

# Dégagement anodique du chlore à une électrode de carbone vitreux dans un mélange fondu de NaCl et FeCl<sub>3</sub>

M. ABRAHAM, M. C. TRUDELLE, M. POIRIER

Laboratoire d'Electrochimie, Département de Chimie, Université de Montréal, Canada

Received 8 April 1975

On étudie la surtension de dégagement du chlore à une électrode de carbone vitreux dans un mélange fondu de NaCl et de FeCl<sub>3</sub>. On enregistre les courbes tension-courant à très faible vitesse de variation de la tension. La pente de Tafel est  $RT/F$  à 178°C dans un intervalle de surtension 3.9-4.2 V. Ce résultat est compatible avec des mécanismes simples à adsorption activée de type Temkin. Il est plus difficile d'expliquer cette pente de Tafel avec une adsorption de type Langmuir.

The overpotential of anodic chlorine evolution on vitreous carbon, from a molten mixture of NaCl and FeCl<sub>3</sub>, is studied. The current-potential curves are recorded at a very slow rate of change of potential with time. The Tafel slope is  $RT/F$  at 178°C in the overpotential region 3.9-4.2 V. This result is consistent with simple mechanisms involving Temkin-type activated adsorption. It is more difficult to explain this Tafel slope with a Langmuir-type adsorption.

## 1. Introduction

Il existe des études relatives au diagramme de phases et à quelques propriétés thermodynamiques du système FeCl<sub>3</sub>-NaCl [1-6]. Mais d'un point de vue électrochimique il a été très peu étudié. A notre connaissance, seules existent deux études majeures et qui traitent du dépôt de fer à partir de ce système [7, 8].

Le chlorure ferrique lui-même a déjà fait l'objet de quelques études intéressantes [9-15] portant principalement sur les divers équilibres résultant de la décomposition thermique du sel et sur la détermination de quelques propriétés thermodynamiques.

Nous avons fait des essais préliminaires d'électrolyse et de mesures de la tension d'une électrode à gaz chlore par rapport à une électrode à sodium. Le problème s'est présenté comme étant fort complexe cinétiquement, thermodynamiquement et techniquement. Aussi avons-nous abordé la question en nous limitant au début à l'examen de l'aspect qui semblait le plus simple: le dégagement du chlore sur anode de carbone vitreux en

l'absence de barbotage de chlore. Sur ce point précis une excellente reproductibilité des essais concernant la détermination de la pente de Tafel a été obtenue ainsi qu'une interprétation théorique assez correcte qui s'insère dans les discussions actuelles sur la cinétique électrochimique.

Pour diminuer les difficultés techniques, nous avons choisi une température aussi basse que possible. Deux premières études du diagramme de phases FeCl<sub>3</sub>-NaCl ont indiqué la présence d'un seul eutectique, sans formation d'un composé entre les deux chlorures [1-3]. Plus tard, on a avancé l'existence du composé NaFeCl<sub>4</sub> [4]. Le milieu n'est pas simple. Des renseignements relatifs aux espèces en solution font défaut. La présence du complexe FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> serait compatible avec l'existence du composé défini NaFeCl<sub>4</sub>. Notre choix de composition s'est porté sur celle de l'eutectique que l'on signale dans la littérature, qui contiendrait 48% de chlorure de sodium en fraction molaire et de point de fusion 157°C. En admettant que le composé NaFeCl<sub>4</sub> est formé de façon quantitative, l'électrolyte contiendrait 8% de chlorure ferrique et 92% de tétrachloroferrate de sodium. Avec cette

composition il semble assez justifié, avec nos connaissances actuelles, de rendre compte du comportement de l'anode en partant de l'hypothèse que le seul anion à considérer est  $\text{FeCl}_4^-$ . Par ailleurs, la tension de vapeur de  $\text{FeCl}_3$  est faible à cette température [4].

## 2. Expériences et résultats

Le chlorure de sodium 99.96% (B.D.H.) est purifié selon la méthode de Pinching et Bates [16]. Une solution saturée à froid de NaCl subit un barbotage de chlore pendant 20 mn. La solution est portée à ébullition pour en évacuer le chlore et le brome et amenée à saturation à sa température d'ébullition. Le sel recristallisé par refroidissement à la température ambiante, subit une seconde recristallisation dans l'eau. Avant son utilisation, le sel est mis à l'étuve à 175°C pendant 24 h.

