjour avec eux.



Un grand merci à **Yohan Biecher**, qui lors de son stage de master a su produire des résultats de qualité, mais aussi pour l'aide qu'il m'a apporté.

Bien entendu je remercie tous les membres de l'équipe et de l'ICPEES que j'ai côtoyé durant ces cinq années et qui ont toujours été présents en cas de besoin.

Il va de soi que je tiens à exprimer mes remerciements à toute l'équipe des ITA de l'ICPEES.

**Alain Rach** qui a su me guider sur toute la partie « bricolage » nécessitant la fabrication de petits supports, circuits imprimés, lignes de gaz et installations astucieuses. **Michel Wolf** qui a toujours été disponible dans son atelier pour les nouveaux projets et montages expérimentaux. **Romain Bernard** et **Sabine Siegwald** pour le temps qu'ils ont passé à m'enseigner les techniques de lithographie et surtout celui passé à tenter de résoudre les problèmes de cette couche de nitrure. **Christophe Sutter** pour son assistance sur mes appareils électriques et les réparations que je ne pouvais réaliser et **Thierry Dintzer** qui a toujours pris le temps de venir à mon secours lorsque des problèmes informatiques pointaient le bout de leurs nez. Je ne pourrai que terminer avec **Laurent Delsein** et **Sécou Sall** pour ces petits festins que nous nous sommes fait aux déjeuners.

Je n'oublierai pas non plus toute l'équipe administrative qui réalise un travail énorme. En particulier **Véronique Verkruysse**, toujours présente en cas de besoin. **Catherine Kientz**, **Nathalie Weber**, **Francine Jacky** pour avoir géré les commandes, les missions et nos petits tracas du quotidien.

Enfin un grand merci à **ma famille** qui m'a soutenu durant cette aventure et tout particulièrement à **ma chérie** qui a toujours été présente durant ces trois années de travail acharné.

# Table des matières

## Introduction Générale

Chapitre 1.	Etat de l'art.....	17
1.1.	Les systèmes électrochimiques non-linéaire.....	18
1.2.	La réaction d'électrooxydation de CO. ....	20
1.3.	Effet de taille de l'électrode de Pt.....	25
1.4.	Types de couplages existant dans les systèmes électrochimiques. ....	26
1.5.	Comportement de la réaction d'électrooxydation de CO sur un réseau de microélectrodes de Platine.....	28
Chapitre 2.	Méthodes et procédures expérimentales .....	31
2.1.	Montages et procédures expérimentales. ....	32
2.1.1.	Les microélectrodes de Pt Metrohm Autolab. ....	32
2.1.2.	La cellule électrochimique utilisée avec les microélectrodes Metrohm Autolab. ....	34
2.1.3.	Le réseau de microélectrodes de Pt individuellement adressable et son interface. ....	35
2.1.4.	La cellule électrochimique pour le réseau de microélectrode. ....	37
2.1.5.	Nettoyage de la verrerie et préparation de l'électrolyte support. ....	37
2.1.6.	Potentiostat/Galvanostat. ....	37
2.1.7.	Méthodes expérimentales. ....	39
2.2.	Tentative de fabrication de réseaux de microélectrodes et de microélectrodes de Pt de diamètre inférieur à 10 $\mu$ m. ....	40
2.2.1.	Fabrication de réseaux de microélectrodes.....	40
2.2.2.	Test du réseau. ....	47
2.2.3.	Préparation de microélectrodes de Pt en utilisant un étireur de pipette. ..	50
Chapitre 3.	Electrooxydation de CO sur des microélectrodes de Platine.....	56
3.1.	Introduction.....	57
3.2.	Partie expérimentale. ....	59
3.3.	Résultats et discussion. ....	60
3.4.	Conclusion .....	75
Chapitre 4.	Electrooxydation de CO sur une microélectrode de Pt en présence de chlorures. ....	77
4.1.	Influence de la présence d'anions s'adsorbant sur une électrode de Pt.....	79
4.2.	Partie expérimentale. ....	82
4.3.	Comportement dynamique d'une microélectrode de Pt lors de la réaction d'électrooxydation de CO en présence d'une faible concentration de chlorures. ....	83
4.4.	Effet de la taille de la microélectrode sur les fluctuations de potentiel en	

présence d'une faible concentration de chlorures en solution.....	89
4.5. Comportement dynamique d'une microélectrode de Pt lors de l'électrooxydation de CO dans l'acide perchlorique.....	99
4.5.1. Effet de la concentration en acide perchlorique sur l'électrooxydation de CO sur une microélectrode de 10µm de diamètre.....	99
4.5.2. Effet de la taille d'une microélectrode sur son comportement dynamique lors de l'électrooxydation de CO en présence d'acide perchlorique.....	102
4.6. Conclusion.....	105
Chapitre 5. Electrooxydation de CO sur un réseau de microélectrodes de Pt globalement couplées.....	106
5.1. Influence du couplage global de microélectrodes lors d'une réaction de cinétique bistable.....	108
5.1.1. Activation séquentielle de 2 et 4 microélectrodes bruitées globalement couplées.....	108
5.1.2. Electrooxydation de CO sur 12 microélectrodes globalement couplées.....	113
5.2. Influence de la présence d'une faible concentration de chlorures sur la dynamique des phénomènes coopératifs quand plusieurs microélectrodes sont couplées.....	120
5.2.1. Effet de la présence d'une faible concentration de chlorures sur les phénomènes coopératif pour deux, trois ou quatre microélectrodes couplées lors de l'oxydation de CO dans 50 mM d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	121
5.2.2. Effet de la présence d'une faible concentration de chlorures sur les phénomènes coopératif pour deux, trois ou quatre microélectrodes couplées dans 0,5 mM d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	124
5.3. Conclusion.....	133
Conclusions générales et perspectives	

# Liste des figures

- Figure 1 : Cas typique de résistance différentielle négative dans les systèmes électrochimiques : a) N-NDR et b) S-NDR..... 19
- Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'un système de type activateur/inhibiteur..... 20
- Figure 3 : Simulations de courbes courant/potentiel pour la réaction d'électrooxydation de CO obtenues pour un modèle basé sur les équations (1)-(4). En trait gras noir, la courbe obtenue quand le courant est contrôlé et en trait noir fin la courbe obtenue quand le potentiel est contrôlé. Tiré de la publication de Koper et al.<sup>24</sup> ..... 22
- Figure 4 : Cycle voltampérométrique sur une électrode de Pt polycristalline (0,2 cm<sup>2</sup>) à disque tournante dans un électrolyte 0,1 M d'HClO<sub>4</sub> saturé en CO pour une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup> et une vitesse de rotation de l'électrode de 1200 rpm. Figure tirée de la publication de Malkhandi et al.<sup>32</sup> ..... 23
- Figure 5 : Cycle voltampérométrique sur une électrode à disque tournante de Pt(110) dans un électrolyte de 0,1 M d'HClO<sub>4</sub> à différentes vitesses de rotation. Figure de la publication de Koper et al.<sup>24</sup> ..... 24
- Figure 6 : a) Cycle voltampérométrique (en noir) réalisé à 20 mV.s<sup>-1</sup> sur un film de platine dans un électrolyte de 0,5 M d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en CO et potentiel mesuré à différents courants appliqués (croix rouges). b) Taux de couverture en CO à la surface pour différents courants appliqués mesurés par spectrométrie infra-rouge résolue spatialement. La couleur rouge indiquant un fort taux de couverture en CO et la couleur bleue l'absence de CO. Figure de Morschl et al.<sup>33</sup> ..... 25
- Figure 7 : en trait noir plein, le cycle voltampérométrique obtenu à 50 mV.s<sup>-1</sup> pour une microélectrode de Pt de 10 μm de diamètre dans un électrolyte de 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les traits en pointillés correspondent à la réponse en potentiel lorsque qu'un balayage en courant est appliqué à l'électrode. Tiré de Crespo et al.<sup>34</sup> ..... 26
- Figure 8 : Mesure de la distribution de courant pour quatre microélectrodes court-circuitées<sup>34</sup> ..... 27
- Figure 9 : Schéma représentatif d'une coupe de profil de l'influence de la distance inter-microélectrodes sur couplage par diffusion. En noir les microélectrodes, en bleu la couche de diffusion hémisphérique pour chacune des électrodes. d<sub>1</sub> correspond à une distance inter-électrode suffisamment grande pour que le couplage par diffusion soit négligeable, alors que pour d<sub>2</sub> le couplage par diffusion va influencer sur le courant total. .... 27
- Figure 10 : a) panneau du haut, potentiel enregistré lors d'une augmentation de courant, pour la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé de CO. Panneau du bas, les courbes de distribution du courant entre les différentes électrodes du système pour quatre microélectrodes en réseau. Figure tirée de Crespo et Al<sup>34</sup> ..... 28
- Figure 11 : panneaux du haut, potentiel enregistré lors d'une augmentation de courant, pour la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé de CO. Panneau du bas, les courbes de distribution du courant entre les différentes électrodes du système. a) pour deux microélectrodes Metrohm Autolab ; b) pour quatre microélectrodes en réseau. Figure tirée de Crespo et Al<sup>35</sup> ..... 29

<i>Figure 12 : a) Photographie d'une microélectrode de platine Metrohm Autolab de 10 <math>\mu\text{m}</math> de diamètre. b) schéma de la cellule électrochimique à un compartiment en verre pour l'étude de l'électrooxydation de CO sur une ou plusieurs microélectrodes de platine Metrohm Autolab.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 13 : Cycles voltampérométriques obtenus à 50 <math>\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}</math> dans un électrolyte de 50 mM d'<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> purgé en <math>\text{N}_2</math> pour des microélectrodes Metrohm Autolab de 10 (en bleu), 25 (en rouge) et 50 (en vert) <math>\mu\text{m}</math> de diamètre. Le courant est normalisé par la surface géométrique. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 14 : Préparation de l'électrode de référence à hydrogène (RHE), a) béccher contenant l'électrolyte support saturé en hydrogène dissous, b) embout en verre avec un fil de platine au contact avec l'électrolyte saturé en <math>\text{H}_2</math> et avec une bulle d'hydrogène gazeux et c) assemblage de la RHE, l'embout en verre est inséré dans le capillaire en verre rempli d'électrolyte support. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figure 15 : a) réseau de 25 microélectrodes de platine individuellement adressables et reliées au circuit imprimé. b) Agrandissement permettant de voir l'extrémité des pistes avec les 25 disques représentant les microélectrodes au centre de réseau. c) cellule électrochimique à un compartiment en verre pour l'étude de l'électrooxydation de CO sur le réseau de microélectrodes de platine. ....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 16 : Schéma du potentiostat multicanaux permettant de mesurer la réponse individuelle en courant de 14 microélectrodes soumises à un couplage global. ....</i>	<i>39</i>
<i>Figure 17 : Typons pour la réalisation des réseaux de microélectrodes (en chrome sur verre) Le typon « a » en bleu, contient les pistes de platine, les croix d'alignements et les marques pour la découpe finale. Sur le typon « b » en vert les 25 disques (microélectrodes, au centre), les croix d'alignements et la zone de pontage.....</i>	<i>41</i>
<i>Figure 18 : a) Dépôt par « spin coating » de la résine photosensible AZ5214 (orange) ; b) Placement du typon « a » dans l'aligneur avec le substrat ; c) Après exposition aux UV la partie de la résine sensibilisée est représentée en vert ; d) Le recuit d'inversion rend la résine sensibilisée inerte (rouge) ; e) Seconde exposition aux UV (« flood »). f) Lors du développement la résine sensibilisée non recuite est ôtée. ....</i>	<i>43</i>
<i>Figure 19 : 7) a) Dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de Cr (6 nm) et Pt (100 nm) (en gris). b) La résine inerte est ôtée par « Lift Off ».....</i>	<i>44</i>
<i>Figure 20 : a) Dépôt d'une couche de 200 nm de nitrure (bleu) ; b) dépôt de résine AZ5214 ; c) utilisation du typon « b » (en noir) aligné sur le dépôt du typon « a » et exposition au rayonnement UV ; d) état après l'exposition au rayonnement UV ; e) Lors du développement la partie sensibilisée est ôtée. ....</i>	<i>44</i>
<i>Figure 21 : a) Dépôt d'une mince couche d'Aluminium de 3 nm d'épaisseur ; b) La résine restante est ôtée par « Lift Off » ; c) Etat de la surface après le procédé de gravure ionique. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 22 : Schéma représentatif du profil du réseau de microélectrodes. En blanc, le substrat de silicium ; en gris foncé, la première couche de nitrure ; en blanc cassé, la couche d'accroche de Cr ; en gris, la couche de Pt et en violet, la seconde couche de nitrure. ....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 23 : Typon utilisé lors de la réalisation du circuit imprimé du support de réseau de microélectrodes permettant de relier les microélectrodes aux appareils de mesure.</i>	<i>46</i>
<i>Figure 24 : Cycles voltampérométriques obtenus dans une solution de 0,5 mM d'<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></i>	

<i>saturée en N<sub>2</sub> à 50mV.s<sup>-1</sup>, pour une microélectrode de 10 µm de diamètre de type commercial Metrohm Autolab (en bleu) et pour une microélectrode de 9 µm de diamètre d'un réseau de microélectrodes (en rouge) acheté au groupe CSEM de Neuchâtel (SUISSE).</i> .....	48
<i>Figure 25 : Cycle voltampérométrique à 50 mV.s<sup>-1</sup> pour une microélectrode d'un réseau de microélectrode fabriqué à Strasbourg dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mM saturé en N<sub>2</sub>. Pour une couche de nitrure déposée en bleu, par pulvérisation cathodique et en rouge, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD).</i> .....	49
<i>Figure 26 : Cycle voltampérométrique à 50 mV.s<sup>-1</sup> pour une microélectrode d'un réseau de microélectrodes fabriqué à Strasbourg et Munich dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mM saturé en N<sub>2</sub>. Pour une couche de nitrure déposée par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression en noir, pour la microélectrode 13 et en rouge, pour la microélectrode 1.</i> .....	49
<i>Figure 27 : A) le Etireuse de pipette utilisée pour fabriquer les microélectrodes de platine. B) la procédure expérimentale pour réaliser les microélectrodes, a) amincissement du capillaire, b) le fil de platine est scellé dans le capillaire, c) étirement et rupture du capillaire en deux électrodes.</i> .....	51
<i>Figure 28 : Représentation schématique de la pointe du capillaire obtenue après l'étape d'étirement, le diamètre du fil de platine est fonction de la distance avec l'extrémité du capillaire.</i> .....	52
<i>Figure 29 : Image de microscope optique montrant un capillaire en quartz aminci dans lequel un assemblage fil de cuivre/fil de platine a été inséré.</i> .....	53
<i>Figure 30 : Les images obtenues par microscope optique montrent les microélectrodes obtenues après la dernière étape d'étirement. a) le fil de platine de 25 µm de diamètre est sectionné, il est aussi remarqué que le fil de platine n'est pas scellé avec le quartz. b) Le fil de platine est légèrement étiré (passant de 25 à 20 µm) cependant il est craquelé. c) image montrant l'extrémité de la microélectrode exposée sur l'image b.</i> .....	55
<i>Figure 31 : Courbe voltampérométrique mesurée à 2 mV.s<sup>-1</sup> (CV, courbe noire) et courbe galvanodynamique mesurée à 109 µA.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (GDS, courbe rouge) sur une électrode à disque tournant (à 2500 rpm) de platine de 3 mm de diamètre dans un électrolyte de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M saturé en CO. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».</i> .....	61
<i>Figure 32 : Courbes voltampérométriques mesurées à 2 mV.s<sup>-1</sup> (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges) sur une microélectrode de platine de a) 10 µm, b) 25 µm et c) 50 µm de diamètre pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en CO. Les traits en pointillés indiquent les densités de courant (mA.cm<sup>-2</sup><sub>géo</sub>) pour lesquelles des séries temporelles du potentiel sont mesurées. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».</i> .....	62
<i>Figure 33 : Schéma de la cellule bidimensionnelle (x ; y) et profil de la concentration de CO autours de la microélectrode (demi-cercle blanc) de rayon r centré en x=x<sub>0</sub> et y=0 La concentration de CO est décrite par le dégradé de couleur présenté à droite. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».</i> .....	63
<i>Figure 34 : Courbes de voltammétrie cyclique à 2 mV.s<sup>-1</sup> (courbes bleues) et de cycles galvanodynamiques (courbes rouges) obtenues par simulation de la réaction</i>	

d'électrooxydation de CO sur des microélectrodes hémisphériques de a) 4  $\mu\text{m}$ , b) 10  $\mu\text{m}$  et c) 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. L'insert de la figure c correspond à un zoom du cycle galvanodynamique pour la microélectrode de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. (d) profil de la concentration en CO simulé pour une microélectrode de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre à une densité de courant de  $j=0,19 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry »..... 66

Figure 35 : Courbes voltampérométriques mesurées à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges) sur une microélectrode de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de a) 5 mM, b) 0,5 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO. Les traits en pointillés indiquent les densités de courant ( $\text{mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) pour lesquelles des séries temporelles du potentiel ont été mesurées. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry »..... 67

Figure 36 : Courbes de voltammétrie cyclique à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  (courbes bleue et noire) et de balayages galvanodynamiques (courbes rouge et verte) obtenues par simulation sur une microélectrode hémicirculaire de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre de la réaction d'oxydation de CO pour  $S_i=2,2.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$  (courbes bleue et rouge) et pour  $S_i=1,1.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$  (courbes noire et verte). Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry »..... 68

Figure 37 : Séries temporelles (a, c, e) et spectres de densité de puissance correspondants (b, d, f) mesurées à différents courants appliqués (en  $\text{mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) comme indiqué par les traits en pointillés sur la Figure 32, pour une microélectrode de platine de a et b) 10  $\mu\text{m}$ , c et d) 25  $\mu\text{m}$ , e et f) 50  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé de CO. Sur la figure 7, f, la droite de dépendance en  $1/f^2$  est tracée en trait noir en gras. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry »..... 70

Figure 38 : Séries temporelles (a, c) et spectres de densité de puissance correspondants (b, d) mesurées à différents courants appliqués (en  $\text{mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) comme indiqué par les lignes en pointillés de la Figure 35, pour une microélectrode de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de a et b) 5 mM, c et d) 0,5 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé de CO. Sur la figure 8, b et d, la droite de dépendance en  $1/f^2$  (en trait noir gras) et  $1/f$  (en trait bleu en gras). Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry »..... 72

Figure 39 : Courbe voltampérométrique à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  d'une électrode à disque tournante de Pt pour la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \mu\text{M HCl}$  saturé en CO (tirée de <sup>32</sup>Malkhandi et al., Surface Science, 2009). ..... 81

Figure 40: Etude de l'influence de la concentration en chlorures sur une microélectrode de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation de CO dans une solution d'acide sulfurique à 50 mM (a, b, c) et 0,5 mM (d, e, f) saturée en CO. a et d) électrolyte sans chlorures, b et e) électrolyte avec 0,5  $\mu\text{M}$  de chlorures, c et f) électrolyte avec 1,0  $\mu\text{M}$  de chlorures. Les traits en pointillés indiquent les densités de courant ( $\text{mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) pour lesquelles des séries temporelles du potentiel ont été mesurées. .... 84

Figure 41 : Séries temporelles du courant à différents potentiels appliqués pour une microélectrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de 0,5 mM d'acide sulfurique et 1,0  $\mu\text{M}$  d' $\text{HCl}$  saturé en CO. en noir : un potentiel de 917 mV ; en bleu : un potentiel de 912 mV ; en rouge : un potentiel de 907 mV ; en vert : un potentiel de 902 mV. La figure de droite représente respectivement les spectres de puissance associés aux séries

temporelles. ....	85
Figure 42: Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués pour une microélectrode de 10 $\mu\text{m}$ de diamètre dans un électrolyte de 0,5 mM d'acide sulfurique saturé en CO. a) pour un électrolyte sans chlorures, b) pour un électrolyte avec 0,5 $\mu\text{M}$ de chlorures et c) pour un électrolyte avec 1,0 $\mu\text{M}$ de chlorures. Les figures de droite sont respectivement les spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles... 87	
Figure 43 : Séries temporelles du potentiel enregistré pour une densité de courant appliquée de 6,5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en utilisant une microélectrode de 10 $\mu\text{m}$ de diamètre dans un électrolyte de 0,5 mM d'acide sulfurique saturé en CO. a) pour un électrolyte sans chlorures (deux régimes de bruit), b) en noire une courbe sans chlorures, en bleu en présence de 0,5 $\mu\text{M}$ de chlorures et en rouge pour 1,0 $\mu\text{M}$ de chlorures. La figure à droite correspond aux spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles de la figure b..... 88	
Figure 44: Etude de l'influence de la concentration en chlorure sur une microélectrode de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution d'acide sulfurique à 50 mM (a, b, c) et 0,5 mM (d, e, f) saturée en CO. a et d) électrolyte sans chlorures, b et e) électrolyte avec 0,5 $\mu\text{M}$ de chlorures, c et f) électrolyte avec 1,0 $\mu\text{M}$ de chlorures. Les traits en pointillés indiquent les densités de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) pour lesquelles des séries temporelles du potentiel sont mesurées. .... 89	
Figure 45 : Etude de l'influence de la concentration en chlorures sur une microélectrode de platine de 50 $\mu\text{m}$ de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution d'acide sulfurique à 50 mM (a, b, c) et 0,5 mM (d, e, f) saturée en CO. a et d) électrolyte sans chlorures, b et e) électrolyte avec 0,5 $\mu\text{M}$ de chlorures, c et f) électrolyte avec 1,0 $\mu\text{M}$ de chlorures. .... 90	
Figure 46 : Séries temporelles du courant à différents potentiels appliqués à une microélectrode de 25 $\mu\text{m}$ (a, b, c, d) et 50 $\mu\text{m}$ (e, f, g, h) de diamètre dans un électrolyte de 0,5 mM (a, b, e et f) et 50 mM (c, d, g et h) d'acide sulfurique saturé en CO. a, c, e et g) en présence de 0,5 $\mu\text{M}$ de chlorures ; b, d, f et h) en présence de 1,0 $\mu\text{M}$ de chlorures. Les figures à leur droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles. .... 92	
Figure 47 : Séries temporelles du potentiel à un courant appliqué correspondant à la moitié du courant limité par la diffusion de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d'acide sulfurique saturé en CO avec une concentration en $\text{Cl}^-$ de a) 0,5 $\mu\text{M}$ et b) 1,0 $\mu\text{M}$ pour une microélectrode de 10 $\mu\text{m}$ de diamètre en noir, de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre en bleu et de 50 $\mu\text{m}$ de diamètre en rouge. Les figures à droite correspondent aux spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles..... 93	
Figure 48 : Courbes voltampérométriques simulées de la réaction d'oxydation de CO en présence de chlorures avec le modèle « champs moyen » pour la première approche, en noir le CV à 0,3 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les courbes galvanodynamiques en présence et en l'absence de chlorures sont respectivement représentées en rouge et en bleu. .... 95	
Figure 49 : Courbes voltampérométriques simulées de la réaction d'oxydation de CO en présence de chlorures avec le modèle « champs moyen » pour la deuxième approche (avec l'Équation 18), en noir à 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les courbes galvanodynamiques en présence et en l'absence de chlorures sont respectivement représentées en rouge et en bleu (qui sont superposées). .... 97	



- Figure 50 : à droite, les courbes galvanodynamiques pour la réaction d'oxydation de CO sur une microélectrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre de Platine, en noir sans chlorure et en rouge avec 1,0  $\mu\text{M}$  de chlorure. A gauche, les profils de la concentration de CO (a, b et c) correspondent respectivement à ceux enregistrés durant la GDS aux coordonnées indiquées par les flèches..... 98
- Figure 51 : Etude de l'influence de la concentration en acide perchlorique pour une microélectrode de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution saturée en CO. a) électrolyte de 98 mM, b) électrolyte de 10 mM, c) électrolyte de 1 mM. .... 100
- Figure 52 : Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués à une microélectrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte d'acide perchlorique saturé en CO. a) pour un électrolyte de 98 mM, b) pour un électrolyte de 10 mM et c) pour un électrolyte de 1 mM. Les figures de droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles. .... 101
- Figure 53 : Etude de l'influence de la concentration en acide perchlorique sur une microélectrode de platine de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution saturée en CO. a) électrolyte de 98 mM, b) électrolyte de 10 mM, c) électrolyte de 1 mM. .... 102
- Figure 54 : Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués à une microélectrode de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte d'acide perchlorique saturé en CO. a) pour un électrolyte de 98 mM, b) pour un électrolyte de 10 mM et c) pour un électrolyte de 1 mM. Les figures de droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles. .... 104
- Figure 55 : a et b) Courbes voltampérométriques mesurées à  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges, pour 2 microélectrodes de platine à  $200 \text{ pA}\cdot\text{s}^{-1}$  et pour 4 microélectrodes de platine à  $400 \text{ pA}\cdot\text{s}^{-1}$ . c et d) Evolution du potentiel en fonction du temps lors des courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges sur les panneaux a et b); c') et d') les distributions de courant dans les microélectrodes (courbes bleues, rouges, verte et magenta) pendant la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO pour a et c) 2 microélectrodes de platine, b et d) 4 microélectrodes de platine globalement couplées. Les traits en pointillés verts indiquent les courants pour lesquels une série temporelle du potentiel a été enregistrée (voir Figure 56)..... 110
- Figure 56 : a), b), d) et e) Séries temporelles du potentiel pour différents courants appliqués à a et b) 2 microélectrodes ; d et e) 4 microélectrodes globalement couplées de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de 0,5 mM d'acide sulfurique saturé en CO ; a'), b'), d') et e') Les courbes de distribution du courant associées respectivement. e) et f) Spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles du potentiel de a, b, d et e. .... 112
- Figure 57 : Courbe voltampérométrique (en noir) et courbe galvanodynamique (en rouge) pour 12 microélectrodes de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre de platine d'un réseau de microélectrodes globalement couplées pour la réaction d'oxydation de CO dans 0,5 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO. En insert, un schéma représentant la disposition des électrodes du réseau durant les mesures, en rouge les électrodes utilisées et en bleu celles qui ne sont pas utilisées..... 114
- Figure 58 : Courbes galvanodynamiques (GDS, courbes noires sur le panneau du haut)

et distribution de courant (sur le panneau du bas) durant le balayage en courant pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en CO pour 12 microélectrodes de platine globalement couplées d'un réseau de microélectrodes. .... 115

Figure 59 : Sur le panneau du haut, séries temporelles du potentiel pour un courant appliqué constant lors de la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mM saturé de CO a) sur 12, b) sur 14 microélectrodes de platine globalement couplées. Sur le panneau du bas, distribution du courant entre les microélectrodes du système. Pour un courant appliqué de a) 20 nA ; b) 60 nA. .... 117

Figure 60 : Diagramme de bifurcations pour 6 microélectrodes couplées. Les flèches grises indiquent le sens pour le début et la fin du diagramme. Les lettres en minuscules correspondent aux différents points de bifurcation. Les flèches jaunes sont les branches obtenues après le point de bifurcation « a ». .... 119

Figure 61 : Simulation obtenue à partir du modèle simplifié de Koper et al. (Explicité par les équations 19-22) de l'oxydation de CO pour un système de six microélectrodes globalement couplées ; a) série temporelle du potentiel obtenue à un courant appliqué constant de 3,9 u. a et b) la distribution de courant associée à la série temporelle du potentiel. .... 120

Figure 62 : a, c, e) Courbes voltampérométriques mesurées à 2 mV.s<sup>-1</sup> (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges) pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en CO pour a) deux microélectrodes, c) trois microélectrodes et e) quatre microélectrodes de platine globalement couplées. Les traits en pointillés vert indiquent les valeurs de courant pour lesquelles une série temporelle du potentiel (voir Figure 63) a été enregistrée. .... 122

Figure 63 : a) et b) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant appliqué à des microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +1 μM d'Cl<sup>-</sup> saturé en CO ; a') et b') les distributions de courant associées (en bas, courbes rouges, bleues, verte ou magenta). a) pour deux microélectrodes couplées à i=8,15 nA ; b) pour quatre microélectrodes à i=16,4 nA. .... 124

Figure 64 : a, c et e) Courbes voltampérométriques mesurées à 2 mV.s<sup>-1</sup> (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges) pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en CO pour a) deux microélectrodes, c) trois microélectrodes et e) quatre microélectrodes de platine globalement couplées. Les traits en pointillés verts indiquent les courants pour lesquels une série temporelle du potentiel a été enregistrée. .... 125

Figure 65 : a), b) et c) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant constant appliqué durant la réaction d'électrooxydation de CO dans 0,5 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +1 μM d'Cl<sup>-</sup> saturé en CO ; a'), b') et c') les distributions de courant associées (courbes rouges, bleues, vertes et magentas) pour a) deux microélectrodes ; b) trois microélectrodes et c) quatre microélectrodes globalement couplées (a) i=5,6 nA ; b) i=7,0 nA et c) i=5,01 nA). .... 127

Figure 66 : a) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant constant de 9,4 nA appliqué à deux microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans 0,5 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +1 μM d'Cl<sup>-</sup> saturé en CO ; a') la distribution de courant associée (courbes rouges et bleues). .... 128

Figure 67 : a), b) et c) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant constant appliqué durant la réaction d'électrooxydation de CO dans 0,5 mM d' $H_2SO_4$  + 1  $\mu M$  d' $Cl^-$  saturé en CO ; a'), b') et c') les distributions de courant associées (courbes rouges, bleues, vertes et magentas) à a) deux microélectrodes ; b) trois microélectrodes et c) quatre microélectrodes globalement couplées (a)  $i=11,6$  nA ; b)  $i=11,0$  nA et c)  $i=11,7$  nA ; où deux microélectrodes sont actives. .... 129

Figure 68 : a), b), c) et d) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant constant appliqué durant la réaction d'électrooxydation de CO dans 0,5 mM d' $H_2SO_4$  + 1  $\mu M$  d' $Cl^-$  saturé en CO ; a'), b'), c') et d') les distributions de courant associées (courbes rouges, bleues, vertes et magentas) à a et b) trois microélectrodes ; c et d) quatre microélectrodes globalement couplées (a)  $i=13,7$  nA ; b)  $i=17,48$  nA c)  $i=18,5$  nA et d)  $i=23,0$  nA). .... 130

Figure 69 : Spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles du potentiel des Figures 10, 11, 12 et 13. a) pour 2 microélectrodes ; b) pour 3 microélectrodes et c) pour 4 microélectrodes globalement couplées. .... 130

Figure 70 : a) Simulation par des méthodes d'éléments finis des courbes de balayages de courant lors de l'oxydation de CO pour un système de deux microélectrodes globalement couplées en présence d'1  $\mu M$  de chlorures) ; b) distribution du courant entre les deux microélectrodes du système durant le balayage en courant. c) série temporelle du potentiel obtenue à un courant appliqué constant et d) la distribution de courant associée à la série temporelle du potentiel. e) profil de la concentration de CO à un temps donné de la série temporelle. .... 131

Figure 71 : Simulation pour 3 microélectrodes en présence d'une faible concentration de chlorure ; a) et b) correspondent aux séries temporelles du potentiel et a') et b') correspondent aux distributions du courant entre les microélectrodes du système. a) pour un courant appliqué de 2,25 u.a et b) pour un courant appliqué de 3.6 u.a. .... 132

# Introduction générale

La compréhension des propriétés physico-chimiques de systèmes électrochimiques nanostructurés a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années<sup>1,2</sup>. En effet, ces systèmes sont utilisés dans un grand nombre d'applications dans des domaines comme la conversion de l'énergie, avec les batteries<sup>3</sup> ou les piles à combustibles<sup>4,5</sup> et l'électrochimie analytique<sup>6</sup>. Ces systèmes sont composés d'un nombre important d'éléments actifs distribués à la surface d'un support conducteur. Quand la taille des éléments électrochimiquement actifs est microscopique ou quand le système comprend un grand nombre de nano-objets fortement couplés, les propriétés du système peuvent être décrites par des approches déterministes basées par exemple sur les équations de Fick (pour le transport) et les équations de Butler-Volmer<sup>7,8</sup> (pour le transfert de charge). Par contre, quand la taille caractéristique des éléments actifs est nanométrique et que le couplage entre les éléments composant le système est faible les fluctuations thermiques ne sont plus moyennées et les propriétés du système sont influencées par les fluctuations moléculaires<sup>9</sup>.

En présence d'une réaction dont la cinétique est non-linéaire, des phénomènes coopératifs nouveaux peuvent émerger dans les systèmes électrochimiques nanostructurés, composés d'un grand nombre d'éléments actifs. L'émergence d'un comportement coopératif, différent d'un élément isolé sera affectée par la taille des éléments actifs et par la nature et l'intensité du couplage existant entre les différents éléments constituant le système. La citation bien connue de Aristote prend alors tout son sens « la totalité est plus que la somme de ces parties » (*Ethique à Nicomaque*). La nature propose de nombreux exemples de phénomènes coopératifs, la synchronisation de la luminescence des lucioles,

les impulsions électriques du réseau neuronal, la synchronisation des pendules de Huygens. En chimie de nombreuses réactions sont capables d'exhiber de tel comportements, comme les réactions de Belousov-Zhabotinski et la Briggs-Rauscher. Dans le cas de systèmes macroscopiques maintenus hors d'équilibre thermodynamique, des phénomènes d'auto-organisations, comme la formation spontanée de domaines, de motifs de Turing, d'ondes chimiques, ou l'émergence de chaos spatio-temporel. De tels phénomènes ont été mis en évidence dans des systèmes régis par une cinétique non-linéaire, comme les réactions de Belousov-Zhabotinski<sup>10</sup>, de Briggs-Rauscher<sup>11</sup>, ou l'oxydation de CO en phase gazeuse<sup>12,13</sup>.

Les propriétés coopératives de ces systèmes nanostructurés peuvent être influencées par la présence de fluctuations moléculaires et vont différer des propriétés usuelles des systèmes coopératifs macroscopiques<sup>14,15</sup>. Si la formation de structures hors-équilibre est maintenant bien comprise dans les systèmes macroscopiques déterministes, elle reste encore largement à explorer dans le cas de systèmes électrochimiques microscopiques, qui subissent l'influence du bruit moléculaire.

Au cours de cette thèse nous avons étudié le comportement coopératif de microélectrodes isolées et de réseaux de microélectrodes au cours d'une réaction électrochimique de cinétique bistable, l'électrooxydation de CO sur Pt. Lorsque le courant est contrôlé cette réaction donne naissance à des domaines auto-organisés à la surface de l'électrode. Dans le cas d'une seule microélectrode, les propriétés de fluctuations de potentiel provenant de l'amplification des fluctuations moléculaires au voisinage de l'instabilité spatiale due à la réaction sont discutées en fonction de la taille de la microélectrode et de la composition et la concentration de l'électrolyte support. Ces fluctuations stochastiques observées dans un système électrochimique mésoscopique présentent une dépendance en fréquence caractéristiques en  $1/f^2$ . En présence d'une faible concentration en chlorures, un anion s'adsorbant fortement sur le Pt dans la solution électrolytique, la cinétique de la réaction donne naissance à des oscillations régulières en mode potentiostatique et en mode galvanostatique lorsque la taille de la microélectrode est suffisante pour permettre la formation de domaines auto-organisés. Enfin le comportement coopératif de réseau de microélectrodes lors de la réaction d'oxydation de CO a été étudié ce qui a permis de mettre en évidence des différences qualitatives en fonction de la présence de bruit, du nombre de microélectrodes couplées et de la présence de chlorures dans l'électrolyte support.

# **Chapitre 1. Etat de l'art**

La réaction d'électrooxydation du CO est devenue un archétype de réaction électrochimique ayant une cinétique bistable qui donne lieu à différents phénomènes complexes d'auto-organisation. Le CO s'adsorbant fortement à la surface de nombreux catalyseurs métalliques, l'électrooxydation d'une monocouche de CO adsorbé est aussi une des réactions les plus étudiées en électrochimie interfaciale<sup>16,17</sup>. La molécule de CO est également une des espèces intermédiaires formée lors de l'adsorption dissociative de petites molécules organiques, comme par exemple le méthanol, ou l'acide formique qui sont des combustibles intéressants pour les piles à combustible<sup>18</sup>.

La réaction d'oxydation de CO ( $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$ ) sur la surface du Platine a été beaucoup étudiée en phase gazeuse dans des conditions d'ultra haut vide<sup>19,20</sup>. Il a pu être démontré que cette réaction suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood compétitif. Suivant l'orientation cristallographique de la surface de Pt et les paramètres de la réaction, des phénomènes de bistabilité, d'oscillations et de nombreux processus d'auto-organisation spatiotemporelles ont pu être mis en évidence pendant la réaction.

La réaction d'électrooxydation de CO en solution ( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ ) a été étudiée à une interface solide/liquide. Il a pu être montré que l'électrooxydation de CO sur une électrode de Pt procède également par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood compétitif<sup>17</sup>. Par rapport à l'oxydation de CO en phase gazeuse, l'électrooxydation de CO diffère par (i) le transport de CO par diffusion qui est plus lent en phase liquide qu'en phase gazeuse, (ii) l'absence de reconstruction de la surface de Pt en phase liquide en fonction du taux de couverture en espèces oxygénées et en CO (iii) le rôle du potentiel électrique qui influe sur la cinétique de la réaction et sur le couplage spatial qui existe dans le système électrochimique.

### **1.1. Les systèmes électrochimiques non-linéaires.**

Pour les systèmes électrochimiques, une cinétique non-linéaire est souvent associée à une branche de résistance différentielle négative (NDR)<sup>21,22</sup> qui se manifeste dans les courbes courant /potentiel. Il existe deux types de résistance différentielle négative :

-Le type rencontré le plus couramment correspond à une courbe courant-potentiel en forme de « N » qui est désigné comme une N-NDR<sup>23</sup> (Figure 1, a). Sur la branche N-NDR le courant diminue alors que la surtension augmente, la diminution de courant pouvant

provenir par exemple d'un ralentissement de la réaction causé par l'adsorption d'une espèce qui est formée durant la réaction. Dans ce cas la différence de potentiel dans la double couche électrochimique est une des variables impliquées dans la boucle de rétroaction positive.

-Un second type de NDR correspondant à des courbes courant-potentiel ayant une forme de « S » et est désigné par un S-NDR<sup>23</sup> (Figure 1, b). Ce type de S-NDR est dû à une réaction autocatalytique qui implique uniquement des variables chimiques et qui se manifeste par une hystérèse dans les courbes de courant-potentiel quand le potentiel est contrôlé. Dans ce cas, le système électrochimique est bistable et peut être soit dans l'état actif soit dans l'état passif pour une même valeur de paramètres. Par contre, quand le potentiel de double couche est une variable du système (par exemple lorsque le courant est contrôlé) il est alors impliqué dans une boucle de rétroaction négative qui inhibe rapidement l'autocatalyse. L'électrooxydation de CO sur le platine est une des réactions emblématiques de ce type de système<sup>24</sup>. Les mécanismes d'oxydation de CO présentent des similitudes avec ceux observés en phase gazeuse, cependant des phénomènes d'auto-organisation différents ont pu être mis en évidence.

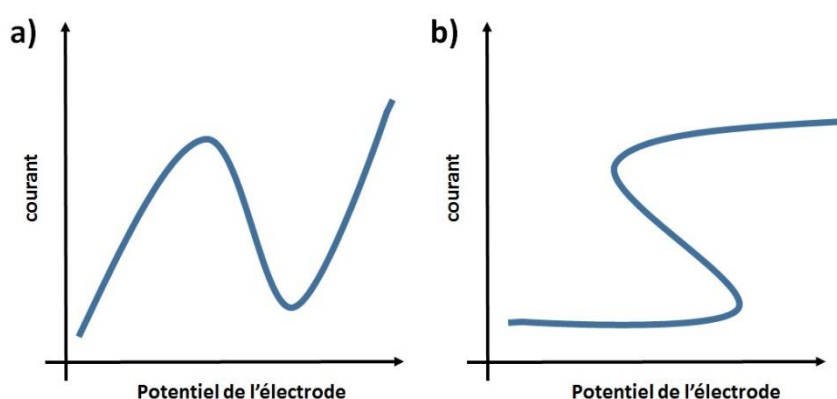


Figure 1 : Cas typique de résistance différentielle négative dans les systèmes électrochimiques : a) N-NDR et b) S-NDR.

En présence d'un inhibiteur lentement produit lors du processus autocatalytique, le schéma du fonctionnement d'un système activateur/inhibiteur (Figure 2) peut-être construit. Dans le cas de l'électrooxydation de CO, le temps caractéristique d'évolution du potentiel est en général plus court que celui de la réaction autocatalytique, et le système



n'oscille pas. Par contre, des oscillations spontanées ont pu être obtenues en mode potentiostatique lors de l'ajout d'une faible concentration d'anions s'adsorbant sur les sites vacants de Pt et inhibant l'oxydation de CO<sup>25</sup>.

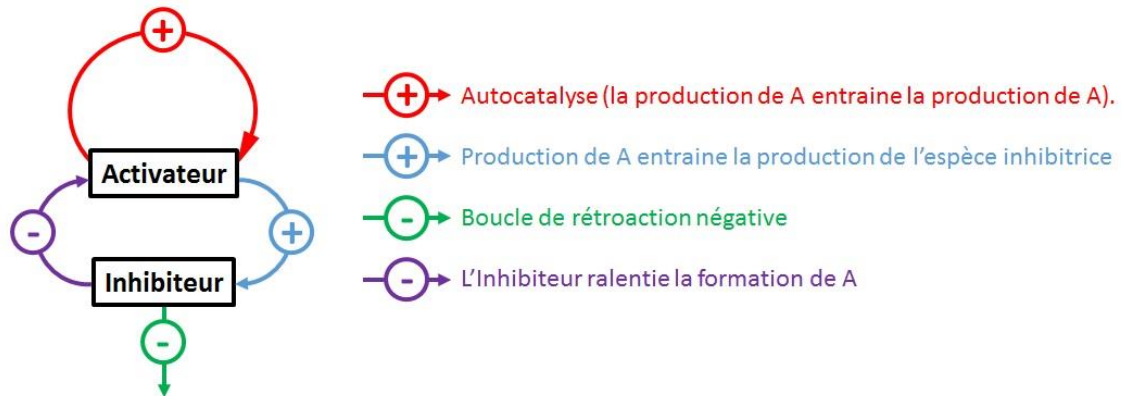
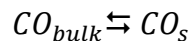


Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'un système de type activateur/inhibiteur.

## 1.2. La réaction d'électrooxydation de CO.

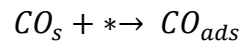
La réaction d'électrooxydation du CO est une réaction de cinétique bistable due à l'autocatalyse du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood combiné au transport de CO dans la couche de diffusion. Le mécanisme réactionnel peut être décrit par les 4 étapes suivantes :

-Le transport de CO par diffusion au voisinage de l'électrode :



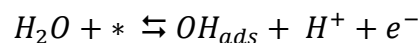
Équation 1

-L'adsorption de CO au voisinage de l'électrode sur un site vacant du Pt :



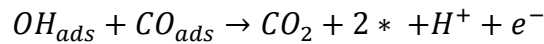
Équation 2

-L'adsorption de CO est en compétition avec la formation d'espèces oxygénées sur les sites vacants à la surface du Pt :



Équation 3

-L'étape de recombinaison entre CO<sub>ads</sub> et OH<sub>ads</sub> pour former CO<sub>2</sub> qui se désorbe de la surface de Pt :



*Équation 4*

Les indices « bulk », « s » et « ads » correspondent à la concentration de l'espèce dans l'électrolyte loin de la surface de platine, à la concentration de l'espèce proche de la surface de platine et à une espèce adsorbée sur la surface de platine, respectivement.

L'adsorption de CO et la formation d'espèces oxygénées sur la surface de platine dépendent du potentiel mais surtout de l'orientation cristallographique de la surface de platine <sup>26,18,27,28,29,30,17,31</sup>.

Les courbes obtenues à partir d'un modèle mathématique simulant la cinétique de la réaction basé sur les équations (1)-(4) sont présentées sur la Figure 3, cf. Koper et al.<sup>13</sup>. Quand le potentiel est contrôlé, (courbe en trait noir fin sur la Figure 3), la courbe simulée présente une hystérèse entre le balayage aller (le potentiel augmente) et le balayage retour (le potentiel diminue). Lors du balayage aller, le système passe de l'état passif (empoisonné par CO) à l'état actif (courant limité par la diffusion de CO) par un pic autocatalytique, au potentiel ( $E_2$ ) de la première bifurcation nœud-col (SN1, de l'anglais Saddle Node point). Lors du balayage retour, le système est dans l'état actif jusqu'au potentiel ( $E_1$ ) de la bifurcation SN2, où le CO se réadsorbe de manière autocatalytique. Lorsque le courant est contrôlé, (courbe en trait noir gras sur la Figure 3) le potentiel décrit ici une courbe en forme de S. A faible courant, le potentiel augmente rapidement jusqu'à  $E_2$  dans l'état passif, puis diminue progressivement lorsque le courant augmente pour rejoindre finalement  $E_1$  (SN2) quand le courant correspond à celui de l'état actif. Une courbe de résistance différentielle négative en forme de S (S-NDR) est obtenue par le modèle mathématique.

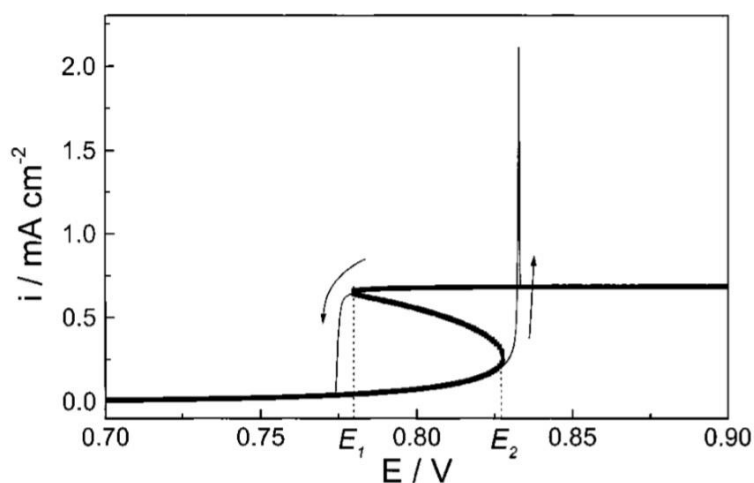


Figure 3 : Simulations de courbes courant/potentiel pour la réaction d'électrooxydation de CO obtenues pour un modèle basé sur les équations (1)-(4). En trait gras noir, la courbe obtenue quand le courant est contrôlé et en trait noir fin la courbe obtenue quand le potentiel est contrôlé. Tiré de la publication de Koper et al.<sup>24</sup>.

Une courbe expérimentale de voltampérométrie cyclique typique d'oxydation de CO sur une électrode de Pt macroscopique à disque tournant est présentée sur la Figure 4. La fenêtre de bistabilité, similaire à celle prédite par les simulations (Figure 3) est observée lorsque le potentiel est contrôlé et se manifeste par l'existence de deux états stables pour un même potentiel. L'état passif, à bas courant, correspond à une surface de platine bloquée par le CO adsorbé. L'état actif, à haut courant, correspond à une surface où le taux de recouvrement de la surface de Pt par le CO est faible et la réaction d'électrooxydation de CO est très rapide et limitée par la diffusion de CO vers la surface de platine.

Lorsque le potentiel augmente, la transition entre l'état passif et l'état actif se manifeste comme sur la courbe simulée par un pic de courant autocatalytique observable au potentiel d'ignition à environ 900 mV vs RHE (Figure 4). Ce potentiel correspond au premier point de bifurcation nœud-col (SN1).

Lorsque le potentiel diminue, le système reste dans l'état actif jusqu'à ce que le potentiel atteigne environ 730 mV vs RHE (Figure 4), et le second point de bifurcation nœud-col (deuxième bifurcation, SN2). A ce potentiel la réadsorption autocatalytique de CO se produit sur la surface et une chute rapide de courant est alors observée lors de la transition de l'état actif à passif.

La gamme de potentiel pour laquelle les deux états coexistent correspond à la fenêtre de bistabilité et est bornée par les potentiels des points de bifurcations nœud-col SN1 et

SN2 qui dépendent de l'état de surface de l'électrode de Pt, du transport de matière (la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant) et de la nature et concentration de l'électrolyte support. Le système passe d'un état à l'autre de manière autocatalytique, mais ne peut prendre de valeur de courant intermédiaire de manière stationnaire.

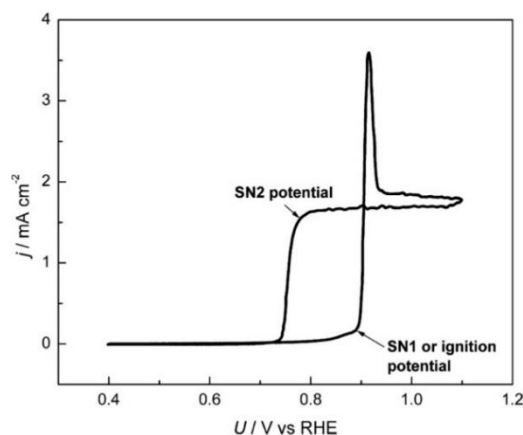


Figure 4 : Cycle voltampérométrique sur une électrode de Pt polycristalline ( $0,2 \text{ cm}^2$ ) à disque tournante dans un électrolyte  $0,1 \text{ M}$  d' $\text{HClO}_4$  saturé en CO pour une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  et une vitesse de rotation de l'électrode de  $1200 \text{ rpm}$ . Figure tirée de la publication de Malkhandi et al.<sup>32</sup>.

L'influence du transport de matière sur la largeur de la fenêtre de bistabilité peut être observée sur la Figure 5, reprise de la publication de Koper et al.<sup>24</sup> Quand la vitesse de rotation de l'électrode augmente le courant de l'état actif augmente et la largeur de la fenêtre de bistabilité diminue, la dynamique de la réaction d'électrooxydation de CO dépend de l'efficacité de la diffusion de CO de l'électrolyte support vers la surface de platine.

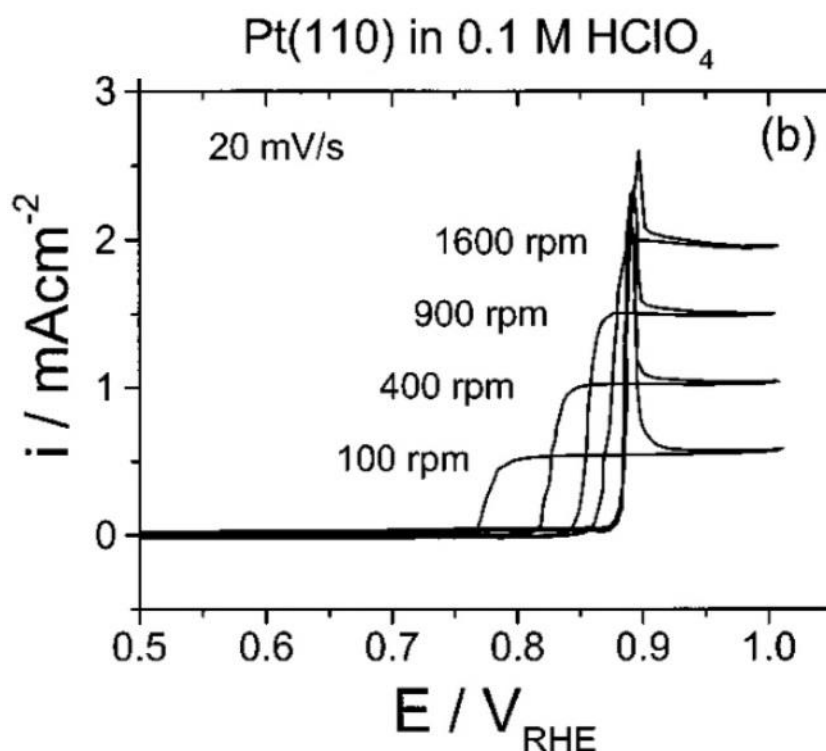


Figure 5 : Cycle voltampérométrie sur une électrode à disque tournante de Pt(110) dans un électrolyte de 0,1 M d' $\text{HClO}_4$  à différentes vitesses de rotation. Figure de la publication de Koper et al.<sup>24</sup>.

L'oxydation de CO sur une électrode de Pt à courant contrôlé a également été étudiée. Dans ce cas, une branche de résistance négative en forme de S n'a pu être observée par Koper et al.<sup>24</sup> que dans le cas de vitesse de balayage en courant très rapide. Une étude par spectroélectrochimie infrarouge résolue spatialement de Morschl et al.<sup>33</sup> a permis de démontrer (Figure 6, a ; les croix rouges) que lorsque le courant augmente, le potentiel prend une valeur qui se trouve approximativement au milieu de la fenêtre de bistabilité et que pour une valeur de courant appliqué intermédiaire, la formation de domaines de CO auto-organisés peut être observée à la surface de l'électrode de Pt. Tout d'abord quand le courant appliqué est faible (Figure 6, b, à 0,3 mA) la surface de Pt est totalement recouverte par CO. Puis quand le courant augmente (Figure 6, b, à 1,4 ; 1,5 ; 1,7 et 1,75 mA) des domaines auto-organisés se forment, l'un fortement couvert en CO correspondant à l'état passif, l'autre faiblement couvert en CO correspondant à l'état actif. Enfin quand le courant est proche de celui de l'état actif (Figure 6, b, à 1,8 mA) la surface est faiblement couverte de CO et la production de  $\text{CO}_2$  est importante.

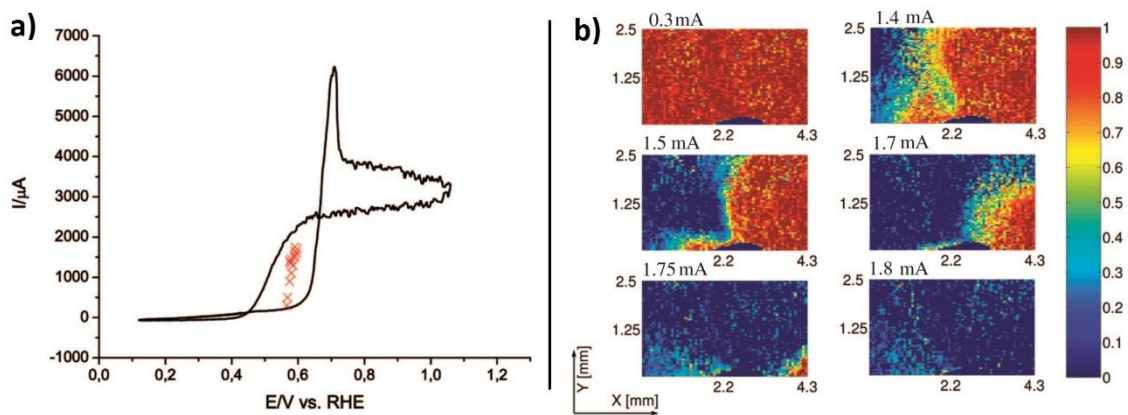


Figure 6 : a) Cycle voltampérométrie (en noir) réalisé à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  sur un film de platine dans un électrolyte de  $0,5 \text{ M}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO et potentiel mesuré à différents courants appliqués (croix rouges). b) Taux de couverture en CO à la surface pour différents courants appliqués mesurés par spectrométrie infra-rouge résolue spatialement. La couleur rouge indiquant un fort taux de couverture en CO et la couleur bleue l'absence de CO. Figure de Morschl et al.<sup>33</sup>.

### 1.3. Effet de taille de l'électrode de Pt.

L'électrooxydation de CO sur une microélectrode de Pt, présente un comportement différent de celui obtenu sur une électrode macroscopique. Un premier effet bien connu provient de l'augmentation de l'efficacité du transport de matière vers l'électrode. En effet lorsque la taille diminue considérablement (aux alentours de la centaine de micromètres), le transport de matière n'est plus gouverné par une géométrie de diffusion plane mais par une géométrie de diffusion hémisphérique. Un autre effet est la possibilité d'accéder à la branche de résistance différentielle négative si la taille de l'électrode est inférieure à la taille critique de formation des domaines. Dans le cas de l'oxydation de CO sur une microélectrode de Pt de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre dans  $50 \text{ mM}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figure 7), Crespo et al.<sup>34</sup> ont pu montrer qu'il était possible de mesurer la courbe courant-potential en S, même pour de faibles vitesses de balayage galvanodynamique.

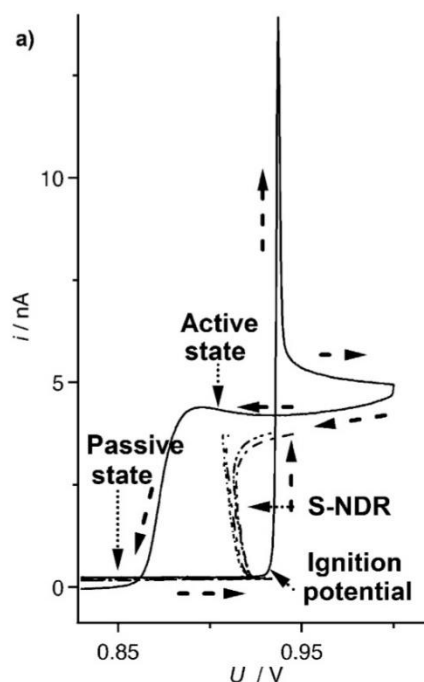


Figure 7 : en trait noir plein, le cycle voltampérométrique obtenu à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  pour une microélectrode de Pt de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de  $50 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les traits en pointillés correspondent à la réponse en potentiel lorsque qu'un balayage en courant est appliqué à l'électrode. Tiré de Crespo et al<sup>34</sup>.

#### **1.4. Types de couplages existant dans les systèmes électrochimiques.**

Lorsque le système est constitué de plusieurs microélectrodes couplées, son comportement dynamique est fortement influencé par la nature et l'intensité du couplage qui existe entre les électrodes. Trois types de couplages peuvent être discutés : le couplage global, le couplage par diffusion et le couplage par migration.

-Le couplage global (Figure 8) intervient par exemple dans un système électrochimique lorsque le courant total est contrôlé. Dans ce cas, le potentiostat ajuste le potentiel de tous les éléments simultanément et avec la même intensité en réponse à la variation du courant d'une seule microélectrode. Sur la Figure 8, quatre microélectrodes court-circuitées sont représentées, un galvanostat multicanaux permettant de mesurer la distribution de courant dans le réseau de microélectrodes lorsque le courant total est contrôlé.

