

## CARACTERISTIQUES POTENTIOSTATIQUES ET BILAN DE LA REACTION D'ELECTRODE A L'INTERFACE n-WSe<sub>2</sub> / ELECTROLYTE

O. ZAKI, B. GUEL, L. D. BONOU, J. B. LEGMA, H. TRAORÉ

*Laboratoire de chimie Physique ( Electrochimie et Corrosion)*

*Faculté des Sciences et Techniques (F A S T)*

*03 BP 7021 Ouagadougou 03 Burkina - Faso*

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

---

**Summary :** All semi-conductors materials can be decomposed by oxydation or reduction under convenable thermodynamic conditions. The transition metal dichalcogenide n-WSe<sub>2</sub> behaviour's has been examined in acid, neutral and basic electrolyte. The pulse polarography titration of tungstene (W) in solution of anodic dissolution of WSe<sub>2</sub> has been made in order to establish the reaction bilan at n-WSe<sub>2</sub> electrode.

**Key-words :** Transition metal dichalcogenide - anodic dissolution - potentiostatic behaviour's saturation current - pulse polarography anodic stripping - interface-electrode.reaction

---

### I - INTRODUCTION

Les dichalcogénures lamellaires de formules MX<sub>2</sub> se dissolvent aux polarisations élevées. Dans le cas de WSe<sub>2</sub>, la littérature [1] souligne que en milieu basique le tungstène (W) se dissout sous forme de W(VI) et que en milieu acide et neutre, il tend à donner des oxydes intermédiaires. Il était donc intéressant pour nous, pour compléter notre étude du comportement anodique de n-WSe<sub>2</sub> dans divers électrolytes à l'obscurité et sous illumination et en présence ou non d'un couple rédox stabilisateur, de doser le tungstène (W) dans les solutions de dissolution anodique de n-WSe<sub>2</sub>. Le dosage de W(VI) permettra d'établir le bilan de la réaction d'électrode à l'interface Electrode-solution électrolytique.

L'étude du comportement anodique de n-WSe<sub>2</sub> dans quelques électrolytes aqueux constituera le premier volet de ce travail et son dosage par polarographie impulsionnelle sur électrode à gouttes de mercure constituera le second volet de cette étude.

## II - METHODES EXPERIMENTALES

L'interprétation des phénomènes qui se produisent à l'interface semi-conducteur / électrolyte est rendue possible par les principales méthodes de caractérisation de l'interface que nous nous proposons de décrire dans ce paragraphe.

### 2.1 Méthode potentiostatique

Cette méthode est principalement utilisée pour la détermination des caractéristiques potentiostatiques  $E = f(\log i)$  en polarisation anodique ou cathodique, en présence ou non d'un couple rédox, à l'obscurité et sous illumination. Le tracé des caractéristiques  $E = f(\log i)$  est réalisé avec un montage potentiostatique classique à 3 électrodes décrit par ailleurs<sup>[2]</sup>.

Un tel montage présente l'avantage de ne pas polariser l'électrode de référence (ce qui risquerait de l'endommager) en ne laissant passer aucun courant à travers elle. Afin de minimiser la chute ohmique entre les électrodes de travail ( $e_T$ ) et de référence ( $e_{Réf}$ ), l'électrode de référence plonge dans un tube de luggin situé près de l'électrode de travail.

La surface de l'électrode est préparée par clivage, les solutions d'électrolytes sont désoxygénées par barbotage d'azote pur pendant 10 à 15 mn. Les solutions électrolytiques sont obtenues par dissolution dans de l'eau bidistillée, de sel d'acide et de base de qualité analytique RP et les pH des solutions sont mesurés au moyen d'un pH-mètre Taccussel.

### 2.2 Méthode polarographique

Ce sont des méthodes basées sur le tracé et l'interprétation des courbes  $i = f(E)$  à une électrode indicatrice à gouttes de mercure. Ces courbes  $i = f(E)$  appelées polarogrammes, caractérisent la réaction électrochimique étudiée à l'électrode indicatrice.

