

Dispersion capacitive de l'interface H₂SO₄/Pt

Capacitive dispersion of Pt/H₂SO₄ interface

Abdelhamid Hammadi* & Mourad Berd

Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes
Université des frères Mentouri, Constantine 1, 25000, Constantine, Algérie.

Soumis le : 05.02.2014

Révisé le : 26/02/2015

Accepté le : 14/04/2015

يتم تقديم قياسات EIS و قياسات الفلتموغرامات بواسطة CV و قياسات التفتيات اثنين الكهروكيميائية WE (سلك رقيق Pt): التنظيف والتشهير . وتشير Pt كهربانيا . السعوى بين السطوح يبدو يعتمد عدم الترتيب السطحي و امتزاز معين الأيونات. التنظيف (نظيف بلاتين المجهرى) هاماً . أيونات الكلورين Cl⁻ قدرتها العالية بشكل لا متناهي. - - المفتاحية: عدم الترتيب السطحي -

Résumé

Des mesures d'impédances par SIE et de voltammogrammes par VC sur des électrodes prétraitées de Pt plongées dans une solution électrolytique de 0,5M H₂SO₄ sont présentées. Deux techniques de prétraitement électrochimique de l'électrode de travail (WE) (fil fin de Pt) sont utilisées: l'une de nettoyage et l'autre de « gravage ». Les résultats obtenus montrent que l'origine de la dispersion capacitive de l'interface Pt / H₂SO₄ semble dépendre du désordre de surface et de l'adsorption spécifique des ions. Les effets du nettoyage (surface propre à l'échelle microscopique) jouent un rôle significatif dans la dispersion capacitive. L'adsorption des ions Cl⁻ connus pour leur pouvoir très adsorbant sur le platine joue aussi un rôle prépondérant et que l'adsorption et la rugosité de surface sont infiniment liées.

Mots clés: *dispersion capacitive – désordre de surface - rugosité - échelle atomique –*

Abstract

Impedance measurements by EIS and voltammograms measurements by CV on pretreated Pt electrodes immersed in an electrolytic solution of 0.5M H₂SO₄ are presented. Two electrochemical pretreatment techniques of the WE (thin Pt wire) are used: cleaning and etching. The results indicate that the origin of the capacitive dispersion of Pt / H₂SO₄ interface appears to depend on surface disorder and specific adsorption of ions. The effects of cleaning (clean surface at microscopic level) play a significant role in the capacitive dispersion. The adsorption of Cl⁻ ions known for their high capacity of adsorption on Pt plays a leading role, and adsorption and surface roughness are infinitely connected.

Keywords: *capacitive dispersion - surface disorder - roughness - atomic scale.*

*Auteur correspondant : hammadi1@gmx.com

1. INTRODUCTION

L'électrochimie interfaciale s'intéresse à la description au niveau microscopique de la structure et de la composition de l'interface ainsi qu'à leur évolution sous l'effet du potentiel appliqué à l'électrode. Le but est d'établir des corrélations entre structure et réactivité sur la base de problèmes fondamentaux (développement de la spectroscopie d'impédance, approfondissement des phénomènes de réaction d'électrode, etc...).

L'intérêt pour les électrodes rugueuses a vu le jour avec l'apparition du livre de Mandelbrot sur les fractals [1]. Il est vite admis [2] que les électrodes rugueuses ou poreuses peuvent être considérées comme des fractals. La dimension fractale (Hausdorf) 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 antérieurs [5, 6, 7, 8, 9] ont montré 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 tels 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. Au vu de ces nouvelles 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.

Les méthodes électroanalytiques sont des techniques idéales de mesure et de contrôle des signaux électriques appliqués aux électrodes, qui ne modifient pas le contenu initial de la cellule électrochimique sous test. En général, toutes ces méthodes consistent à imposer un signal prédéfini et à mesurer la réponse du système. Les deux techniques usuelles sur

lesquelles se base notre travail sont la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la voltamétrie à balayage linéaire et cyclique (VC) qui sont les plus adaptées pour des études *in situ*.

Cette dernière technique est la mieux adaptée à l'étude des électrodes solides, où le balayage de potentiel linéaire est périodique entre deux bornes choisies et où la densité de courant est enregistrée en fonction du potentiel. Chaque événement interfacial est détecté par un pic de courant positif (adsorption anionique, oxydation) ou négatif (désorption des anions, décharge du proton, etc...) dont l'analyse en fonction de la vitesse de balayage en potentiel et en fonction de la concentration, permet de remonter à la description du processus interfacial.

La spectroscopie d'impédance est aussi une technique d'analyse puissante. La méthode implique l'application d'une perturbation sinusoïdale de potentiel à l'échantillon et puis la mesure de la réponse permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Ainsi, si une mesure d'impédance sur une gamme appropriée de fréquences est faite, il est possible de relier les résultats aux propriétés physiques et chimiques de l'interface.

Notre principal objectif dans ce travail est de consolider les résultats déjà obtenus dans des études précédentes [10,11]. Des spectres d'impédances et voltamogrammes obtenues sur des électrodes de platine connu pour son inertie chimique sont étudiés. La méthodologie suivie n'est pas différente de celle déjà utilisée dans [10,11] mais la procédure de nettoyage est modifiée. Un prétraitement électrochimique au lieu d'un prétraitement mécanique est effectué en raison de la géométrie de l'électrode de travail (fil très fin de platine au lieu du disque circulaire d'or ou d'argent).

