

## COMPORTEMENT D'ELECTRODES D'OR MONOCRISTALLINES EN SOLUTIONS DE FLUORURE DE SODIUM DILUEES

A. HAMELIN et J. LECOEUR

*Laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S.,  
92 Bellevue, France*

Manuscrit reçu le 30 juin 1970

L'anisotropie de la structure de l'interphase or monocristallin d'orientations (110), (100), (111)-solutions de fluorure de sodium diluées est montrée. Ces résultats obtenus sur électrodes planes monocristallines montrent que pour les courbes capacité différentielle-potential une dépression s'accroissant avec la dilution apparaît pour chaque orientation étudiée: marquée pour (110), peu marquée pour (100), encore moins marquée pour (111); les potentiels des minimums sont:  $-0,05$  V (e.c.s.) pour (110),  $+0,14$  V pour (100),  $+0,26$  V pour (111), leur signification est discutée. Les résultats obtenus sur or écroui et or polycristallin permettent une meilleure compréhension des résultats obtenus sur or monocristallin. On les compare aux résultats publiés pour une électrode sphérique d'or, et pour des électrodes monocristallines d'or et d'argent en sulfate de potassium.

L'étude du système constitué par une électrode solide au contact d'un électrolyte indifférent est ici reprise, montrant l'influence de l'orientation cristallographique sur les variations de la capacité différentielle en fonction du potentiel. En raison des difficultés expérimentales relatives à l'emploi des électrodes solides planes d'orientations cristallographiques déterminées, peu d'études avaient été publiées sur ce sujet<sup>1-8</sup>; c'est pourquoi nous avons travaillé sur les monocristaux de métaux nobles (or, argent) en solutions neutres de sulfate de potassium<sup>9-11</sup>. En solutions concentrées de sulfate de potassium, nous avons observé pour l'or<sup>9</sup> comme pour l'argent<sup>12</sup> l'influence importante de l'orientation cristallographique de la surface de l'électrode sur la capacité différentielle de l'interphase métal-solution; dans le cas de l'or, cette influence est également importante sur le courant faradique<sup>13</sup>. En solutions diluées de sulfate de potassium, seul le plan (110) présente un minimum marqué<sup>10-11</sup>. Nous exposerons ici les résultats obtenus en solutions neutres diluées de fluorure de sodium pour des électrodes d'or monocristallines, laissant au contact de la solution, soit le plan (111), soit le plan (100), soit le plan (110).

## PARTIE EXPERIMENTALE

Comme pour les études précédentes<sup>9-14</sup>, nous avons enregistré simultanément, en régime potentiodynamique, les variations de la capacité différentielle  $C(E)$  et du courant traversant l'interphase polarisable  $I(E)$  en fonction du potentiel.

La fabrication, l'orientation, la coupe des monocristaux d'or et la préparation des surfaces ont déjà été décrites<sup>9-10</sup>. Les électrodes sont introduites dans des supports en téflon dont l'étanchéité est assurée par de la CAF-4; la surface de l'électrode est de 7 à 8 mm<sup>2</sup>. Les solutions de fluorure de sodium sont préparées à partir d'eau tridistillée et de sels "purs pour analyse" (Merck) recristallisés deux fois et calcinés à 700°C. Le montage est celui qui a été utilisé pour les précédentes publications<sup>15</sup>.

Dès l'instant où l'électrode à étudier entre en contact avec la solution, on observe quelquefois pendant plusieurs dizaines de cycles successifs, une évolution des courbes  $C(E)$  et  $I(E)$ : la capacité différentielle pour chaque valeur du potentiel croît et atteint sa valeur définitive, simultanément les quantités d'électricité, correspondant à la formation et à la destruction d'un composé oxygéné superficiel, augmentent et prennent leurs valeurs maximales. Nous avons ainsi une finition de la préparation de la surface, finition indispensable pour obtenir des résultats reproductibles.

Le potentiel imposé à l'électrode de travail varie de +1,20 V à -0,80 V (E.C.S.). Lors du balayage anodique, on ne constate, sur les courbes  $I(E)$ , pas de courant faradique entre -0,80 V et +0,55 V; dans ce domaine de potentiel, l'électrode peut donc être considérée comme étant idéalement polarisée. Entre +0,55 V et 1,20 V, il se produit une réaction faradique correspondant à la formation d'un composé oxygéné superficiel.