En mode impulsionnel, les courbes  $i = f(E)$  se présentent sous la forme de pic dont la hauteur est proportionnelle à la concentration du cation étudié. La polarographie impulsionnelle<sup>(3)</sup> est une méthode très sensible puisqu'elle permet de détecter des espèces à des concentrations de l'ordre de  $10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$  à 5% près<sup>[4,6]</sup>. Elle permet de séparer deux espèces électroactives dont les potentiels de demi-vague sont distants de 25 mV. Elle est utilisée pour l'analyse des solutions de dissolution anodique obtenues et est couplée à la technique des ajouts dosés<sup>(5)</sup>

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### 3.1 Etude du comportement de n-WSe<sub>2</sub> / électrolyte

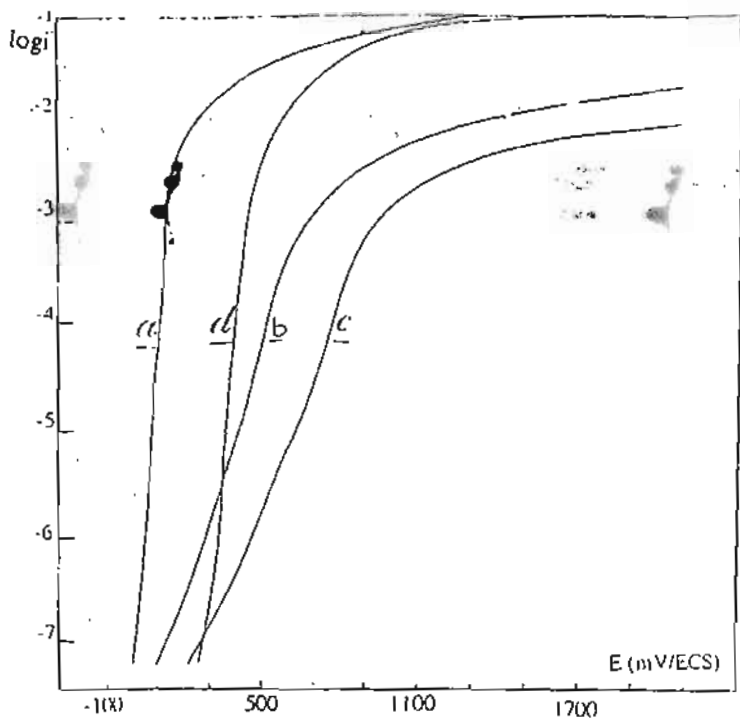
##### 3.1.1 Comportement anodique de n-WSe<sub>2</sub> à l'obscurité.

Le comportement anodique de n-WSe<sub>2</sub> à l'obscurité dans divers électrolytes (basique, neutre, acide) a été examiné : figure (1). Il met en évidence deux (2) régimes sur la caractéristique

$$E = f(\log i).$$

- un régime noté (1) dit de Tafel où la densité du courant varie linéairement avec la tension appliquée.

- un régime noté (2), qui est représenté par un palier car le régime dit de Tafel noté (1) n'est plus suivi à partir d'un certain potentiel puisque le courant évolue vers un palier de saturation que l'on note  $I_s$  (ce courant  $I_s$  est appelé dans la suite, courant de saturation).



