

# *Etude du mécanisme réactionnel de réduction électrolytique de l'aluminium dans le mélange NaCl-KCl-LiCl-LiF fondu à 450° C*

YANNIS CHRYSSOULAKIS, SOFIA KALOGEROPOULOU

*Laboratoire de Chimie Physique et d'Electrochimie Appliquée, Ecole Polytechnique d'Athènes, 42 Rue Patission, Athènes 147, Grèce*

Reçu 2 mars 1984; revu 9 juillet 1984

La réduction des ions de l'aluminium dans l'électrolyte NaCl-KCl-LiCl-LiF fondu à 450° C contenant du chlorure d'aluminium en teneur supérieure à  $10^{-4}$  mol cm<sup>-3</sup> a été étudiée par voltampérométrie triangulaire sur électrodes d'argent et de platine. Sur électrode d'argent le mécanisme de réduction est un processus simple et rapide entre espèces solubles qui met en jeu deux électrons. Sur électrode de platine la réduction massive des ions de l'aluminium, précédée de la formation de composés définis Al<sub>x</sub>Pt<sub>y</sub> apparaît également comme un mécanisme simple et rapide avec échange de trois électrons.

Dans le but de confirmer ces conclusions nous avons procédé au traitement des courbes expérimentales par analyse convolutionnelle. Nous avons également comparé les tracés expérimentaux avec les courbes théoriques correspondant au processus proposé. Les voltampérogrammes expérimentaux et théoriques étant pratiquement identiques nous confirmons ainsi la validité du diagnostic établi.

The reduction of the aluminium ions in the molten electrolyte NaCl-KCl-LiCl-LiF at 450° C containing more than  $10^{-4}$  mol cm<sup>-3</sup> aluminium chloride was studied with triangular voltamperometry on silver and platinum electrodes. On the silver electrode, the mechanism of the reduction is a simple, rapid process between soluble species involving the exchange of two electrons. On the platinum electrode the massive reduction of the aluminium ions, which leads to the formation of the composites Al<sub>x</sub>Pt<sub>y</sub> also appears to be a simple and rapid mechanism with exchange of three electrons.

In order to confirm the conclusions, we have treated the experimental curve using convolutional analysis. We have also compared the experimental with the theoretical curves corresponding to the proposed processes. The experimental voltamperograms are practically identical to the theoretical, therefore confirming the proposed mechanism.

## 1. Introduction

Des études approfondies concernant le mécanisme réactionnel de la réduction électrolytique de l'aluminium dans les bains cryolithiques ou dans des mélanges de composition similaire à des températures voisines de 1000° C selon le procédé 'Hall Héroult' [1] sont très fréquemment présentées. Depuis une dizaine d'années le procédé ALCOA se développe parallèlement et utilise

l'électrolyte NaCl-LiCl-AlCl<sub>3</sub> à 750° C [2]. Les mélanges de chlorures ou de chlorures-fluorures alcalins avec le chlorure d'aluminium fondus, ont fait l'objet d'études nombreuses à la même température [3].

Par contre plutôt rares sont les travaux concernant la réduction électrolytique de l'aluminium dans des chlorures ou des mélanges chlorures-fluorures alcalins à des températures inférieures à 750° C [4-22].

Nous avons également trouvé très peu d'études [17, 21] mettant en oeuvre la voltampérométrie comme méthode d'investigation de la réaction cathodique.

Le présent travail constitue une approche du mécanisme réactionnel de la réduction cathodique des ions de l'aluminium dans un mélange de chlorures et de fluorures fondus à 450° C à l'aide de la voltampérométrie triangulaire.

## 2. Conditions opératoires

### 2.1. Solutions

Le solvant est un mélange de NaCl (Merck RP), KCl (Merck RP), LiCl (Merck RP) et LiF (Merck RP) dont la composition est celle de l'eutectique quaternaire (7.8:36.8:51.6:3.8 mol %) qui fond à 332° C [23]. Nous avons opéré à 450° C; à cette température les sels sont totalement ionisés et jouent le rôle d'électrolyte support.

En raison de la grande affinité des ions  $\text{Li}^+$  pour l'eau nous stockons le mélange en étuve à 200° C. Ce mélange est ensuite placé dans la cellule d'électrolyse et maintenu à cette température sous argon desséché et désoxygéné au préalable au moyen de zéolithes et de cuivre actif chauffé à 250° C. Par la suite on maintient ce courant d'argon au dessus de l'électrolyte durant toute la durée de la manipulation.

Le soluté est le chlorure d'aluminium anhydre, ( $\text{AlCl}_3$ ) (Fluka puriss) sous forme de pastilles que nous conservons également sous atmosphère contrôlée. Il est introduit dans la cellule d'électrolyse par l'intermédiaire d'un sas (Fig. 1) qui évite toute hydratation du chlorure d'aluminium.