Les fréquences du signal alternatif utilisées, étant donnés la dilution de la solution et l'appareillage, sont 12, 15 et 20 Hz; la vitesse de balayage optimale (20 mV. s<sup>-1</sup>) est déterminée en tenant compte du temps de réponse de l'appareillage pour les grandes vitesses d'une part, et de la pollution fortuite de l'électrode à faible vitesse d'autre part (fig. 1). Afin d'éviter ce second phénomène, l'agitation de la solution est supprimée lors de l'enregistrement des courbes, mais celui-ci reste absolument nécessaire en balayage cathodique pour éliminer les ions hydroxydes formés au niveau de l'électrode lors de la réduction du composé superficiel.

## RESULTATS

Observons l'influence de la concentration (de 0,02M à 0,0025M) en NaF sur les courbes  $C(E)$  lors d'un balayage anodique à 20 mV. s<sup>-1</sup>. Le choix des concentrations est imposé, d'une part, par l'appareillage qui, ne pouvant fournir une fréquence inférieure à 12 Hz, limite l'effet de dilution à 0,0025M et, d'autre part, par l'attaque du verre de la cellule qui ne permet qu'une concentration maximum de 0,02M. Ce domaine de concentration est cependant suffisant pour observer les différentes évolutions caractérisant chacune des orientations étudiées.

Les courbes données ici pour des surfaces monocristallines sont une moyenne de celles obtenues au cours de trois ou quatre expériences.

*Plan (110) (fig. 2).* Lors du balayage anodique après une augmentation de la capacité, on observe une forte dépression, dont le minimum se situe vers  $-50 \pm 10$  mV, pour toutes les concentrations. On note une légère dissymétrie de la dépression, le côté correspondant à la remontée étant un peu plus abrupt; on remarque aussi que le pic suivant cette remontée est plus élevé que celui précédant la descente. Après ce pic, la capacité décroît pour augmenter à nouveau lorsque l'on atteint le potentiel d'oxydation (+0,55 V); cependant, dès cet instant, on ne mesure plus la capacité de la couche double, mais une pseudo-capacité due à la réaction faradique. A l'extrémité cathodique, les valeurs de capacité varient avec la concentration de 19 à 21  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . La précision diffère suivant la zone de potentiel considérée. A l'extrémité cathodique, la précision sur chaque valeur de capacité est de 4%.

La capacité au minimum va bien en décroissant lorsque l'on utilise des dilutions de plus en plus grandes; elle varie ainsi de 26 à 13  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  lorsque l'on passe de 0,02M à 0,0025M, ces valeurs étant obtenues avec une précision de 8%. La dispersion avec la concentration est plus forte pour les deux pics encadrant le minimum, ainsi que pour le pic faradique, les capacités de ceux-ci ne sont, d'ailleurs, fournies qu'avec

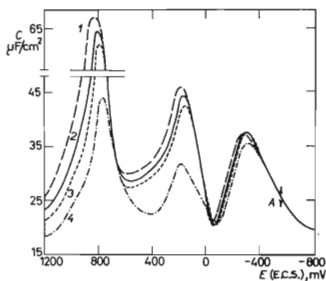


FIG. 1

Influence de la vitesse de balayage sur la variation de la capacité différentielle en fonction du potentiel lors d'un balayage anodique

Or monocristallin d'orientation cristallographique (110), NaF 0.01M, fréquence de mesure 12 Hz, température 25°C. A arrêt agitation et barbotage. Courbe 1 36  $\text{mVs}^{-1}$ , 2 20  $\text{mVs}^{-1}$ , 3 12  $\text{mVs}^{-1}$ , 4 4  $\text{mVs}^{-1}$ .

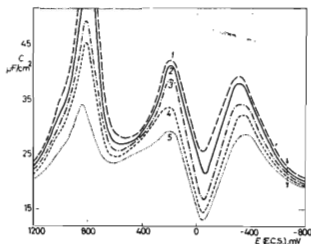


FIG. 2

Influence de la concentration en fluorure de sodium sur les courbes  $C(E)$ , lors d'un balayage anodique

Or monocristallin plan (110), fréquence de mesure 12 Hz, vitesse de balayage 20  $\text{mVs}^{-1}$ . Concentration en NaF ( $\text{mol. l}^{-1}$ ): 1 0,02, 2 0,01, 3 0,005, 4 0,0033, 5 0,0025.

une précision de 10%. Notons, enfin, que la forme écrasée des pics, pour la concentration la plus faible (0,0025M), provient du fait que la résistance de l'électrolyte étant alors forte et la capacité de couche double étant alors assez élevée, l'impédance du système n'est plus due principalement à  $1/Cw$  ( $w$  pulsation), on ne mesure donc plus exactement la capacité de couche double. Ce phénomène se trouve relativement inversé dans la zone du minimum où, cette fois, la capacité de couche double diminuant,  $1/Cw$  redevient prépondérant. Il faut remarquer, cependant, que même dans cette zone de potentiel, lorsque l'on passe de 0,0033M à 0,0025M, l'écart entre les capacités des minimums est faible, ce qui peut être l'indice d'une participation progressive de la résistance de l'électrolyte. Nous verrons, d'ailleurs, que ce phénomène se produit pour chaque orientation.