**Figure 1 :** Allure caractéristique  $E = f(\log i)$  de  $n\text{-WSe}_2$

a - milieu basique KOH

b - milieu neutre KCl

d - milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$

c - milieu neutre  $\text{K}_2\text{SO}_4$

(1) : régime de Tafel

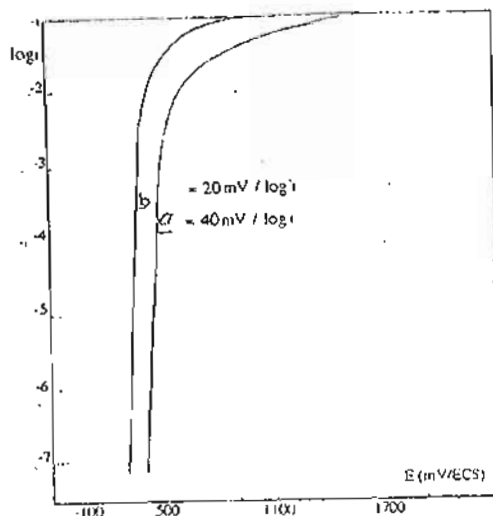
(2) : régime de saturation

### 3.1.2 Influence de l'illumination.

Sous illumination, on observe en milieu acide comme en milieu basique, une translation de la courbe de l'ordre de 100 mV vers un potentiel plus faible par rapport à la courbe à l'obscurité. On observe également un gain en courant sur toute l'étendue de potentiel exploré et une absence d'anomalies (pics) sur la courbe  $E = f(\log i)$  comme cela est souvent le cas pour d'autres lamellaires tels que  $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$  et autres [2,5].

### 3.1.3 Influence de la présence d'un couple rédox dans l'électrolyte.

A l'obscurité, l'introduction d'un couple rédox tel que  $Fe^{II}/Fe^{III}$  influence notablement la caractéristique  $E = f(\log i)$ . En effet, on observe comme sous illumination une translation de la courbe  $E = f(\log i)$  (translation de l'ordre de 100 mV) et une augmentation de la pente de Tafel (figure 2)



**Figure 2 :** Influence de l'illumination dans KOH 0,025M sure la caractéristique  $E = f(\log i)$  de n-WSe<sub>2</sub>

a - Obscurité ; b - illumination

## 3.2 Détermination du bilan de la réaction d'électrode.

### 3.2.1 Préparation des solutions de dissolution anodique de n-WSe<sub>2</sub>

La dissolution anodique d'un échantillon de WSe<sub>2</sub> correspond au passage en solution d'ions W(VI) et SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Pour un potentiel anodique de 600 mV imposé dans le domaine du régime de Tafel, il y a

dissolution anodique de l'électrode et on peut enregistrer la courbe intensité (I) en fonction du temps (t). L'intégration de  $I = f(t)$  par mesure de la surface comprise entre les axes de coordonnées et la courbe  $I = f(t)$  permet de déterminer la quantité d'électricité Q ayant traversé le circuit.

### 3.2.2 Analyse des solutions de dissolution anodique de n-WSe<sub>2</sub>

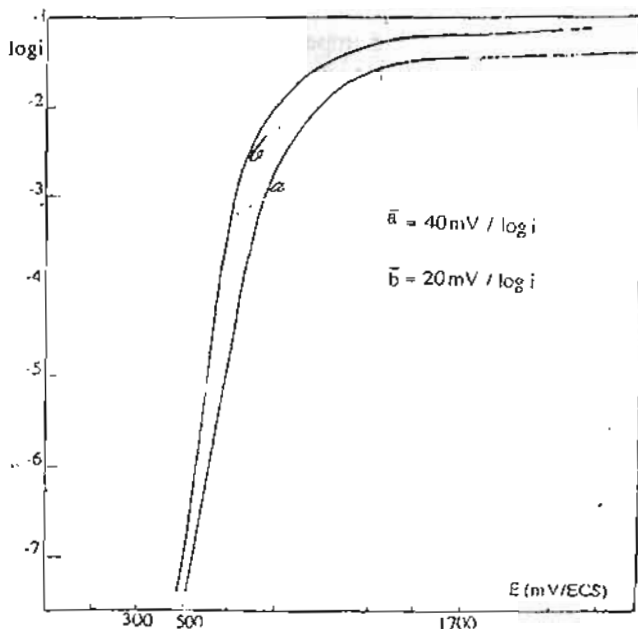
Diverses solutions de dissolution anodique ont été préparées dans divers électrolytes acide, basique et neutre pendant une durée de 2 heures à l'obscurité comme sous illumination et en présence ou non d'un couple rédox (Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>).

