

Capacitive Dispersion of Ag-15%Cu/0.1 M HClO₄ Interface: Pre-treatment and Adsorption Effects

A. Hammadi,* M. Berd

Département de Physique, Université Mentouri-Constantine, 25000 Constantine, Algérie

Received 15 December 2004; accepted in revised form 23 September

Abstract

The interfacial impedance (or shortly, the capacitance) of solid electrodes in the absence of faradaic reactions usually deviates from purely capacitive behaviour. On polycrystalline solid electrodes "frequency dispersion capacitance" is often observed. We present qualitative impedance experiments on pre-treated Ag-15%Cu alloy electrodes immersed in 0.1 M HClO₄. The results suggest that models taking into account microscopic geometrical aspects only (i.e. roughness) are not suitable for interpreting the de facto link between roughness and capacitance dispersion. Instead, considering additional points, such as surface heterogeneities on an atomic scale (i.e. surface disorder) together with adsorption of certain ionic species, particularly the Cl⁻, on the surface of the metal can and do cause capacitance dispersion in the frequency range relevant in electrochemistry.

Keywords: solid polycrystalline electrodes, capacitance dispersion, electrochemical impedance spectroscopy, heterogeneity, atomic scale, roughness, adsorption, constant phase angle element (CPE).

Introduction

D'après les principes bien établis de l'électrochimie, l'interface métal/liquide, en l'absence de réactions faradiques, possède le comportement électrique d'une capacité pure. Ce comportement idéal peut, en effet être observé avec des électrodes en mercure liquide ou bien avec des électrodes métalliques monocristallines. Cependant, avec des électrodes solides polycristallines, l'impédance a souvent une forme fonctionnelle comme si la capacité de la double couche dépendait de la fréquence.

Ce comportement complexe de l'interface, bien qu'observé depuis plus d'un demi-siècle, reste toujours au stade d'hypothèses. L'intérêt pour les électrodes rugueuses a vu le jour avec l'apparition du livre de Mandelbrot [1] sur les

* Corresponding author. E-mail address: hammadi1@caramail.com

fractals. Il est vite admis que les électrodes rugueuses ou poreuses peuvent être considérées comme des fractals [2]. La dimension fractale (Hausdorff) a été liée à l'élément de constante de phase (CPE), c'est-à-dire au fait que la surface de l'électrode présente des irrégularités microscopiques de répartition et de dimension vérifiant une règle d'homothétie interne qui est une propriété fondamentale des objets fractals et qui est supposée être la cause de la dispersion en fréquences observée [3, 4]. Des travaux récents [5, 6, 7, 8] montrent que la nature fractale de l'électrode ne peut à elle seule expliquer tous les résultats expérimentaux obtenus. La bande de fréquences (kHz - GHz) dans laquelle ces modèles sont valides est bien supérieure à celle où la dispersion est habituellement observée. En conséquence, ces modèles semblent ne plus être appropriés pour interpréter *de facto* le lien entre la rugosité et la dispersion. D'autres points additionnels telles que les hétérogénéités de la surface de l'électrode du point de vue désordre cristallin et l'éventuelle adsorption des anions de l'électrolyte sur l'électrode devraient aussi avoir une influence sur le degré de déviation d'un comportement idéal de la capacité.

La modélisation des interfaces métal/liquide passe aujourd'hui par l'étude de la topographie des surfaces métalliques. En fait, les surfaces solides polycristallines ne sont jamais parfaites. Elles comportent deux niveaux topographiques: microscopique et atomique. Elles ne sont pas planes, ni à l'échelle atomique à cause entre autres des dislocations, ni sur une échelle plus large à cause de l'existence de rainures, ondulations, éraflures, etc. Ceci est particulièrement vrai pour une électrode mécaniquement finie. Il faut alors distinguer entre ces deux types d'irrégularités. On dénote les imperfections à l'échelle atomique comme "désordre de surface" qui réfère à la présence à la fois d'inhomogénéités géométriques et énergétiques qui dépendent de l'orientation et des défauts cristallins ; par contre, le terme "rugosité" est utilisé exclusivement pour les imperfections géométriques d'épaisseurs caractéristiques de l'ordre de 10 nm. Le désordre de surface et la rugosité sont souvent mutuellement liés: les surfaces mécaniquement rugueuses portent un grand nombre de dislocations. Les inhomogénéités de surface à l'échelle atomique et la présence d'espèces pouvant s'adsorber sur le métal induisent une dispersion dans la gamme de fréquences généralement utilisée en électrochimie. La préparation de l'électrode semble donc jouer un rôle important dans la minimisation de la dispersion en fréquences de la capacité. Au vu de ces récents hypothèses, notre travail expérimental est particulièrement orienté vers ces problèmes de non uniformité de la surface de l'électrode à l'échelle atomique, sans pour autant négliger l'influence de la topographie de surface à l'échelle microscopique. Pour vérifier ces hypothèses, les spectres d'impédances obtenues pour des électrodes faites en argent sont étudiés.

