

ETUDE DE L'IMPEDANCE D'UNE ELECTRODE
DE NICKEL DANS LE DOMAINE
DE LA TRANSPASSIVITÉ

A. JOUANNEAU et M. C. PETIT

Laboratoire de Mécanique Physique,
Université, Bordeaux I, France

En hommage de decédé membre de l'Académie
Prof. Dr R. Brdička à l'occasion de son 65-ème anniversaire.

Manuscrit reçu le 23 juin 1970

L'étude du comportement d'une électrode de nickel, dans le domaine de la transpassivité, nous a conduit à analyser la réaction de décharge de l'oxygène.

De nombreux auteurs ont essayé d'analyser ces réactions, le potentiel de décharge de l'oxygène étant élevé, le métal de l'électrode est en général recouvert d'une couche d'oxyde ou d'espèces adsorbées¹⁻³ et la réaction se déroule en plusieurs étapes.

Dans le cas de la décharge d'oxygène sur le nickel, le transfert de charge se fait par l'intermédiaire de l'espèce (NiOH) adsorbé sur l'électrode⁴⁻⁶. La réaction peut soit comporter un seul transfert de charge

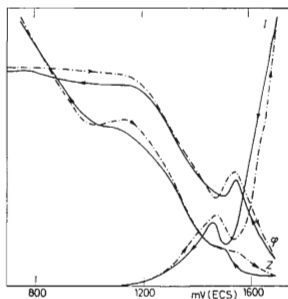
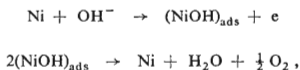


FIG. 1

Courbe de polarisation I , courbes du module d'impédance Z et du déphasage Φ en fonction de la tension de polarisation

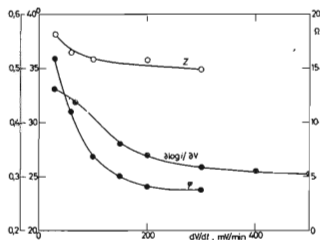


FIG. 2

Influence de la vitesse de polarisation sur la pente de Tafel $\partial \ln i / \partial V$, sur Z et Φ
Tension croissante -1570 mV/ECS.

Soit deux transferts de charge successifs

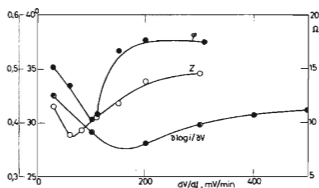
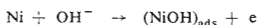


FIG. 3

Influence de la vitesse de polarisation sur la pente de Tafel $\partial \ln i / \partial V$, sur Z et Φ

Tension décroissante -1570 mV/E.C.S.

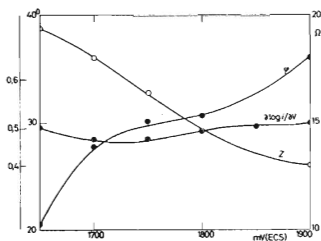


FIG. 4

Influence de la tension maximum atteinte E sur la pente de Tafel $\partial \ln i / \partial V$, sur Z et Φ

Tension décroissante -1570 mV/E.C.S.

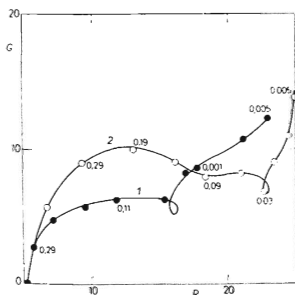


FIG. 5

Diagrammes d'impédance $Z(\Phi)$, à tension croissante et à tension décroissante

1570 mV/E.C.S., vitesse de polarisation 300 mV/min. 1 Aller; 2 retour.

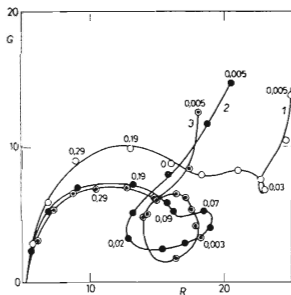


FIG. 6

Diagrammes d'impédance $Z(\Phi)$, à tension croissante, à différentes vitesses de polarisation

1 30 mV/min; 2 100 mV/min; 3 200 mV/min.

