

## *Impédances de cellules de conductivité.*

### *II. Utilisation du dioxyde de ruthénium comme matériau d'électrodes*

G. BARRAL, J.-P. DIARD, B. LE GORREC, LU DAC TRI\*, C. MONTELLA

*Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble,*

*Centre de recherche en Electrochimie Minérale et en Génie des Procédés, Unité Associée au CNRS  
No 1212, Domaine Universitaire BP 75, Saint Martin d'Hères, France*

Received 29 April 1986; revised 10 July 1986

---

La détermination par méthode d'impédance de la plage de fréquence de mesure de la conductivité d'une solution permet de comparer différents matériaux d'électrodes de cellules de conductivité. Les performances de cellules de conductivité équipées d'électrodes en acier inoxydable, en platine poli, en platine platiné et en titane recouvert de dioxyde de ruthénium (titane ruthénié) sont comparées par cette méthode dans différents électrolytes. Le comportement des cellules de conductivité dont les électrodes sont en titane ruthénié est toujours au moins aussi bon que celui de cellules équipées d'électrodes en acier inoxydable ou en platine poli; ce comportement est de plus équivalent à celui de cellules équipées d'électrodes en platine platiné lorsque l'électrolyte est de l'acide chlorhydrique à 10% en poids. Ces résultats et la bonne résistance à la corrosion des électrodes en titane ruthénié permettent de préconiser leur emploi en laboratoire comme en milieu industriel.

Impedance method determination of the frequency range for solution conductivity measurements can be used to compare conductivity cell electrode materials. The performance characteristics of conductivity cells equipped with stainless steel, polished platinum, platinized platinum and ruthenized titanium (ruthenium dioxide-coated titanium) electrodes are compared in various electrolytes using this method. Ruthenized titanium electrode conductivity cells always behave at least as well as those equipped with stainless steel or polished platinum electrodes. Furthermore, their behaviour is equivalent to platinized platinum electrode cells when the electrolyte is 10% (by weight) hydrochloric acid. These results, together with the high corrosion resistance of ruthenized titanium electrodes, demonstrates their suitability for use in both laboratory and industrial applications.

---

#### **1. Introduction**

Dans un précédent article [1], nous avons montré que le tracé expérimental du diagramme d'impédance d'une cellule de conductivité dans une large bande de fréquence constituait une solution au problème du choix de la fréquence de mesure de la conductivité d'une solution électrolytique et qu'une représentation graphique faisant apparaître explicitement le paramétrage en fréquence permettait de déterminer la plage de fréquence de mesure pour une précision relative de mesure fixée.

Des résultats de mesure d'impédance réalisées sur des cellules de conductivité utilisant un nouveau matériau sont présentés dans cet article. Ils montrent que le dioxyde de ruthénium déposé en couche mince sur un substrat de titane, matériau que nous appellerons par la suite titane ruthénié, peut servir avantageusement à la réalisation de cellules de conductivité.

Les matériaux de cellules de conductivité doivent être électrochimiquement et chimiquement inertes dans le milieu où sont effectuées les mesures afin d'éviter toute modification de l'état de la surface des électrodes. Elles sont réalisées

\* Groupe Carnaud, 65 Av. E. Vaillant, 92 103 Boulogne sur Seine, France.

pour cette raison en métaux nobles tels que le platine et l'or ou en acier inoxydable et en nickel lorsqu'elles sont utilisées dans des milieux peu agressifs. L'utilisation d'électrodes en platine platiné permet d'améliorer la sensibilité de la mesure ou la largeur de la plage de fréquence de travail par augmentation de la capacité d'électrode [1]. La couche de noir de platine étant fragile il est nécessaire de vérifier périodiquement la constante des cellules de conductivité dont les électrodes sont en platine platiné et leur utilisation, courante en laboratoire, est délicate en milieu industriel.

La grande capacité d'interface des électrodes en platine platiné peut être obtenue avec d'autres métaux recouverts d'une couche d'oxyde conducteur métallique, qui possède une bonne inertie chimique et une stabilité mécanique satisfaisante. Les oxydes de métaux de transition conducteurs métalliques et plus particulièrement le dioxyde de ruthénium répondent parfaitement à ces exigences et peuvent être préparés en couche mince sur un substrat inerte comme le titane.