Dans cette étude, il s'agissait de procéder à cinq types d'essais :

- Concevoir et faire fabriquer par un souffleur de verre des cellules électrochimiques adaptées aux types de mesures que l'on voulait faire.
- Appliquer des traitements thermiques et électrochimiques sur les électrodes de platine pour induire des modifications structurales et de

rugosité dans la branche métallique de l'interface (électrode en Pt).

- Varier la composition de l'électrolyte pour induire des modifications de comportement de la branche liquide de l'interface (électrolyte).

- Utiliser les méthodes électrochimiques transitoires de mesures et d'analyses (EIS et VC) et les appliquer à la caractérisation électrochimique des électrodes à chaque étape des prétraitements.

- Estimer qualitativement les effets des prétraitements, du nettoyage et les effets de l'adsorption anionique sur la dispersion capacitive.

2. METHODE EXPERIMENTALE

2. 1. Matériaux utilisés

La cellule utilisée dans ce travail est celle de la figure 1 et dont la photographie est donnée par la figure 2. C'est une cellule à trois électrodes de 500 ml de capacité fabriquée par VERRE-LAB-Constantine. L'électrode de travail est un fil cylindrique en platine polycristallin de 0,4 mm de diamètre et de 1 cm de hauteur formant une surface latérale de 0,25 cm². Cette géométrie nous offre une homogénéité de la distribution de la densité de courant. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (SCE) avec du KCl au potentiel standard de 0,24 V. La contre-électrode utilisée est un fil de platine hélicoïdal coaxial à l'électrode de travail. Un schéma illustratif de cette cellule est donné sur la figure 1.

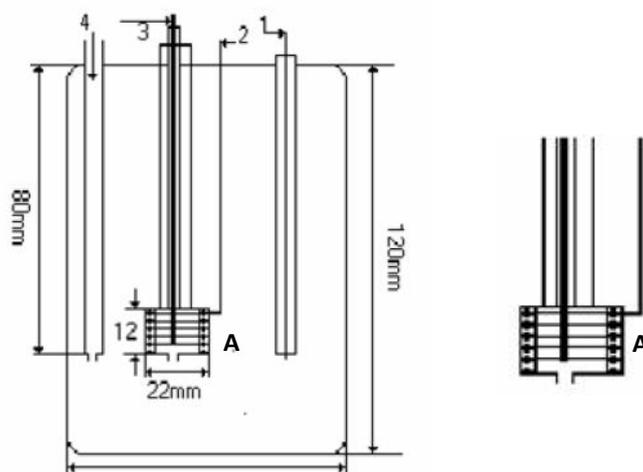


Figure 1: Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de travail est un fil fin de platine, la contre-électrode est un fil de platine hélicoïdal.

A: compartiment de l'électrode de travail:

- 1- fil en tungstène enrobé dans du verre,
- 2- fil de platine bobiné (contre-électrode),
- 3-électrode de travail de Pt,
- 4- compartiment de l'électrode de référence.



Figure 2 : Photographie de la cellule Pt/0,5 MH₂SO₄ (fabriquée par Verre-Lab Constantine) plongée dans un bain thermostaté. (L'électrolyte est une solution de 0,5 M H₂SO₄ préparée à partir d'un acide très concentré de H₂SO₄ (98,98%) et d'eau distillée).

2.2. Procédure de nettoyage et de prétraitement du fil de platine

Avant chaque expérience, l'électrode de travail (fil fin de Pt) est chauffée au rouge pendant 5 s puis lavée dans une solution d'eau régale + (H₂SO₄+H₂O₂) et ensuite rincée à l'eau distillée.

Deux techniques de prétraitement électrochimique de surface sont utilisées dans cette étude : l'une de nettoyage et l'autre de « gravage ». Cette dernière peut être décrite brièvement comme suit : la procédure de nettoyage de la surface de l'électrode en platine est électrochimique et consiste en un balayage du potentiel de l'électrode entre -0,25 et +1,25 V dans une solution de 0,5 M H₂SO₄ avec une vitesse de balayage de 750 mVs⁻¹ que le potentiostat M 283 peut assurer. La forme du signal est représentée sur la figure 3.

Pour une telle vitesse de balayage, une procédure de 90 cycles est réalisée en 5 mn sur

le M283. C'est pourquoi une relance est nécessaire chaque 5 mn pour des durées de nettoyage plus longues.

La technique de « gravage » pour l'obtention des surfaces rugueuses est celle utilisée par J. Arvia et ses collaborateurs [12] à quelques modifications près [13]. La procédure de gravage se fait en trois étapes. Initialement, l'électrode est nettoyée comme décrit précédemment pendant 5 mn dans une solution de 0,5M H₂SO₄. A la fin de ce nettoyage on change la solution par une autre plus fraîche. Par la suite, on applique à l'électrode de travail un potentiel carré entre -0,2 V et +2,4 V de fréquence 1,5 Hz. Elle est alors le siège de cycles répétés d'oxydo-réduction induisant une rugosité de la surface. Le « gravage » est suivi d'une autre étape de nettoyage. Les détails de cette technique sont résumés sur la figure 4.