Le chlorure ferrique est difficile à obtenir quand on le désire à la fois pur et en quantités notables. Le produit commercial à 99% (B.D.H.) est purifié par sublimation sous courant d'azote, à 300°C environ. D'après la littérature générale [17], les cristaux développés dans un excès de chlore contiennent toujours du chlorure ferreux dont la teneur s'accroît avec la température, alors que dans l'azote la dissociation de  $\text{FeCl}_3$  n'est pas sensible à 448°C. Nous employons deux méthodes pour contrôler la qualité du  $\text{FeCl}_3$  sublimé: le titrage du fer par le bichromate de potassium et la cryoscopie. Le dosage du produit commercial indique une pureté initiale de 98.8% en fer III avec 1% de fer II. Après une sublimation à 300°C, pour une quinzaine d'échantillons analysés, la pureté du chlorure ferrique s'élève à 99.8 ± 0.1%, alors que la teneur en fer II s'abaisse à près de 0.1%. La méthode cryoscopique, initialement employée par Gunn [18] a été modifiée par Marchand [19]. L'analyse, par cette méthode, de deux échantillons de chlorure ferrique sublimé a indiqué une pureté de 99.7%.

Les chlorures de fer et de sodium, mélangés dans les proportions voulues (48% de NaCl en fraction molaire) sont chauffés à 175°C. Avant utilisation, la solution est purifiée. On y fait barboter pendant 30 mn de l'acide chlorhydrique anhydre pour détruire des hydroxydes éventuels. On fait passer un courant d'azote dans le but d'entraîner l'acide chlorhydrique dissous. On ajoute du

magnésium et agite par un flux d'azote pendant 30 mn. La solution filtrée sur un verre poreux fin est versée dans la cellule d'électrolyse. Enfin, avant l'électrolyse, la solution subit successivement des barbotages de chlore et d'azote. En cours d'expérience, une atmosphère inerte est assurée au-dessus de la solution par une circulation continue d'azote.

Comme électrode de référence nous utilisons celle à amalgame de sodium et de verre [20], à cause de sa compatibilité avec la température de nos mesures, la nature de l'électrolyte, sa grande commodité et facilité de fabrication. L'amalgame contient 40 g de sodium 99.8% (B.D.H.) et 60 g de mercure tridistillé; liquide au-dessus de 21.5°C, il se manipule aisément. De l'amalgame est versé dans le bulbe terminal d'un tube de verre ordinaire ayant 1 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. L'extrémité supérieure du tube est fermée et un fil de cuivre sert de conducteur. Pour une vingtaine d'électrodes la reproductibilité est de ± 3 mV, dans l'intervalle de température 160–200°C. Chaque électrode a un potentiel très stable. On peut, pour les mesures, choisir des électrodes très proches où les repérer au préalable dans le cas où l'on veut des déterminations très précises. Un test de polarisabilité est fait en appliquant 10 V entre deux électrodes, ce qui fait passer un courant de l'ordre de 10  $\mu\text{A}$ ; l'écart entre les deux électrodes revient très rapidement à sa petite valeur initiale.

Pour le genre d'électrolyte étudié ici l'emploi du carbone comme anode est évidemment recommandé [21] et plus encore une variété vitreuse [22]. L'électrode de travail est donc en carbone vitreux V25 de 'Atomergic Chemetals' en tiges de 2.25 mm. La contre-électrode est une tige d'acier.

La cellule d'électrolyse est d'une forme classique en U. L'instrumentation électrique comprend un enregistreur luxytrace type XY de Sefram et un ensemble de marque Tacussel: un potentiostat type PRT-20-2Z, un pilote automatique servovit 9, un millivolmètre électronique aries 10 000 et un boîtier d'adaptation pour l'enregistreur.