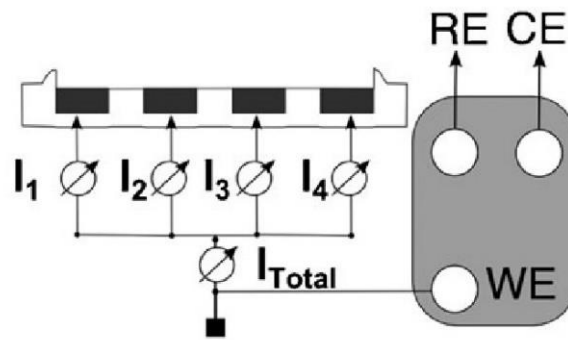


Figure 8 : *Mesure de la distribution de courant pour quatre microélectrodes court-circuitées*<sup>34</sup>.

- Le couplage par diffusion est induit par le gradient de concentration des réactifs et des produits provoqués par la réaction sur une électrode et qui va affecter la concentration des réactifs et des produits à proximité des électrodes voisines. Le couplage par diffusion (Figure 9) est un couplage local qui se manifestera lorsque les électrodes sont suffisamment proches pour que leurs couches de diffusion se recouvrent (par exemple dans le cas de  $d_2$ ). Dans le cas d'un réseau de microélectrodes de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre et d'au moins 100  $\mu\text{m}$  de distance entre deux microélectrodes voisines, le couplage par diffusion peut être négligé en première approximation.

- Le couplage par migration est dû à l'influence du courant de réaction d'une microélectrode sur la distribution du potentiel électrique dans la cellule. Ce type de couplage est appelé non-local. L'intensité du couplage dépend de l'intensité du courant qui circule dans la cellule et de la conductivité de la solution. Dans le cas d'un courant de quelques nano-ampères et d'une résistance entre deux microélectrodes d'une centaine d'ohms, le couplage par migration pourra être négligé en première approximation.

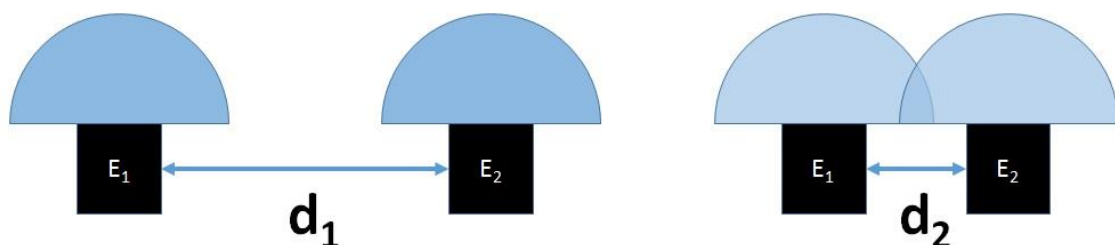


Figure 9 : *Schéma représentatif d'une coupe de profil de l'influence de la distance inter-microélectrodes sur couplage par diffusion. En noir les microélectrodes, en bleu la*



*couche de diffusion hémisphérique pour chacune des électrodes.  $d_1$  correspond à une distance inter-électrode suffisamment grande pour que le couplage par diffusion soit négligeable, alors que pour  $d_2$  le couplage par diffusion va influencer sur le courant total.*

### **1.5. Comportement de la réaction d'électrooxydation de CO sur un réseau de microélectrodes de Platine.**

Des études dans notre groupe ont montré que lorsque plusieurs électrodes sont court-circuitées, les microélectrodes s'activent séquentiellement lors de l'augmentation du courant appliqué<sup>35</sup>. La Figure 10, présente ces résultats pour un système de quatre microélectrodes globalement couplées dans 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Quand le courant total appliqué augmente de manière linéaire, une première électrode s'active, alors que les autres restent dans l'état passif. Puis lorsque l'électrode activée atteint le courant limité par la diffusion, une deuxième électrode s'active et ainsi de suite.

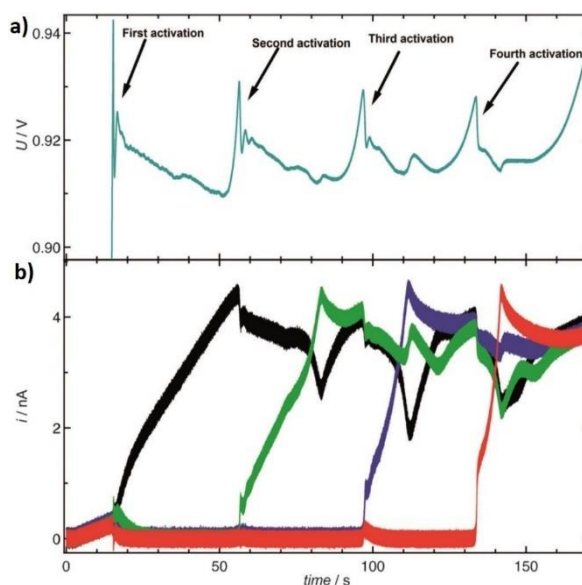


Figure 10 : a) panneau du haut, potentiel enregistré lors d'une augmentation de courant, pour la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé de CO. Panneau du bas, les courbes de distribution du courant entre les différentes électrodes du système pour quatre microélectrodes en réseau. Figure tirée de Crespo et Al<sup>34</sup>.

Un processus similaire à celui de l'activation séquentielle a également été mis en évidence lors de la charge et de la décharge de nanoparticules de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ <sup>36,37</sup>. En effet, les particules de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  peuvent donner lieu à une transition de phase suivant la fraction  $x$  de Li inséré. Dans le cas de particules de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , les deux phases ne peuvent pas coexister dans une même nanoparticule et la charge ou la décharge du matériau s'opère alors de manière séquentielle.

Lorsque l'électrooxydation de CO sur des réseaux de microélectrodes est étudiée dans un électrolyte de 0,5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  des fluctuations de potentiel et des oscillations régulières sont observées en plus du processus d'activation séquentielle (cf. Figure 11). L'origine de ces fluctuations et de ses oscillations régulières de potentiel est encore à élucider.

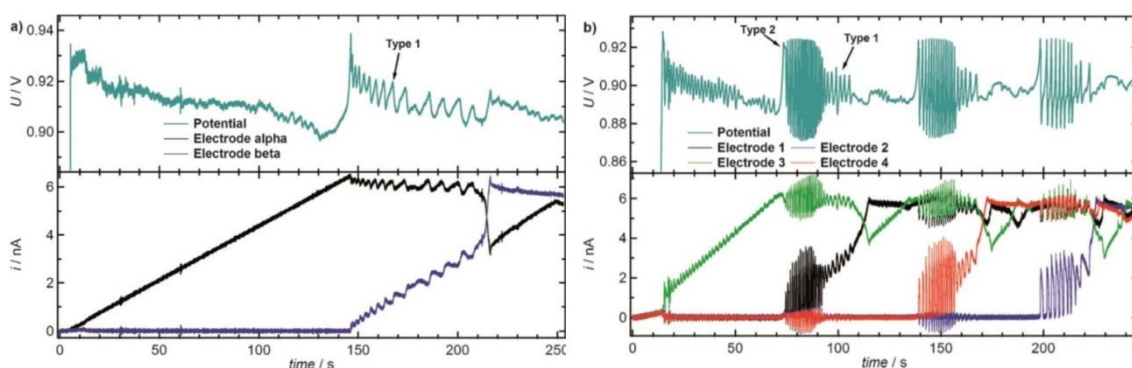


Figure 11 : panneaux du haut, potentiel enregistré lors d'une augmentation de courant, pour la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé de CO. Panneau du bas, les courbes de distribution du courant entre les différentes électrodes du système. a) pour deux microélectrodes Metrohm Autolab ; b) pour quatre microélectrodes en réseau. Figure tirée de Crespo et Al<sup>35</sup>.

Lors de précédents travaux sur la réaction d'électrooxydation de CO sur le Pt un comportement différent a été observé entre un électrolyte d'acide sulfurique et perchlorique, les sulfates s'adsorbant sur la surface et les perchlorates ne s'adsorbant quasiment pas. Il serait alors intéressant de se pencher sur l'effet de la présence d'une espèce qui s'adsorbe fortement sur la surface. Une espèce connue pour s'adsorber fortement sur la surface de platine sont les chlorures, qui s'adsorbent plus fortement que les sulfates, qui eux-mêmes s'adsorbent plus fortement que les perchlorates<sup>38</sup>.

Dans cette thèse nous avons poursuivi l'étude des processus coopératifs qui apparaissent lors la réaction d'électrooxydation de CO sur une ou plusieurs microélectrodes couplées. Après la description des procédures expérimentales (chapitre 2), nous nous sommes intéressés à la présence de fluctuations de potentiel sur une seule microélectrode en fonction de son diamètre et de la concentration en acide sulfurique dans l'électrolyte support (chapitre 3). Comme mentionné précédemment une espèce connue pour s'adsorber fortement sur la surface de platine et affecter la cinétique d'oxydation de CO sont les chlorures, qui s'adsorbent plus fortement que les sulfates<sup>38</sup> et peuvent jouer le rôle d'inhibiteur de l'autocatalyse<sup>25</sup>. Dans le chapitre 4, l'influence de l'ajout d'une faible quantité de chlorures dans la solution électrolytique sur la dynamique de la réaction d'oxydation de CO sur une microélectrode de Pt a été étudiée. Enfin dans la chapitre 5, nous nous intéresserons aux comportements coopératifs qui émergent lors de la réaction d'électrooxydation de CO lorsque plusieurs microélectrodes (jusqu'à 14 microélectrodes) sont globalement couplées.

## **Chapitre 2. Méthodes et procédures expérimentales**

Les microélectrodes et les réseaux de microélectrodes que nous avons utilisés dans ce travail sont des objets fragiles et très sensibles à la présence d'impuretés dans la solution électrolytique, même à l'état de traces, qui affectent les courbes courant-potentiel de la microélectrode de Pt. Les résultats présentés au cours de cette thèse ont été obtenus avec des microélectrodes commerciales Metrohm-Autolab de 10, 25 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre et des réseaux de microélectrodes préparés dans le groupe par lithographie optique dans le laboratoire CSEM (SUISSE)<sup>39</sup>. Dans ce chapitre nous allons présenter le matériel expérimental utilisé ainsi que les procédures utilisées pour éviter les contaminations et obtenir des courbes courant-potentiel reproductibles. Nous avons également tenté de préparer dans notre groupe des microélectrodes de diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$  en utilisant un étireur de pipette ainsi que des réseaux de microélectrodes individuellement adressables. Même si nous ne sommes pas parvenus à obtenir des électrodes utilisables pour les mesures électrochimiques, les procédures utilisées pour ces préparations et les résultats obtenus seront décrits en fin de chapitre, car elles pourraient être utiles pour les études futures.

## **2.1. Montages et procédures expérimentales.**

### **2.1.1. Les microélectrodes de Pt Metrohm Autolab.**

Dans cette étude, nous avons utilisé des microélectrodes de Pt achetées chez Metrohm-Autolab (PT.10 ; PT.25 ; PT.50). Ces microélectrodes (Figure 12, a) sont constituées d'un fil de platine, de 10, 25 ou 50  $\mu\text{m}$  de diamètre scellé dans une enclave en verre de manière à ce que seule la section de ce fil soit en contact avec l'électrolyte. L'utilisation d'une microélectrode est précédée de plusieurs séquences de polissage afin d'obtenir une surface de platine et des courbes courant-potentiel reproductibles. Les microélectrodes sont polies manuellement une première fois en utilisant un mélange d'une suspension diamantée 1  $\mu\text{m}$  (Reflex LDP 1 $\mu$ , PRESI, ref :00242610) et d'un lubrifiant (Reflex LUB, PRESI, ref :00242700) dispersé sur des disques de polissage (PRESI, ref :00162160). Des trajectoires en forme de huit sont décrites avec la microélectrode pendant 15 secondes puis l'électrode est tournée de 90° et l'opération est répétée jusqu'à revenir à la position d'origine. Un rinçage abondant (au moins 1 minute) avec de l'eau ultra pure permet d'ôter les particules de diamants et le lubrifiant résiduel.

Cette procédure est suivie car d'après notre expérience les microélectrodes deviennent instables voir inutilisables si elles sont rincées avec de l'acide concentré ou un mélange d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  et d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Un deuxième polissage est ensuite effectué en utilisant un mélange entre une suspension diamanté  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  (PRESI, Ref :00242600) et du lubrifiant (Reflex LUB, PRESI, ref :00242700).

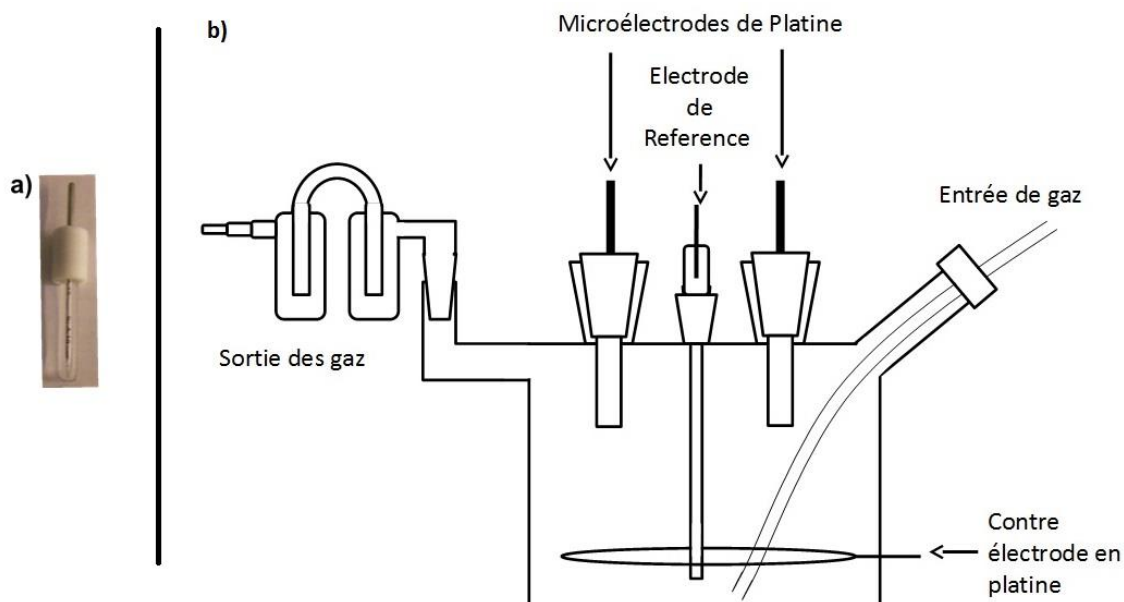


Figure 12 : a) Photographie d'une microélectrode de platine Metrohm Autolab de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre. b) schéma de la cellule électrochimique à un compartiment en verre pour l'étude de l'électrooxydation de CO sur une ou plusieurs microélectrodes de platine Metrohm Autolab.

A la suite du polissage, la microélectrode est insérée dans la cellule électrochimique (Figure 12, b) remplie d'électrolyte purgé avec du diazote afin de vérifier que des courbes courant-potential obtenues avec ces microélectrodes présentent les caractéristiques attendues. Une première série de trois cycles voltampérométriques entre  $E_1=0,07$  et  $E_2=1,32 \text{ V vs RHE}$  à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  est réalisée. Si le courant n'est pas compris entre  $0,4$  et  $-0,4 \text{ nA}$  (pour l'électrode de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre) alors l'électrode est à nouveau polie en suivant la procédure explicitée ci-dessus. Si le courant est compris dans cet intervalle alors un nettoyage électrochimique est appliqué. Une seconde série de 250 cycles à  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  permet d'oxyder les contaminations organiques à la surface du Pt et de réorganiser la surface après le polissage de manière à obtenir des courbes courant-

potentiel stables et reproductibles. A la fin de cette série, trois cycles sont enregistrés à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Si le courant est en dehors de l'intervalle de courant entre  $0,4$  et  $-0,4 \text{ nA}$  (pour l'électrode de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  de diamètre) alors l'électrode est repolie. Sinon l'électrolyte est saturé de CO et les mesures expérimentales sur l'étude des phénomènes coopératifs lors de l'électrooxydation de CO peuvent être réalisées. La Figure 13 présente des cycles voltampérométriques typiques pour les microélectrodes Metrohm Autolab à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  dans un électrolyte d' $\text{H}_2\text{SO}_4$   $50 \text{ mM}$  purgé en  $\text{N}_2$ .

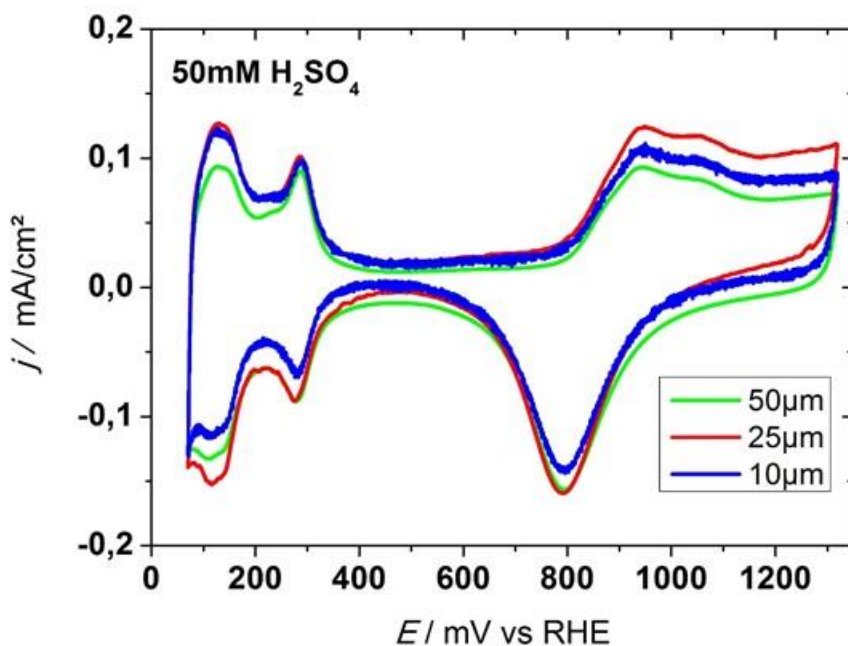


Figure 13 : Cycles voltampérométriques obtenus à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  dans un électrolyte de  $50 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  purgé en  $\text{N}_2$  pour des microélectrodes Metrohm Autolab de  $10$  (en bleu),  $25$  (en rouge) et  $50$  (en vert)  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le courant est normalisé par la surface géométrique.

### **2.1.2. La cellule électrochimique utilisée avec les microélectrodes Metrohm Autolab.**

La cellule électrochimique en verre (Figure 12, b) dans laquelle les microélectrodes Metrohm Autolab sont utilisées est composée d'un seul compartiment et permet d'utiliser jusqu'à 4 microélectrodes simultanément. Dans ce système, les microélectrodes de platine sont les électrodes de travail. L'électrode de référence est une électrode de référence à hydrogène (RHE) préparée avec l'électrolyte de mesure (Figure 14) et une bulle d'hydrogène. La contre-électrode est un fil de platine de grande surface placé au fond de

la cellule à distance égale des microélectrodes. Un tube en téflon permet de saturer l'électrolyte en gaz dissous ( $N_2$  ou  $CO$ ) et un bulleur permet d'évacuer les gaz.

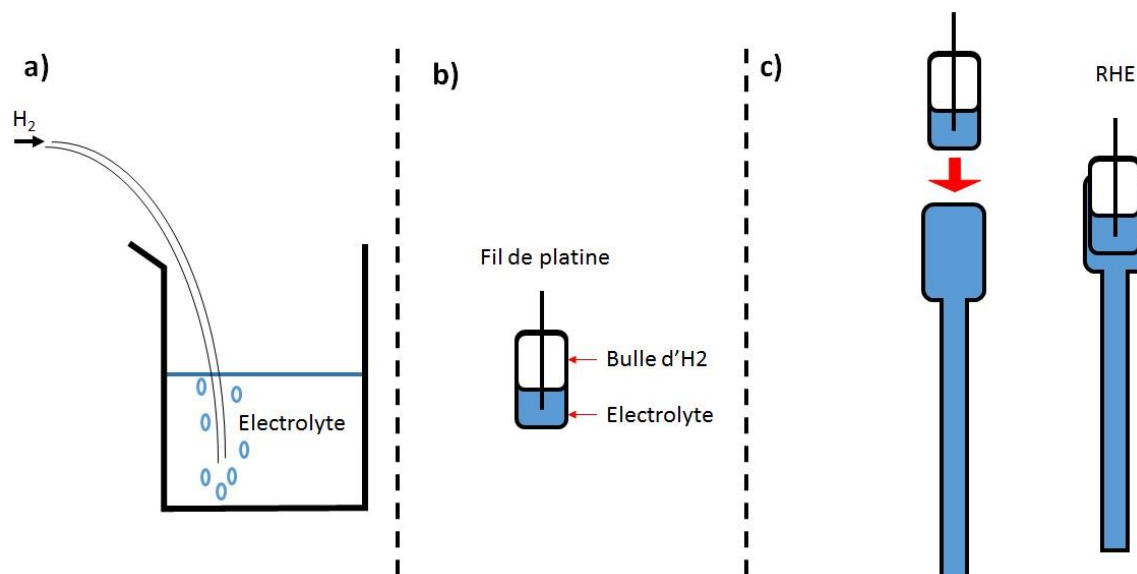


Figure 14 : Préparation de l'électrode de référence à hydrogène (RHE), a) béccher contenant l'électrolyte support saturé en hydrogène dissous, b) embout en verre avec un fil de platine au contact avec l'électrolyte saturé en  $H_2$  et avec une bulle d'hydrogène gazeux et c) assemblage de la RHE, l'embout en verre est inséré dans le capillaire en verre rempli d'électrolyte support.

### **2.1.3. Le réseau de microélectrodes de Pt individuellement adressable et son interface.**

Ces réseaux de microélectrodes fabriqués par des techniques de lithographie optiques (Figure 15, a) permettent d'utiliser jusqu'à 25 microélectrodes de platine de  $10\ \mu m$  de diamètre toutes adressables individuellement. Ces réseaux ont été fabriqués suivant la procédure décrite dans Guénat et al<sup>39</sup>. Ces électrodes sont disposées en un carré de 5 par 5 et espacées de  $100\ \mu m$  l'une de l'autre (Figure 15, b). Chaque microélectrode de  $10\ \mu m$  de diamètre peut être adressée par une piste de connexion en Pt lithographiée sur une plaque de  $Si/Si_3N_4$  et recouverte d'une couche d'isolant  $Si_3N_4$ , de manière à ce que les pistes de connections ne soient pas en contact avec la solution électrolytique. Les pistes microscopiques en Pt sont reliées aux appareils de mesures par un circuit imprimé (Printed Circuit Board). Le réseau est nettoyé chimiquement dans un premier temps avec



un mélange 3:2 en volume d'acide sulfurique concentré (VWR, 96%, réf : 1.08131.2500) et de peroxyde d'hydrogène (VWR,30%, réf : 1.07209.2500) respectivement. Pour ce faire, quelques gouttes du mélange sont déposées sur la surface du réseau qui va être en contact avec l'électrolyte. Après 3 minutes, la surface est abondamment rincée avec de l'eau ultra pure et séchée sous flux d'azote N<sub>2</sub>. Le réseau est alors plongé dans l'eau ultra pure durant 3 minutes. Cette opération est répétée 3 fois, puis le réseau est séché en prenant soin de sécher les connections en cuivre afin d'éviter les courts circuits entre les pistes.

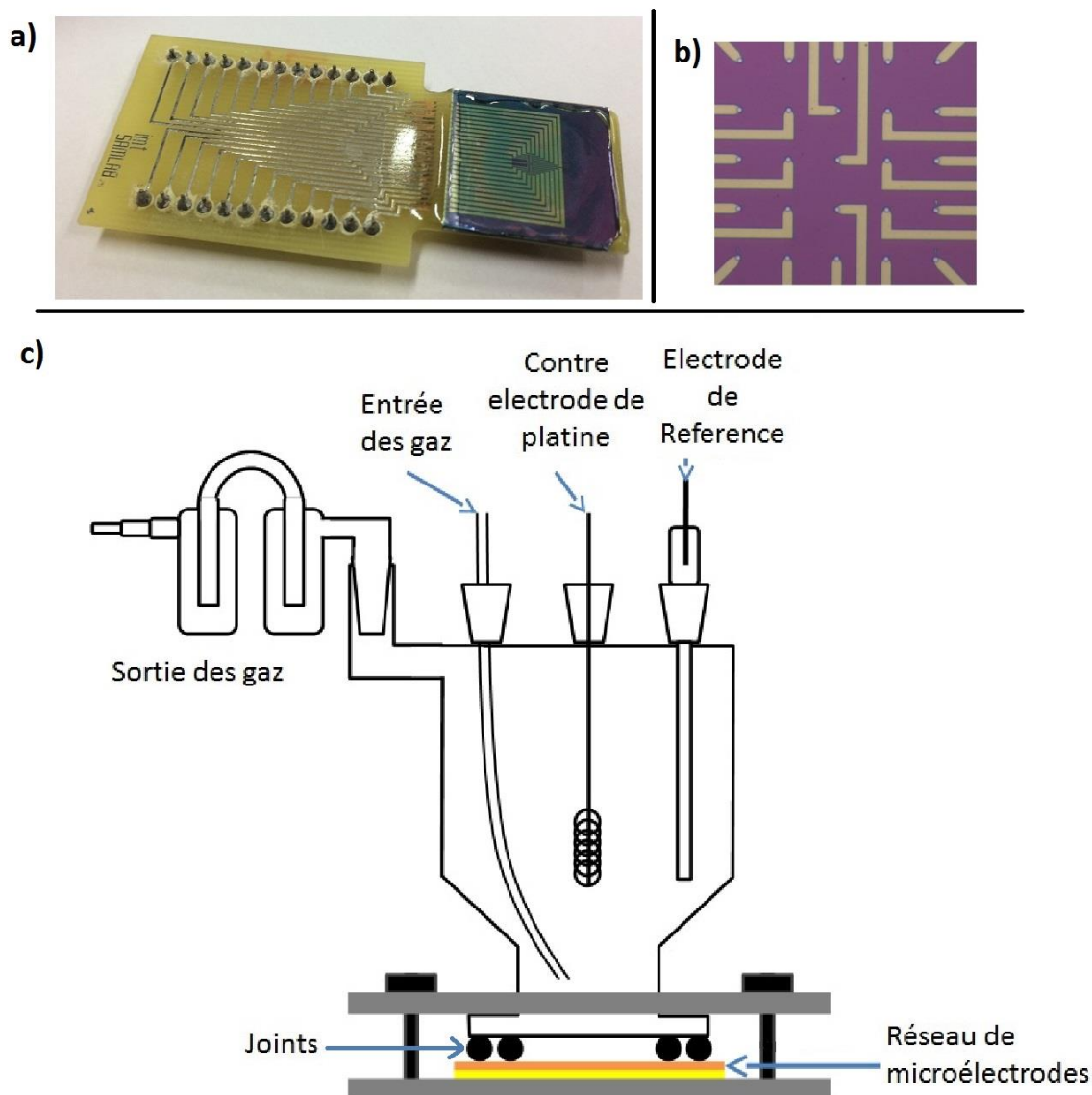


Figure 15 : a) réseau de 25 microélectrodes de platine individuellement adressables et reliées au circuit imprimé. b) Agrandissement permettant de voir l'extrémité des pistes avec les 25 disques représentant les microélectrodes au centre de réseau. c) cellule

*électrochimique à un compartiment en verre pour l'étude de l'électrooxydation de CO sur le réseau de microélectrodes de platine.*

#### **2.1.4. La cellule électrochimique pour le réseau de microélectrode.**

La cellule électrochimique (Figure 15, c) utilisée est composée d'un seul compartiment qui possède une ouverture par le bas sous laquelle le réseau est placé. L'étanchéité entre le réseau et la cellule en verre est faite par l'intermédiaire de deux joints circulaires (KALREZ, réf : K110 et K114). Les microélectrodes de Pt sont utilisées comme électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode de référence à hydrogène (Figure 14) préparée avec l'électrolyte de mesure et la contre-électrode est un fil de platine de grande surface qui est placé loin de l'électrode de travail.

#### **2.1.5. Nettoyage de la verrerie et préparation de l'électrolyte support.**

Le matériel utilisé, béchers, fioles jaugées, pipettes graduées, bouchons, cellules électrochimiques, tubes en téflon, est nettoyé méticuleusement. Une fois par semaine, le matériel est plongé dans un bain d'acide caroiïque (mélange 1 :1 d'acide sulfurique concentré 96 % et de peroxyde d'hydrogène 32 %) durant une nuit, puis rincé une dizaine de fois avec de l'eau ultra pure (18,2 M $\Omega$ .cm avec un Taux de Carbone Organique TOC < 3 ppb). Une fois rincé, le matériel est rempli d'eau ultra pure et laissé durant 4h afin d'enlever tous les résidus d'acide caroiïque de la verrerie, puis à nouveau rincé une dizaine de fois à l'eau ultra pure. Entre les expériences, le matériel est rempli ou contenu dans un bécher rempli d'eau ultra pure pour limiter les contaminations environnementales.

Les électrolytes sont préparés à partir de solution concentrée d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96%, VWR, suprapur, réf : 1.00714.0250), d'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>, 70%, VWR, Suprapur, réf : 1.00517.0250) et/ou d'acide chlorhydrique (HCl, 37%, VWR, AnalaR Normapur, réf : PRLS20252.260) dilué dans de l'eau ultra pure.

#### **2.1.6. Potentiostat/Galvanostat.**

Les électrodes de travail, de référence et auxiliaire (contre-électrode) sont connectées

soit à un potentiostat permettant d'effectuer des mesures de courant à potentiel contrôlé ou à un galvanostat pour mesurer le potentiel à courant contrôlé. Deux types de potentiostat ont été utilisés pour nos mesures.

#### **2.1.6.1. Potentiostat : GAMRY 600.**

Le dispositif est relié à un potentiostat/galvanostat, GAMRY600 qui génère une rampe analogique de potentiel ou de courant. Quand celui-ci fonctionne en mode potentiostatique, une différence de potentiel est appliquée entre l'électrode travail et l'électrode de référence. Le courant est alors ajusté entre l'électrode de travail et la contre-électrode et mesuré par l'appareil. En mode galvanostatique, le fonctionnement est similaire, ici la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est ajusté jusqu'à atteindre le courant demandé par l'opérateur, dans ce cas le potentiel est la variable qui est intéressante. Le potentiostat/galvanostat GAMRY 600 est capable d'appliquer des rampes digitales de courant ou de potentiel et de mesurer des courants allant jusqu'à 1 fA. Il est connecté à un ordinateur via une prise USB et l'acquisition des données est réalisée grâce à l'interface du logiciel GAMRY Framework.

#### **2.1.6.2. Le potentiostat multicanaux.**

Ce potentiostat nous permet de mesurer la distribution de courant dans le réseau de microélectrodes (Figure 16) grâce à un amplificateur de courant dit « suiveur » dotée d'une résistance de 100 M $\Omega$ . Ce potentiostat/galvanostat multicanaux a été conçu et monté par le professeur Rolf Schuster de l'université de Karlsruhe (Allemagne). Un générateur de rampe de potentiel, HEKA ESG 310, est utilisé comme source pour le potentiel ou le courant. Le système permet de mesurer le courant de chaque microélectrode lorsque le courant total est maintenu constant. Le système à ce jour peut mesurer jusqu'à 14 voies. L'acquisition des données est réalisée sur ordinateur via une carte d'acquisition, PCI-6251 (National Instrument) et dans une interface créée avec le logiciel IGOR PRO.

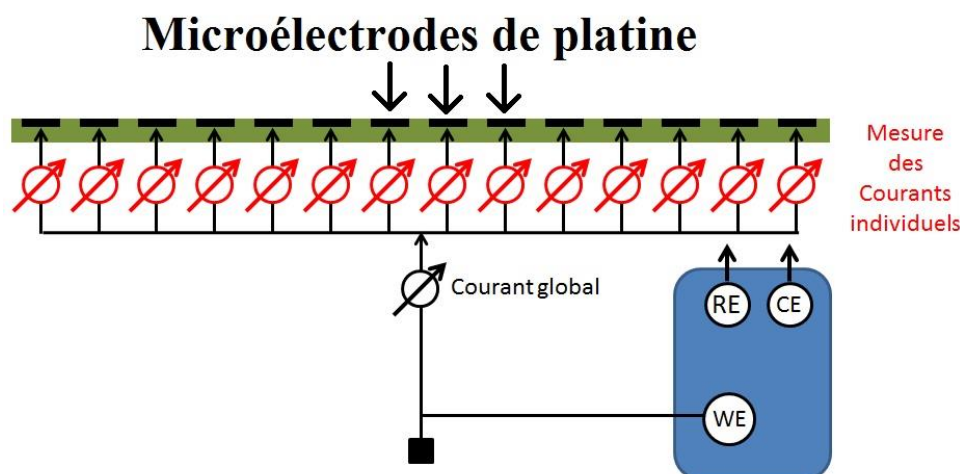


Figure 16 : Schéma du potentiostat multicanaux permettant de mesurer la réponse individuelle en courant de 14 microélectrodes soumises à un couplage global.

### 2.1.7. Méthodes expérimentales.

Les mesures électrochimiques de l'étude sont réalisées à partir de méthodes électrochimiques simples :

- La première méthode est la voltampérométrie cyclique (ou CV, de l'anglais « Cyclic Voltametry) qui correspond en un balayage de potentiel entre deux bornes de potentiel ( $E_1$  et  $E_2$ ) qui est réalisé pour une certaine vitesse de balayage exprimé en  $V.s^{-1}$ , le courant est le paramètre mesuré.
- La seconde est le cycle galvanodynamique (ou GDS, de l'anglais « Galvano Dynamic Scan), ici le balayage du courant est appliqué entre deux courants limites ( $i_1$  et  $i_2$ ) et la vitesse de balayage est exprimé en  $A.s^{-1}$ , le potentiel est le paramètre mesuré.
- La troisième méthode utilisée est la chronopotentiométrie (ou CP), des séries temporelles du potentiel sont mesurées quand un courant est maintenu constant. Le courant initial est nul puis le courant souhaité est appliqué durant 1200 s.
- La quatrième et dernière méthode correspond à la chronoampérométrie (ou CA) où le potentiel est maintenu constant et le courant enregistré. Pour ce faire, un cycle voltampérométrique est appliqué, durant le balayage retour le potentiel est arrêté et maintenu constant durant 300 s à la valeur souhaitée.

Lors du traitement des données pour le chapitre 3 et 4 le courant mesuré est normalisé par la surface géométrique de la microélectrode (indiqué sur les graphiques en  $mA.cm^{-2}$ ).

Le tableau ci-dessous indique les valeurs avec lesquelles la normalisation a été effectuée.

Diamètre de la microélectrodes ( $\mu\text{m}$ )	Surface géométrique pour la normalisation ( $\text{cm}^2$ )
10	$7,85 \cdot 10^{-7}$
25	$4,91 \cdot 10^{-6}$
50	$1,96 \cdot 10^{-5}$

Tableau 1 : Surface géométrique des microélectrodes de platine.

## **2.2. Tentative de fabrication de réseaux de microélectrodes et de microélectrodes de Pt de diamètre inférieur à 10 $\mu\text{m}$ .**

### **2.2.1. Fabrication de réseaux de microélectrodes.**

Nous avons réalisé plusieurs tentatives de préparation de réseaux par lithographie au cours de cette thèse. Le procédé de fabrication<sup>39</sup> d'un réseau (Figure 15, a) nécessite la production de deux parties distinctes, une partie est élaborée en salle blanche et correspond au support de silicium sur lequel se trouve les 25 microélectrodes de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre individuellement adressables par des pistes de connexion en platine. La seconde partie consiste dans la fabrication du circuit imprimé qui va faire l'interface entre les pistes de connexions des microélectrodes et le potentiostat.

#### **2.2.1.1. Préparation du réseau de microélectrodes.**

La procédure de réalisation des réseaux de microélectrodes doit se faire en salle blanche par différents processus de photolithographie.

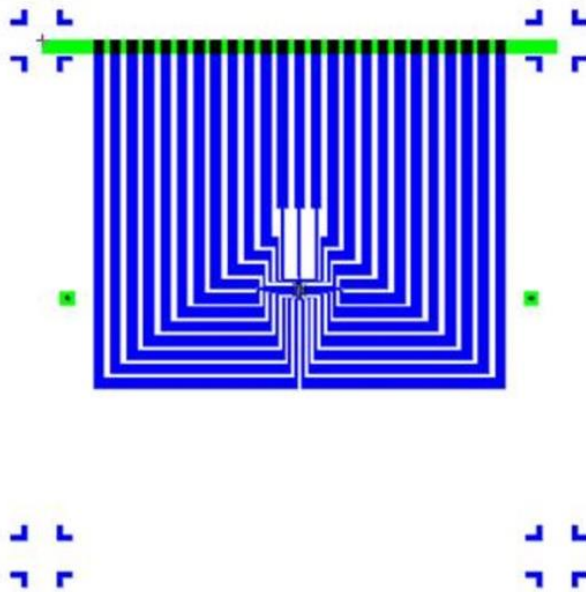


Figure 17 : Typons pour la réalisation des réseaux de microélectrodes (en chrome sur verre) Le typon « a » en bleu, contient les pistes de platine, les croix d'alignements et les marques pour la découpe finale. Sur le typon « b » en vert les 25 disques (microélectrodes, au centre), les croix d'alignements et la zone de pontage.

Plusieurs typons (ou masques) sont nécessaires pour parvenir à produire les réseaux de microélectrodes. Un premier (Figure 17, bleu) qui va permettre de réaliser les pistes et les microélectrodes en platine (la numérotation des microélectrodes est explicitée dans l'**Annexe 1**). Le second (Figure 17, vert) qui va permettre de réaliser les trous dans la couche isolante pour réaliser les 25 microélectrodes. La partie qui suit décrit plus en détails le processus de fabrication des réseaux.

Le réseau de microélectrodes est réalisé sur un substrat en silicium de 8 cm de rayon sur lequel une première couche de 200 nm de nitrure de silicium est déposée par pulvérisation cathodique. Les supports de silicium recouverts de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont successivement nettoyés dans des bains aux ultra-sons, dans l'acétone, puis l'éthanol et enfin l'isopropanol. Entre chaque bain le substrat est séché sous un flux d'azote. La dernière étape de nettoyage se fait sous vide à l'aide d'un plasma d'oxygène durant 20 minutes. Le typon « a » est nettoyé avec de l'acétone, puis de l'éthanol et de l'isopropanol, et enfin séché sous un flux d'azote.

Ensuite, il faut déposer une couche de résine photosensible sur la plaque de silicium. La résine utilisée est la AZ5214, c'est une résine réversible couramment utilisée. La

méthode d'enduction centrifuge ("Spin-coating") est utilisée pour déposer une couche uniforme de résine. Pour ce faire, quelques gouttes d'AZ5214 sont déposées sur le substrat, deux vitesses de rotation sont alors appliquées, 500 rpm durant 5 s et puis 5000 rpm durant 30 s. Un traitement thermique à 105°C durant 1 min et 40 s permet de stabiliser la couche de résine dont l'épaisseur est de 1,4  $\mu\text{m}$  (Figure 18, a).

En utilisant le MJB4, un aligneur de masque de Suss MicroTec, il est possible d'aligner le substrat avec le typon grâce à un déplacement en X, Y et Thêta à l'aide des vis micrométriques. L'appareil possède aussi une source de rayonnements UV nécessaires à l'insolation. Dans un premier temps le typon "a" est placé dans le MJB4, le substrat est déposé sous le typon et un déplacement en Z permet de rapprocher le substrat du typon jusqu'à ce qu'il y ait contact. Le substrat est alors légèrement éloigné du typon de manière à permettre un ajustement de la position en X, Y et Thêta du substrat avec le typon. Le contact entre le substrat et le typon est alors à nouveau établi (Figure 18, b), pour une insolation de 2,9 secondes (Figure 18, c). Le substrat est alors retiré de l'aligneur et la résine soumise à un recuit d'inversion (traitement thermique à 120°C durant 1 min 30 s), qui a pour conséquence de rendre les parties précédemment sensibilisées par l'insolation insensible au développeur (Figure 18, d). Le substrat est alors placé dans l'aligneur duquel le typon a été retiré pour être soumis à une insolation de 30 s sensibilisant toutes les parties recouvertes par le typon lors de la première exposition (Figure 18, e). Les parties insensibilisées lors du recuit d'inversion ne sont pas affectées par cette étape. Le passage dans une solution de révélateur de la résine AZ5214 durant 25 s permet d'enlever toute la résine qui a été sensibilisée lors de la seconde insolation. Après avoir été rincés à l'eau, les substrats sont séchés et un contrôle est effectué au microscope optique pour confirmer que toute la résine sensibilisée a bien été retirée. Le profil de la surface obtenue est représenté sur la Figure 18, f.

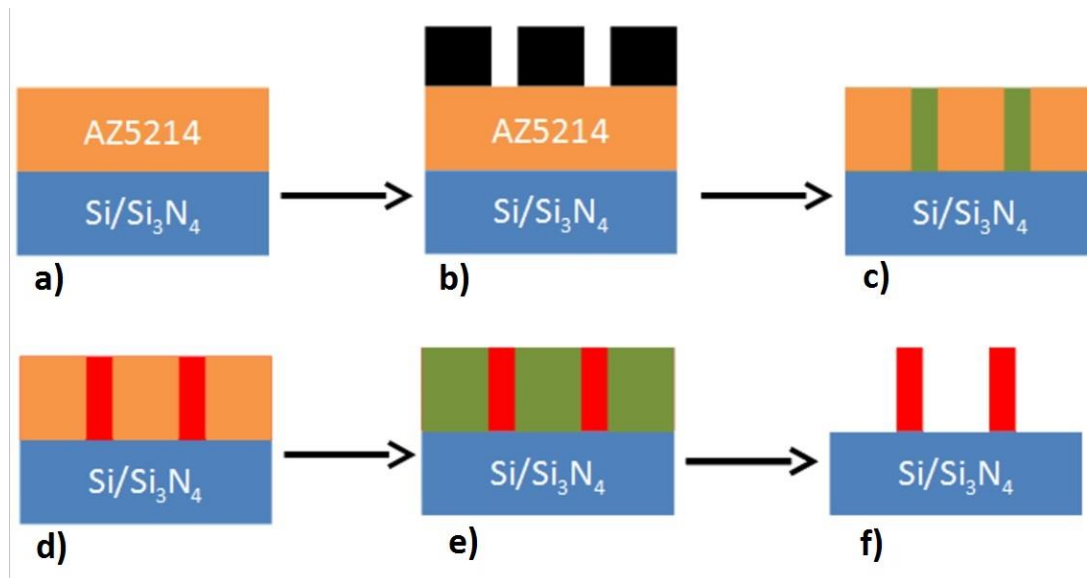


Figure 18 : a) Dépôt par « spin coating » de la résine photosensible AZ5214 (orange) ; b) Placement du typon « a » dans l'aligneur avec le substrat ; c) Après exposition aux UV la partie de la résine sensibilisée est représentée en vert ; d) Le recuit d'inversion rend la résine sensibilisée inerte (rouge) ; e) Seconde exposition aux UV (« flood »). f) Lors du développement la résine sensibilisée non recuite est ôtée.

Le substrat obtenu (Figure 18, f) est placé dans un évaporateur à métaux. Une première couche d'accroche de Cr de 6 nm d'épaisseur, puis une seconde couche de Pt de 100 nm d'épaisseur sont déposées par pulvérisation cathodique (Figure 19, a) sur l'ensemble du substrat. La résine résiduelle (représentée en rouge sur la Figure 19, a) va être ensuite dissoute dans un bain d'acétone. Cette étape appelée "Lift Off" va donc ôter toute la résine et par conséquent le métal qui a été déposé dessus, seul restera le métal en contact avec la couche de nitrure. A nouveau un contrôle au microscope optique permet de vérifier que toute la résine résiduelle a été ôtée. Le profil du substrat obtenu est représenté sur la Figure 19, b.



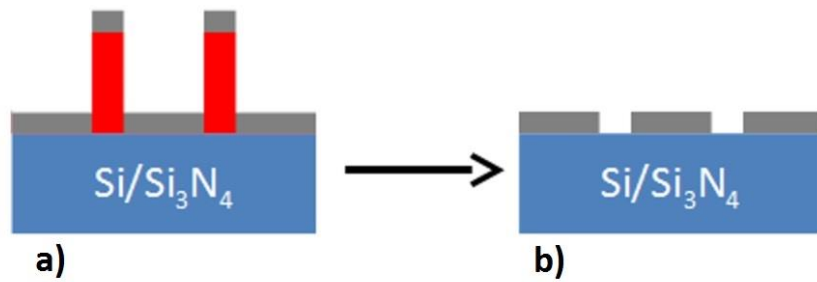


Figure 19 : 7) a) Dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de Cr (6 nm) et Pt (100 nm) (en gris). b) La résine inerte est ôtée par « Lift Off ».

Le motif du typon « a » représentant les pistes de connections est reproduit par la couche de platine. Toutefois, il est nécessaire de recouvrir les pistes de connexions d'isolant. Pour ce faire, une couche de nitrure de silicium de 200 nm est déposée sur l'ensemble du substrat. Deux méthodes ont été utilisées pour déposer cette couche de nitrure : la pulvérisation cathodique et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD). Une nouvelle couche de résine AZ5214 est ensuite déposée sur le substrat (Figure 20, b).

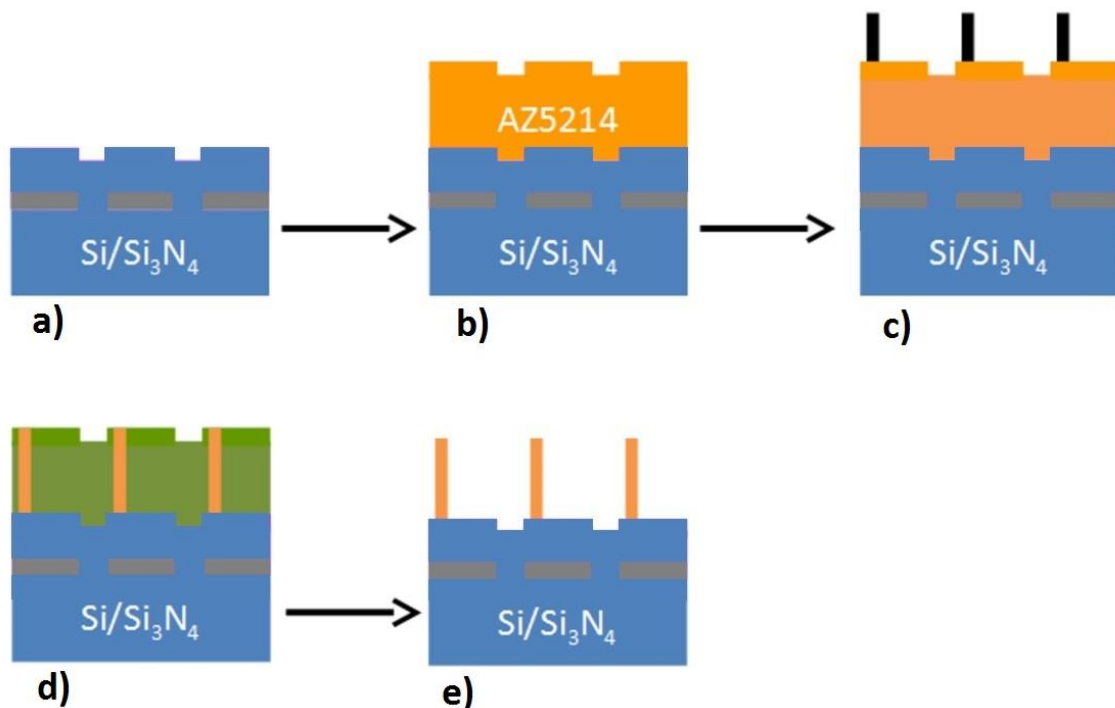
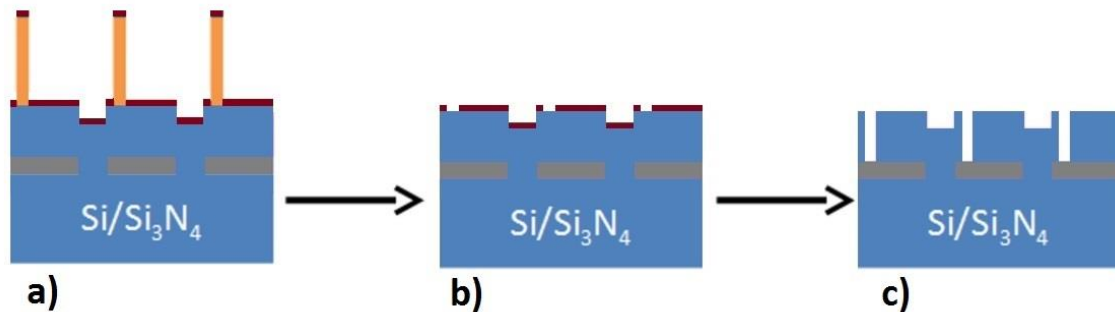


Figure 20 : a) Dépôt d'une couche de 200 nm de nitrure (bleu) ; b) dépôt de résine AZ5214 ; c) utilisation du typon « b » (en noir) aligné sur le dépôt du typon « a » et exposition au rayonnement UV ; d) état après l'exposition au rayonnement UV ; e) Lors

*du développement la partie sensibilisée est ôtée.*

Le typon « b » et le substrat (après nettoyage) sont placés dans l'aligneur MJB4 (Figure 20, c). Les croix d'alignements disposées sur le typon vont être utilisées pour positionner le substrat grâce à des vis micrométriques de manière à ce que les 25 disques au centre du réseau se retrouvent sur le bout des pistes. Une fois l'insolation réalisée (Figure 20, d), le substrat est plongé dans un bain de développeur pour résine AZ5214 (Figure 20, e). Le microscope optique permet de contrôler le bon état de la résine restante, celle-ci définissant la forme et l'emplacement des 25 microélectrodes. Si les plots de résine ne sont pas tous bien définis, la résine est ôtée et l'étape est réitérée jusqu'à obtenir le résultat optimal.



*Figure 21 : a) Dépôt d'une mince couche d'Aluminium de 3 nm d'épaisseur ; b) La résine restante est ôtée par « Lift Off » ; c) Etat de la surface après le procédé de gravure ionique.*

Le substrat est ensuite placé dans l'évaporateur à métaux et une couche de 3 nm d'Aluminium est déposée (Figure 21, a). Comme pour la partie précédente la résine restante est ôtée avec un bain d'acétone et le profil du substrat est présenté sur la Figure 21, b. Un procédé de gravure ionique assisté par plasma à couplage inductif est alors appliqué pour générer les trous correspondant aux microélectrodes dans la couche de nitrure de silicium. Le nitrure de silicium et l'aluminium sont attaqués par la gravure mais comme l'aluminium est « plus dur » que le nitrure de silicium celui-ci est gravé beaucoup plus vite, le procédé est arrêté lorsque la gravure a ôtée le nitrure de silicium qui n'est pas recouvert d'aluminium. La couche d'aluminium a une épaisseur d'1 nm environ à la fin de la gravure. Un dernier procédé de gravure à l'acide fluorhydrique est réalisé pour ôter la couche d'aluminium résiduel (Figure 21, c), cette gravure est très rapide et n'attaque que très peu le nitrure de silicium, ce procédé finalise le processus de fabrication du réseau

de microélectrodes, son profil est représenté sur la Figure 22.

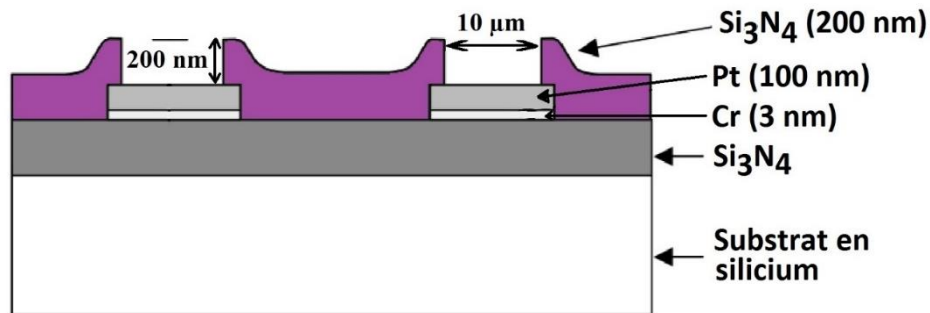


Figure 22 : Schéma représentatif du profil du réseau de microélectrodes. En blanc, le substrat de silicium ; en gris foncé, la première couche de nitrure ; en blanc cassé, la couche d'accroche de Cr ; en gris, la couche de Pt et en violet, la seconde couche de nitrure.

#### **2.2.1.2. Préparation du circuit imprimé support des réseaux de microélectrodes.**

Les circuits imprimés sont préparés à partir de cartes présensibilisées. Le support est une plaque de stratifié de tissu de verre époxy de 1,6 mm d'épaisseur, sur lequel se trouve une couche de 35 µm de cuivre. Le cuivre est recouvert de résine polymère photosensible de type positive de couleur bleue qui lorsqu'elle est exposée aux rayonnements UV devient soluble.

Un typon (Figure 23), schéma du circuit imprimé que l'on veut obtenir, est réalisé afin de protéger les parties de la plaque où la résine ne doit pas être dissoute lors de l'exposition aux rayonnements UV.

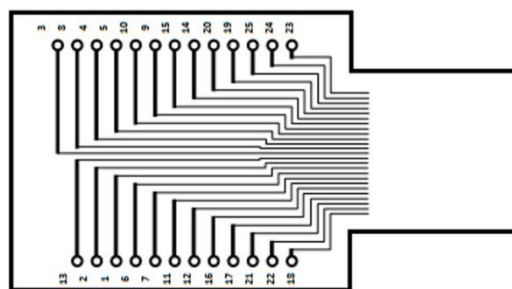


Figure 23 : Typon utilisé lors de la réalisation du circuit imprimé du support de réseau de microélectrodes permettant de relier les microélectrodes aux appareils de mesure.

La carte pré-sensibilisée est recouverte du typon et placée dans l'insoleuse pour

sensibiliser la résine qui n'est pas protégée par le typon. Le temps d'exposition aux UV est de 1,5 min, une fois l'insolation terminée les cartes sont laissées au repos durant 5 min. L'étape suivante correspond au développement, par action d'un bain de révélateur (solution de soude  $7 \text{ g.L}^{-1}$ ), la résine sensibilisée précédemment lors de l'insolation va être dissoute laissant le cuivre à nu sur ces parties. Le motif laissé par le typon apparaît sur la plaque.

Lors de l'étape de gravure, le cuivre mis à nu lors du développement est oxydé par une solution de perchlorure de fer à  $30^\circ\text{C}$  et sous agitation pendant une dizaine de minutes de manière à dissoudre le cuivre sur les parties non protégées par la résine. Une seconde méthode pour oxyder le cuivre consiste à utiliser une solution composée de 205 mL d'acide chlorhydrique (Sigma Aldrich 37%), de 40 mL de peroxyde d'hydrogène (Fluka 30%) et de 500 mL d'eau. Cette seconde méthode est plus rapide et donne de meilleurs résultats avec un motif mieux défini. Il faut cependant être attentif à ce que les parties non insolées ne soient pas attaquées si la carte reste trop longtemps dans la solution.

Après la gravure les cartes sont abondamment rincés à l'eau, et la résine restante est dissoute dans de l'acétone. Les pistes sont alors testées une à une avec un voltmètre pour s'assurer que toutes les pistes soient continues et sans défauts. Les supports ne présentant aucun défaut sont découpés aux dimensions souhaitées, puis percés avec des forets de 0,8 mm de diamètre pour souder les connecteurs sur le support.

Pour terminer, il est nécessaire d'assembler le réseau de microélectrodes et le circuit imprimé. Pour ce faire, le substrat des microélectrodes est collé sur le support du circuit imprimé avec de la colle époxy, tout en veillant à ce qu'aucun contact ne soit fait entre les pistes de cuivre et le substrat. Les contacts entre les pistes du circuit imprimé et celles du réseau de microélectrodes sont réalisés par pontage « wire-bonding » avec du fil d'or de  $25 \mu\text{m}$  de diamètre. Ces fils sont alors scellés sur le support et sur le substrat avec de la colle époxy. La Figure 15, a présente un réseau terminé.

### **2.2.2. Test du réseau.**

La Figure 24, courbe rouge, montre la courbe de voltampérométrie cyclique obtenue pour une microélectrode de  $9 \mu\text{m}$  de diamètre du réseau acheté au groupe du Pr Olivier GUENAT en 2011 et pour comparaison celui d'une microélectrode de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre Metrohm Autolab (courbe bleu). On peut noter que les courbes courant-potential obtenues

présentent un courant capacitif important attribué aux pistes de connexions. Une différence importante vient de la rugosité (rapport entre la surface réelle mesurée et la surface géométrique, ici 1,3) de la surface qui est plus importante pour la microélectrode Metrohm Autolab que pour le réseau de microélectrodes (ici 1,1), due au polissage. De plus le nettoyage du réseau de microélectrodes n'est que chimique, car il n'est pas possible de polir la surface afin de la rafraîchir, la surface de platine est alors moins propre.