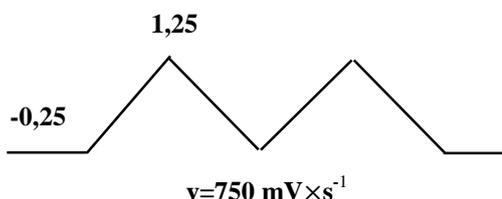


Figure 3 : Forme du signal de la procédure de nettoyage

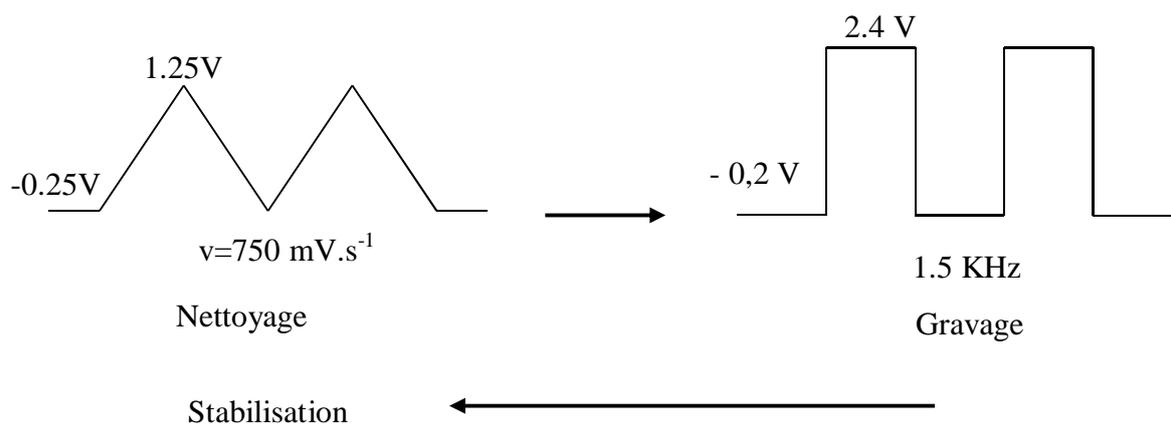


Figure 4: Procédure de « gravage » de l'électrode de platine

Dans le schéma de la figure 4, le signal carré [-0,2 V, +2,4 V, 1,5 KHz] est obtenu par superposition d'un signal carré d'amplitude 2,6 V et de fréquence 1,5 KHz à un autre signal continu qui assure un potentiel de - 0,2 V de l'électrode de travail.

Les solutions électrolytiques sont préparées avec du KCl et de l'eau distillée. Le soluté KCl est choisi pour son effet non agressif sur les électrodes durant de longues durées d'expérimentation, mais également pour son pouvoir d'adsorption sur les surfaces des métaux [14]. Les mesures de poids de KCl sont faites à l'aide d'une balance électronique de grande précision.

Durant l'expérimentation, nous avons veillé à travailler dans des conditions de températures stables de $(21,0 \pm 0,5) ^\circ$.

Les spectres d'impédances sont réalisés dans la gamme de fréquences f [0,1 Hz-100 kHz].

Tout le long de cette étude et à partir des résultats expérimentaux obtenus en coordonnées cartésiennes et enregistrées pour chaque fréquence f , les spectres d'impédance mesurés sont présentés en calculant $C(\omega)$:

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

où ω , $Z(\omega) = R_s$ et A sont respectivement, la fréquence angulaire, la résistance de la solution et l'aire de la surfaces des électrodes. $C(\omega)$, appelée "Capacité interfaciale" est une grandeur complexe pouvant être représentée dans les plans complexes de Bode et de Nyquist. 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 est nul.

2.3. Dispositif expérimental et techniques de mesure

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage apte à contrôler et à mesurer les potentiels et/ou les courants électriques à travers une interface électrochimique. Les détails de ces expériences sont comme dans les études précédentes signalées [10, 11]. Les spectres d'impédance et les voltammogrammes ont été réalisés en utilisant un montage électrochimique expérimental standard composé d'un potentiostat commercial (EG & G PAR modèle 183) et d'un détecteur de réponse en fréquences (EG & G Instruments Princeton Applied Research, modèle 1025) qui tous deux ont des adresses GPIB et sont contrôlés à partir d'un micro-ordinateur COMPAQ via une carte d'interface (National Instrument IEEE-488). Le micro-ordinateur hôte fournit la mémoire et permet le traitement de l'information. Les logiciels Power Sine et Power CV pour Windows (Power Sine pour les mesures d'impédance et Power CV pour les mesures de voltamétrie cyclique) installés sur le COMPAQ communiquent avec l'Analyseur 1025 et le Potentiomètre M283 et utilisent les différentes commandes électrochimiques pour exécuter différentes fonctions. Ces logiciels sont conçus pour mesurer et analyser les données expérimentales rapidement, facilement et avec précision. Les mesures de voltamétrie cyclique et d'impédances sont réalisées en utilisant la même configuration de montage en changeant simplement le programme d'ordinateur.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Etude des effets du nettoyage et leur influence sur l'impédance électrochimique

Concernant la procédure de nettoyage chimique des électrodes il faut noter comme cela a été déjà décrit que l'électrode est d'abord chauffée au rouge puis plongée dans une solution de ($\sim 10\%$ H_2O_2 dans H_2SO_4 concentré) et 10% de KOH et rincée avec de l'eau distillée. Par la suite, l'électrode est nettoyée par la méthode électrochimique décrite précédemment. Le potentiel de l'électrode est balayé entre les potentiels d'évolution de l'hydrogène et celui de l'oxygène ($-0,2$ et $+1,25$ V) [13] avec une vitesse de balayage de $750 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En effet, le fait d'alterner fréquemment le potentiel de l'électrode entre les zones où se produisent l'oxydation et la réduction de l'électrolyte permet de se débarrasser des impuretés présentes à la surface de l'électrode.