### 2.2. Cellule d'électrolyse-électrodes

La cellule d'électrolyse est un cylindre de verre pyrex (45 mm de diamètre). Son extrémité

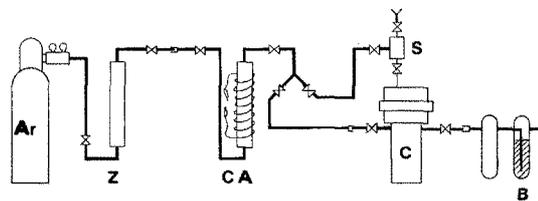


Fig. 1. Dispositif de purification de l'argon. Ar est bouteille d'argon, B est barboteur de gaz, C est cellule de mesure étanche, CA est cuivre actif, S est sas d'introduction, Z est zéolithes.

supérieure est fermée étanche par un bouchon en caoutchouc, perforé pour le passage des électrodes: ET; ER et CE, du tube servant à l'introduction du soluté et du thermocouple.

Les électrodes de travail sont des fils d'argent ( $\Phi$ : 0.5 mm) et de platine ( $\Phi$ : 0.5 mm) de surface  $19.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \leq S < 12.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$  immergés dans l'électrolyte à une profondeur déterminée avec précision. La contre électrode est une plaque rectangulaire en carbone vitreux (Carbone Lorraine V10) de grande surface, voisine de  $4 \text{ cm}^2$ .

Notre électrode de référence est un fil d'argent ( $\Phi$ : 1 mm) enroulé en spirale immergé dans 3 ml d'eutectique LiCl-KCl fondu additionné de chlorure d'argent ( $5 \times 10^{-2}$  en fraction molaire) situé à l'intérieur d'un tube en verre pyrex; celui-ci est terminé par un capillaire ( $\Phi$ : 1 mm) bouché par de la fibre d'amiant et recourbé pour être placé le plus près possible de l'électrode de travail. Cette électrode de référence déjà utilisée dans les chlorures alcalins peut jouer le même rôle dans les mélanges chlorures-fluorures alcalins tout au moins pendant la durée d'une expérience à 450° C puisque sa tension reste stable, reproductible et réversiblement polarisable tout le long de notre manipulation (4 h maximum). Un fil de nickel ( $\Phi$ : 1 mm) immergé dans l'électrolyte support a également servi comme électrode de comparaison. La température du four est maintenue à  $450 \pm 2^\circ \text{ C}$ .

### 2.3. Circuit électrique

La cellule d'électrolyse est alimentée à l'aide d'un potentiostat PAR 173 piloté par un générateur de signaux PAR 175. Le courant est directement enregistré à l'aide d'un enregistreur X-Y PAR.

## 3. Etude de la réaction cathodique de dépôt de l'aluminium

### 3.1. Comparaison entre les courbes $I = f(E)$

obtenues dans le solvant pur et celles obtenues en présence des ions de d'aluminium

Dans le but de différencier les réactions électrochimiques concernant l'oxydoréduction des ions de l'aluminium de celles relatives au solvant nous avons delimité le domaine d'électroactivité du solvant pur en traçant dans ce milieu les courbes

voltampérométriques sur électrodes d'argent et de platine.

Fig. 2 représente les courbes  $I = f(E)$  enregistrées sur électrode d'argent (La Courbe a) et sur électrode de platine (La Courbe b) soumises à un balayage de potentiel négatif par rapport à l'électrode de référence à  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  dans le solvant pur. Le domaine d'électroactivité est limité du côté cathodique par une vague qui débute vers  $e = -1.4 \text{ V/ER}$  sur argent et vers  $e = -1.3 \text{ V/ER}$  si on utilise une électrode de platine. Nous attribuons cette vague à la réduction d'espèces provenant des traces d'eau résiduelle. En effet la réduction des ions alcalins se produit à des potentiels plus négatifs [24]. Dans un électrolyte contenant  $13.6 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \text{ AlCl}_3$  à  $450^\circ \text{ C}$  (Fig. 3) nous mettons en évidence sur électrode d'argent un pic de réduction suivi d'un pic de réoxydation dûs aux ions de l'aluminium. La tension du pic de réduction est:  $e_{p_c(\text{Ag})} = -1.39 \text{ V/ER}$  pour  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  et varie selon les expériences de  $-1.39 \text{ V/ER}$  à  $-1.47 \text{ V/ER}$ .

Si on utilise une électrode de platine le pic de réduction des ions de l'aluminium se situe à  $e_{p_c(\text{Pt})} = -1.48 \pm 0.04 \text{ V/ER}$  pour  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  et  $C_{\text{AlCl}_3}^0 = 10 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  (Fig. 4).

