

COMPORTEMENT ANODIQUE DES DICHALCOGENURES LAMELLAIRES $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ TYPE n EN MILIEU AQUEUX.

O. Zaki ; B. GUEL ; L. D. Bonou ; J. B. Legma ; H. Traoré

*Laboratoire de chimie Physique (Electrochimie et corrosion)
Unité de Formation et de Recherche en Sciences Exactes et Appliquées,
Université de Ouagadougou - 03 BP 7021 Ouagadougou 03
Burkina Faso*

(Reçu le 05-01-2000 - Révisé le 23-04-2000)

Summary : The behavior of the $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ / electrolyte interface under anodic polarization at prolonged potential has been investigated. The influence of the electrolyte (nature and concentration), the light, the redox couple and the rotation speed of electrode has been observed. The current -voltage characteristics for the junction $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ /electrolyte have also been determined.

Key - words : Electrochemistry - Interface - Transition metal dichalcogenides - Anodic dissolution - Saturation current - potentiostatic Characteristics - Anodic behavior.

I - INTRODUCTION

Le phénomène de la dissolution des matériaux en cours d'électrolyse est un problème majeur à toutes les électrodes semi-conductrices (dans les cellules électrochimiques) et représente l'obstacle majeur de leur utilisation dans les cellules galvaniques à finalité appliquée.

Tous les matériaux utilisés dans ce travail sont de type n ^[1]. Ils ont été obtenus par Transport en Phase Vapeur (TPV) dont la technique a été décrite par ailleurs^[2]. Ces cristaux ont déjà fait l'objet de mesures de photocourant et de capacité à l'interface semi-conducteur / électrolyte ^[3], ^[4]. Le bilan de la réaction de transfert de charge à l'interface semi-conducteur /électrolyte ainsi que les caractéristiques potentiostatiques ayant été établies pour les matériaux MoSe_2 ^[5], il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude aux cristaux mixtes $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

L'influence des différents facteurs sur le comportement anodique du matériau a été envisagée.

- nature et concentration de l'électrolyte ;
- illumination ;
- couple rédox ;
- vitesse de rotation de l'électrode

II - APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES

Le tracé des courbes de polarisation anodique est réalisé avec un montage classique à trois électrodes dans la cellule d'électrolyse [6]. L'électrode semi-conductrice est montée soit sur un support statique [5], soit sur un support tournant type EDI Tacussel munie d'une unité d'asservissement de vitesse type controvit.

On impose des différences de potentiel asservies de plus en plus importantes entre l'échantillon à étudier et une électrode de référence (électrode au calomel saturée de KCl ou ECS) à l'aide d'un potentiostat de forte puissance type P.R.T. 20-2X "Tacussel"

On enregistre le courant qui traverse la cellule d'électrolyse entre l'électrode étudiée (électrode de travail ou de commande) et une électrode auxiliaire inattaquable en disque de platine.

Un tel montage à trois électrodes présente l'avantage de ne laisser passer aucun courant à travers l'électrode de référence ; celle-ci n'est donc pas polarisée (ce qui risquerait de l'endommager). Afin de minimiser la chute ohmique entre les électrodes de travail (eT) et de référence ($eRéf$), l'électrode de référence plonge dans un tube de luggin situé très près de l'électrode de travail.

Tous les produits utilisés comme électrolytes sont de qualité analytique R.P. Prolabo.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3. 1. - Allure des caractéristiques $E = f(\log i)$ en milieu aqueux.

Le comportement anodique du matériau dans divers électrolytes a été étudié :

- acide (H_2SO_4 ; HNO_3 ; $HClO_4$; $H_2C_2O_4$),
- neutre (Na_2SO_4 ; $NaCl$; $NaClO_4$),
- basique ($LiOH$; $NaOH$; KOH).

Les caractéristiques $E = f(\log i)$ obtenues en milieu basique ($LiOH$) mettent en évidence 3 régimes (figure 1):

- un régime (1) où la densité de courant varie selon une cinétique de Tafel ;
- un régime (3) marqué par un courant limite appelé courant de saturation ;
- ces deux régimes sont reliés par un régime transitoire (2) sur un domaine de potentiel restreint. Ce domaine est marqué par la présence d'un "pic intermédiaire" assimilé à un pic de redissolution.