Étude expérimentale: analyse par la technique EIS (electrochemical impedance spectroscopy)

Dispositif expérimental: L'équipement scientifique utilisé comprend: un Détecteur de Réponses en Fréquences (FRD) de type PARC EG&G Instrument-Princeton Applied Research, Modèle 1025, un PARC Potentiomètre, Modèle 283

et un Micro-ordinateur COMPAC 7510. Le modèle 1025, en conjonction avec le PARC Potentiomètre, connectés au Micro-ordinateur hôte et à la cellule électrochimique sous test, constituent un système complet qui nous permet de mesurer et d'analyser la réponse du système électrochimique à des excitations en courant alternatif à des gammes de fréquences assez larges et d'enregistrer sur disque dur les informations obtenues pour traitement et affichage.

L'Analyseur et le Potentiomètre ont des adresses GPIB et sont contrôlés à partir d'un Micro-ordinateur COMPAQ via une carte d'interface (GPIB) National Instrument IEEE-488. Le Micro-ordinateur hôte fournit la mémoire, et permet le traitement de l'information. Le logiciel 'PowerSuite' pour Windows, installé sur le COMPAQ communique avec l'Analyseur 1025 et le Potentiomètre 283, et utilise les différentes commandes électrochimiques pour exécuter différentes fonctions. Le logiciel «PowerSuite» est conçu pour mesurer et analyser les données expérimentales rapidement, facilement, et avec précision, en utilisant la Technique de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS). Le dispositif expérimental est calibré avec une cellule fictive fournie de type ASTM.

Matériaux utilisés: Nous avons utilisé dans notre étude une cellule à deux électrodes de 10 mL de capacité fabriquée par Verre Lab-Constantine. Les électrodes sont en forme de disques de 1 cm² de surface et espacées de 1 cm. L'électrode est en alliage Ag-15% Cu plongée dans 0.1 M HClO₄. Toutes les mesures sont effectuées à une température ambiante de (20±1 °C). Les spectres d'impédances sont réalisés dans la gamme de fréquences f [0.1 Hz, 100 kHz] à -0.8 V/SCE (potentiel de charge zéro).

Tout le long de cette étude, les spectres d'impédance mesurés sont présentés en calculant C(ω):

$$C(\omega) = \frac{1}{[Z(\omega) - Z(\omega \rightarrow \infty)]j\omega A}$$

où ω, Z(ω→∞) = R_s, et A sont respectivement, la fréquence angulaire, la résistance de la solution et l'aire de la surfaces des électrodes. C(ω), appelée "Capacité interfaciale" est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe de Bode. Le taux de dispersion capacitif est nul si la courbe Log (C_{abs}) en fonction de Log (f) est une droite horizontale, et l'angle de déphasage θ est nul.

Résultats et discussion

Étude des effets des prétraitements

Procédure de nettoyage des électrodes: l'électrode est d'abord rendue rugueuse (par application du papier émeri 120), ensuite nettoyée chimiquement (trempée dans l'acide H₂SO₄+H₂O₂+10% KOH et rincée avec H₂O). Avec cette méthode, l'électrode est considérée comme propre.

Procédure de prétraitements des électrodes : l'électrode est ensuite chauffée au rouge pendant 5 sec., ensuite rincée avec H₂O₂ pure (on obtient une surface propre et de bonne qualité).

Dissolution anodique: il faut remarquer qu'un chauffage plus long qu'une minute ne réduit pas la dispersion. Cependant, la dispersion diminue encore plus si on réduit la rugosité de surface. La surface propre de l'électrode est rendue plus lisse par un polissage électrochimique dans une solution de CaCl_2 concentrée, supprimant ainsi la couche supérieure rayée due à l'application du papier émeri 120. Un dernier chauffage au rouge pendant 5 sec. a été effectué juste après la dissolution anodique. On observe alors que les spectres d'impédances de l'électrode en argent approchent un comportement purement capacitif (Figure 1, diamants). Les mesures de capacité aux différentes étapes de nettoyage et de prétraitements sont représentées sur cette figure.

