

Etude du dégagement anodique de chlore sur anode de graphite en milieu de sels fondus halogénés

J.-P. MILLET, H. PHAM, G. POURCELLY, M. ROLIN

Laboratoire de Physicochimie Industrielle, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne, France

Received 9 February 1982

On sait que le dégagement de chlore en électrolyse de sels fondus se fait sur anode de carbone. Le dégagement est ici étudié sur du graphite. Les surtensions sont étudiées par rapport à une électrode de référence à chlore. On étudie en particulier la forme qu'il convient de donner à une anode pour éviter son blocage par le chlore dégagé.

The generation of chlorine during molten salt electrolysis normally employs a carbon anode. Here graphite is studied. The overvoltages are studied in comparison with a reference chlorine electrode. The shape of the anode is studied in order to avoid masking the surface with evolved chlorine.

1. Introduction

L'étude de l'obtention d'alliages métalliques de types PbCa, SnCa, AlCa, ZnCa d'une part, et de types SnBa et SnSr d'autre part a été entreprise depuis quelques années dans notre laboratoire [1-4]. Des conditions expérimentales bien précises ont pu être établies, qui permettent d'atteindre la saturation à l'état liquide de ces alliages avec d'excellents rendements de courant.

Un des problèmes qui s'est présenté et que nous traitons ici est le suivant: pour qu'un dépôt cathodique de métal alcalin ou alcalinoterreux par électrolyse de mélange de chlorures et fluorures fondus puisse s'effectuer sans entrave, un certain nombre de conditions n'intéressant pas la cathode doivent être réalisées. Il faut en particulier que le dégagement de chlore sur l'anode de graphite puisse s'effectuer normalement et dans des conditions telles qu'il ne risque pas de perturber la marche normale de l'électrolyse. Il faut connaître les densités de courant à respecter (autrement dit le rapport des surfaces anodique et cathodique) de façon que la dépense énergétique due aux surtensions anodiques ne soit pas importante, mais surtout que le dégagement de chlore à partir de la surface anodique puisse s'effectuer facilement, sans finir par former une nappe de gaz résistante

conduisant inexorablement à un blocage de l'anode plus ou moins tardif. Et dans cet ordre d'idée, la forme géométrique à donner à l'anode est d'importance capitale.

La littérature fait état d'un certain nombre d'études ayant trait au mécanisme du dégagement de chlore sur anode de graphite [5-7], aux surtensions correspondantes, et à l'effet d'anode en milieu de chlorures fondus [8]. Mais il ne semble pas exister de publications sur le plan pratique tel qu'il se pose: le rapport des surfaces anodique et cathodique ne peut pas être quelconque; il est nécessaire d'en rechercher une valeur optimale. Et même plus, la configuration géométrique que doit présenter l'anode doit être soigneusement recherchée.

Après avoir exposé les différentes techniques expérimentales mises en oeuvre, nous nous intéresserons successivement aux tensions expérimentales de décomposition des différents électrolytes fondus, aux surtensions anodiques qui se manifestent, aux cycles voltampérométriques que nous avons obtenus avec la même électrode de travail et enfin au phénomène de "blocage" de anode de graphite, à savoir son isolement par une nappe de chlore, et qu'il faut éviter. Cela amène à un impératif en ce qui concerne la conception géométrique de l'anode.

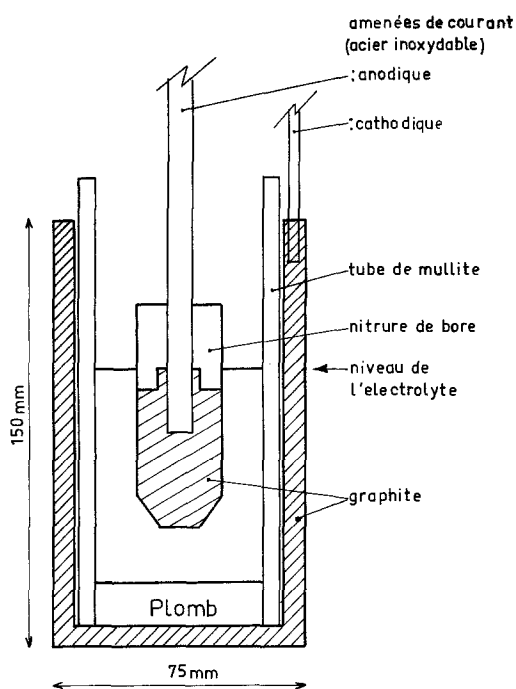


Fig. 1. La cellule d'électrolyse. L'anode de préélectrolyse.