La température de mesure est 178°C ± 0.5. La surface géométrique d'anode est 1.5 cm<sup>2</sup> à 10% près, mais évidemment maintenue constante pendant toute la durée d'un essai pour conserver la surface réelle et permettre une correction graphique de chute ohmique.

Les courbes de polarisation anodique sont tracées avec une vitesse de 1 mV s<sup>-1</sup>, la tension par

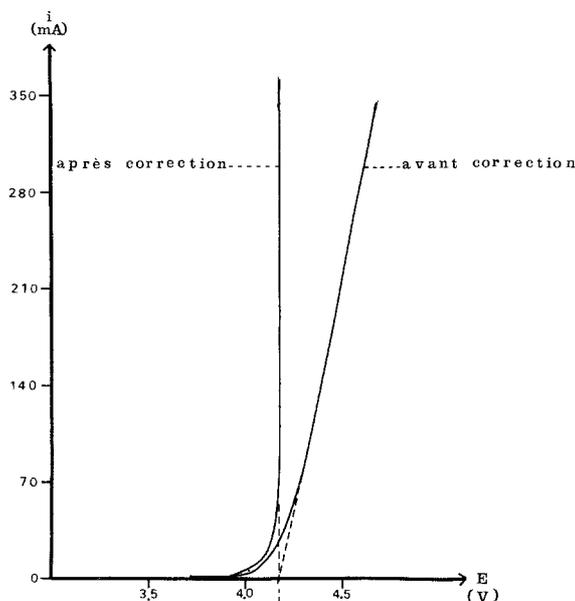


Fig. 1. Courbe de polarisation anodique aller-retour et correction de chute ohmique.

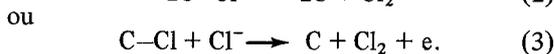
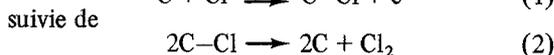
rapport à l'électrode de référence variant de 3.8 V à 5 V. La tension de début des courbes  $3.800 \pm 0.010$  V est celle que prend spontanément l'électrode de carbone par rapport à l'électrode de référence à amalgame de sodium avant imposition d'une différence de potentiel entre anode et cathode. Cette tension de 3.8 V est constatée dans le cas d'électrolyte ayant subi au cours de sa préparation un barbotage de chlore. En l'absence de barbotage préliminaire de chlore, la tension de début est de 3.5 V. L'électrolyte est très concentré en ions actifs. Les densités de courant ne sont pas trop élevées. La surtension de concentration est probablement faible. Le chlore peut avoir le temps de diffuser, diminuant ainsi la surtension ohmique. Dix essais donnent une pente de Tafel expérimentale  $0.041 \pm 0.005$  V. La figure 1 montre un exemple de résultat parmi les dix obtenus. Deux courbes sont indiquées. L'une, expérimentale, appelée 'avant correction' reproduit un cycle de polarisation. La superposition des trajets aller et retour est parfaite. L'autre courbe appelée 'après correction' se déduit de la première par correction graphique de chute ohmique. En effet, pour les valeurs supérieures de tension la courbe expérimentale est sensiblement linéaire dans un grand intervalle, ce qui autorise cette correction, comme cela a déjà été fait par d'autres auteurs [27].

### 3. Discussion

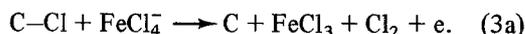
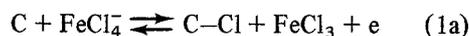
On note que la valeur de  $RT/F$  à la température des essais est 0.039 V.

Dans leur étude sur le mécanisme de fonctionnement d'une électrode à chlore dans LiCl fondu, Triaca, Solomons et Bockris [23] donnent un tableau des expressions possibles de la pente de Tafel suivant différentes hypothèses. Celles-ci concernent l'étape réactionnelle déterminante, le type d'adsorption du chlore sur le carbone et le taux de recouvrement.