La vitesse de la réaction de décharge d'oxygène est liée au taux de recouvrement θ de l'électrode par l'espèce intermédiaire adsorbée (NiOH); en régime potentiocinétique, la pente de la droite de Tafel apparente dépend des paramètres de polarisation⁷: vitesse de polarisation, sens du parcours des tensions, domaine de tension balayé.

La réponse d'une cellule d'électrolyse à une impulsion permet, dans les cas simples d'un transfert de charge de déterminer les différents éléments de l'impédance de la réaction⁸⁻¹¹. Cependant, lorsque la réaction globale est plus complexe et comporte différentes étapes liées à des espèces intermédiaires adsorbées, l'analyse des diagrammes d'impédance devient plus délicate¹² et permet, si les mesures à très basses fréquences sont possibles, d'atteindre le taux de recouvrement de l'électrode par ces espèces.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Afin d'enregistrer les courbes de polarisation $I = f(V)$ du nickel, nous utilisons un montage potentiocinétique classique déjà décrit¹³. L'électrode de nickel est un matériau polycristallin (Matthew-Johnson); pour éliminer les phénomènes de diffusion, l'électrode tourne à une vitesse supérieure à 2000 tours/min; avant chaque mesure la section droite du barreau de 5 mm de diamètre est polie à la pâte diamant, puis nettoyée. L'électrolyte est une solution H_2SO_4-N maintenue à 25°C. Avant de déterminer les pentes des droites de Tafel apparentes, toutes les courbes de polarisation sont corrigées de la chute ohmique dans l'électrolyte. Les cycles de polarisation sont tracés entre 700 et 1700 mV/ECS. nous faisons varier la vitesse de polarisation, et la tension maximum atteinte.

Les mesures d'impédance, sont obtenues en superposant à la polarisation continue, lentement variable, une tension alternative de faible amplitude inférieure à 20 mV, et de fréquence au moins 100 fois plus élevée que la fréquence de balayage de la tension continue. Pour des fréquences supérieures à 30 Hz nous utilisons directement l'impédancemètre ELA¹⁴, nous enregistrons simultanément le module l'impédance Z et la phase Φ en fonction du temps; pour des fréquences comprises entre 5 Hz et 30 Hz un générateur BF nous délivre un signal alternatif, et nous enregistrons sur les 2 voies de l'oscilloscope la tension ΔV et le courant ΔI déphasé, à partir de l'ellipse nous déterminons (Z) et Φ .

RÉSULTATS

Nous avons déjà montré l'influence de la vitesse de polarisation sur les courbes $I = f(V)$, dans ce travail nous essayons de montrer l'influence des mêmes paramètres sur l'impédance de la cellule d'électrolyse.

Courbes de polarisation

Les cycles de polarisation sont tracés entre 700 et 1700 mV/ECS. Dans ce domaine l'électrode de nickel subit différentes réactions successives:^{15,16} passivité, transpassivité avec dissolution du métal, passivité secondaire, dissolution et dégagement d'oxygène.

La courbe de polarisation $I = f(V)$ traduit globalement ces différentes étapes; elle est monotone sauf pour des tensions comprises entre 1500 et 1550 mV/ECS. La figure 1 représente une courbe de polarisation potentiocinétique dont la vitesse de polarisation est 60 mV/min; en superposant un courant alternatif de fréquence 110 Hz nous enregistrons également les courbes $|Z| = f(V)$ et $\Phi = f(V)$. Les 2 courbes $Z(V)$ et $\Phi(V)$ présentent deux discontinuités de monotonie: 1. dans le domaine 1000 à 1200 mV c'est à dire le passage de la passivité à la dissolution anodique du nickel, 2. dans le domaine de la passivité secondaire.

Le changement de mécanisme de réaction se traduit par une modification de l'impédance de la cellule d'électrolyse. Lorsque la réaction d'électrode peut être représentée par une droite de Tafel, c'est à dire entre 1200 et 1500 mV/ECS au-dessus de 1550 mV/ECS, les modules de Z et Φ varient dans le même sens et décroissent lorsque la tension augmente.