Ces valeurs de potentiel de pic de réduction sont assez voisines de la tension d'équilibre d'une électrode d'aluminium pur que nous avons immergé dans l'électrolyte dans les mêmes conditions expérimentales par rapport à la même électrode de référence.

$$e_{\text{Al}} - e_{\text{ER}} = -1.520 \text{ V} \quad (1)$$

La solubilité de l'aluminium dans l'argent suffirait à expliquer pourquoi  $e_{p_c(\text{Ag})}$  est plus positive que la tension d'équilibre. Par contre la comparaison de  $e_{p_c(\text{Pt})}$  et  $e_{p_c(\text{Ag})}$  est beaucoup moins immédiate puisqu'ils existent plusieurs composés définis Pt-Al correspondant à plusieurs pics sur platine.

Ces tensions de réduction sont déplacées de 450 mV environ vers les valeurs cathodiques par rapport aux tensions de réduction de l'Al(III) observés dans les mêmes conditions, mais dans un milieu de chlorures fondus exempt de fluorures [25]. Ceci démontre la formation des complexes fluorés de l'ion Al(III).

Si on remplace notre électrode de référence par

une électrode de comparaison de nickel nous mesurons  $e_{\text{Al}} - e_{\text{comp. Ni}} = -1.260 \text{ V}$ .

### 3.2. Résultats expérimentaux relatifs au système d'oxydoréduction de l'aluminium

Dans le but d'élucider le mécanisme de réduction des ions de l'aluminium nous avons étudié les variations des fonctions:

$$e_{p_c} = f(v) \quad \frac{|I_{p_c}|}{v^{1/2}} = f(v)$$

$$|e_{p_c/2} - e_{p_c}| = f(v^{1/2})$$

$$|e_{p_a} - e_{p_c}| = f(v^{1/2})$$

$$\left| \frac{I_{p_a}}{I_{p_c}} \right| = f(v)$$

selon la méthode classique. De plus nous avons traité les courbes expérimentales selon la méthode proposée par Oldham [26] et Imbeaux et Savéant [27], appelée 'semi-intégration' ou 'convolution'. Nous n'avons pas étudié la fonction  $I_{p_c} = f(C^0)$  car la concentration initiale réelle en ions de l'aluminium n'est pas connue avec suffisamment de précision, en raison d'une réaction possible du chlorure d'aluminium avec des traces d'eau résiduelle dans l'électrolyte.

L'ensemble des résultats obtenus sur électrode d'argent pour  $C_{\text{AlCl}_3}^0 = 13.6 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  (Fig. 3) sont présentés dans le Tableau 1.

Les résultats obtenus sur électrode de platine (Fig. 4) sont consignés dans le Tableau 2.

Les déterminations très délicates du rapport  $|(I_{p_a}/I_{p_c})|$ , fait l'objet d'un paragraphe particulier (3.2.1).

#### 3.2.1. Variation de la fonction $|I_{p_a}/I_{p_c}| = f(v)$ .

La méthode la plus simple pour évaluer le rapport  $|(I_{p_a}/I_{p_c})|$  consiste en la mesure directe de  $I_{p_a}$  et  $I_{p_c}$  (méthode de tangentes). Les valeurs obtenues par cette première méthode sont portées dans les Tableaux 1 et 3.

Cependant Nicholson [28] a proposé une méthode différente s'appliquant aux cas où la ligne de base pour la mesure de  $I_{p_a}$  ne peut pas être déterminée précisément. On utilise la relation:

$$\left| \frac{I_{p_a}}{I_{p_c}} \right| = \frac{(I_{p_a})_0}{I_{p_c}} + \frac{0.485(I_{sp})_0}{I_{p_c}} + 0.086 \quad (2)$$