Des électrodes en titane recouvertes d'oxyde de ruthénium mélangé ou non à du dioxyde de titane ont d'abord été utilisées comme anode en remplacement du graphite dans les procédés industriels d'électrolyse. Leur grande stabilité vis à vis d'électrolytes agressifs tels que les solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium et permet leur utilisation dans des procédés industriels de fabrication de chlore [2–8] et de chlorate [9, 10]. Ces matériaux sont aussi utilisés comme anode dans les dispositifs de protection cathodique de structures métalliques en contact avec l'eau de mer [11–13] ou encore comme électrode positive de piles à combustibles [14].

Ces oxydes préparés par décomposition thermique à l'air de solutions de leurs chlorures sont obtenus sous une forme très divisée. Leur surface réelle est de l'ordre de 30 à 300 fois leur surface apparente [15]. Ils présentent en conséquence une grande capacité différentielle d'interface électrode–électrolyte. La surface de ces composés utilisés en milieux aqueux est le siège de réactions rapides d'électrosorption [16] dont le comportement électrique peut-être assimilé à celui d'une pseudo-capacité en parallèle sur la capacité de double-couche. L'ensemble des capacités différentielles d'interface peut ainsi

atteindre quelques dizaines de  $\text{mF cm}^{-2}$  au lieu de seulement quelques dizaines de  $\mu\text{F cm}^{-2}$  pour un métal massif. C'est pour ces raisons que nous avons étudié le comportement de cellules de conductivité à électrodes de titane ruthénié.

## 2. Préparations des électrodes de titane ruthénié

Les substrats des électrodes ont été usinés sous forme de pastilles à partir de tôles de titane T40 (Ti > 99.3%) provenant de la société Ugine, ou de barreaux de titane de 99.9% de pureté provenant de la société Ventron Alpha Products. Afin d'augmenter l'adhérence des couches d'oxyde de ruthénium sur le substrat de titane, ce dernier subit un sablage au corindon (sable Edelkor) à l'aide d'une sableuse Herbst Protempo suivi d'un nettoyage aux ultra-sons dans l'acétone et d'un rinçage à l'eau distillée.

Le revêtement électroactif est préparé par décomposition thermique à l'air d'une solution aqueuse de trichlorure de ruthénium trihydraté 0.5 M ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Lyon Alemand). Un volume de solution connu avec précision est déposé sur le substrat de titane à l'aide d'une ultramicropipette Prolabo. L'électrode est ensuite placée à  $150^\circ\text{C}$  pendant 15 min dans une étuve Brewer Houler type ED 3 afin que s'évapore le solvant, puis à  $500^\circ\text{C}$  pendant une demi-heure dans un four Prolabo modèle pyrolabo afin que le chlorure se transforme en oxyde par pyrolyse. Si l'on suppose que la transformation de  $\text{RuCl}_3$  en  $\text{RuO}_2$  est totale et que le film d'oxyde est compact et uniforme, l'épaisseur de la couche calculée en tenant compte d'une masse volumique de  $7 \text{ g cm}^{-3}$  [17] est de  $1 \mu\text{m}$  pour  $24 \mu\text{l}$  de solution déposée par  $\text{cm}^2$  d'électrode. L'épaisseur expérimentale, estimée par observation au microscope électronique à balayage, est voisine de  $2 \mu\text{m}$  [18]. Ce mode opératoire peut-être répété plusieurs fois afin d'obtenir des couches de revêtement électroactif plus épaisses.

## 3. Résultats expérimentaux

Deux cellules de conductivité, en plexiglass (cellule A), ou en PVC (cellule B), à électrodes interchangeables ont été réalisées au laboratoire pour tester les électrodes de titane ruthénié.