Dans la zone cathodique et celle du minimum, il n'y a pratiquement pas de dispersion avec la fréquence; par contre, une dispersion importante ( $\approx 10\%$ ) existe pour le pic observé après le minimum ainsi que pour le pic faradique. Pour chaque type d'électrode la dispersion avec la fréquence est similaire.

*Plan (100) (fig. 3).* Pour cette orientation cristallographique, la dépression moins prononcée que pour le plan (110) passe par un minimum vers  $140 \pm 20$  mV pour chaque concentration. L'augmentation de capacité après le minimum est beaucoup plus rapide que pour le plan (110) et donne naissance à un pic nettement plus élevé que celui la précédant. Enfin, le potentiel de ce second pic étant proche de celui de la réaction faradique, la capacité entre les deux pics ne redescend que très peu.

Les capacités, à l'extrémité cathodique, se situent cette fois, entre 16,5 et 18  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  avec une précision pour chaque courbe d'environ 3 à 4%. Ce qui correspond donc,

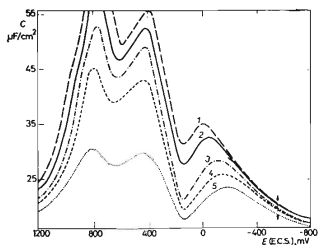


FIG. 3  
Influence de la concentration en fluorure de sodium sur les courbes  $C(E)$   
Or monocristallin, plan (100), voir Fig. 2.

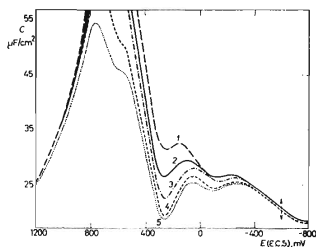


FIG. 4  
Influence de la concentration en fluorure de sodium sur les courbes  $C(E)$   
Or monocristallin, plan (111), voir Fig. 2.

tant au point de vue précision qu'au point de vue valeur relative, à une dispersion avec la concentration un peu moindre que pour le plan (110).

Le potentiel du minimum reste, cette fois encore, pratiquement identique pour chaque concentration. La capacité au minimum décroît avec la dilution de  $31 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour  $0,02\text{M}$  à  $17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour  $0,0025\text{M}$ , chacune étant déterminée à 8% près. La précision sur la capacité des pics de part et d'autre du minimum, ainsi que celle du pic faradique, est de 10%. On remarque que la grande dispersion de la capacité de ces derniers, ainsi que leur forme écrasée dans le cas de la concentration la plus faible, est en corrélation avec l'observation faite pour le plan (110).

*Plan (111) (fig. 4).* Pour cette orientation, il apparaît d'abord une première dépression très faible et évasée, puis une seconde plus prononcée, le potentiel de son minimum se situe à  $+260 \pm 20 \text{ mV}$ . La capacité augmente rapidement après le minimum et le pic auquel elle donne naissance est très élevé. Comme le potentiel de ce pic est très proche de celui de la réaction faradique, il n'apparaît que comme un épaulement sur le pic faradique.

On ne note ici qu'une faible dispersion avec la concentration, des capacités à l'extrémité cathodique, qui restent comprises entre 18 et  $18,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  avec une précision d'environ 3%. Les minimums se situent toujours à peu près à un même potentiel  $+260 \pm 20 \text{ mV}$  et la capacité varie de  $31 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour  $0,02\text{M}$  à  $18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour  $0,0025\text{M}$ , avec une précision de 8%. Là encore, la capacité du pic précédant le minimum ainsi que celles du pic faradique et de son épaulement, sont déterminées à 10% près.

Avant de poursuivre cette étude, faisons la remarque suivante: en balayage cathodique, on observe un pic pseudo-capacitif dû à la réaction de réduction du composé oxygéné superficiel au voisinage du potentiel du minimum pour chaque orientation. Il n'est donc pas possible d'observer le minimum lors du balayage cathodique car, ou bien la réaction faradique elle-même masque ce dernier comme dans le cas des plans (111) et (100), ou bien les ions hydroxyles alors formés perturbent notablement son apparition comme dans le cas du plan (110). Ceci permet de comprendre que seules les courbes concernant le balayage anodique sont données ici.