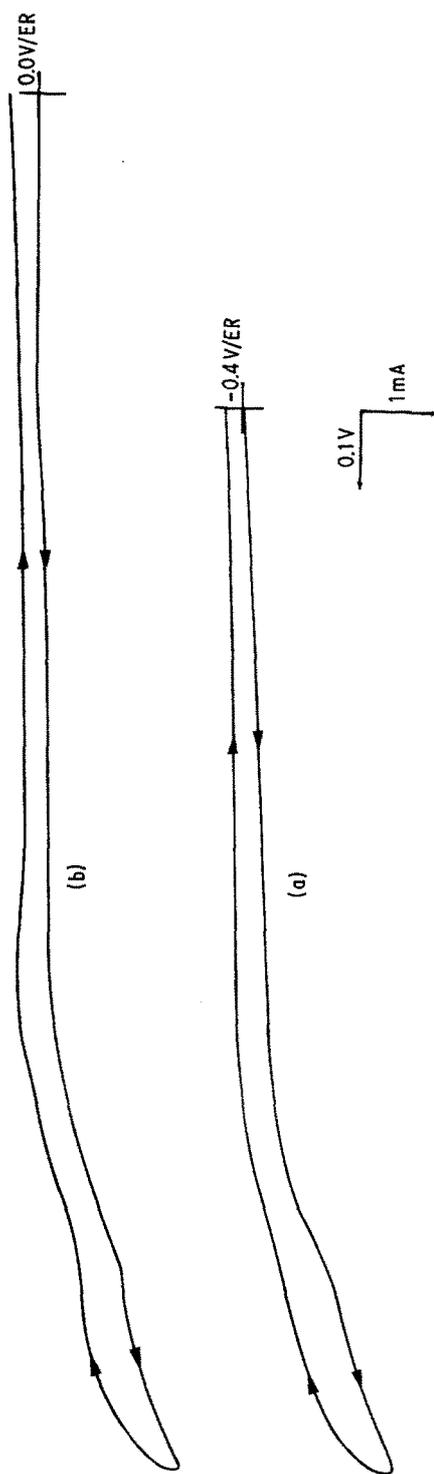


Fig. 2. Domaine d'électroactivité du solvant; (a) ET: Ag,  $S_{Ag}: 19.83 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ , Cycle de balayage  $-0.4 \text{ V} \rightarrow -1.8 \text{ V} \rightarrow -0.4 \text{ V} \rightarrow -1.8 \text{ V}$ ; (b) ET: Pt,  $S_{Pt}: 18.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ , Cycle de balayage  $0 \rightarrow -1.8 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow 0.0 \text{ V/ER} \rightarrow -1.8 \text{ V}$ ,  $T = 450^\circ \text{ C}$ .

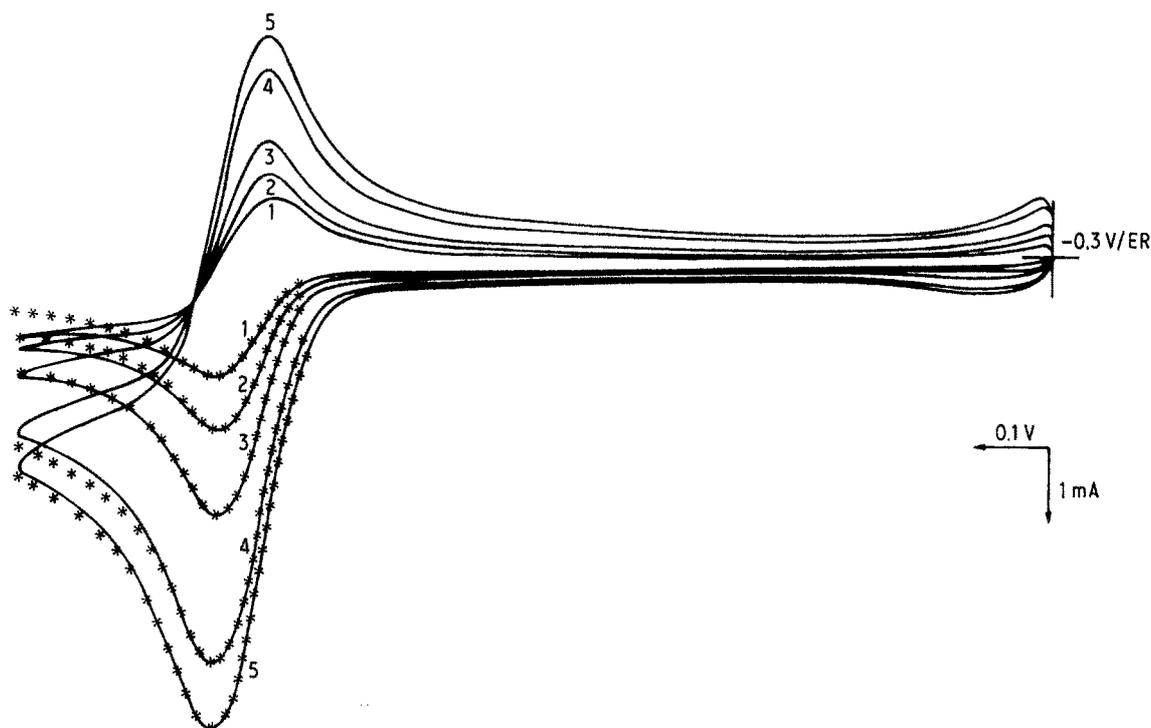


Fig. 3. Réduction des ions de l'aluminium. Tracé des courbes  $E(I)$  pour une électrode d'argent.  $S_{Ag}$ :  $19.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ,  $C_{AlCl_3}^0$ :  $13.6 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  pour différentes vitesses de balayage. Cycle de balayage:  $-0.3 \text{ V} \rightarrow -1.65 \text{ V} \rightarrow -0.3 \text{ V}$ . 1.  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ ; 2.  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; 3.  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ ; 4.  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ ; 5.  $0.7 \text{ V s}^{-1}$ ;  $T = 450^\circ \text{ C}$ . Courbes en tirets: Voltampérogrammes théoriques correspondant à un transfert rapide entre espèces solubles. Les valeurs de  $n$  sont fournies par l'analyse logarithmique de Fig. 6.  $(I_{pc})_{théor} \equiv (I_{pc})_{exp}$ .

