

# Sur la mesure, en haute fréquence, de la permittivité des électrolytes en présence d'une double couche électrochimique

Autor(en): **Epelboin, I. / Froment, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 5: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738996>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Sur la mesure, en haute fréquence, de la permittivité des électrolytes en présence d'une double couche électrochimique

par I. EPELBOIN et M. FROMENT,

Laboratoire de physique (enseignement) de la Faculté des sciences  
de Paris.

---

La permittivité des électrolytes joue un rôle très important dans l'étude des phénomènes aux électrodes. Les fortes tensions anodiques et certaines valences anormales des ions métalliques lorsqu'ils passent en solution par polissage électrolytique en présence d'ions  $\text{ClO}_4^-$  pourraient en effet s'expliquer par un abaissement de sa valeur lorsque les solutions deviennent concentrées [1]. C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'étudier la permittivité des solutions utilisées pour le polissage électrolytique dans les bains à base d'anions  $\text{ClO}_4^-$ .

Avec certaines solutions aqueuses [2] ou alcooliques [3], les mesures aux ondes centimétriques ont montré que la permittivité statique diminue considérablement quand la concentration augmente. Par suite de la dispersion de l'eau ou de l'alcool, on la calcule à partir de l'équation de dispersion de Debye, mais avec les solutions complexes de polissage électrolytique dont le solvant est l'eau ou l'alcool, l'extrapolation est plus délicate et nous avons limité nos mesures à un domaine de fréquence où la dispersion Debye n'apparaît pas encore.

Dans ces conditions, les résultats sont encore perturbés par la présence à l'interface électrode métallique-électrolyte d'une double couche électrochimique dont la structure est mal connue. On admet généralement qu'elle comprend deux parties: l'une (couche de Stern) est constituée d'ions adsorbés sur la surface métallique et cause une part importante de la tension aux électrodes, l'autre (couche diffuse de Gouy) s'étend du côté de la solution jusqu'au point où les potentiels chimiques des espèces réagissantes deviennent égaux à leur valeur au sein de la solution. La densité de charge à la surface du métal est due à la fois à la couche d'ions adsorbés et à l'excès de charges d'un certain signe présent dans la couche diffuse.

Soit  $Z = R - \frac{j}{C\omega}$  l'impédance de la cellule de mesure lorsqu'elle est seulement traversée par un courant sinusoïdal dont la fréquence  $f$  est choisie de façon que la permittivité  $\epsilon'$  ne présente pas encore de dispersion Debye. On admet généralement que la double couche se comporte comme une capacité  $Cd$  branchée en parallèle avec la capacité  $Cu$  de la solution à partir de laquelle on détermine  $\epsilon'$ .

Pour éliminer  $Cd$ , certains auteurs se contentent de mesurer  $Z$  dans un domaine de fréquence relative étroit où les deux composantes  $R$  et  $1/C\omega$  varient considérablement; ils en déduisent une loi de variation de  $Cd$  en fonction de  $f$  et ils extrapolent la valeur de  $Cd$  pour  $f \rightarrow \infty$ . Malheureusement, le domaine de validité de ces lois en fonction de la fréquence est d'autant moins étendu que la solution est plus concentrée. Par exemple, M. Mandel [4] utilise une loi empirique en  $f^{-3/2}$  pour des mesures effectuées entre 10 KHz et 400 KHz avec des solutions aqueuses à base d'ions  $Cl^-$ , mais il n'a pu l'appliquer qu'à des concentrations molaires inférieures à  $5 \cdot 10^{-3}$ .

Cette difficulté provient de la complexité de la double couche dont les constituants évoluent différemment en fonction de la fréquence. Par exemple [5], des mesures effectuées entre 20 Hz et 500 KHz sur une solution normale de KCl avec une électrode à goutte de mercure constamment renouvelable ont montré que la couche diffuse produit une capacité qui ne varie pratiquement pas avec la fréquence tandis que la capacité liée à l'adsorption ou à la désorption des ions commence bien au-dessous de 500 KHz à varier en sens inverse de la fréquence. Pour une telle électrode, la relation classique de Warburg (1901) qui est à la base de la loi en  $f^{-3/2}$  n'a pu être vérifiée que dans un domaine de fréquence de quelques centaines de Hertz [6]. Dans ces conditions, il n'est guère possible d'établir une loi générale de variation de la capacité  $Cd$  en fonction de la fréquence, loi qui d'ailleurs dépendrait considérablement de la forme géométrique des électrodes. Avec les solutions très concentrées à base d'anions  $ClO_4^-$  qui nous intéressent dans cette étude, l'influence de la double couche sur la valeur apparente de la constante diélectrique se voit nettement dans le cas particulier du polissage électrolytique. La polarisation entraîne alors à la surface du métal une adsorption d'anions qui provoque un champ suffisamment intense pour assurer le passage des ions métalliques directement dans la solution. On peut alors considérer que l'interface métal-électrolyte a une surface  $S$  bien définie, ce qui permet d'écrire  $Cd = S \epsilon d / 4\pi e$ ,  $\epsilon d$  repré-