La première étape serait



Dans le milieu étudié ici, très riche en  $\text{FeCl}_3$ , l'ion actif est très probablement  $\text{FeCl}_4^-$  qu'on peut considérer comme un ion  $\text{Cl}^-$  solvaté par  $\text{FeCl}_3$ . On écrit alors à la place des Réactions 1 et 3



Il existe une analogie formelle entre les schémas cinétiques (1) - (2) - (3) et (1a) - (2) - (3a). Si on suppose que  $\text{FeCl}_3$  ne s'adsorbe pas à la surface

du carbone on peut pour simplifier l'écriture raisonner sur le schéma (1) – (2) – (3) tant qu'il s'agit de la question de la pente de Tafel. Cette réserve étant faite, l'examen du tableau des auteurs précités [23] indique que notre valeur expérimentale de la pente de Tafel est compatible et seulement compatible avec des mécanismes comportant un processus d'adsorption activé du type Temkin. Cette constatation est extrêmement importante, car souvent les résultats d'expériences sont tels qu'on peut en rendre compte en admettant indifféremment une adsorption de type Langmuir ou Temkin.

Depuis assez longtemps Gileadi et Conway [24] ont souligné le fait qu'il est avantageux d'appliquer un traitement de type Temkin plutôt que Langmuir quand on étudie les équations de vitesses aux électrodes. Triaca, Solomons et Bockris [23] ne donnent pas les étapes des calculs. Ceux-ci ne présentent pas de difficultés. Mais pour appuyer la discussion en cours et faire ressortir le caractère de vraisemblance particulier à un développement de type Temkin nous les donnons ci-dessous en nous limitant au cas où intervient un processus d'adsorption activé conforme à nos résultats d'expérience. Nous utilisons dans les équations le formalisme de Thomas [25] qui nous semble le plus clair. Cet auteur a en effet traité une question analogue relativement au comportement d'une électrode à hydrogène. La seule différence est qu'il s'agit ici d'un processus d'oxydation.

Pour l'étape 1

$$\vec{v}_1 = \vec{k}_1(1 - \theta) a_{\text{Cl}^-} \exp \left[ -\frac{\overline{\Delta G}_1^0 - \alpha \phi F + \alpha f(\theta)}{RT} \right]$$

$$\overleftarrow{v}_1 = \overleftarrow{k}_1 \theta \exp \left[ -\frac{\overline{\Delta G}_1^0 + (1 - \alpha) \phi F - (1 - \alpha) f(\theta)}{RT} \right]$$

$\vec{k}_1, \overleftarrow{k}_1$  constantes de vitesse pour les réactions directe et inverse

$a_{\text{Cl}^-}$  activité de  $\text{FeCl}_4^-$  ou  $\text{Cl}^-$  solvaté

$\theta$  taux de recouvrement de la surface du carbone par les atomes de Cl adsorbés

$\phi$  différence de potentiel intérieur entre le carbone et la solution

$\overline{\Delta G}_1^0, \overleftarrow{\Delta G}_1^0$  enthalpies libres d'activation pour les réactions directe et inverse dans les conditions de référence c'est-à-dire pour  $\phi = 0$  et  $\theta = 0$

$\alpha, (1 - \alpha)$  coefficients de transfert ou inclinaisons relatives des courbes d'énergie potentielle correspondant aux états initial et final, à leur point d'intersection

$f(\theta)$  variation de la chaleur d'adsorption fonction du taux de recouvrement.

Gileadi et Conway [24] ont montré comment il peut arriver que la pente de Tafel soit indépendante de la forme de la fonction  $f(\theta)$ .

Pour des taux de recouvrement  $\theta$  qui ne sont pas trop près de 0 ou 1, on considère que les variations des facteurs exponentiels l'emportent sur les variations des facteurs linéaires, quand  $\theta$  varie. L'étape 1 étant rapide et l'étape 2 lente, la première donne lieu à un quasi-équilibre.

$$\vec{v}_1 = \overleftarrow{v}_1$$

ce qui entraîne une relation entre  $f(\theta)$  et  $\phi$

$$\frac{f(\theta)}{RT} = K + \frac{\phi F}{RT}$$

L'étape 2 déterminant la vitesse, avec une réaction inverse négligeable, la densité de courant  $i$  est proportionnelle à  $\vec{v}_2$

$$\vec{v}_2 = \vec{k}_2 \theta^2 \exp \left[ -\frac{\overline{\Delta G}_2^0 - 2\beta f(\theta)}{RT} \right]$$