2. Techniques expérimentales

2.1. La cellule d'électrolyse – les différentes électrodes

La cellule d'électrolyse est constituée par un creuset en graphite gainé latéralement par un tube réfractaire de mullite, ce qui délimite une surface cathodique (fond du creuset) d'environ 20 cm^2 (Fig. 1). Deux tiges en acier inoxydable vissées verticalement dans le creuset assurent le contact cathodique. L'anode de préélectrolyse (en vue d'éliminer l'humidité du bain) est un rondin de graphite de 25 mm de diamètre, gainé sur sa partie supérieure par du nitrure de bore (afin d'éviter le contact du graphite avec l'atmosphère de chlore au-dessus du bain, Fig. 1). L'anode de travail utilisée pour l'étude des surtensions de dégagement du chlore est un rondin de graphite de 12 mm de diamètre gainé sur toute sa longueur d'immersion par du nitrure de bore, à l'exception d'une fenêtre délimitant une surface de travail verticale de $0,9$ à 1 cm^2 (Fig. 2a).

L'anode dite 'de blocage' (à savoir précisément en vue de confirmer le facile isolement du graphite par une nappe de chlore) est un rondin de graphite de 12 mm de diamètre serti dans une gaine réfractaire; la surface de travail horizontale affleure la partie inférieure de cette gaine (Fig. 2b).

En ce qui concerne les anodes de travail et de blocage, les gaines réfractaires ont aussi pour but d'éviter au maximum le contact des amenées de courant en acier inoxydable avec le chlore anodique.

L'électrode de référence est une électrode de première espèce à chlore. Le circuit d'alimentation en chlore de cette électrode comprend une bouteille de chlore de pureté supérieure à 99,7%, une vanne pointeau, une vanne 3 voies permettant un balayage initial d'argon sec, et un débit-mètre Brooks. Le chlore arrive à l'intérieur d'un tube de graphite d'environ 35 cm de longueur, de diamètres intérieur et extérieur respectivement de 2 et 17 mm, et biseauté à sa partie inférieure pour faciliter le dégagement du gaz. Ce tube de graphite est contenu dans un tube de verre de silice percé à son extrémité inférieure d'un trou de 5 mm de diamètre pour permettre la remontée de l'électrolyte jusqu'au graphite dès l'immersion dans le bain. L'arrivée du chlore dans le tube de graphite, et en même temps la prise de tension de référence, se font par un tube d'acier inoxydable vissé, rentré en force dans un bouchon en teflon, ce qui permet de positionner la partie en graphite (Fig. 2c).

Avant son utilisation, cette électrode est conditionnée de la façon suivante. Après avoir été maintenue pendant 24 heures à 180° C , elle est suspendue au dessus du four, jusqu'à ce que la préélectrolyse du bain soit terminée. Elle est reliée tout d'abord au circuit d'argon sec pendant 30 mn, puis immergée lentement dans l'électrolyte. L'argon est alors progressivement remplacé par le chlore, dont le débit est réglé à la valeur désirée et est maintenu constant jusqu'à la fin des manipulations. Après 1 heure de saturation en chlore, l'électrode de référence peut être connectée au circuit d'électrolyse, et dans ces conditions les tracés courant-tension entre l'anode et l'électrode de référence apparaissent très reproductibles, l'alimentation extérieure en chlore étant maintenue.

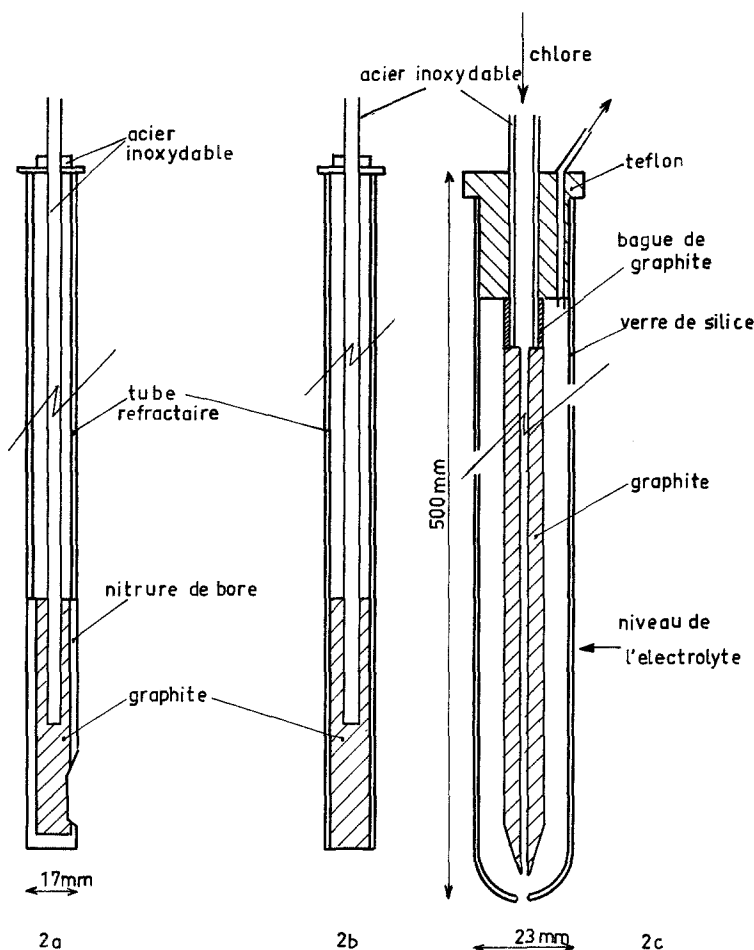


Fig. 2. Les différentes électrodes. (a) L'anode de travail. (b) L'anode de blocage. (c) L'électrode de référence à chlore.