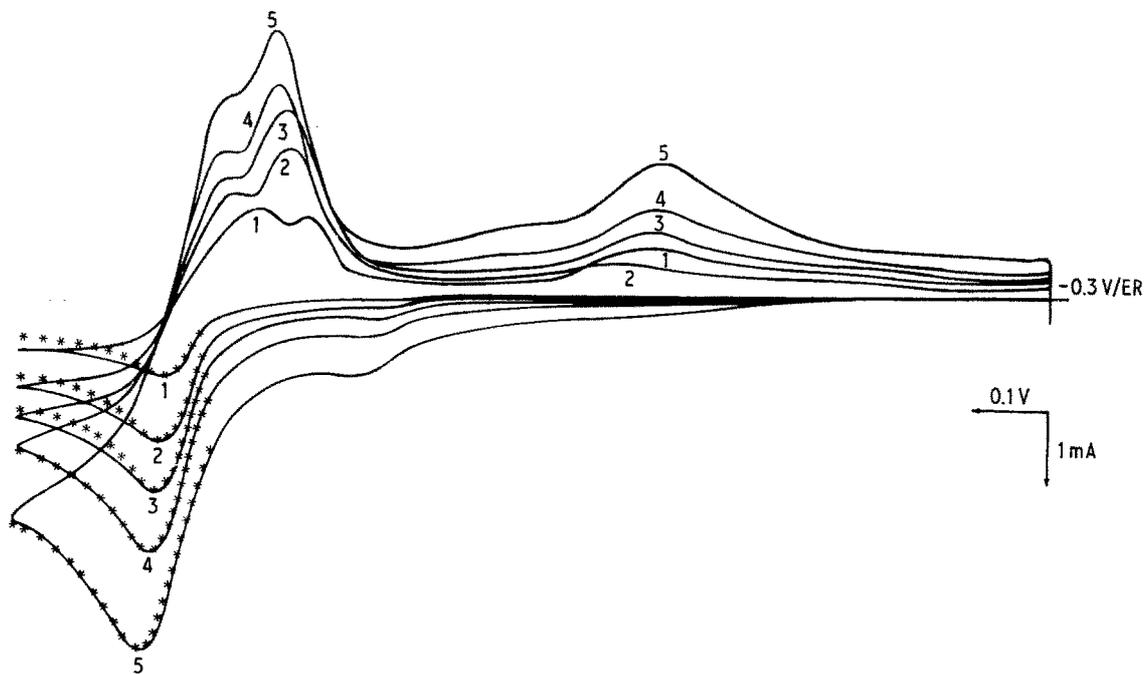


Fig. 4. Réduction des ions de l'aluminium. Tracé des courbes  $E(I)$  pour une électrode de platine,  $S_{Pt}$ :  $12.76 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ,  $C_{AlCl_3}^0$ :  $10 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  pour différentes vitesses de balayage en tension. Cycle de balayage:  $-0.3 \text{ V} \rightarrow -1.75 \text{ V} \rightarrow -0.3 \text{ V}$ . 1.  $0.02 \text{ V s}^{-1}$ ; 2.  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ ; 3.  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; 4.  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ ; 5.  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ ;  $T = 450^\circ \text{ C}$ . Courbes en tirets: Voltampérogrammes théoriques correspondant à un transfert rapide entre espèces solubles.

Tableau 1. Réduction des ions de l'aluminium sur électrode d'argent.  $S_{Ag} = 19.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ,  $C_{AlCl_3} = 13.6 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  pour différentes vitesses de balayage en tension. Présentation de l'ensemble des résultats calculés à l'aide de la voltampérométrie triangulaire classique et par la méthode de la 'semi-intégration' ou 'convolution'.  $(I_{pa}^*/I_{pc})$  est calculé à partir des valeurs  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  mesurées selon la méthode classique.  $(I_{pa}^{**}/I_{pc}^*)$  est calculée selon la méthode de Nicholson [28];  $n^*$  est le nombre d'électrons échangés calculé à partir la relation:  $|e_{pa} - e_{pc}| = 2.2RT/nF$  à  $450^\circ \text{C}$ ;  $n^{**}$  est le nombre d'électrons échangés calculé à l'aide de la méthode 'convolutionnelle'.