Pour les différentes étapes de nettoyage (5, 10, 20, 40 mn), des mesures de voltamétrie et d'impédance (Figs. 5 et 6) ont été réalisées.

Un voltamogramme étant indicatif de l'état de surface du Pt aux différents potentiels, on obtient après 20 mn de nettoyage de l'électrode de Pt par voltamétrie cyclique le voltamogramme typique d'une interface Pt polycristalline / $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ preuve de

l'obtention d'une surface propre et nette. À titre de rappel, les quatre zones de potentiel d'importance pour le platine dans l'acide sulfurique sont identifiées à la figure 5 : un pic d'adsorption de l'hydrogène, un palier de charge de la double couche, un palier de la couche d'oxyde et un pic de désorption des constituants adsorbés.

Il est à noter qu'un nettoyage plus long que 20 mn n'induit aucun changement de l'état de surface qui fait que les diagrammes d'impédances se superposent.

A partir de l'équation de la capacité de l'interface (Equ. 1), le spectre de dispersion capacitif de la figure 6 est obtenu.

Sur ce spectre, il se dégage clairement qu'à partir d'un état initialement dispersif de l'interface et au fur et à mesure que le nettoyage progresse, cette dispersion diminue et la capacité de l'interface augmente.

Ceci s'explique par le fait que la formation de couches d'adsorption d'hydrogène et d'oxygène est favorisée par un état net de la surface du métal, ce qui augmente l'aire de la double couche formée à l'interface.

Ainsi, il apparaît clairement que la dispersion capacitive de l'interface Pt/ H_2SO_4 dépend de l'état de surface du Pt.

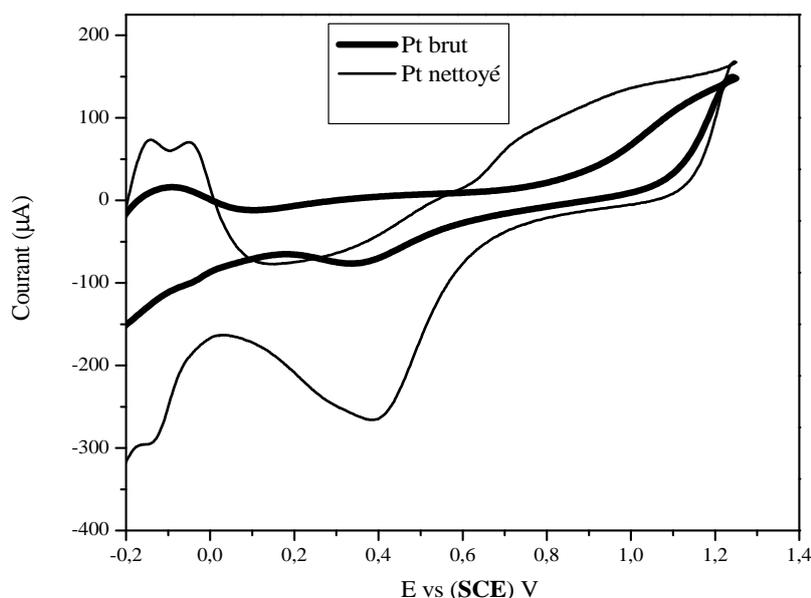


Figure 5: Voltamogrammes obtenus pour une interface Pt/ $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ avant et après une procédure de nettoyage par voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage de $750 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