2.2. Le circuit électrique – les conditions opératoires

L'alimentation en courant se compose d'un potentiostat PRT 20V. 10 A piloté en tension par un Servovit de marque Tacussel. Deux tables traçantes XY permettent l'enregistrement simultané des courbes courant-tension entre la cathode et l'anode de travail et entre l'anode de travail et l'électrode de référence. La température d'électrolyse, stabilisée à $\pm 2^\circ \text{C}$, est contrôlée par un thermocouple chromel-alumel placé dans la gaine de stéatite entourant le creuset. Les électrolyses sont conduites sous balayage d'azote, dans une enceinte ventilée.

2.3. Les différents bains d'électrolyse – les cathodes métalliques

Lors de nos études antérieures [1-4], des con-

ditions bien définies d'obtention d'alliages métalliques par électrolyse ignée de mélanges de chlorures et de fluorures fondus ont été déterminées. Nous avons retenu ici les mêmes électrolytes et les mêmes cathodes liquides, le but n'étant que de préciser les phénomènes anodiques. Toutefois, pour élargir la gamme de températures, nous avons aussi utilisé le mélange LiCl-LiF, et finalement, pour n'avoir que des chlorures l'eutectique LiCl-KCl. En ce qui concerne plus précisément les cathodes liquides, c'est le plomb qui a été retenu lorsque l'électrolyte devait contenir du PbCl_2 ou lorsque le métal support cathodique devait s'allier à un alcalino-terreux par électrolyse préalable. L'aluminium allié au calcium par électrolyse préalable a lui aussi été retenu. Les compositions des bains et les températures d'électrolyse sont consignées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Les différents bains d'électrolyse. Les tensions de décomposition

Bain d'électrolyse	Cathode	Température (° C)	Tensions de décomposition (V)	
			Expérimentale	Calculée
a Eutectique LiCl-KCl	Pb	500	2.8	4.6
b (Eutectique LiCl-KCl) + 25% pds PbCl ₂	Pb	500	1.3	1.28
c (LiCl-10% pds LiF) + 20% pds PbCl ₂	Pb-1% pds Li*	550	1.3	1.22
d CaCl ₂ -10% pds CaF ₂	Pb	710	2.75	3.3
e CaCl ₂ -10% pds CaF ₂	Pb-7% pds Ca*	710	2.90	3.3
f CaCl ₂ -10% pds CaF ₂	Al-8.5% pds Ca*	730	3.0	3.3
g BaCl ₂ -17% pds BaF ₂	Pb	880	2.75	3.42
h BaCl ₂ -17% pds BaF ₂	Pb-25% pds Ba*	-	2.90	3.42
i (BaCl ₂ -17% pds BaF ₂) + 16% pds PbCl ₂	Pb	880	1.25	1.1

* Teneurs théoriques calculées avec un rendement faraday de 90%.

3. Résultats

3.1. Les tensions de décomposition

Dans un précédent travail [3], il est apparu que la tension expérimentale de décomposition obtenue par extrapolation à courant nul des courbes courant-tension est inférieure à la valeur théorique [9]: 2.75 V au lieu de 3.3 V pour le mélange CaCl₂ CaF₂ à 10% poids de CaF₂, sur cathode liquide de Pb pur à 710° C.

Watanabe *et coll.* [10], qui utilisaient la même technique, avaient observé le même phénomène pour les chlorures et fluorures de sodium fondus. Il a par ailleurs été constaté [11] que dans le cas des halogénures alcalins, le métal déposé à la surface de la cathode se redissout dans le bain.

Pour obtenir des valeurs de tension de décomposition plus proches des valeurs théoriques, il faut que l'activité du métal déposé au sein de la cathode liquide de plomb soit proche de l'unité. C'est le cas du dépôt de plomb par électrolyse du mélange CaCl₂-CaF₂ additionné de PbCl₂ [1], ou du mélange LiCl-KCl additionné de PbCl₂. Les valeurs théoriques et celles que nous avons obtenues expérimentalement sont consignées dans le Tableau 1. L'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est plus important pour les électrolytes alcalins (Li) que pour les électrolytes alcalino-terreux (Ca et Ba). Il faut aussi noter que les valeurs expérimentales augmentent légèrement (de l'ordre de 8% au maximum) au fur et à mesure

de l'enrichissement en métal alcalin ou alcalino-terreux de la cathode de plomb. Il apparaît donc qu'une étude des phénomènes anodiques, en l'occurrence le dégagement de chlore par électrolyse, devra préférentiellement être conduite avec une cathode de même nature que le métal qui s'y dépose (plomb sur plomb dans notre cas) ou avec une cathode métallique déjà enrichie en métal alcalino-terreux (Pb-Ba, Pb-Ca ou Al-Ca).