Le numéro	$\psi$ (V s <sup>-1</sup> )	$\psi^{1/2}$ (V <sup>1/2</sup> s <sup>-1/2</sup> )	$e_{pc}$ (V)	$e_{pa}$ (V)	$e_{pc} - e_{pa}$ (V)	$ I_{pa} $ (A 10 <sup>-3</sup> )	$ I_{pc} $ (A 10 <sup>-3</sup> )	$\frac{ I_{pa} }{ I_{pc} }$	$\frac{ I_{pa}^* }{ I_{pc}^* }$	$ e_{pa} - e_{pc} $ (V)	$ e_{pa} - e_{pc} $ (V)	$n^*$	$\frac{ I_{pc} }{\psi^{1/2}}$ (A 10 <sup>-3</sup> V <sup>-1/2</sup> s <sup>1/2</sup> )	$n^{**}$
1	0.05	0.22	-1.390	-1.315	-1.325	1.42	1.65	1.16	1.06	0.075	0.065	2.11	6.45	2.53
2	0.1	0.31	-1.390	-1.325	-1.325	2.05	2.05	1.00	0.99	0.065	0.065	2.11	6.61	2.53
3	0.2	0.44	-1.390	-1.325	-1.325	3.10	2.65	0.85	0.89	0.065	0.065	2.11	7.04	2.47
4	0.5	0.70	-1.390	-1.325	-1.3225	4.95	3.90	0.79	0.86	0.065	0.0675	2.03	7.00	2.02
5	0.7	0.83	-1.390	-1.325	-1.320	5.80	4.55	0.78	0.86	0.065	0.070	1.96	7.01	1.99

Tableau 2. Réduction des ions de l'aluminium sur électrode de platine.  $S_{Pt} = 12.76 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ ,  $C_{AlCl_3}^\circ = 10 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  pour différentes vitesses de balayage en tension. Présentation de l'ensemble des résultats calculés à l'aide de la voltampérométrie triangulaire classique et de la méthode convolutionnelle.  $n^*$  est le nombre d'électrons échangés calculé à partir la relation:  $|e_{p_{c/2}} - e_{p_c}| = 2.2RT/nF$  à  $450^\circ \text{ C}$ ;  $n^{**}$  est le nombre d'électrons échangés calculé par 'semi-intégration'.

Le numéro	$v$ ( $V s^{-1}$ )	$v^{1/2}$ ( $V^{1/2} s^{-1/2}$ )	$e_{p_c}$ (V)	$e_{p_{c/2}}$ (V)	$ I_{p_c} $ ( $A 10^{-3}$ )	$ e_{p_{c/2}} - e_{p_c} $ (V)	$n^*$	$n^{**}$	
								$ I_{p_c} $ $v^{1/2}$	( $A 10^{-3} V^{-1/2} s^{1/2}$ )
1	0.02	0.14	-1.460	-1.417	0.80	0.043	3.18	5.71	3.45
2	0.05	0.22	-1.465	-1.420	1.40	0.045	3.04	6.36	3.37
3	0.1	0.31	-1.465	-1.420	1.80	0.045	3.04	5.80	3.35
4	0.2	0.44	-1.470	-1.425	2.15	0.045	3.04	4.90	2.97
5	0.5	0.70	-1.480	-1.425	2.77	0.055	2.50	4.00	2.72

où  $(I_{p_a})_0$  est le courant de pic mesuré par rapport à la ligne de base zero utilisée pour la détermination de  $I_{p_c}$  et  $(I_{sp})_0$  est le courant mesuré au moment de l'inversion du sens de variation du potentiel par rapport à la même ligne de base. Les valeurs du rapport  $|I_{p_a}/I_{p_c}|$  sont présentées aux Tableaux 1 et 3 ainsi obtenues pour plusieurs valeurs de la vitesse de balayage.

Une troisième manière concernant la mesure de  $I_{p_a}$  a été proposée par Hawley et Adams [29]. Selon cette méthode la vraie valeur de  $I_{p_a}$  est la somme de la valeur  $(I_{p_a})_0$  obtenue après l'inversion du sens de potentiel et de la valeur  $(I_c)_0$  que prendrait le courant au temps correspondant à l'apparition du pic  $e_{p_a}$  si on n'inversait pas le sens de balayage du potentiel.

Cette méthode nécessite donc de connaître l'allure que prendrait le voltampérogramme sans inversion du sens de variation du potentiel après les points A, B, C ou D (Fig. 5).

Dans le but de tracer expérimentalement cette partie ascendante du pic voltampérométrique cathodique en évitant la perturbation due aux processus électrochimiques suivants, nous avons en premier lieu adopté l'approche expérimentale de Reinmuth [30].

Cette méthode consiste à maintenir constante la tension dès que cette dernière atteint une valeur inférieur ou égale à  $[e_{p_c} - (0.06/n)]V$ . On enregistre ensuite les variations du courant en fonction du temps, compté à partir des points A, B, C ou D (Fig. 5). A chaque point  $I-t$  correspond un point  $I-e$ ,  $e$  étant la tension qu'aurait pris l'électrode si l'on n'avait pas inversé le sens de variation du potentiel.