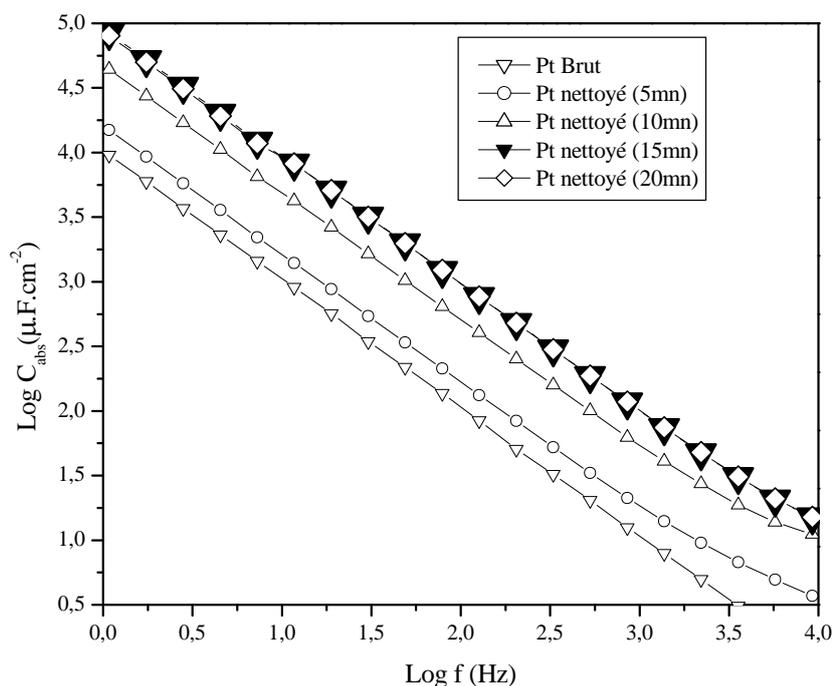


Figure 6: Spectre de dispersion de l'interface Pt/0,5M H₂SO₄ aux différentes étapes du nettoyage obtenu à partir de l'équation (1). Mesure prise à 0,55 V entre 100 kHz et 0,1 Hz.

3.2. Influence de l'adsorption sur la dispersion capacitive après le nettoyage de l'électrode

On a longtemps considéré que la dispersion capacitive à l'interface solide/liquide est due aux hétérogénéités structurales de la surface de l'électrode solide. Cette hypothèse est maintenant révolue. De nos jours, il est admis que la dispersion capacitive dépend étroitement de la présence en solution électrolytique d'espèces ioniques pouvant s'adsorber sur la surface du métal. C'est ce que nous avons vérifié dans cette étude qualitative où nous avons effectué dans les mêmes conditions expérimentales (de vitesse de balayage, de potentiel et de la gamme de fréquences) des cycles de voltamétrie (Fig. 7) et des mesures d'impédance (Fig. 8) après que la surface eut été bien nettoyée et cela pour différentes concentrations en KCl (0 ; 0,12 et 3 mM).

Sur la figure 7, la forme de plus en plus étalée des pics d'adsorption lors de l'addition de 0,12 et 3 mM de KCl peut être expliquée d'une part par l'adsorption sur la surface du métal des Cl⁻

du fait du balayage du potentiel et d'autre part du fait que l'électrode de Pt est polycristalline.

La figure 8 montre que, comparée à la courbe tracée en absence d'adsorption (courbe en triangles renversés), l'interface Pt/0,5M H₂SO₄ présentait initialement une nette dispersion capacitive (figure en carrés), et que l'addition même en faible concentration du KCl provoque une brusque diminution de cette dispersion tout au long de la gamme de fréquences investie.

Par ailleurs, la capacité de l'interface diminue en présence de KCl en solution. Les ions Cl⁻ sont connus pour leurs pouvoirs très adsorbants sur les surfaces des métaux [14]. Ce fait est imprévisible en théorie classique de l'adsorption qui prévoit une augmentation de la capacité de l'interface de ces espèces. Si on analyse de près le spectre d'impédance de la figure 8, on voit l'apparition de droites caractéristiques d'un comportement CPE, ce qui laisse supposer que le phénomène d'adsorption et l'état de surface sont mutuellement liés. Ceci rend plus complexe les phénomènes d'interface.

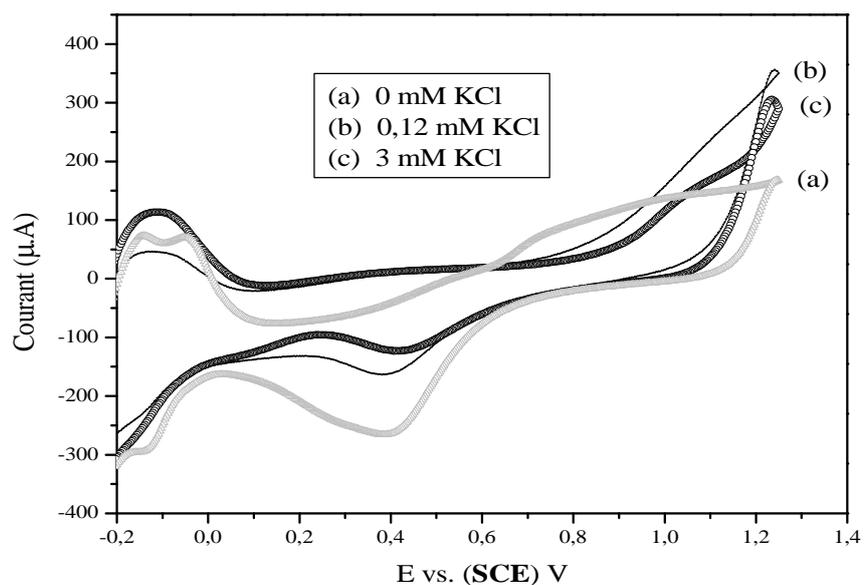


Figure 7: Effets de la concentration en KCl sur les voltammogrammes de l'interface Pt/0,5M H₂SO₄.