Les variations du terme exponentiel prédominant et introduisant la relation entre  $f(\theta)$  et  $\phi$ :

$$i = K' \exp \left( \frac{2\beta \phi F}{RT} \right)$$

$$\frac{d\phi}{d \ln i} = \frac{RT}{2\beta F}$$

Si le facteur de symétrie  $\beta$  est égal à 0.5

$$\frac{d\phi}{d \ln i} = \frac{RT}{F}$$

Si la seconde étape est la Réaction 3, la première étant la même et toujours la plus rapide, on remplace  $\vec{v}_2$  par  $\vec{v}_3$

$$\vec{v}_3 = \vec{k}_3 \theta a_{\text{Cl}^-} \exp \left[ -\frac{\overline{\Delta G}_3^0 - \gamma f(\theta) - \gamma \phi F}{RT} \right]$$

d'où

$$i = K'' \exp \left( \frac{2\gamma \phi F}{RT} \right)$$

$$\frac{d\phi}{d \ln i} = \frac{RT}{2\gamma F}$$

Si le facteur de symétrie  $\gamma$  est égal à 0.5

$$\frac{d\phi}{d \ln i} = \frac{RT}{F}$$

Dans le cas où l'étape 1 est lente et l'étape 3 rapide

$$\vec{v}_3 = \overleftarrow{v}_3$$

avec

$$\vec{v}_3 = \overleftarrow{k}_3 P_{Cl_2} (1 - \theta)$$

$$\times \exp \left[ -\frac{\overleftarrow{\Delta G}_3^0 + (1 - \gamma)f(\theta) + (1 - \gamma)\phi F}{RT} \right]$$

ce qui entraîne

$$\frac{f(\theta)}{RT} = K - \frac{\phi F}{RT}$$

En portant dans l'expression de  $\vec{v}_1$

$$i = K' \exp \left( \frac{2\alpha\phi F}{RT} \right)$$

$$\frac{d\phi}{d \ln i} = \frac{RT}{2\alpha F}$$

Si le facteur de symétrie  $\alpha$  est égal à 0.5

$$\frac{d\phi}{d \ln i} = \frac{RT}{F}$$

Avec l'étape 1 lente et l'étape 2 rapide

$$\vec{v}_2 = \overleftarrow{v}_2$$

avec

$$\vec{v}_2 = \overleftarrow{k}_2 (1 - \theta) P_{Cl_2} \exp \left[ -\frac{\overleftarrow{\Delta G}_2^0 + 2(1 - \beta)f(\theta)}{RT} \right]$$

$$f(\theta) = K$$

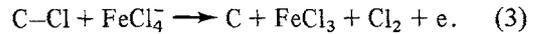
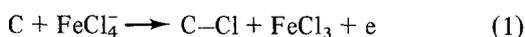
$$i = K' \exp \left( \frac{\alpha\phi F}{RT} \right)$$

$$\frac{d\phi}{d \ln i} = \frac{RT}{\alpha F}$$

Avec  $\alpha = 0.5$

$$\frac{d\phi}{d \ln i} = \frac{2RT}{F}$$

Donc, dans le domaine de surtension anodique étudié le dégagement de chlore se fait vraisemblablement suivant un mécanisme ou interviennent les étapes



Les trois caractères cinétiques suivant étant compatibles avec la pente de Tafel mesurée

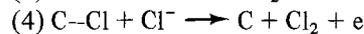
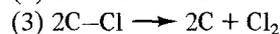
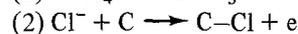
(1°) (1) rapide, (2) lente

(2°) (1) rapide, (3) lente

(3°) (1) lente, (3) rapide

En examinant les calculs ci-dessus un aspect important est relevé: contrairement à un traitement de type Langmuir, on retrouve le résultat expérimentale en admettant que le taux de recouvrement  $\theta$  peut être éloigné de 0 et 1.