En milieu neutre et acide (H_2SO_4), on observe toujours les deux régimes de Tafel et de saturation. Par contre, le régime transitoire caractérisé par la présence d'un pic intermédiaire n'apparaît plus (figure 1).

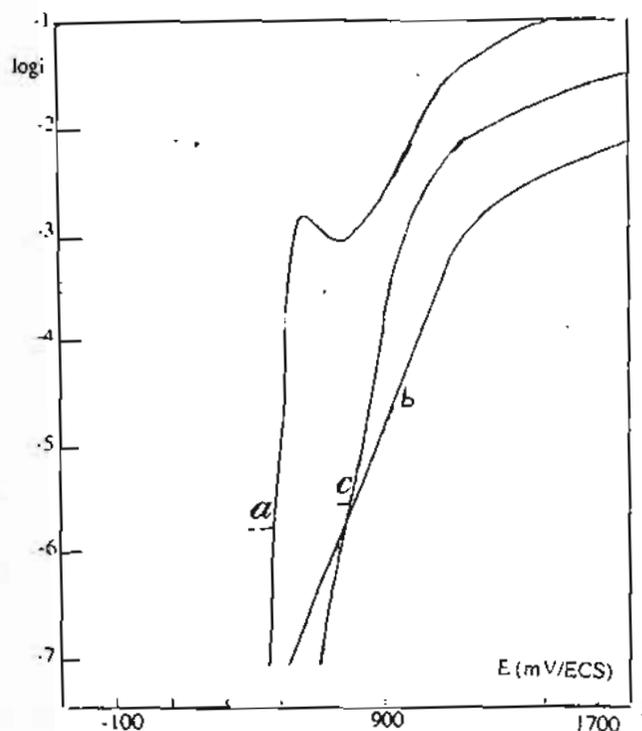


FIGURE 1 : Allure de la caractéristique $E = f(\log i)$ de $M_{0,5}W_{0,5}Se_2$ dans divers électrolytes
(a) milieu basique (LiOH) ; (b) milieu neutre (Na_2SO_4) ; (c) milieu acide (H_2SO_4)
(1) régime de TAFEL ; (2) régime transitoire ; (3) régime de saturation

3.2. Influence de la concentration de l'électrolyte

* Pour tous les électrolytes basiques utilisés, une augmentation de la concentration en ions OH^- entraîne :

- une augmentation du courant de saturation (noté I_s);
- une augmentation du courant de pic dans la zone transitoire ;

- une translation de la courbe vers des potentiels plus négatifs dû à une attaque plus rapide (augmentation du courant i), lorsque le milieu est plus basique.

La figure (2) indique pour LiOH par exemple l'influence de la concentration en ions OH^- sur le comportement anodique du matériau.

* En milieu acide et neutre on observe les mêmes phénomènes que ceux décrits ci-dessus exception faite bien entendu du régime transitoire.

Les tableaux I et II résument les valeurs expérimentales obtenues à l'obscurité à cet effet pour un certain nombre de paramètres cinétiques : pente de Tafel, courant de saturation, coefficient de transfert de charge α et le courant de pic (i_p).

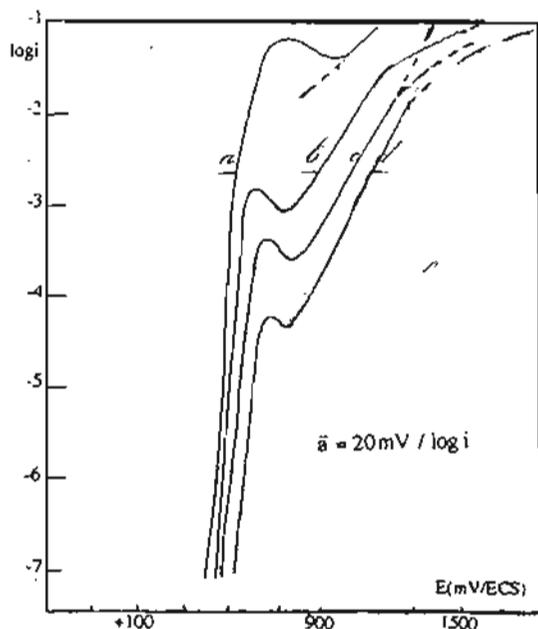


FIGURE 2 : Influence de la concentration en ions OH^- sur le comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ à l'obscurité

a - 0,100M ; b - 0,050M ; c - 0,025M et d - 0,010M

3. 3. Influence de l'illumination.