Tableau 1. Mesure des coefficients de cellules dans  $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ ;  $T = 19^\circ \text{ C}$ 

	Platine platiné	Platine poli	Acier inoxydable	$\text{RuO}_2$
Constante géométrique de cellule $\text{cm}^{-1}$	2.00	0.78	0.67	4.80
Valeur expérimentale $\text{cm}^{-1}$	0.91	0.50	0.50	1.67

Nous avons comparé les résultats obtenus avec ces cellules équipées d'électrode  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  ou en acier inoxydable à ceux obtenus avec des cellules de laboratoire Tacussel type CMO2G munies d'électrodes en platine ou platine platiné afin de montrer que l'utilisation de cellules de conductivité en titane ruthénié peut-être envisagée en laboratoire et en milieu industriel. Toutes les cellules utilisées dans ces tests sont de même géométrie. Les électrodes sont des plaques rectangulaires ou circulaires se faisant face. Leurs constantes exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  ont été déterminées à  $19^\circ \text{ C}$  dans du  $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$  et comparées dans le Tableau 1 aux valeurs calculées à partir de la géométrie des cellules.

Le comportement dynamique des cellules a été étudié entre  $10^4 \text{ Hz}$  et  $10^{-1} \text{ Hz}$  en traçant leur diagramme d'impédance par méthode harmonique dans les électrolytes suivants:  $\text{HCl}$  10% en poids,  $\text{KCl}$   $0.01 \text{ mol l}^{-1}$ , eau du réseau et eau distillée. Les mesures d'impédance des cellules de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence Schlumberger Solartron 1172 couplé à l'Interface pour Electrochimiste Solartron 1186 et piloté par un calculateur HP 9836.

L'amplitude du signal alternatif qui sert à exciter la cellule de conductivité est choisie de manière à assurer une bonne précision de mesure

tout en respectant les conditions de fonctionnement linéaire du système étudié [1].

En l'absence de tout phénomène de corrosion des électrodes des cellules de conductivité, trois principaux types de diagrammes d'impédance des cellules peuvent être observés (Fig. 1). Des diagrammes de types  $\beta$  et  $\gamma$  ont été obtenus pour toutes les cellules utilisées dans l'eau distillée. Le graphe d'impédance dans l'eau distillée d'une cellule munie d'électrodes en platine platiné est de type  $\beta$  (Fig. 2). Celui d'une cellule munie d'électrodes en platine poli est dans le même milieu de type  $\gamma$  (Fig. 3). Dans les autres milieux, tous les diagrammes sont de type  $\alpha$  comme par exemple celui de la cellule A équipée d'électrodes en acier inoxydable (Fig. 4) ou celui de la cellule B équipée d'électrodes en titane ruthénié (Fig. 5). Pour l'ensemble de ces diagrammes, la valeur de la résistance de la solution, est déterminée au minimum de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance de la cellule de conductivité.

Nous avons calculé pour les différents milieux étudiés, l'évolution de l'erreur,  $\Delta R \%$ , commise sur la mesure de la résistance d'électrolyte,  $R_c$ , avec la fréquence:

$$\Delta R \% = 100 [R_c(Z) - R_c] / R_c$$

ou  $R_c(Z)$  représente la partie réelle de l'impédance  $Z$  de la cellule.

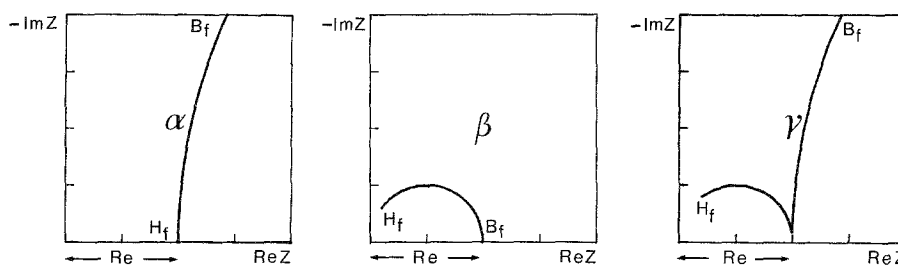


Fig. 1. Différents types de diagrammes d'impédance de cellules de conductivité observables expérimentalement.  $B_f$ , Basse fréquence;  $H_f$ , haute fréquence.