sentant la permittivité de la double couche et  $e$  son épaisseur. D'autre part, si la superficie de la cathode est beaucoup plus grande que celle de l'anode et si la résistivité  $\rho$  de l'électrolyte est plus forte que celle du métal des électrodes (condition en général remplie), l'interface métal-électrolyte est assimilable à une surface équipotentielle. Si l'on désigne par  $C$  un coefficient à la fois proportionnel à la capacité de l'anode délimitée par cet interface et à la permittivité de celui-ci, la résistance de l'électrolyte est  $\rho / 4 \pi C$  avec  $\frac{\partial C}{\partial S} > 0$ . En supposant la fréquence du courant assez élevée pour permettre de négliger l'impédance faradique due aux réactions électrochimiques ainsi qu'un phénomène de relaxation provoqué par les ions adsorbés [6], l'impédance de la cellule électrolytique peut donc s'écrire

$$Z = \frac{\rho}{4 \pi C} - \frac{j}{\omega} \left( \frac{4 \pi e}{S \epsilon_d} + \frac{1}{Cu} \right)$$

On sait que les deux termes de  $Z$  diminuent quand la fréquence augmente et que par conséquent  $S$  doit augmenter. Cependant, à fréquence donnée, la relation entre  $S$  et  $Z$  peut être confirmée expérimentalement au cours du polissage électrolytique. En effet, si l'on applique aux bornes des électrodes une tension  $V$  continue suffisamment élevée, le rapport  $e/\epsilon_d$  reste pratiquement constant quand  $V$  varie car la polarisation anodique entraîne un appauvrissement en eau de la double couche, c'est-à-dire une diminution simultanée de  $e$  et de  $\epsilon_d$  [7]. Comme la capacité  $Cu$  de la cellule est indépendante de la tension, les deux termes de l'impédance  $R$  et  $1/C$  varient donc en sens inverse de la superficie de l'interface et on peut le vérifier expérimentalement. En effet, si l'on trace la courbe courant-tension  $I - V$  de la cellule électrolytique, la polarisation anodique maximum se produit à l'extrémité du palier du courant d'électrolyse  $I$  qui coïncide avec l'adsorption la plus compacte d'ions  $\text{ClO}_4^-$  et avec le meilleur polissage. Comme ces deux facteurs contribuent à diminuer  $S$ , on doit donc, si la relation entre  $S$  et  $Z$  est exacte, constater qu'à fréquence constante  $R$  et  $1/C$  passent par un maximum en fonction de  $V$ .

Ceci a été constaté chaque fois que l'on a poli un métal avec des ions  $\text{ClO}_4^-$ , par exemple Fe, Al, Ni, Sn, Pb, etc. Les figures 1 et 2 correspondent aux mesures effectuées respectivement à 15 KHz et à 300 MHz [8] avec une cellule cylindrique de 10 mm de longueur; l'anode est constituée par le conducteur central en fer, de 6 mm de diamètre, la cathode par le conduc-

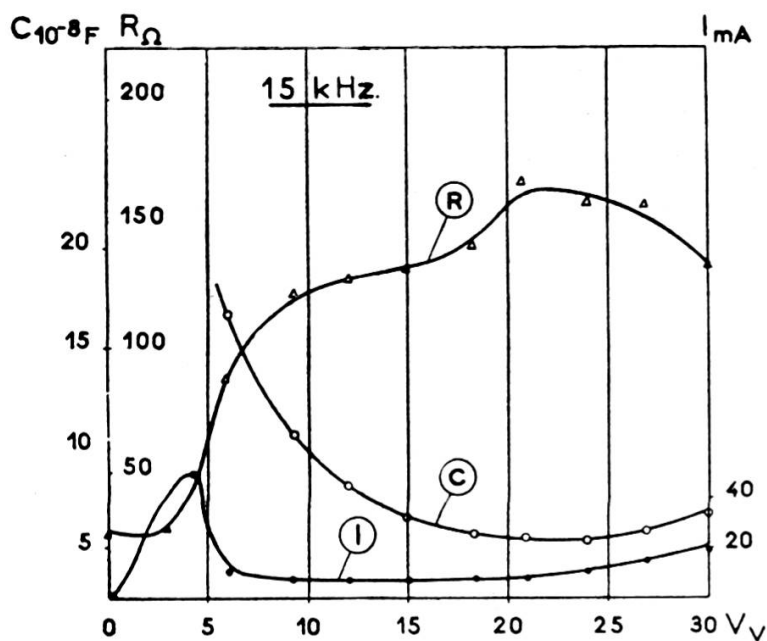


Fig. 1.