Sous illumination on a une densité de courant supérieure à celle obtenue à l'obscurité figure (3). Ce résultat révèle comme attendu le caractère n du matériau : sous illumination, la densité des porteurs minoritaires (ici les trous) est augmentée, ce qui entraîne une densité de courant plus élevée [1]. Le courant obtenu est la somme du courant à l'obscurité et du courant dû à l'illumination. On observe également sous illumination un déplacement du potentiel de transition vers les potentiels plus faibles ce qui caractérise une réaction en surface photoassistée.

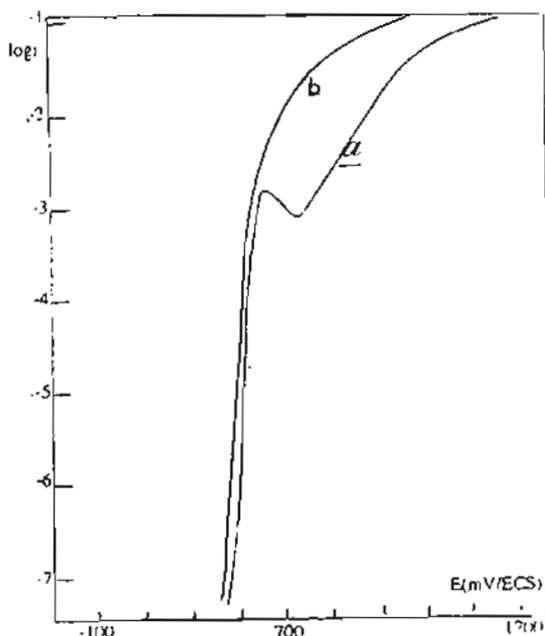


FIGURE 3 - Influence de l'illumination sur le comportement anodique de $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ en milieu basique (LiOH)
 a - obscurité ; b - illumination

3. 4. Influence du cation M^+ (Li^+ , Na^+ et K^+).

En milieu basique MOH ($M = Li, Na$ et K), on vérifie que le courant de saturation (à l'obscurité) est d'autant plus élevé que le cation est petit, (voir figure (4)).

Le courant de diffusion des ions OH^- en surface est lié à la mobilité du cation M^+ . Le courant est d'autant plus élevé que la mobilité du cation M^+ est faible. En effet, plus le cation est petit, plus il est solvaté et plus sa mobilité est faible.

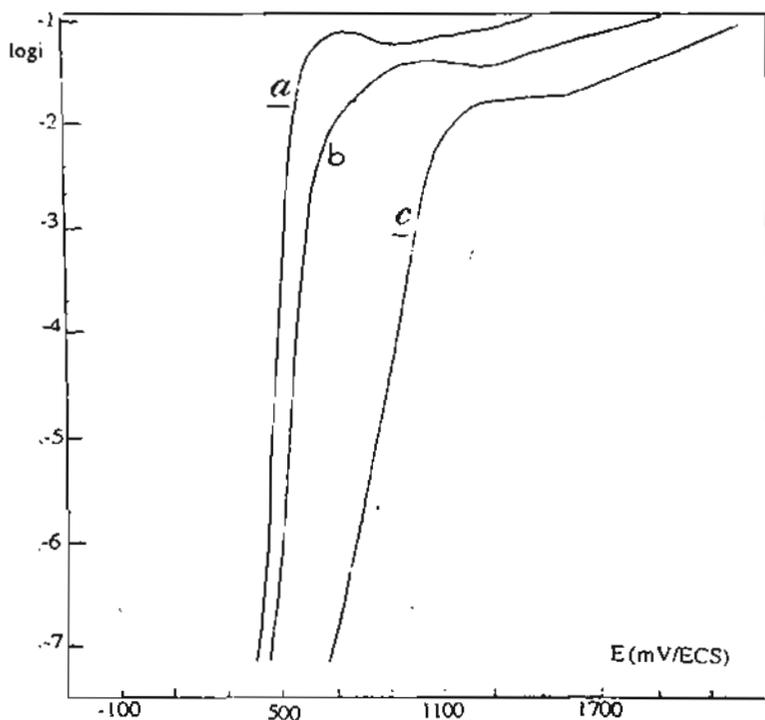


FIGURE 4 : Influence du cation M^+ ($M = Li, Na, K$) sur le comportement anodique de $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ en milieu basique.
a - LiOH ; b - NaOH ; c - KOH