3.2. La surtension de dégagement de chlore

Un certain nombre d'auteurs ont étudié le dégagement de chlore sur anode de graphite en milieu de chlorures fondus. Shams'el Din [5], dans l'eutectique LiCl-KCl, n'observe qu'une surtension ohmique à des densités de courant supérieures à 2 A cm⁻². Murgulescu *et coll.* [7], quant à eux, n'observent pas de surtension d'activation dans AgCl fondu.

Les enregistrements des Figs. 3 et 4 ont été effectués sans dispositif de correction de chute ohmique. Il faut distinguer trois cas: le dépôt cathodique de plomb sur l'électrode de plomb primitivement pur (Fig. 3a), de plomb sur une électrode de plomb déjà alliée à un métal alcalin (Fig. 3b), d'alcalino-terreux sur une électrode métallique de plomb ou d'aluminium déjà alliée avec un métal alcalino-terreux (Fig. 4a, b, c). Une remarque importante est que pour tous ces enregistrements nous n'avons pas constaté d'influence de la vitesse de balayage en tension

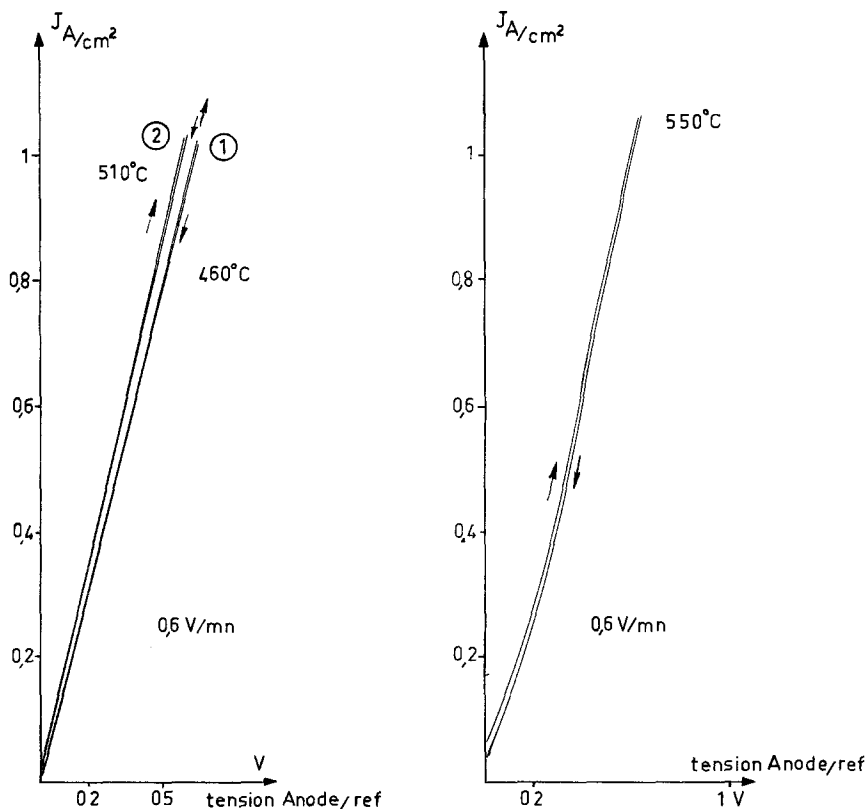


Fig. 3. Tracés courant-tension. (a) Anode de graphite plane verticale cathode de plomb eutectique LiCl-KCl additionné de 25% en poids de PbCl_2 . (b) Même anode cathode Pb-Li à 1% en poids de Li LiCl-LiF à 10% en poids de LiF additionné de 20% en poids de PbCl_2 .

pour des valeurs comprises entre $0,5 \text{ V mn}^{-1}$ et 1 V mn^{-1} (tension anodique par rapport à la tension de l'électrode de référence).

3.2.1. Dépôt d'un métal sur une cathode de même métal. C'est le cas de l'électrolyse du mélange eutectique LiCl-KCl additionné de 25% en poids de PbCl_2 , la cathode étant en plomb (Fig. 3a). Il apparaît que le courant varie linéairement avec la tension entre l'anode de travail et l'électrode de référence, et que la pente de la droite obtenue varie avec la température d'électrolyse (les mesures ont été faites entre 460 et 510°C). L'apparition du courant d'électrolyse se situe à une tension entre l'anode et la cathode de $1,3 \text{ V}$, ce qui est la valeur de la tension théorique de décomposition du chlorure de plomb.

3.2.2. Dépôt d'un métal sur une cathode alliée métal-métal alcalin (Fig. 3b). C'est le cas de l'électrolyse du mélange LiCl-LiF à 10% poids de

LiF additionné de 20% poids de PbCl_2 sur une cathode Pb-Li à 1% poids de Li obtenue par une préélectrolyse. L'enregistrement n'est plus linéaire, et le courant apparaît avant même la polarisation de l'anode de travail (par rapport à l'électrode de référence). Ce phénomène qui va se retrouver dans les cas suivants peut être attribué à la redissolution dans le bain du métal alcalin à partir de la cathode liquide.