Il se peut que l'ensemble du mécanisme soit en fait plus compliqué. L'électrode à chlore pourrait fonctionner par rapport à  $Cl^-$  au lieu de  $FeCl_4^-$ . L'étape initiale serait alors un déplacement de l'équilibre de dissociation du complexe  $FeCl_4^-$  et l'on aurait à considérer:



Avant d'approfondir la question dans ce sens, il est nécessaire d'essayer de mettre au point une électrode à chlore réversible dans ce milieu. Les recherches sur cet aspect sont en cours.

#### 4. Conclusion

Comme le souligne Blomgren [26], les deux grands problèmes auxquels on se heurte en abordant les questions de cinétique électrochimique dans les milieux de sels fondus, sont:

- (1) la présence d'impuretés et la difficulté de les éliminer;
- (2) la présence de réactions parasites affectant tous les matériaux d'un montage d'expérience, y compris les électrodes elles-mêmes.

Ces sources d'erreurs sont amplifiées dans les mélanges à base de  $FeCl_3$ .

Mais cette étude limitée montre que ces difficultés étant en partie surmontées, les résultats expérimentaux, même partiels et sujets à discussion, que l'on obtient dans les milieux fondus, font progresser nos connaissances en mettant à l'épreuve les concepts en usage dans la cinétique électrochimique.

## Remerciements

Nous remercions le Ministère de l'Éducation de la Province de Québec et le Conseil des Recherches du Canada pour l'aide financière apportée à ces recherches.

## References

- [1] H. F. Johnstone, H. C. Weingartner and W. E. Winsche, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 241.
- [2] H. F. Johnstone and W. E. Winsche, *Ind. Eng. Chem.* **36** (1944) 435.
- [3] I. S. Morozov and D. Ya. Toptygin, *Zhur. Neorg. Khim.* **2** (1957) 2129.
- [4] M. C. Cook and W. E. Dunn, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1505.
- [5] R. R. Richards and N. W. Gregory, *ibid* **68** (1964) 3089.
- [6] G. I. Novikov and F. G. Gavryuchenkov, *Russ. Chem. Rev.*, **36** (1967) 156.
- [7] J. Lindau and F. Sauerwald, *Metalloberflache* **17** (1963) 358.
- [8] M. Clasing and F. Sauerwald, *Z. Elektrochem.* **54** (1950) 358.
- [9] O. E. Ringwald, Thèse de doctorat, Université de Princeton (1949).
- [10] S. S. Todd and J. P. Coughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4184.
- [11] L. E. Wilson and N. W. Gregory, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 433.
- [12] A. Glassner, 'The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500°K', U.S. Atomic Energy Commission, ANL-5750 (1959).
- [13] K. K. Kelley, 'High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds', U.S. Bureau of Mines, Bulletin 584, 170 (1960).
- [14] M. C. Cook, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 219.
- [15] R. Hammer and N. W. Gregory, *ibid* 1705.
- [16] G. D. Pinching and R. G. Bates, *J. Research Natl. Bur. Standards* **37** (1946) 311.
- [17] P. Pascal, 'Nouveau traité de chimie minérale', tome XVIII, Masson et Cie, Paris (1966) p. 32.
- [18] S. R. Gunn, *Analytical Chem.* **34** (1962) 1292.
- [19] P. Marchand, Mémoire de maîtrise, Université de Montréal (1973).
- [20] Y. K. Delimarskii and B. F. Markov, 'Electrochemistry of Fused Salts', Sigma Press, Washington (1961).
- [21] J. C. Fondanaiche and T. Kikindai, *Bull. Soc. Chim.* (1966) 875.
- [22] J. C. Fondanaiche, *C.R. Acad. Sci.* **264**, Série C (1967) 805.
- [23] W. E. Triaca, C. Solomons and J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta* **13** (1968) 1949.
- [24] E. Gileadi and B. E. Conway, in 'Modern Aspects of Electrochemistry', no. 3, Butterworths, London (1964), p. 383, 387.
- [25] J. G. N. Thomas, *Trans. Farad. Soc.* **57** (1961) 1603.
- [26] G. E. Blomgren, in 'Physical Chemistry', vol. IXB, Academic Press, New York (1970) p. 894.
- [27] J. C. Fondanaiche and T. Kikindai, *Bull. Soc. Chim.* (1968) 1914.