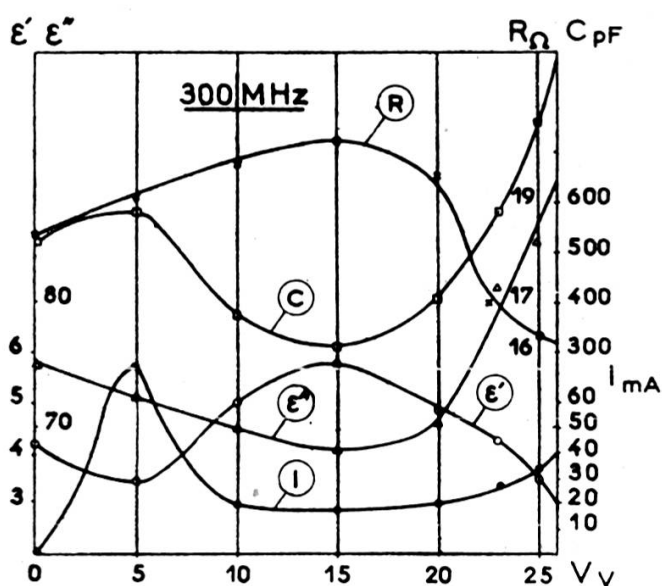


Fig. 2

teur extérieur de 26 mm de diamètre<sup>1</sup>. L'électrolyte (27% en volume d'acide perchlorique  $\text{ClO}_4\text{H}, 3\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 1,61$ ) 73% d'anhydride acétique (pureté 98%) correspond à la composition donnant le meilleur polissage du fer. On voit que dans les deux cas, R passe par un maximum et C par un minimum

<sup>1</sup> Les mesures en haute fréquence ont été effectuées au L.N.R. (service de M. Abadie) avec le concours de MM. Gidel et Faucheron.

pour la tension  $V$  correspondant à l'extrémité du palier de la courbe  $I - V$  et nous avons vérifié que ceci correspond bien aux meilleures conditions de polissage (maximum d'aplanissement) et au maximum de la tension de polarisation anodique. On observe des variations analogues de  $C$  et de  $R$  à toutes les fréquences intermédiaires. Sur la figure 2, nous avons également indiqué les variations de la permittivité apparente  $\epsilon' - j\epsilon''$  de l'électrolyte calculée sans aucune correction à partir de  $R$  et  $C$ . L'accroissement de  $\epsilon'$  et la diminution de  $\epsilon''$  sont bien reliés à la couche diffuse due au polissage électrolytique puisque si l'on coupe le courant d'électrolyse,  $\epsilon' - j\epsilon''$  ne reprend la valeur correspondant à  $V = 0$  qu'après disparition de cette couche, ce qui nécessite plusieurs minutes. D'autre part, les variations de  $\epsilon' - j\epsilon''$  ne peuvent être attribuées à l'échauffement puisque une augmentation de la température de la solution entraîne au contraire une diminution de  $\epsilon'$  et une augmentation de  $\epsilon''$  et ne peut que diminuer l'importance des variations observées [8].

Pour effectuer les mesures dans un si large domaine de fréquences, il est nécessaire d'utiliser un dispositif approprié à chaque gamme. En basse fréquence, nous utilisons un impédancemètre à substitution décrit par ailleurs [9]. Aux moyennes fréquences, les ponts G.R. 716C en dessous de 400 KHz, 916 A de 400 KHz à 10 MHz et 1601 A de 10 MHz à 150 MHz. Au-delà de 100 MHz, la cellule est placée à l'extrémité d'une ligne coaxiale de longueur égale à la longueur d'onde et les mesures sont faites avec l'admittancemètre G.R. 1602B. Tous ces montages sont pourvus d'un condensateur afin d'éviter le courant continu dans le circuit de mesure du courant alternatif et d'une self dans le circuit continu de polarisation afin d'arrêter le courant alternatif. Les éléments parasites de la cellule de mesure ont été déterminés en utilisant des liquides de permittivités connues (benzène, eau, acétate d'éthyle, acétone, etc.).

Les mesures effectuées jusqu'à 300 MHz montrent que pour  $V \neq 0$ , les valeurs de  $1/\epsilon'$  et  $\epsilon''\omega$  augmentent en fonction de la fréquence. Ceci confirme que la double couche qui existe autour de l'anode perturbe l'impédance.