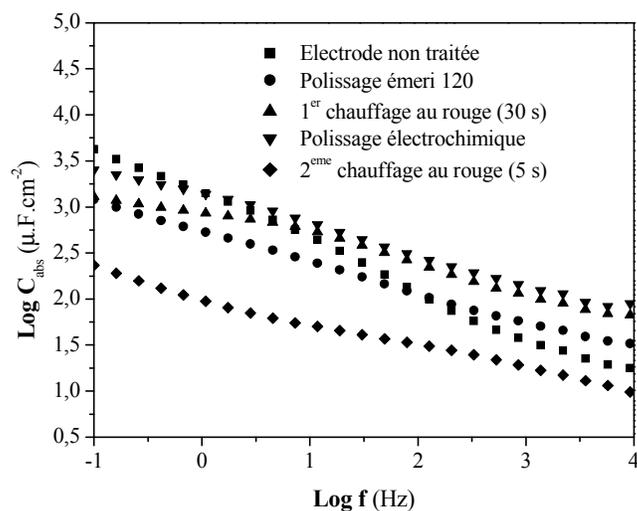


Figure 1. Effet des prétraitements et du nettoyage sur la dispersion capacitive de l'interface $\text{Ag}/0.1 \text{ M HClO}_4$ à -0.8 V/SCE .

Le changement de l'état de surface de l'électrode en alliage d'argent à chaque étape du nettoyage et du prétraitement est donné par les images MEB de la Figure 4. Ces résultats s'interprètent de la manière suivante. Le chauffage au rouge réduit les défauts de surface (les hétérogénéités de la surface de l'électrode diminuent), la surface est rendue ainsi plus homogène du point de vue l'ordre cristallin. La dissolution anodique a permis d'éliminer les imperfections géométriques et on obtient alors des surfaces encore plus homogènes de point de vue géométrique (voir les images MEB de la Fig. 4). Contrairement à ce qui est prédit par la théorie des fractals, on observe sur la gamme de fréquences [0.1 Hz – 1 KHz] un comportement capacitif avec une dispersion capacitive faible même quand l'état de la surface de l'électrode est rugueux (Figure 1, \blacktriangle et \blacklozenge), consolidant ainsi l'hypothèse que le désordre de surface joue un rôle important dans la dispersion capacitive.

Influence de l'adsorption spécifique sur la dispersion capacitive*Effet de la concentration*

En plus des évidences indirectes contre le rôle dominant de la rugosité de surface dans la dispersion, on montre que les effets d'adsorption ont aussi une influence sur la dispersion capacitive. On peut vérifier que la dispersion augmente si la solution en contact avec l'électrode contient des ions qui s'adsorbent facilement. On observe (même sur des surfaces lisses) que la concentration en KCl dans l'électrolyte a une influence décroissante sur l'exposant α du CPE, due à des processus d'adsorption. Les spectres d'impédance d'une électrode lisse en argent ont été réalisés dans la région de la double couche à 0.4 V, dans 0.1 M HClO₄ contenant du KCl à plusieurs concentrations (Fig. 2).

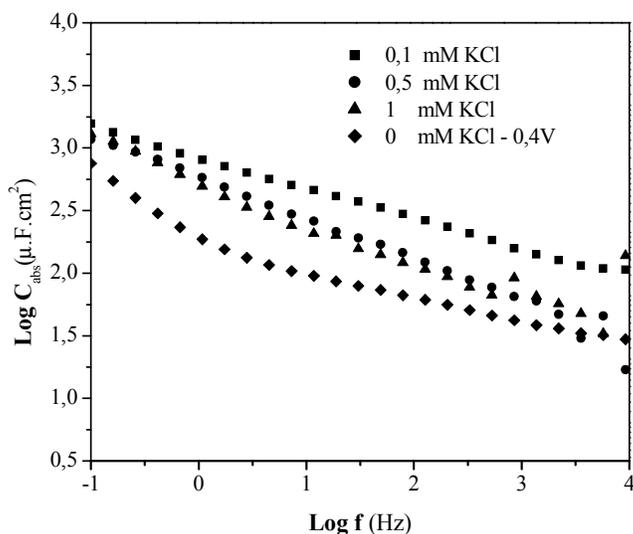


Figure 2. Effet de la concentration en KCl sur la dispersion capacitive de l'interface Ag/0.1 M HClO₄.