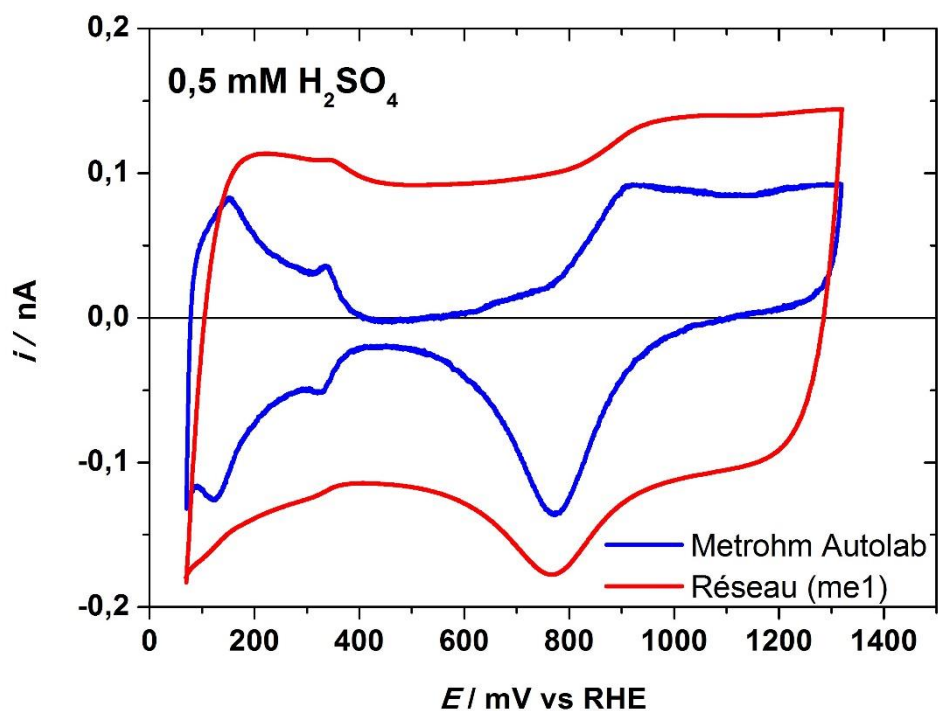


Figure 24 : Cycles voltampérométriques obtenus dans une solution de 0,5 mM d' $H_2SO_4$  saturée en  $N_2$  à  $50mV.s^{-1}$ , pour une microélectrode de  $10\ \mu m$  de diamètre de type commercial Metrohm Autolab (en bleu) et pour une microélectrode de  $9\ \mu m$  de diamètre d'un réseau de microélectrodes (en rouge) acheté au groupe CSEM de Neuchâtel (SUISSE).

La courbe voltampérométrique obtenue pour une microélectrode d'un réseau fabriqué dans notre laboratoire est présentée en bleu sur la Figure 25. Le courant mesuré est environs 2500 fois supérieur à celui attendu (la Figure 24), ce qui suggère que la couche de nitrure de silicium déposée sur les pistes de connexions en Pt serait poreuse. Cette porosité permettrait à l'électrolyte de s'infiltrer jusqu'au platine. Plusieurs réseaux ont été réalisés avec cette procédure, puis en tentant d'optimiser le procédé mais le résultat

obtenu est le même à chaque fois. De plus le signal de chacune des microélectrodes est parfaitement identique à celui des autres ce qui suggère que les électrodes sont interconnectées.

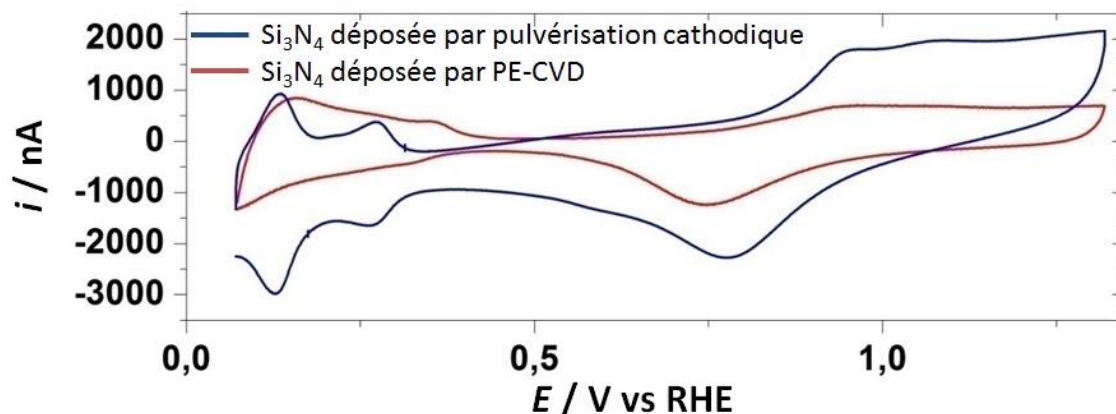


Figure 25 : Cycle voltampérométrie à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pour une microélectrode d'un réseau de microélectrode fabriqué à Strasbourg dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mM}$  saturé en  $\text{N}_2$ . Pour une couche de nitrure déposée en bleu, par pulvérisation cathodique et en rouge, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD).

Différents procédés de dépôt pour la couche de nitrure ont été testés, la pulvérisation cathodique et le dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma PECVD (Figure 25, en rouge). Mais aucune n'a permis d'observer des courbes courant/potentiel qui présentent la signature du platine dans une gamme de courant équivalentes à celles obtenues avec les réseaux de microélectrodes produits par le groupe du Pr Olivier GUENAT.

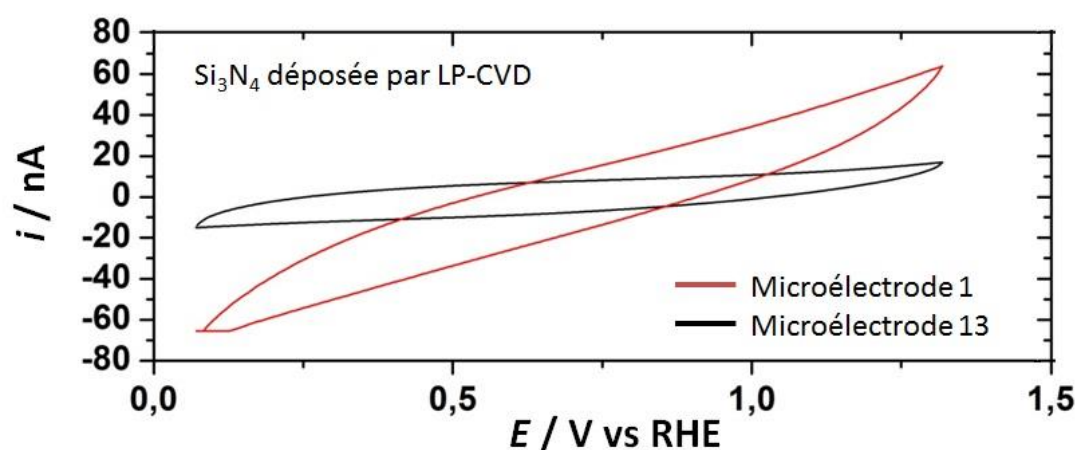


Figure 26 : Cycle voltampérométrie à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pour une microélectrode d'un réseau de microélectrodes fabriqué à Strasbourg et Munich dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mM}$  saturé en  $\text{N}_2$ .

*Pour une couche de nitrure déposée par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression en noir, pour la microélectrode 13 et en rouge, pour la microélectrode 1.*

Un autre type de dépôt de couche de nitrure a été réalisé avec l'aide de Ralf MEYER à l'université technique de Munich. Il s'agit de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Les cycles voltampérométriques obtenus sont présentés sur la Figure 26. La gamme de courant, entre 10 et 70 nA, des courbes enregistrées n'est plus que 25 à 150 fois supérieur à celle attendues, la couche de nitrure semble donc moins poreuse (ou avec des pores plus petits, et un signal différent est obtenu pour chacune des microélectrodes attestant que celle-ci ne sont pas court-circuitées. Cependant ce résultat est le plus proche du signal en courant attendu et il est important de remarquer que la signature, les différents pics attribués à l'oxydo-réduction sur le platine, ne sont pas observables. Encore une fois la porosité est en cause, le transport de matière est diminué à travers les pores, ce qui diminue le signal enregistré faisant disparaître la signature du platine. Une autre remarque peut être faite sur l'inclinaison des CV qui diffère entre la microélectrode 1 et 13. Cet effet peut provenir de la taille de la piste qui précède la microélectrode qui peut varier du simple au double (**Annexe 1**, a) ou bien du fait que le platine ne peut pas être nettoyé électrochimiquement car les pores sont de trop petite taille.

Après de nombreuses tentatives de fabrication de ces réseaux de microélectrodes nous nous sommes résolu à acquérir quelques réseaux auprès du laboratoire SCÉM de Neuchâtel (SUISSE). Le succès de la fabrication de ces réseaux nous aurait permis de modifier plusieurs paramètres du réseau, (i) le nombre d'électrodes, (ii) la taille des électrodes, (iii) les distances inter-électrodes, afin d'étudier une large gamme de phénomène de couplage.

### **2.2.3. Préparation de microélectrodes de Pt en utilisant un étireur de pipette.**

Nous avons également tenté de préparer nous-même des microélectrodes de différents diamètres en utilisant un étireur de pipette et la procédure expérimentale publiée dans Mezour et al.<sup>40</sup> permettant de réaliser des microélectrodes de dimensions variables jusqu'à quelques centaines de nanomètres. Ces microélectrodes qui ne sont pas disponibles à l'achat serait très intéressantes à étudier puisque diminuer la taille du système permet de s'approcher de la taille des éléments actifs utilisés en tant que catalyseur. De

plus, des simulations ont prédit que pour un système assez petit l'instabilité spatiale disparaîtrait, ce qui permettrait d'étudier des phénomènes qui jusque-là ne sont accessibles que par des simulations. Nous avons réalisé des essais dans le groupe de Katharina Krischer de l'université de Munich en utilisant l'étireuse de pipette P2000 de Sutter Instrument (Figure 27, A).

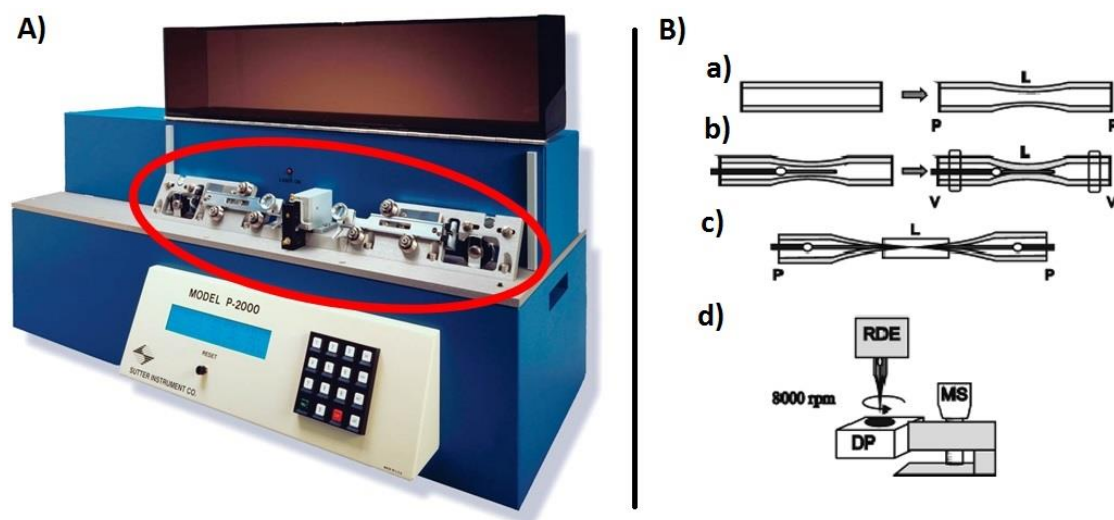


Figure 27 : A) le Etireuse de pipette utilisée pour fabriquer les microélectrodes de platine. B) la procédure expérimentale pour réaliser les microélectrodes, a) amincissement du capillaire, b) le fil de platine est scellé dans le capillaire, c) étirement et rupture du capillaire en deux électrodes.

Nous avons utilisé des capillaires de quartz (Sutter instruments, réf : FG-GQ100-30-15) de 15 cm de long, 1 mm de diamètre extérieur et 0,3 mm de diamètre intérieur dans lesquels un assemblage entre un fil de cuivre de 0,25 mm de diamètre et un fil de platine de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre est réalisé avec de la colle d'argent. La première étape (Figure 27, B, a) consiste en une élongation et un affinement du capillaire pour que le diamètre intérieur soit d'environ 50 $\mu\text{m}$ . La seconde étape (Figure 27, B, b) correspond à la fusion entre le capillaire et le fil de platine. Pour cela, le vide est fait dans le capillaire puis il est chauffé pour que le capillaire se rétracte sur le fil de platine. Un programme en température et en vitesse d'étirement est ensuite appliqué pour étirer le capillaire et le fil de platine qui y est scellé jusqu'à la rupture (Figure 27, B, c). Le fil de Pt scellé dans le verre a alors la forme d'un cône (Figure 28). La dernière étape correspond au polissage de la microélectrode obtenue afin de pouvoir ajuster le diamètre de la surface de platine à la valeur voulue (Figure 28).



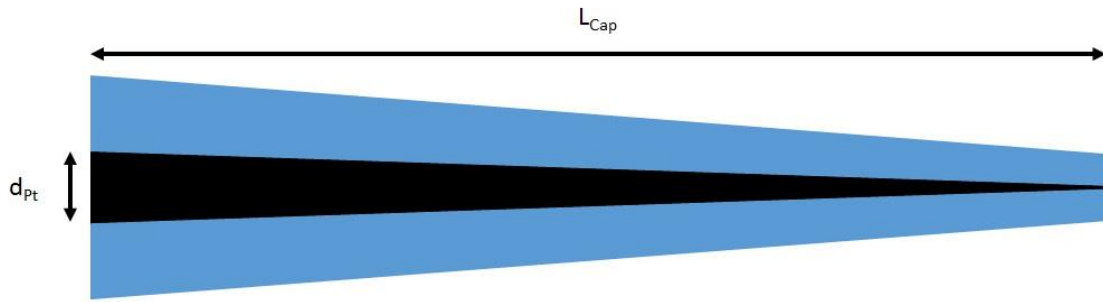


Figure 28 : Représentation schématique de la pointe du capillaire obtenue après l'étape d'étirement, le diamètre du fil de platine est fonction de la distance avec l'extrémité du capillaire.

Le procédé de fabrication est doté de plusieurs étapes qui chacune est régie par divers paramètres. Les paramètres de l'appareil sont les suivants :

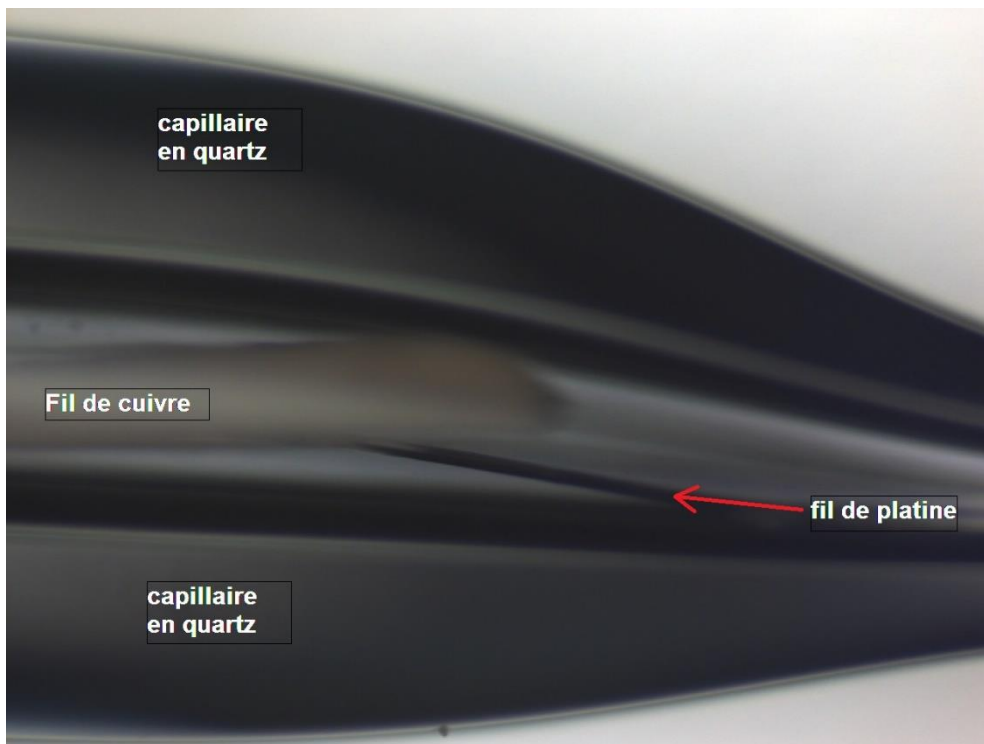
- Chaleur (HEAT ; de 0 à 999) : correspond à l'énergie avec laquelle le capillaire est chauffé. Plus l'énergie sera élevée plus le capillaire pourra être étiré et donner un capillaire fin.

- Filament (FIL ; de 1 à 5): permet de définir la largeur de la zone qui est affecté par la chaleur (1 correspondant à une largeur de 1,9 mm et 5 à une largeur de 8 mm). Quand le paramètre Filament augmente la taille de la pointe du capillaire augmente.

- Velocity (VEL ; de 0 à 250) : c'est la vitesse (arbitraire) appliquée pendant la période où le capillaire est chauffé. Ce paramètre est directement lié au paramètre « chaleur » car plus le capillaire est chauffé plus il sera étiré facilement.

- Délai (DEL ; de 0 à 255) : paramètre correspondant aux temps entre le début du paramètre « HEAT » et que l'étirement et la rupture soit faite. Si le délai est de 128 alors « HEAT » est arrêté quand « PULL » commence. Si le délai « DEL » est inférieur à 128 alors « PULL » commence avant que « HEAT » soit arrêté. Et enfin si « DEL » est supérieur à 128 alors « HEAT » est arrêté et « PULL » est commencé à DEL-128.

- Etirement (PULL ; de 0 à 255) : correspond à la force avec laquelle le capillaire est étiré. Sachant que 1 unité correspond à un changement de 4 mA au courant appliqué à l'appareil qui sépare les deux électrodes.



*Figure 29 : Image de microscope optique montrant un capillaire en quartz amincie dans lequel un assemblage fil de cuivre/fil de platine a été inséré.*

Les paramètres pour chacune des étapes précédentes sont listés ci-dessous :

Etape 1, l'amincissement (HEAT:600,FIL:3,VEL:60,DEL:140,PULL:0) ici il a fallu être attentif pour comprendre cette étape, car il ne s'agit pas de séparer le capillaire en deux pipettes. Il faut mettre en place le capillaire et appliquer le programme, seulement lorsque l'amincissement (léger étirement) débute, il faut couper le programme sans quoi le capillaire forme deux pipettes et non pas un capillaire avec une partie amincie au centre. Le capillaire devient très souple à cet endroit.

Etape 2 : pour la première partie de l'étape 2 il est nécessaire d'insérer un assemblage entre un fil de cuivre (attention à choisir un fil de cuivre sans couche isolante) et le fil de platine. Cet assemblage est réalisé avec de la colle d'argent. Il est important de couper un fil de platine assez court (de 1 à 1,5 cm tout au plus) afin que celui-ci ne soit pas courbé. La colle d'argent qui lie le fil de cuivre et celui de platine doit être utilisée en très faible quantité et séchée à l'étuve à 100°C durant 1 h. Il faut alors minutieusement insérer l'assemblage dans le capillaire (*Figure 29*) en prenant soin que le fil de platine ne touche pas la partie en quartz.

Une fois inséré le capillaire est placé dans l'étireur de pipette, la partie amincie doit être bien centrée sur la zone du laser. Les tubes de la pompe à vide sont placés sur le

capillaire et scellé avec de la gaine thermorétractable et le vide est fait dans le capillaire. Enfin les barres de l'étireur sont bloquées pour qu'aucune tension ne soit appliquée au capillaire. Le procédé suivant est appliqué 5 fois, pendant 40 s l'assemblage est soumis au set de paramètres suivant (HEAT:540,FIL:5,VEL:60,DEL:140,PULL:0), puis laissé 20 s à refroidir. Cette étape permet de sceller le quartz avec le fil de platine.

Cette étape est cruciale, si le fil de platine n'est pas scellé avec le quartz alors l'étirement de la dernière étape n'affectera que le capillaire en quartz. Cette partie assume que comme le fil de platine est en proportion faible l'assemblage ne forme plus qu'une entité et ont les mêmes propriétés physico-chimiques.

Pour la dernière étape, les tubes pour la mise sous vide et les bloqueurs de barre sont retirés. Avant cette étape l'assemblage n'est pas retiré de l'étireur de pipette afin que l'assemblage reste bien centré sur la partie amincie et fusionnée. Le dernier programme (HEAT:780,FIL:2,VEL:160,DEL:100,PULL:200) d'étirement est appliqué pour former deux microélectrodes.

La fabrication de microélectrodes a été tentée pendant une semaine mais les premières microélectrodes obtenues présentaient des ruptures du fil de platine dans le capillaire étiré (*Figure 30*), rendant les électrodes inutilisables pour les mesures électrochimiques. La préparation de microélectrodes de diamètre contrôlé par étireuse de pipette nécessite encore un travail important afin d'ajuster les paramètres des différentes étapes afin de réaliser des microélectrodes utilisables.

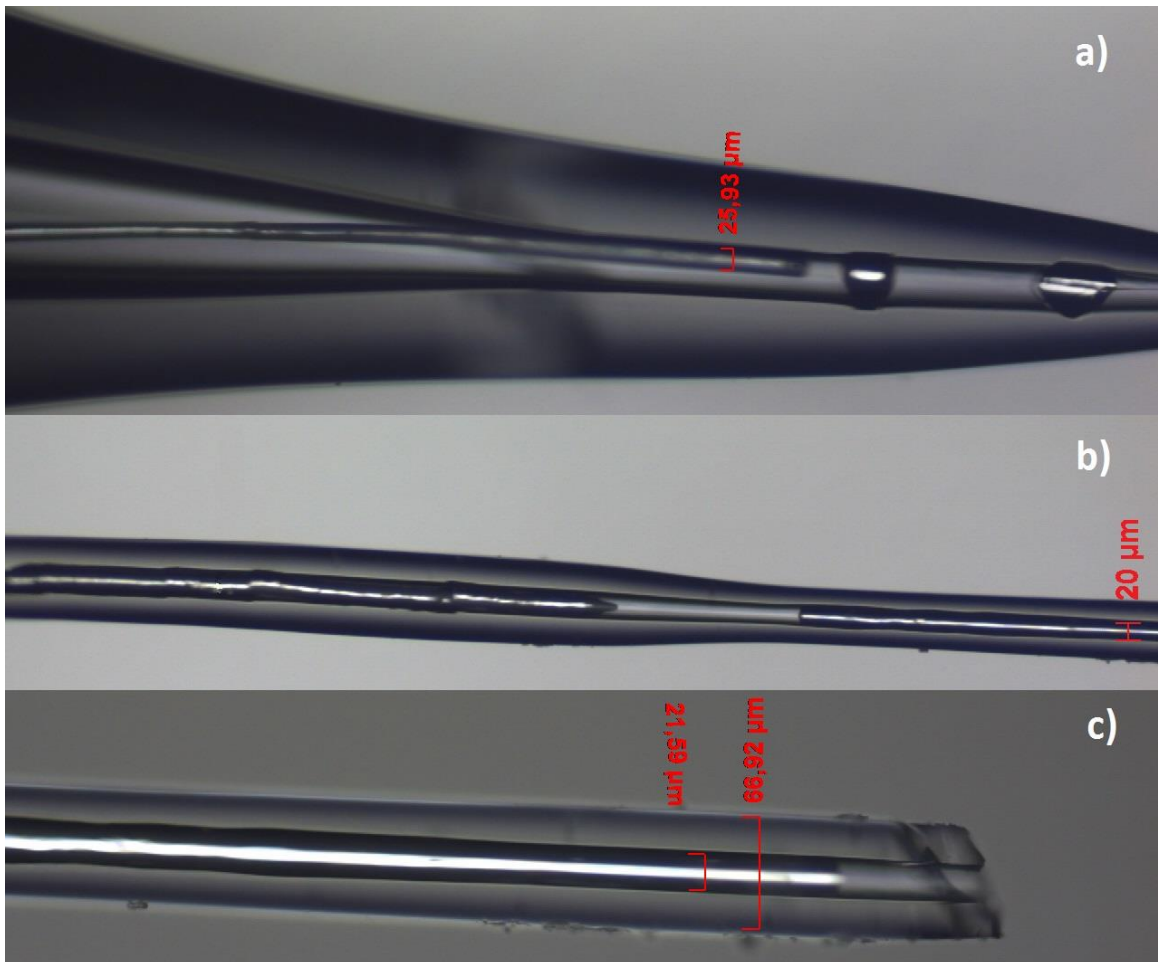


Figure 30 : Les images obtenues par microscope optique montrent les microélectrodes obtenues après la dernière étape d'étirement. a) le fil de platine de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre est sectionné, il est aussi remarqué que le fil de platine n'est pas scellé avec le quartz. b) Le fil de platine est légèrement étiré (passant de 25 à 20  $\mu\text{m}$ ) cependant il est craquelé. c) image montrant l'extrémité de la microélectrode exposée sur l'image b.

# **Chapitre 3. Electrooxydation de CO sur des microélectrodes de Platine.**

### **3.1. Introduction.**

De nombreuses réactions catalytiques et électrocatalytiques peuvent donner lieu à des instabilités spatio-temporelles lorsqu'elles se déroulent dans des conditions loin de l'équilibre thermodynamique<sup>41,13,19,42,43,44</sup>. Dans ce cas, l'émergence d'états auto-organisés, tels que la formation de domaines stationnaires, de structures de Turing, d'ondes chimiques ainsi que de chaos spatio-temporels, peut être observée en fonction de la cinétique de la réaction, de sa non-linéarité et du type de couplage spatial existant entre les différents éléments composant le système. Les processus d'auto-organisation sont maintenant bien compris dans des systèmes macroscopiques quand la dynamique d'un système macroscopique peut être décrite par des lois déterministes et le comportement spatio-temporel du système peut être modélisé par les équations du type réaction-diffusion. Toutefois, à l'échelle méso ou nanoscopique, les propriétés du système vont être drastiquement influencées par le bruit intrinsèque qui existe dans le milieu, comme par exemple les fluctuations moléculaires, ce dernier va interagir avec les boucles de rétroaction positives ou négatives du système réactionnel non-linéaire<sup>45,46</sup>.

A la différence des systèmes macroscopiques déterministes, la compréhension d'instabilités dynamiques en présence de bruit est encore très limitée et seuls quelques travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés sur les processus d'auto-organisation en présence de bruit sur des systèmes catalytiques et électrocatalytiques de petite taille. Ces travaux peuvent être subdivisés en deux groupes. Le premier, dans les systèmes de taille nanométrique, où la longueur caractéristique de la diffusion sur laquelle les différents éléments du système interagissent, par-exemple une espèce adsorbée intermédiaire, est bien plus grande que la taille du système de telle sorte que l'instabilité spatiale est supprimée et que le bruit intrinsèque agit uniquement sur la dynamique de la réaction. Le seconde, dans les systèmes mésoscopiques, où le bruit affecte aussi bien l'auto-organisation spatiale que les instabilités.

Dans beaucoup d'études, la réaction catalytique d'oxydation du CO sert de système modèle<sup>47,48,49,50,51,52</sup>. L'oxydation du CO en phase gaz sur le Pd et le Pt(111) présente une bistabilité cinétique qui se manifeste par la coexistence de deux états stationnaires stables pour une même valeur du jeu de paramètres : un état dit passif où le taux de couverture en CO est élevé et la vitesse de réaction est lente, et un état dit actif correspondant à une production rapide de CO<sub>2</sub> et un faible taux de couverture en CO. Lors de l'étude de

l'oxydation du CO en phase gazeuse sur des nanoparticules de Pd par Johanek et al. en utilisant la technique de jets moléculaires, il a pu être démontré que la bistabilité cinétique disparaît lorsque la taille des particules diminue<sup>48</sup>. Ce résultat expérimental est attribué à la présence de fluctuations qui induisent de fréquentes transitions cinétiques entre les branches passive et active<sup>48,49</sup>. Ces transitions entre les branches passive et active induites par les fluctuations ont été étudiées par microscopie électronique à effet de champs dans le cas de l'oxydation du CO sur une pointe en Pt émettrice de champ « Pt field emitter tip »<sup>50,51,52</sup>. D'autres études expérimentales et théoriques ont porté sur l'altération des oscillations cinétiques sur des nanoparticules de catalyseurs en présence de fluctuations moléculaires<sup>53,54,55,56,57</sup>.

Il a été montré que la présence de bruit intrinsèque ou de bruit externe influence aussi la propagation spatiale de fronts de réaction dans les systèmes bistables lorsque la longueur caractéristique de diffusion des espèces actives devient plus petite que la taille du système. Dans le cas de l'oxydation bistable du CO sur le Pd(111), il a été montré expérimentalement que le bruit intrinsèque est suffisant pour induire des transitions entre l'état passif et l'état actif du système<sup>58</sup>. Au contraire il est nécessaire d'appliquer un bruit externe pour induire de telles transitions quand la réaction a lieu sur une surface d'Ir(111)<sup>59</sup>. D'autres types de motifs induits par le bruit ont été observés lors de l'oxydation de CO sur Pt en phase gazeuse, comme des motifs en forme de gouttes de pluies, où de petits îlots réactionnels apparaissent de manière aléatoire sur la surface couverte par CO puis disparaissent après un temps très court<sup>60,61,62</sup>.

En ce qui concerne les systèmes électrochimiques, les études de l'impact du bruit sur les processus d'auto-organisation sont quasiment inexistantes. Les études théoriques ont prédit que pour des nanoélectrodes les fluctuations en potentiel accroissent significativement la cinétique de la réaction comparée aux macroélectrodes, et ce indépendamment de l'existence ou non d'une instabilité dynamique dans le système<sup>63,64,65,66</sup>. De plus, il a été rapporté que l'adsorption réversible d'espèce redox affecterait l'ergodicité du système, ce qui affecterait également la loi de puissance des fluctuations<sup>67</sup>. Dans les systèmes électrochimiques, l'étude des propriétés de nanoélectrodes est particulièrement compliquée à cause de l'influence d'impuretés dans la solution électrolytique même en très faibles concentrations qui vont affecter la réaction sur l'électrode à cause du transport de matière très rapide. Une difficulté expérimentale supplémentaire provient de la mesure de très faibles courants dont le niveau de bruit est

bien au-delà de celui du bruit intrinsèque ou moléculaire de la réaction électrochimique.

Dans ce chapitre, l'impact du bruit lors d'une réaction électrochimique bistable est étudié sur un système mésoscopique qui présente une instabilité spatiale. Plus spécifiquement, nous nous sommes intéressés au comportement et à la dynamique d'une microélectrode de Pt (voir Figure 7, chapitre 2) durant une réaction électrochimique bistable se produisant sur la surface du Pt, la réaction d'oxydation du CO en fonction de la taille de la microélectrode et de la concentration de l'électrolyte support. La réaction d'électrooxydation du CO sur le Pt est un exemple de système électrochimique avec une Résistance Différentielle Négative de forme S « S-NDR »<sup>24</sup> et des états passif et actif. La courbe courant-potentiel en forme de S est due à un processus autocatalytique compétitif entre le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood pour l'oxydation du CO et le transport de matière du CO en solution. La fenêtre de bistabilité peut être observée dans les courbes de voltampérométrie cyclique pour des vitesses de balayage modérées ( $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) ou lentes ( $2 \text{ mV.s}^{-1}$ ). Lorsque le courant est contrôlé, le système présente une instabilité quand les valeurs du courant appliquées se trouvent sur la branche de résistance différentielle négative située entre le courant de l'état passif et celui de l'état actif. La surface de l'électrode macroscopique se sépare en deux domaines l'un où le taux de couverture en CO est faible correspondant à l'état actif l'autre où la surface de Pt est saturée en CO, correspondant à l'état passif<sup>33,68,69</sup>. Les domaines sont stationnaires dans le temps et le potentiel s'établit à la valeur d'équiestabilité qui se trouve au milieu du domaine de bistabilité. Quand la densité de courant appliqué varie, le système ajuste la taille relative du domaine actif par rapport au domaine passif, le potentiel de l'électrode restant constant. Par certains aspects le comportement du système électrochimique ressemble à une transition de phase du premier ordre, lorsque deux phases coexistent au point d'équiestabilité obtenu par la construction de Maxwell.

Dans la partie qui suit, les courbes courant/potentiel expérimentales et simulées pour des microélectrodes de différentes tailles vont être présentées et discutées.

### **3.2. Partie expérimentale.**

Les microélectrodes de platine proviennent du fournisseur Metrohm Autolab et les courbes de voltampérométrie cyclique des microélectrodes de platine de 10, 25 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre utilisées sont tracées sur la Figure 13, du chapitre 2. Les procédures de



préparation des microélectrodes de Pt, du matériel et des électrolyte support sont explicitées dans le section 2,1,.

### **3.3. Résultats et discussion.**

Le comportement typique pour la réaction bistable d'oxydation du CO sur une électrode à disque tournante de 3 mm de diamètre dans un électrolyte de 0,1 M d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO peut être observé sur la Figure 31. Les courbes courant-potentiel obtenues sont en adéquation avec celle décrites dans d'autres publications<sup>24,70,32</sup>. Pour des potentiels appliqués compris dans la zone dite de bistabilité (de 895 à 915 mV), l'électrode de Pt peut se trouver soit dans un état passif, à bas courant, où le Pt est couvert de CO, soit dans l'état actif correspondant au courant limité par la diffusion de CO pour la réaction d'oxydation de CO. La réaction autocatalytique d'électrooxydation du CO se manifeste par un intense pic de courant au premier point de bifurcation col-nœud (SN1) à un potentiel de 915 mV. Lors du balayage retour, le système retourne à l'état passif lors de la réadsorption autocatalytique du CO au second point de bifurcation col-nœud (SN2). La courbe galvanodynamique correspondante obtenue pour un balayage en courant croissant est tracée en rouge sur la Figure 31. Comme mentionné dans l'introduction, la branche de résistance différentielle négative lors de l'électrooxydation du CO n'est pas observée pour une macroélectrode. Au départ lorsque le courant augmente, le potentiel de l'électrode augmente rapidement jusqu'à atteindre le potentiel d'activation de la réaction. Puis lorsque le courant continue à augmenter jusqu'à une valeur d'environ  $0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , le potentiel de l'électrode diminue. Ensuite, le potentiel se stabilise pour atteindre la valeur d'équistabilité qui se trouve approximativement au milieu de la zone de bistabilité.

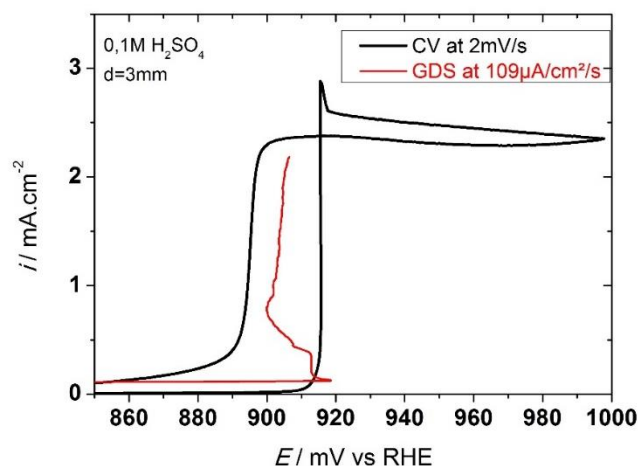


Figure 31 : Courbe voltampérométrique mesurée à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  (CV, courbe noire) et courbe galvanodynamique mesurée à  $109 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (GDS, courbe rouge) sur une électrode à disque tournant (à 2500 rpm) de platine de 3 mm de diamètre dans un électrolyte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M saturé en CO. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».

Il a été montré dans de précédentes études en spectrométrie infrarouge résolue spatialement et par des simulations<sup>33,68,69</sup> que la raison de ce comportement est la formation de domaines auto-organisés à la surface de l'électrode de platine de taille macroscopique. Au potentiel d'équiestabilité, une partie de l'électrode de platine est complètement recouverte par CO adsorbé, alors que sur l'autre partie de l'électrode, le taux de couverture en CO est faible et la réaction d'oxydation de CO se produit. La surface de la zone active de l'électrode augmente avec la valeur du courant appliqué. Comme nous l'avons déjà mentionné, la formation de domaines auto-organisés présente des analogies avec les transitions de phase du premier ordre dans les fluides de Van der Waals à l'équilibre thermodynamique.

Afin d'explorer l'influence de la taille des électrodes sur l'émergence de cette transition de phase cinétique, la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution saturée en CO est étudiée sur des microélectrodes de Pt de 10, 25 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Sur la Figure 32, les courbes courant-potential obtenues avec ces trois microélectrodes dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 mM sont tracées. De manière générale, les CV sur la Figure 32, présentent des caractéristiques similaires à celles d'une électrode macroscopique. La densité de courant limitée par la diffusion augmente de 1,5 à 6  $\text{mA.cm}^{-2}$  quand la taille de la microélectrode décroît de 50 à 10  $\mu\text{m}$ . Cette augmentation est due à l'accroissement de

l'efficacité du transport de matière. De plus, le domaine de bistabilité diminue aussi avec le diamètre des microélectrodes. Ces deux effets illustrent bien le rôle crucial du transport de matière de CO pour la cinétique de la réaction bistable d'électrooxydation du CO<sup>24</sup>.

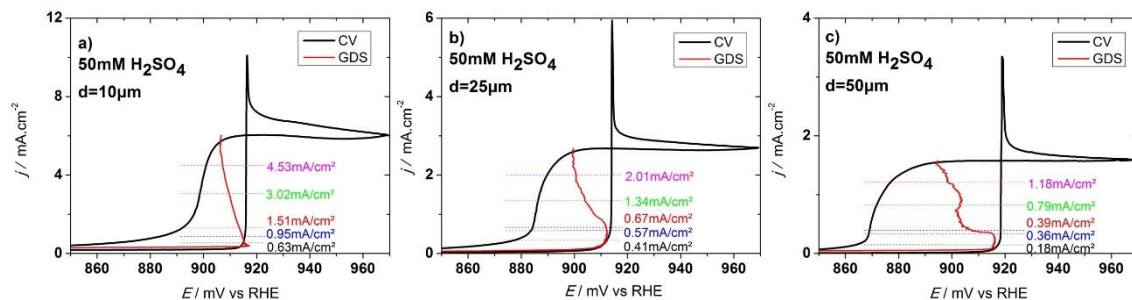


Figure 32 : Courbes voltampérométriques mesurées à  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges) sur une microélectrode de platine de a)  $10 \mu\text{m}$ , b)  $25 \mu\text{m}$  et c)  $50 \mu\text{m}$  de diamètre pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de  $50 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO. Les traits en pointillés indiquent les densités de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) pour lesquelles des séries temporelles du potentiel sont mesurées. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».

Contrairement aux courbes de voltampérométrie cycliques, les courbes obtenues lors du balayage galvanodynamique diffèrent de celles d'une macroélectrode. Pour chacune des microélectrodes, le potentiel de celles-ci diminue clairement lors de l'augmentation du courant entre les branches passive et active. Si pour l'électrode de  $10 \mu\text{m}$  (Figure 32, a) le potentiel diminue lentement et décrit un tracé en forme de S, pour l'électrode de  $25 \mu\text{m}$  de diamètre la courbe galvanodynamique diffère légèrement (Figure 32, b) avec l'apparition de petites fluctuations de potentiel à haut courant. Pour l'électrode de  $50 \mu\text{m}$  (Figure 32, c) une diminution abrupte du potentiel similaire à celle observée pour une électrode macroscopique se produit pour une densité de courant d'environ  $0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L'observation de la branche de résistance différentielle négative S-NDR sur l'ensemble du domaine de densité de courant pour les microélectrodes de  $10$  et  $25 \mu\text{m}$  de diamètre indique que la taille de ces électrodes est en-dessous du seuil critique de l'instabilité spatiale dans un électrolyte d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  de  $50 \text{ mM}$ . La réponse légèrement bruitée du potentiel pour la microélectrode de  $25 \mu\text{m}$  de diamètre suggère que pour cette taille d'électrode, le système est au voisinage de la bifurcation spatiale. En revanche, la chute abrupte de potentiel observée pour une densité de courant intermédiaire avec la

microélectrode de  $50\ \mu\text{m}$  de diamètre indique que la taille du système est dans cette gamme de paramètres au-delà du seuil critique de taille nécessaire à l'occurrence de l'instabilité spatiale. Cette chute de potentiel est donc attribuée à la formation spontanée de domaines sur la surface de la microélectrode. Néanmoins, il existe des différences importantes entre la réponse de l'électrode de  $50\ \mu\text{m}$  de diamètre et celle de la macroélectrode : le potentiel ne semble pas atteindre une valeur constante mais diminue quand la densité de courant appliquée augmente, et le niveau de bruit dans les courbes courant potentiel est significativement plus grand dans le cas de la microélectrode.

### Simulations des courbes courant potentiel sur des microélectrodes

Afin de mieux comprendre l'influence de la taille des microélectrodes sur l'instabilité spatiale, des simulations par la méthode des éléments finis ont été réalisées (par Antoine Bonnefont) avec le logiciel Freefem++<sup>72</sup>. Ces simulations utilisant un modèle cinétique déterministe nous fournissent des informations qualitatives sur l'influence du diamètre des microélectrodes pendant la réaction d'oxydation du CO en fonction du courant appliqué. Pour simplifier les calculs, une géométrie bidimensionnelle est utilisée pour simuler les courbes courant/potentiel. La microélectrode est modélisée (voir la géométrie sur la Figure 33) par un demi-cercle  $\Gamma$  de rayon  $r$  et centré sur  $x=x_0$ , placé au centre d'un substrat plan et est entouré d'électrolyte.

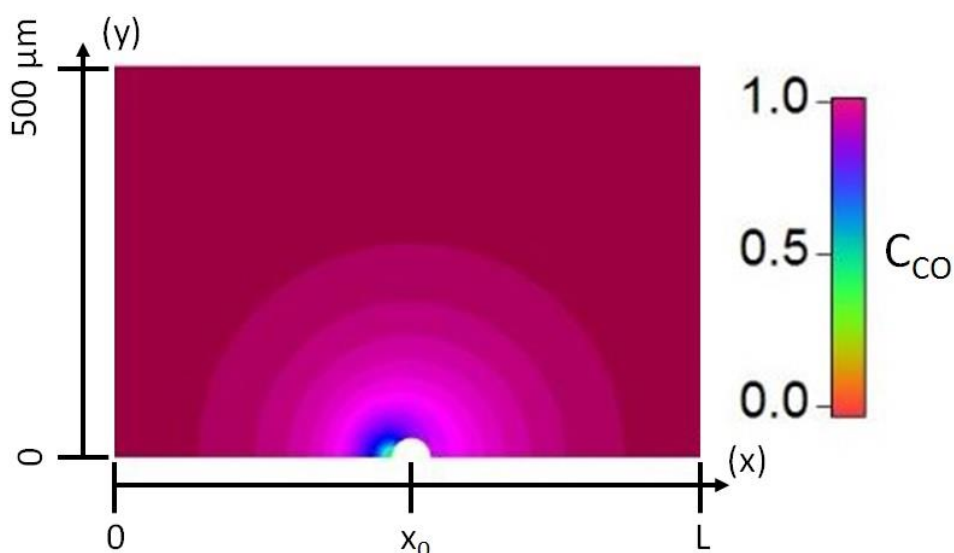


Figure 33 : Schéma de la cellule bidimensionnelle  $(x ; y)$  et profil de la concentration de CO autour de la microélectrode (demi-cercle blanc) de rayon  $r$  centré en  $x=x_0$  et  $y=0$  La

concentration de CO est décrite par le dégradé de couleur présenté à droite. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».

Le transport de matière de CO en solution est décrit par la seconde loi de Fick pour un problème en deux dimensions :

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial t} = D_{CO} \left( \frac{\partial^2 C_{CO}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{CO}}{\partial y^2} \right)$$

Équation 5

Où x et y sont respectivement les coordonnées spatiales parallèles et perpendiculaires au substrat de la microélectrode,  $C_{CO}$  la concentration de CO dissoute dans la solution et  $D_{CO}$  le coefficient de diffusion du CO. L'équation 1 est résolue pour un environnement bidimensionnel avec les conditions aux limites suivantes :

(i) Dans l'électrolyte loin de l'électrode,  $y = \delta$ ,  $C_{CO} = C_{CO}^b$ ,  $C_{CO}^b$  étant la concentration de CO d'un électrolyte saturé en CO.

(ii) Sur la partie du substrat qui ne réagit pas, à  $0 \leq x < x_0 - r$  et à  $x_0 + r < x \leq L$ .

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial y} = 0$$

Équation 6

(iii) Sur les bords de la cellule de simulation, à  $x = 0$  et  $x = L$ ,

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial x} = 0$$

Équation 7

(iv) Sur le demi-cercle représentant la surface de l'électrode  $\Gamma$ , à  $(x - x_0)^2 + y^2 = r^2$ ,

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial n} = k_a C_{CO} S_t (1 - \theta_{CO}) - k_d S_t \theta_{CO}$$

Équation 8

Ici  $n$  est la coordonnée le long du vecteur normal à la surface de la microélectrode.  $\theta_{CO}$  est le taux de couverture de l'électrode en CO.  $k_a$  et  $k_d$  sont respectivement les vitesses des constantes d'adsorption et désorption du CO.  $S_t$  est le nombre de mole de sites actifs par unité de surface de l'électrode. La cinétique de la réaction électrochimique d'oxydation du CO est décrite par une version modifiée du modèle discuté par Koper et al.<sup>24</sup>, où le taux de couverture des espèces oxygénées est éliminé de manière adiabatique<sup>73,74</sup>. L'évolution

temporelle du taux de couverture en CO est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = k_a C_{CO}(1 - \theta_{CO}) - k_d \theta_{CO} - k_r \theta_{CO}(1 - \theta_{CO}) \exp\left(\frac{2\alpha FE}{RT}\right)$$

Équation 9

Où  $k_r$  est la constante réactionnelle du CO adsorbé et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge.

Le courant Faradique total de la microélectrode de Pt  $i_F$  est obtenu à partir de :

$$i_F = 2 \int_{\Gamma} F S_t k_r \theta_{CO}(1 - \theta_{CO}) \exp\left(\frac{2\alpha FE}{RT}\right) ds$$

Équation 10

Où E est le potentiel de la microélectrode. Quand le courant est contrôlé, l'évolution au cours du temps du potentiel est donnée par l'équation de balance des charges :

$$C \frac{\partial E}{\partial t} = i_T - i_F$$

Équation 11

Ici, C est la capacitance de la microélectrode et  $i_T$  le courant total appliqué. La signification des symboles et les valeurs des différents paramètres pour les équations (1) à (7) sont répertoriées dans le Tableau 2.

Des simulations déterministes par la méthode des éléments finis ont été réalisées sur des microélectrodes de géométrie semi-circulaire afin d'appuyer nos interprétations sur la présence d'une taille critique de la formation des domaines durant l'électrooxydation de CO. Les courbes courant potentiel calculées pour des électrodes hémicirculaires de diamètres 4, 10 et 50  $\mu\text{m}$  sont tracées dans la Figure 34, panneaux a, b, c. Le modèle déterministe est capable de reproduire qualitativement la plupart des caractéristiques observées expérimentalement. Les tailles de microélectrodes choisies pour les simulations, bien que différentes de celles utilisées pour les mesures expérimentales, nous permettent d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux. La largeur de la zone de bistabilité dans les courbes courant potentiel simulées augmente avec le diamètre de la microélectrode, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les cycles galvanodynamiques simulés confirment que lorsque le diamètre de l'électrode diminue l'instabilité spatiale disparaît. Les simulations prédisent que la branche de résistance différentielle négative S-NDR devient accessible pour une microélectrode de 4  $\mu\text{m}$  de diamètre (Figure 34, a). Pour les électrodes de 10 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre (Figure 34, panneaux b et c), l'instabilité spatiale conduisant à la formation

de domaines stationnaires auto-organisés se manifeste par la diminution abrupte du potentiel à 0,6 et 0,15 mA.cm<sup>-2</sup> respectivement.

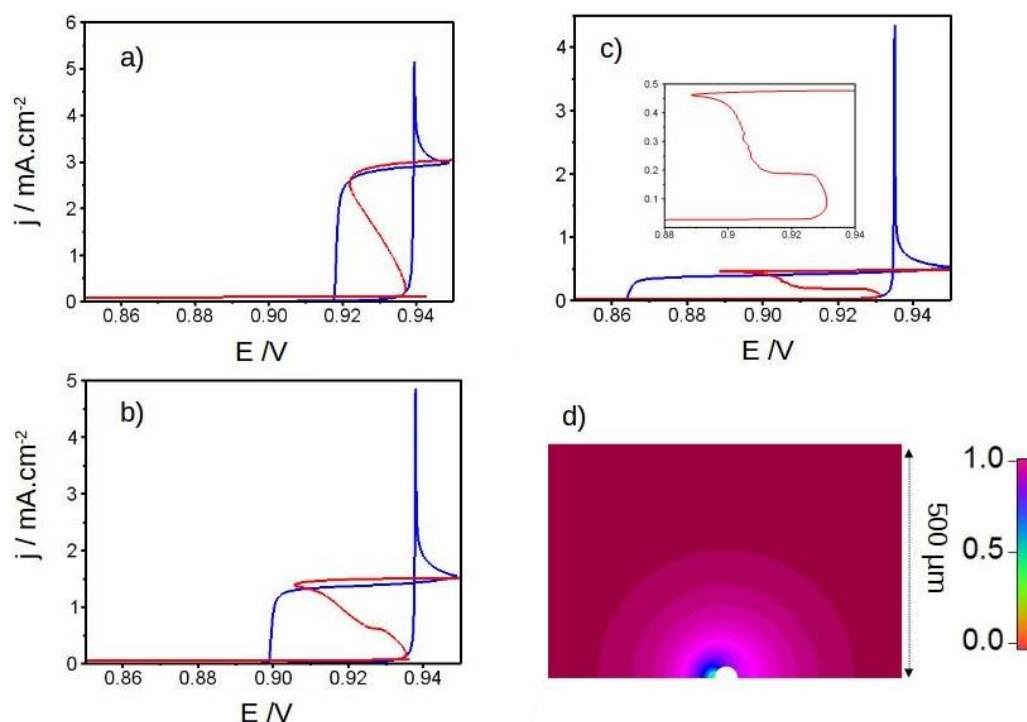


Figure 34 : Courbes de voltammétrie cyclique à 2 mV.s<sup>-1</sup> (courbes bleues) et de cycles galvanodynamiques (courbes rouges) obtenues par simulation de la réaction d'électrooxydation de CO sur des microélectrodes hémisphériques de a) 4 μm, b) 10 μm et c) 50 μm de diamètre. L'insert de la figure c correspond à un zoom du cycle galvanodynamique pour la microélectrode de 50 μm de diamètre. (d) profil de la concentration en CO simulé pour une microélectrode de 50 μm de diamètre à une densité de courant de  $j=0,19$  mA.cm<sup>-2</sup>. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».

Contrairement au potentiel d'une macroélectrode qui prend la valeur d'équiestabilité quand les domaines sont formés, le potentiel de la microélectrode diminue lorsque les domaines sont formés et que le courant augmente. Les simulations révèlent que ce comportement, observé aussi bien dans les données expérimentales et simulées, est dû à l'influence complexe du champ de concentration hémisphérique sur la cinétique d'oxydation du CO inhomogène à la surface de la microélectrode (voir Figure 34, d).

Le profil de la concentration de CO normalisée dans l'électrolyte est présenté sur la Figure 34, d pour une microélectrode hémicirculaire de 50 μm de diamètre et un courant

appliqué de  $0,19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Une distribution inhomogène de la concentration du CO s'établit spontanément au voisinage de la surface de l'électrode où seulement une partie de l'électrode est active avec un taux d'oxydation de CO élevé. De plus, les domaines passif et actif sont fortement couplés par la couche de diffusion hémicirculaire de la microélectrode, comme le montre la Figure 34, d.

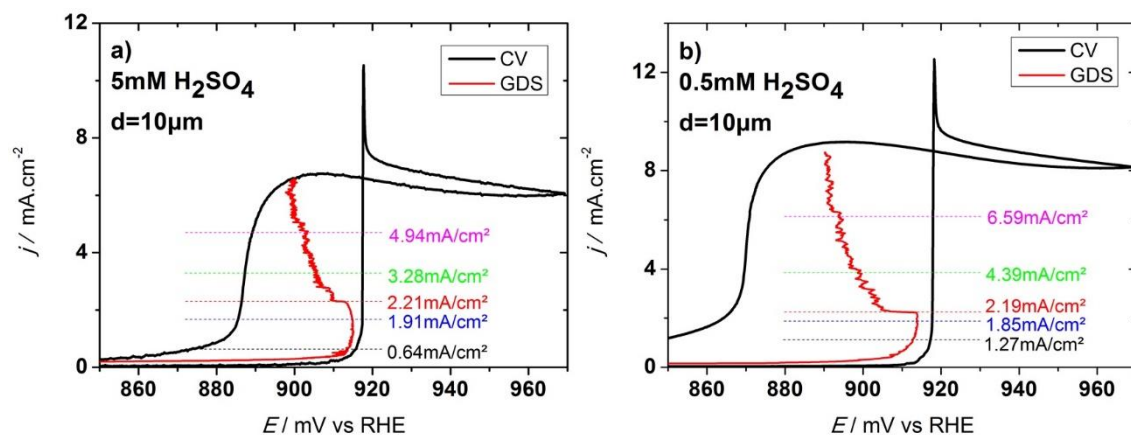


Figure 35 : Courbes voltampérométriques mesurées à  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges) sur une microélectrode de platine de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de a)  $5 \text{ mM}$ , b)  $0,5 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO. Les traits en pointillés indiquent les densités de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) pour lesquelles des séries temporelles du potentiel ont été mesurées. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».

En plus de la taille de la microélectrode, nous avons trouvé que la concentration de l'électrolyte est un paramètre qui influence de manière drastique l'émergence de la transition de phase hors de l'équilibre thermodynamique lors de l'électrooxydation du CO<sup>35</sup>. Cet effet peut être observé sur la Figure 35, où les courbes voltampérométriques et galvanodynamiques sont tracées pour une microélectrodes de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre dans des électrolytes de  $5$  et  $0,5 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturés en CO. Pour des concentrations en acide plus faibles, la largeur de la fenêtre de bistabilité et le plateau de courant limité par la diffusion de CO augmentent quand le potentiel est contrôlé. Des tendances similaires ont été reportées par Angelucci et al. pour l'oxydation du CO sur des électrodes de Pt(111) dans un électrolyte  $0,1 \text{ M}$  d' $\text{HClO}_4$  dans lequel de faibles quantités d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont été ajoutées<sup>75</sup>. Ceci suggère que la boucle de rétroaction positive de l'électrooxydation du CO est fortement affectée par la concentration d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  de l'électrolyte. L'élargissement de la fenêtre de bistabilité est principalement dû à une diminution du potentiel de la bifurcation



col-nœud SN2, lorsque le système retourne à l'état passif lors de la réadsorption autocatalytique de CO. Il est intéressant de relever que les courbes de balayage galvanodynamique les panneaux a et b de la Figure 35, présentent la diminution abrupte du potentiel en début de balayage associée à la formation des domaines contrairement au balayage galvanodynamique de la Figure 31, a dans 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ceci suggère que la diminution de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> affecte le temps caractéristique du processus autocatalytique. Le diamètre de la microélectrode de 10 μm est donc au-delà du seuil de taille critique pour lequel la formation des domaines est possible lorsque la réaction se produit dans 0,5 et 5 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En effet, la taille critique de formation des domaines est de l'ordre du double de la largeur de la zone à l'interface entre les domaines qui est proportionnelle à  $(D_{CO}/k)^{0,5}$  où  $D_{CO}$  est le coefficient de diffusion de CO dans la solution et  $k$  la constante de vitesse caractéristique du processus d'autocatalyse. Il est aussi important de noter que le potentiel de l'électrode devient particulièrement bruité en présence de l'instabilité spatiale.

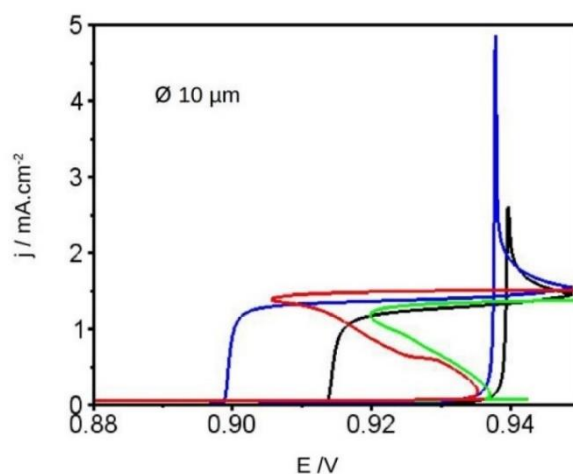


Figure 36 : Courbes de voltammétrie cyclique à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  (courbes bleue et noire) et de balayages galvanodynamiques (courbes rouge et verte) obtenues par simulation sur une microélectrode hémicirculaire de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre de la réaction d'oxydation de CO pour  $S_i = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$  (courbes bleue et rouge) et pour  $S_i = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$  (courbes noire et verte). Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».

Le mécanisme par lequel l'autocatalyse de l'électrooxydation de CO est ralentie pour de fortes concentrations en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> n'est pas encore très clair. Une explication possible serait que la cinétique de la réaction et de l'autocatalyse est influencée par les phénomènes

de pH locaux dans la solution électrolytique. Afin de valider cette hypothèse, la diffusion des protons dans la cellule ainsi que leur implication dans la cinétique de la réaction doivent être pris en compte dans le modèle mathématique. Alors que la diffusion des protons peut être facilement modélisée, il serait trop spéculatif à ce stade d'introduire dans le modèle la manière par laquelle la concentration des protons affecte la cinétique de la réaction (autre que le simple décalage du potentiel d'équilibre engendré par la loi de Nernst). Une deuxième explication basée sur l'adsorption des (bi)sulfates qui entraînerait un blocage partiel des sites actifs de Pt (i.e. le paramètre  $S_t$  dans les simulations) peut être facilement testée numériquement. Les courbes courant-potentiel simulées avec une valeur plus faible de  $S_t$  ( $S_t=1,1.10^{-9}$  mol.cm<sup>-2</sup>) pour une électrode hémicirculaire de diamètre 10  $\mu$ m sont tracées sur la Figure 36. Les simulations reproduisent de manière qualitative les caractéristiques des données expérimentales : la diminution du courant limite ainsi que la diminution de la largeur de la zone de bistabilité peuvent être imputés à la diminution du nombre de sites actifs. La diminution de la densité de sites actifs entraîne donc un ralentissement de la cinétique d'oxydation de CO. Sur les courbes de balayage galvanodynamique associées, la chute abrupte de potentiel au début de la branche de résistance différentielle négative est absente, ce qui montre que la taille de l'électrode hémicirculaire de 10  $\mu$ m de diamètre est trop petite pour donner lieu à la formation de domaines quand la densité de sites actifs décroît. Les résultats des simulations semblent bien reproduire l'influence cruciale de la concentration en sulfate, aussi bien sur le temps caractéristique du procédé autocatalytique de l'électrooxydation de CO que sur le changement de la taille critique nécessaire à la formation des domaines.