Pour l'analyse des solutions de dissolution anodique de n-WSe<sub>2</sub>, nous avons utilisé la polarographie impulsionnelle sur électrode à gouttes de mercure associée à la technique des ajouts dosés déjà décrite par ailleurs [5]. Le choix de cette technique se justifie par le simple fait que la détermination du titre d'une solution à partir de la courbe d'étalonnage est difficile compte tenu de l'influence de la variation de la concentration d'une espèce sur les pics voisins. Par ailleurs, les concentrations de ces solutions sont faibles et conduisent à des pics aplatis dont la hauteur (proportionnelle à la concentration) est difficilement mesurable. La différence de hauteur avec celle de l'ajout est facile à mesurer et dans la mesure où celui-ci est choisi concentré, son addition en faible quantité (volume faible) ne modifie pas le volume total de la solution dans la cellule de mesure. Cette technique des ajouts dosés consiste à ajouter à l'espèce à analyser une petite quantité d'une solution de concentration connue en ion étudié, ce qui entraîne une variation  $\Delta C$  de concentration et par conséquent de hauteur de pic. La concentration C de l'espèce analysée se calcule par la relation :

$$C = \frac{I_1}{I_2 - I_1} \cdot \Delta C$$

$I_1$  : Courant correspondant à la hauteur du pic avant l'ajout

$I_2$  : Courant correspondant à la hauteur du pic après l'ajout



**Figure 3 :** Influence de l'illumination sur le comportement anodique de  $n\text{-WSe}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,025M :

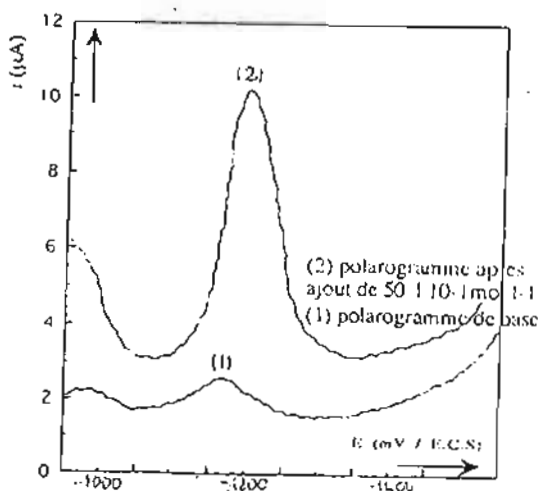
a - Obscurité ; b - illumination

L'étude des solutions de tungstate de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) a montré que la potentiométrie sur électrode à membrane sensible aux ions  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{PbWO}_4$ ) (Ionométrie) est une méthode très rapide de détermination des tungstates, mais qu'elle est très peu sensible et ne convient pas pour la détermination des traces.

D'autre part, le tungstène (W) ne forme pas d'amalgame avec le mercure<sup>(7)</sup> ce qui rend impossible l'analyse des solutions de dissolution anodique des matériaux  $n\text{-WSe}_2$  par la technique de redissolution anodique qui est une méthode de micro dosage appliquée à la détermination quantitative des métaux susceptibles de former un amalgame avec le mercure de l'électrode<sup>(8)</sup>.

De ce fait la polarographie impulsionnelle sur électrode à gouttes de mercure est donc la mieux adaptée pour l'analyse qualitative et quantitative des solutions de dissolution anodique puisqu'elle permet d'atteindre des concentrations de l'ordre de  $10^{-9}$  mol. $^{-1}$  avec une précision de 5%.

Les polarogrammes représentés par les figures (4), (5), (6), sont obtenus respectivement à l'obscurité, sous illumination et en présence d'un couple rédox dans LiOH ; dans ces figures le polarogramme noté (1) désigne celui de la solution de dissolution anodique obtenue après 2 heures d'attaque du matériau ; le polarogramme noté (2) est celui de la solution après ajout de  $50 \mu\text{l } 10^{-1} \text{ mol.}^{-1}$  d'une solution étalon de tungstate. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I ci-dessous.