Nous avons testé les résultats expérimentaux obtenus (courbes en tirets) en traçant le prolongement théorique de la partie ascendante du pic voltampérométrique [31] en imposant  $(I_{p_c})_{exp} = (I_{p_c})_{théor.}$  et en supposant que la réaction

Tableau 3. Réduction des ions de l'aluminium sur électrode d'argent.  $S_{Ag} = 19 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ,  $C_{AlCl_3}^\circ = 10 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ . Variation du rapport  $|I_{p_a}/I_{p_c}|$  avec la vitesse de balayage en tension.  $|I_{p_a}^*|$  est mesuré selon la méthode classique;  $|I_{p_a}/I_{p_c}|^{**}$  est calculé selon la méthode de Nicholson [28].  $|I_{p_a}/I_{p_c}|^{***}$  est calculé selon la méthode de Hawley et Adams [29];  $|I_{p_a}/I_{p_c}|^{****}$  est calculé en tenant compte du prolongement théorique de la partie ascendante du pic voltampérométrique [30, 31]

Le numéro	$v$ ( $V s^{-1}$ )	$v^{1/2}$ ( $V^{1/2} s^{-1/2}$ )	$ I_{p_c} $ ( $A 10^{-3}$ )	$ I_{p_a}^* $ ( $A 10^{-3}$ )	$ I_{p_a}/I_{p_c} ^*$	$ I_{p_a}/I_{p_c} ^{**}$	$ I_{p_a}/I_{p_c} ^{***}$	$ I_{p_a}/I_{p_c} ^{****}$	$ I_{p_c} $
					[28]	[29]	Théor	( $A 10^{-3} V^{-1/2} s^{1/2}$ )	
1	0.05	0.22	1.10	2.00	1.82	1.85	1.90	1.64	5.00
2	0.1	0.31	1.20	1.9	1.60	1.66	1.72	1.55	3.87
3	0.2	0.44	1.70	2.35	1.38	1.55	1.55	1.51	3.86
4	0.4	0.63	2.35	3.22	1.37	1.5	1.46	1.60	3.73

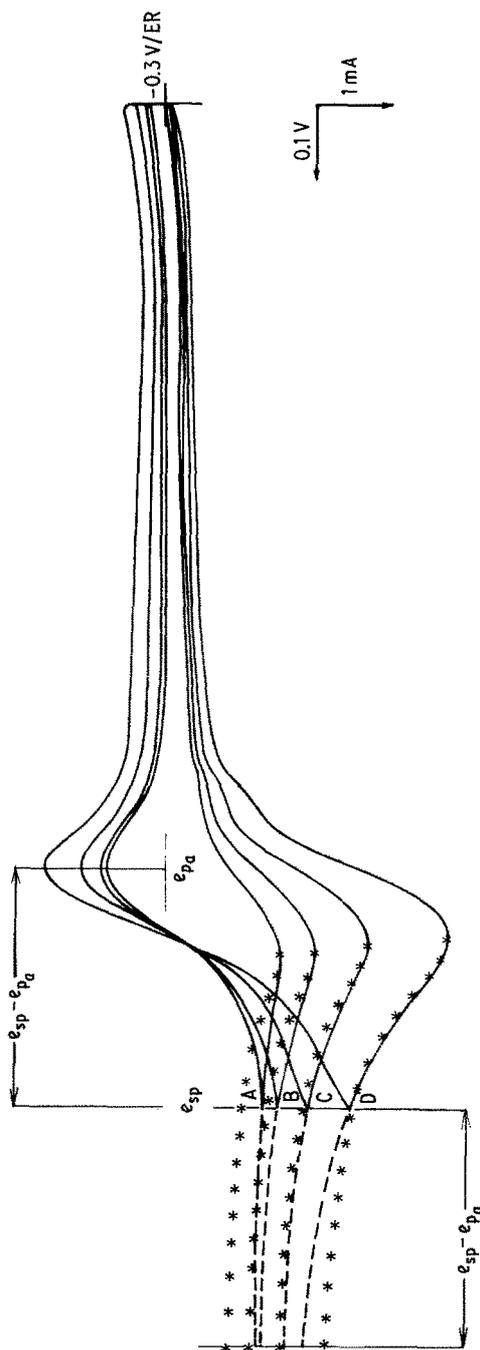


Fig. 5. Réduction des ions de l'aluminium. Tracé des courbes  $E(I)$  pour une électrode d'argent.  $S_{Ag}$ :  $19 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ,  $C_{AlCl_3}$ :  $10 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ . Le balayage de potentiel est interrompu aux points A, B, C et D de la partie ascendante du pic voltampérométrique et la tension maintenue constante 0.20 V après la tension du pic pour  $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$ , 0.210 V après la tension du pic pour  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , 0.22 V après la tension du pic pour  $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$  et 0.225 V après la tension du pic pour  $v = 0.4 \text{ V s}^{-1}$ . \*\*\*\* - courbes théoriques; \* - courbes expérimentales de Reinmuth;  $e_{pa}$  - potentiel du pic anodique;  $e_{sp}$  - potentiel d'inversion;  $e_{sp} - e_{pa}$  - potentiel du pic cathodique.

cathodique est réversible entre espèces solubles. L'accord entre les tracés expérimentaux et théoriques n'est pas toujours satisfaisant (Fig. 5).