Pour obtenir des informations plus détaillées sur la dynamique dans la région de transition de phase, des séries temporelles ont été enregistrées dans des conditions stationnaires, i.e. galvanostatique, pour différentes tailles d'électrodes (Figure 37) et concentrations d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figure 38). Pour chaque série temporelle, les valeurs du potentiel sont enregistrées à une fréquence de 200 Hz pendant 20 min. Les lignes pointillées sur la Figure 32 et sur la Figure 35 indiquent les densités de courant appliqué pour lesquelles des séries temporelles ont été enregistrées. La densité spectrale de puissance correspondante est calculée par la formule :

$$S(f) = \frac{\delta t}{N} \left( \sum_{n=0}^{N-1} E(n)e^{-i2\pi f n} \right) \left( \sum_{n=0}^{N-1} E(n)e^{i2\pi f n} \right)$$

Équation 12

Où  $N$  est le nombre de point de la série temporelle,  $\delta t$  l'intervalle de temps entre deux mesures,  $f$  la fréquence et  $E$  le potentiel de la microélectrode dont la valeur moyenne est soustraite.  $S(f)$  est calculé avec la méthode de Welsch, faisant la moyenne de périodogramme calculé pour des séquences de 40,96 sec. La fonction de séquençage « fenêtrage » de Hanning avec un recouvrement de 2/3 est utilisée.

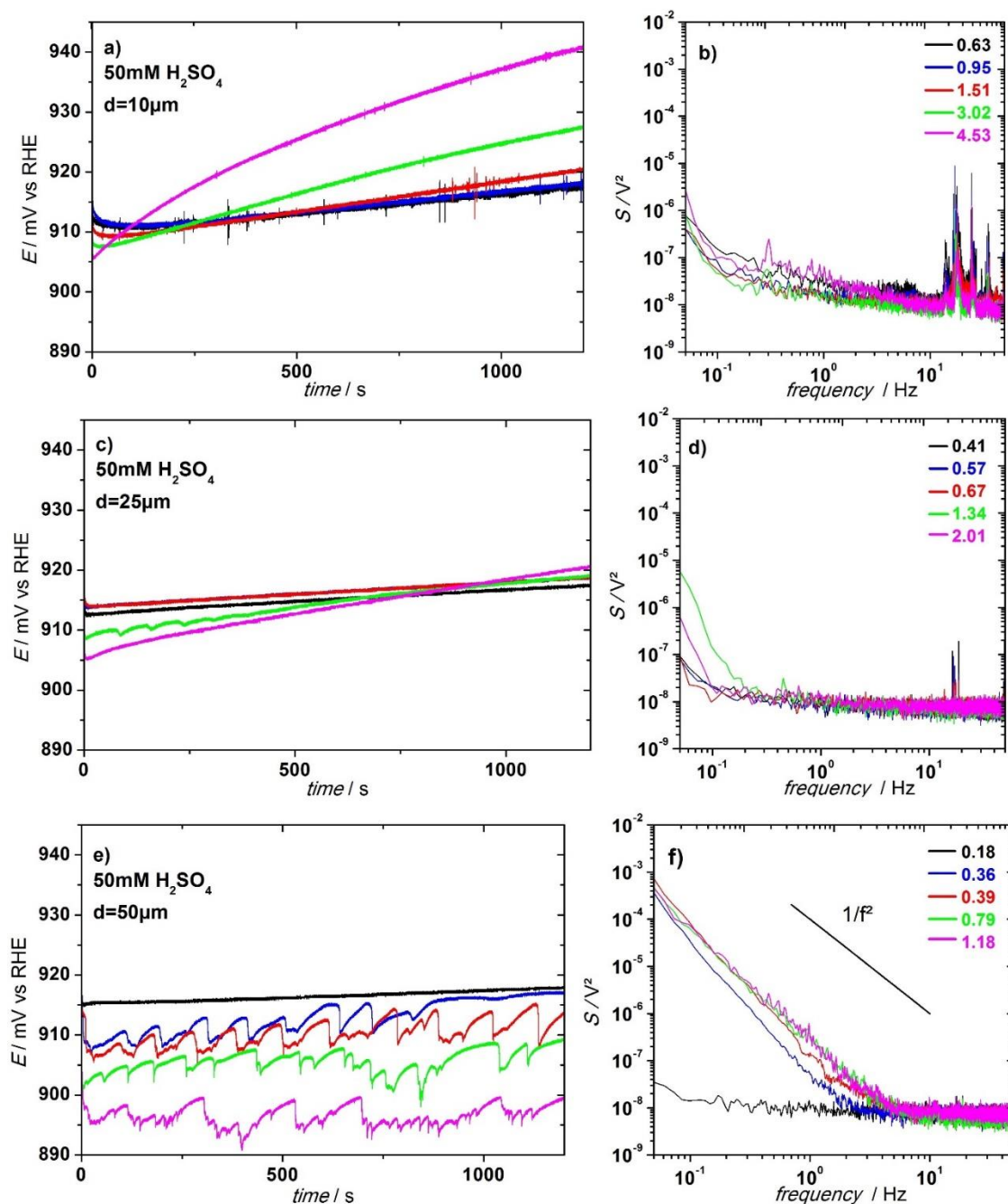


Figure 37 : Séries temporelles (a, c, e) et spectres de densité de puissance correspondants (b, d, f) mesurées à différents courants appliqués (en  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) comme indiqué par les traits en pointillés sur la Figure 32, pour une microélectrode de platine de a et b)  $10 \mu\text{m}$ ,

*c et d) 25  $\mu\text{m}$ , e et f) 50  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé de CO. Sur la figure 7, f, la droite de dépendance en  $1/f^2$  est tracée en trait noir en gras. Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».*

Indépendamment du courant appliqué, les séries temporelles ne présentent pas ou peu de fluctuations de potentiel quand la taille du système est trop petite pour former des domaines, comme c'est le cas pour les microélectrodes de 10 et 25  $\mu\text{m}$  dans un électrolyte de 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figure 37, a, c). Les séries temporelles présentent une lente dérive du potentiel au cours du temps. Cette dérive est plus prononcée quand le courant appliqué augmente (courbes verte et magenta) et est plus accentuée sur la microélectrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ce type de comportement a déjà été reporté pour des macroélectrodes<sup>76,77</sup> pour les réactions d'oxydation du méthanol et de l'acide formique. La dérive du potentiel se manifeste dans le spectre de densité de puissance à des fréquences inférieures à 0,03 Hz, i.e. en-dessous de la plus petite fréquence des spectres de densité de puissance représentés. Pour toutes les densités de courant appliquées le spectre de densité de puissance est quasiment constant (Figure 37, panneaux b et d). Ceci étant caractéristique d'un bruit blanc et peut être assimilé à la signature du bruit de fond du montage expérimental.

Les séries temporelles des microélectrodes capables de donner lieu à la formation de domaines présentent pour la plupart des fluctuations de potentiel (Figure 37, e et Figure 38 panneaux a et c). Quand le courant appliqué est sur la branche de l'état passif, pour des densités de courant bien en-dessous de l'instabilité spatiale, le niveau de bruit est similaire à celui des mesures discutées précédemment (courbes noires de la Figure 37, e et de la Figure 38, a). Les fluctuations des séries temporelles ont diverses caractéristiques et d'un point de vue phénoménologique, peuvent être principalement subdivisées en trois groupes : le groupe 1 dont le bruit est assimilé à des pics de potentiel irréguliers, composés d'une transition rapide vers des potentiels plus faibles puis d'une lente relaxation pour revenir au potentiel d'origine (e.g. toutes les séries temporelles colorées de la Figure 37, c). Le groupe 2 est caractérisé par des transitions erratiques entre un état très bruité à bas potentiel et un état faiblement bruité à des potentiels plus élevés (e.g. la série temporelle en rouge de la Figure 38, c). Les fluctuations du groupe 3 se produisent des potentiels plus faibles et se présentent sous la forme de fluctuations rapides de faibles amplitudes (e.g. les séries temporelles verte et magenta Figure 38, a).

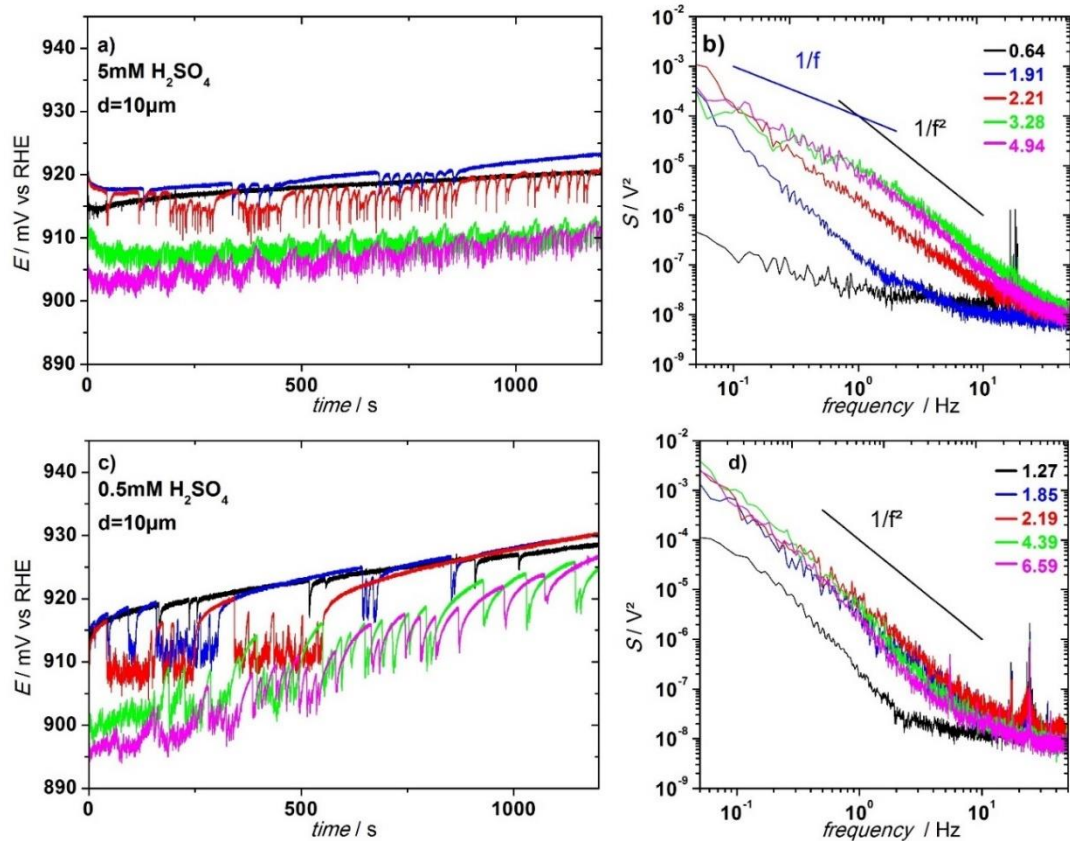


Figure 38 : Séries temporelles (a, c) et spectres de densité de puissance correspondants (b, d) mesurés à différents courants appliqués (en  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) comme indiqué par les lignes en pointillés de la Figure 35, pour une microélectrode de platine de  $10\ \mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de a et b)  $5\ \text{mM}$ , c et d)  $0,5\ \text{mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé de CO. Sur la figure 8, b et d, la droite de dépendance en  $1/f^2$  (en trait noir gras) et  $1/f$  (en trait bleu en gras). Reproduit de la référence bozdech et al<sup>71</sup> avec la permissions de « The Royal Society of Chemistry ».

Même si une légère modulation du potentiel peut être observée quand le courant augmente sur la courbe galvanodynamique théorique de la Figure 34, c. Ces modulations en potentiel disparaissent complètement dans les courbes simulées lorsque la valeur du courant est fixée (ces séries temporelles ne sont pas montrées). A l'inverse, les fluctuations de potentiel observées expérimentalement sont présentes lors de mesures galvanostatiques (Figure 37, e) où le courant est maintenu constant. Cette modulation de potentiel, qui n'est observable que pour l'électrode hémicirculaire de  $50\ \mu\text{m}$  de diamètre est attribuée à la dynamique de réarrangement de la couche de diffusion lorsque la taille

du domaine actif augmente sous l'effet d'un balayage en courant suffisamment rapide. Il en résulte que les fluctuations de potentiel observées expérimentalement dans la branche de résistance différentielle négative de la microélectrode de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre ne sont pas explicables par les simulations déterministes, confirmant leur nature stochastique.

Quoi qu'il en soit, indépendamment de ces caractéristiques aucune fréquence prédominante n'a pu être détectée dans le spectre de densité de puissance. Au contraire, une dépendance en fréquence en  $1/f^2$  est constatée dans une large gamme de fréquences.

Dans la littérature, il y a quelques exemples de dépendance similaire en  $1/f^2$ . Basé sur une analyse mathématique, Steyer et al. prédisent qu'un bruit en  $1/f^2$  pourrait provenir de processus de croissance/coalescence<sup>78</sup>. Les séries temporelles associées sont composées de transitions rapides puis de lentes relaxations, ce qui est similaire aux fluctuations de notre groupe 1. Une telle tendance en  $1/f^2$  pour des bruits induits par coalescence a été mise en évidence dans des études de l'évolution d'hydrogène sur le Pt sous l'effet d'un champ magnétique lors de mesures galvanostatiques<sup>79</sup>. Cependant, dans notre cas cela impliquerait qu'un nombre important de domaines se forment, croissent et coalescent, et comme nous opérons à des tailles proches de la taille critique de la formation des domaines, ce mécanisme semble improbable. Un bruit se comportant en  $1/f^2$  a aussi été enregistré pour des potentiels de champ local mesurés par des électrodes intracrâniennes placées dans différentes régions du cerveau<sup>80,81,82</sup>. Inspiré de modèles développés pour le bruit électrique de grenaille, deux modèles analytiques ont été proposés par Milstein et al.<sup>80</sup>. Le premier modèle considère des impulsions neuronales statistiquement indépendantes qui subissent une lente décroissance sous l'effet du champ dendro-synaptique extracellulaire tandis que pour le second, le bruit en  $1/f^2$  provient de cellules corrélées temporellement générant des états haut et bas. Curieusement, les séries temporelles bruitées de ces modèles ressemblent aux fluctuations de potentiel de nos séries temporelles, pour le groupe 1 et 2 respectivement. Une modélisation mathématique stochastique permettant de comparer avec plus de détails les fluctuations des différents systèmes dépasse le cadre de cette thèse. Cependant, une analyse de la dynamique des processus réactionnels qui pourraient être à l'origine des différents types de fluctuations observés révèle plusieurs caractéristiques similaires avec les systèmes neuronaux.

Le premier type de bruit se manifeste par des pics émergents d'un état lui-même non bruité proche du potentiel d'ignition. Conformément à notre discussion ci-dessus, cet état non bruité correspond à un état uniforme de l'électrode avec un fort taux de recouvrement

en CO mais qui est proche du seuil d'instabilité spatiale. Le bruit intrinsèque peut localement induire la réaction autocatalytique de CO ce qui par conséquent va former des zones réactionnelles avec un faible taux de couverture de CO. Quand le courant est contrôlé une petite augmentation de courant déclenche immédiatement une diminution du potentiel. Le domaine qui se forme n'est pas stable, l'adsorption de CO contrôlée par la diffusion conduit le système à retourner dans son état originel. Lorsque les séries temporelles des fluctuations du premier type sont comparées entre les électrodes de 50 et 10  $\mu\text{m}$ , il ressort que le temps caractéristique du lent processus de relaxation augmente avec la taille de l'électrode ce qui confirme l'hypothèse que le lent réarrangement de la concentration de CO est dominé par la diffusion. D'un point de vue dynamique, les pics de potentiel du premier groupe semblent provenir de l'interaction d'un faible bruit intrinsèque avec la réaction autocatalytique d'électrooxydation du CO adsorbé et la lente réoccupation des sites libres conduisant à un retour déterministiquement stable. En d'autres mots, l'interaction entre le faible bruit intrinsèque du système et la cinétique de la réaction non linéaire donne naissance à des pics stochastiques de potentiel à plusieurs échelles de temps. De ce point de vue, la réaction d'électrooxydation du CO est similaire aux modèles neuronaux cités précédemment.

Dans le second type de fluctuations, le potentiel oscille entre deux états, l'état homogène, et un état où les domaines sont formés. Ces transitions entre deux états suggèrent que pour ces paramètres les deux états sont stables déterministiquement, mais un faible bruit est suffisant pour que le système passe d'un état à un autre. C'est pourquoi, le système peut être assimilé à un système « Up and Down » qui comme mentionné précédemment produit aussi un bruit en  $1/f^2$ . Toutefois, le potentiel présente des fluctuations de faible amplitude quand le système est dans l'état où les domaines sont formés, ce qui n'est pas le cas dans les systèmes « Up and Down ». Nous sommes donc face à un phénomène plus complexe. En réalité, la portion des séries temporelles qui se trouve dans l'état de formation des domaines ressemble fortement à celle du troisième type et ont vraisemblablement la même origine.

L'origine du troisième type de fluctuations est le moins clair pour le moment et nous ne pouvons que proposer des essais d'interprétation. Les motifs autoorganisés à la surface de l'électrode sont composés de trois parties, la réactive (1) où le taux de couverture en CO est quasiment nul, la passive (2) couverte de CO et l'interface (3) entre ces deux domaines dont le taux de couverture en CO oscille constamment entre un fort

recouvrement et un recouvrement quasi nul. Comme la taille de nos électrodes est proche de celle la taille critique, la fraction correspondant à l'interface devient considérable. Il semble intuitif de dire qu'à l'interface, le bruit intrinsèque est plus apte à provoquer une transition de l'état actif ou passif, respectivement, à partir d'une couverture en CO intermédiaire que de provoquer une transition de l'état actif à passif ou inversement. Notre hypothèse est que les fluctuations rapides, de faibles amplitudes dans l'état de formation des domaines sont dues à des transitions locales vers l'un des deux états et la restauration ultérieure de l'interface, i.e. la structure de domaines dynamiquement stables.

### **3.4. Conclusion**

Nous avons étudié la dynamique d'un système formant des domaines sur des microélectrodes dont l'extension latérale est proche de la taille critique de formation des domaines. Pour cela nous avons utilisé la réaction d'électrooxydation du CO sur une électrode de Pt qui présente une zone de bistabilité quand le potentiel est contrôlé, ce qui est la manifestation la plus simple d'un système non linéaire et complexe. Quand le courant est contrôlé, la surface uniforme devient instable et se sépare en deux domaines, chacun optant pour l'un des deux états localement stables. La formation de domaines est l'instabilité spatiale la plus simple à observer dans un système non linéaire. Cette instabilité peut être vue comme la variante hors équilibre d'une transition de phase du premier ordre.

L'utilisation de microélectrode ne donne pas seulement des informations sur le mécanisme de l'électrooxydation du CO, mais aussi sur les caractéristiques générales de l'influence du bruit sur des systèmes bistables formant des domaines. Comme précédemment, nous avons observé que la taille critique pour laquelle la microélectrode peut former des domaines est fortement affectée par la concentration en acide sulfurique. En effet, le temps caractéristique de la boucle de rétroaction positive augmente avec la concentration en sulfate. De plus, la densité de courant de la branche active diminue quand la concentration en acide augmente. Ces deux aspects ont pu être reproduits dans les simulations en assumant que l'augmentation de la concentration en sulfate diminuait le nombre de site de Pt actif.

Du point de vue de la dynamique, nous avons pu montrer que lorsque le système présentant une instabilité spatiale a une taille avoisinant la taille critique, l'amplitude du



bruit intrinsèque et moléculaire est fortement accrue par son interaction avec la cinétique de la réaction non linéaire. L'analyse du bruit électrochimique a permis de mettre en évidence une dépendance en  $1/f^2$  ainsi que des similitudes avec le bruit neuronal. Une compréhension plus importante des fluctuations observées nécessiterait de développer des approches statistiques avancées. L'accroissement des fluctuations moléculaires par une cinétique de réaction non linéaire sur un élément isolé pourrait être un processus crucial sur la dynamique globale de macrosystèmes, quand plusieurs éléments sont couplés <sup>34,35,83,84</sup>.

# **Chapitre 4. Electrooxydation de CO sur une microélectrode de Pt en présence de chlorures.**

Dans le chapitre précédent, il a été montré que le potentiel d'une microélectrode présente des fluctuations lors d'une réaction électrochimique bistable, si le diamètre de la microélectrode est proche de la taille critique au-dessus de laquelle des domaines auto-organisés peuvent se former à la surface de l'électrode. Lorsque les mesure sont effectuées dans une solution diluée d'acide sulfurique le spectre de puissance de ces fluctuations de potentiel ne possède pas de fréquence caractéristique mais présente une dépendance en fréquence en  $1/f^2$ . Il a également été montré que la taille critique de l'électrode dépend de la concentration en acide sulfurique, une augmentation de la concentration en acide sulfurique conduisant à une augmentation de la taille critique nécessaire à la formation des domaines. Ce phénomène a été attribué à l'adsorption des sulfates à la surface du Pt qui influence la cinétique autocatalytique de l'électrooxydation de CO en diminuant la densité de sites de Pt disponibles pour la réaction.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la présence d'anions ayant des propriétés différentes de celles des sulfates sur la forme des courbes courant potentiel et sur la présence de fluctuations de potentiel lors de l'électrooxydation de CO à courant contrôlé.

Pour cela, les courbes courant potentiels ont été mesurées dans deux types de solutions électrolytiques différentes : (i) de l'acide sulfurique contenant une faible concentration d'acide chlorhydrique HCl (ii) de l'acide perchlorique. Il est connu que les ions chlorures s'adsorbent fortement à la surface du platine<sup>85</sup> et affectent ainsi la dynamique des réactions électrocatalytiques qui s'y déroulent, en particulier la réaction d'oxydation de CO, même lorsqu'ils sont présents en très faible concentration dans la solution<sup>86</sup>. Au contraire les ions perchlorates ne s'adsorbent pas sur la surface du platine<sup>38</sup> et la présence de  $ClO_4^-$  n'influence pas la dynamique de la réaction d'oxydation de CO. Les interactions pour les anions comme les sulfates, (bi)sulfates et perchlorates sur une électrode de Pt(111) ont pu être mis en évidence lors de l'étude thermodynamique réalisé dans un électrolyte d' $HClO_4$  auquel de faibles quantité d' $H_2SO_4$  ont été ajoutées, montrant que les sulfates et (bi)sulfates s'adsorbent sur la surface et peuvent former jusqu'à 0,2 ML<sup>87</sup>. En faisant varier la concentration d'acide perchlorique dans la solution, il est possible d'étudier, l'influence du pH sur la dynamique de la réaction à la microélectrode tout en évitant la présence d'un anion qui s'adsorbe et modifie la cinétique de la réaction.

#### **4.1. Influence de la présence d'anions s'adsorbant sur une électrode de Pt.**

La formation des oxydes et hydroxydes sur la surface de Pt ou d'autres métaux nobles a été étudiée en détails, en effet ces espèces sont nécessaires à la majorité des réactions qui se déroulent à l'interface du catalyseur. Il a été montré que la formation de ces espèces hydroxydes sur le platine dans de l'acide perchlorique intervient à différents potentiels en fonction de la surface<sup>88</sup>. L'influence de la composition de la solution électrolytique sur la formation des hydroxydes sur la surface du platine a été mise en évidence pour des solutions d'acide perchlorique et méthane sulfonique, où les perchlorates interagissent moins fortement avec l'eau permettant aux hydroxydes de se former à des potentiels plus faibles qu'en présence de sulfonates<sup>89</sup>. Il a été reporté que les perchlorates et les sulfates agissent et ont des rôles différents lors de la formation des espèces oxydées sur la surface du platine, notamment sur les procédés de réorganisation à l'interface et sur les processus de dissociation de l'eau<sup>90</sup>, ou encore sur la réactivité par rapport aux différentes orientations des surfaces<sup>91</sup>. De plus une étude thermodynamique de l'adsorption d'hydroxydes montre l'influence de l'état de la surface sur la mobilité de ces espèces, en s'appuyant sur le fait que le réseau qui se forme à l'interface entre l'eau de l'électrolyte et la surface est modifié<sup>92</sup>. Des études ont montré que même si certaines espèces dites contaminantes sont présentes sous forme de traces ( $10^{-7}$  M), par-exemple les chlorures, les nitrures ou encore les ions cuivre II, elles affectent drastiquement les réactions électrochimiques se produisant à l'interface de la surface de Pt(111)<sup>93,94</sup>. L'influence des anions a aussi été constatée pour la réaction d'oxydation de CO sur des marches de Rh[n(111)\*(111)]. Ces études ont permis de montrer que pour les perchlorates (i) la réaction se produit à des potentiels plus faibles, (ii) la vitesse de la réaction est accrue et (iii) les interactions sont moins importantes avec la surface que pour les sulfates<sup>95,96</sup>. Plusieurs études s'intéressant au potentiel de charge totale nulle, qui est directement relié aux espèces s'adsorbant sur la surface, présentent des résultats qui identifient ce paramètre comme dépendant des anions et de la structure de la surface<sup>97,98</sup>. Une étude réalisée en milieu alcalin sur le Pt(111) et le Pt(111)-xPd montre la dépendance de la réaction d'électrooxydation de CO par rapport à la force de la liaison des hydroxydes sur la surface<sup>99</sup>.

Dans la littérature, les interactions entre les anions présents dans l'électrolyte et à la surface de l'électrode, éventuellement lors de réactions électrocatalytiques, ont été étudiées dans de nombreux travaux<sup>100,87,101,102,38,103</sup>. Les anions adsorbés ont généralement une influence sur la formation d'oxydes ou d'hydroxydes à la surface de l'électrode de Pt<sup>104</sup>, l'addition de faibles quantités de chlorures ayant tendance à ralentir la formation d'espèces OH<sub>ads</sub> et à la déplacer vers des potentiels plus positifs<sup>103,86,105</sup>. Dans le cas d'électrodes de Pt monocristallines, il a été montré que les bromures s'adsorbent préférentiellement sur les défauts à la surface de l'électrode. Toutefois ces sites sont également les sites préférentiels pour l'adsorption des hydroxydes, la compétition entre l'adsorption des deux espèces influence la stabilité des domaines p(2\*2)-3CO ce qui se traduit par un décalage de la production de CO<sub>2</sub> vers des potentiels plus positifs lors de l'oxydation de CO en solution<sup>106</sup>. En ce qui concerne les chlorures il a été montré que leur présence a pour effet d'inhiber la formation des hydroxydes à la surface du platine polycristallin et donc de ralentir la cinétique d'oxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée<sup>107</sup>. Il a été montré que l'adsorption est compétitive entre les chlorures et les hydroxydes sur la surface de Pt(111)<sup>108</sup>. La compétition qui existe entre l'adsorption d'espèces hydroxydes et les chlorures a été démontrée pour la réaction d'oxydation de CO sur une monocouche de Pd déposée sur du Pt, où la densité de charge correspondant au OH<sub>ads</sub> est plus faible en présence de chlorures<sup>94</sup>.

La molécule de CO est un intermédiaire réactionnel présent dans plusieurs schémas réactionnels de l'oxydation de petites molécules organiques (le méthanol, l'éthanol ou encore l'acide formique). Lors de l'oxydation des petites molécules, la formation de CO<sub>ads</sub> bloque les sites de platine actif et l'application d'une surtension importante est nécessaire pour former les hydroxydes sur la surface et l'oxyder<sup>13</sup>. Il a pu être montré que les anions et le pH sont deux paramètres fortement impliqués dans les processus des réactions se produisant lors de l'oxydation de l'acide formique<sup>14</sup>. L'électrooxydation du méthanol sur le platine apparaît aussi comme une réaction qui est influencée par les anions présents dans la solution électrolytique<sup>15</sup>. Il a été reporté que les anions mais aussi l'orientation de la surface de platine sont des facteurs qui affectent la réaction d'oxydation de l'éthanol, une combinaison de surface de platine (100) et (111) permettant d'obtenir les meilleurs taux de production de CO<sub>2</sub><sup>16</sup>.

Il a aussi été reporté que le blocage des marches à la surface d'électrodes de platine monocristallines a une influence sur le potentiel de charge totale nulle de l'électrode (Point of Zero Total Charge : PZTC) lors de la réaction d'oxydation de CO. En effet, le PZTC est décalé vers des potentiels plus positifs lorsque les marches sont bloquées par des atomes de Bi ou Te<sup>109</sup>. Il est aussi montré que les chlorures, espèce fortement adsorbée, ont un effet sur l'oxydation de CO et plus particulièrement sur le CO faiblement adsorbé<sup>107</sup>. La présence de chlorures a un impact lors de l'électrooxydation de sulfites sur le platine<sup>110</sup>, une augmentation de la dynamique lié aux instabilités et l'émergence de domaines spatiotemporels en sont les conséquences. Il a aussi été reporté que les chlorures affectent le phénomène de la dissolution du platine pour des potentiels entre 0,9 et 1,1 V vs RHE<sup>111,105</sup>.

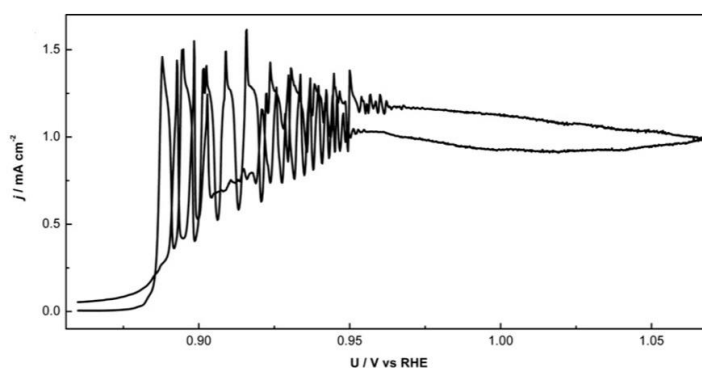


Figure 39 : Courbe voltampérométrique à  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  d'une électrode à disque tournante de Pt pour la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \mu\text{M HCl}$  saturé en CO (tirée de <sup>32</sup>Malkhandi et al., *Surface Science*, 2009).

Il a également été montré que la présence d'ions halogénures en solution affecte considérablement le comportement spatio-temporel de la réaction d'électrooxydation de CO dissous sur une électrode macroscopique de Pt<sup>32,112</sup>. La gamme de potentiel de la zone d'hystérèse lors de la réaction d'oxydation de CO, mesurée par voltampérométrie cyclique (CV), diminue quand la concentration en chlorures augmente<sup>75,25</sup>. A partir d'une certaine concentration en chlorures, la zone de bistabilité disparaît totalement et des oscillations de courant apparaissent lors des balayages de potentiel aller et retour (Figure 39). L'existence de ces oscillations spontanées de courant a été étudiée en détails en fonction de l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode, du transport de matière, de la concentration en chlorures, et de la conductivité de l'électrolyte. Les

oscillations de courant observées expérimentalement quand le potentiel est maintenu constant sur une électrode macroscopique ont pu être reproduites par un modèle cinétique prenant en compte la cinétique autocatalytique de la réaction d'oxydation du CO et l'inhibition lente de la réaction par l'adsorption des chlorures à la surface de l'électrode.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'influence de la présence d'une faible concentration de chlorures dans la solution sur la dynamique de la réaction bistable. Dans une approche similaire à celle mise en œuvre dans le chapitre précédent, le comportement dynamique de microélectrodes de platine a été étudié en fonction de leurs tailles, de la concentration en acide sulfurique et de la présence d'une faible concentration en chlorures. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du comportement des microélectrodes dans un électrolyte où les anions n'interagissent pas avec la surface, en utilisant à différentes concentrations d'acide perchlorique et une microélectrode de 10, 25 ou 50  $\mu\text{m}$  de diamètre.

## **4.2. Partie expérimentale.**

Le matériel, la verrerie et les procédures expérimentales utilisés dans cette partie sont les mêmes que pour la partie précédente. La préparation des électrolytes supports est explicitée dans les paragraphes qui suivent.

Un petit volume d'une solution mère d'acide chlorhydrique à 0,1 M a été ajouté à une solution d'acide sulfurique (décrite dans le chapitre précédent). La solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M est préparée à partir d'acide chlorhydrique Normatom, Ultrapur, 32 %, VWR. Les volumes ajoutés de 0, 125 et 250  $\mu\text{L}$  de solutions d'HCl 0,1 M dans une fiole de 250 mL permettent d'obtenir respectivement des concentrations en chlorures de 0, 0,5 et 1  $\mu\text{M}$ . Après chaque expérience, toute la verrerie utilisée est nettoyée dans de l'eau bouillante à plusieurs reprises et rincée abondamment à l'eau ultra pure pour éliminer la présence de chlorures résiduels sur la verrerie.

La seconde partie de ce chapitre correspond aux expériences réalisées avec l'acide perchlorique et suivent la même procédure que celle avec l'acide sulfurique. L'acide perchlorique utilisé (Merck, suprapur, 70 %), servira pour préparer toutes les solutions électrolytiques d'acide perchlorique. Cependant, nous avons pris en compte le fait que

l'acide sulfurique est un di-acide et l'acide perchlorique est un acide simple. Il est donc nécessaire de recalculer les concentrations d'acide perchlorique afin d'avoir un pH identique à celui des solutions d'acide sulfurique utilisées dans le chapitre précédent. Ces calculs sont explicités dans l'**Annexe 2**.

### **4.3. Comportement dynamique d'une microélectrode de Pt lors de la réaction d'électrooxydation de CO en présence d'une faible concentration de chlorures.**

Dans cette partie nous allons étudier l'effet de la présence d'ions chlorures pouvant s'adsorber fortement sur la surface du Pt sur le comportement dynamique de microélectrodes de Pt pendant l'oxydation de CO. Pour cela, nous avons fait varier la concentration en chlorures entre 0 et 1  $\mu\text{M}$  dans un électrolyte d'acide sulfurique pour la réaction d'électrooxydation du CO sur des microélectrodes de Pt de 10, 25 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Les courbes courant potentiel obtenues pour une concentration de 50 mM en acide sulfurique, avec une microélectrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre et pour différentes concentrations en chlorures sont représentées sur la Figure 40, a, b, c. Comme observé avec une électrode macroscopique de Pt, la largeur de la fenêtre de bistabilité des courbes de voltampérométrie cyclique (CV) enregistrées à 2  $\text{mV s}^{-1}$  diminue et des oscillations de courant émergent pour des potentiels au-dessus de 930 mV vs. RHE, après le pic d'ignition de l'électrooxydation de CO, pour des concentrations de chlorures de 0,5 et 1,0  $\mu\text{M}$ <sup>74,25</sup> (Figure 40, panneaux b et c). Les courbes courant potentiel obtenues lors du balayage galvanodynamique (GDS) confirment la disparition de la bistabilité, la branche de résistance différentielle négative étant soit nettement moins marquée (Figure 40, b) ou ayant complètement disparu (Figure 40, c) en présence de 0,5 et 1,0  $\mu\text{M}$  de chlorures respectivement.



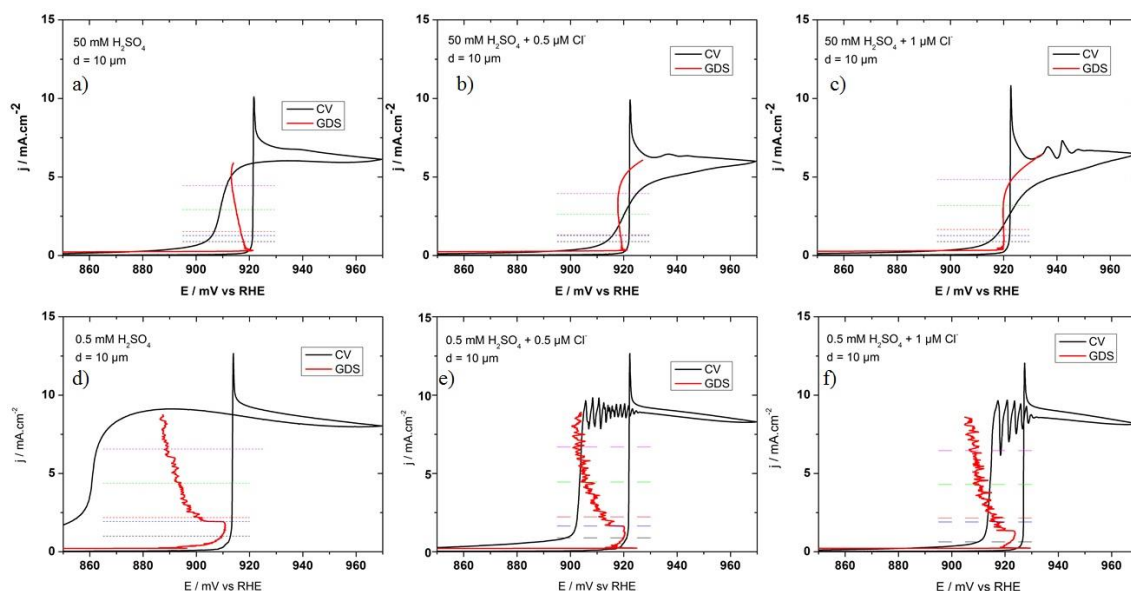


Figure 40: Etude de l'influence de la concentration en chlorures sur une microélectrode de platine de  $10\ \mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation de CO dans une solution d'acide sulfurique à 50 mM (a, b, c) et 0,5 mM (d, e, f) saturée en CO. a et d) électrolyte sans chlorures, b et e) électrolyte avec  $0,5\ \mu\text{M}$  de chlorures, c et f) électrolyte avec  $1,0\ \mu\text{M}$  de chlorures. Les traits en pointillés indiquent les densités de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) pour lesquelles des séries temporelles du potentiel ont été mesurées.

Une diminution de la largeur de l'hystérèse des CV lorsque la concentration en chlorures augmente est également observée pour des concentrations en acide sulfurique plus faibles, 5 mM (Annexe 3) et 0,5 mM (Figure 40, panneaux d, e, f). Il faut pourtant noter que la fenêtre de bistabilité ne disparaît pas totalement en présence de chlorures pour une concentration en acide sulfurique de 0,5 mM comme on peut le voir sur la Figure 40, panneaux d, e et f. De plus pour cette concentration en acide sulfurique, les oscillations en courant se produisent seulement lors du balayage vers les potentiels négatifs dans la gamme des potentiels inférieurs au potentiel d'ignition c'est à dire dans la région de la bistabilité. L'amplitude de ces oscillations de courant augmente avec la concentration en chlorures et semble également augmenter quand le potentiel appliqué diminue.

En mode galvanodynamique (GDS), la chute abrupte de potentiel en début de balayage qui révèle la formation de domaines auto-organisés n'est observée que pour une concentration en acide sulfurique de 0,5 mM (voir Figure 40, panneaux a, b et c) en présence (concentration de 0,5 et  $1,0\ \mu\text{M}$ ) et en l'absence de chlorures. Toutefois, l'amplitude et la fréquence des fluctuations de potentiel qui apparaissent une fois les

domaines formés sont fortement affectés par la concentration de chlorures en solution. Il peut aussi être noté que lors du balayage galvanodynamique réalisé en présence de  $1,0 \mu\text{M}$  de chlorures, le potentiel de la branche de résistance différentielle négative diminue jusqu'à atteindre une valeur plus faible que celle observée sur les CV lors de la réadsorption de CO (cf. le balayage retour des cycles voltampérométriques de la Figure 40, f).

Préalablement à l'enregistrement des séries temporelles du courant, la microélectrode est soumise à un cycle voltampérométrique qui est stoppé lorsque la valeur du potentiel désiré est atteinte lors du balayage retour. Les séries temporelles du courant obtenues pour une électrode de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre dans  $0,5 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1 \mu\text{M}$  d' $\text{Cl}^-$  saturé de CO sont présentées en Annexe 4 montrant que les oscillations de courant persistent durant une période d'au moins 300 secondes, sauf pour la série représentée en couleur magenta où le potentiel appliqué est trop faible pour le maintien du système dans l'état actif. La Figure 41 (avec a) agrandissement de l'Annexe 4 et b) spectre de densité de puissance associé) montre pour la série temporelle enregistrée à  $917 \text{ mV}$  (couleur noire) des oscillations de faibles amplitudes environ  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , avec une forme sinusoïdale de fréquence  $1,2 \text{ Hz}$  environ. Quand le potentiel appliqué diminue, l'amplitude des oscillations augmente et atteint  $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour  $902 \text{ mV}$ , (série en vert) et la forme des oscillations n'est alors plus sinusoïdale, la fréquence passant à environ  $0,7 \text{ Hz}$ .

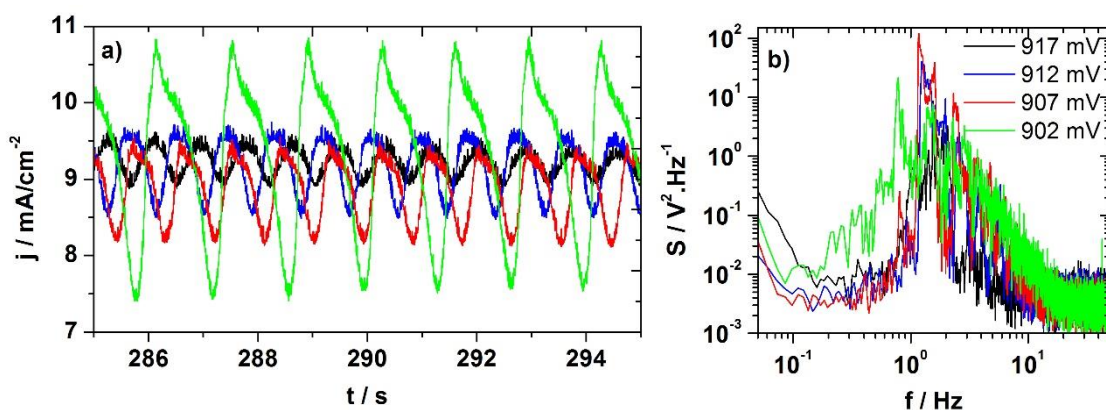


Figure 41 : Séries temporelles du courant à différents potentiels appliqués pour une microélectrode de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de  $0,5 \text{ mM}$  d'acide sulfurique et  $1,0 \mu\text{M}$  d' $\text{HCl}$  saturé en CO. en noir : un potentiel de  $917 \text{ mV}$  ; en bleu : un potentiel de  $912 \text{ mV}$  ; en rouge : un potentiel de  $907 \text{ mV}$  ; en vert : un potentiel de  $902 \text{ mV}$ . La figure de droite représente respectivement les spectres de puissance associés aux séries

*temporelles.*

Pour étudier plus en détails les fluctuations de potentiel qui apparaissent durant la GDS, des séries temporelles du potentiel ont été enregistrées en mode galvanostatique (à courant appliqué constant), en suivant les procédures décrites dans le chapitre précédent. Ces séries temporelles du potentiel permettent de caractériser les propriétés des fluctuations de potentiel observées. Les séries temporelles du potentiel obtenues avec l'électrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre dans 50 mM d'acide sulfurique (Annexe 5) ne présentent pas de fluctuations de potentiel même pour des concentrations en chlorures ajoutés de 0,5 et 1  $\mu\text{M}$ . Ceci confirme que les fluctuations de potentiel sont liées à la présence de l'instabilité spatiale dans le système électrochimique. Par contre, les séries temporelles du potentiel obtenues dans 5 mM (Annexe 6) et 0,5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figure 42) sont très fortement influencées par la présence de chlorures dans la solution. De manière générale, l'existence de fluctuations de type 1, présentant des pics de courant suivis d'un processus de relaxation lente, ou de type 2 comportant la transition entre deux états, tend à disparaître en présence d'une faible concentration de chlorures (Figure 42, panneaux b et c). On peut également noter que le potentiel moyen des fluctuations ne dépend plus que faiblement de la densité de courant appliquée pour une concentration en chlorures de 1  $\mu\text{M}$  (Figure 42, c), ce qui peut être corrélé avec la diminution de la valeur de la résistance différentielle négative observée dans les courbes galvanodynamiques (GDS). Pour les densités de courant appliquées les plus fortes (courbes verte et magenta) les fluctuations irrégulières observées en l'absence de chlorures se transforment en oscillations plus ou moins régulières qui se manifestent dans les spectres de densité de puissance, par un pic relativement large situé dans la gamme de fréquences comprises entre 0,1 à 1,0 Hz. Dans ce pic large, plusieurs pics plus fins et de plus petites amplitudes peuvent être parfois distingués.

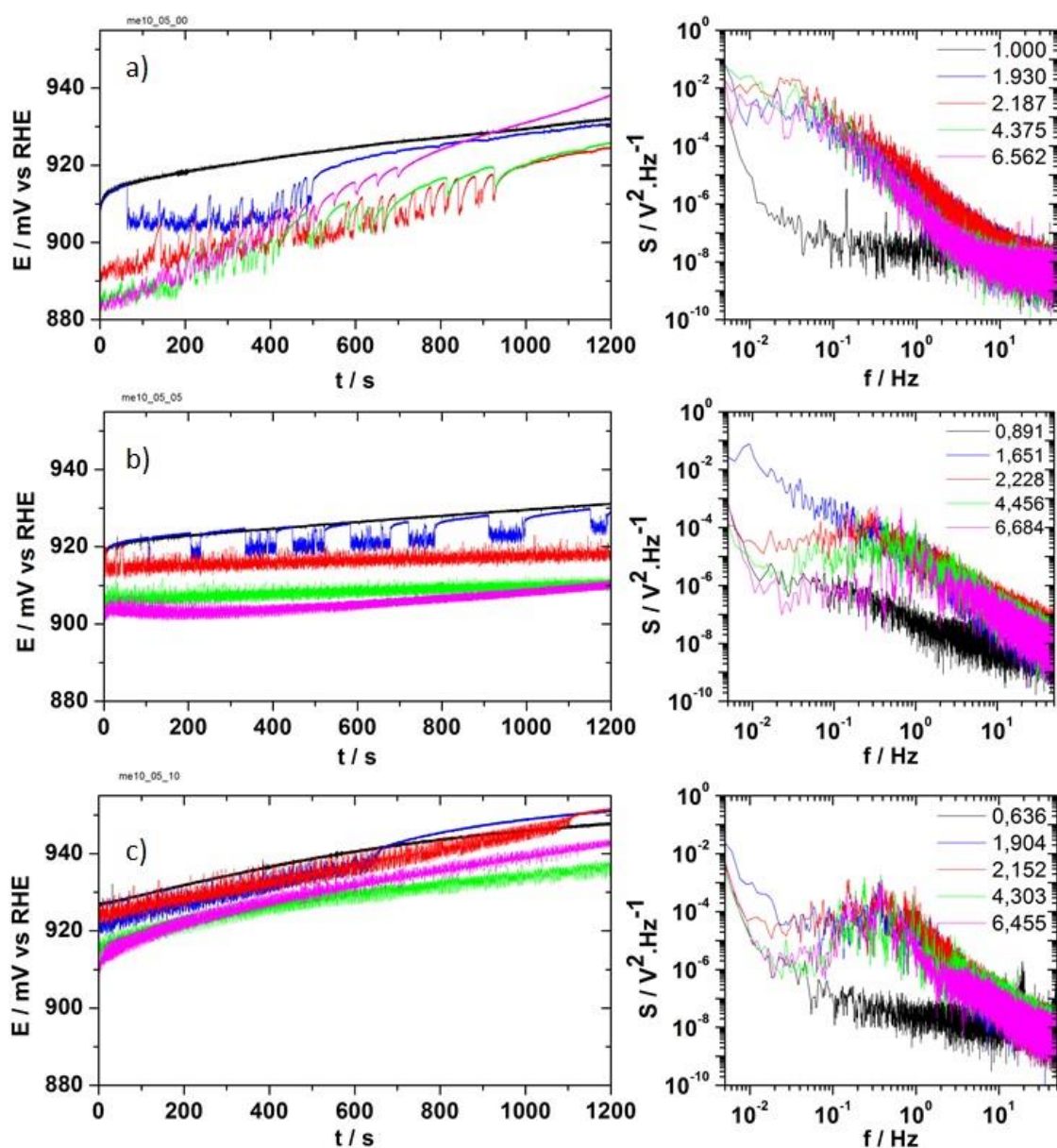


Figure 42: Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués pour une microélectrode de  $10\ \mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de  $0,5\ \text{mM}$  d'acide sulfurique saturé en  $\text{CO}$ . a) pour un électrolyte sans chlorures, b) pour un électrolyte avec  $0,5\ \mu\text{M}$  de chlorures et c) pour un électrolyte avec  $1,0\ \mu\text{M}$  de chlorures. Les figures de droite sont respectivement les spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles.

Ces pics sont plus visibles sur la Figure 43, b (courbes bleu et rouge) où les séries temporelles du potentiel et les spectres de densité de puissance sont retracés à forte densité de courant appliquée ( $\approx 6,5\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) pour les différentes concentrations de chlorures.

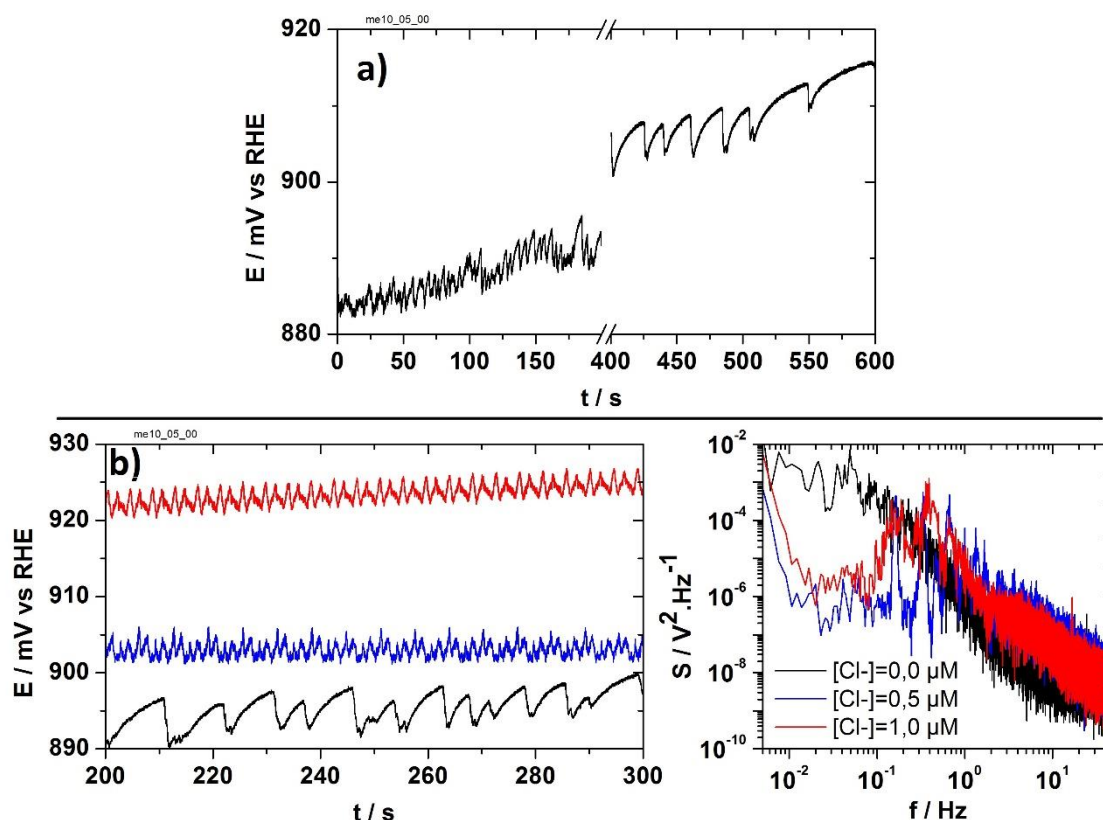


Figure 43 : Séries temporelles du potentiel enregistré pour une densité de courant appliquée de  $6,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  en utilisant une microélectrode de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de  $0,5 \text{ mM}$  d'acide sulfurique saturé en  $\text{CO}$ . a) pour un électrolyte sans chlorures (deux régimes de bruit), b) en noire une courbe sans chlorures, en bleu en présence de  $0,5 \text{ }\mu\text{M}$  de chlorures et en rouge pour  $1,0 \text{ }\mu\text{M}$  de chlorures. La figure à droite correspond aux spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles de la figure b.

En l'absence de chlorures (Figure 43, a), la série temporelle se compose de deux régimes de fluctuations : dans les 200 premières secondes un régime de fluctuations irrégulières et rapides est observé ; après 200 secondes, s'établit un régime de fluctuations composées de chutes rapides de potentiel suivies de processus de relaxation lente. Le spectre de densité de puissance correspondant possède une dépendance en  $1/f^2$  sur une large gamme de fréquences comprises entre  $10^{-2}$  et  $10$  Hz. En présence de chlorures en solution, la dépendance en  $1/f^2$  ne subsiste que pour des fréquences supérieures à environ  $1,0$  Hz. Entre  $0,1$  et  $1,0$  Hz, les spectres de densité de puissance présentent plusieurs maximas correspondant à des fréquences d'oscillations de potentiel clairement identifiables dans les séries temporelles. Enfin la Figure 43, b révèle la diminution notable

de la contribution des processus à basses fréquences (entre 0,01 et 0,1 Hz) dans le spectre de densité de puissance des séries temporelles du potentiel enregistrées en présence de chlorures.

En résumé, pour une électrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, la présence d'une faible quantité de chlorures en solution entraîne une diminution de la largeur de la zone de bistabilité et l'apparition d'oscillations de courant à potentiel contrôlé. Les fluctuations irrégulières de potentiel qui existent lorsque le courant est contrôlé se transforment en oscillations plus ou moins régulières, comportant une ou plusieurs fréquences caractéristiques.

#### **4.4. Effet de la taille de la microélectrode sur les fluctuations de potentiel en présence d'une faible concentration de chlorures en solution.**

Nous avons étudié l'effet de la taille de la microélectrode sur son comportement dynamique lors de l'oxydation de CO en présence d'une faible quantité de chlorures en solution. Pour ce faire, les courbes courant potentiel ont été mesurées pour des microélectrodes de 25 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre dans des solutions contenant 50 et 0,5 mM d'acide sulfurique et différentes concentrations en chlorures.

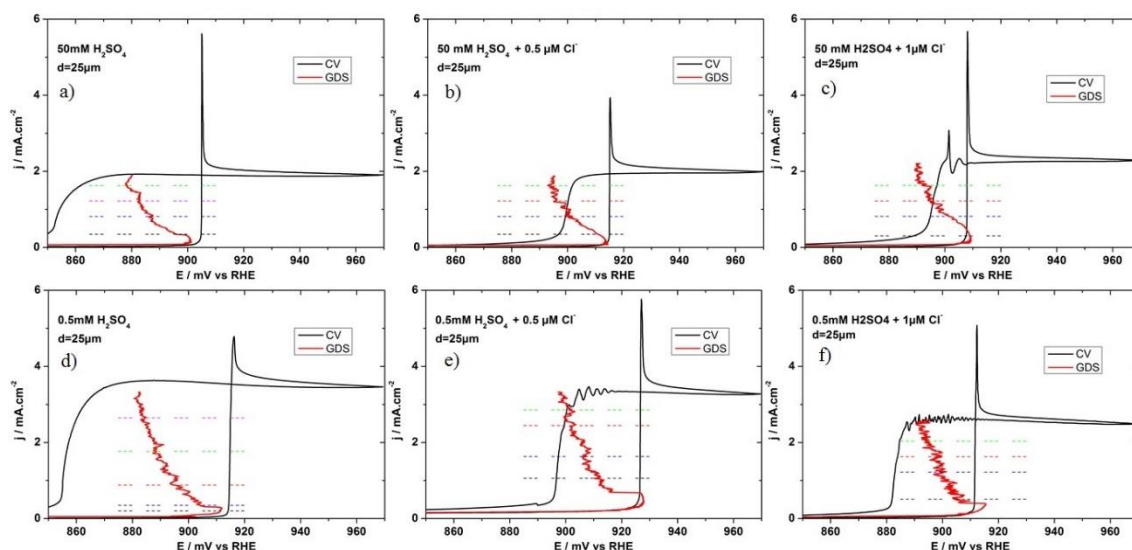


Figure 44: *Etude de l'influence de la concentration en chlorure sur une microélectrode de platine de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution d'acide sulfurique à 50 mM (a, b, c) et 0,5 mM (d, e, f) saturée en CO.* a et



*d) électrolyte sans chlorures, b et e) électrolyte avec 0,5  $\mu\text{M}$  de chlorures, c et f) électrolyte avec 1,0  $\mu\text{M}$  de chlorures. Les traits en pointillés indiquent les densités de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ) pour lesquelles des séries temporelles du potentiel sont mesurées.*

Pour les électrodes de 25 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre (Figure 44 et Figure 45, respectivement), les courbes courant/potentiel (CV) obtenues en présence de chlorures présentent des tendances similaires à celles observées avec l'électrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre : la largeur de la fenêtre de bistabilité diminue en présence de chlorures quand le potentiel est contrôlé et des oscillations de courant apparaissent sur la branche active. L'ajout de chlorures à forte concentration d'acide sulfurique (Figure 44, panneaux a, b et c et Figure 45, panneaux a, b et c) affecte la zone de bistabilité mais celle-ci ne disparaît pas totalement comme dans le cas de l'électrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ceci peut être dû au fait que la largeur de la fenêtre de bistabilité augmente quand l'expansion de la couche de diffusion augmente<sup>24</sup>.

Lors du balayage galvanodynamique (GDS) à courant contrôlé (courbes rouges, Figure 44 et Figure 45), la chute de potentiel correspondant à la formation des domaines et les fluctuations de potentiel sont encore présentes lorsque la solution contient une faible concentration de chlorures pour des électrodes de 25 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre.