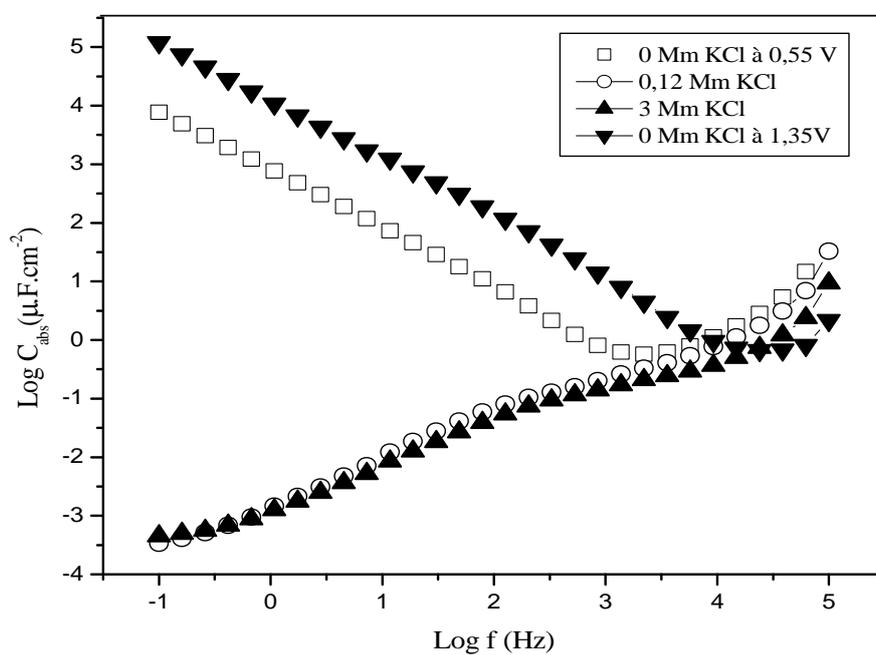


Figure 8: Spectre de dispersion obtenu sur du Pt mesuré au potentiel de la double couche (E=0,55V) dans 0,5 M H₂SO₄ contenant du KCl de différentes concentrations. Pour une comparaison, un spectre est mesuré en absence de KCl dans la zone de la couche d'oxyde (E=1,35V).

3.3. Etude des effets du « gravage » électrochimique, donc de l'effet de la rugosité de surface sur la dispersion capacitive de Pt/H₂SO₄

L'électrode en Pt est rendue rugueuse par la méthode de « gravage » décrite précédemment par application du signal carré entre -0,2 et 2,4 V avec une fréquence de 1,5 KHz dans une solution de 0,5 M H₂SO₄. La procédure est interrompue de temps à autre et des mesures de voltamétrie cyclique et d'impédance sont réalisées. Les voltamogrammes sont réalisés pour des vitesses de balayage de 750 mV.s⁻¹.

Les courbes obtenues sont regroupées sur les figures 9, 10 et 11. Le spectre de dispersion de la figure 11 est tracé à partir de l'équation (1)

.Les diagrammes de Nyquist tracés aux différentes étapes de « gravage » de la surface

montrent qu'au fur et à mesure que la procédure progresse, les rayons des courbes augmentent et la valeur de la résistance de l'électrolyte diminue. Ceci est certainement la conséquence de l'augmentation de la surface active de l'électrode due au « gravage » du fait que la résistance est inversement proportionnelle à la surface. Notons aussi qu'un « gravage » plus long que 40 minutes n'a aucun effet.

L'analyse du spectre de dispersion de la figure 11 montre que même si la rugosité de la surface augmente, la dispersion quant à elle reste faiblement altérée, ce qui est expliqué par le fait que le lien entre la rugosité de surface de l'électrode et la dispersion capacitive de l'interface Pt/H₂SO₄ est loin d'être établie, contrairement à ce que prédit la théorie des fractales.