Exemple de mobilités d'après D. A. MacInnes [12-13]

Ion	$U, \text{cm}^2.\text{sec}^{-1}.\text{V}^{-1}$
H^+	$3,625.10^{-3}$
K^+	$7,619.10^{-4}$
Na^+	$5,193.10^{-4}$
Li^+	$4,010.10^{-4}$
NH_4^+	$7,610.10^{-4}$
OH^-	$2,05.10^{-3}$
Cl^-	$7,912.10^{-4}$
Br^-	$8,13.10^{-4}$
I^-	$7,96.10^{-4}$
$1/2\text{SO}_4^{2-}$	$8,27.10^{-4}$
ClO_4^-	$7,05.10^{-4}$

3. 5. Influence de l'introduction d'un couple redox

L'introduction d'un couple en milieu basique neutre et acide, entraîne une translation de la caractéristique $E = f(\log i)$ vers les potentiels plus faibles comme le montrent les figures 5 et 6 en milieu acide et basique dans le cas du couple FeII/FeIII . L'importance de cette translation varie avec la nature du couple et de l'électrolyte. Cette influence du couple est semblable à celle de l'illumination : on explique ce comportement par un processus d'injection des trous par le couple qui

s'oxyde plus vite que le matériau [3]. Le diagramme d'énergie indiquant la position du potentiel du couple rédox par rapport au potentiel de bandes plates permet d'expliquer l'influence du couple rédox sur le comportement anodique du matériau [6]. L'oxydation du réducteur en oxydant a lieu lorsqu'on applique des potentiels moins positifs que ceux qui sont nécessaires pour effectuer l'opération lorsque le matériau est en présence de l'électrolyte seul. Cette oxydation apparemment plus facile représente la contribution de l'énergie du couple à l'amorce du processus d'oxydation.

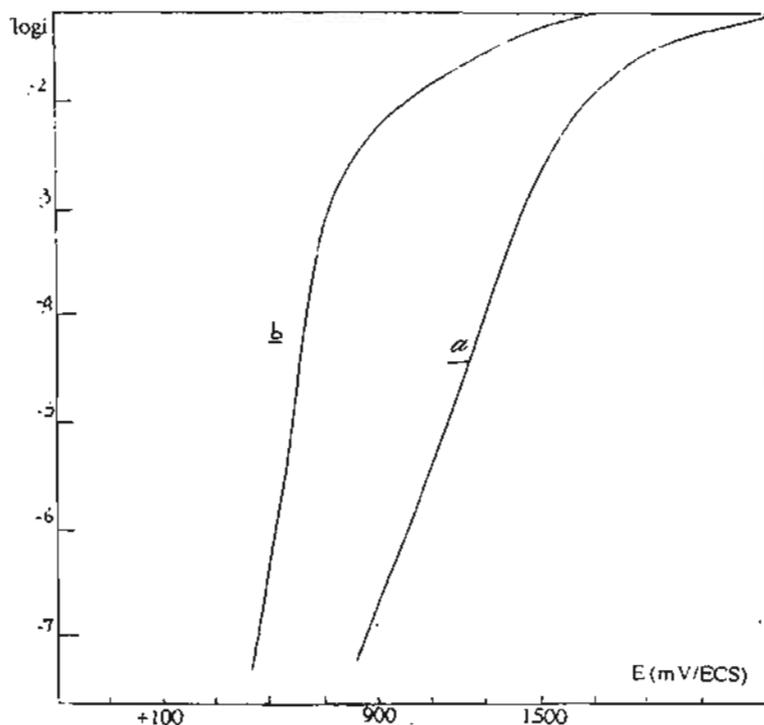


FIGURE 5 : Influence du couple rédox (Fe^{II}/Fe^{III}) sur le comportement anodique de $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ en milieu acide (H_2SO_4)
a - H_2SO_4 0,050M seul ; b - $H_2SO_4 + Fe^{II}/Fe^{III}$ 0,050M