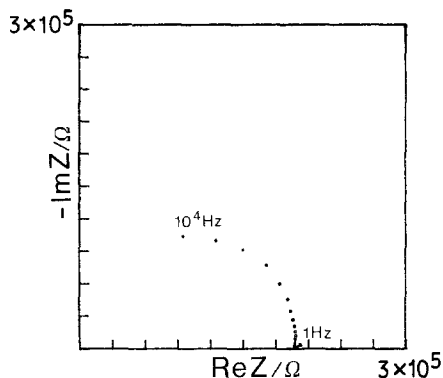


Fig. 2. Diagramme d'impédance d'une cellule Tacussel type CMO2G munie d'électrodes en platine platiné dans de l'eau distillée.  $T = 19^\circ\text{C}$ ;  $\Delta V = 100\text{ mV}$ .

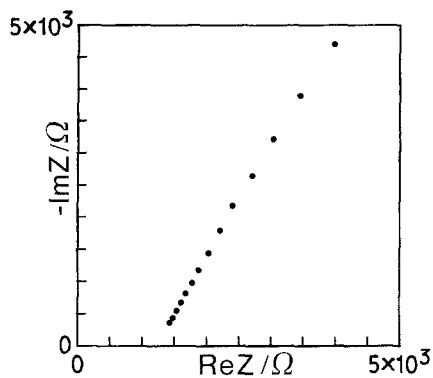


Fig. 4. Diagramme d'impédance d'une cellule de type A munie d'électrodes en acier inox dans de l'eau du réseau.  $T = 19^\circ\text{C}$ ;  $\Delta V = 10\text{ mV}$ .

La Fig. 6a rassemble les résultats obtenus pour des électrodes en acier inoxydable, titane ruthénié, platine platiné et platine poli dans l'HCl 10% en poids. Le comportement des électrodes en titane ruthénié est analogue à celui des électrodes en platine platiné et les largeurs des plages de fréquences de mesure de la conductivité sont identiques, pour des cellules munies de ces deux types d'électrodes.

Dans KCl  $0.01\text{ mol l}^{-1}$  et l'eau du réseau (Fig. 6b, c), le comportement des électrodes en titane ruthénié est moins bon que celui d'électrodes en platine platiné mais analogue à celui d'électrodes en platine poli. Les quatre types d'électrodes ont des performances comparables dans l'eau distillée (Fig. 6d).

Nous avons déterminé les plages de fréquence

de mesure de la conductivité des solution pour des erreurs de 5% et 10%. L'ensemble des résultats ainsi obtenus, présentés dans les Tableaux comparatifs 2 et 3 confirme la similitude de comportement des électrodes de titane ruthénié et de platine platiné comme électrodes de cellules de conductivité ce qui permet d'envisager leur utilisation en laboratoire comme en milieu industriel.

#### 4. Conclusions

L'utilisation d'électrodes de titane ruthénié pour la synthèse électrochimique économique de composés chimiques met à profit la bonne résistance à la corrosion en milieu agressif de ce matériau et ses propriétés catalytiques. La nouvelle appli-

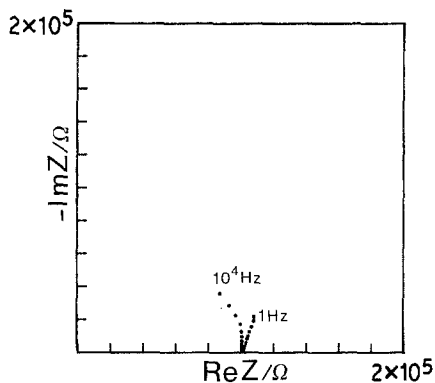


Fig. 3. Diagramme d'impédance d'une cellule Tacussel type CMO2G munie d'électrodes en platine poli dans de l'eau distillée.  $T = 19^\circ\text{C}$ ;  $\Delta V = 100\text{ mV}$ .