3.2.3. Dépôt d'un métal alcalino-terreux sur une cathode alliée de Pb ou de Al avec un métal alcalino-terreux. Ce sont les cas du dépôt de calcium sur cathodes alliées Pb-Ca et Al-Ca par électrolyse du mélange $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$, et du dépôt de baryum sur cathode Pb-Ba par électrolyse du mélange $\text{BaCl}_2\text{-BaF}_2$ (Tableau 1). Les enregistrements correspondants sont illustrés par les Fig. 4a, b et c. Ils montrent eux aussi l'apparition d'un courant bien avant la polarisation de l'anode par rapport à l'électrode de référence à chlore. Ils

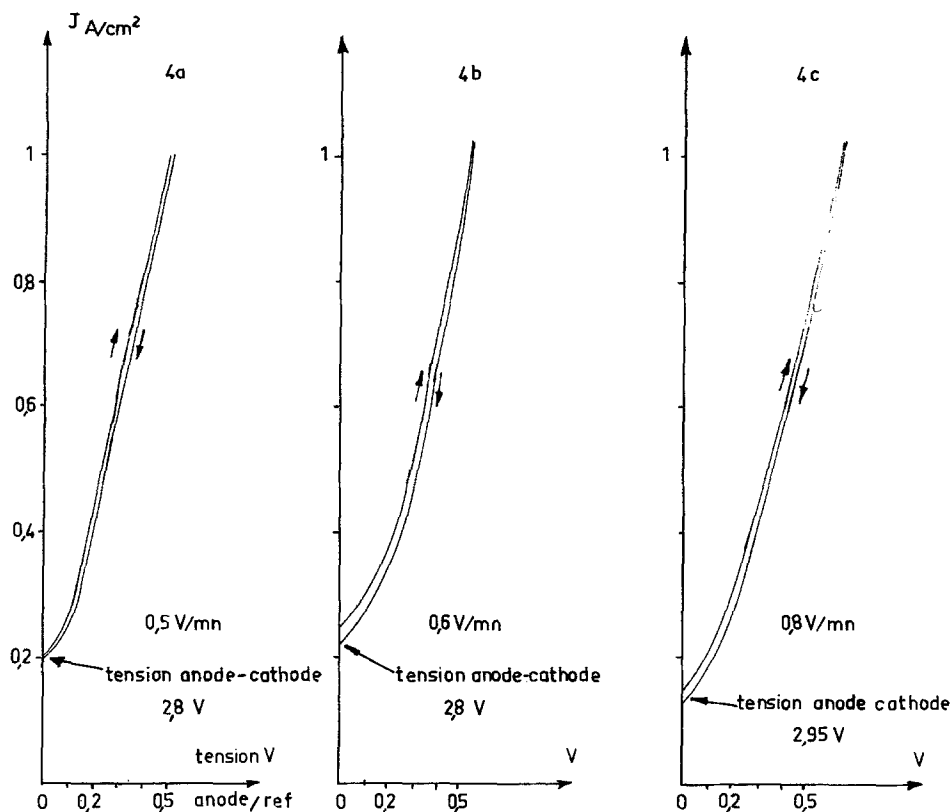


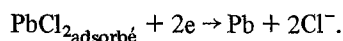
Fig. 4. Tracés courant-tension (anode de graphite plane et verticale). (a) Cathode: Pb-7% pds de Ca bain: CaCl_2 -10% pds de CaF_2 . Température: 710°C . (b) cathode: Al-8.5% pds de Ca bain: CaCl_2 -10% pds de CaF_2 . Température: 730°C . (c) cathode: Pb-16% pds de Ba bain: BaCl_2 -17% pds de BaF_2 . Température: 880°C . Les tensions sont prises par rapport à l'électrode de référence à chlore.

sont d'autre part moins réguliers que celui qui correspond au dépôt de plomb sur la cathode de plomb (Fig. 3a).

3.3. Cycles voltampérométriques sur la même électrode de travail en graphite

L'électrode de travail est celle qui avait été utilisée pour les tracés de surtension anodique, à savoir l'électrode verticale de graphite gainée de nitrure de bore. Cette électrode est maintenant polarisée d'abord anodiquement par rapport à la référence jusqu'à une densité de courant de 1 A cm^{-2} , puis cathodiquement jusqu'à une densité de courant de 1 A cm^{-2} et ainsi de suite, à la vitesse de 0.8 V mn^{-1} . Les enregistrements ont été classés en deux groupes: le premier quand c'est PbCl_2 qui est électrolysé (Tableau 1 lignes b et c), le second quand c'est le chlorure alcalino-terreux qui est électrolysé (Tableau 1 lignes, e, f et h).