**Figure 4 :** Courbe polarographique des solutions de dissolution anodique de  $n\text{-WSe}_2$  à l'obscurité dans LiOH 0,05M



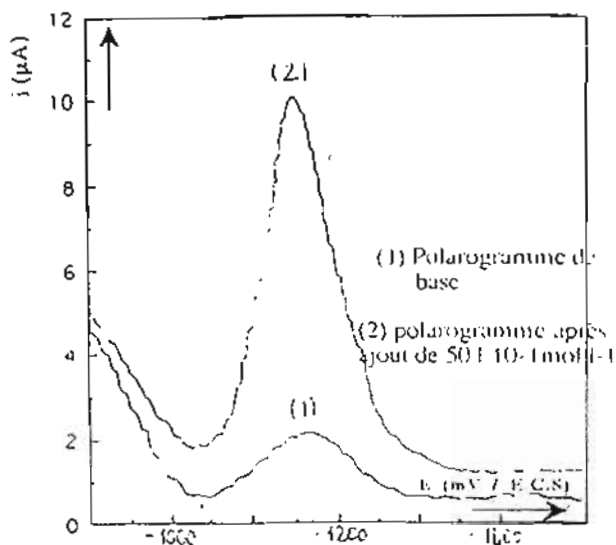


Figure 5 : Courbe polarographique des solutions de dissolution anodique de  $n\text{-WSe}_2$  sous illumination dans  $\text{LiOH } 0,05\text{M}$

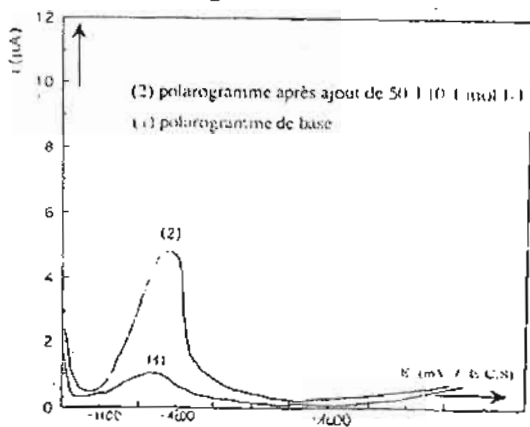


Figure 6 : Courbe polarographique des solutions de dissolution anodique de  $n\text{-WSe}_2$  sous illumination dans  $\text{LiOH} + \text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}} 0,05\text{M}$

L'analyse du tableau 1 montre qu'en milieu acide et neutre, les concentrations trouvées sont faibles par rapport à celles obtenues en milieu basique. Ce résultat confirme la faible solubilité des produits de corrosion de n-WSe<sub>2</sub> en milieu acide et neutre par rapport au milieu basique.

**Tableau I : Résultat du dosage des solutions de dissolution anodique de WSe<sub>2</sub>**

Electrolytes	Durée de polarisation	Concentration trouvée
LiOH 0,05 M à l'obscurité	2 heures	8,002 10 <sup>-7</sup> M
LiOH 0,05 M sous illumination	2 heures	2,311 10 <sup>-6</sup> M
LiOH 0,05 M + Fe <sup>II</sup> /Fe <sup>III</sup> à l'obscurité	2 heures	4,011 10 <sup>-7</sup> M
LiClO <sub>4</sub> 0,05 M obscurité	2 heures	1,450 10 <sup>-7</sup> M
LiClO <sub>4</sub> sous illumination	2 heures	4,580 10 <sup>-8</sup> M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à l'obscurité	2 heures	1,710 10 <sup>-8</sup> M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sous illumination	2 heures	8,790 10 <sup>-8</sup> M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M + Fe <sup>II</sup> /Fe <sup>III</sup> à l'obscurité	2 heures	1,290 10 <sup>-8</sup> M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + I <sup>-</sup> /I <sub>2</sub> à l'obscurité	2 heures	1,340 10 <sup>-8</sup> M

Durée d'attaque	électrolyte	Obscurité/illumination	Concentration trouvée	Quantité d'électricité Q en coulombs	Quantité d'électricité Q' calculée en coulombs	Nombre d'électrons $n = IQ'/Q$
2 heures	LiOH	obscurité	$8,0 \cdot 10^{-7}$ M	$2,476 \cdot 10^{-3}$ M	$14,86 \cdot 10^{-3}$ M	6,0032
2 heures	LiOH	illumination	$2,3 \cdot 10^{-6}$ M	$8,03 \cdot 10^{-3}$ M	$46,26 \cdot 10^{-3}$ M	6,010
2 heures	LiClO <sub>4</sub>	obscurité	$1,45 \cdot 10^{-8}$ M	$4,48 \cdot 10^{-3}$ M	$26,38 \cdot 10^{-3}$ M	5,889
2 heures	LiClO <sub>4</sub>	illumination	$4,58 \cdot 10^{-5}$ M	$1,414 \cdot 10^{-3}$ M	$7,96 \cdot 10^{-3}$ M	5,628
2 heures	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	obscurité	$1,711 \cdot 10^{-5}$ M	$5,28 \cdot 10^{-3}$ M	$26,85 \cdot 10^{-3}$ M	5,086