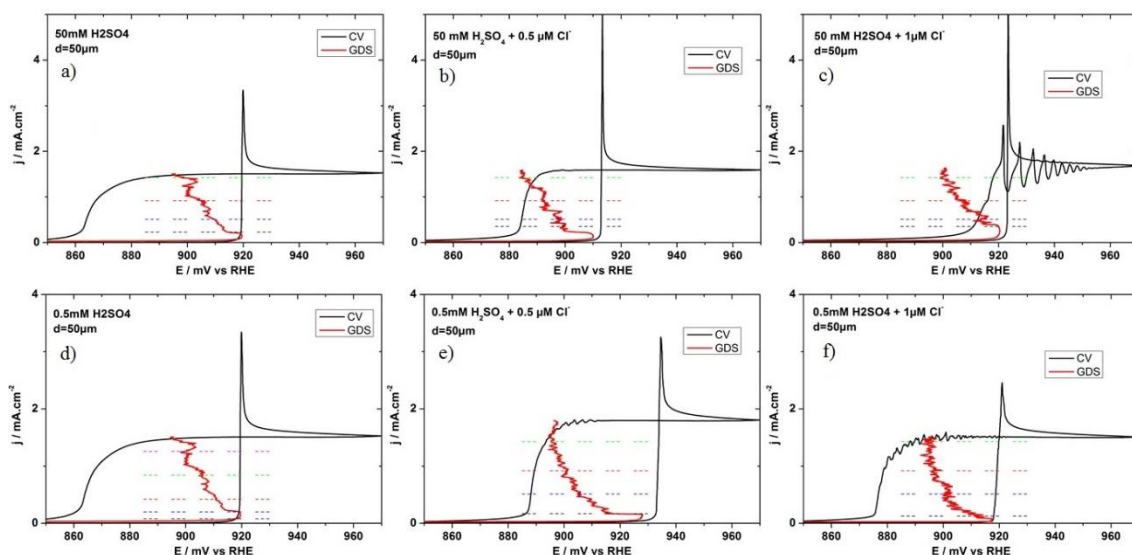


Figure 45 : *Etude de l'influence de la concentration en chlorures sur une microélectrode de platine de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution d'acide sulfurique à 50 mM (a, b, c) et 0,5 mM (d, e, f) saturée en CO. a et*

*d) électrolyte sans chlorures, b et e) électrolyte avec 0,5  $\mu\text{M}$  de chlorures, c et f) électrolyte avec 1,0  $\mu\text{M}$  de chlorures.*

Des fluctuations de potentiel sont clairement observées dans la branche de résistance différentielle négative des cycles galvanodynamiques (GDS), quand le courant augmente pour ces diamètres d'électrodes quelle que soit la concentration en acide sulfurique. La chute de potentiel indiquant la formation des domaines au début du balayage galvanodynamique (GDS) est identifiable sur les courbes obtenues avec la microélectrode de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre dans 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pour de fortes concentrations en acide sulfurique, le potentiel de la branche de résistance différentielle négative prend parfois une valeur plus faible que le potentiel de réadsorption de CO (par exemple sur la Figure 45, panneaux b et c ; Figure 44, panneaux b et c).

Des oscillations régulières de courant sont observées lors du balayage retour de potentiel quand l'électrolyte contient 1  $\mu\text{M}$  d' $\text{HCl}$ . A faible concentration d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pour des valeurs de potentiel en dessous du potentiel d'ignition. On peut cependant remarquer que pour la concentration de 0,5 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l'amplitude des oscillations de courant semble diminuer lorsque le diamètre de l'électrode augmente (voir la Figure 40, la Figure 44 et la Figure 45). Ce phénomène pourrait être dû à l'émergence de phénomènes spatio-temporels à la surface de l'électrode dans des conditions potentiostatiques. Cette hypothèse est à confirmer par des simulations prenant en compte l'extension spatiale de l'électrode par exemple en utilisant des simulations par élément finis qui seront discutées ultérieurement. Les séries temporelles du courant montrant ces oscillations sont tracées sur la Figure 46. Pour une faible concentration d'acide sulfurique (Figure 46, panneaux a, b, e et f), l'amplitude de ces oscillations de courant tend à augmenter quand le potentiel diminue, comme cela a été observé avec l'électrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. De plus, on peut noter que la fréquence des oscillations augmente quand la concentration en chlorures augmente.



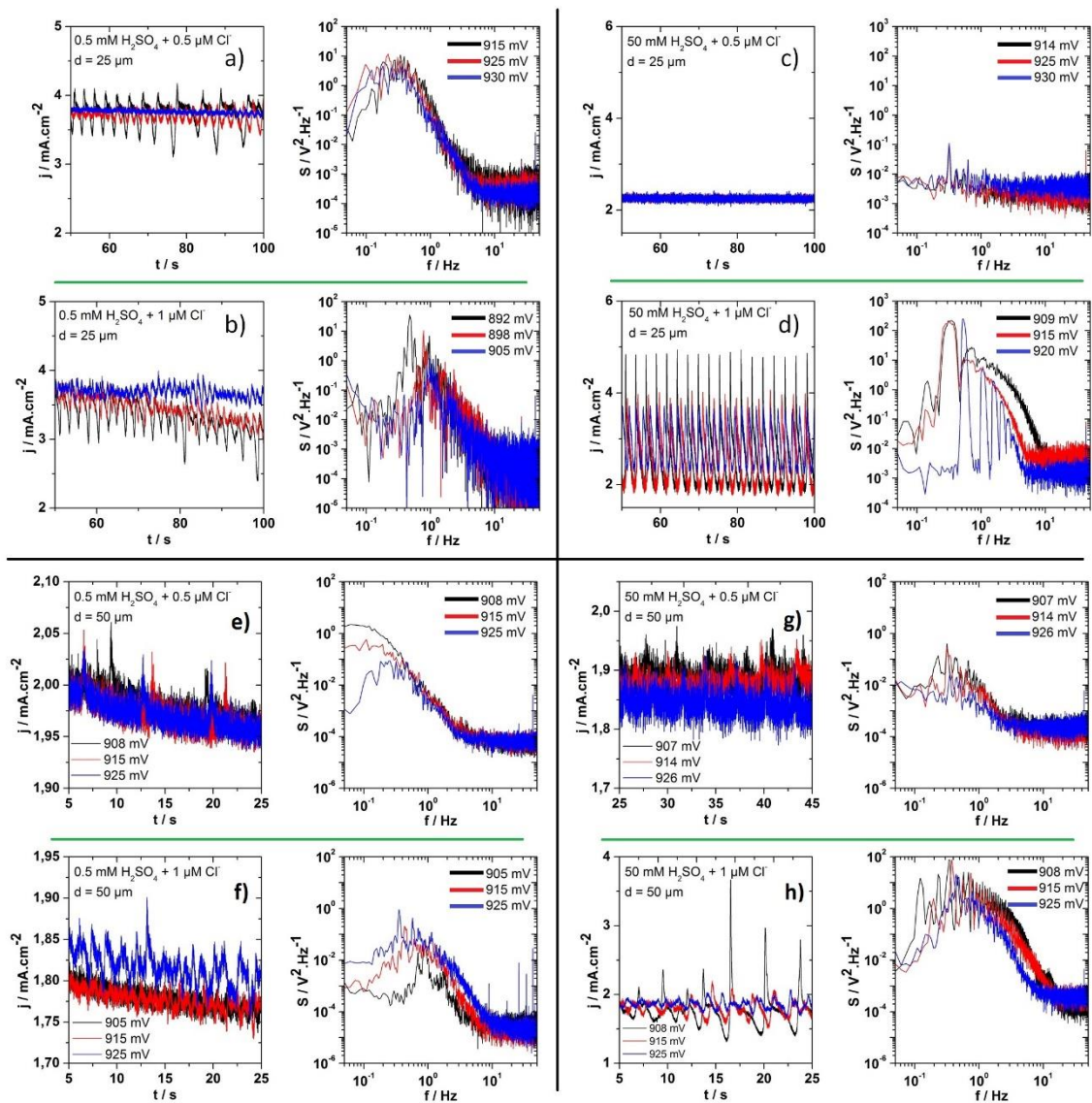


Figure 46 : Séries temporelles du courant à différents potentiels appliqués à une microélectrode de 25  $\mu\text{m}$  (a, b, c, d) et 50  $\mu\text{m}$  (e, f, g, h) de diamètre dans un électrolyte de 0,5 mM (a, b, e et f) et 50 mM (c, d, g et h) d'acide sulfurique saturé en CO. a, c, e et g) en présence de 0,5  $\mu\text{M}$  de chlorures ; b, d, f et h) en présence de 1,0  $\mu\text{M}$  de chlorures. Les figures à leur droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles.

Les séries temporelles et les spectres de puissance enregistrés avec les électrodes de 25  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  pour différentes concentrations de chlorures et différentes densités de courant appliquées dans 0,5 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont présentés en annexe (Annexe 7 et Annexe 8), des tendances similaires à celles de l'électrode de 10  $\mu\text{m}$  y sont retrouvées, avec la diminution du signal à haute fréquence, et la présence de fréquences caractéristiques entre

$10^{-2}$  et 1 Hz. Sur la Figure 47, les fluctuations de potentiels et les spectres de puissance obtenus pour une densité de courant appliquée approximativement égal au courant limité par la diffusion de CO (mesuré lors des CV) divisé par deux sont comparés pour les trois microélectrodes de diamètres différents et pour une même concentration en chlorures de  $0,5 \mu\text{M}$  (Figure 47 a) et  $1,0 \mu\text{M}$  (Figure 47 b). Lorsque le diamètre de la microélectrode augmente, la contribution des processus à basse fréquence (entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  Hz) dans le spectre de puissance tend à augmenter. Cette tendance semble en accord avec les observations du chapitre précédent concernant le temps caractéristique de réorganisation du profil de concentration dans la couche de diffusion de la microélectrode. En effet l'épaisseur de la couche de diffusion au voisinage de la microélectrode augmente avec le diamètre de celle-ci. Le temps caractéristique d'établissement d'un profil de concentration stationnaire dans la couche de diffusion augmente donc avec le diamètre de la microélectrode. Aux fortes fréquences, au-dessus d'une fréquence de 1 Hz, la dépendance en  $1/f^2$  est retrouvée, un optimum apparaissant dans le spectre pour des fréquences comprises entre 0,1 et 1 Hz.

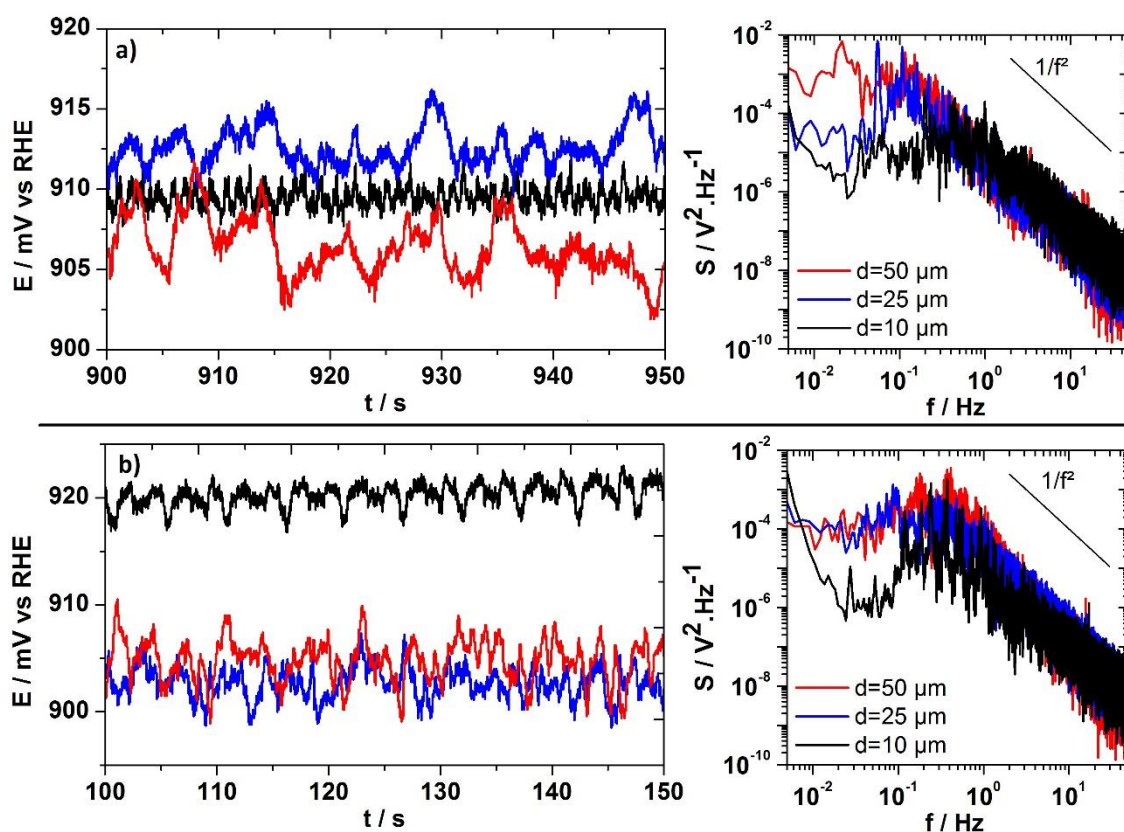
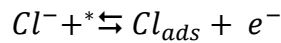


Figure 47 : Séries temporelles du potentiel à un courant appliqué correspondant à la moitié du courant limité par la diffusion de CO dans un électrolyte de  $0,5 \text{ mM}$  d'acide

sulfurique saturé en CO avec une concentration en Cl<sup>-</sup> de a) 0,5 μM et b) 1,0 μM pour une microélectrode de 10 μm de diamètre en noir, de 25 μm de diamètre en bleu et de 50 μm de diamètre en rouge. Les figures à droite correspondent aux spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles.

### Simulations des courbes courant potentiel sur des microélectrodes.

Afin de mieux comprendre l'influence de la présence de chlorures en solution sur le comportement de la microélectrode de Pt lors de l'oxydation de CO, le modèle cinétique utilisé pour décrire l'électrooxydation de CO dans le chapitre précédent a été modifié pour prendre en compte l'adsorption compétitive des chlorures avec CO et H<sub>2</sub>O sur les sites vacants du Pt :



Équation 13

L'évolution temporelle du taux de couverture en anion est alors donnée par l'équation :

$$\frac{d\theta_x}{dt} = \nu_{x,ads} - \nu_{x,des}$$

Équation 14

Où  $\nu_{x,ads}$  et  $\nu_{x,des}$  sont les taux d'adsorption et de désorption des chlorures respectivement.

La cinétique de désorption des chlorures s'exprime par :

$$\nu_{x,des} = k_{x,des} \exp\left(\frac{(1-\alpha)n_x FE}{RT}\right) \theta_x$$

Équation 15

Où  $k_{x,des}$  est la constante de désorption,  $\theta_x$  le taux de couverture en anions et  $n_x$  est la charge partielle transférée entre l'électrode et les anions lors du processus d'adsorption/désorption.

La vitesse de l'étape de recombinaison entre CO<sub>ads</sub> et OH<sub>ads</sub> est alors exprimée par :

$$\nu_{reac} = k_{reac} \theta_{CO} (1 - \theta_{CO} - \theta_x) \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$$

Équation 16

Les courbes courant-potentiel simulées ont été comparées pour deux manières d'exprimer

la cinétique d'adsorption des chlorures. Dans une première approche, le taux d'adsorption des ions chlorures est donné par :

$$v_x = k_{x,ads} \left( 1 - \theta_{CO} - \frac{\theta_x}{\theta_{x,max}} \right) \exp\left(\frac{n_x \alpha F E}{RT}\right)$$

Équation 17

Où  $k_{x,ads}$  est la constante de d'adsorption et  $\theta_{x,max}$  le taux de recouvrement maximal de la surface de Pt par des chlorures. Dans ce modèle proposé par Malkhandi et al.<sup>74</sup>, les chlorures s'adsorbent sur les sites vacants du Pt ce qui inhibe la formation des hydroxydes de platine nécessaires à l'oxydation de CO. Les chlorures sont donc en compétition avec l'adsorption de CO et bloquent les sites vacants de platine nécessaires à son oxydation. Les valeurs des différents paramètres sont listées dans le Tableau 2.

Les simulations réalisées dans notre groupe avec ce modèle « champ moyen » ne prenant pas en compte l'extension spatiale de l'électrode sont présentées sur la Figure 48. Elles permettent de reproduire qualitativement les différents phénomènes observés expérimentalement dans un électrolyte de 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, c'est à dire la diminution voire la disparition de la largeur de la fenêtre de bistabilité, l'apparition d'oscillations de courant sur la branche active de la CV, après le potentiel d'ignition.

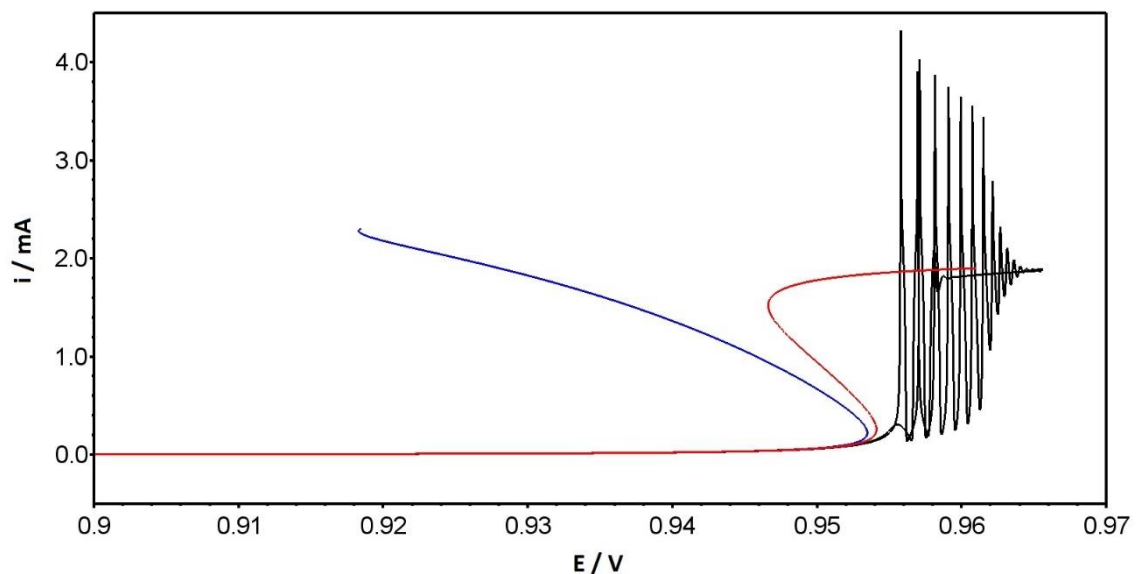


Figure 48 : Courbes voltampérométriques simulées de la réaction d'oxydation de CO en présence de chlorures avec le modèle « champs moyen » pour la première approche, en noir le CV à 0,3 mV.s<sup>-1</sup>. Les courbes galvanodynamiques en présence et en l'absence de chlorures sont respectivement représentées en rouge et en bleu.

Le mécanisme des oscillations de courant à potentiel contrôlé fait intervenir l'autocatalyse associée à la cinétique de réaction bistable et l'inhibition due à l'adsorption des anions. Quand le système électrochimique est sur la branche active, l'adsorption de CO est lente à cause de la déplétion de la concentration de CO dans la couche de diffusion. L'adsorption des chlorures fait diminuer la quantité de sites vacants disponibles pour la formation des espèces OH<sub>ads</sub> ce qui cause une diminution du courant d'oxydation de CO. La concentration de CO au voisinage de l'électrode augmente alors, et les anions adsorbés à la surface du Pt sont déplacés par l'adsorption de CO. Quand le taux de couverture en anions est suffisamment faible, le système revient sur la branche active en oxydant le CO adsorbé par le processus autocatalytique. Il faut noter cependant que ce modèle ne rend pas compte des oscillations de courant observées pour des valeurs de potentiel appliqué inférieures au potentiel d'ignition dans des électrolytes contenant moins de 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme on peut le voir sur la Figure 48.

Dans la deuxième approche, une dépendance non linéaire de la cinétique d'adsorption des chlorures est introduite en fonction du taux de couverture en CO en utilisant la formule :

$$v_x = k_{X,ads} f(\theta_{CO}) \left( 1 - \theta_{CO} - \frac{\theta_x}{\theta_{x,max}} \right) \exp\left(\frac{n_x \alpha F E}{RT}\right)$$

*Équation 18*

Avec  $f(\theta_{CO}) = 1$  si  $\theta_{CO} \leq 0,5$  et  $f(\theta_{CO}) = 0$  si  $\theta_{CO} > 0,5$ . En utilisant cette expression pour décrire la cinétique d'adsorption des ions chlorures, il est supposé que les chlorures ne peuvent pas s'adsorber sur une surface de Pt pour un taux de couverture en CO,  $\theta_{CO} > 0,5$ , ce qui pourrait être causé par un changement important du potentiel de charge nulle du Pt en présence de CO adsorbé<sup>113</sup>. Il faut cependant préciser qu'à ce stade de l'étude la valeur mathématique seuil de 0,5 pour  $\theta_{CO}$  est choisie de manière arbitraire et qu'il sera probablement nécessaire d'affiner le modèle pour reproduire les résultats expérimentaux. Les courbes courant-potentiel (CV) simulées avec l'expression de l'Équation 18 sont tracées sur la Figure 49 et présentent des oscillations de courant lors du balayage retour pour des potentiels inférieurs au potentiel d'ignition. Ces oscillations présentent des similitudes par rapport à celles observées dans un électrolyte de 0,5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence d'une faible concentration de chlorures, en particulier l'amplitude des

oscillations de courant simulées augmente quand le potentiel appliqué diminue. Le mécanisme des oscillations de courant obtenues en utilisant l'expression (Équation 18) est alors le suivant. Lorsque le système est sur la branche active de courant, l'adsorption des chlorures se produisant lorsque  $\theta_{CO} < 0,5$  bloque les sites vacants et inhibe ainsi l'oxydation de CO ce qui provoque une diminution du courant. L'augmentation du taux de couverture en CO à la surface du Pt à une valeur  $\theta_{CO} > 0,5$  conduit à la suppression de l'adsorption des chlorures ce qui entraîne une diminution rapide de la quantité de chlorures adsorbés à la surface de l'électrode. Il en résulte une augmentation du nombre de site vacants à la surface de l'électrode et donc une accélération de la cinétique d'oxydation du CO adsorbé.

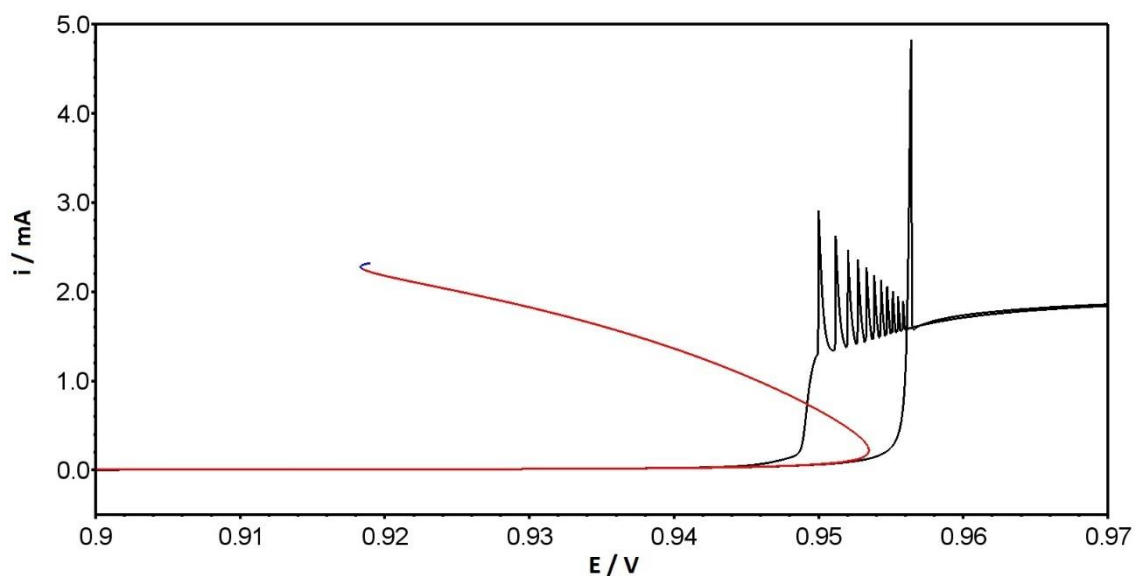


Figure 49 : Courbes voltampérométriques simulées de la réaction d'oxydation de CO en présence de chlorures avec le modèle « champs moyen » pour la deuxième approche (avec l'Équation 18), en noir à  $2 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les courbes galvanodynamiques en présence et en l'absence de chlorures sont respectivement représentées en rouge et en bleu (qui sont superposées).

Les courbes galvanodynamiques simulées avec le même modèle permettent également de rendre compte de la diminution du potentiel jusqu'à une valeur plus faible que celle de la réadsorption de CO lors du balayage retour des cycles voltampérométriques. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'adsorption des chlorures n'affecte la courbe galvanodynamique que pour des courants appliqués suffisamment élevés pour faire diminuer le taux de couverture en CO ( $\theta_{CO}$ ) en dessous de 0,5.

Des simulations des courbes galvanodynamiques ont également été réalisées dans notre groupe en utilisant la méthode des éléments finis de façon à prendre en compte l'extension spatiale de la microélectrode hémicirculaire. Les résultats sont tracés sur la Figure 50. En l'absence de chlorures, les courbes simulées rendent compte de la formation de domaines auto-organisés à la surface de l'électrode. En présence de chlorures, le modèle prédit l'apparition d'oscillations régulières de potentiel à courant contrôlé, ces oscillations étant liées à la mise en mouvement des domaines sur la géométrie spatialement confinée de la microélectrode.

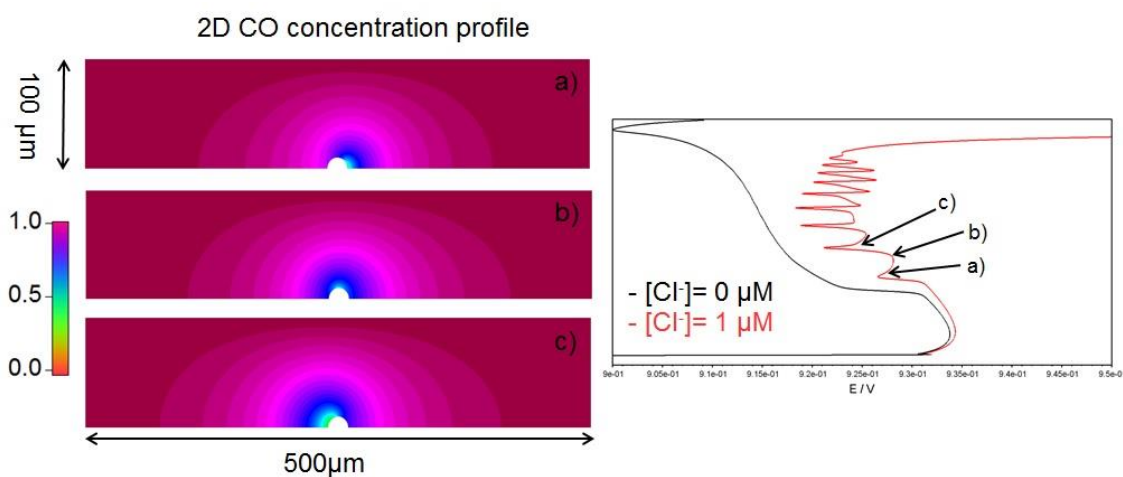


Figure 50 : à droite, les courbes galvanodynamiques pour la réaction d'oxydation de CO sur une microélectrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre de Platine, en noir sans chlorure et en rouge avec 1,0  $\mu\text{M}$  de chlorure. A gauche, les profils de la concentration de CO (a, b et c) correspondent respectivement à ceux enregistrés durant la GDS aux coordonnées indiquées par les flèches.

La concentration en sulfates et/ou le pH de la solution ont donc un effet drastique sur les oscillations de courant et de potentiel lors de l'électrooxydation de CO en présence de chlorures. En particulier, les oscillations observées pour une concentration de 0,5mM ne peuvent pas être reproduites par le même modèle cinétique publié par Malkhandi et al.<sup>74</sup> qui ne reproduit que les oscillations obtenues dans un électrolyte de 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  contenant une faible quantité de chlorures. Les résultats expérimentaux décrits dans ce chapitre semblent indiquer un changement de mécanisme d'oscillations de courant quand la concentration en acide sulfurique et/ou le pH varient. Au contraire, le deuxième modèle faisant intervenir une cinétique d'adsorption des chlorures dépendant non linéairement du



taux de couverture en CO permet de retrouver les caractéristiques principales des oscillations de courant obtenues dans 0,5 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de chlorures. L'influence de la présence d'ions sulfates en solution et du pH de la solution sur le comportement dynamique de la microélectrode est encore à élucider.

Il a été montré dans ce chapitre que la présence d'ions chlorures affecte considérablement la dynamique des microélectrodes de Pt lors de l'oxydation de CO. Dans les courbes courant-potential enregistrées à potentiel contrôlé (CV), une diminution de la zone de bistabilité et l'apparition d'oscillations spontanées de courant sont observées. Lorsque le courant est contrôlé (GDS), des oscillations régulières de potentiel peuvent apparaître suivant la taille de l'électrode, la concentration en acide sulfurique et la concentration en chlorures. Ces oscillations de potentiel semblent liées à la formation de domaines auto-organisés sur la surface de l'électrode.

Dans les données précédentes, les mesures à différentes concentrations d'acide sulfurique ont montré une influence importante sur le comportement du système. Un paramètre important qui entre en jeu est le pH de l'électrolyte. Pour explorer l'influence du pH en évitant la présence de sulfates en solution, nous avons réalisé des mesures dans un électrolyte d'acide perchlorique, les perchlorates étant des anions qui ne s'adsorbent pas ou peu sur le platine.

#### **4.5. Comportement dynamique d'une microélectrode de Pt lors de l'électrooxydation de CO dans l'acide perchlorique.**

Dans le chapitre 3, (Figure 35, b), la formation de domaines auto-organisés lors de l'oxydation de CO en mode galvanodynamique (GDS) sur une électrode de 10 µm de diamètre est observée dans un électrolyte de 0,5 mM d'acide sulfurique mais pas dans un électrolyte de 50 mM en acide sulfurique. Les sulfates s'adsorbant à la surface du Pt, nous avons étudié le comportement du système dans des solutions d'acide perchlorique de différentes concentration 1, 10 ou 98 mM, afin de conserver le même pH que lors des mesures réalisées dans l'acide sulfurique.

##### **4.5.1. Effet de la concentration en acide perchlorique sur l'électrooxydation**



### de CO sur une microélectrode de 10 $\mu$ m de diamètre.

Pour une concentration de 1 mM en acide perchlorique (Figure 51, c), le comportement est similaire à celui obtenu dans 0,5 mM d' $H_2SO_4$ , la zone de bistabilité et le courant limitant sont quasiment identiques et la chute de potentiel indiquant la formation des domaines est visible. Ce résultat suggère que la faible concentration en sulfates dans 0,5 mM d' $H_2SO_4$  influence peu la dynamique de la réaction. Lorsque la concentration d'acide perchlorique est de 98 mM (Figure 51, a), le comportement diffère de celui observé dans 50 mM d' $H_2SO_4$  mais se rapproche de celui observé précédemment en présence d'une faible concentration en chlorures. En effet la zone de bistabilité disparaît de la courbe courant-potentiel (CV) une oscillation de courant apparait quand le potentiel diminue, après le potentiel d'ignition. Ceci suggère que la solution électrolytique contient une faible quantité de chlorures qui interagit avec la microélectrode de Pt. En ce qui concerne le balayage galvanodynamique (GDS), la chute de potentiel liée à la formation de domaines en début de balayage de potentiel est observée à pH=1 en l'absence de sulfate. Ceci démontre que le diamètre de 10  $\mu$ m de la microélectrode de Pt est au-dessus de la taille critique de formation des domaines dans un électrolyte de pH=1 ne contenant pas de sulfate. On peut rappeler ici que les fluctuations de potentiel ne sont pas observées avec une microélectrode de 10  $\mu$ m de diamètre dans une solution contenant 50 mM d'acide sulfurique même en présence de 1  $\mu$ M HCl. Ce résultat semble confirmer l'interprétation proposée précédemment concernant la diminution du nombre de sites de Pt disponibles pour la réaction en présence de sulfates. Enfin on peut noter que la courbe galvanodynamique montre clairement la branche de résistance différentielle négative, alors que la zone de bistabilité n'est plus observée dans le cycle voltampérométrique.

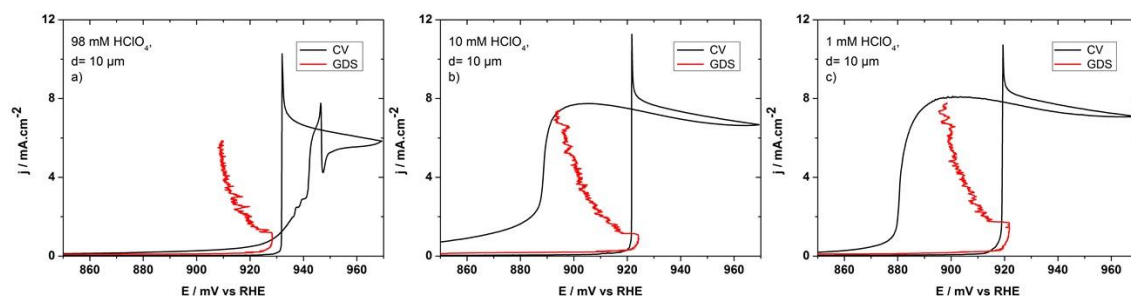
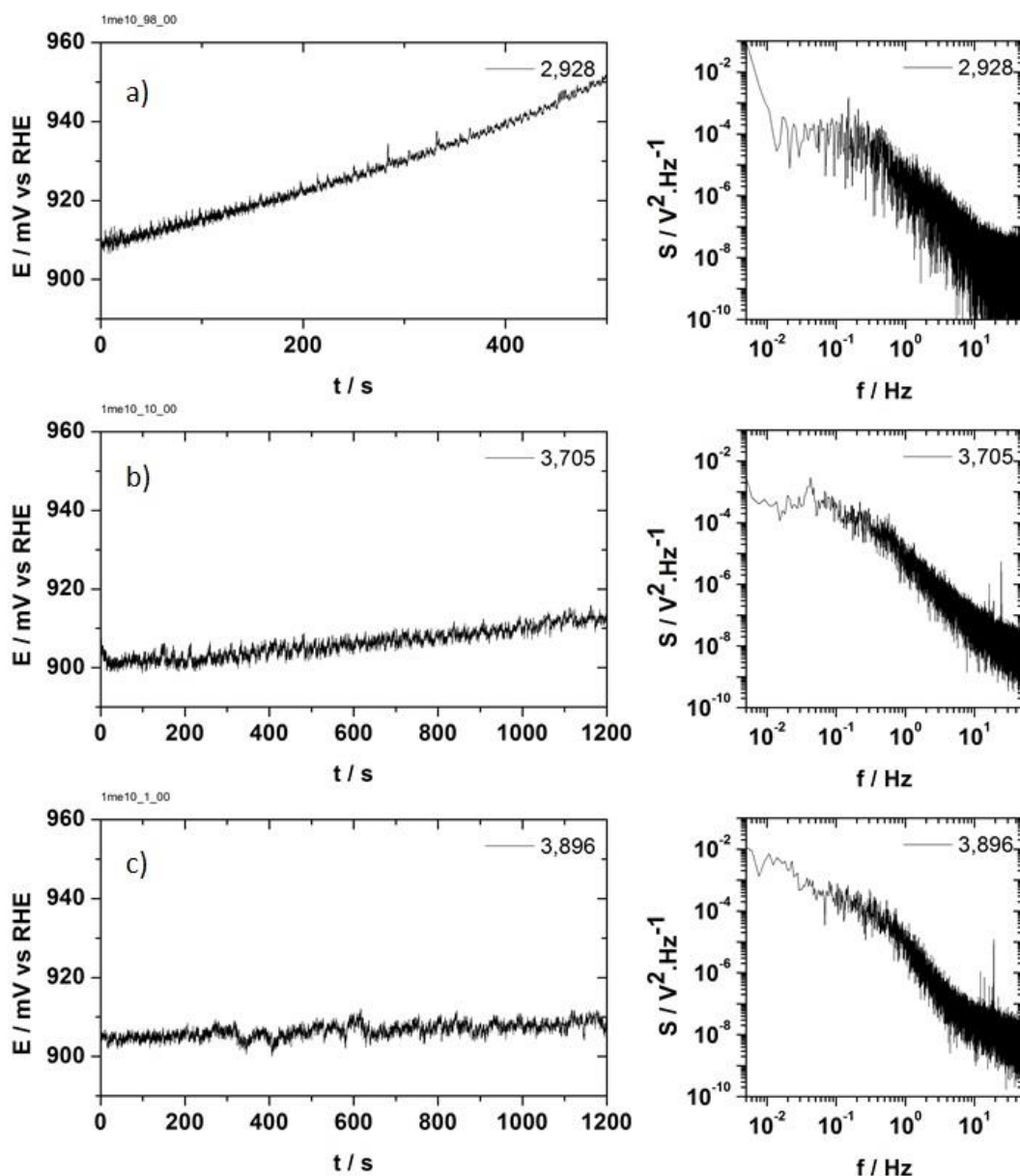


Figure 51 : Etude de l'influence de la concentration en acide perchlorique pour une microélectrode de platine de 10  $\mu$ m de diamètre au cours de la réaction

*d'électrooxydation du CO dans une solution saturée en CO. a) électrolyte de 98 mM, b) électrolyte de 10 mM, c) électrolyte de 1 mM.*

Les séries temporelles mesurées à courant constant pour l'électrode de 10  $\mu\text{m}$  pour différentes concentration d' $\text{HClO}_4$  sont présentées sur la Figure 52. Les spectres de densité de puissance associés montrent que lorsque la concentration en perchlorate augmente une diminution de l'intensité du spectre dans la gamme des basses fréquences (entre 0,005 et 0,05 Hz). Cette diminution est similaire à celle observée quand des chlorures sont ajoutés à un électrolyte d'acide sulfurique (section 4.3 et 4.4).



*Figure 52 : Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués à une microélectrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte d'acide perchlorique saturé en*

CO. a) pour un électrolyte de 98 mM, b) pour un électrolyte de 10 mM et c) pour un électrolyte de 1 mM. Les figures de droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles.

En se plaçant dans des conditions à pH=3, Figure 51 c, pour l'acide perchlorique et, Figure 40, panneaux d, e et f, pour l'acide sulfurique il n'est pas possible de déceler l'effet de chlorure sur la réaction. La concentration en chlorures serait donc nettement inférieure à 0,5  $\mu\text{M}$ . Par-contre à pH=1, Figure 51 a, pour l'acide perchlorique et, Figure 40, panneaux a, b et c, pour l'acide sulfurique, la similitude pour l'allure de la CV est flagrante en présence de 1  $\mu\text{M}$  de chlorure. Concernant la GDS il n'est ici pas possible de se prononcer puisque dans un cas, la formation des domaines est visible alors que dans l'autre non.

#### **4.5.2. Effet de la taille d'une microélectrode sur son comportement dynamique lors de l'électrooxydation de CO en présence d'acide perchlorique.**

Les mesures électrochimiques ont été réalisées en utilisant les électrodes de 25 (Annexe 9) et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre (Figure 53).

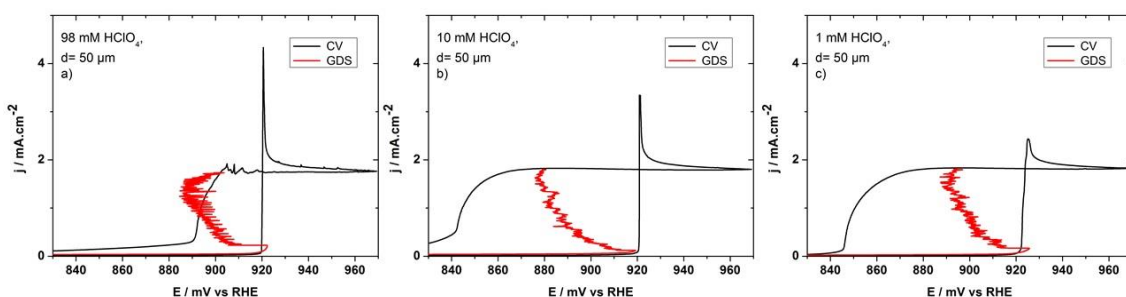


Figure 53 : Etude de l'influence de la concentration en acide perchlorique sur une microélectrode de platine de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution saturée en CO. a) électrolyte de 98 mM, b) électrolyte de 10 mM, c) électrolyte de 1 mM.

Quand le pH diminue dans un électrolyte d'acide perchlorique (Figure 53), la diminution de la région de bistabilité dans la CV de la microélectrode de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre est observée, passant de 70 mV à 30 mV. Des oscillations de faibles amplitudes

apparaissent sur la branche active de la CV quand le potentiel diminue. La chute de potentiel, durant la GDS, indiquant la formation des domaines est visible pour chaque pH. Un accroissement important de l'amplitude et de la fréquence des oscillations de potentiel est enregistré quand le courant est contrôlé (GDS) pour le pH le plus important (Figure 53, a). Les tendances observées pour le CV et la GDS sont comparables à celles pour l'électrode de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre.

En analysant les séries temporelles pour l'électrode de 50  $\mu\text{m}$  sur la Figure 54 (et 25  $\mu\text{m}$  en Annexe 10), il ressort que lorsque la concentration en acide perchlorique augmente, des oscillations régulières apparaissent, avec des fréquences caractéristiques de 0,04 et 0,08 Hz dans le spectre de densité de puissance associé à la série temporelle de la Figure 54, a en rouge. Ces fréquences caractéristiques correspondent à celles observées pour de l'acide sulfurique contenant une faible concentration de chlorures. Bien qu'à faible concentration d'acide perchlorique l'effet des chlorures ne soit pas visible, les résultats obtenus à forte concentration d' $\text{HClO}_4$  semblent être affectés par les chlorures et ne permettent pas de tirer de conclusions définitives sur l'effet du pH. Ces chlorures pourraient provenir de la réduction des perchlorates sur l'électrode de Pt lors des balayages de potentiel réalisés lors du nettoyage de la microélectrode.

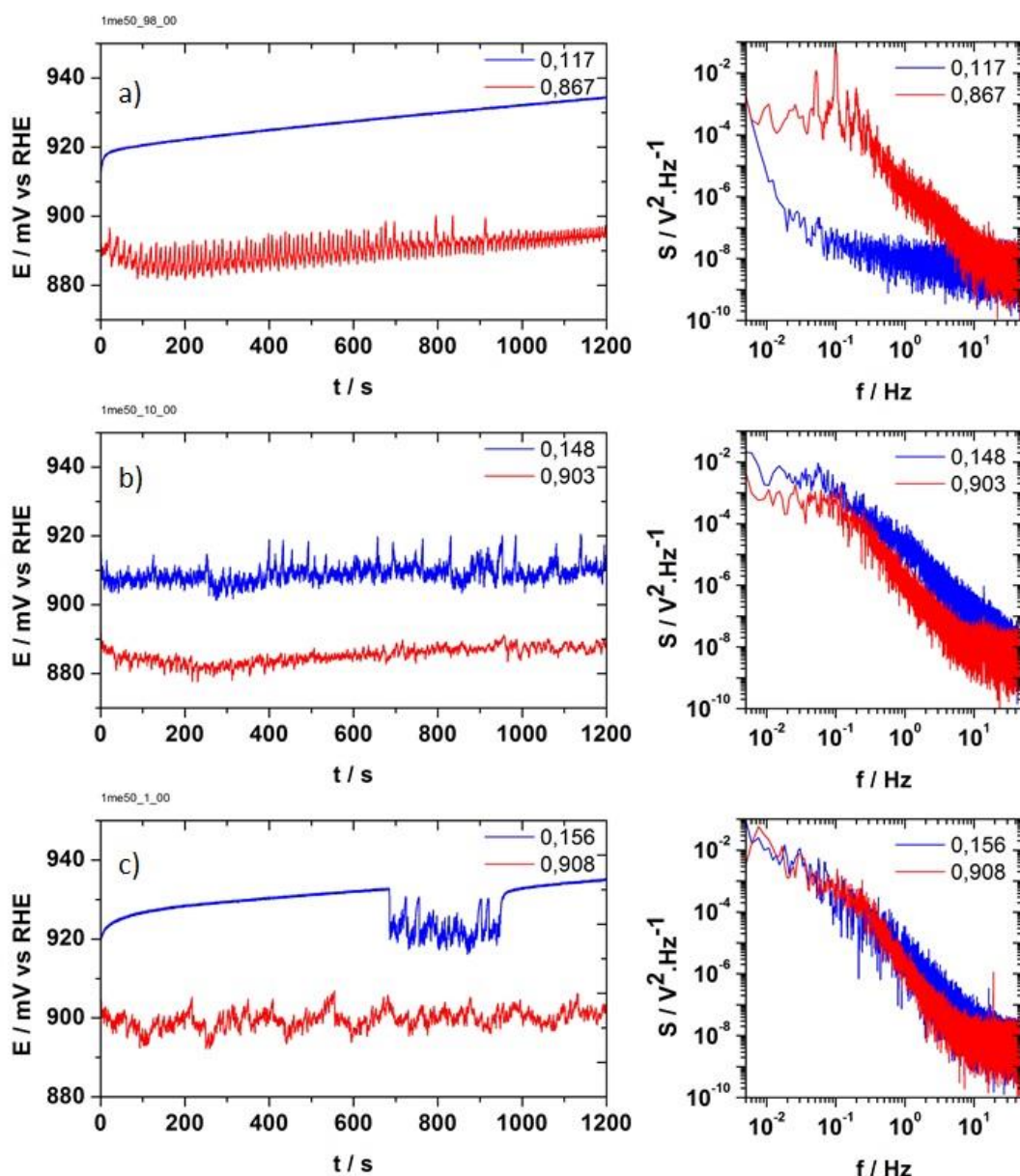


Figure 54 : Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués à une microélectrode de  $50 \mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte d'acide perchlorique saturé en CO. a) pour un électrolyte de 98 mM, b) pour un électrolyte de 10 mM et c) pour un électrolyte de 1 mM. Les figures de droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles.

Il a pu être montré que contrairement à la concentration des sulfates la formation des domaines n'est pas influencée par celle des perchlorates. Il serait alors intéressant de trouver une méthode de purification de l'acide perchlorique afin d'en éliminer les chlorures et de pouvoir réaliser des mesures ne prenant en compte que l'effet du pH.

## **4.6. Conclusion**

Dans ce chapitre, l'influence de la composition de la solution électrolytique sur la dynamique des microélectrodes lors de la réaction d'oxydation de CO a été étudiée. Les mesures réalisées dans 98 mM d'acide perchlorique ont permis de démontrer que le diamètre de l'électrode de Pt de 10  $\mu\text{m}$  était au-dessus de la taille critique de l'électrode nécessaire à la formation des domaines. L'absence de fluctuations de potentiel dans les courbes galvanodynamiques (GDS) mesurées dans 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut donc être attribuée à l'adsorption des sulfates. Malheureusement, les mesures effectuées dans 98 mM d' $\text{HClO}_4$  semblent affectées par la présence d'une faible concentration de chlorures.

En présence de chlorures, les fluctuations irrégulières de potentiel deviennent des oscillations plus ou moins régulières avec des fréquences caractéristiques situées entre 0.1 et 1 Hz. Il semble que ces oscillations soient liées à un mouvement des domaines auto-organisés provoqué par l'adsorption des chlorures sur la zone active de l'électrode.

Enfin les oscillations potentiostatiques de courant observées en présence de chlorures sont fortement affectées par la concentration en acide sulfurique dans la solution. Si le modèle cinétique proposé par Malkhandi et al.<sup>74</sup>, permet de décrire qualitativement les résultats expérimentaux obtenus sur les macroélectrodes et des microélectrodes de Pt dans 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ , il ne permet pas de décrire les oscillations obtenues dans 1  $\mu\text{M}$  d' $\text{HCl}$  et 0.5 mM d'acide sulfurique. Pour reproduire qualitativement ces oscillations, un nouveau modèle faisant intervenir une cinétique d'adsorption des chlorures dépendant de manière non-linéaire du taux de couverture en CO a été proposé.

# **Chapitre 5. Electrooxydation de CO sur un réseau de microélectrodes de Pt globalement couplées**

Dans un grand nombre d'applications dans les domaines de la conversion de l'énergie, des capteurs ou de l'électronique moléculaire, des matériaux microstructurés composés de nano ou de micro-objets électrochimiquement actifs sont utilisés<sup>5,3,114,115,116,6</sup>. Dans le cas où la réaction qui se produit possède une cinétique non-linéaire, des comportements coopératifs nouveaux, différents de ceux observés sur des électrodes macroscopiques, peuvent émerger dans ces systèmes maintenus dans des conditions éloignée de l'équilibre thermodynamique. Ces comportements nouveaux dépendent des propriétés des éléments qui composent le système, ainsi que de la nature et des interactions qui existent entre eux. Lorsque la cinétique de la réaction est oscillante, la formation de domaines spatio-temporels, le développement d'ordre hiérarchique ou la synchronisation d'oscillateurs<sup>117,118,119,120,121</sup> ont été observés expérimentalement et étudiés théoriquement. Dans le cas d'une réaction de cinétique bistable, une activation séquentielle des éléments couplés globalement peut se produire si la taille des éléments individuels composant le système est en dessous ou proche de la taille critique de formation des domaines auto-organisés. Ce processus d'activation séquentielle a été mis en évidence expérimentalement et théoriquement lors de la charge et la décharge de nanoparticules de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ <sup>36</sup>, un matériau pouvant subir une transition de phase en fonction de la quantité de Li inséré, et lors de la réaction d'électrooxydation de CO sur quatre microélectrodes de Pt globalement couplées par Crespo et Al<sup>34</sup>. En plus de l'activation séquentielle, des oscillations régulières de potentiel ont été reportées lors de l'oxydation de CO sur un réseau de 4 microélectrodes couplées lorsque la concentration d'acide sulfurique est faible. Le mécanisme à l'origine de ces oscillations n'est pas encore établi même si plusieurs explications possibles ont été avancées par Crespo et al.<sup>35</sup>. Une première explication fait intervenir la capacité plus importante des microélectrodes du réseaux. La capacité influe sur le temps caractéristique d'évolution du potentiel des microélectrodes, qui joue le rôle d'un inhibiteur de l'autocatalyse lorsque le courant est contrôlé. L'interaction entre un processus autocatalytique rapide et la production lente d'un inhibiteur peut donner lieu à l'émergence d'oscillations spontanées<sup>15</sup>. La seconde interprétation suppose la synchronisation des microélectrodes bruitées lorsqu'elles sont globalement couplées par un mécanisme restant encore à établir. Enfin, un troisième mécanisme d'oscillations peut apparaître dans un système où au moins trois microélectrodes bistables sont globalement couplées et lorsqu'au moins deux microélectrodes sont dans l'état actif et une microélectrode sur la



branche de courant intermédiaire de résistance différentielle négative. Dans cette configuration, le galvanostat tend à diminuer le potentiel de toutes les microélectrodes en réponse à l'augmentation du courant total appliqué de manière à augmenter le courant de la microélectrode sur la branche de courant intermédiaire. Toutefois, la diminution du potentiel entraîne une diminution du courant des microélectrodes sur la branche active ce qui peut compenser l'augmentation du courant de l'électrode sur la branche de résistance différentielle négative, si le nombre de microélectrodes sur la branche active est suffisant. Ceci entraîne l'émergence d'oscillations de potentiel régulières. Crespo et al <sup>35</sup>.

Dans ce chapitre, nous avons poursuivi l'exploration des processus complexes qui peuvent émerger lors de l'électrooxydation de CO. Dans une première partie, nous avons étudié le comportement dynamique de 2 et 4 microélectrodes couplées dans une solution de 0,5mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En mesurant et en analysant des séries temporelles du potentiel à courant total imposé, nous avons exploré l'influence du couplage des microélectrodes sur les propriétés des fluctuations de potentiel. Nous avons ensuite étendu cette étude à 12 microélectrodes de Pt couplées dans une solution de 0,5mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ce qui nous a permis de mieux comprendre l'émergence d'oscillations régulières de potentiel lorsque plusieurs éléments bistables sont couplés globalement. Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'influence d'une faible concentration en chlorures sur le processus d'activation séquentielle de microélectrodes couplées dans 50 et 0,5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il a pu être montré que la dynamique des microélectrodes est profondément affectée par la présence de chlorures, qui engendre des phénomènes d'échanges réguliers et complexes entre les microélectrodes.

## **5.1. Influence du couplage global de microélectrodes lors d'une réaction de cinétique bistable.**

### **5.1.1. Activation séquentielle de 2 et 4 microélectrodes bruitées globalement couplées.**

Les CV obtenues dans un électrolyte d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mM saturé en CO (courbes noires sur les Figure 55, a et b) avec deux ou quatre microélectrodes Metrohm-Autolab (cf.

Montage chapitre 2 ; Figure 12, a) de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre court-circuitées, sont qualitativement similaires à celles d'une microélectrode individuelle. La valeur du courant limité par la diffusion est proportionnelle au nombre d'électrodes court-circuitées et l'apparition de 4 pics de courant d'ignition est due au fait que les électrodes ne sont pas parfaitement identiques et que le potentiel d'ignition de chaque microélectrode de Pt peut varier légèrement en fonction de son état de surface. La Figure 55 présente également les résultats obtenus lors d'un balayage galvanodynamique lorsque 2 et 4 microélectrodes sont globalement couplées dans un électrolyte d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mM saturé en CO. Un couplage global existe dans le système électrochimique lorsque le courant total circulant dans le réseau de microélectrodes court-circuitées est contrôlé. Dans ce cas, chaque microélectrode est affectée simultanément et avec la même intensité par la variation de potentiel imposée par le galvanostat en réponse à la variation de courant d'une seule microélectrode de manière à ce que le courant total soit maintenu constant. Comme reporté par Crespo et al.<sup>34</sup> la forme des courbes courant-potentiel obtenues en mode galvanodynamique (GDS courbes rouges sur les Figure 55, panneaux a et b), diffère de ce qui est observé pour une microélectrode individuelle et une électrode macroscopique. Une succession de deux (Figure 55, a) ou quatre (Figure 55, b) branches de résistance différentielle négative (S-NDR) bruitées est observée lorsque la valeur du courant appliqué augmente.

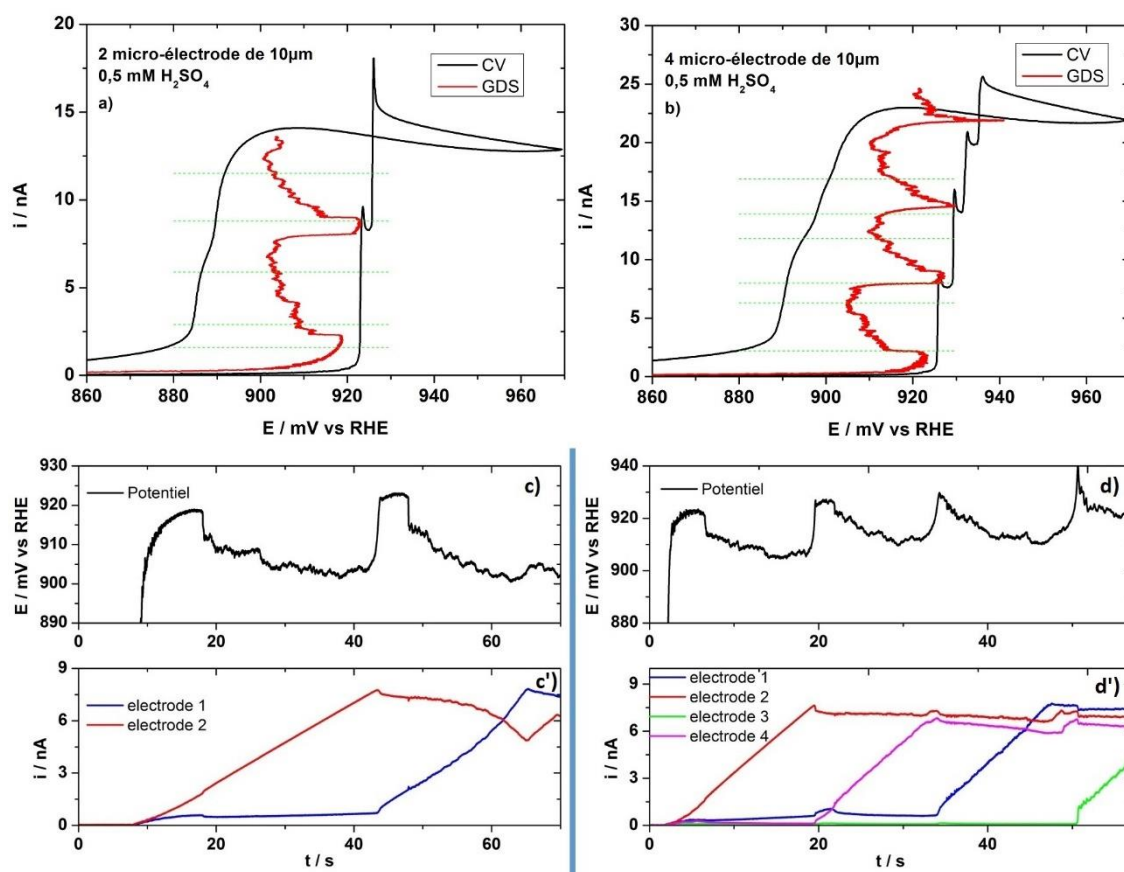


Figure 55 : a et b) Courbes voltampérométriques mesurées à  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges, pour 2 microélectrodes de platine à  $200 \text{ pA}\cdot\text{s}^{-1}$  et pour 4 microélectrodes de platine à  $400 \text{ pA}\cdot\text{s}^{-1}$ . c et d) Evolution du potentiel en fonction du temps lors des courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges sur les panneaux a et b) ; c') et d') les distributions de courant dans les microélectrodes (courbes bleues, rouges, verte et magenta) pendant la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de  $0,5 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO pour a et c) 2 microélectrodes de platine, b et d) 4 microélectrodes de platine globalement couplées. Les traits en pointillés verts indiquent les courants pour lesquels une série temporelle du potentiel a été enregistrée (voir Figure 56).