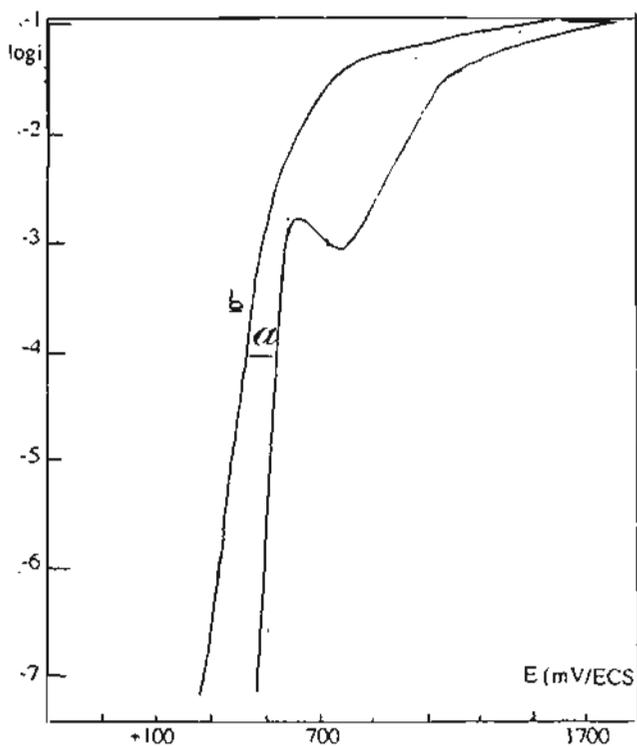


FIGURE 6 : Influence du couple rédox (Fe^{II}/Fe^{III}) sur le comportement anodique de $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ en milieu basique (KOH)
a - KOH 0,050M seul ; b - KOH + Fe^{II}/Fe^{III} 0,050M

3. 6. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

Les caractéristiques $E = f(\log i)$ représentées sur la figure 7 montrent clairement l'influence de la vitesse de rotation sur la valeur du courant limite (pour une concentration donnée constante en ions OH^-). En effet, les courbes sont déplacées vers les potentiels plus positifs lorsque la vitesse de rotation augmente, le potentiel de "pic" reste sensiblement constant alors que i augmente.

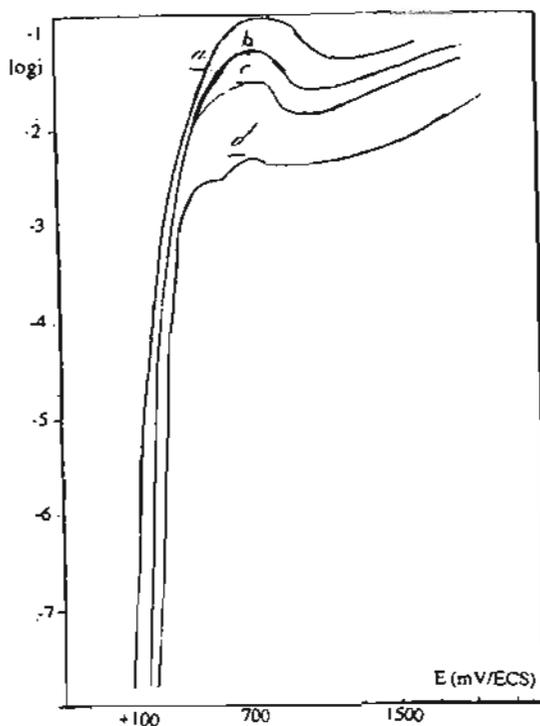


FIGURE 7 : Influence de la vitesse de rotation sur le comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ en milieu basique KOH $0,025\text{M}$
a - 500trs / mn ; b - 1000trs / mn ; c - 1500trs / mn ; d - 2000trs / mn

IV - DISCUSSIONS

4. 1. Allure des courbes $E = f(\log i)$

En milieu basique comme en milieu acide et neutre, les différents régimes s'interprètent aisément. La portion (1) traduit un régime de cinétique de Tafel caractéristique d'une cinétique d'électrode lente. Ce régime est suivi d'un régime transitoire nettement marqué en milieu basique par l'apparition d'un arrondi en forme de "pic". Ce régime analogue à une "passivation" serait dû aux modifications de surfaces liées à la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins "passivante" de structure complexe, ce qui rend une proposition de réaction, dans ce cas, très hasardeuse. Cette couche serait due aux produits de corrosion qui forment une barrière plus ou moins efficace selon le pH de la solution. En outre, cette couche d'oxyde plus ou moins poreuse et / ou plus ou moins soluble ne protégerait que partiellement le matériau. Sa redissolution (totale ou partielle) à des potentiels élevés se traduit par une décroissance du courant qui tend alors vers une limite I_s appelée courant de saturation (portion 3).