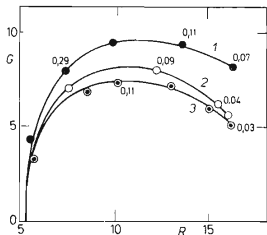


FIG. 7

Diagrammes d'impédance $Z(\phi)$ à tension décroissante, à différentes vitesses de polarisation

1 30 mV/min; 2 100 mV/min; 3 200 mV/min.

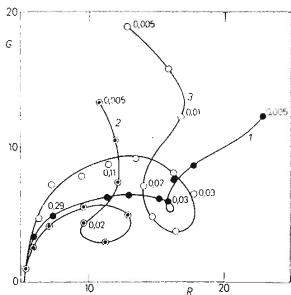


FIG. 8

Diagrammes d'impédance $Z(\phi)$ à tension décroissante 300 mV/min, pour différents tensions maximum

E_{max} : 1 1700 mV; 2 1750 mV; 3 1800 mV.

Dégagement d'oxygène

Au-dessus de 1550 mV/ECS, la réaction globale est déterminée par la décharge d'oxygène. Dans ce domaine la courbe de polarisation est représentée par une droite de Tafel, dont la pente $\partial \ln i / \partial V$ dépend des paramètres de polarisation.

Nous constatons que ces mêmes paramètres modifient également l'impédance de la cellule d'électrolyse; dans une première étude nous avons montré la différence de comportement à tension croissante et à tension décroissante.

Tension croissante. Toutes les mesures de Z et de Φ sont relevées pour une tension d'électrode de 1570 mV/E.C.S., à la fréquence de 150 Hz.

La figure 2 nous indique la variation de la pente de Tafel $\partial \ln i / \partial V$ en fonction de la vitesse de polarisation, celle-ci décroît régulièrement lorsque la vitesse de polarisation augmente. De même nous constatons que $|Z|$ et Φ présentent la même allure de variation.

Tension décroissante. A tension décroissante, 2 paramètres peuvent modifier la pente de la droite de Tafel d'une part la vitesse de polarisation, d'autre part le potentiel maximum atteint avant la décroissance.

La figure 3 représente les variations de la pente de Tafel en fonction de la vitesse de polarisation, la courbe $\partial \ln i / \partial V$ passe par un minimum pour une vitesse voisine de 100 mV/min, de même $|Z|$ et Φ .

Par contre les variations de $|Z|$ et Φ en fonction du potentiel maximum atteint, ne sont pas les mêmes que celles de la pente de Tafel. La figure 4 représente ces variations, Z et Φ sont mesurés à 70 Hz; la vitesse de polarisation est de 300 mV/min.

Diagrammes d'impédance

Toujours pour la même tension d'électrode de 1570 mV/ECS nous traçons les diagrammes d'impédance, dans le plan complexe, $Z(\Phi)$, paramétrés en fréquences. Ces diagrammes ont une forme difficile à analyser et présentent, dans le domaine de fréquences étudiées, deux boucles. Nous avons étudié l'évolution de la forme des diagrammes en fonction des paramètres de polarisation.

De même que les courbes de polarisation présentent un phénomène d'hystérésis important, les diagrammes d'impédance à tension croissante et à tension décroissante sont décalés l'un par rapport à l'autre, l'impédance de la cellule est toujours plus faible à tension décroissante, la figure 5 représente un exemple (vitesse de polarisation 30 mV/min) de ces deux diagrammes.

A tension croissante, lorsque la vitesse de polarisation augmente, les diagrammes se contractent (figure 6).

Par contre à tension décroissante, les diagrammes d'impédance passent par un minimum pour la vitesse de 100 mV/min puis se dilatent à nouveau (figure 7).

L'influence du potentiel maximum atteint est différente, en effet lorsque ce potentiel augmente les diagrammes se contractent mais tendent vers une limite (figure 8) où ils sont pratiquement stationnaires.