*Electrode polycristalline plane (fig. 5).* Nous observons que le potentiel du minimum se situe vers  $+5 \pm 20 \text{ mV}$  (E.C.S.) et sa capacité vers  $17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . La forme évasée de la dépression est caractéristique d'une surface polycristalline; ceci avait déjà été remarqué par Frumkin<sup>16</sup> qui supposait que cet effet pouvait être dû à l'intervention simultanée d'un nombre limité d'orientations cristallographiques, présentes à la surface de l'électrode. Notons que la remontée succédant au minimum ne provoque pas l'apparition d'un pic, mais plutôt celle d'un petit palier précédant le pic faradique.

*Electrode plane monocristalline dont la surface a été volontairement écaillée (fig. 5).* Dans le cas d'une électrode écaillée, on observe un minimum dont le potentiel

se situe vers  $-60 \pm 10$  mV (E.C.S.), pour une capacité de  $23 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  environ. On observe après le minimum un palier qui se prolonge pendant 320 mV jusqu'au pic faradique alors que pour les monocristaux, on observe un pic suivi d'une dépression.

Si cette électrode est polie électrochimiquement pendant deux minutes dans des conditions précisées antérieurement<sup>9</sup> de manière à éliminer la couche écrouie, la capacité au minimum descend à  $19 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , et remonte rapidement pour donner naissance à un pic, l'allure générale de la courbe devient alors celle qu'on observe sur des surfaces monocristallines. Enfin, le potentiel du minimum se trouve situé, cette fois, à une valeur de  $-10 \pm 10$  mV (E.C.S.).

### DISCUSSION DES RESULTATS

L'influence de l'orientation cristallographique de la surface sur l'interphase électrode monocristalline d'or-fluorure de sodium est donc importante; elle est résumée fig. 6 pour les plans (110), (100) et (111).

On doit noter que pour les monocristaux d'or en milieu fluorure, un minimum apparaît pour les trois orientations (110) (100) et (111); alors qu'en milieu sulfate<sup>11</sup> on ne le voit apparaître que pour l'orientation (110). On peut donc supposer qu'étant donné l'aptitude des ions sulfate à s'adsorber spécifiquement et le fait que cette adsorption se produit dans la zone de potentiel où la charge de l'électrode change de signe,

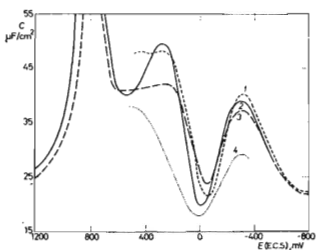


Fig. 5

Comparaison des résultats obtenus sur les électrodes d'or de différents types

1 Sphère monocristalline, 2 or écroui puis poli électrochimiquement, 3 or écroui, 4 or polycristallin. 0.005M-NaF, vitesse de balayage  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , fréquence de mesure 12 Hz.

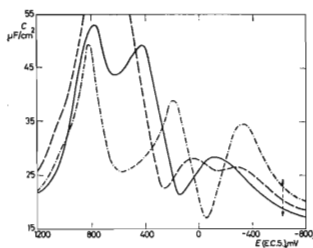


FIG. 6

Comparaison des résultats obtenus sur monocristaux d'or, vitesse de balayage  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , fréquence de mesure: 12 Hz, NaF 0,005M.

ceux-ci participent à la charge globale de l'électrode et provoquent l'apparition d'un courant de charge, capable de perturber l'apparition du minimum.

En milieu fluorure, pour chacune des orientations avec lesquelles nous avons travaillées le potentiel du minimum, aux erreurs d'expériences près, ne varie pas avec la concentration de la solution. Un phénomène identique a été observé dans le cas du mercure<sup>17</sup> et de la sphère d'or<sup>18</sup> en milieu fluorure, ce qui confirmerait qu'il y a pas ou peu<sup>19</sup> d'adsorption spécifique<sup>20</sup> (c'est à dire que cet effet ne serait pas sensible aux concentrations 0,02 à 0,0025M). Pour des monocristaux d'or, le fait que le minimum soit marqué pour (110), moins marqué pour (100) et peu marqué pour (111) (fig. 6) ne peut donc apparemment être attribuée aux anions fluorures.

Or à ce sujet, il est intéressant de remarquer que le minimum est suivi d'un pic dont la capacité est d'autant plus élevée qu'elle correspond à une densité atomique superficielle plus grande et que la zone de potentiel où se trouve le pic est plus anodique. Remarquons d'autre part que l'évolution des courbes en fonction de l'orientation cristallographique rapelle à bien des égards ce que l'on observait en milieu sulfate. Il se pourrait donc que la remontée prématurée de capacité avant et au potentiel de charge nulle soit due à l'adsorption spécifique des ions  $\text{OH}^-$ .