**Tableau 2 :** Bilan de la réaction d'électrode à l'interface *n*-WSe<sub>2</sub>/électrode :

Le tableau 2 donne les concentrations trouvées en tungstate ( $WO_4^{2-}$ ), le nombre de coulombs correspondant (Q) et le nombre de coulombs théorique (Q'). Le nombre d'électron mis en jeu est donné par  $n = \frac{IQ'}{Q}$ , où l est le facteur de dilution.

#### IV - DISCUSSION

Le régime de Tafel caractéristique d'une cinétique d'électrode lente, s'observe sur un domaine de potentiel variable avec l'électrolyte. Il implique une réaction d'électrode mettant en jeu les porteurs minoritaires c'est-à-dire les trous. La valeur du coefficient de transfert de charge a traduit l'importance des réactions de corrosion à l'interface électrode/solution électrolyte. En effet, la valeur moyenne de la pente de Tafel calculée à l'obscurité est de 40 mV/logi en milieu basique et de 60 mV/logi en milieu acide et neutre ; elle est de 20 mV/logi sous illumination. Cette valeur (20 mV/logi) de la pente de Tafel est caractéristique d'une cinétique d'électrode rapide ; ce qui explique la forte

densité de courant que l'on observe sous illumination par rapport à l'obscurité.

Lorsque l'électrolyte utilisé ne contient pas de couple rédox, la valeur du potentiel d'oxydation du matériau est liée à la position du potentiel standard ( $E^\circ$ ) du couple  $H_2O / O_2$  par rapport à celle du potentiel de bande plate du matériau, modèle proposé par GERISHER et développé par R. Memming<sup>[10;11;12;13]</sup>. Les trous qui sont accumulés en surface viendront oxyder soit  $H_2O$  soit le semi-conducteur. Lorsqu'on ajoute un couple rédox en solution, la réaction correspondante au couple ox/red intervient quand la concentration en porteurs minoritaires en surface est suffisamment élevée et ce pour une faible courbure de bande. Une telle situation explique très bien le déplacement cathodique de la courbe  $E = f(\log i)$  sous l'influence d'un couple rédox par rapport à la courbe dans l'électrolyte seul.

Les réactions d'électrodes dans le régime (1) de Tafel, seraient dans la plupart des cas des réactions de corrosion du matériau, par conséquent, les produits de corrosion qui en résultent influencent avec la polarisation, la vitesse de la réaction interfaciale du matériau avec l'électrolyte. Cet état de fait engendre un changement de régime à partir d'un certain domaine de potentiel. Les produits de corrosion obtenus au cours du régime de Tafel forment des films superficiels peu compacts ou poreux. Ces films peuvent protéger le matériau d'une attaque ultérieure, ce qui conduit à un ralentissement de la réaction de corrosion : ces films compacts, notamment les oxydes, forment une barrière efficace entre le matériau et l'électrolyte<sup>[9]</sup>. Dans le cas de  $WSe_2$  en milieu acide, les produits de corrosion qui résultent de la polarisation anodique sont peu solubles et forment une couche d'oxyde plus ou moins compacte laquelle constitue alors une barrière entre le matériau et l'électrolyte acide ; le matériau se passive et on atteint un palier de saturation bien défini appelé courant limite de saturation noté  $I_s$ .

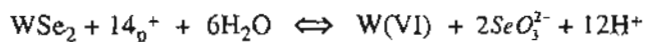
En milieu basique, ce régime (2) n'est pas très bien défini. Dans ce cas, la couche d'oxyde qui se forme à la surface serait moins compacte

ou plus ou moins adhérente ou poreuse et après un certain temps l'attaque continue. Le courant dans ce régime (2) croît sans atteindre de limite bien définie.