CONCLUSION

Les diagrammes d'impédance $Z(\Phi)$, comme les pentes des droites de Tafel, dépendent fortement des paramètres de polarisation, et du régime potentiocinétique imposé à l'électrode. Nous devons remarquer, que tous les diagrammes présentés, correspondent à la tension de 1600 mV/ECS, où l'électrode est le siège d'un dégagement d'oxygène. Cependant ces diagrammes présentent les mêmes termes: une inductance et deux capacités que les diagrammes présentés par Keddam dans le domaine de la pente négative de la courbe de polarisation à 1550 mV/ECS. Cet auteur suppose que le 3ème terme réactif de l'impédance traduit la réactivité de la surface métallique à l'oxygène. L'analyse des diagrammes conduit à penser que la réaction de décharge de l'oxygène n'est pas un simple transfert de charge, mais se fait comme la dissolution du nickel dans le domaine transpassif, par l'intermédiaire d'une couche $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$ qui bloque partiellement la surface de l'électrode. Le taux de recouvrement θ de l'électrode varie avec la tension de l'électrode, et pour une tension donnée avec les paramètres vitesse de polarisation, et tension initiale.

BIBLIOGRAPHIE

1. Hoare J. P.: *Electrochim. Acta* 14, 797 (1969).
2. Woods R.: *J. Electroanal. Chem.* 21, 457 (1969).
3. Biegler T., Woods R.: *J. Electroanal. Chem.* 20, 73 (1969).
4. Conway B. E., Sattar M. A., Gilray D.: *Electrochim. Acta* 14, 711, 877, 895 (1969).
5. Conway B. E., Mac Kinnon D. J.: *J. Electrochem. Soc.* 116, 1665 (1969).
6. Scarr R. F.: *J. Electrochem. Soc.* 116, 1526 (1969).
7. Jouanneau A., Pett M. C.: *Electrochim. Acta* 15, 1325 (1970).

8. Pilla A. A.: *J. Electrochem. Soc.* **117**, 467 (1970).
9. Levie de R., Pospíšil L.: *J. Electroanal. Chem.* **22**, 277 (1969).
10. Baticle A. M., Perdu F., Vennereau P.: *J. Electroanal. Chem.* **24**, 305 (1970).
11. Baticle A. M., Perdu F., Vennereau P.: *J. Electroanal. Chem.* **25**, 27 (1970).
12. Keddám M.: *Thèse*. Université Paris 1968.
13. Jouanneau A., Petit M. C.: *Electrochim. Acta* **15**, 1899 (1970).
14. Petit M. C.: *Electrochim. Acta* **13**, 557 (1968).
15. Gilli G., Borea P., Zucchi F., TrabANELLI G.: *Corrosion Sci.* **9**, 673 (1969).
16. Mansfeld F., Uhlig H. H.: *Corrosion Sci.* **9**, 377 (1969).

THE ADSORPTION OF SCN^- IONS ON MERCURY ELECTRODE FROM H_2O -ACETONE SOLUTIONS

B. BEHR^a, J. DOJLIDO^b and J. STROKA^b

^a *Institute of Physical Chemistry,
Polish Academy of Sciences, Warszawa,*

^b *Institute of Fundamental Problems of Chemistry, University, Warszawa, Poland*

Dedicated to the 65th anniversary of the late Academician R. Brdička.

Received June 25th, 1970

The adsorption of inorganic ions on mercury electrodes has been widely studied in recent years, not only from aqueous but also from organic solvent solutions. However, there are only few papers on adsorption from H_2O -organic solvent mixtures¹⁻³. This problem, interesting theoretically, has got also some practical importance in view of analytical applications of the double layer capacity measurements. The capacity changes have been used for detection of isomers of surface-active substances separated chromatographically with use of clathrate sorbents^{4,5}. This method requires adjusting of the separating properties of the chromatographic system with the content of organic solvent in the mobile phase.

The subject of this work is the influence of additions of acetone on the adsorption of thiocyanate ion on mercury electrode. The choice of the system studied was dictated by its significance in clathrate chromatography. The adsorption of SCN^- from aqueous solutions has been studied earlier by several authors⁶⁻¹⁰.

EXPERIMENTAL

The double-layer capacity data were obtained from impedance measurements of the dropping mercury electrode after 4 s. of the drop growth, using a Schering-type bridge, as previously¹¹. The frequency used was ca 800 c.p.s. At low SCN^- concentrations the measurements at several frequencies have been performed and the results have been found to be frequency independent.