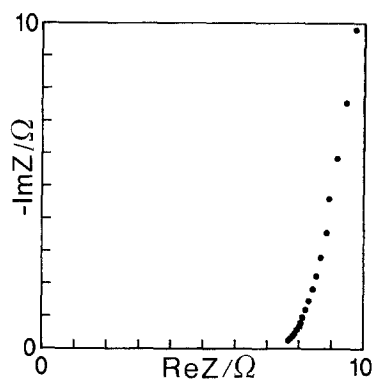


Fig. 5. Diagramme d'impédance d'une cellule de type B munie d'électrodes en titane ruthénié dans HCl 10% en poids.  $T = 19^\circ\text{C}$ ;  $\Delta V = 10\text{ mV}$ .

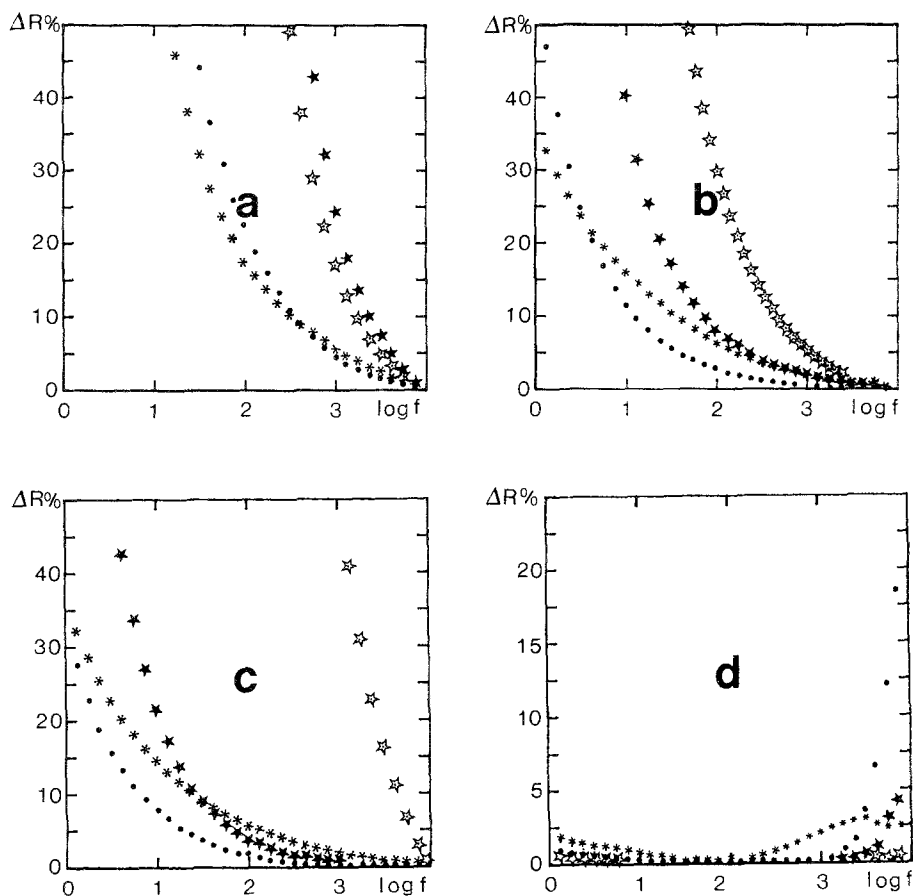


Fig. 6. Pourcentage d'erreur  $\Delta R\%$  effectuée sur la mesure de la résistance d'une solution en fonction du logarithme de la fréquence de mesure;  $T = 19^\circ\text{C}$ . (a) HCl 10% en poids; (b) KCl  $0.01\text{ mol l}^{-1}$ ; (c) eau du réseau; (d) eau distillée. ☆ Cellule de type A munie d'électrodes en acier inox. \* Cellule de type B munie d'électrodes en titane ruthénié. ● Cellule Tacussel type CMO2G munie d'électrodes en platine platiné. ★ Cellule Tacussel type CMO2G munie d'électrodes en platine poli.