On remarque que la dispersion capacitive augmente fortement avec l'addition de chlorure même à des concentrations aussi faibles que 0.1 mM et cette augmentation devient virtuellement constante au-dessus de 1 mM. En tenant compte des résultats obtenus par G. Horanyi [9] qui montrent l'évidence directe de l'adsorption spécifique du chlorure, on peut interpréter les résultats de la Fig. 2 comme une preuve que la dispersion capacitive est due à l'adsorption du chlorure. Un autre point qui mérite d'être soulevé est que, la capacité de l'interface en présence des ions Cl⁻ en faibles concentrations est toujours supérieur à celle de la couche d'oxyde en absence de l'adsorption que l'on prend souvent comme référence, ce qui est en grand accord avec les théories récentes de l'adsorption [10].

Effet de l'espèce

Dans les mêmes conditions d'expérimentation, des spectres d'impédances sont obtenus pour KCl, KBr et KI et dont les ions Cl⁻, Br⁻ et I⁻ sont connus pour leur

grande activité d'adsorption sur les métaux, en particulier les plus nobles d'entre eux à l'exemple de l'argent. On peut voir (Fig. 3) que la dispersion augmente quand la solution en contact avec l'électrode, contient des ions qui s'adsorbent plus facilement [11].

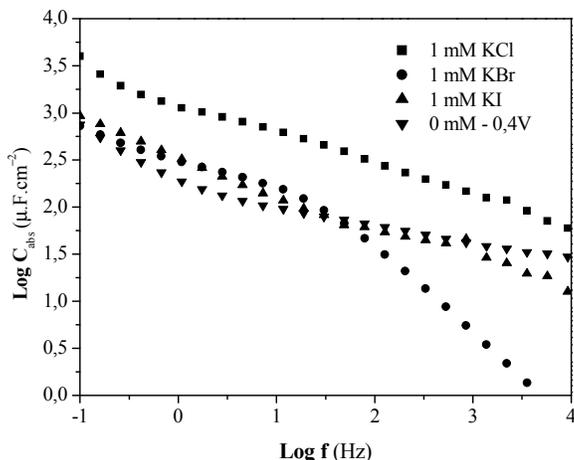


Figure 3. Effet de l'espèce adsorbée sur l'impédance de l'interface Ag/0.1 M HClO₄.

La capacité de la double couche est toujours supérieure et la dispersion plus nette dans le cas de la solution contenant du Cl⁻. Une dispersion encore plus accentuée apparaît aux hautes fréquences dans le cas de la solution à concentration en Br⁻, en revanche la capacité de la double couche diminue brusquement, à cause de la désorption du Br⁻ de la surface d'argent. Les ions Cl⁻ s'adsorbent fortement sur la surface d'argent. Les ions Br⁻ et les I⁻ ont presque un même comportement aux basses fréquences. Aux hautes fréquences le Br⁻ perd son pouvoir d'adsorption. La dispersion capacitive de l'interface Ag/0.1 M HClO₄ dépend étroitement de l'adsorption des ions Cl⁻ et Br⁻ sur la surface du métal.

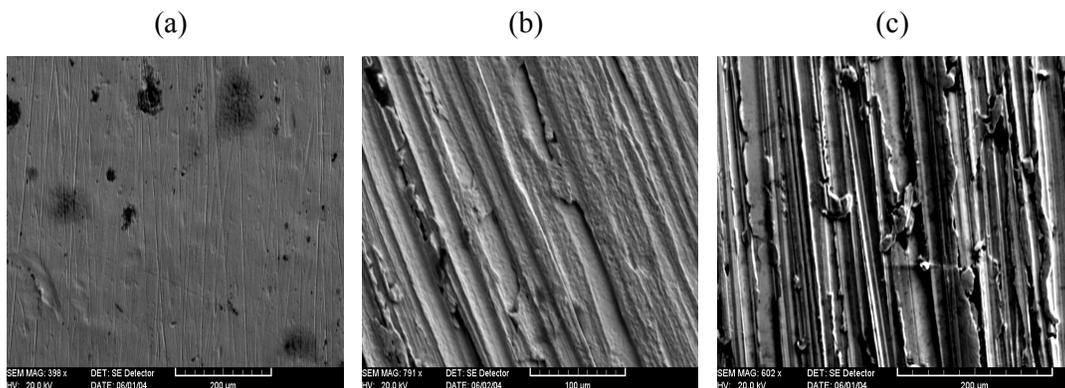


Figure 4. Images MEB d'une électrode en argent : (a) non traitée, (b) polie avec du papier émeri 120 (surface rendue rugueuse), (c) après dissolution anodique (surface rendue plus lisse par rapport à (b)).