Des travaux antérieurs ⁽⁷⁾ ont montré que les produits de corrosion, qui se forment lors de l'attaque anodique des matériaux MX_2 ($M = Mo, W$ et $X = S, Se$), sont solubles dans le cas de $MoSe_2$; dans le cas de WSe_2 , il se forme en surface un précipité insoluble de sélénium et d'oxyde de tungstène. Le système W-O contient en effet des phases disjunctes appelées phases de Magnéli dont la composition varie entre WO_2 et WO_3 . Le diagramme de Pourbaix du système W/H_2O confirme le fait que WO_3 forme une couche passivante en milieu acide ($pH < 5$) et que sa solubilité est inférieure à celle de MoO_3 ⁽⁸⁾.

Ainsi, le passage de $MoSe_2$ (ou de WSe_2) à $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ conduirait à des produits de corrosion très peu solubles en milieu acide du fait de l'introduction de l'élément tungstène dans le réseau de $MoSe_2$. La faible solubilité de ces produits de corrosion en milieu acide pourrait expliquer l'absence du "pic" de redissolution dans la zone transitoire.

La translation de la courbe $E = f(\log i)$ vers les potentiels plus faibles par addition d'un couple rédox dans l'électrolyte traduit une attaque plus difficile du matériau en présence du couple Fe^{III}/Fe^{II} . Ceci dépend de la position relative du potentiel rédox du couple par rapport à celle du potentiel de bandes plates du semi-conducteur [5]. Ce phénomène a déjà été observé pour les matériaux WSe_2 type n [9] et $MoSe_2$ type n [5]. En outre les pics intermédiaires observés dans le régime transitoire sont masqués, et le régime (3) est plus ou moins défini avec un courant de saturation I_s . On peut attribuer ce phénomène à une compétition entre la formation d'oxyde et la réaction de transfert de charges entre le semi-conducteur et le couple rédox, la quantité d'oxyde formée serait alors plus faible dans ce cas.

4. 2. Étude du régime de saturation

En fait les courants anodiques limites obtenus dans la zone (2) correspondent à une cinétique d'électrode complexe prenant en compte plusieurs facteurs :

- le courant limite dû à la couche barrière formée à partir des produits de corrosion I_s ;
- le courant limite de diffusion (I_s) ou courant dû au transfert de masse par diffusion.

I_s varie avec la concentration de l'espèce électroactive A intervenant dans la réaction d'électrode :

$$I_s = KCA$$

K = constante de diffusion de A

CA = Concentration de A

- le courant d'activation pure dû à l'influence de la réaction en surface (transfert de charges à l'interface semi-conducteur /électrolyte). Ce courant est noté I_s^* .

$$I_s \text{ et } I_s^* \text{ sont reliés par la relation suivante : } \frac{1}{I_s} = \frac{1}{I_s^*} + \frac{1}{I_{s\infty}} \quad (11)$$

L'existence d'un régime de diffusion est expérimentalement mis en évidence par l'augmentation du palier de saturation avec la concentration en ions OH⁻, l'influence de la mobilité de cation M⁺ sur le courant de saturation, et enfin la relation linéaire entre le courant de saturation et la vitesse de rotation de l'électrode (le courant de saturation croît linéairement avec l'augmentation de la vitesse de rotation).

On montre que $I_s = B\omega^{1/2}$ [9] avec

ω = vitesse de rotation de l'électrode (en rad/s)

$B = 0.6nFC_A S_T D_A^{2/3} V^{1/6}$

DA représente le coefficient de diffusion de l'espèce électro-active A (en cm².s⁻¹) ;

V = viscosité cinématique de l'électrolyte (en cm².s⁻¹) ;

S_T = surface active de l'électrode de travail ;

F = le Faraday

On obtient donc :
$$\frac{1}{I_s} = \frac{1}{I_s^*} + B' \omega^{-1/2} f\left(\omega^{-1/2}\right) \text{ où } B' = \frac{1,6 \cdot D_A^{2/3} V^{1/6}}{nFS_T C_A}$$

La variation de $\frac{1}{I_s} = f\left(\omega^{-1/2}\right)$ est linéaire avec $\frac{1}{I_s^*}$ = ordonnée à l'origine.