Dans les solutions contenant un couple rédox stabilisateur  $Fe^{II} / Fe^{III}$ , les concentrations trouvées en tungstate ( $WO_4^{2-}$ ) sont également faibles ( $< 10^{-7}$  M) ce qui se traduirait par une protection seulement partielle du matériau (contre une attaque ultérieure).

Le courant anodique observé dans ce cas est la somme d'un courant d'oxydation de  $Fe^{II}$  et celui de dissolution du matériau. On peut conclure que la dissolution anodique de  $WSe_2$  consomme quantitativement 6 charges élémentaires [Cf tableau 2] avec passage en solution de W(VI) et probablement d'autres oxydes de tungstène surtout en milieu acide et neutre, ce qui explique les valeurs inférieures à 6 charges trouvées dans la plupart des solutions d'attaque en milieu acide. Sur les polarogrammes obtenus, on observe couramment un pic aux alentours de 0,5V/ECS qui peut être attribué au pic de réduction du composé de sélénium (entre autre  $SeO_3^{2-}$ ); un étalonnage serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

La réaction de dissolution de  $WSe_2$  théoriquement admise est :



On peut conclure que la dissolution anodique de  $WSe_2$  est quantitative et consomme 6 charges élémentaires avec passage en solution de tungstène et de sélénium sous forme de W(VI) et  $SeO_3^{2-}$ .

En résumé les résultats essentiels mis en évidence sont : l'attaque en milieu basique ou acide ou neutre qui conduit à un régime que l'on peut décrire par la loi de Tafel. Elle donne lieu à des phénomènes de passivation et à un régime de diffusion caractéristique des ions en solution ( $OH^-$ ) ou ( $H^+$ ) par exemple.

Les trous sont les porteurs de charges qui interviennent dans la réaction de dissolution anodique.

## V - CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre en évidence que le dichalcogénure lamellaire  $WSe_2$  type n peut se décomposer par oxydation sous conditions thermodynamiques convenables, dans divers électrolytes acide, neutre et basique en présence ou non de couple oxydo-réducteur. Cette dissolution anodique, qui conduit à un régime que l'on peut décrire par la loi de Tafel, se fait soit à l'obscurité soit sous illumination par les trous (porteurs de charges minoritaires). Elle est quantitative et consomme 6 charges élémentaires avec passage en solution de tungstène et de sélénium respectivement sous forme de  $W(VI)$  et  $SeO_3^{2-}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] - G. GAUTHIER VILLARD et CIE éditeurs, M. Pourbaix, Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C, Paris (1966).
- [2] - B. GUEL, Thèse de Doctorat de 3<sup>e</sup> Cycle Université de Ouagadougou (1994)
- [3] - B. GUEL, O. ZAKI, H. TRAORE, J. B. LEGMA, Journal de la SOA-CHIM (1996), pp 49-62.
- [4] - R. POINTEAU et J. BONASTE, *Eléments de polarographie*, Masson et Cie, éditeur (1970)
- [5] - O. ZAKI Thèse de Doctorat de 3<sup>e</sup> Cycle Université de Ouagadougou (1999)
- [6] - J. TACCUSSEL, J. C. BOULAND et J.J.FOMBON, *Polarographie moderne, Principes et Applications analytiques*, note N° 744 (1990)
- [7] - A. J. BARD, *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, éditions Masson (1963)
- [8] - E. BARARDRECHT : *Electroanalytical chemistry II*, (1967) 53, ed-by A. J. BARD et L. R. FAULKNER.
- [9] - DIDIER LAMBOLT, *Traité des matériaux 12 : corrosion et chimie de surface des matériaux*.
- [10] - H. GERISHER, Z. Physik chem. N.F., Vol. 26, P. 223-247 (1960)
- [11] - H. GERISHER, Z. Physik chem. N.F., Vol. 26, P. 325-328 (1960)
- [12] - H. GERISHER, Z. Physik chem. N.F., Vol. 27, P. 48-49 (1961)
- [13] - R. MEMMING and F Mollers - *Ber Bunsenges, Phys. Chemie.* Vol. 76, N° 6, P. 475 (1972).