3.3.1. Cas de la décomposition du chlorure de plomb (Fig. 5). L'enregistrement relatif à l'électrolyse du mélange (LiCl-KCl) additionné de 25% poids de PbCl_2 , la contre électrode étant le plomb liquide, fait apparaître un pic de désorption cathodique situé à 1.3 V par rapport à la référence chlore, cette valeur correspondant exactement à la tension de décomposition théorique de PbCl_2 à 500°C , la réaction de désorption du PbCl_2 formé sur la contre électrode pouvant s'écrire:



Le pic de désorption anodique du chlore à partir de l'électrode de travail en graphite n'est par contre que très peu marqué. L'enregistrement relatif à l'électrolyse du mélange LiCl-LiF additionné de 20% poids de PbCl_2 , la contre électrode de Pb contenant 1% poids de Li diffère du précédent par l'absence du pic de désorption anodique de chlore et par la présence d'une

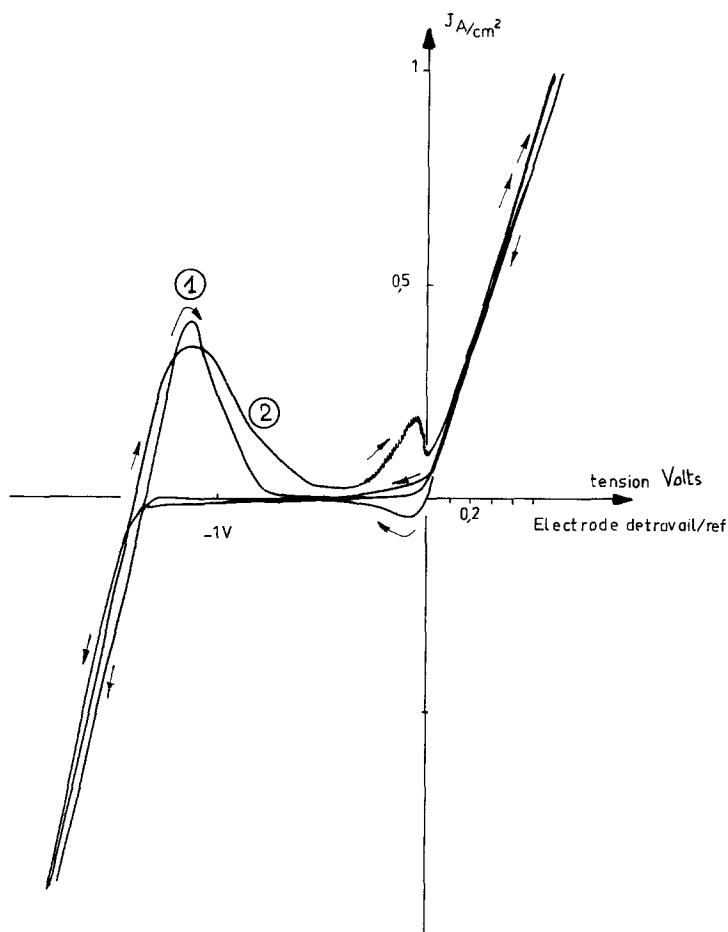
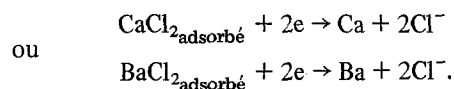


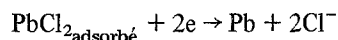
Fig. 5. Cycles voltampérométriques sur électrode de graphite. Tracé No. 1: contre électrode de Pb, bain eutectique LiCl-KCl additionné de 25% en poids de PbCl₂, température 510° C. Tracé No. 2: contre électrode Pb-1% pds de Li, bain LiCl-10% pds de LiF, additionné de 20% en poids de PbCl₂, température 550° C. Vitesse de balayage en tension: 0.8 V mn⁻¹ entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à chlore.

désorption cathodique très irrégulière située à -0.15 V environ par rapport à la référence chlore.

3.3.2. *Cas de la décomposition des chlorures CaCl₂ ou BaCl₂* (Fig. 6). Les bains d'électrolyse (notés e, f, h dans le tableau 1) contiennent des fluorures. Les enregistrements relatifs aux mélanges CaCl₂-CaF₂ et BaCl₂-BaF₂ avec contre électrode de plomb partiellement saturé en Ca ou en Ba sont sensiblement identiques, et ils présentent trois pics de désorption cathodique. Le premier est situé à environ 2.7 V par rapport à la référence chlore, sa hauteur est fonction de la quantité de courant cathodique dépensée sur l'électrode de travail, et il peut être attribué à la désorption du chlorure alcalino-terreux adsorbé, les réactions s'écrivant:



Le deuxième pic est situé à -1.2 V par rapport à la référence chlore, et il peut être attribué à la désorption du chlorure de plomb formé sur la contre électrode, la réaction s'écrivant:



L'absence de ce pic dans le cas d'une contre électrode alliée Al-Ca semble le confirmer.

Le troisième pic, situé à -0.15 V par rapport à la référence chlore, se manifeste quand le bain d'électrolyse contient des fluorures; il n'apparaît pas lors de l'électrolyse d'un mélange de chlorures (cas b du Tableau 1).