La superposition de plusieurs branches de résistance différentielle négative est liée au phénomène d'activation séquentielle des microélectrodes lorsque le courant total augmente. Sur les Figure 55, c et d (panneaux du bas) les distributions de courant montrent qu'au début du balayage de courant, une seule électrode a son courant sur sa branche de

résistance différentielle négative, la ou les autres microélectrodes restantes étant dans l'état passif avec un courant quasiment nul. Puis quand la microélectrode activée atteint le courant limité par la diffusion, une seconde électrode s'active et ainsi de suite. On peut également remarquer que l'activation d'une nouvelle électrode coïncide avec une augmentation puis une chute abrupte du potentiel. Sur chaque branche de résistance différentielle négative, des fluctuations de potentiel sont observées (Figure 55, c et d)) lorsque la concentration en acide sulfurique est de 0,5 mM. Néanmoins, à la vitesse de balayage du courant utilisée de  $400 \text{ pA.s}^{-1}$ , les courants mesurés individuellement pour chacune des microélectrodes ne présentent que de légères fluctuations ce qui semble suggérer que les fluctuations de potentiel observées résultent essentiellement de processus « intra-électrode ». Autrement dit les fluctuations de potentiel d'une seule microélectrode ne sont pas ou peu affectées à cette échelle de temps par le couplage avec les autres microélectrodes.

Les séries temporelles du potentiel enregistrées avec ces microélectrodes à courant constant obtenues typiquement sont tracées sur la Figure 56 (l'ensemble des séries est montré dans l'**Annexe 11** et l'**Annexe 12**). L'évolution des courants individuels pour chaque électrode du système en fonction du temps est également représentée sur les panneaux en dessous pour deux valeurs du courant appliqué. Quand deux microélectrodes sont couplées et qu'une seule microélectrode est activée (Figure 56, a) les fluctuations de potentiel sont de faible amplitude et sont accompagnées d'une dérive lente du potentiel. La mesure de la distribution de courant entre les microélectrodes montre que pendant les 600 premières secondes, une électrode est sur la branche de courant intermédiaire de résistance différentielle négative alors que la deuxième est sur sa branche passive. On peut remarquer que le courant de chaque microélectrode reste approximativement constant pendant les fluctuations de potentiel, même si de légères fluctuations sont parfois observées en corrélations avec une diminution du potentiel (Annexe 13). A  $t \approx 600 \text{ sec}$ , une diminution abrupte du potentiel est observée sur la Figure 56, a ; cette chute de potentiel est provoquée par l'échange entre les deux microélectrodes. Il est probable que cet échange soit la conséquence d'une dissymétrie entre les deux microélectrodes provenant de la modification lente de l'état de surface de la microélectrode activée au cours de la réaction<sup>34</sup>. Cette modification de la surface est assimilée à la lente dérive du potentiel.

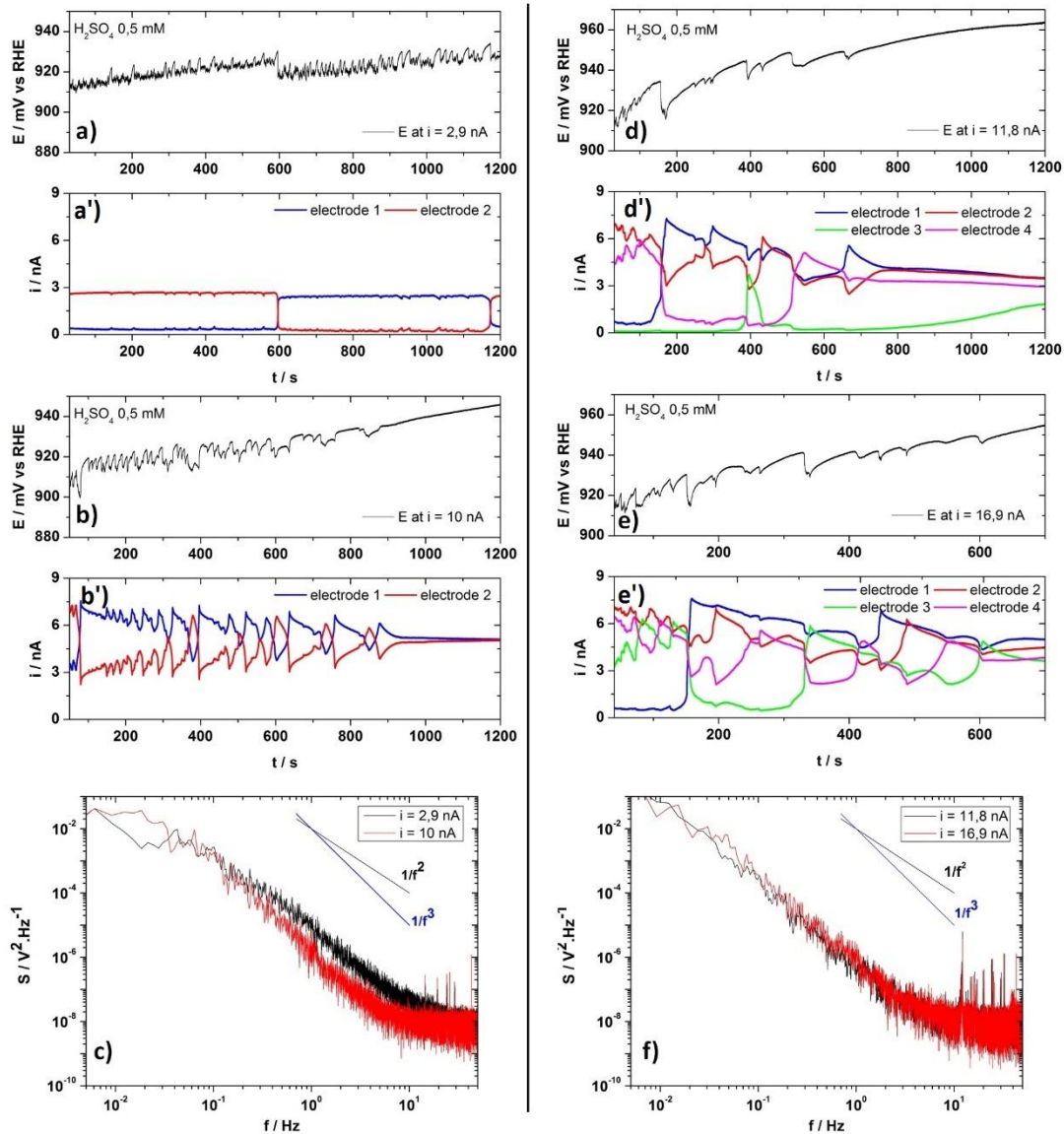


Figure 56 : a), b), d) et e) Séries temporelles du potentiel pour différents courants appliqués à a et b) 2 microélectrodes ; d et e) 4 microélectrodes globalement couplées de  $10\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de  $0,5\text{ mM}$  d'acide sulfurique saturé en  $\text{CO}$  ; a'), b'), d') et e') Les courbes de distribution du courant associées respectivement. e) et f) Spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles du potentiel de a, b, d et e.

Pour un courant appliqué de  $10\text{ nA}$  (Figure 56, b), une microélectrode est dans l'état actif (correspondant au courant limité par la diffusion), le courant de la deuxième microélectrode étant sur la branche de résistance différentielle négative. Dans cette configuration, les fluctuations de potentiel tracées sur la Figure 56, b semblent être significativement moins bruitées que celles de la Figure 56, a, qui ressemblent à des oscillations irrégulières

de basses fréquences. Les spectres de densité de puissance des fluctuations (cf. Figure 56, c) montrent une diminution de la contribution des fréquences supérieures à 0,2 Hz et une augmentation de l'intensité à basse fréquence quand la densité de courant augmente. Les spectres de densité de puissance passent alors d'une dépendance en fréquence proche de  $1/f^2$  pour une microélectrode individuelle à une dépendance proche de  $1/f^3$  lorsque deux microélectrodes sont couplées. Les fluctuations de potentiel sont corrélées à des fluctuations des courants individuels avec parfois un échange entre les deux microélectrodes. On peut noter également la dérive relativement rapide du potentiel, les fluctuations de potentiel et de courant disparaissant lorsque le potentiel prend une valeur en dehors de la fenêtre de bistabilité (par exemple : à  $t \approx 900$  s, Figure 56, b).

La dépendance en  $1/f^3$  des fluctuations de potentiel est également clairement observée lorsqu'un courant est appliqué à 4 microélectrodes globalement couplées (Figure 56, panneaux d, e et f). Les séries temporelles de potentiel (tracées en noir) présentent des fluctuations et des chutes de potentiel abruptes qui sont suivies d'une lente relaxation à des potentiels plus élevés. En analysant les distributions de courant associées aux Figure 56 d et e, on peut remarquer de nouveau que les fluctuations de potentiel sont associées à un régime de fluctuations complexes des courants individuels, conduisant parfois à un échange dynamique entre les électrodes. Il semble donc que les fluctuations de potentiel d'une seule microélectrode soient fortement affectées par la dynamique des processus inter-électrodes résultant du couplage global. Comme mentionné précédemment, une dérive du potentiel est observée et les fluctuations disparaissent lorsque le potentiel prend une valeur en dehors de la zone de bistabilité (par exemple : à  $t \approx 700$  s, Figure 56, d).

Le processus d'activation séquentielle décrit par Crespo et al.<sup>35</sup> est donc retrouvé pour 2 et 4 microélectrodes couplées dans un électrolyte d'acide sulfurique de 0,5 mM saturé en CO. Lors du couplage des microélectrodes, la dépendance en  $1/f^2$  des fréquences des spectres de densité de puissance passe à une dépendance proche de  $1/f^3$  qui semble être provoqué par le couplage entre les microélectrodes et l'apparition d'une dynamique inter-électrode complexe. Une dérive du potentiel en fonction du temps est attribuée à une lente modification de la surface de chaque électrode qui finit par supprimer les fluctuations lorsque la valeur du potentiel sort de la fenêtre de bistabilité.

### **5.1.2. Electrooxydation de CO sur 12 microélectrodes globalement couplées.**

Nous avons étudié le comportement dynamique de 12 microélectrodes globalement couplées lors de l'électrooxydation de CO, de manière à explorer et comprendre l'émergence de comportements complexes nouveaux lorsque le nombre d'éléments couplés augmente. Pour ce faire, des réseaux de microélectrodes individuellement adressables comprenant 25 microélectrodes de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètres (décrits dans la section 2.1.3) sont utilisés. Toutefois, les mesures des courants individuels sont limitées à 14 microélectrodes, ce qui correspond au nombre de voies de notre potentiostat/galvanostat multicanaux. Les mesures sont réalisées dans un électrolyte d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 0,5 mM saturé en CO.

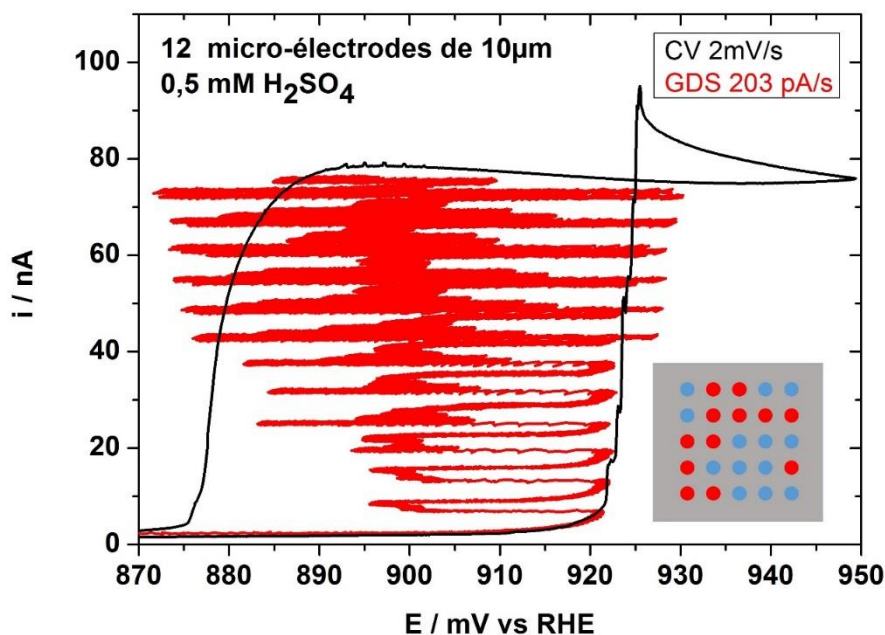


Figure 57 : Courbe voltampérométrique (en noir) et courbe galvanodynamique (en rouge) pour 12 microélectrodes de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre de platine d'un réseau de microélectrodes globalement couplées pour la réaction d'oxydation de CO dans 0,5 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO. En insert, un schéma représentant la disposition des électrodes du réseau durant les mesures, en rouge les électrodes utilisées et en bleu celles qui ne sont pas utilisées.

Sur la Figure 57, les résultats obtenus pour 12 microélectrodes de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre d'un réseau sont présentés. L'insert de la Figure 57 montre les microélectrodes du réseau qui ont été utilisées durant l'expérience (la numérotation des microélectrodes est explicitée dans l'Annexe 1). Toutes les microélectrodes choisies présentaient le jour de l'expérience une courbe courant potentiel voltampérométrique où les caracté-

ristiques du Pt pouvaient être distinguées dans un électrolyte purgé avec du  $N_2$ . A la différence des électrodes Metrohm-Autolab, le réseau ne peut subir qu'un nettoyage chimique ou électrochimique mais pas de polissage. De ce fait, il n'est pas toujours possible d'obtenir le même jour des courbes courant-potentiel satisfaisantes, pour toutes les microélectrodes.

Dans un électrolyte saturé en CO, la courbe courant-potentiel enregistrée avec 12 microélectrodes montre des caractéristiques similaires à celles mesurées avec 1 seule microélectrode, la largeur de la fenêtre de bistabilité étant toutefois légèrement plus importante (de 20 mV environ). Quand le courant est contrôlé, des oscillations régulières de potentiel de grande amplitude (ca. 40 mV) apparaissent lorsque le nombre de microélectrodes activées est supérieur à 4. Sur la Figure 58, la distribution de courant montre que l'activation séquentielle des électrodes est encore présente pour 12 microélectrodes globalement couplées. Les oscillations de potentiel sont associées à des oscillations de courant de grande amplitude de la microélectrode sur la branche de courant intermédiaire, l'amplitude de ces oscillations et leurs fréquences augmentant avec le nombre d'électrodes activées.

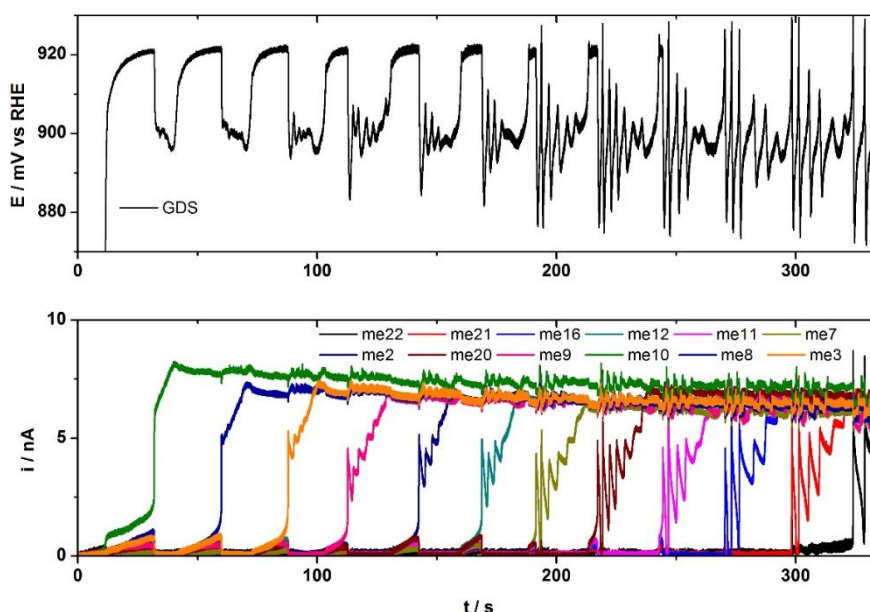


Figure 58 : Courbes galvanodynamiques (GDS, courbes noires sur le panneau du haut) et distribution de courant (sur le panneau du bas) durant le balayage en courant pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d' $H_2SO_4$  saturé en CO pour 12 microélectrodes de platine globalement couplées d'un réseau de microélectrodes.



On peut noter que les autres microélectrodes dans l'état actif, présentent également des oscillations de courant de faible amplitude, qui sont en opposition de phase avec celles de la microélectrode de courant intermédiaire, de manière à ce que la valeur du courant total appliqué soit maintenue constante.

Nous avons enregistré des séries temporelles du potentiel pour des systèmes de 12 et 14 microélectrodes et quelques exemples typiques de résultats obtenus sont présentés sur la Figure 59. Pour un courant appliqué de 20 nA (Figure 59, a), uniquement trois microélectrodes sont activées et des oscillations de potentiel régulières de faible amplitude sont observées.

Pour un courant appliqué de 60 nA (Figure 59, b), le potentiel présente des oscillations régulières, huit électrodes sont dans l'état actif, les cinq autres sont dans l'état passif et une microélectrode présente des oscillations de courant de grande amplitude pendant une vingtaine de périodes. Au bout d'une centaine de secondes, les oscillations de grandes amplitudes s'arrêtent et l'électrode de courant intermédiaire passe dans l'état actif. Ceci suggère que plusieurs états du système coexistent pour une même valeur de courant appliqué. La série temporelle du potentiel complète est présentée en **Annexe 14**.

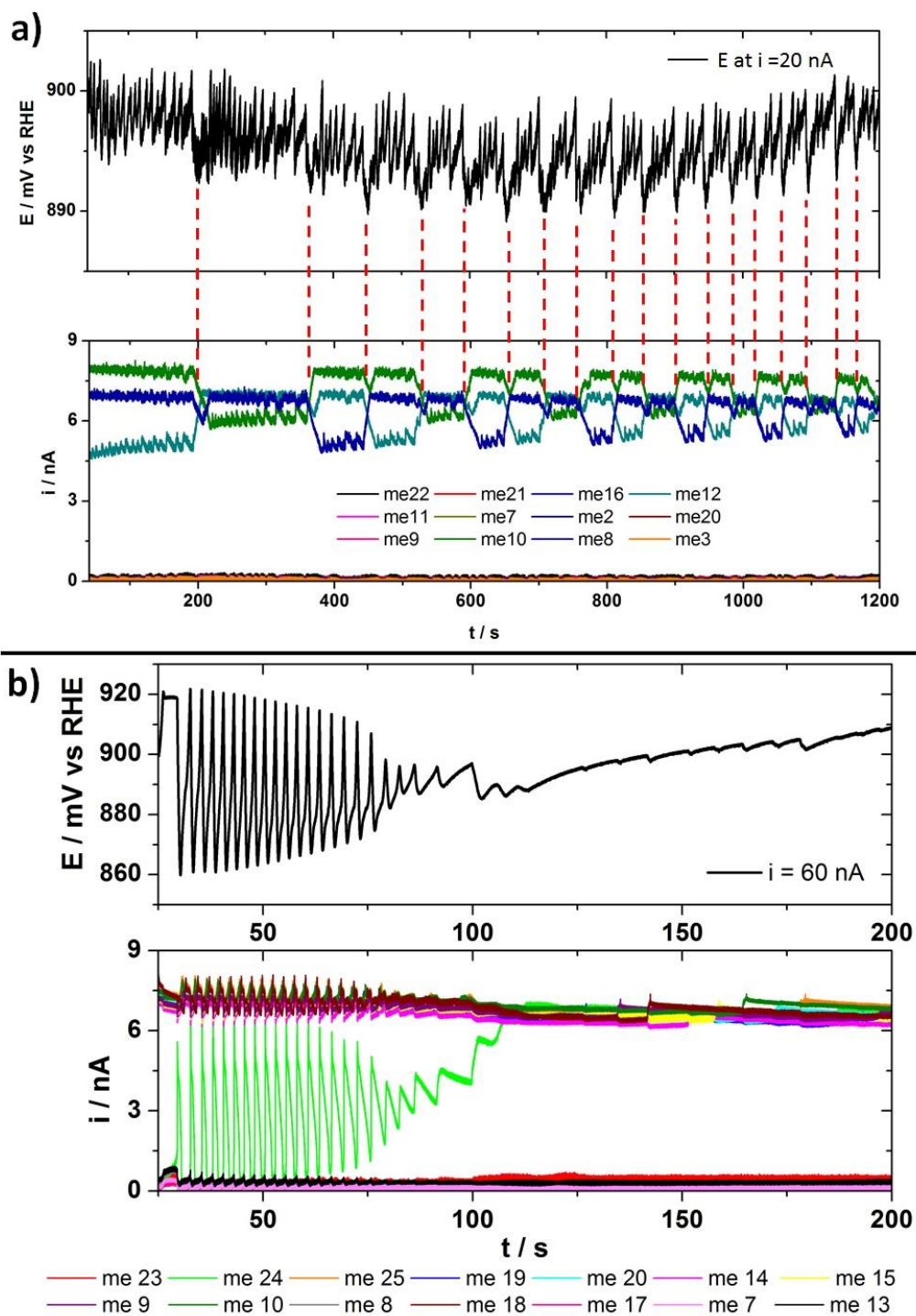


Figure 59 : Sur le panneau du haut, séries temporelles du potentiel pour un courant appliqué constant lors de la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mM saturé de CO a) sur 12, b) sur 14 microélectrodes de platine globalement couplées. Sur le panneau du bas, distribution du courant entre les microélectrodes du système. Pour un courant appliqué de a) 20 nA ; b) 60 nA.

Pour mieux comprendre l'émergence de ces oscillations régulières, le modèle d'électrooxydation de CO simplifié inspiré du travail de Koper et al.<sup>24</sup> a été utilisé pour simuler le comportement dynamique de six microélectrodes couplées. Concrètement pour chaque électrode (i) du système, le modèle prend en compte :

- La diffusion des molécules de CO vers la surface de l'électrode en faisant l'approximation d'un gradient de concentration en CO linéaire dans la couche de diffusion et en faisant l'approximation que les microélectrodes ne sont pas couplées par la diffusion de CO,
- L'adsorption/désorption de CO sur le Pt, donné par l'Équation 19

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = \frac{2D}{\delta^2} (C_b - C_{s,i}) - \frac{2S_{t,i}}{\delta} [k_{CO,ads}C_{s,i}(1 - \theta_{CO,i}) - k_{CO,d}\theta_{CO,i}]$$

Équation 19

- Et l'électrooxydation du CO adsorbé, donné par l'Équation 20 :

$$\frac{\partial \theta_{CO,i}}{\partial t} = k_{CO,ads}C_{s,i}(1 - \theta_{CO,i}) - k_{CO,des}\theta_{CO,i} - k_r\theta_{CO,i}(1 - \theta_{CO,i})\exp\left(\frac{2\alpha FE}{RT}\right)$$

Équation 20

Avec  $C_{s,i}$  la concentration de CO au voisinage de l'électrode i,  $\theta_{CO,i}$  le taux de recouvrement en CO de l'électrode i et E est le potentiel de l'électrode qui est la même pour toutes les électrodes. D est le coefficient de diffusion de CO,  $S_{t,i}$  est la densité de site actif de l'électrode i, et  $\delta$  est l'épaisseur de la couche de diffusion. Les valeurs et significations des autres paramètres sont données dans le Tableau 2. Le courant Faradique pour chacune des électrodes peut être exprimé avec l'Équation 21 :

$$i_{F,i} = 2FS_{t,i}Ak_r\theta_{CO,i}(1 - \theta_{CO,i})\exp\left(\frac{2\alpha FE}{RT}\right)$$

Équation 21

Quand un courant  $i_T$  est appliqué à l'ensemble du système, l'équation de répartition des charges pour un système à n électrodes peut être décrit par l'Équation 22 :

$$C \frac{\partial E}{\partial t} = i_T - \sum_{i=1}^{i=n} i_{F,i}$$

Équation 22

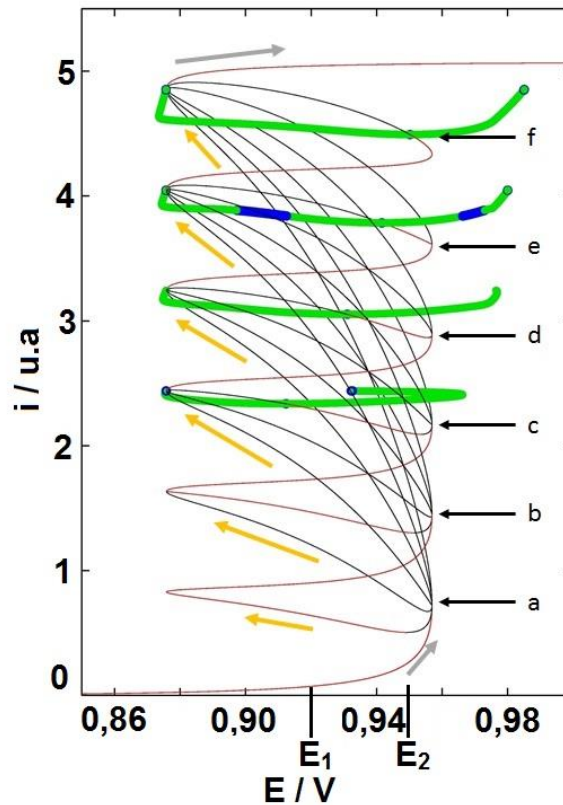


Figure 60 : Diagramme de bifurcations pour 6 microélectrodes couplées. Les flèches grises indiquent le sens pour le début et la fin du diagramme. Les lettres en minuscules correspondent aux différents points de bifurcation. Les flèches jaunes sont les branches obtenues après le point de bifurcation « a ».

Le diagramme de bifurcation obtenu avec six électrodes couplées est présenté sur la Figure 60. Les branches correspondant à des solutions stables du système d'équations sont tracées en rouge et les branches correspondant à des états instables en noir. Ces diagrammes révèlent :

-L'apparition d'une zone de bistabilité à courant imposé. Par exemple, pour un courant appliqué de 0,6 u.a, le système de microélectrodes peut adopter deux configurations : une première configuration où les six électrodes sont toutes dans l'état passif à un potentiel ( $E_2$ ) d'environ 0,958 V et une autre configuration où une microélectrode est sur sa branche de résistance différentielle négative, les cinq autres électrodes étant dans l'état passif à un potentiel ( $E_1$ ) de 0,92 V. La largeur de cette zone de bistabilité diminue quand le nombre d'électrodes activées augmente.

-La présence de bifurcations de Hopf lorsqu'au moins trois électrodes sont activées. Les valeurs de potentiel maximum et minimum des cycles limites correspondants sont représentées en vert sur le diagramme de bifurcation. Un exemple d'oscillations obtenues est donné sur la Figure 61 pour cinq microélectrodes activées. La microélectrode de courant intermédiaire subit des oscillations de grande amplitude alors que les microélectrodes dans les états actif et passif oscillent en opposition de phase. On peut voir également sur le diagramme que les cycles d'oscillations peuvent coexister avec des branches instables, ce qui peut donner lieu à des signaux temporels complexes.

-Quand cinq microélectrodes sont activées un doublage de fréquence peut être obtenu (points en bleu sur la Figure 60).

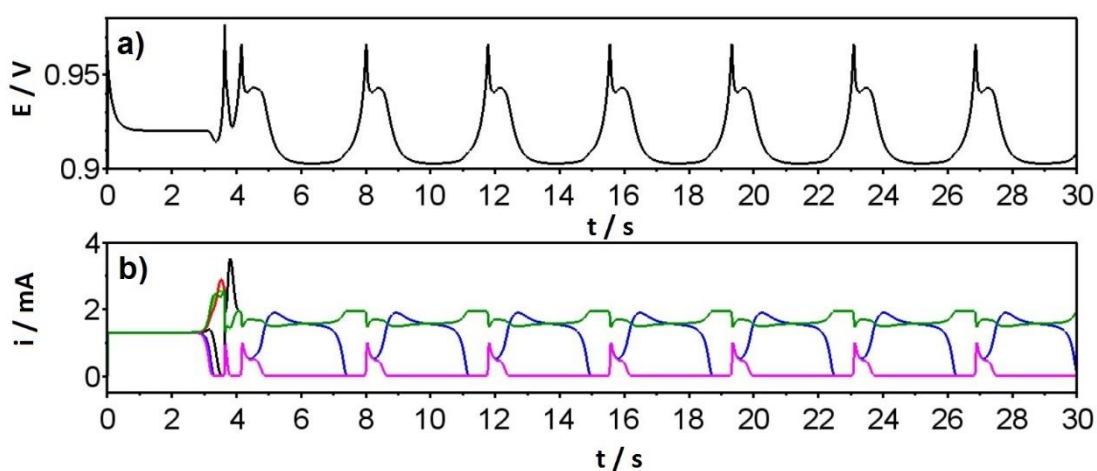


Figure 61 : Simulation obtenue à partir du modèle simplifié de Koper et al. (Explicité par les équations 19-22) de l'oxydation de CO pour un système de six microélectrodes globalement couplées ; a) série temporelle du potentiel obtenue à un courant appliqué constant de 3,9 u. a et b) la distribution de courant associée à la série temporelle du potentiel.

La succession des bifurcations de Hopf lorsque le courant augmente paraît en bon accord avec les données expérimentales de la Figure 58.

## **5.2. Influence de la présence d'une faible concentration de chlorures sur la dynamique des phénomènes coopératifs quand plusieurs microélectrodes sont couplées.**

Dans le cas d'une seule microélectrode, l'ajout d'une faible concentration de chlorures a des conséquences drastiques sur les fluctuations de potentiel observées au voisinage du seuil d'instabilité (section 4.4 et 4.3). Dans cette partie, nous avons étudié le comportement coopératif de microélectrodes de Pt globalement couplées lors de l'oxydation de CO en présence d'une faible concentration en chlorures.

### **5.2.1. Effet de la présence d'une faible concentration de chlorures sur les phénomènes coopératifs pour deux, trois ou quatre microélectrodes couplées lors de l'oxydation de CO dans 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Lors de l'oxydation de CO dans 50mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le diamètre de 10 μm de la microélectrode de Pt est nettement en dessous de la taille critique de l'électrode nécessaire à la formation de domaines auto-organisés (section 3.3). En mode galvanostatique, le potentiel d'une microélectrode de Pt ne présente donc pas de fluctuations ni d'oscillations même lorsque l'oxydation de CO se produit en présence de chlorures. Nous allons montrer que plusieurs électrodes couplées globalement présentent des oscillations régulières de potentiel lors de l'oxydation de CO en présence de chlorures.

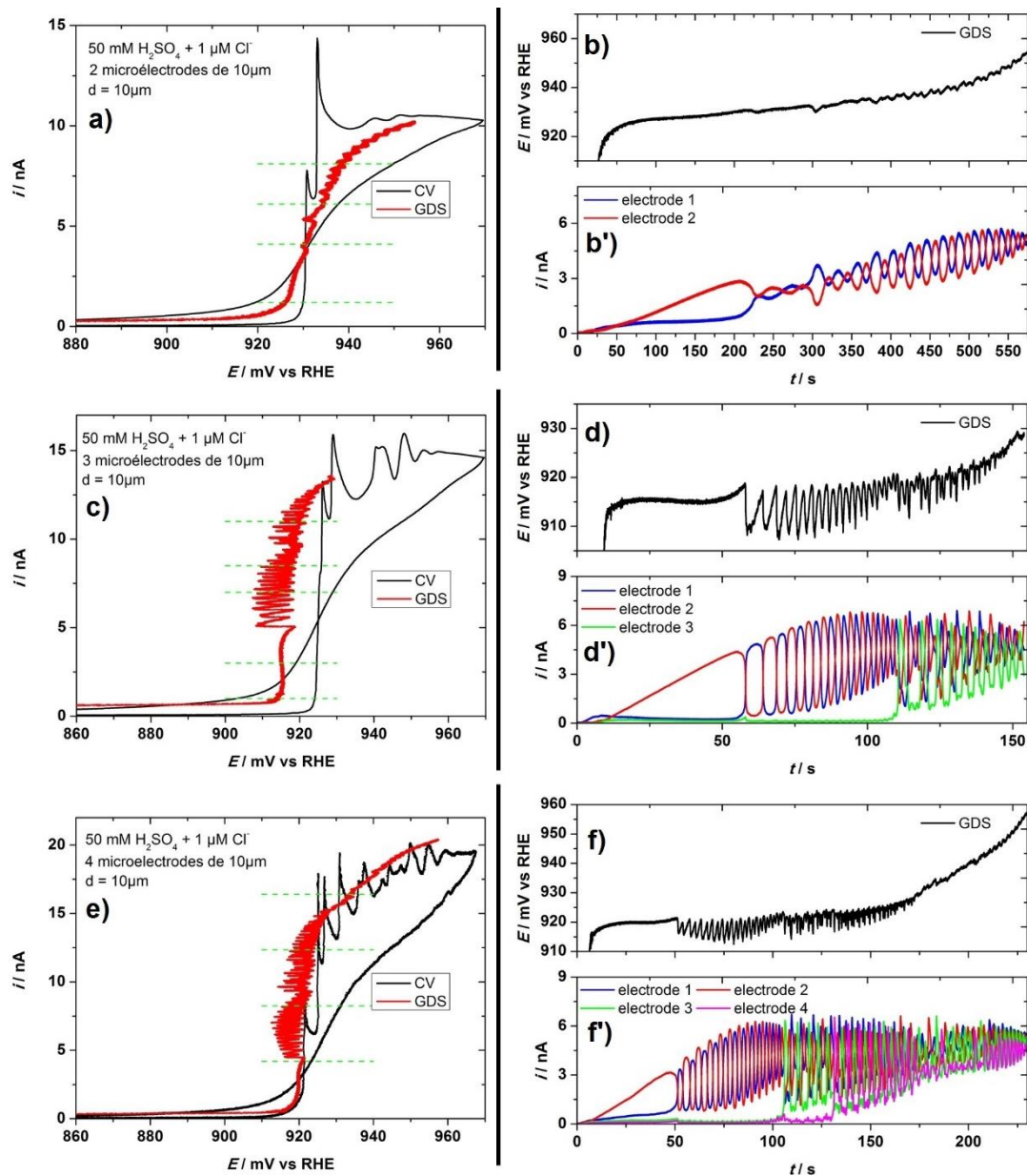


Figure 62 : a, c, e) Courbes voltampérométriques mesurées à  $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges) pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO pour a) deux microélectrodes, c) trois microélectrodes et e) quatre microélectrodes de platine globalement couplées. Les traits en pointillés vert indiquent les valeurs de courant pour lesquelles une série temporelle du potentiel (voir Figure 63) a été enregistrée.

b, d, f) Courbes galvanodynamiques (GDS, courbes noires) ; b'), d') et f') les distributions de courant associées durant le balayage en courant (courbes bleues, rouges, verte et magenta) pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$

*saturé en CO pour a) deux microélectrodes, c) trois microélectrodes et e) quatre microélectrodes de platine globalement couplées.*

Les résultats typiques obtenus dans un électrolyte de 50 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  en présence de chlorures quand plusieurs microélectrodes sont couplées sont représentés sur la Figure 62. Lorsque le potentiel est contrôlé, (CV, courbes noires de la Figure 62, panneaux a, c et e), la disparition de la bistabilité et l'apparition d'oscillations de courant lors du balayage vers les potentiels positifs sont observés, comme cela a été le cas avec une seule microélectrode (cf Figure 40, c chapitre 4). Lors du balayage galvanodynamique, le potentiel ne présente pas d'oscillations ou de fluctuations notables lorsqu'une seule microélectrode est activée (courbes rouges, de la Figure 62, panneaux a, c et e, en-dessous de 5 nA). Par contre, des oscillations régulières de potentiel apparaissent lorsqu'au moins deux microélectrodes sont activées ce qui suggère que ces oscillations sont provoquées par l'interaction entre la cinétique non linéaire de la réaction d'oxydation de CO en présence de chlorures et le couplage global des microélectrodes. La distribution de courant entre les microélectrodes (Figure 62, panneaux b, d et f), révèle que les oscillations de potentiel qui apparaissent lorsqu'au moins deux électrodes sont activées sont associées à des échanges réguliers entre les microélectrodes. La fréquence et la complexité des oscillations de courant et de potentiel durant ces échanges dépend du nombre d'électrodes activées.

Les séries temporelles à courant constant dans l'électrolyte de 50 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont été mesurées et les résultats typiques obtenus sont présentés sur la Figure 63 et les résultats globaux sont montrés dans l'Annexe 15, l'Annexe 16 et l'Annexe 17. Ainsi lorsque deux électrodes sont globalement couplées (Figure 63 a), les oscillations de potentiel corrélées aux échanges entre les deux microélectrodes sont clairement visibles. Au contraire, lorsque quatre microélectrodes sont activées (Figure 63, b), les oscillations de courant ne semblent provoquer que des fluctuations de potentiel de très faible amplitude. Dans la plupart des cas, les oscillations disparaissent après environ 100 s à cause de la dérive du potentiel (voir Annexe 15, Annexe 16 et Annexe 17). Les échanges réguliers entre les microélectrodes sont attribués à l'adsorption des chlorures sur les sites vacants de Pt des microélectrodes actives, ce qui fait diminuer le courant d'oxydation de CO. Cette diminution de courant est compensée par l'augmentation du courant d'une autre microélectrode.



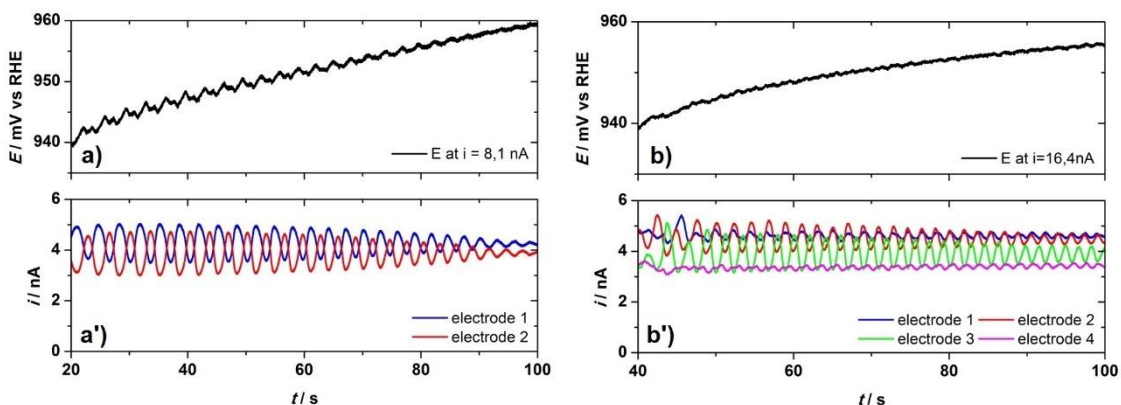


Figure 63 : a) et b) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant appliqué à des microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans 50 mM d' $H_2SO_4$  + 1  $\mu M$  d' $Cl^-$  saturé en CO ; a') et b') les distributions de courant associées (en bas, courbes rouges, bleues, verte ou magenta). a) pour deux microélectrodes couplées à  $i=8,15$  nA ; b) pour quatre microélectrodes à  $i=16,4$  nA.

### **5.2.2. Effet de la présence d'une faible concentration de chlorures sur les phénomènes coopératifs pour deux, trois ou quatre microélectrodes couplées dans 0,5 mM d' $H_2SO_4$ .**

Les données obtenues lors de l'électrooxydation de CO dans un électrolyte, de 0,5 mM d'acide sulfurique + 1  $\mu M$  de chlorures, saturé en CO pour deux, trois ou quatre microélectrodes globalement couplées sont présentées sur la Figure 64. Comme dans le cas d'une seule microélectrode, les courbes de voltampérométrie cyclique (courbes noires de la Figure 64, panneaux a, c et e) mesurées en présence de chlorures présentent des oscillations de courant qui émergent sur la branche active lors du balayage retour. On peut noter que l'amplitude des oscillations n'augmente pas avec le nombre d'électrodes couplées croît, ce qui est attribué au fait que le courant observé est la somme des courants des microélectrodes oscillants de manière indépendante avec leurs propres fréquences et phase en l'absence de couplage entre les électrodes quand le potentiel est contrôlé.

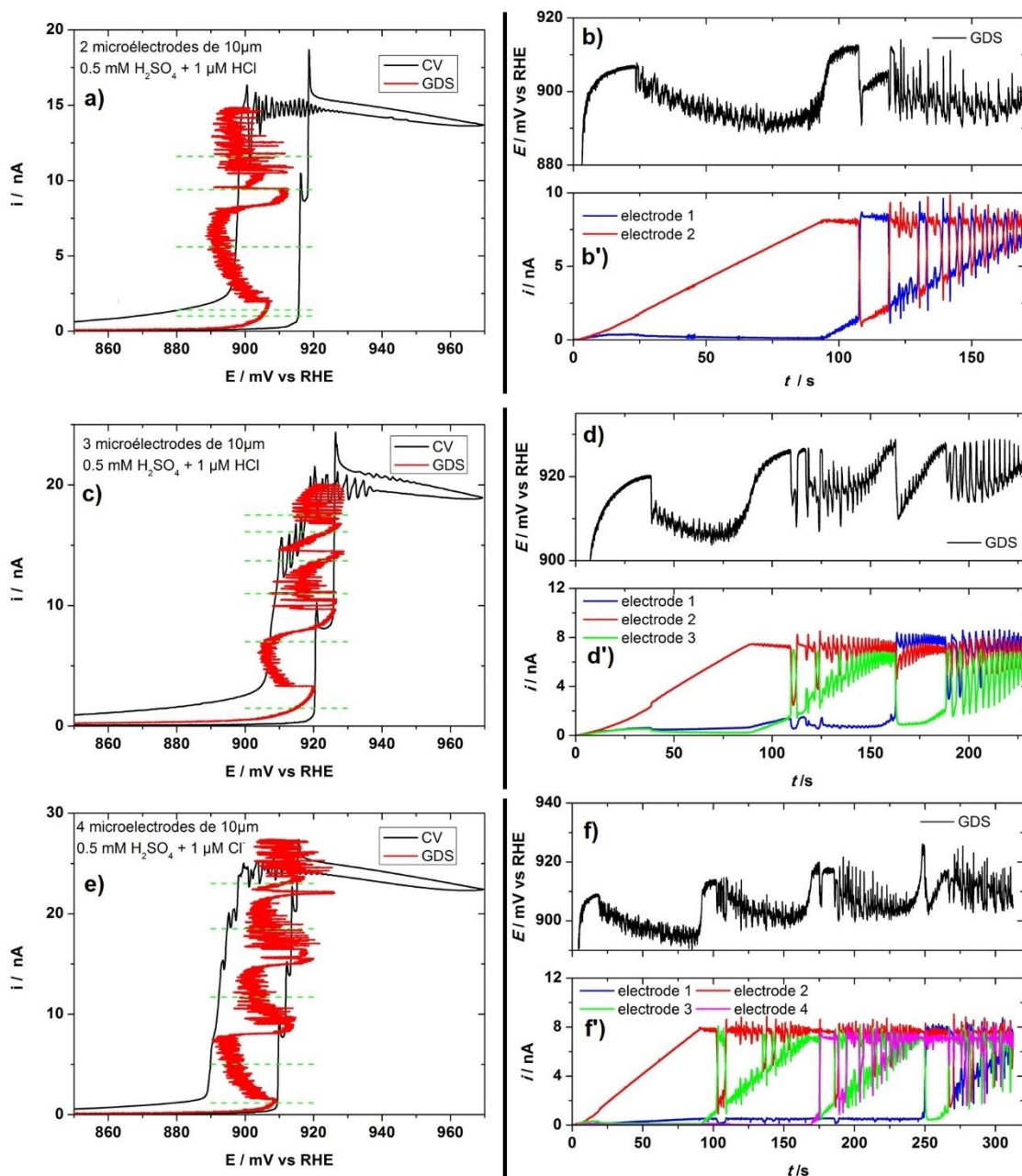


Figure 64 : a, c et e) Courbes voltampérométriques mesurées à  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (CV, courbes noires) et courbes galvanodynamiques (GDS, courbes rouges) pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de  $0,5 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO pour a) deux microélectrodes, c) trois microélectrodes et e) quatre microélectrodes de platine globalement couplées. Les traits en pointillés verts indiquent les courants pour lesquels une série temporelle du potentiel a été enregistrée.

b), d) et f) Courbes galvanodynamiques (GDS, courbes noires) ; b'), d') et f') distribution de courant durant le balayage en courant (courbes bleues, rouges, verte et magenta) pour la réaction d'oxydation de CO dans un électrolyte de  $0,5 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO pour

*b) deux microélectrodes, d) trois microélectrodes et f) quatre microélectrodes de platine globalement couplées.*

Quand le courant est contrôlé (courbes rouges de la Figure 64, panneaux a, c et e), on peut noter que la succession des branches de résistance différentielle négative ainsi que l'activation séquentielle des microélectrodes sont conservées. Quand le courant est contrôlé, et qu'une seule électrode est activée, des fluctuations plus ou moins régulières de potentiel sont présentes sur la branche de résistance différentielle négative. Ces fluctuations sont similaires à celles observées pour une seule microélectrode [cf. chapitre 4]. Des oscillations de potentiel complexes apparaissent quand le nombre d'électrodes activées est supérieur ou égal à deux. En effet, les oscillations de potentiel et de courant semblent influencées par la dynamique des domaines auto-organisés qui se produit « intra-électrode », ce qui rend les oscillations beaucoup moins régulières que celles obtenues dans 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A partir de l'activation de la troisième électrode les échanges deviennent plus complexes, ils peuvent se produire entre tous les éléments déjà actifs (Figure 64 d, entre 160 et 180 s), entre l'élément en cours d'activation et un des éléments inactifs (Figure 64 f, entre 180 et 190 s) ou même avec les deux éléments actifs (Figure 64 d, à partir de 180 s).

Les séries temporelles typiques du potentiel à courant appliqué constant enregistrées à une fréquence de 200 Hz durant 20 minutes environ sont représentées sur la Figure 65, la Figure 66, la Figure 67 et la Figure 68. Les résultats globaux obtenus pour deux, trois et quatre microélectrodes globalement couplées sont présentés dans l'Annexe 18, l'Annexe 19 et l'Annexe 20 respectivement. Les séries temporelles ont permis d'observer plusieurs comportements dynamiques différents, suivant la densité de courant appliquée et le nombre de microélectrodes présentes dans le système.

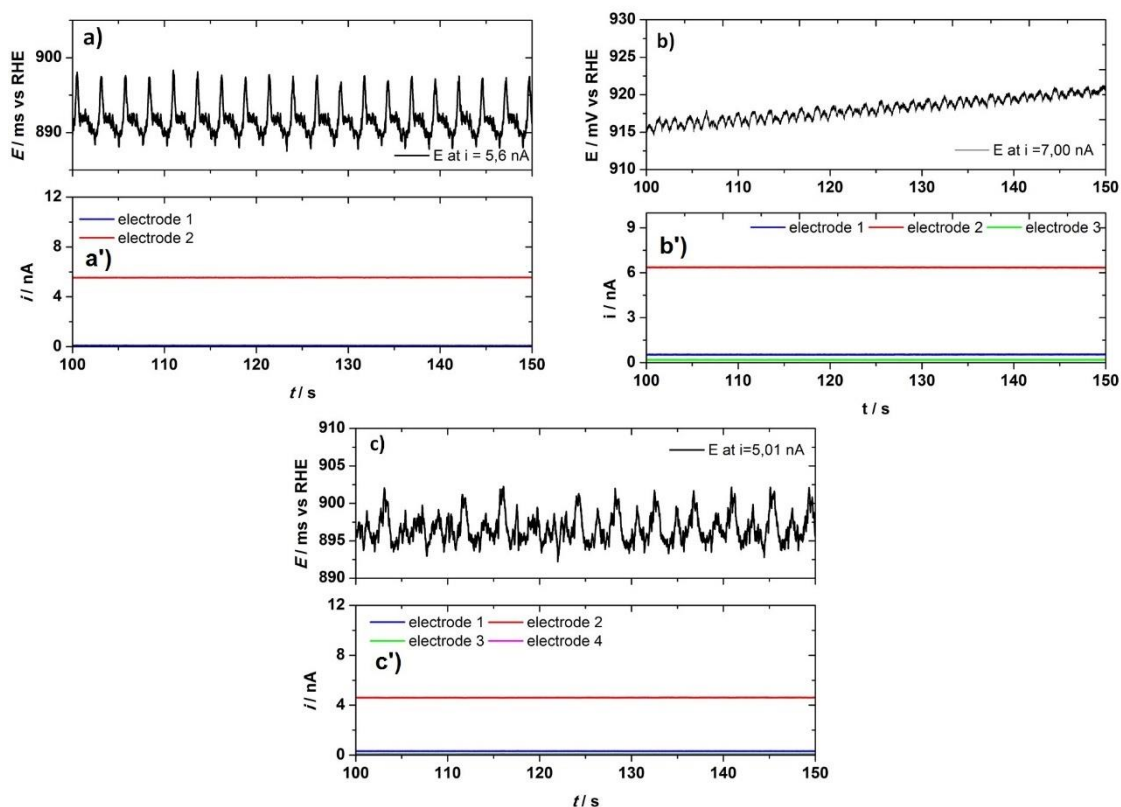


Figure 65 : a), b) et c) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant constant appliqué durant la réaction d'électrooxydation de CO dans 0,5 mM d' $H_2SO_4$  + 1  $\mu M$  d' $Cl^-$  saturé en CO ; a'), b') et c') les distributions de courant associées (courbes rouges, bleues, vertes et magentas) pour a) deux microélectrodes ; b) trois microélectrodes et c) quatre microélectrodes globalement couplées (a)  $i=5,6$  nA ; b)  $i=7,0$  nA et c)  $i=5,01$  nA).

Lorsqu'une seule électrode est activée (Figure 65), des oscillations plus ou moins régulières et de faible amplitude sont enregistrées et attribuées à la dynamique des domaines auto-organisés sur une seule microélectrode en présence de chlorures. Les courants individuels de toutes les microélectrodes restent approximativement constants, ce qui confirme que les oscillations de potentiel ne sont associées qu'à des processus intra-électrode.

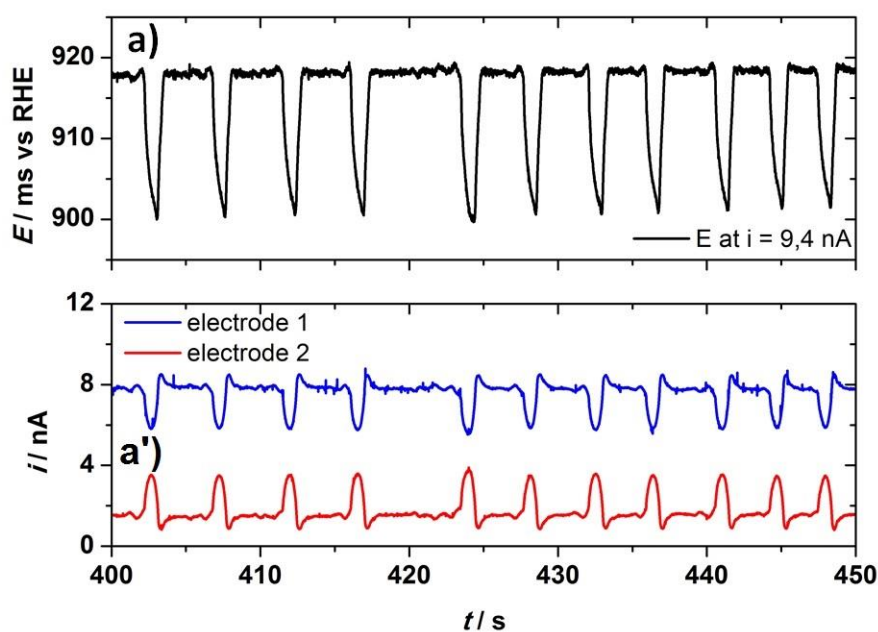


Figure 66 : a) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant constant de 9,4 nA appliqué à deux microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'electrooxydation de CO dans 0,5 mM d' $H_2SO_4$  + 1  $\mu M$  d' $Cl^-$  saturé en CO ; a') la distribution de courant associée (courbes rouges et bleues).

Lorsque deux microélectrodes sont activées, l'amplitude des oscillations de potentiel augmente et des fluctuations/oscillations du courant individuels des électrodes apparaissent. Sur la Figure 66, le potentiel présente à la fois des fluctuations de faible amplitude irrégulières et des pics de 20 mV d'amplitude à faible fréquence. Les séries temporelles des courants individuels présentent également des pics de courant parfaitement corrélés avec les pics de potentiel, mais sans jamais s'échanger. Le spectre de densité de puissance correspondant révèle une augmentation de la contribution aux basses fréquences (voir la Figure 69).

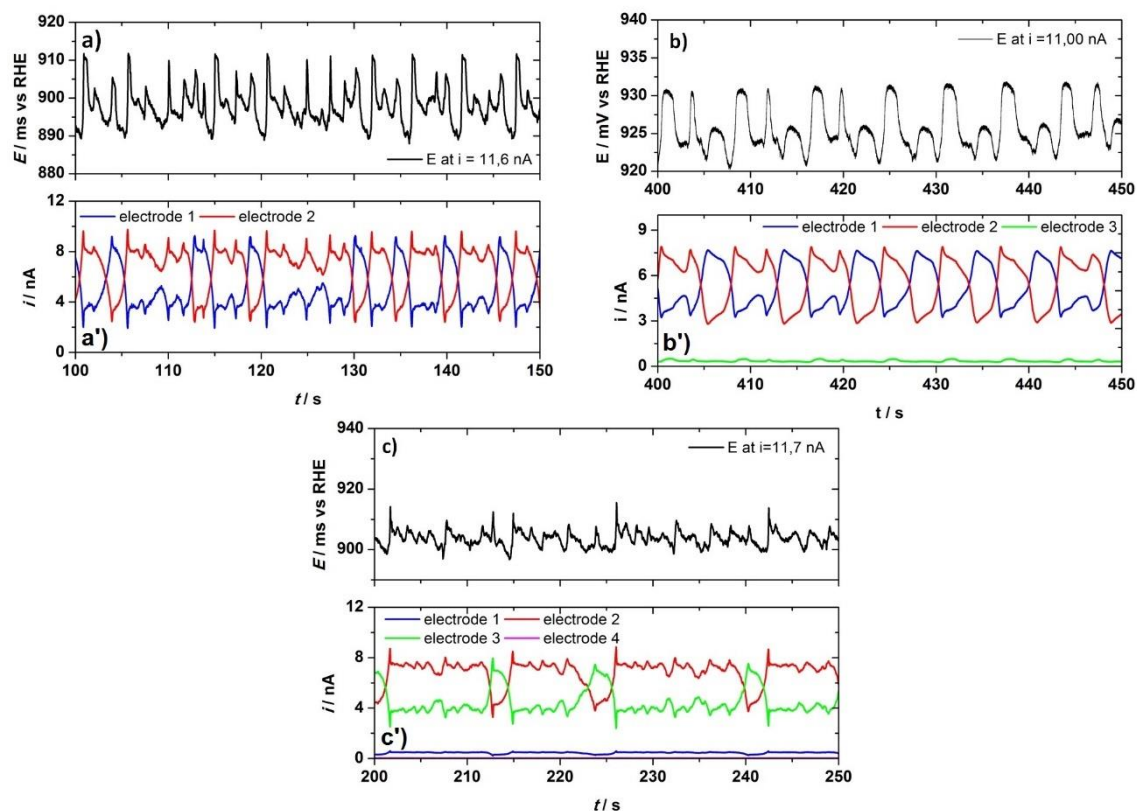


Figure 67 : a), b) et c) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant constant appliqué durant la réaction d'électrooxydation de CO dans 0,5 mM d' $H_2SO_4$  + 1  $\mu M$  d' $Cl^-$  saturé en CO ; a'), b') et c') les distributions de courant associées (courbes rouges, bleues, vertes et magentas) à a) deux microélectrodes ; b) trois microélectrodes et c) quatre microélectrodes globalement couplées (a)  $i=11,6$  nA ; b)  $i=11,0$  nA et c)  $i=11,7$  nA) ; où deux microélectrodes sont actives.

Dans le cas de la Figure 67, ce comportement dynamique fait intervenir des échanges complexes et irréguliers entre deux électrodes activées. Ces échanges résultent de l'interaction entre la dynamique des processus intra et inter-électrodes. Puisque seulement deux électrodes sont activées, les valeurs des courants individuels sont forcément anti-corrélées.