Par contre, lorsqu'il n'y a pas de polarisation extérieure, on constate que, même avec une solution très concentrée (par exemple 27% de  $\text{ClO}_4\text{H}$ ), la double couche ne semble plus intervenir au-delà de 100 MHz car  $\epsilon'$  et  $\epsilon''\omega$  gardent la même valeur entre 100 et 300 MHz. Remarquons que les valeurs de  $\epsilon' - j\epsilon''$  ainsi obtenues [10] et que nous donnons ci-dessous sont indépendantes du métal qui constitue la cellule (laiton, platine, or, etc.).

Concentration en $\text{ClO}_4\text{H}$ (% en vol. de solution)	$\epsilon'$	$\epsilon''$
0	22	0,5
7	18,5	40
11	14,5	60
15	11	65
20	9	60
27	6	70

Acide perchlorique  $d = 1,61$  — anhydride acétique pureté 98%.

Avec les mélanges acétoperchloriques,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  présentent un minimum pour la meilleure composition des bains de polissage, c'est-à-dire lorsque la teneur en eau est très faible. Par exemple, avec une solution d'anhydride acétique et d'acide perchlorique  $\text{ClO}_4\text{H}, 3\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 1,61$ ) gardée à l'abri de la vapeur d'eau atmosphérique,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  présentent des minima pour 24% d'acide perchlorique; ceci correspond à un mélange acide acétique-acide perchlorique  $\text{ClO}_4\text{H}, 6\text{CH}_3\text{COOH}$ , toute l'eau introduite par l'acide perchlorique ayant servi à transformer l'anhydride en acide. La valeur de  $\epsilon'$  est d'ailleurs voisine de celle de la permittivité de l'acide acétique pur ( $\epsilon'$  acide acétique = 6).

Le tableau ci-dessous [10] concerne un mélange d'alcool éthylique absolu et de perchlorate de magnésium  $(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Ce bain ne polit bien qu'à la concentration minimum de 200 g par litre de solution; or, à cette concentration, on constate que la permittivité a diminué de plus de moitié par rapport à celle du solvant et que les pertes par conductibilité ont augmenté environ 20 fois.

$(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}, 2\text{H}_2\text{O}$ en g/litre de solution	0	10	30	50	100	150	200
$\epsilon'$ à 25° C	25,5	24,2	22,5	20,3	14,6	11,8	10
$\epsilon''$ à 25° C	5,1	15,2	30,6	43	70	91	103

Les bains de polissage électrolytique correspondent aux compositions supérieures à 20% en  $\text{ClO}_4\text{H}$  et l'on voit que leur permittivité est faible.

Il en est de même avec les bains à base de perchlorate et d'alcool éthylique.

A défaut de précisions sur la composition de la double couche, il est donc utile d'effectuer les mesures des composantes de l'impédance de la cellule électrolytique dans un très large domaine de fréquence. Nous appliquons actuellement cette méthode à l'étude de différentes solutions électrolytiques.

## BIBLIOGRAPHIE

1. FROMENT, M., *Diplôme d'études supérieures*. Paris, 1954.  
BROUILLET, P., *thèse*, Paris, 1955.  
EPELBOIN, I. et M. FROMENT, *C. R. Acad.*, 238 (1954), p. 2416.  
BROUILLET, P., I. EPELBOIN et M. FROMENT, *C. R. Acad.*, 239 (1954), p. 1795.  
EPELBOIN, I., *Z. für Elektrochemie*, 59 (1955), p. 689.
  2. HASTED, J. B., D. M. RITSON et C. M. COLLIE, *J. of Chem. Phys.*, 16 (1948), p. 1.
  3. LANE, J. A., J. A. SAXTON, *Proc. Roy. Soc.*, 214 (1952), p. 531.
  4. MANDEL, M., *Bull. Soc. Chim. belge*, 64 (1955), p. 442.
  5. MELIK-GAIKAZYAN, V. J., et J. DOLIN, *Doklady Acad. Na., S.S.S.R.*, 66 (1949), p. 409.
  6. EPELBOIN, I., *Bull. Soc. Franç. Elect.*, 5 (1955), p. 679.
  7. DARMOIS, M<sup>me</sup> G. et E. DARMOIS, *C. R.*, 238 (1954), p. 971.
  8. FROMENT, M., *C. R. Acad.*, 242, p. 251.
  9. BOUGON, M<sup>lle</sup> M., *Diplôme d'études supérieures*. Paris, 1955.
  10. VIET, L., *Diplôme d'études supérieures*. Paris, 1956.
-