Les courbes  $C(E)$  obtenues avec des monocristaux d'argent dans des conditions expérimentales identiques<sup>13</sup> en milieu sulfate, présentent pour les trois orientations un minimum s'accroissant avec la dilution. Notons que pour l'argent, les minimums sont à des potentiels tous plus cathodiques que pour l'or.

Nos valeurs de potentiel au minimum étant obtenues par une méthode purement électrochimique, il serait intéressant de les relier à une autre grandeur caractéristique de l'orientation cristallographique mais obtenue par une méthode purement physique. Dans cette optique Frumkin a proposé<sup>21</sup> une relation entre les potentiels de charge nulle obtenues par une méthode électrochimique et le travail d'extraction des électrons du métal constituant l'électrode; dans notre cas, les potentiels des minimums pour (100) et (111) ne peuvent être utilisés du fait de leurs capacités anormalement élevées, seul le potentiel du minimum mesuré pour le plan (110) pourrait être comparé à une valeur calculée à partir du travail d'extraction des électrons pour l'orientation (110).

On remarque d'une part que la courbe caractérisant une surface polycristalline s'écarte nettement des autres, non pas au point de vue potentiel de charge nulle, ce dernier dépendant de la proportion de chaque orientation cristalline constituant la surface, mais par la forme très évasée de son minimum dont nous avons donné l'explication. D'autre part, seule la courbe correspondant au monocristal plan débarrassé de sa couche écrouie et qui se trouve ainsi dans les mêmes conditions que celles imposées pour notre étude d'anisotropie, présente un pic succédant au minimum. Ce pic est donc bien une caractéristique des électrodes monocristallines d'orientation cristallographique définie. On pourrait donc considérer que les paliers obtenus pour tous les autres types d'électrode sont dûs au fait que les surfaces de ces derniers sont

constituées par une grande quantité d'orientations cristallographiques, qui se conduisent au point de vue électrique comme des condensateurs montés en parallèle. On obtient donc des courbes correspondant à la moyenne de ce qui est observé pour les orientations définies, lorsqu'on utilise des électrodes sphériques, polycristallines ou écrouies.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Krasikov B. S., Sysoeva V. V.: *Dokl. Akad. Nauk* 114, 826 (1957).
2. Bachmann K. J., Vetter K. J.: *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* 51, 98 (1966).
3. Rein R. G., Sliepcevic C. M., Daniels R. D.: *J. Electrochem. Soc.* 112, 739 (1965).
4. Schmid G. M., Hackerman N.: *J. Electrochem. Soc.* 109, 243 (1962).
5. Schmid G. M., Hackerman N.: *J. Electrochem. Soc.* 110, 440 (1963).
6. Sevastyanov E. S., Vitanov T.: *Sov. Electrochem.* 3, 351 (1967).
7. Budevski E., Vitanov T., Sevastyanov E. S., Popov A. I.: *Sov. Electrochem.* 4, 90 (1969).
8. Vitanov T., Sevastyanov E., Bostanov V., Budevski E.: *Elektrochimija* 5, 451 (1969).
9. Clavilier J., Hamelin A., Valette G.: *Compt. Rend. Sér. C* 265, 221 (1967).
10. Hamelin A., Clavilier J., Valette G.: *Compt. Rend. Sér. C* 266, 435 (1968).
11. Hamelin A., Sotto M., Valette G.: *Compt. Rend. Sér. C* 268, 212 (1969).
12. Hamelin A., Valette G.: Résultats non publiés.
13. Hamelin A., Sotto M.: *Compt. Rend. Sér. C* 270, 609 (1970).
14. Hamelin A., Valette G.: *Compt. Rend. Sér. C* 269, 1020 (1969).
15. Clavilier J.: *Compt. Rend. Sér. C* 263, 191 (1966).
16. Frumkin A. N.: *Res. Catalysis Hokaido Univ.* 15, 61 (1967).
17. Grahame D. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4819 (1954).
18. Clavilier J., Nguyen Van Huong T.: *Compt. Rend. Sér. C* 269, 736 (1969).
19. Verkboost A. W. M., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H.: *J. Electroanal. Chem.* 24, 1 (1970).
20. Esin O., Markov B.: *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 10, 533 (1939).
21. Frumkin A.: *Svensk. Kem. Tidskr.* 77, 300 (1965).