cation du titane ruthénié comme capteur pour cellules de conductivité que nous avons décrite dans cet article, utilise une propriété supplémentaire de l'oxyde de ruthénium, qui est sa capacité dynamique d'interface oxyde-électrolyte élevée. La comparaison des diagrammes d'impé-

dance de cellules équipées d'électrodes en acier inoxydable, en platine poli ou en oxyde de ruthénium sur substrat de titane montre que la mesure de la résistance d'un électrolyte est plus précise avec ce dernier matériau qui possède de plus les qualités du platine platiné tout en étant plus

Tableau 2. Mesure de la conductivité des solutions: détermination de la bande de fréquence de mesure correspondant à une erreur de 5% (Hz)

		Platine platiné	Platine poli	Acier inoxydable	RuO <sub>2</sub>
10% HCl	(Fig. 6a)	1000–10 000 <sup>a</sup>	4200–10 000 <sup>a</sup>	3200–10 000 <sup>a</sup>	1330–10 000 <sup>a</sup>
0.01 mol l <sup>-1</sup> KCl	(Fig. 6b)	100–10 000 <sup>a</sup>	240–10 000 <sup>a</sup>	1200–10 000 <sup>a</sup>	236–10 000 <sup>a</sup>
Eau du réseau	(Fig. 6c)	23–10 000 <sup>a</sup>	74–10 000 <sup>a</sup>	7480–10 000 <sup>a</sup>	133–10 000 <sup>a</sup>
Eau distillée	(Fig. 6d)	0.1–2300	1.7–5600	10–10 000 <sup>a</sup>	0.1–1330

<sup>a</sup> Limite haute fréquence du Solartron 1172.

Tableau 3. Mesure de la conductivité des solutions: détermination de la bande de fréquence de mesure correspondant à une erreur de 10% (Hz)

		Platine platiné	Platine poli	Acier inoxydable	RuO <sub>2</sub>
10% HCl	(Fig. 6a)	315-10 000 <sup>a</sup>	2360-10 000 <sup>a</sup>	1770-10 000 <sup>a</sup>	420-10 000 <sup>a</sup>
0.01 mol l <sup>-1</sup> KCl	(Fig. 6b)	13-10 000 <sup>a</sup>	75-10 000 <sup>a</sup>	490-10 000 <sup>a</sup>	420-10 000 <sup>a</sup>
Eau du réseau	(Fig. 6c)	5-10 000 <sup>a</sup>	32-10 000 <sup>a</sup>	4200-10 000 <sup>a</sup>	31-10 000 <sup>a</sup>
Eau distillée	(Fig. 6d)	0.1-10 000 <sup>a</sup>	0.1-10 000 <sup>a</sup>	0.1-10 000 <sup>a</sup>	0.1-10 000 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Limite haute fréquence du Solartron 1172.

résistant mécaniquement que le noir de platine. Son utilisation est donc envisageable tant en laboratoire qu'en milieu industriel. Pour un environnement industriel très difficile, milieu encrassant ou abrasif par exemple, les qualités de résistance mécanique, d'inertie chimique et de grande capacité interfaciale peuvent être améliorées en étudiant l'influence des paramètres de préparation des couches d'oxyde de ruthénium: nature du solvant, quantité de chlorure de ruthénium, méthode de dépôt de la solution de chlorure (peinture, aérosol [19]), température et durée de pyrolyse, etc.

Des méthodes différentes de préparation des couches d'oxydes peuvent en outre être envisagées: pulvérisation cathodique en atmosphère contrôlée [20, 21], dépôt électrochimique [22, 23], dépôt en phase vapeur [24], oxydation thermique d'une couche mince de ruthénium [25], fabrication d'électrodes téflonnées [26] ou frittées [27], et il est possible de réaliser des électrodes de cellules de conductivité jouissant des propriétés du dioxyde de ruthénium en remplaçant celui-ci par des oxydes simples ou complexes d'autres métaux de transition.