3.4. *Le blocage des anodes de graphite*

Nos études précédentes avaient montré l'importance de la forme géométrique de l'anode lors du dégagement de chlore [3, 4]. Et Watanabe *et coll.* [10], qui utilisait une anode de surface plane

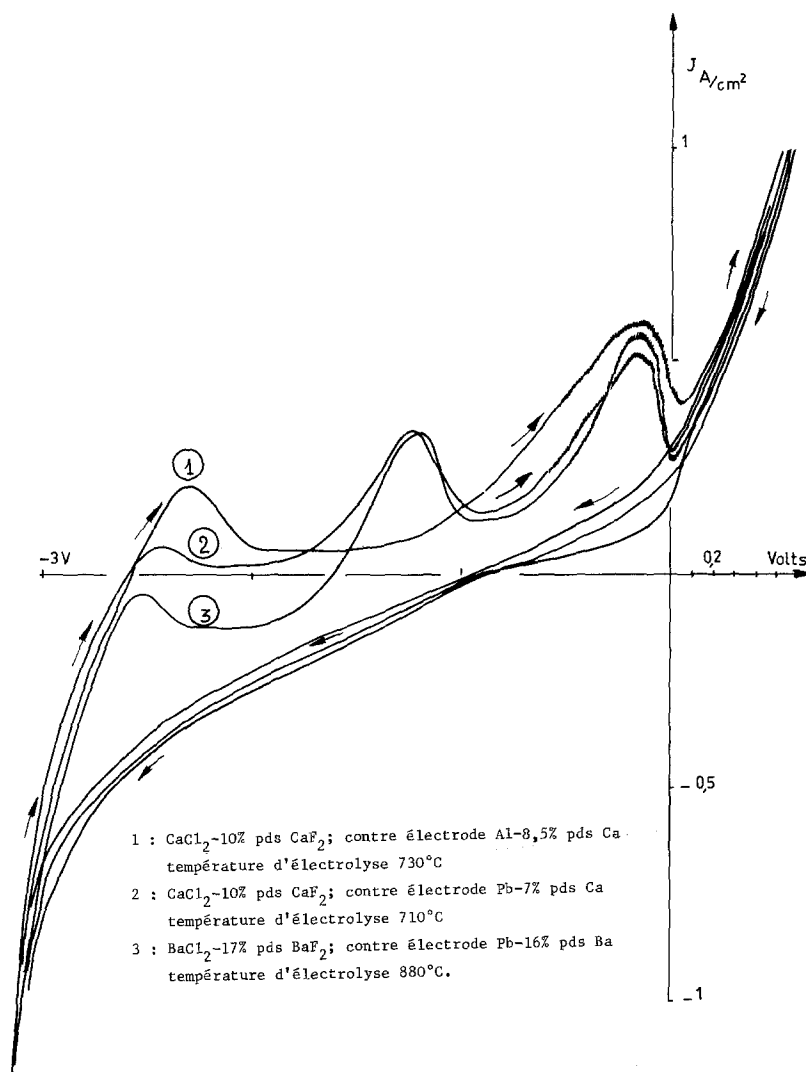


Fig. 6. Cycles voltampérométriques sur électrode de graphite. Vitesse de balayage en tension : 0.8 V mn^{-1} entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à chlore.

horizontale, avait mesuré les densités de courant à partir desquelles se produit 'l'effet d'anode'. Au vu de ces résultats, il semble que la densité limite du courant anodique diminue quand la température augmente, et que la présence de fluorures dans le bain favorise l'apparition de ce blocage. Les densités de courant varient de 1.65 A cm^{-2} pour le mélange NaCl - NaF à 4.5% mole de NaF à 700°C , à 15.20 A cm^{-2} pour le mélange NaCl - CaCl_2 à 26% mole de CaCl_2 . L'auteur note aussi que le chlore réagit avec le graphite à ces températures, formant des composés du type $(\text{CCl})_n$ qui isolent électriquement l'anode de l'électrolyte.

Nos études expérimentales conduites avec l'anode plane horizontale schématisée par la

Fig. 2b nous ont donné les résultats consignés dans le Tableau 2 et illustrés par la Fig. 7.

Tableau 2

Electrolyte	Température (° C)	Densité limite du courant anodique (A cm^{-2})
Eutectique (LiCl - KCl) + 25% pds PbCl_2	500	2.5
CaCl_2 - CaF_2 10% en pds	710	1.2
BaCl_2 - BaF_2 17% en pds	880	1