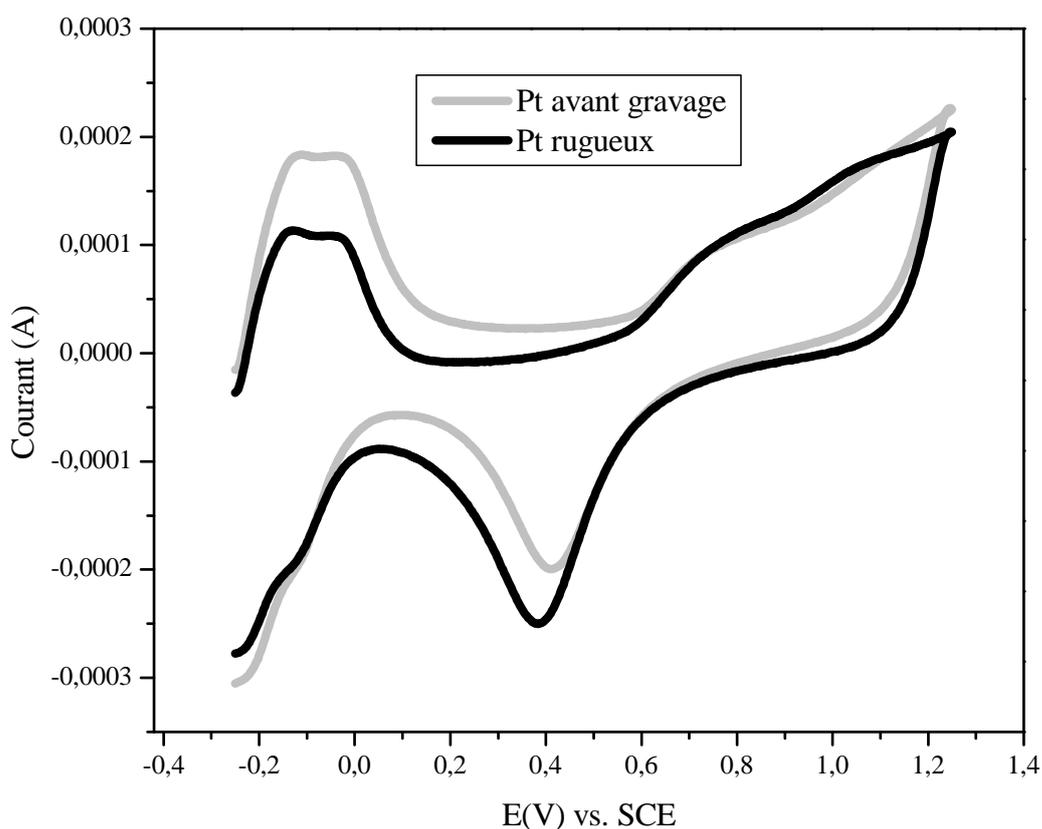


Figure 9: Effet de la rugosité sur les voltammogrammes de l'interface Pt/ 0,5 M H₂SO₄.

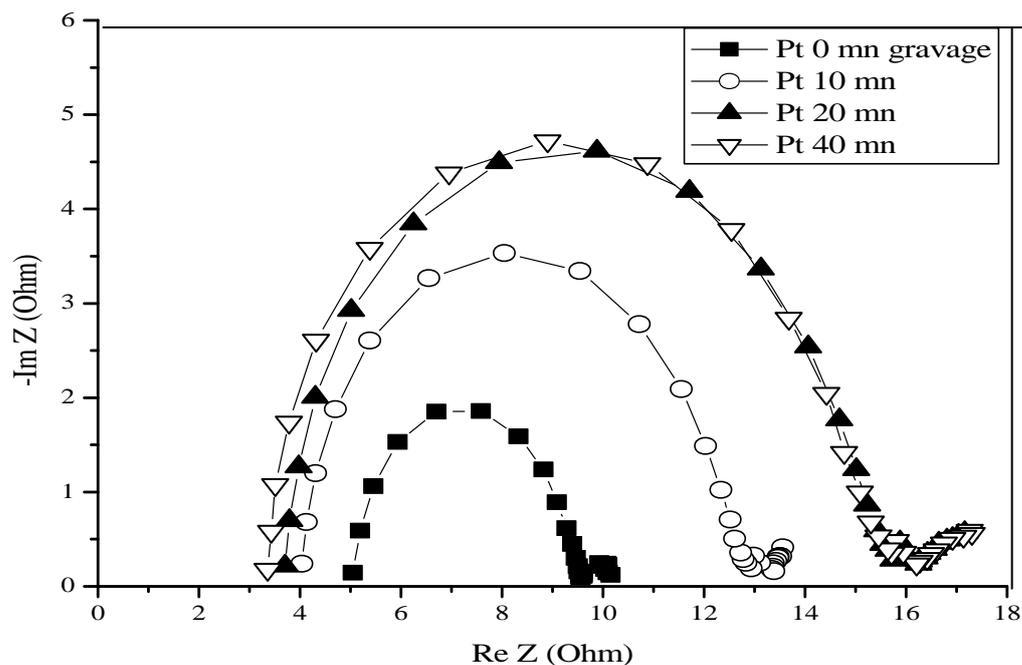


Figure 10: Effet de la durée du gravage sur les spectres d'impédance de l'interface Pt/0,5MH₂SO₄. Mesure prise à 0,55 V entre 100 kHz et 0,1 Hz dans le sens des aiguilles d'une montre.