Conclusion

L'origine de la dispersion capacitive de l'interface Ag/0.1 M HClO₄, semble dépendre du désordre de surface et de l'adsorption spécifique des ions. Les résultats indiquent que les effets de nettoyage (surface propre à l'échelle microscopique) et des prétraitements (surface propre à l'échelle atomique) des électrodes jouent un rôle significatif dans la minimisation de la dispersion capacitive. L'adsorption de certaines espèces ioniques connues pour leur pouvoir d'adsorption sur la surface d'argent, le Cl⁻ en particulier, modifie fortement le comportement capacitif de l'impédance. La variation de la capacité de l'interface répond aux prévisions théoriques indiquant une augmentation de la valeur de cette capacité en fonction du pouvoir d'adsorption et de l'espèce contenue dans l'électrolyte.

Il serait intéressant d'étendre nos études sur les monocristaux de métaux nobles (Au, Pt) accompagnées toujours d'une caractérisation morphologique (images MEB) à chaque étape des prétraitements, ce qui nous permettra certainement d'avoir plus d'informations sur la nature de l'interface et des phénomènes y intervenants. L'environnement expérimental (désaération, potentiel, etc.) doit être aussi considéré. Bien que l'étude de l'adsorption des molécules et des ions sur les surfaces solides soit d'une importance industrielle énorme, beaucoup reste à savoir sur la nature des couches adsorbées et sur l'adhésion ionique et moléculaire.

Remerciements

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance et notre gratitude à Monsieur A. Belkherchouch, souffleur de verre, VERRE-LAB, Constantine pour son travail délicat dans la fabrication des cellules électrochimiques. Nous remercions aussi K. Bouchama pour ses précieux conseils lors de la préparation des solutions électrolytiques, les prétraitements et le nettoyage des électrodes.

Résumé: L'impédance inter faciale des électrodes solides en l'absence de réactions faradiques dévie souvent d'un comportement purement capacitif. Dans le cas des électrodes poly cristallines, ce comportement est souvent dispersif. Des mesures d'impédance sur des électrodes en alliage Ag 15% Cu prétraitées dans 0.1M HClO₄ sont présentées. Les résultats de ces expériences montrent que les modèles qui ne prennent en considération que les aspects géométriques microscopiques de la surface, c'est-à-dire la rugosité, sont insuffisants pour expliquer la dispersion en fréquences observée. D'autres points additionnels telles que les hétérogénéités de surface du point de vue désordre cristallin (hétérogénéités à l'échelle atomique) et l'éventuelle adsorption sur la surface du métal de certaines espèces ioniques, particulièrement le Cl⁻, joue un rôle prépondérant dans la dispersion capacitive et induisent une dispersion dans la gamme de fréquences généralement utilisée en électrochimie.

Mots clés : électrodes solides polycristallines, dispersion capacitive, spectroscopie d'impédance électrochimique, hétérogénéités, échelle atomique, rugosité, adsorption, élément de constante de phase (CPE).

References

1. B. Mandelbrot, *Les objets fractals*, Flammarion, Paris, 1975.
2. A. Le Mehauté, A. De Guibert, M. Delaye, et C. Flippi, *C.R. Acad. Sci.* (1982) 835.
3. S.H. Liu, *Phys. Rev. Lett.* (1985) 7360.
4. L. Nykos, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* (1985), 1533.
5. T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* (1994) 111.
6. Z. Kerner, T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 139.
7. T. Pajkossy, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3063.
8. Z. Kerner, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2055.
9. G. Honary, J. Solt et J. Nagy, *J. Electroanal. Chem.* (1971) 31.
10. T. Pajkossy, *Phys. Chem.* (2003) 351.
11. R. Guidelli, W. Schmickler, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2317.