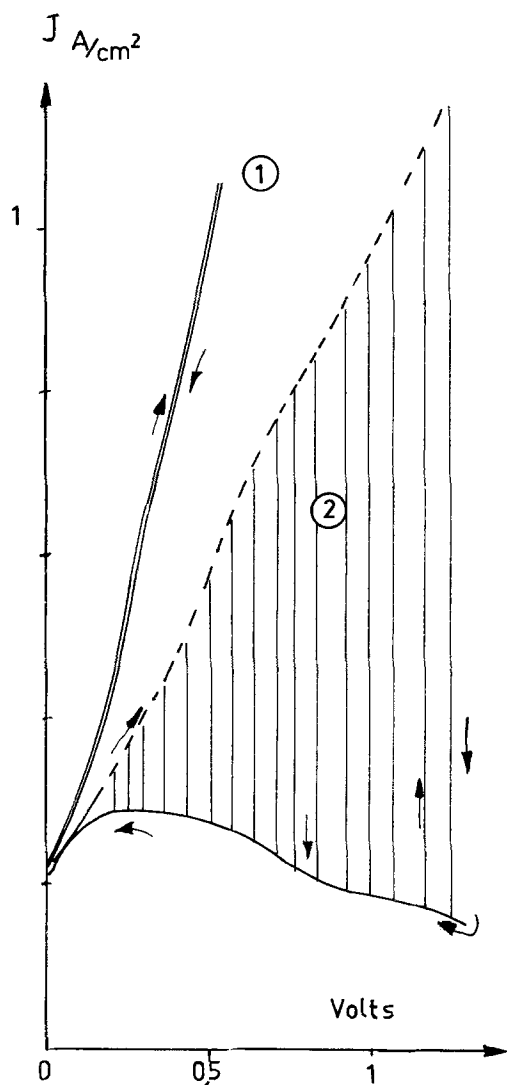


Fig. 7. Exemple de blocage d'anode en graphite. 1: Avec une anode plane verticale (cf. Fig. 2a). 2: Avec une anode plane horizontale (cf. Fig. 2b). Bain: CaCl_2 -10% pds CaF_2 ; température 710°C ; vitesse de balayage en tension: 1 V mn^{-1} entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à chlore.

Il est à noter que la densité limite du courant anodique est maximale lorsque l'anode est neuve, qu'elle diminue au fur et à mesure des tracés courant-tension, et que sa valeur dépend de la température, ce qui confirme la réactivité du chlore avec le graphite. Par contre, avec le bain CaCl_2 additionné de 10% poids de CaF_2 , une anode plane verticale ne se bloque pas même sous une densité de courant de 10 A cm^{-2} .

Ainsi, il apparaît que le blocage de l'anode est

dû à la résistance ohmique constituée par la couche de gaz à la surface de l'électrode. Si sa forme n'est pas adaptée, le courant d'électrolyse ne peut plus passer.

4. Conclusion

Précédemment [3, 4], nous avons montré qu'il est impossible de mener à bien une électrolyse permettant de dissoudre un métal alcalino-terreux dans un substrat métallique soit de plomb, soit de zinc, soit d'aluminium, soit d'étain, sans qu'une configuration géométrique de l'anode soit véritablement définie. Sinon, on se heurte rapidement à un phénomène d'obstruction anodique par le chlore, à savoir que le chlore ne peut plus se dégager, et qu'en conséquence une réalisation correcte de l'électrolyse devient impossible.

Par le présent travail, nous avons confirmé la véracité du phénomène, et nous avons démontré ce que nous avons déjà constaté dans nos deux travaux précédents [3, 4], à savoir qu'il est impossible de mener à bien une électrolyse en milieu de chlorures alcalins-alcalino-terreux avec cathode liquide (Pb, Sn, Al, Zn) sans que l'anode soit constituée de plaques verticales et parallèles de graphite, afin qu'aucune surface horizontale ne fasse obstacle à un dégagement de chlore.

Ce n'est pas la surtension anodique proprement dite qui peut s'opposer à la bonne marche de l'électrolyse (elle n'est que relativement peu importante) mais bien une entrave au dégagement naturel du chlore par une mauvaise configuration géométrique de l'anode, les tensions interfaciales et superficielles (qu'il conviendrait de préciser) jouant le rôle prédominant.

Bibliographie

- [1] J. P. Millet, H. Pham, G. Pourcelly et M. Rolin, '30ème Congrès ISE, Trondheim, Norvège, août (1979).
- [2] J. P. Millet, H. Pham, G. Pourcelly et M. Rolin, '31ème Congrès ISE, Venise, Italie, septembre (1980).
- [3] J. P. Millet, H. Pham, G. Pourcelly et M. Rolin, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 000.
- [4] A. Callet, J. P. Esson, J. P. Millet, H. Pham, G. Pourcelly et M. Rolin, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 000.
- [5] A. M. Shams'el Din, *Electrochimica Acta* **4** (1961) 242.
- [6] W. E. Triaca, C. Solomons et J. O'M. Bockris,

-
- Electrochimica Acta* **13** (1968) 1949.
- [7] G. Murgulescu, S. Sternberg, L. Medintev et C. Mustetea, *Electrochimica Acta* **8** (1963) 65.
- [8] Y. Kanya, thèse Université de Kyoto (1973).
- [9] J. Barin, O. Knacke et O. Kubaschewski, 'Thermochemical Properties of Inorganic Substances', Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf.
- [10] N. Watanabe, Y. Fujii et S. Yoshizawa, *J. Electrochem. Soc. Japan* **31** (1963) 131.
- [11] I. U. K. Delimarskii et B. F. Markov, 'Electrochemistry of Fused Salts', Sigma Press Publishers (1961) p. 279.