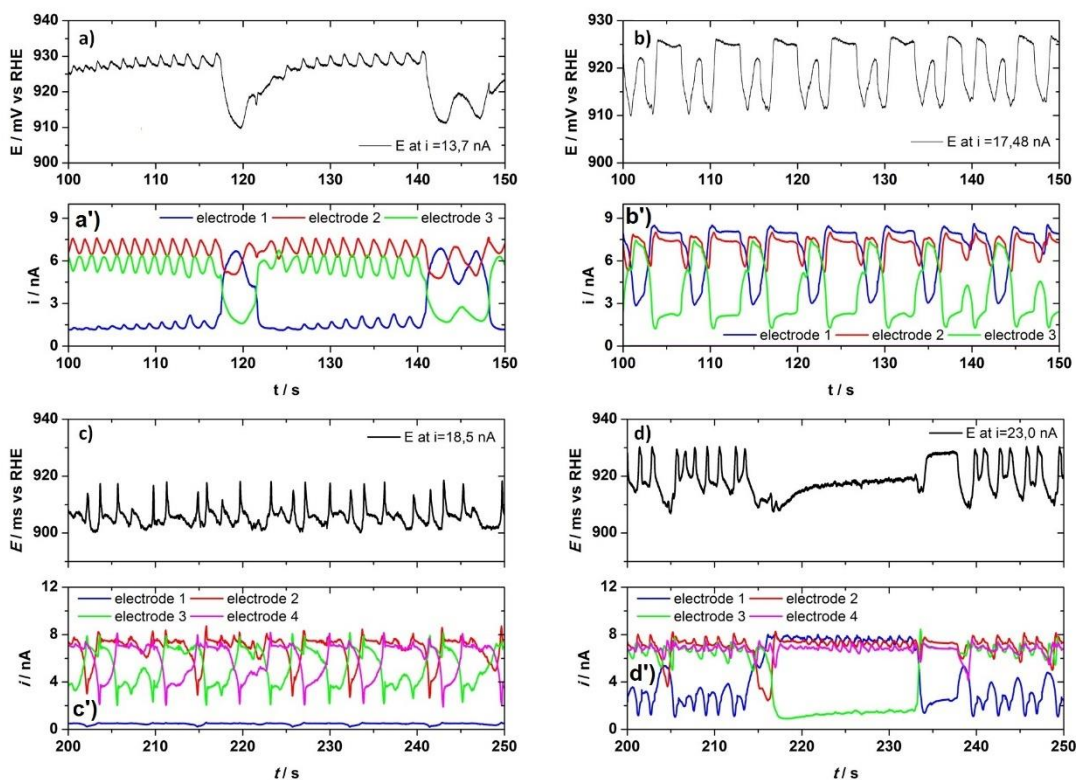


Figure 68 : a), b), c) et d) Séries temporelles du potentiel (courbes noires) pour un courant constant appliqué durant la réaction d'électrooxydation de CO dans  $0,5 \text{ mM}$  d' $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \mu\text{M}$  d' $\text{Cl}^-$  saturé en CO ; a'), b'), c') et d') les distributions de courant associées (courbes rouges, bleues, vertes et magentas) à a et b) trois microélectrodes ; c) et d) quatre microélectrodes globalement couplées (a)  $i=13,7 \text{ nA}$  ; b)  $i=17,48 \text{ nA}$  c)  $i=18,5 \text{ nA}$  et d)  $i=23,0 \text{ nA}$ ).

Enfin lorsqu'au moins trois électrodes sont activées (Figure 68) les valeurs de courant sont successivement corrélées les unes avec les autres de manière plus ou moins régulière.

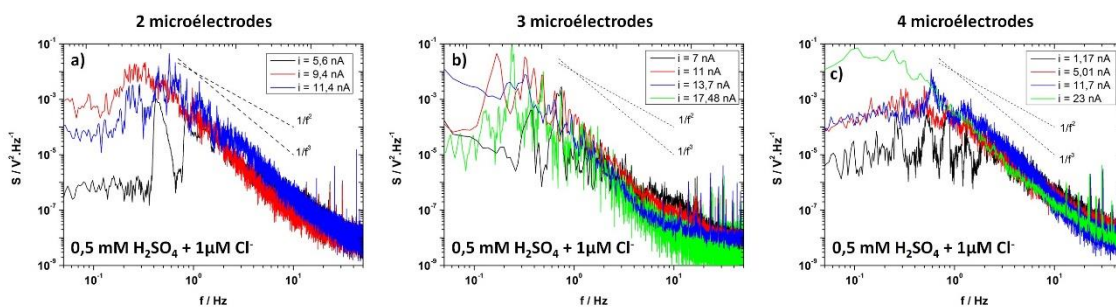


Figure 69 : Spectres de densité de puissance associés aux séries temporelles du potentiel des Figures 10, 11, 12 et 13. a) pour 2 microélectrodes ; b) pour 3 microélectrodes et c) pour 4 microélectrodes globalement couplées.

Les spectres de densité de puissance (Figure 69) associés aux séries temporelles présentées sur la Figure 65, la Figure 66, la Figure 67 et la Figure 68, permettent d'observer l'apparition d'un maximum large à faible fréquence comprenant un ou plusieurs pics caractéristiques.

Des simulations, utilisant la méthode des éléments finis, des courbes courant-potential permettent de mieux comprendre l'influence des chlorures sur le comportement coopératif de deux microélectrodes. Les simulations (Figure 70) permettent de reproduire plusieurs phénomènes observés expérimentalement. Lors du balayage de courant, les oscillations de potentiel intra-électrode sont obtenues lorsqu'une seule microélectrode est activée. Lors de l'activation de la deuxième microélectrode, la forme des oscillations devient plus complexe, et les oscillations dues au mouvement des domaines intra-électrodes se couplent avec les processus d'échanges dynamique inter-électrodes (Figure 70, panneaux a et b, à partir de 36 s). L'échange entre les électrodes est provoqué par la lente augmentation du taux de couverture en chlorures à la surface d'une microélectrode dans l'état actif qui tend à diminuer le courant Faradique qui peut être fourni par une microélectrode. Lorsqu'une électrode recouverte par les chlorures passe sur la branche intermédiaire de courant, la réadsorption de CO permet de déplacer partiellement les chlorures adsorbés et de régénérer ainsi son activité.

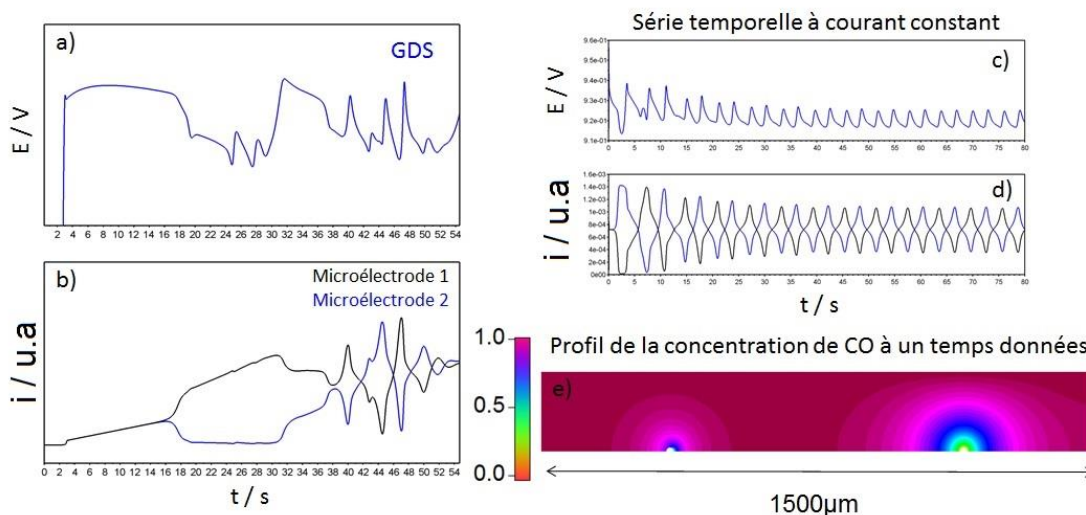


Figure 70 : a) Simulation par des méthodes d'éléments finis des courbes de balayages de courant lors de l'oxydation de CO pour un système de deux microélectrodes globalement couplées en présence d' $1 \mu\text{M}$  de chlorures) ; b) distribution du courant entre les deux microélectrodes du système durant le balayage en courant. c) série temporelle du potentiel obtenue à un courant appliqué constant et d) la distribution de courant associée



à la série temporelle du potentiel. e) profil de la concentration de CO à un temps donné de la série temporelle.

Les comportements coopératifs observés avec trois microélectrodes couplées en présence de chlorures ont pu être reproduits avec le modèle champ-moyen discuté dans la section 4.4.

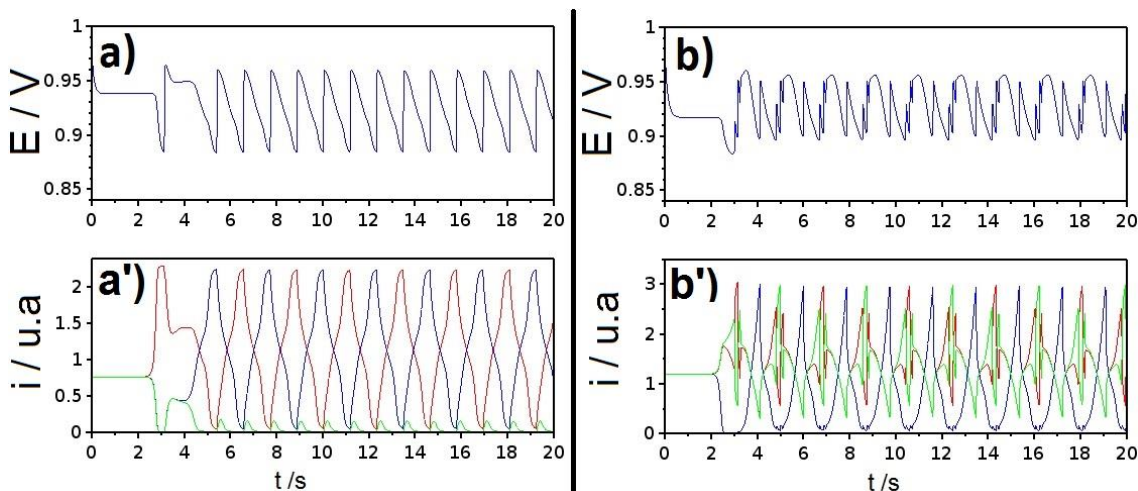


Figure 71 : Simulation pour 3 microélectrodes en présence d'une faible concentration de chlorure ; a) et b) correspondent aux séries temporelles du potentiel et a') et b') correspondent aux distributions du courant entre les microélectrodes du système. a) pour un courant appliqué de 2,25 u.a et b) pour un courant appliqué de 3.6 u.a.

Les séries temporelles du potentiel obtenues à partir des simulations champ moyen pour 3 microélectrodes couplées sont présentées sur la Figure 71, panneaux a et b. Là encore, les simulations permettent de rendre compte partiellement des phénomènes observés expérimentalement. Dans le cas où deux microélectrodes sont activées (Figure 71, a) les oscillations de potentiel sont composées d'une augmentation rapide de potentiel puis d'un lent retour au potentiel de départ comme observé sur la Figure 65, b. Les courbes de distribution du courant associées à ces séries temporelles comportent aussi des similitudes avec celle simulées sur la Figure 71, a' avec des oscillations de courant anti-corrélées entre deux microélectrodes alors qu'une autre se trouve dans l'état passif. Quand trois microélectrodes sont activées (Figure 71, b') les oscillations de potentiel ont une forme plus complexe et les courbes de distribution de courant montrent des phénomènes

d'activations et d'échanges complexes entre les trois électrodes du système, à similaire à ceux représentés sur la Figure 68.

Pour résumer, de nouveaux phénomènes complexes émergent lors de l'électrooxydation de CO en présence de chlorures dans 0,5mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous l'effet du couplage global des microélectrodes. Le comportement coopératif est clairement influencé par l'interaction entre la dynamique des processus intra et inter-électrodes.

### **5.3. Conclusion**

Dans ce chapitre, l'émergence de phénomènes coopératifs a été étudiée lors la réaction d'électrooxydation de CO sur plusieurs microélectrodes couplées. Nous avons pu montrer que le couplage de plusieurs microélectrodes de Pt modifie la dynamique des fluctuations de potentiel, la dépendance en fréquence passant de  $1/f^2$  à  $1/f^3$ . L'activation séquentielle des microélectrodes est conservée quand le nombre de microélectrode augmente, des oscillations de potentiel régulières et de grande amplitude apparaissant quand le nombre d'électrodes bistables activées et globalement couplées est supérieur à cinq.

En présence de chlorures, la dynamique du réseau de microélectrodes est également affectée. En l'absence de formation de domaines auto-organisés sur une seule microélectrode, nous avons pu mettre en évidence une dynamique d'échange plus ou moins régulière entre les électrodes. A faible concentration en acide sulfurique, le comportement coopératif se complexifie et résulte de l'interaction entre la dynamique des processus intra et inter-électrodes.

Il sera alors intéressant de pouvoir observer l'effet des chlorures sur un système plus important comprenant plus de quatre microélectrodes globalement couplées. L'utilisation d'un réseau de 25 microélectrodes dans sa globalité permettra aussi d'étoffer la connaissance sur les systèmes d'éléments globalement couplés qui possède une cinétique non-linéaire. Plusieurs voies peuvent être empruntées, grâce aux réseaux de microélectrodes il est possible d'imaginer l'introduction de couplage par diffusion ou migration en jouant sur la distance inter-électrode. En plus de cela, nous pourrions tenter de comprendre si le couplage par diffusion à un lien avec l'activation séquentielle des éléments en utilisant des objets qui sont placés à des distances différentes les uns des autres. Nous avons pu mettre en évidence l'impact majeur de l'introduction de faible quantité de chlorures dans

l'électrolyte support, nous pourrions alors utiliser d'autres anions mettre en relation l'énergie d'adsorption de l'anion sur la surface de platine et la dynamique oscillatoire engendrée.

# Conclusions générales et perspectives

Au cours de cette thèse nous avons étudié le comportement coopératif de microélectrodes de Pt lors de la réaction d'électrooxydation de CO. Cette réaction présente une cinétique bistable qui se manifeste par une branche de résistance différentielle négative en forme de S (S-NDR) dans les courbes courant-potentiel.

L'étude de la réaction d'électrooxydation du CO sur des microélectrodes de différents diamètres et en variant la concentration d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans la solution électrolytique a permis de mettre en évidence l'existence d'une taille critique de microélectrode au-dessus de laquelle la réaction donne lieu à la formation de domaines auto-organisés lorsque le courant est contrôlé. Cette taille critique dépend de la concentration en acide sulfurique. Pour des microélectrodes dont le diamètre est proche de la valeur critique, le système présente des fluctuations de potentiel de faible amplitude ayant une dépendance en fréquence en  $1/f^2$  sur une large gamme de fréquences. Ces fluctuations de potentiel sont attribuées à l'amplification des fluctuations moléculaires au voisinage de l'instabilité spatiale.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la présence d'une faible concentration en chlorures dans la solution sur le comportement dynamique de la réaction d'oxydation du CO sur des microélectrodes de Pt. Les chlorures, qui s'adsorbent fortement sur la surface de Pt, sont en compétition avec l'adsorption de CO et la formation des hydroxydes de Pt. La présence de chlorures a pour effet de diminuer la largeur de la fenêtre de bistabilité voire de la faire disparaître. De plus, les fluctuations de potentiel irrégulières observées au voisinage du seuil de l'instabilité spatiale lorsque le courant est contrôlé deviennent des oscillations plus ou moins régulières avec des fréquences de l'ordre de 0,1 ou 1 Hz. Ces oscillations sont attribuées à la mise en mouvement des domaines auto-organisés à la surface des microélectrodes. En mode potentiostatique, la présence d'oscillations de courant observées dépend de la concentration en acide sulfurique suggérant une cinétique d'adsorption des chlorures qui dépend de manière non-linéaire du taux de couverture en CO pour une concentration d'acide sulfurique de 0,5 mM.

L'étude de la réaction d'électrooxydation de CO à courant contrôlé sur quatorze microélectrodes court-circuitées a permis de confirmer l'activation séquentielle des microélectrodes lorsque le courant appliqué augmente. Lorsque deux, trois ou quatre microélectrodes bruitées sont globalement couplées la dynamique des fluctuations de potentiel est affectée par le couplage et présente une dépendance en  $1/f^3$ .

Pour quatorze microélectrodes couplées, l'émergence d'oscillations régulières de de potentiel est observée lorsqu'au moins cinq microélectrodes sont activées. Ce phénomène a été mis en évidence et expliquée à l'aide d'un diagramme de bifurcation.

Enfin en présence d'une faible concentration en chlorures, l'apparition d'un régime d'échange dynamique complexe entre les microélectrodes a pu être mis en évidence. La dynamique du système est alors influencée par les processus inter et intra électrodes quand la formation de domaines auto-organisés à la surface d'une microélectrode est possible.

A l'avenir, il serait intéressant de pouvoir étudier des ultra-microélectrodes de taille inférieure au micromètre afin d'observer et comprendre la dynamique du système en l'absence de l'instabilité spatiale. La réalisation de microélectrode de platine à l'aide d'un étireur de pipette (dont la taille peut aller jusqu'à quelques centaines de nanomètres de diamètre) est une méthode qui mérite d'être poursuivie, mais qui nécessite une période de réglage avant de pouvoir produire des microélectrodes de qualité.

À la vue de l'influence importante de la composition de l'électrolyte support, un axe de recherche qui pourrait s'avérer intéressant serait de réaliser une étude dans d'autres électrolytes supports afin de mieux comprendre l'influence du pH sur la dynamique du système. Le développement d'une méthode permettant de purifier l'acide perchlorique, afin d'en éliminer toutes les traces de chlorures, nous donnerait accès à des informations qualitative sur l'effet du pH lors de la réaction d'électrooxydation de CO sur le Pt. Il est aussi possible d'imaginer introduire des anions qui présentent différentes affinités avec la surface de Platine.

## Bibliographie

1. Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M. & Van Schalkwijk, W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.* **4**, 366–377 (2005).
2. Arrigan, D. W. M. Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications. *The Analyst* **129**, 1157 (2004).
3. Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M. & Zhang, X. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2682 (2011).
4. Wang, Y. *et al.* Optimizing Single-Walled Carbon Nanotube Films for Applications in Electroluminescent Devices. *Adv. Mater.* **20**, 4442–4449 (2008).
5. Debe, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature* **486**, 43–51 (2012).
6. Ordeig, O., Del Campo, J., Muñoz, F. X., Banks, C. E. & Compton, R. G. Electroanalysis Utilizing Amperometric Microdisk Electrode Arrays. *Electroanalysis* **19**, 1973–1986 (2007).
7. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*. (John Wiley & Sons, 2001).
8. Newman, J. & Thomas-Alyea, K. E. *Electrochemical Systems, 3rd Edition*. (John Wiley & Sons, 2004).
9. Singh, P. S. & Lemay, S. G. Stochastic processes in electrochemistry. *Anal. Chem.* **88**, 5017–5027 (2016).
10. Yadav, N. & Srivastava, P. K. Growth of spherulitic crystal patterns in a Belousov–Zhabotinski type reaction system. *New J. Chem.* **35**, 1080 (2011).
11. Cervellati, R. & Furrow, S. D. Effects of additives on the oscillations of the Briggs-

- Rauscher reaction. *Russ. J. Phys. Chem. A* **87**, 2121–2126 (2013).
12. Cross, M. C. & Hohenberg, P. C. Pattern formation outside of equilibrium. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 851–1112 (1993).
  13. Imbihl, R. & Ertl, G. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **95**, 697–733 (1995).
  14. Strogatz, S. H. Exploring complex Networks. *Nature* **410**, 268 (2001).
  15. Murray, J. D. *Mathematical biology*. **17**, (Springer, 2002).
  16. Maillard, F. *et al.* Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discuss.* **125**, 357 (2004).
  17. Lebedeva, N. P., Koper, M. T. M., Feliu, J. M. & Van Santen, R. A. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt (111). *J. Electroanal. Chem.* **524**, 242–251 (2002).
  18. Markovic, N. M. *et al.* Electrooxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. *Electrochem. Acta* **40**, 91–98 (1995).
  19. Ertl, G. Reactions at surfaces: from atoms to complexity. *Nobel Lect.* 116–139 (2007).
  20. Lauterbach, J., Krischer, K., Rotermund, H. H. & Ertl, G. Catalytic Oxidation of CO on Platinum. *Science* **264**, 1 (1994).
  21. Bockris, J. O., White, R. E. & Conway, B. E. *Modern aspects of electrochemistry No. 32*. (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002).
  22. Koper, M. T. M. in *advances in chemical physics* **92**, 161–298 (John Wiley & Sons, 1996).
  23. Strasser, P., Eiswirth, M. & Koper, M. T. Mechanistic classification of electrochemical oscillators—an operational experimental strategy. *J. Electroanal. Chem.* **478**, 50–66 (1999).
  24. Koper, M. T. M., Schmidt, T. J., Marković, N. M. & Ross, P. N. Potential Oscillations

- and S-Shaped Polarization Curve in the Continuous Electro-oxidation of CO on Platinum Single-crystal Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **105**, 8381–8386 (2001).
25. Malkhandi, S., Bonnefont, A. & Krischer, K. Strictly potentiostatic current oscillations during bulk CO electro-oxidation on platinum in the presence of inhibiting anions. *Electrochem. Commun.* **7**, 710–716 (2005).
  26. Villegas, I., Gao, X. & Weaver, M. J. Local structure and phase transitions within ordered electrochemical adlayers: some new insights from in situ scanning tunneling microscopy. *Electrochem. Acta* **40**, 1267–1275 (1995).
  27. Villegas, I. & Weaver, M. J. Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **101**, 1648 (1994).
  28. Ackermann, M. D. *et al.* Structure and Reactivity of Surface Oxides on Pt(110) during Catalytic CO Oxidation. *Phys. Rev. Lett.* **95**, (2005).
  29. Van der Niet, M. J. T. C., Den Dunnen, A., Juurlink, L. B. F. & Koper, M. T. M. Co-adsorption of O and H<sub>2</sub>O on Nanostructured Platinum Surfaces: Does OH Form at Steps? *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6572–6575 (2010).
  30. Ellinger, C., Stierle, A., Robinson, I. K., Nefedov, A. & Dosch, H. Atmospheric pressure oxidation of Pt(111). *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 184013 (2008).
  31. Bergelin, M., Herrero, E., Feliu, J. M. & Wasberg, M. Oxidation of CO adlayers on Pt (111) at low potentials: an impinging jet study in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte with mathematical modeling of the current transients. *J. Electroanal. Chem.* **467**, 74–84 (1999).
  32. Malkhandi, S., Bonnefont, A. & Krischer, K. Dynamic instabilities during the continuous electro-oxidation of CO on poly- and single crystalline Pt electrodes. *Surf. Sci.* **603**, 1646–1651 (2009).



33. Morschl, R., Bolten, J., Bonnefont, A. & Krischer, K. Pattern Formation during CO Electrooxidation on Thin Pt Films Studied with Spatially Resolved Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **112**, 9548–9551 (2008).
34. Crespo-Yapur, D. A., Bonnefont, A., Schuster, R., Krischer, K. & Savinova, E. R. Cooperative Behaviour of Pt Microelectrodes during CO Bulk Electrooxidation. *ChemPhysChem* **14**, 1117–1121 (2013).
35. Crespo-Yapur, D. A., Bonnefont, A., Schuster, R., Krischer, K. & Savinova, E. R. Sequential Activation and Oscillations of Globally Coupled Microelectrodes during a Bistable Reaction. *ChemElectroChem* **1**, 1046–1056 (2014).
36. Dreyer, W., Guhlke, C. & Huth, R. The behavior of a many-particle electrode in a lithium-ion battery. *Phys. Nonlinear Phenom.* **240**, 1008–1019 (2011).
37. Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F. & Weill, F. Lithium deintercalation in LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles via a domino-cascade model. *Nat. Mater.* **7**, 665–671 (2008).
38. Horanyi, G. & Inzelt, G. Study of the adsorption of chloride ions on platinum electrodes from concentrated solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and HClO<sub>4</sub>. *J. Electroanal. Chem.* **86**, 215–218 (1978).
39. Zoski, C. G., Simjee, N., Guenat, O. & Koudelka-Hep, M. Addressable Microelectrode Arrays: Characterization by Imaging with Scanning Electrochemical Microscopy. *Anal. Chem.* **76**, 62–72 (2004).
40. Mezour, M. A., Morin, M. & Mauzeroll, J. Fabrication and Characterization of Laser Pulled Platinum Microelectrodes with Controlled Geometry. *Anal. Chem.* **83**, 2378–2382 (2011).
41. Krischer, K. *Modern Aspects of Electrochemistry; chapter : principles of temporal and spatial pattern formation.* **32**, (B. E. Conway et al. Kluwer Academic, 1999).

42. Mikhailov, A. S. & Showalter, K. Control of waves, patterns and turbulence in chemical systems. *Phys. Rep.* **425**, 79–194 (2006).
43. Luss, D. & Sheintuch, M. Spatiotemporal patterns in catalytic systems. *Catal. Today* **105**, 254–274 (2005).
44. Ertl, G. & Rotermund, H. H. Spatiotemporal pattern formation in reactions at surfaces. *Surf. Sci.* 617–621 (1996).
45. Hildebrand, M. & Mikhailov, A. S. Mesoscopic modeling in the kinetic theory of adsorbates. *J. Phys. Chem.* **100**, 19089–19101 (1996).
46. Liu, D.-J. & Evans, J. W. Realistic multisite lattice-gas modeling and KMC simulation of catalytic surface reactions: Kinetics and multiscale spatial behavior for CO-oxidation on metal (100) surfaces. *Prog. Surf. Sci.* **88**, 393–521 (2013).
47. Berdau, M. *et al.* Macroscopic and mesoscopic characterization of a bistable reaction system: CO oxidation on Pt(111) surface. *J. Chem. Phys.* **110**, 11551 (1999).
48. Johanek, V. *et al.* Fluctuations and Bistabilities on Catalyst Nanoparticles. *science* **304**, 1639–1644 (2004).
49. Pineda, M., Imbihl, R., Schimansky-Geier, L. & Zülicke, C. Theoretical analysis of internal fluctuations and bistability in CO oxidation on nanoscale surfaces. *J. Chem. Phys.* **124**, 44701 (2006).
50. Suchorski, Y., Beben, J., Ewans, J. W. & Imbihl, R. Fluctuation-Induced transitions in a bistable Surface reaction: Catalytic CO oxydation on a Pt fiel emitter tip. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1907–1910 (1999).
51. Suchorski, Y. *et al.* Fluctuations and critical phenomena in catalytic CO oxidation on nanoscale Pt facets. *Phys. Rev. B* **63**, (2001).
52. Imbihl, R. Fluctuations in catalytic surface reactions. *New J. Physic* **5** 62.1-62.17 (2003).

53. Gong, Y., Hou, Z. & Xin, H. Optimal Particle Size for Reaction Rate Oscillation in CO Oxidation on Nanometer-Sized Palladium Particles. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17796–17799 (2004).
54. Zhdanov, V. P. & Kasemo, B. Fluctuations in kinetic oscillations on nm-sized catalyst particles. *Surf. Sci.* **588**, L220–L226 (2005).
55. Barroo, C., De Decker, Y., Visart de Bocarmé, T. & Gaspard, P. Fluctuating Dynamics of Nanoscale Chemical Oscillations: Theory and Experiments. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2189–2193 (2015).
56. Mc Ewena, J.-S., Gaspard, P., Visart de bocarme, T. & Kruse, N. Nanometric chemical clocks. *PNAS* **106**, 3006–3010 (2009).
57. Grosfils, P., Gaspard, P. & Visart de Bocarmé, T. The role of fluctuations in bistability and oscillations during the  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  reaction on nanosized rhodium crystals. *J. Chem. Phys.* **143**, 64705 (2015).
58. Wehner, S. *et al.* Stochastic aspects of pattern formation during the catalytic oxidation of CO on Pd(111) surfaces. *Phys. Nonlinear Phenom.* **239**, 746–751 (2010).
59. Cisternas, J., Wehner, S. & Descalzi, O. CO oxidation on Ir(111) surfaces under large non-Gaussian noise. *J. Chem. Phys.* **137**, 64105 (2012).
60. Starke, J., Reichert, C., Eiswirth, M., Rotermund, H. H. & Ertl, G. Fluctuation-induced pattern formation in a surface reaction. *Europhys. Lett. EPL* **73**, 820–825 (2006).
61. Pineda, M., Schimansky-Geier, L. & Imbihl, R. Fluctuation-induced phase transition in a spatially extended model for catalytic CO oxidation. *Phys. Rev. E* **75**, (2007).
62. Pineda, M., Imbihl, R. & Schimansky-Geier, L. Effects of surface size on minimalistic stochastic models for the catalytic CO oxidation. *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* **389**, 1178–1188 (2010).

63. García-Morales, V. & Krischer, K. Kinetic enhancement in nanoscale electrochemical systems caused by non-normal distributions of the electrode potential. *J. Chem. Phys.* **134**, 244512 (2011).
64. Garcia-Morales, V. & Krischer, K. Fluctuation enhanced electrochemical reaction rates at the nanoscale. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 4528–4532 (2010).
65. Garcia-Morales, V. & Krischer, K. Superstatistics in nanoscale electrochemical systems. *PNAS* **108**, 19535–19539 (2011).
66. Zhdanov, V. P. & Kasemo, B. Role of the field fluctuations in electrochemical reactions. *Appl. Surf. Sci.* **219**, 256–263 (2003).
67. Krapf, D. Nonergodicity in nanoscale electrodes. *Phys Chem Chem Phys* **15**, 459–465 (2013).
68. Bonnefont, A., Morschl, R., Bauer, P. & Krischer, K. Electrochemical impedance spectroscopy of patterned steady states on electrode surfaces. *Electrochimica Acta* **55**, 410–415 (2009).
69. Bauer, P. R., Bonnefont, A. & Krischer, K. Spatially Resolved ATR-FTIRS Study of the Formation of Macroscopic Domains and Microislands during CO Electrooxidation on Pt. *ChemPhysChem* **11**, 3002–3010 (2010).
70. Gasteiger, H. A., Marković, N. M. & Ross, P. N. H<sub>2</sub> and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects. *J. Phys. Chem.* **99**, 8290–8301 (1995).
71. Bozdech, S., Krischer, K., Crespo-Yapur, D. A., Savinova, E. & Bonnefont, A.  $1/f^2$  noise in bistable electrocatalytic reactions on mesoscale electrodes. *Faraday Discuss* **193**, 187–205 (2016).
72. Hecht, F. New development in freefem++. *J. Numer. Math.* **20**, (2012).
73. Zhang, D., Deutschmann, O., Seidel, Y. E. & Behm, R. J. Interaction of Mass

- Transport and Reaction Kinetics during Electrocatalytic CO Oxidation in a Thin-Layer Flow Cell. *J. Phys. Chem. C* **115**, 468–478 (2011).
74. Malkhandi, S., Bauer, P. R., Bonnefont, A. & Krischer, K. Mechanistic aspects of oscillations during CO electrooxidation on Pt in the presence of anions: Experiments and simulations. *Catal. Today* **202**, 144–153 (2013).
75. Angelucci, C. A., Nart, F. C., Herrero, E. & Feliu, J. M. Anion re-adsorption and displacement at platinum single crystal electrodes in CO-containing solutions. *Electrochem. Commun.* **9**, 1113–1119 (2007).
76. Perini, N., Batista, B. C., Angelo, A. C. D., Epstein, I. R. & Varela, H. Long-Lasting Oscillations in the Electro-Oxidation of Formic Acid on PtSn Intermetallic Surfaces. *ChemPhysChem* **15**, 1753–1760 (2014).
77. Nagao, R., Sitta, E. & Varela, H. Stabilizing Nonstationary Electrochemical Time Series. *J. Phys. Chem. C* **114**, 22262–22268 (2010).
78. Steyer, A., Guenoun, P. & Beysen, D. Coalescence-Induced 1/f Noise 23 MARCH 1992 A. Steyer, P. Guenoun, and D. Beysen. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1869–1871 (1992).
79. Diao, Z., Dunne, P. A., Zangari, G. & Coey, J. M. D. Electrochemical noise analysis of the effects of a magnetic field on cathodic hydrogen evolution. *Electrochem. Commun.* **11**, 740–743 (2009).
80. Milstein, J., Mormann, F., Fried, I. & Koch, C. Neuronal Shot Noise and Brownian  $1/f^2$  Behavior in the Local Field Potential. *PLoS ONE* **4**, e4338 (2009).
81. He, B. J., Zempel, J. M., Snyder, A. Z. & Raichle, M. E. The Temporal Structures and Functional Significance of Scale-free Brain Activity. *Neuron* **66**, 353–369 (2010).
82. Baranauskas, G. *et al.* Origins of  $1/f^2$  scaling in the power spectrum of intracortical local field potential. *J. Neurophysiol.* **107**, 984–994 (2012).
83. Masuda, N., Kawamura, Y. & Kori, H. Collective fluctuations in networks of noisy

- components. *New J. Phys.* **12**, 93007 (2010).
84. Kawamura, Y., Nakao, H., Arai, K., Kori, H. & Kuramoto, Y. Collective Phase Sensitivity. *Phys. Rev. Lett.* **101**, (2008).
85. Wagner, F. T. & Moylan, T. E. Hydrogen chloride adsorption and coadsorption with hydrogen or water on platinum (111). *Surf. Sci.* **216**, 361–385 (1989).
86. Perez, M. C., Rincon, A. & Gutiérrez, C. Effect of chloride ions on the electrooxidation at low potentials of dissolved carbon monoxide on platinum. *J. Electroanal. Chem.* **511**, 39–45 (2001).
87. Mostany, J., Herrero, E., Feliu, J. M. & Lipkowski, J. Thermodynamic Studies of Anion Adsorption at Stepped Platinum( *hkl* ) Electrode Surfaces in Sulfuric Acid Solutions. *J. Phys. Chem. B* **106**, 12787–12796 (2002).
88. Huang, Y.-F., Kooyman, P. J. & Koper, M. T. M. Intermediate stages of electrochemical oxidation of single-crystalline platinum revealed by in situ Raman spectroscopy. *Nat. Commun.* **7**, 12440 (2016).
89. Sandoval, A. P., Suárez-Herrera, M. F., Climent, V. & Feliu, J. M. Interaction of water with methanesulfonic acid on Pt single crystal electrodes. *Electrochem. Commun.* **50**, 47–50 (2015).
90. Gómez-Marín, A. M. & Feliu, J. M. Pt(111) surface disorder kinetics in perchloric acid solutions and the influence of specific anion adsorption. *Electrochimica Acta* **82**, 558–569 (2012).
91. Björling, A., Herrero, E. & Feliu, J. M. Electrochemical Oxidation of Pt(111) Vicinal Surfaces: Effects of Surface Structure and Specific Anion Adsorption. *J. Phys. Chem. C* **115**, 15509–15515 (2011).
92. Climent, V., Gómez, R., Orts, J. M. & Feliu, J. M. Thermodynamic Analysis of the Temperature Dependence of OH Adsorption on Pt(111) and Pt(100) Electrodes in

- Acidic Media in the Absence of Specific Anion Adsorption. *J. Phys. Chem. B* **110**, 11344–11351 (2006).
93. Strmcnik, D. *et al.* When Small is Big: The Role of Impurities in Electrocatalysis. *Top. Catal.* **58**, 1174–1180 (2015).
94. Arenz, M. *et al.* The effect of specific chloride adsorption on the electrochemical behavior of ultrathin Pd films deposited on Pt (111) in acid solution. *Surf. Sci.* **523**, 199–209 (2003).
95. Housmans, T. H. M. & Koper, M. T. M. CO oxidation on stepped Rh[n(111)×(111)] single crystal electrodes: Anion effects on CO surface mobility. *Electrochem. Commun.* **7**, 581–588 (2005).
96. Housmans, T. H. M., Feliu, J. M. & Koper, M. T. M. CO oxidation on stepped Rh[n(111)×(111)] single crystal electrodes: a voltammetric study. *J. Electroanal. Chem.* **572**, 79–91 (2004).
97. Domke, K., Herrero, E., Rodes, A. & Feliu, J. M. Determination of the potentials of zero total charge of Pt(100) stepped surfaces in the [] zone. Effect of the step density and anion adsorption. *J. Electroanal. Chem.* **552**, 115–128 (2003).
98. Chen, Q.-S., Solla-Gullón, J., Sun, S.-G. & Feliu, J. M. The potential of zero total charge of Pt nanoparticles and polycrystalline electrodes with different surface structure: The role of anion adsorption in fundamental electrocatalysis. *Electrochimica Acta* **55**, 7982–7994 (2010).
99. Arenz, M. *et al.* CO adsorption and kinetics on well-characterized Pd films on Pt (111) in alkaline solutions. *Surf. Sci.* **506**, 287–296 (2002).
100. Lipkowski, J., Shi, Z., Chen, A., Pettinger, B. & Bilger, C. Ionic adsorption at the Au(111) electrode. *Electrochem. Acta* **43**, 2875–2888 (1998).
101. Garcia-Araez, N. Standard Adsorption Gibbs Energy for Hydrogen, OH, Chloride,

- and Sulfate on Pt(111): Comparison of Different Isotherms Nuria Garcia-Araez. *J. Phys. Chem. C* **115**, 3075–3082 (2011).
102. Novak, D. M. & Conway, B. E. Competitive Adsorption and State of Charge of Halide Ions in Monolayer Oxide Film Growth Processes at Pt Anodes. *J. Chem. Soc. Faraday trans. 1*, 2341–2359 (1981).
103. Berna, A., Climent, V. & Feliu, J. New understanding of the nature of OH adsorption on Pt(111) electrodes. *Electrochem. Commun.* **9**, 2789–2794 (2007).
104. Garcia-Araez, N., Climent, V., Herrero, E., Feliu, J. M. & Lipkowski, J. Thermodynamic approach to the double layer capacity of a Pt(111) electrode in perchloric acid solutions. *Electrochimica Acta* **51**, 3787–3793 (2006).
105. Shrestha, B. R., Tada, E. & Nishikata, A. Effect of Chloride on Platinum Dissolution. *Electrochimica Acta* **143**, 161–167 (2014).
106. Marković, N. M., Lucas, C. A., Rodes, A., Stamenkovic, V. & Ross, P. N. Surface electrochemistry of CO on Pt(111): anion effects. *Surf. Sci. Lett.* **499**, L149–L158 (2002).
107. López-Cudero, A., Cuesta, A. & Gutiérrez, C. The effect of chloride on the electrooxidation of adsorbed CO on polycrystalline platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **548**, 109–119 (2003).
108. Li, N. & Lipkowski, J. Chronocoulometric studies of chloride adsorption at the Pt (111) electrode surface. *J. Electroanal. Chem.* **491**, 95–102 (2000).
109. Chen, Q.-S., Berna, A., Climent, V., Sun, S.-G. & Feliu, J. M. Specific reactivity of step sites towards CO adsorption and oxidation on platinum single crystals vicinal to Pt(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11407 (2010).
110. Yang, J. *et al.* The effect of chloride on spatiotemporal dynamics in the electro-oxidation of sulfide on platinum. *Electrochimica Acta* **98**, 116–122 (2013).



111. Geiger, S., Cherevko, S. & Mayrhofer, K. J. J. Dissolution of Platinum in Presence of Chloride Traces. *Electrochimica Acta* **179**, 24–31 (2015).
112. Bauer, P. R., Bonnefont, A. & Krischer, K. Dissipative solitons and backfiring in the electrooxidation of CO on Pt. *Sci. Rep.* **5**, 1–8 (2015).
113. Jiang, X. & Weaver, M. J. The role of interfacial potential in adsorbate bonding: electrode potential-dependent infrared spectra for saturated CO adlayers on Pt (110) and related electrochemical surfaces in varying solvent environments. *Surf. Sci.* **275**, 237–252 (1992).
114. Mikhailov, A. S., Zanette, D. H., Zhai, Y. M., Kiss, I. Z. & Hudson, J. L. Cooperative action of coherent groups in broadly heterogeneous populations of interacting chemical oscillators. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 10890–10894 (2004).
115. Koper, M. T. M. & Wieckowski, A. *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*. (John Wiley & Sons, 2009).
116. Ruvinskiy, P. S., Bonnefont, A. & Savinova, E. R. 3D-ordered layers of vertically aligned carbon nanofilaments as a model approach to study electrocatalysis on nanomaterials. *Electrochimica Acta* **84**, 174–186 (2012).
117. Kiss, I. Z., Wang, W. & Hudson, J. L. Experiments on Arrays of Globally Coupled Periodic Electrochemical Oscillators. *J. Phys. Chem. B* **103**, 11433–11444 (1999).
118. Seidel, Y. E. *et al.* Oscillatory behaviour in Galvanostatic Formaldehyde Oxidation on Nanostructured Pt/Glassy Carbon Model Electrodes. *ChemPhysChem* **11**, 1405–1415 (2010).
119. Bîrzu, A. & Gáspár, V. Synchronization of electrochemical oscillators of S-NDR type. *Electrochimica Acta* **55**, 383–394 (2009).
120. Karantonis, A., Koutsaftis, D. & Kouloumbi, N. Synchronization properties of

coupled electrochemical bursters: Rhythmic electrodisso- lution/passivation of iron electrode assemblies in acidic electrolyte containing chloride ions. *J. Appl. Electrochem.* **40**, 989–995 (2010).

121. Jia, Y. & Kiss, I. Z. Spontaneously Synchronized Electrochemical Micro-oscillators with Nickel Electrodisso- lution. *J. Phys. Chem. C* **116**, 19290–19299 (2012).

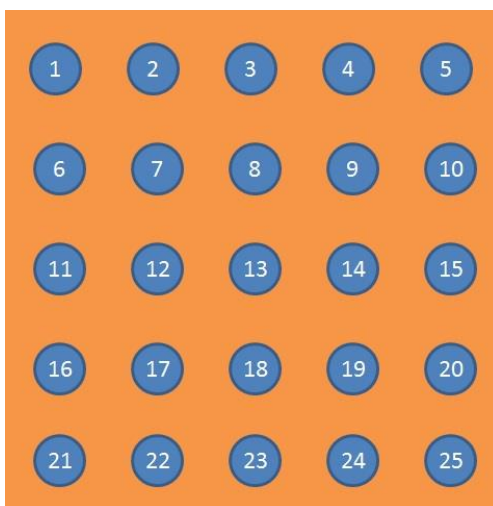
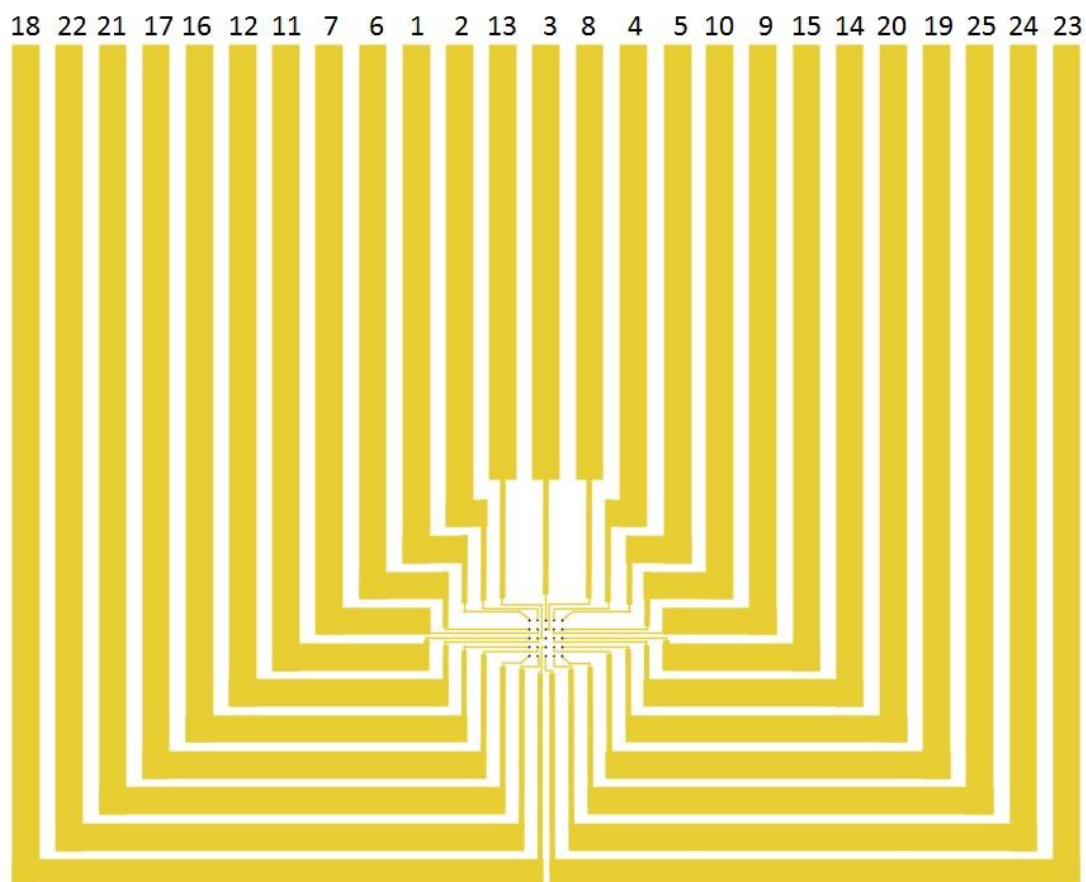
Tables :

Paramètres	Descriptions	Valeurs
$C_b$	Concentration de CO de l'électrolyte	$10^{-3}$ M
$S_t$	Densité de site actif sur la surface	$2,2 \cdot 10^{-9}$ mol.cm <sup>-2</sup> ou $1,1 \cdot 10^{-9}$ mol.cm <sup>-2</sup>
$\alpha$	Coefficient de transfert de charge	0,5
$k_{CO,a}$	Constante d'adsorption de CO	$5 \cdot 10^7$ cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
$k_{CO,d}$	Constante de désorption de CO	$5 \cdot 10^{-3}$ s <sup>-1</sup>
$k_r$	Constante réactionnelle	$8 \cdot 10^{-15}$ s <sup>-1</sup>
$D$	Coefficient de diffusion de CO	$1,5 \cdot 10^{-5}$ cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$C$	Capacitance de la double couche	200 μF.cm <sup>-2</sup>
$F$	Constante de faraday	96485 C.mol <sup>-1</sup>
$R$	Constante des gaz parfait	8,314 J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
$T$	Température	300 K
$\theta_{X,max}$	Taux de couverture maximal en chlorures	0,8
$K_{X,ads}$	Constante d'adsorption des chlorures	$2 \cdot 10^{-6}$ s <sup>-1</sup>
$K_{X,des}$	Constante de désorption des chlorures	$10^8$ s <sup>-1</sup>

Tableau 2 : Liste des paramètres utilisés dans les simulations.

## Annexes :

a)



b)

*Annexe 1 : a) Schéma des pistes de platine et numérotation des pistes correspondant à l'attribution des microélectrodes ; b) Numérotation des 25 microélectrodes au centre du réseau.*

*Annexe 2 : calculs de concentrations pour obtenir un pH équivalent entre acide sulfurique et acide perchlorique.*

*Les équations suivantes ont permis de déterminer la concentration en protons des solutions d'acide sulfurique :*

Les deux équilibres suivant sont pris en compte,  $H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- + H^+$ ;  $K_{a1}$  et  $HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$ ;  $K_{a2}$ .

$[H_2SO_4]_0 = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$  avec  $[H_2SO_4]$  très petite car dissociation forte donc

$$[H_2SO_4]_0 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

*Équation 23*

$$[H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

*Équation 24*

et

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HSO_4^-]}{[SO_4^{2-}]}$$

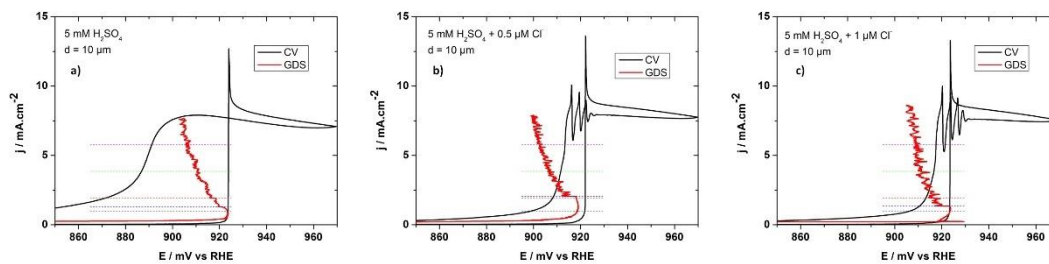
*Équation 25*

Où  $[H_2SO_4]_0$  est la concentration initiale en acide sulfurique,  $K_{a1}$  la première constante d'acidité est de  $-3$  et  $K_{a2}$  la seconde constante d'acidité est de  $1,9$ .

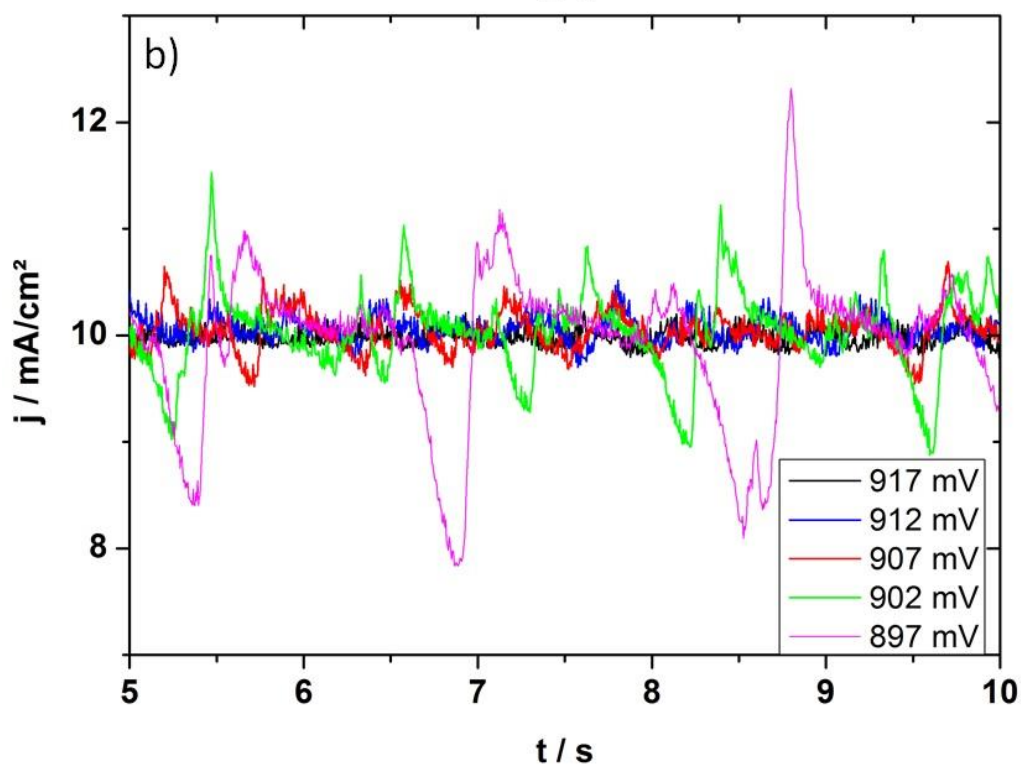
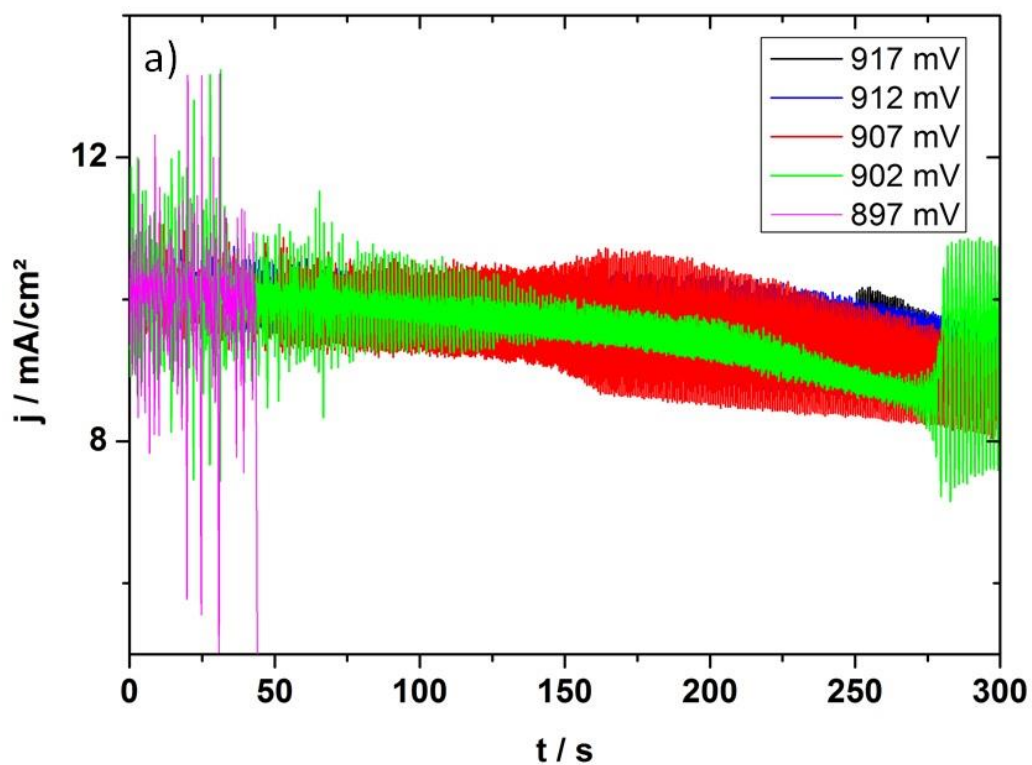
Un système de trois équations (Équation 23, Équation 24, Équation 25) à trois inconnues nous permet de déterminer la  $[H^+]$  et donc la concentration en acide perchlorique équivalente (Tableau 3).

[Acide sulfurique] (mM)	[Acide perchlorique] (mM)
50	98
5	10
0,5	1

*Tableau 3 : Concentration correspondante entre acide sulfurique et perchlorique.*

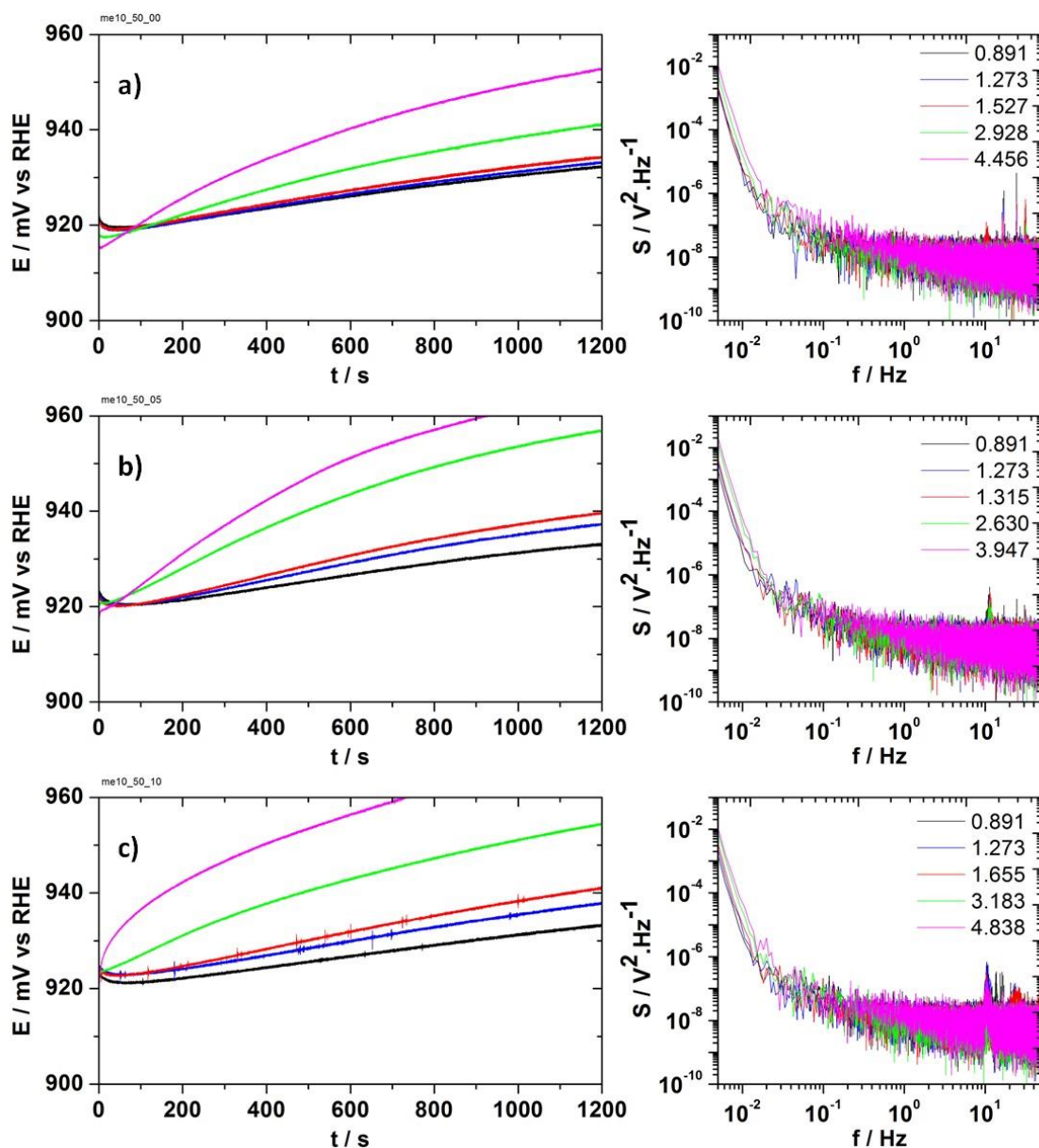


*Annexe 3 : Etude de l'influence de la concentration en chlorures sur une microélectrode de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation de CO dans une solution d'acide sulfurique à 5 mM saturée en CO. a) électrolyte sans chlorures, b) électrolyte avec 0,5  $\mu\text{M}$  de chlorures, c) électrolyte avec 1,0  $\mu\text{M}$  de chlorures.*



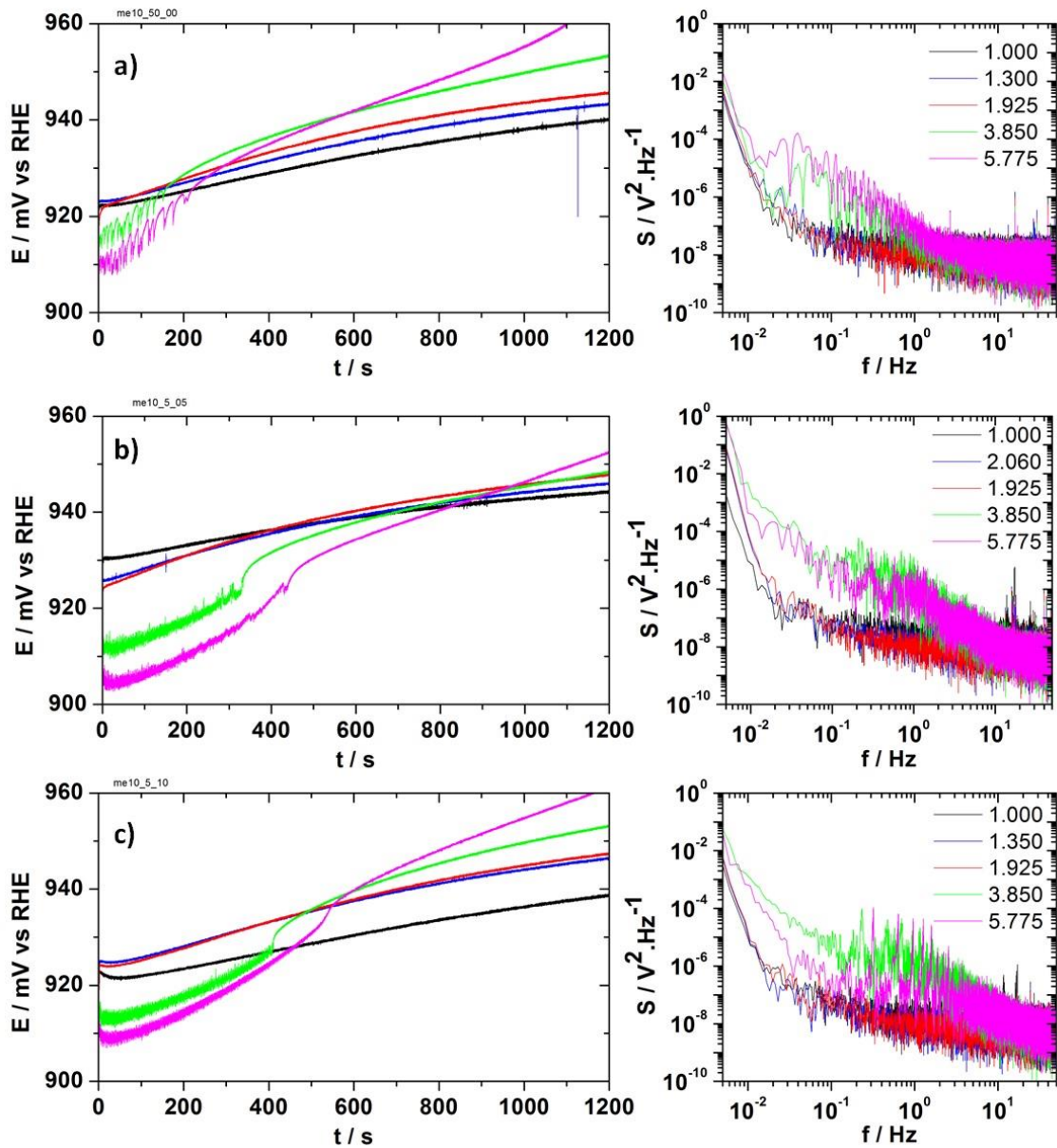
*Annexe 4 : Séries temporelles du courant à différents potentiels appliqués à une microélectrode de  $10\ \mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de  $0,5\ \text{mM}$  d'acide sulfurique et  $1,0\ \mu\text{M}$  d' $\text{HCl}$  saturé en  $\text{CO}$ . en noir : un potentiel de  $917\ \text{mV}$  ; en bleu : un potentiel de  $912\ \text{mV}$  ; en rouge : un potentiel de  $907\ \text{mV}$  ; en vert : un potentiel de  $902\ \text{mV}$ . La figure de droite représente respectivement les spectres de puissance associés aux séries*

temporelles.