A un potentiel donné, on peut séparer I_s et I_s^* . Les courbes

$$\frac{1}{I_s} = f\left(\omega^{-1/2}\right)$$
 sont en théorie des droites parallèles pour différents

potentiels du régime de saturation : la pente B' étant constante et ne dépendant aucunement de la vitesse de rotation et du potentiel.

Nous avons donc représenté, pour une interface Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂ / KOH 0.1M, les différentes courbes (figure 8). L'exploitation de cette courbe montre que :

* Pour un potentiel donné, on a une relation linéaire dont la représentation est une droite ne passant pas par l'origine. Le critère de Levitch ^[11] n'est donc pas vérifié à ces potentiels pour cette cellule. Il est certain que pour ces potentiels, la cinétique d'électrode est à la fois gouvernée par les régimes d'activation et de diffusion. En outre, les différentes droites obtenues ne sont pas parallèles, les pentes B' augmentant avec la vitesse de rotation (de l'électrode. Or, une augmentation de la pente B' est nécessairement liée à une diminution de la surface active S_T seul terme susceptible d'être modifié selon l'importance des produits de corrosion formés au cours de l'attaque anodique.

En effet, un accroissement de la cinétique d'attaque du matériau, du fait d'une élévation régulière de ω , a pour conséquence la formation d'une couche de produits de corrosion d'épaisseur notable.

Vraisemblablement, la redissolution de cette couche dans la zone transitoire n'est pas totale (compte tenu de l'influence de la couche barrière formée à partir des produits de corrosion). Il en résulte que la surface active réellement disponible pour le processus de diffusion est alors plus faible, d'où une augmentation de la pente B' et l'obtention de droites non parallèles.

** le courant d'activation I_s^* (obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine) est d'autant plus élevé que le potentiel croît. Aux potentiels élevés, la diffusion constituerait l'étape la plus lente et l'emporterait donc sur la cinétique d'activation pure.

V - CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre en évidence le comportement anodique du dichalcogénure lamellaire $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ en milieu aqueux en fonction de la polarisation imposée, de la nature de l'électrolyte et de la présence ou non d'un couple oxydo-réducteur en solution.

Nous avons en outre mis en évidence l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode. Nous avons ainsi déterminé les caractéristiques potentiostatiques du matériau étudié à l'obscurité, sous illumination, dans divers électrolytes (neutre, acide et basique) avec ou sans couple rédox.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - J. B. LEGMA, Thèse de l'Université de Provence; Juillet 1989, page 154.
- [2] - J. B. LEGMA ; G. VACQUIER et A. CASALOT, Journal of. CRISTAL GROWTH (1993) 130, 253-258.
- [3] - J. B. LEGMA; G. VACQUIER ; H. TRAORE et A. CASALOT, J. Chim. Phys. (1990) Vol 87, pp1785-1801.
- [4] - J. B. LEGMA; G. VACQUIER ; H. TRAORE et A. CASALOT, Phys. Stat. Sol. (1992) Vol 132, p 443.
- [5] - B. GUEL, O. ZAKI, J. B. LEGMA et H. TRAORE, J. SOA-CHIM,(1996)002, pp 49-62.
- [6] - H. TRAORE, Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences Physiques, Université de Caen, 1977 pp 174-177.
- [7] - W. KAUTEK et H. GERISHER, Surface Science (1982), 119, pp 46-60.
- [8] - M. POURBAIX, Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C, GAUTHIERS-VILLARDS et Cie éditeur Paris 1963.
- [9] - A. J. BARD, L. R. FAULKNER, Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications, édition Masson Paris 1983, pp 313-323.
- [10] - V. DOUAY et O. GOROCHOV, Journal de Chimie - Physique, (1986), 83 (4), pp 147-254.
- [11] - O. SAWADOGO, Thèse de Doctorat de 3^e Cycle, Université de Caen, pp 64-66
- [12] - A. J. BARD, L. R. FAULKNER, Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications, Edition Masson Paris 1983 P 73
- [13] - D. A. MACINNES : The Principles of Electrochemistry, Dover, New-York, 1961, P 342