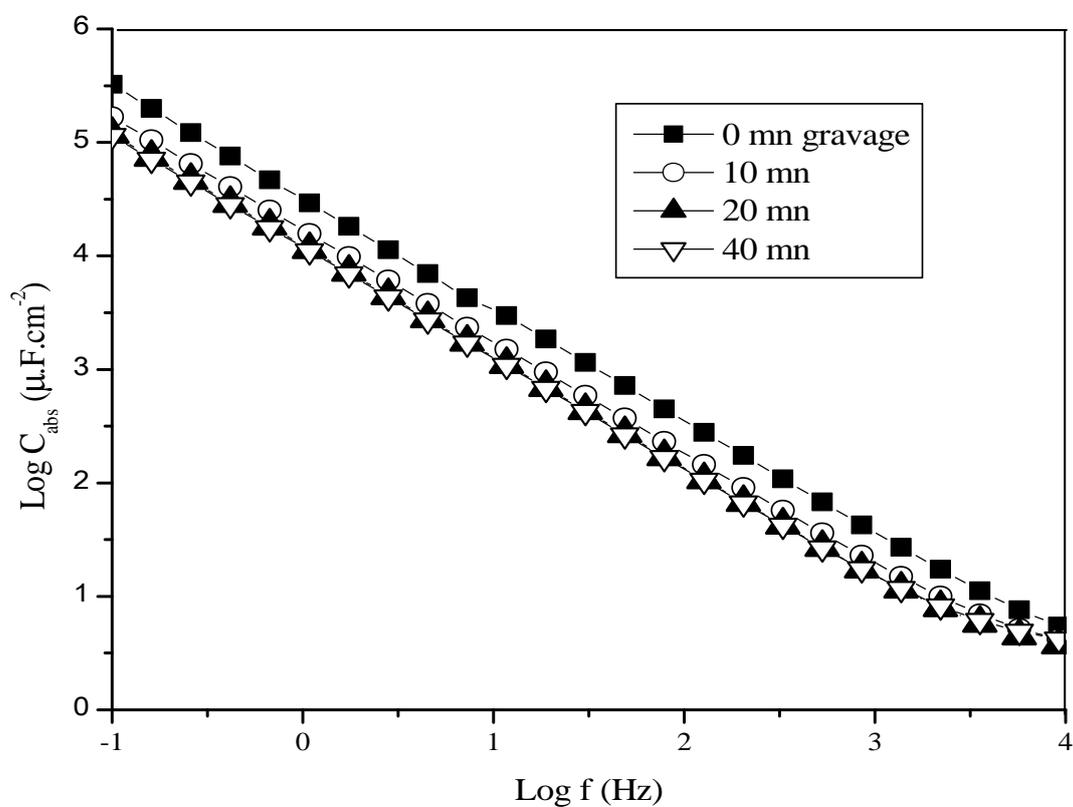


Figure 11: Effet de la durée du « gravage » sur la dispersion capacitive de l'interface Pt/0,5MH₂SO₄.

4. CONCLUSION

Sur la base de résultats expérimentaux satisfaisants, il en découle que:

- Contrairement aux prédictions de la théorie fractale, en choisissant un prétraitement des électrodes, une procédure de nettoyage, un potentiel de l'électrode et un électrolyte approprié, un comportement capacitif presque idéal peut être observé même sur des électrodes rugueuses. Ceci confirme que la dispersion capacitive observée est d'origine cinétique (désordre de surface à l'échelle atomique) et non structurale (rugosité de surface).

- Il est aussi démontré que l'adsorption des espèces anioniques, plus particulièrement les Cl^- , augmentent nettement la dispersion capacitive. Il est à remarquer que les surfaces rugueuses favorisent l'adsorption puisqu'elles contiennent plus de défauts de structure à l'échelle microscopique et atomique. Le désordre de surface et la rugosité sont souvent mutuellement liés : les surfaces mécaniquement rugueuses portent un grand nombre de dislocations.

- Les résultats obtenus suggèrent que l'existence de ces défauts de surface à l'échelle atomique est la conséquence de possibles sources d'erreurs dans l'analyse fractale des surfaces par les méthodes électrochimiques transitoires.

REFERENCES

- [1] Mandelbrot B., 1975, Les objets fractals, ed. Flammarion, Paris, France.
- [2] Le Mehauté A., De Guibert A., Delaye M., Flippi C., 1982, Note d'introduction de la cinétique des échanges d'énergies et de matière sur les interfaces fractales, *C.R. Acad. Sci. Paris, France, Série II*, pp. 835-837.
- [3] Liu S.H., 1985, Fractal model for the ac response of a rough interface, *Phys. Rev. Lett.*, 55, pp. 529-532.
- [4] Nykos L., Pajkossy T., 1985, Fractal dimension and fractional power frequency dependent impedance of blocking electrodes, *Electrochim. Acta*, Vol. 30, Issue 11, pp.1533-1540.
- [5] Pajkossy T., 1994, Impedance of rough capacitive electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 364, pp. 111-125.
- [6] Z. Kerner Z., Pajkossy T., 1998, Impedance of rough capacitive electrodes - the role of surface disorder, *J. Electroanal. Chem.*, 448, pp.139-142.
- [7] Pajkossy T., Kolb D.M., 2001, Double layer capacitance of Pt(111) single crystal electrodes, *Electrochim. Acta*, 46, (20-21), pp. 3063-3071.
- [8] T. Pajkossy and D. M. Kolb, On the origin of the double layer capacitance maximum of Pt(111) single

crystal electrodes, *Electrochem. Comm.*, 5 (4), 2003, pp. 283-285.

[9] Pajkossy T., Kolb D.M., 2008, Anion-adsorption related frequency-dependent double layer capacitance of the platinum group metals in the double layer region, *Electrochim. Acta*, 53, pp. 7403-7409.

[10] Hammadi A., Berd M., 2005, Capacitive dispersion of Ag-15% Cu/0.1M HClO₄ interface ; pre-treatment and adsorption effects, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 23, pp. 437-444.

[11] Hammadi A., Berd M., 2007, Capacitance of double layer Au-Ag electrode: influence of preparation technique and specific anion adsorption, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, pp. 263-271.

[12] Visintin A., Triaca W.E., Arvia A.J., 1987, Electrochemical procedure for the development of large active surface area platinum electrodes with preferred crystallographic orientations, *J. Electroanal. Chem.*, 221, pp. 239-243.

[13] Ren B., Yao J.L., She C.X., Huang Q.J., Tian Z.Q., 2000, Surface Raman Spectroscopy on transition metal surfaces, *The internet journal of vibrational spectroscopy*, Vol. 4, Ed. 2, available at: <http://www.ijvs.com/volume4/edition2/section3.html>.

[14] Guidelli R., Schmickler W., 2000, Recent developments in models for the interface between a metal and an aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 45, pp. 2317-2338.

[15] Horanyi G., Solt J., Nagy F., 1971, Investigation of adsorption phenomena on platinized platinum electrodes by tracer methods, *J. Electroanal. Chem.*, 31, pp. 87-93.