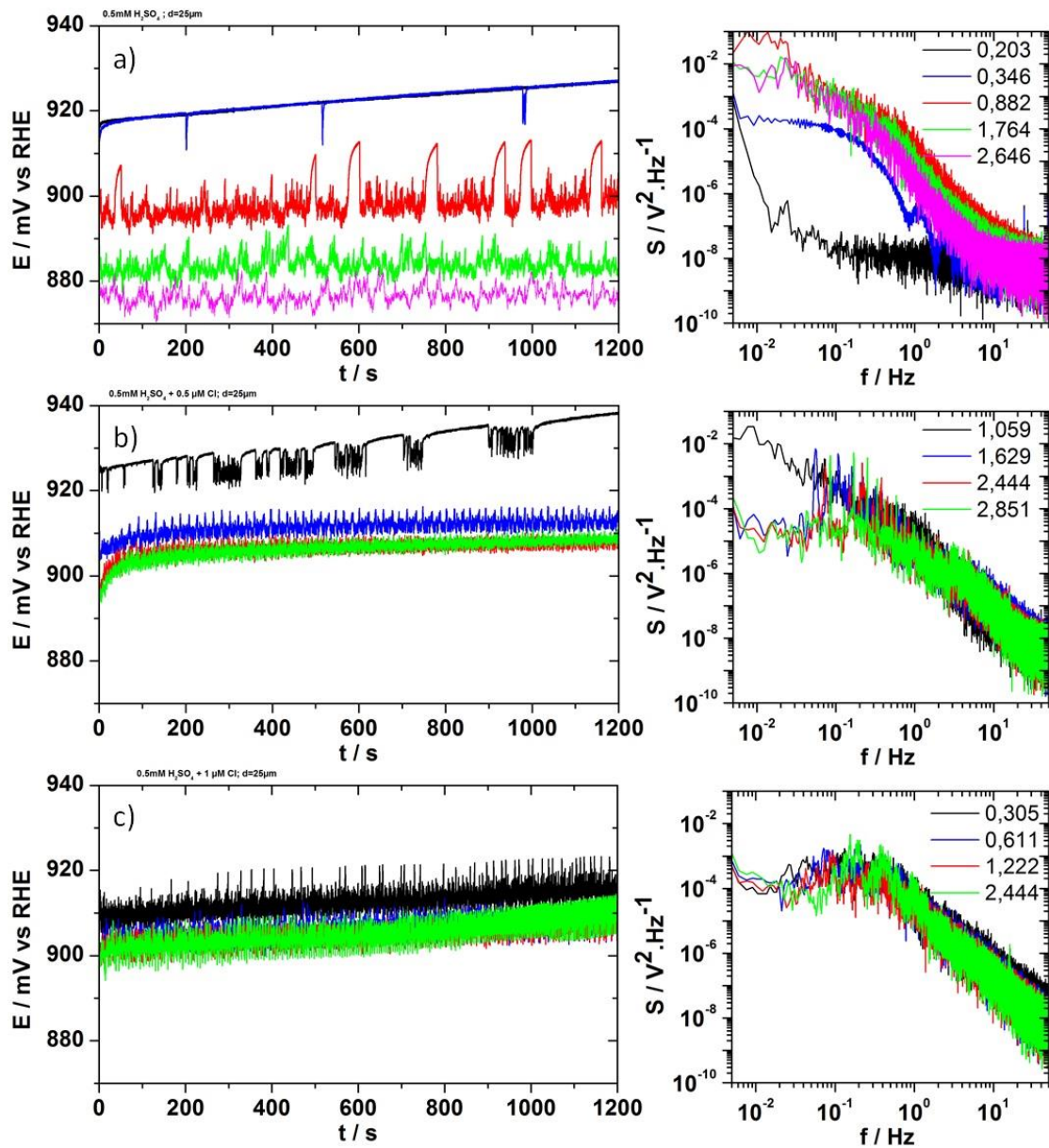


*Annexe 5 : Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués à une microélectrode de 10  $\mu m$  de diamètre dans un électrolyte de 50 mM d'acide sulfurique saturé en CO. a) pour un électrolyte sans chlorures, b) pour un électrolyte avec 0,5  $\mu M$  de chlorures et c) pour un électrolyte avec 1,0  $\mu M$  de chlorures. Les figures de droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles.*

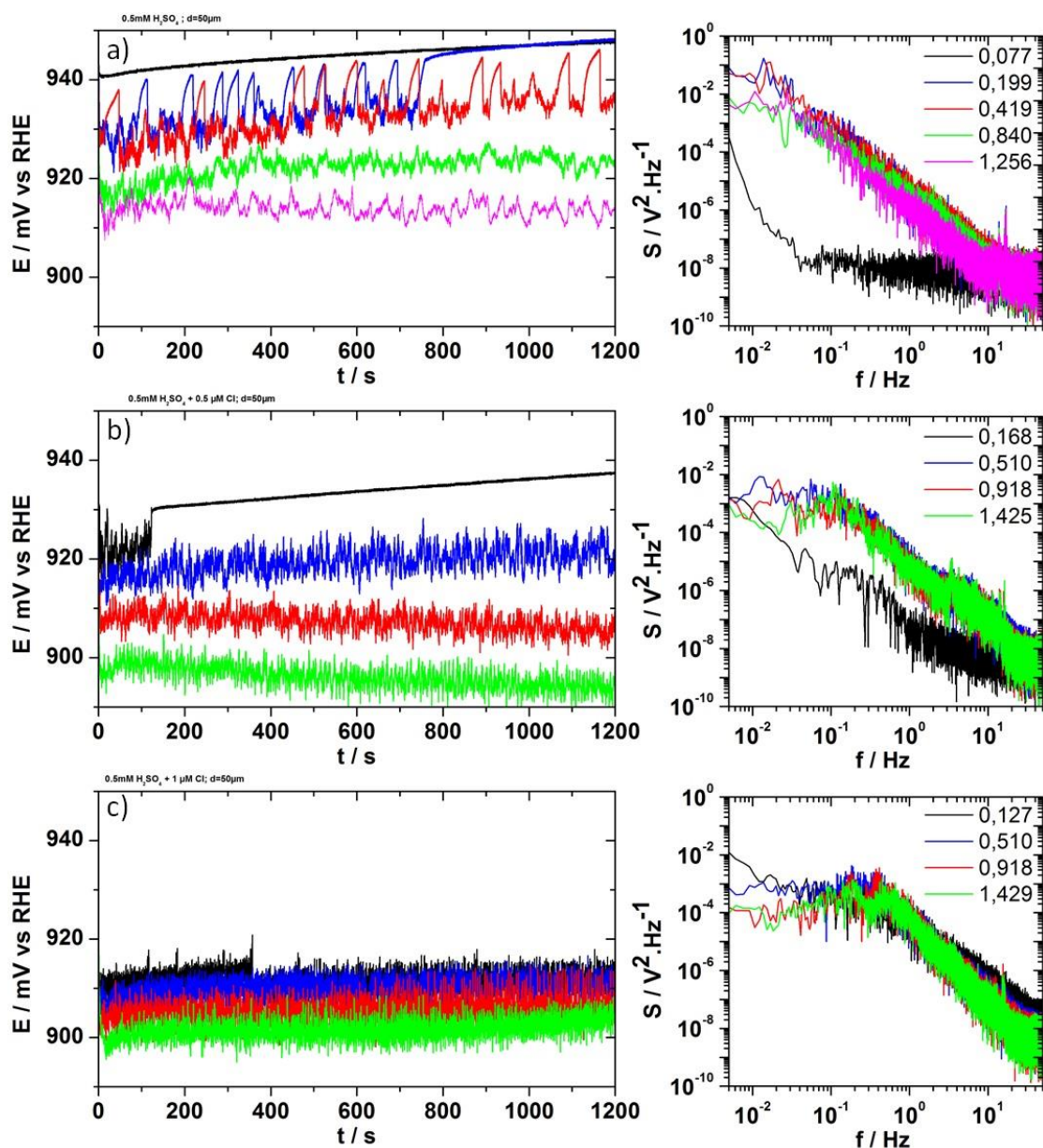




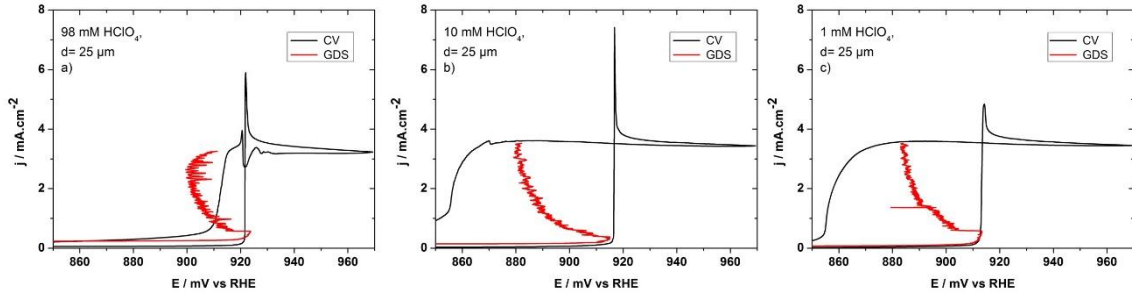
*Annexe 6 : Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués à une microélectrode de 10 μm de diamètre dans un électrolyte de 5 mM d'acide sulfurique saturé en CO. a) pour un électrolyte sans chlorures, b) pour un électrolyte avec 0,5 μM de chlorures et c) pour un électrolyte avec 1,0 μM de chlorures. Les figures de droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles.*



*Annexe 7 : Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués à une microélectrode de 25 µm de diamètre dans un électrolyte de 0,5 mM d'acide sulfurique saturé en CO. a) pour un électrolyte sans chlorures, b) pour un électrolyte avec 0,5 µM de chlorures et c) pour un électrolyte avec 1,0 µM de chlorures. Les figures de droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles.*

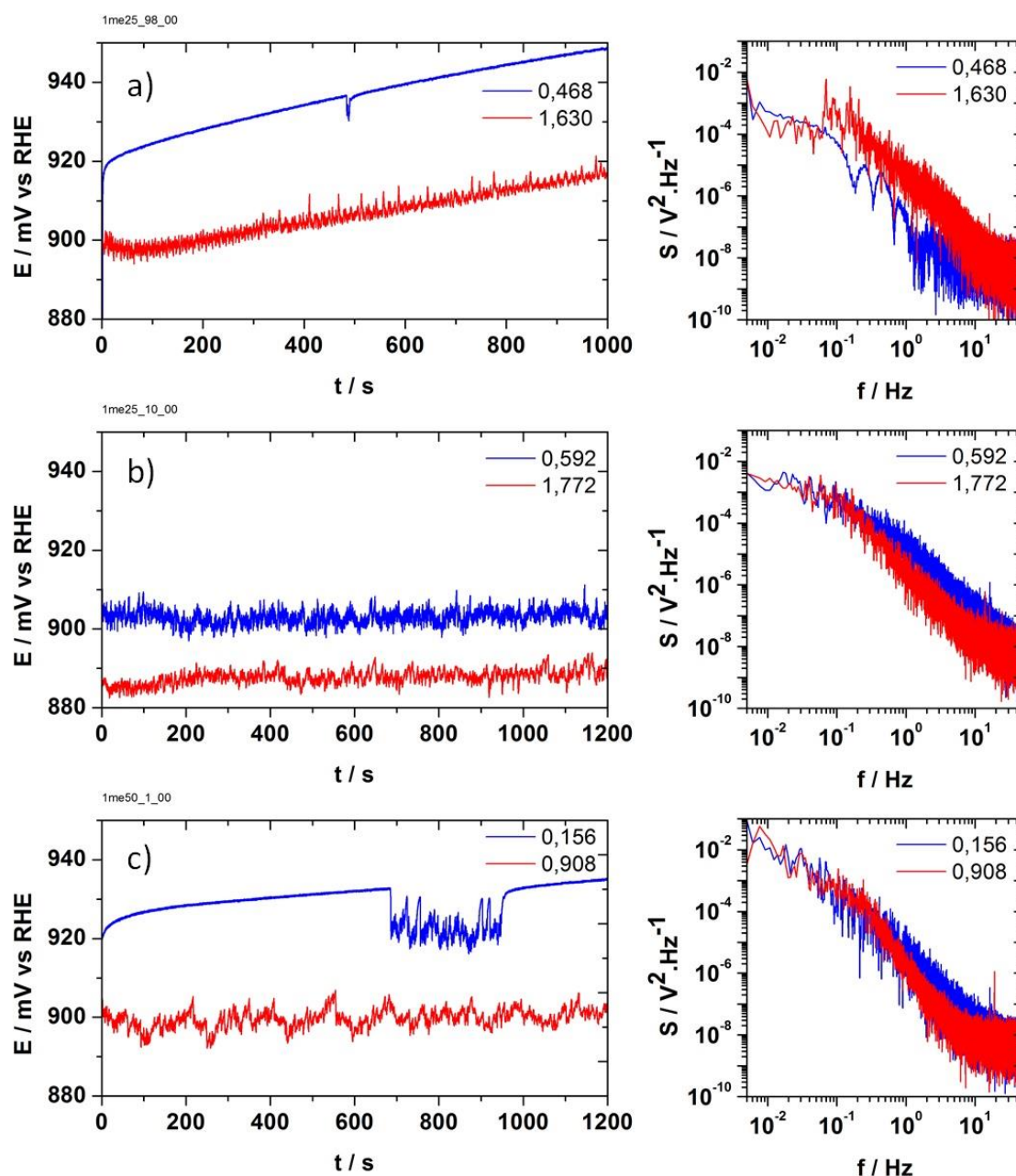


*Annexe 8 : Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués à une microélectrode de  $50 \mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte de  $0,5 \text{ mM}$  d'acide sulfurique saturé en  $\text{CO}$ . a) pour un électrolyte sans chlorures, b) pour un électrolyte avec  $0,5 \mu\text{M}$  de chlorures et c) pour un électrolyte avec  $1,0 \mu\text{M}$  de chlorures. Les figures de droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles.*

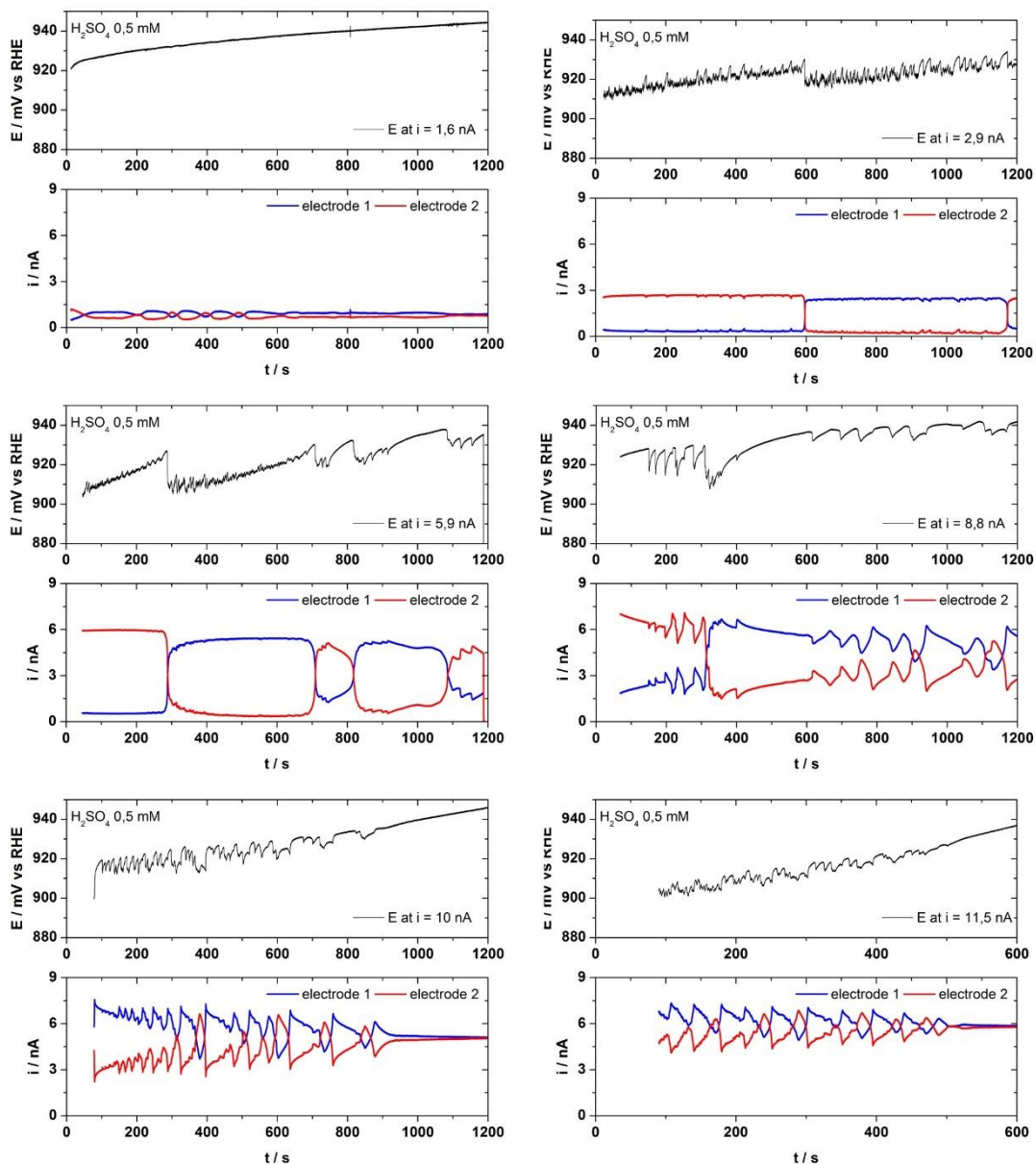


*Annexe 9 : Etude de l'influence de la concentration en acide perchlorique sur une microélectrode de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution saturée en CO. a) électrolyte de 98 mM, b) électrolyte de 10 mM, c) électrolyte de 1 mM.*

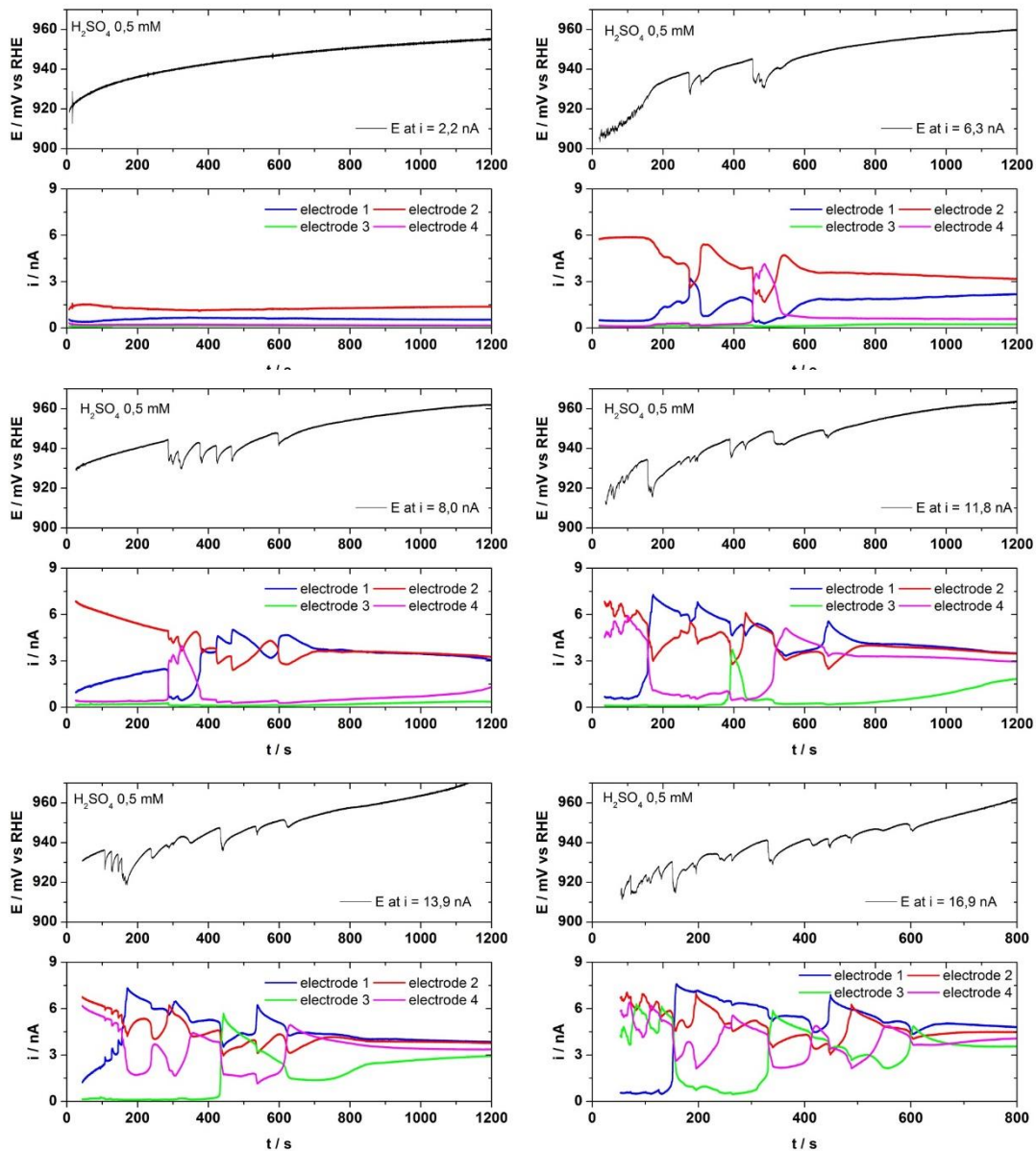




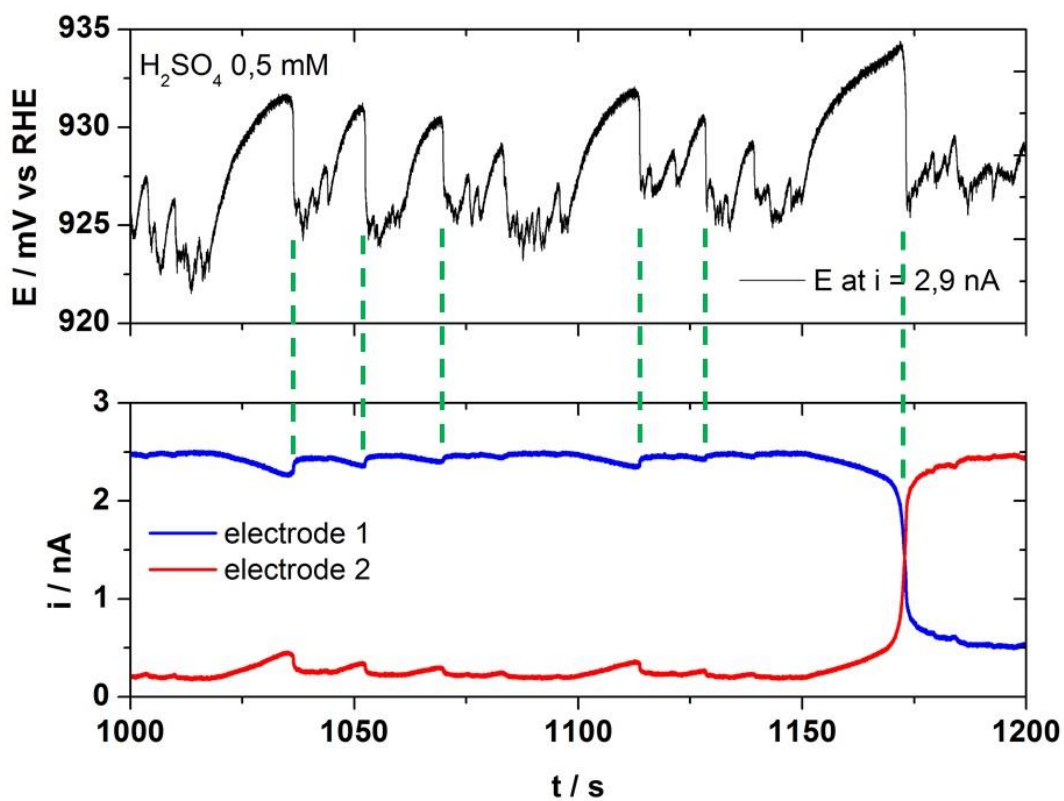
*Annexe 10 : Séries temporelles du potentiel à différents courants appliqués à une microélectrode de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un électrolyte d'acide perchlorique saturé en CO. a) pour un électrolyte de 98 mM, b) pour un électrolyte de 10 mM et c) pour un électrolyte de 1 mM. Les figures de droite sont respectivement les spectres de puissance associés aux séries temporelles. Etude de l'influence de la concentration en acide perchlorique sur une microélectrode de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre au cours de la réaction d'électrooxydation du CO dans une solution saturée en CO. a) électrolyte de 98 mM, b) électrolyte de 10 mM, c) électrolyte de 1 mM.*



*Annexe II : en haut, série temporelle du potentiel pour différents courants constants appliqués à deux microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle*

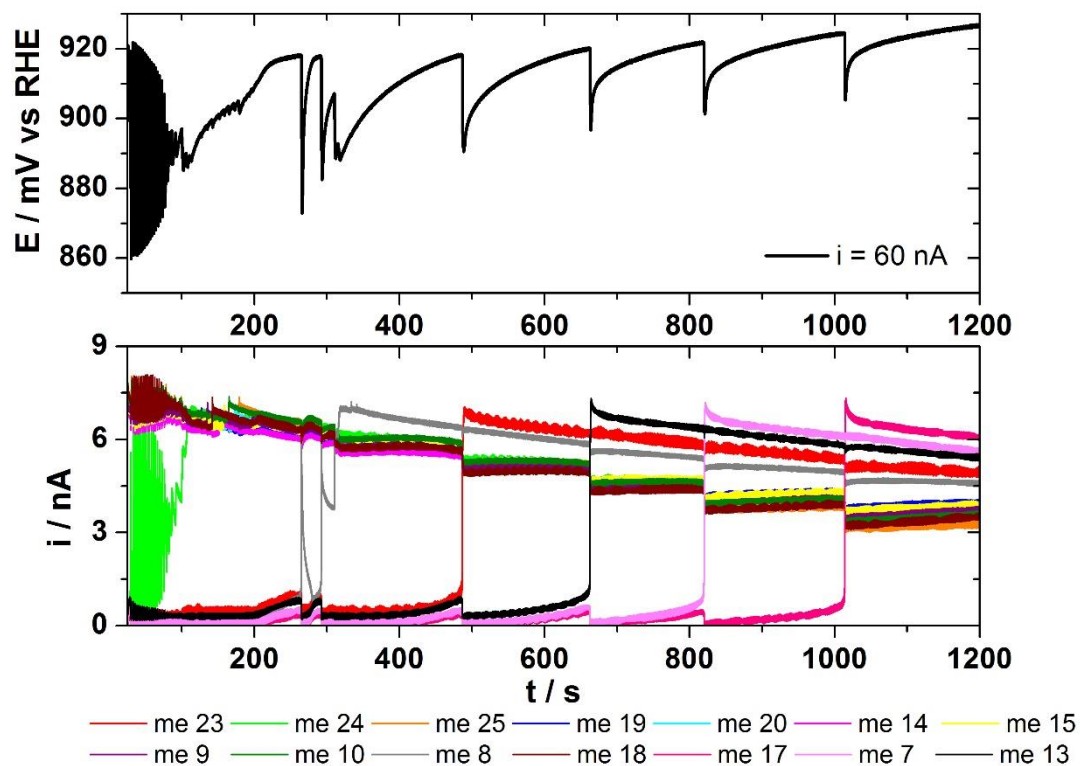


*Annexe 12 : en haut, série temporelle du potentiel pour différents courants constants appliqués à quatre microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'electrooxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle.*

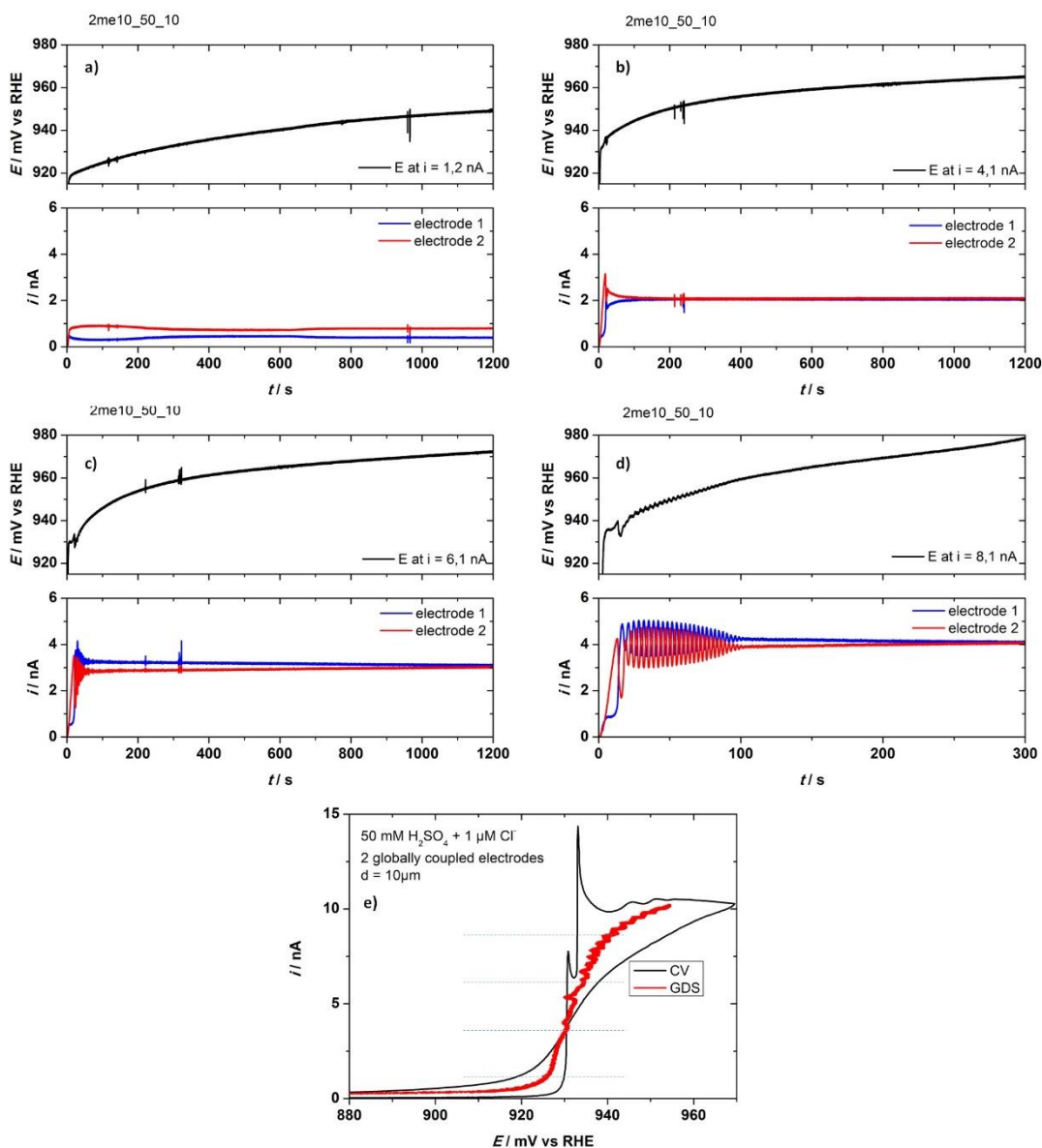


*Annexe 13* : en haut, série temporelle du potentiel pour un courant constant appliqué de 2,9 nA à deux microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d' $H_2SO_4$  saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle.

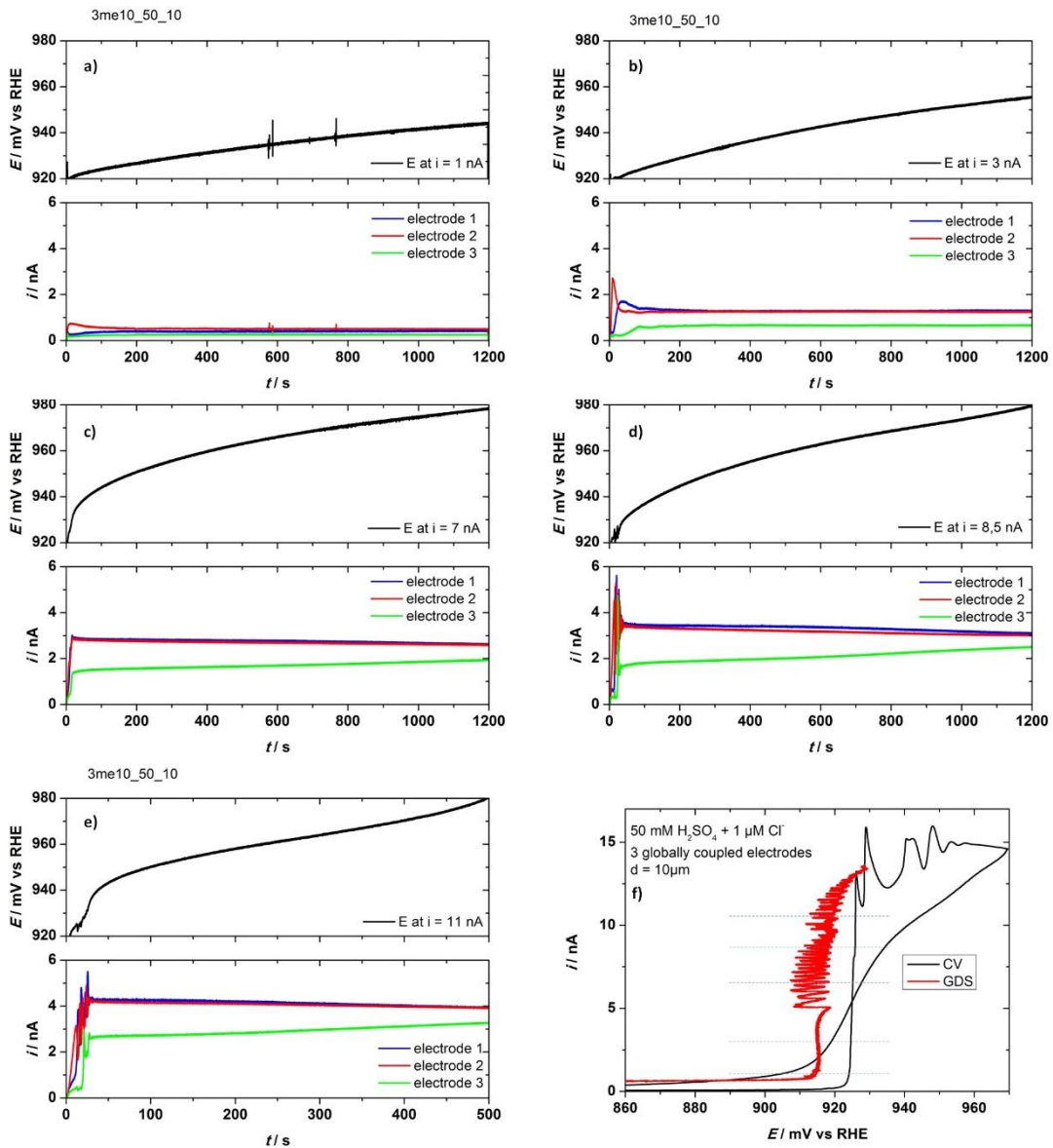




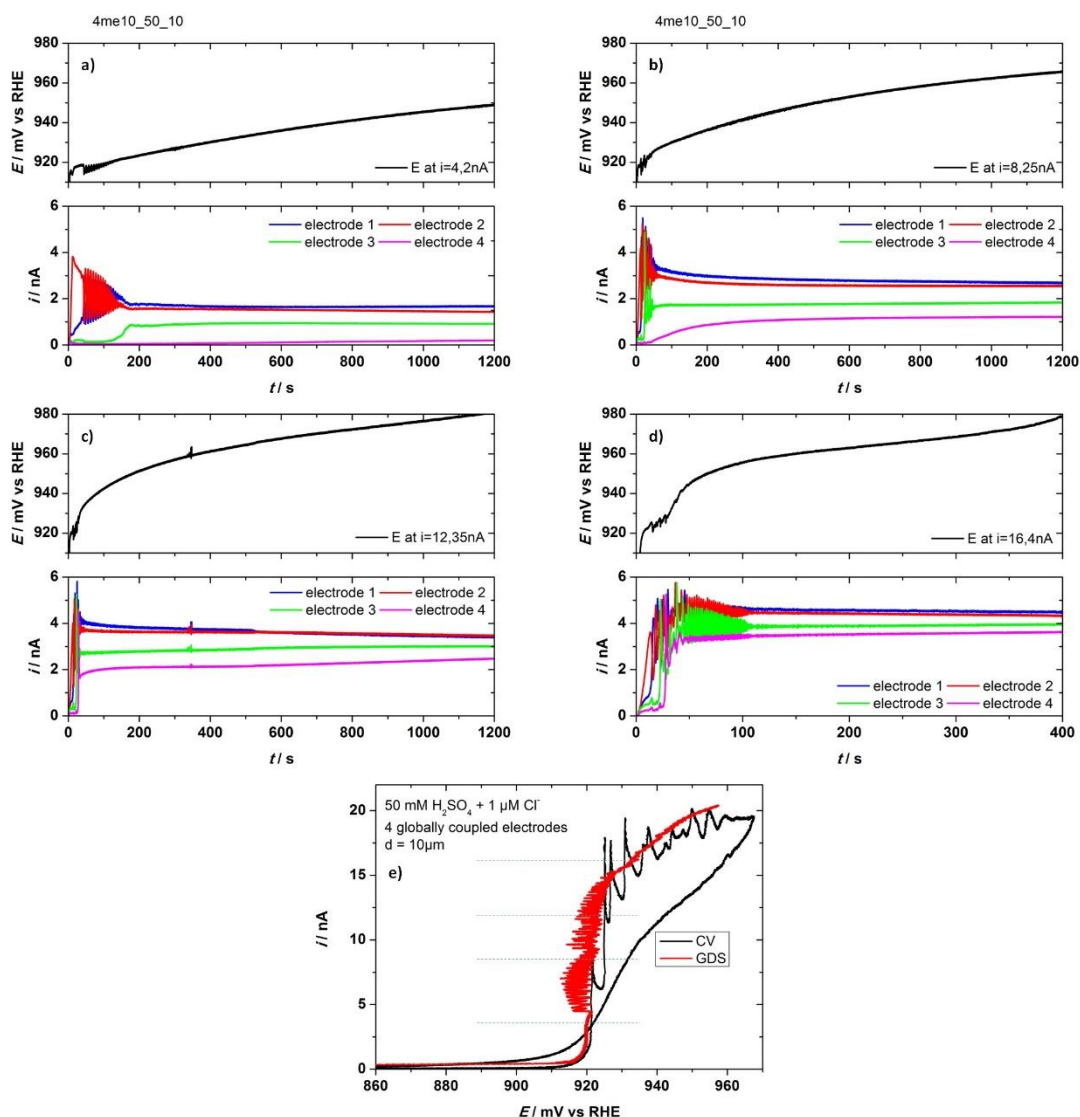
*Annexe 14 : en haut, série temporelle du potentiel pour un courant constant appliqué de 60 nA à quatorze microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d' $H_2SO_4$  saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle.*



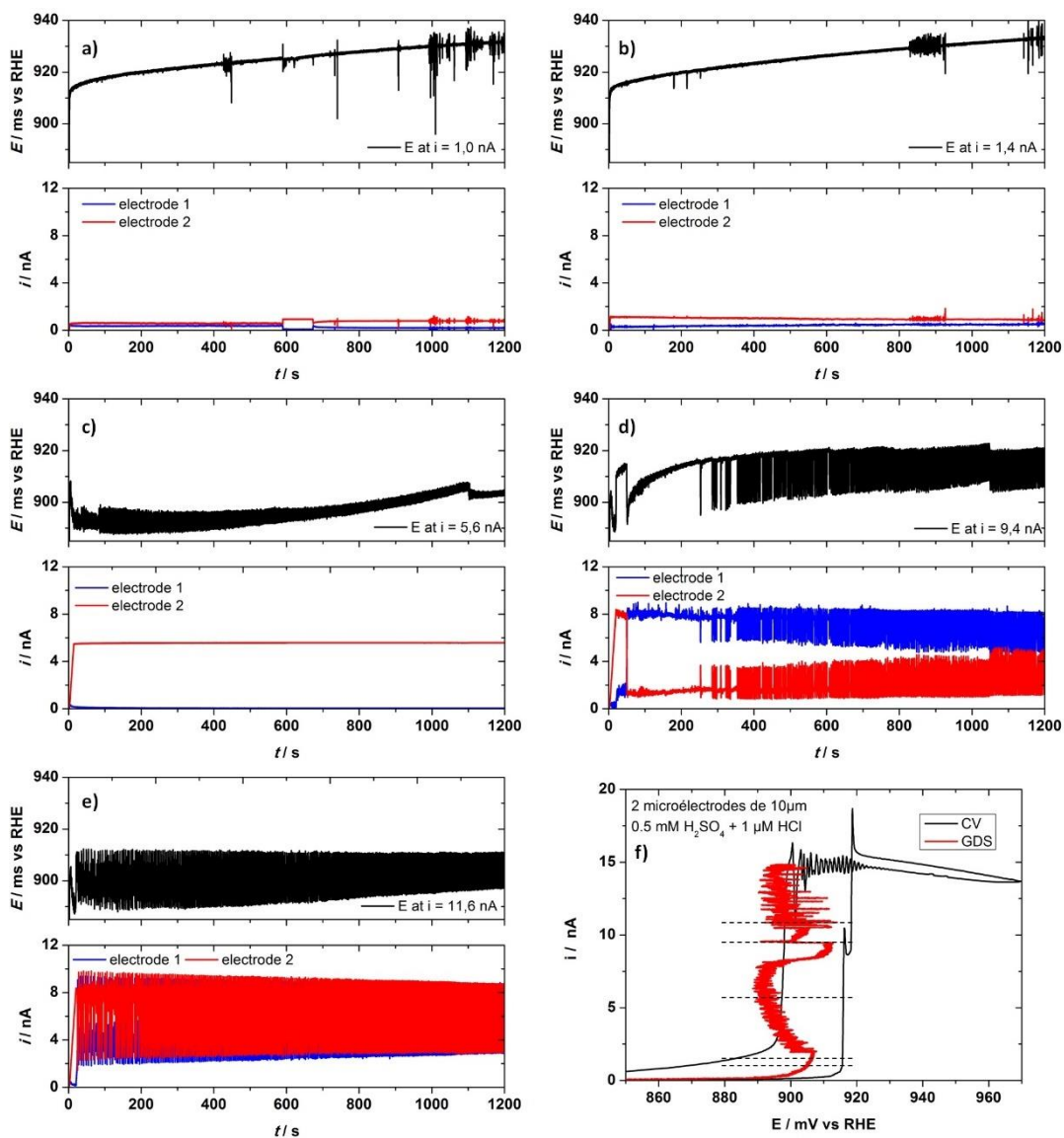
*Annexe 15 : a, b, c, et d) en haut, série temporelle du potentiel pour différents courants constants appliqués à deux microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 μM de chlorures saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle. e) cycle voltampérométrique et galvanodynamique pour la réaction d'électrooxydation de CO sur ces deux microélectrodes, les pointillés indiquent les courants pour lesquels des séries temporelles du potentiel ont été enregistrées.*



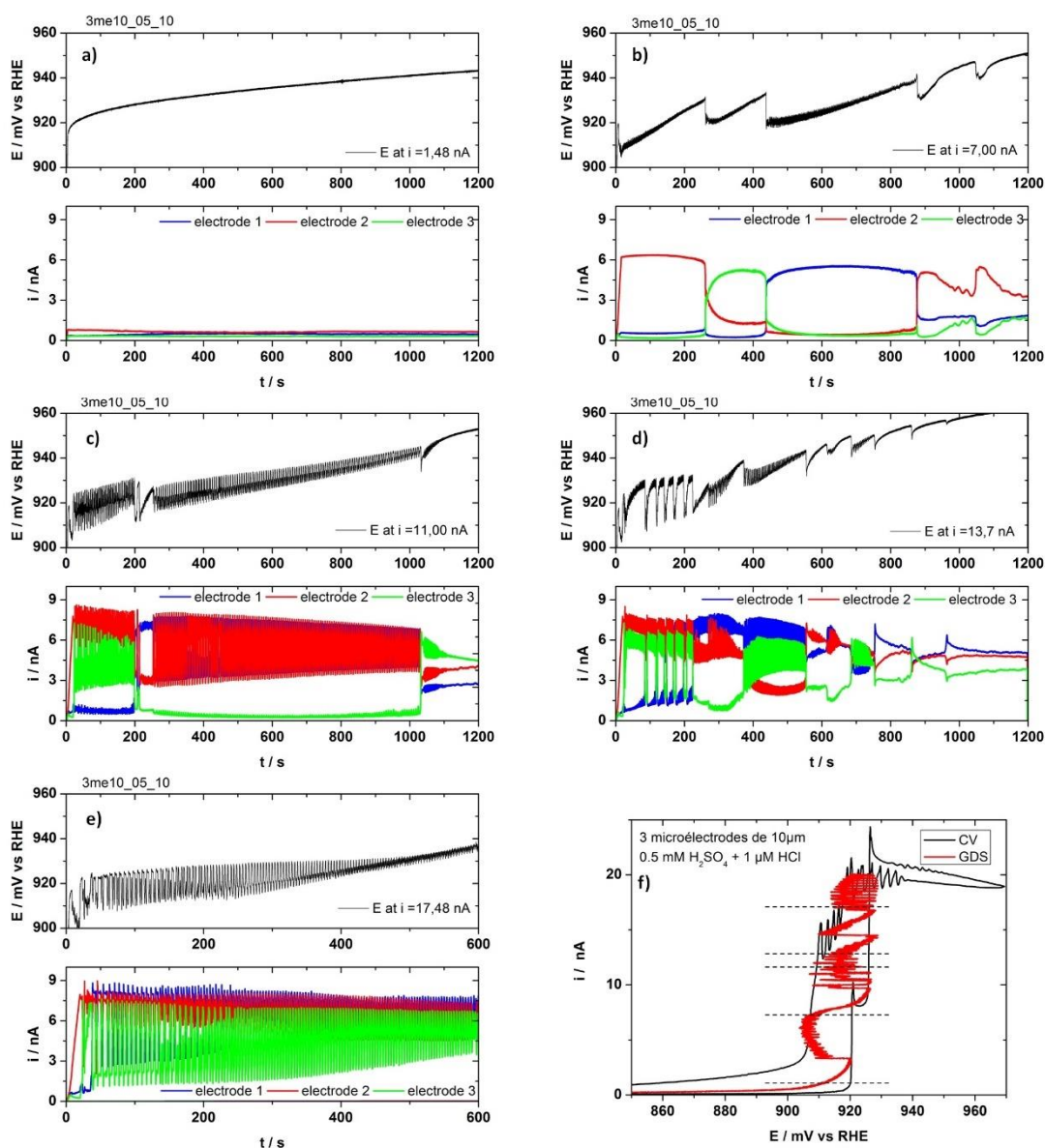
*Annexe 16 : a, b, c, d et e) en haut, série temporelle du potentiel pour différents courants constants appliqués à deux microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 50 mM d' $H_2SO_4$  + 1  $\mu M$  de chlorures saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle. f) cycle voltampérométrie et galvanodynamique pour la réaction d'électrooxydation de CO sur ces deux microélectrodes, les pointillés indiquent les courants pour lesquels des séries temporelles du potentiel ont été enregistrées.*



*Annexe 17 : a, b, c, et d) en haut, série temporelle du potentiel pour différents courants constants appliqués à deux microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 50 mM d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 μM de chlorures saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle. e) cycle voltampérométrique et galvanodynamique pour la réaction d'électrooxydation de CO sur ces deux microélectrodes, les pointillés indiquent les courants pour lesquels des séries temporelles du potentiel ont été enregistrées.*

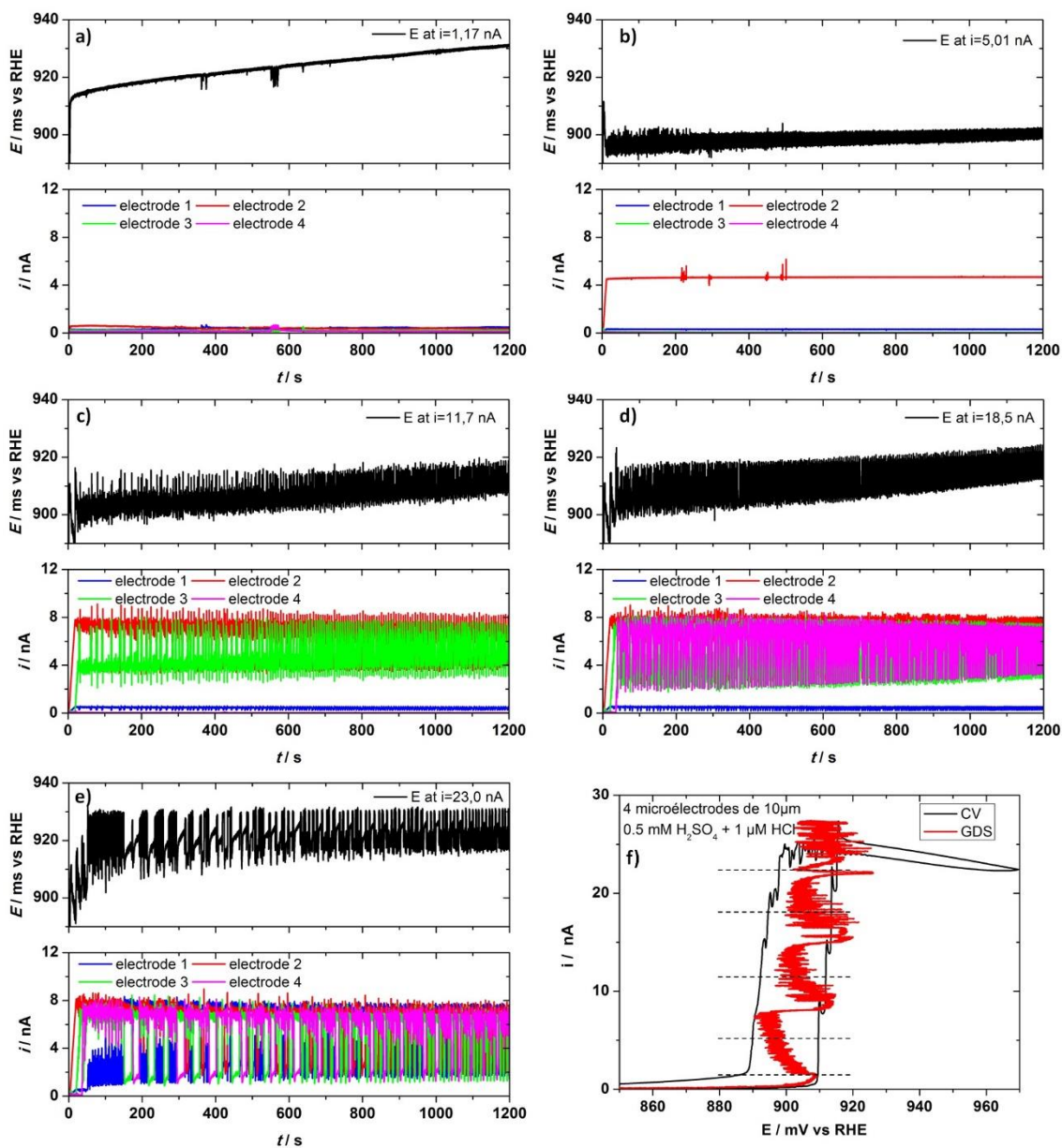


*Annexe 18 : a, b, c, d et e) en haut, série temporelle du potentiel pour différents courants constants appliqués à deux microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d' $H_2SO_4$  + 1  $\mu M$  de chlorures saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle. f) cycle voltampérométrique et galvanodynamique pour la réaction d'électrooxydation de CO sur ces deux microélectrodes, les pointillés indiquent les courants pour lesquels des séries temporelles du potentiel ont été enregistrées.*



*Annexe 19 : a, b, c, d et e) en haut, série temporelle du potentiel pour différents courants constants appliqués à trois microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de 0,5 mM d' $H_2SO_4$  + 1  $\mu M$  de chlorures saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle. f) cycle voltampérométrique et galvanodynamique pour la réaction d'électrooxydation de CO sur ces deux microélectrodes, les pointillés indiquent les courants pour lesquels des séries temporelles du potentiel ont été enregistrées.*





*Annexe 20 : a, b, c, d et e) en haut, série temporelle du potentiel pour différents courants constants appliqués à quatre microélectrodes globalement couplées durant la réaction d'électrooxydation de CO dans un électrolyte de  $0,5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 1 \mu\text{M}$  de chlorures saturé en CO. En bas, la distribution de courant associée à la série temporelle. f) cycle voltampérométrique et galvanodynamique pour la réaction d'électrooxydation de CO sur ces deux microélectrodes, les pointillés indiquent les courants pour lesquels des séries temporelles du potentiel ont été enregistrées.*

**Sébastien BOZDECH**  
**Comportement coopératif de  
systèmes microstructurés  
lors d'une réaction bistable**

## Résumé

Les réactions non-linéaires peuvent donner naissance à des phénomènes coopératifs nouveaux dans des systèmes microstructurés en fonction de la taille des éléments actifs et du couplage entre eux. Nous avons étudié la dynamique de l'électrooxydation de CO, une réaction bistable présentant une branche de résistance différentielle négative en forme de S, sur une microélectrode de platine et des réseaux. Au voisinage d'une instabilité spatiale, une amplification du bruit moléculaire a été observée à cause de l'interaction avec la bifurcation spatiale. Le comportement dynamique est fortement affecté par la concentration en acide sulfurique et par la présence d'une faible quantité de chlorures dans la solution. Quand plusieurs microélectrodes sont couplées globalement, des comportements coopératifs nouveaux ont été mis en évidence comme l'émergence d'oscillations cohérentes et la présence d'un régime d'échange dynamique complexe faisant intervenir des processus inter et intra électrodes.

Mots clés : réaction bistable, bruit moléculaire, phénomènes coopératifs

## Résumé en anglais

Nonlinear reactions may give rise to new cooperative phenomena when they occur in micro-systems depending on the size of the active elements and on the coupling between them. We have studied the dynamics of CO electrooxidation, a bistable electrochemical reaction with an S-shaped negative differential resistance on single Pt microelectrode and on their array. For microelectrodes, close to a spatial instability threshold, strong enhancement of the molecular noise was observed due to its interaction with the spatial bifurcation. The dynamic behaviour of the reaction was shown to be strongly affected by the sulfuric acid concentration and by the presence of a small amount of chlorides in solution. When several microelectrodes are globally coupled, the emergence of new cooperative behaviour could be evidenced such as the emergence of coherent oscillations and the presence of a complex dynamic switching regime involving the interplay of inter and intra electrode processes.

Keywords: bistable reaction, molecular noise, cooperative phenomena