L'utilisation des méthode d'impédance que nous avons présentée devrait faciliter l'optimisation des conditions de préparation de ces matériaux dans le but de leur utilisation comme électrodes de cellules de conductivité mais les résultats déjà obtenus avec des électrodes recouvertes d'oxyde de ruthénium fabriqué par pyrolyse permettent de préconiser leur emploi en laboratoire comme en milieu industriel [28].

## Remerciements

Nous remercions le Comité Capteur du Minis-

tère de la Recherche et de la Technologie pour le soutien financier qu'il a apporté ce travail.

## Références

- [1] G. Barral, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, Lu Dac Tri et C. Montella, *J. Appl. Electrochem.* **15** (1985) 913.
- [2] G. Faita et G. Fiori, *ibid.* **2** (1972) 31.
- [3] A. T. Khun et C. J. Mortimer, *ibid.* **2** (1972) 283.
- [4] *Idem*, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 231.
- [5] Kenji Murata et Theodore Kuwana, Spring Meeting, Washington, DC, 2-7 May 1976, Electrochem. Soc., Extended Abstracts 76-1.
- [6] E. A. Kalinovskii, R. U. Bondar et N. N. Meshkova, *Elektrokhimiya* **8** (1972) 1468.
- [7] I. E. Veselovskaya, E. K. Krishtalik et I. P. Yaroshevskaya, *ibid.* **11** (1975) 1072.
- [8] I. E. Veselovskaya, E. K. Spasskaya, V. A. Sokolov, V. I. Tkachenko et L. M. Yakimenko, *ibid.* **10** (1974) 70.
- [9] L. M. Elina, V. M. Gitneva, V. I. Bystrov et N. M. Shmygul, *ibid.* **10** (1974) 68.
- [10] V. A. Shlyapnikov, *Zh. Prikl. Khim.* **47** (1974) 2682.
- [11] A. Nidola, *Atti. Notiz. Ass. Ital. Met.* **29** (1974) 51.
- [12] E. A. Kalinovskii, A. P. Zhuk, V. L. Moskalevich et L. G. Zhuk, *Zh. Prikl. Khim.* **49** (1976) 1309.
- [13] E. W. Dreyman, *Mater. Prot. Perform.* **11** (1972) 17.
- [14] W. O'Grady, C. Iwakura, J. Huang et E. Yeager in Proc. Symp. Electroacatal. 1974 (edited by M. W. Breiter), Princeton, NJ, Electrochemical Society (1974) p. 286.
- [15] L. D. Burke, O. J. Murphy, J. F. O'Neill, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **81** (1977) 391.
- [16] G. Barral et C. Montella, ISE Meeting, 13-20 Sept. 1981. Dubrovnik-Cavtat Résumés B65-B67 et B68.
- [17] D. Galizzioli, F. Tantardini et S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **4** (1974) 57.
- [18] F. Vergara, Thèse Grenoble (1978).
- [19] K. Doblhofer, M. Metikos, Z. Ogumi et H. Gerischer, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **82** (1978) 1046.
- [20] R. Kotz, H. J. Lewerenz, P. Brüesch et S. Stucki, *J. Electroanal. Chem.* **150** (1983) 209.
- [21] M. C. Canart-Martin, Y. Canivez, R. Declercq, L. D. Laude et M. Wautelet, *Thin Solid Films* **92** (1982) 323.
- [22] A. Trojaneck et R. Kaldova, *Trans. SAEST* **12** (1977) 45.

- [23] K. W. Lam, K. E. Johnson et D. G. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1069.
- [24] H. Schäfer, G. Schneidereit et W. Gerhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **319** (1963) 327.
- [25] T. Umemoto, T. Takeuchi et R. Tanaka, Proc. Int. Conf. Electr. Contact Phenom., 8th, Keikagu Publ. Co., Tokyo, Japan (1976) p. 101.
- [26] C. Iwakura, K. Hirao et H. Tamura, *Electrochim. Acta* **22** (1977) 335.
- [27] A. Fog et R. P. Buck, *Sensors and Actuators* **5** (1984) 137.
- [28] J.-P. Diard, G. Barral, B. Le Gorrec et Lu Dac Tri, Brevet Français No 81/11115.