L'ensemble des valeurs du rapport  $(I_{pa}/I_{pc})$  obtenues par les trois méthodes sont présentées dans le Tableau 3. Nous observons que les deux méthodes de Nicholson [28] et Hawley et Adams [29] conduisent à des résultats très voisins.

**3.2.2. Analyse par semi-intégration des courbes expérimentales.** La résolution des équations de flux pour les mécanismes réactionnels les plus fréquents met en évidence la fonction du courant:

$$m(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(u) du}{(t-u)^{1/2}} \quad [26, 27] \quad (3)$$

Cette fonction donne accès au calcul des concentrations à la surface de l'électrode dans le cas de nombreux schémas réactionnels.

Dans le cas d'un transfert rapide entre espèces solubles cette fonction est liée aux concentrations par les relations:

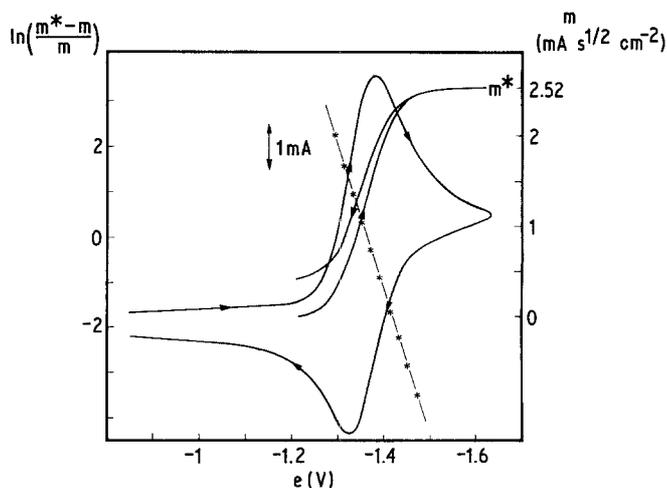
$$C_{ox}(0, t) = C_{ox}^0 - \frac{m(t)}{nFD_{ox}^{1/2}} \quad (4)$$

et

$$C_{Red}(0, t) = \frac{m(t)}{nFD_{Red}^{1/2}} \quad (5)$$

Lorsque  $C_{ox}(0, t) \rightarrow 0$ ,  $m(t)$  tend vers une valeur limite égale à  $m^* = nFD_{ox}^{1/2} C_{ox}^0$ , donc l'application de la loi de Nernst conduit à la relation:

$$e = e_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m^* - m(t)}{m(t)} \quad (6)$$



La fonction  $m(t)$  étant définie en fonction du potentiel seul, la courbe  $e = f(m)$  de semi-intégration du courant relative au balayage retour se superpose à celle du balayage aller. L'identité des deux courbes constitue un critère de réversibilité dans le cas des processus de transfert simple [32].

D'autre part la linéarité de la fonction logarithmique confirme la validité du schéma réactionnel choisi. La pente de la droite  $e = f\{\ln [(m^* - m)/m]\}$  fournit la valeur de  $n$ .

La fonction  $m(t)$  a été calculée [33] à l'aide de l'algorithme:

$$m(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \sum_{j=1}^{j=K} \frac{i(j\Delta t - \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t}{(K\Delta t - j\Delta t + \frac{1}{2}\Delta t)^{1/2}} \quad (7)$$

en posant  $t = K\Delta t$  et  $u = j\Delta t$  ( $i$  étant mesuré au milieu de chaque intervalle  $N$ ).  $K$  varie entre  $t = 0$  et  $t = t_f$ ,  $\Delta t = (t_f/N)$ .

Fig. 6 présente la courbe semi-intégrale et l'analyse logarithmique relative aux voltampérogrammes de la Fig. 3 (Courbe 4) sur électrode d'argent; Fig. 7 présente la courbe semi-intégrale et l'analyse logarithmique relative au voltampérogramme de la Fig. 4 (Courbe 3) sur électrode de platine.

**3.3. Discussion**

Sur une électrode d'argent et pour des concentrations en  $AlCl_3$  suffisamment élevées (supérieures ou égales à  $13.6 \times 10^{-5}$  mol  $cm^{-3}$ ) l'examen de l'ensemble de nos résultats (Tableau 1) montre

Fig. 6. Courbe semi-intégrale et analyse logarithmique  $e = f\{\ln [(m^* - m)/m]\}$  de la courbe 4 de la Fig. 3. La chute ohmique est considérée comme négligeable.  $m^* = 2.52 \text{ A} \times 10^{-3} \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$ , ET  $\rightarrow$  Ag.

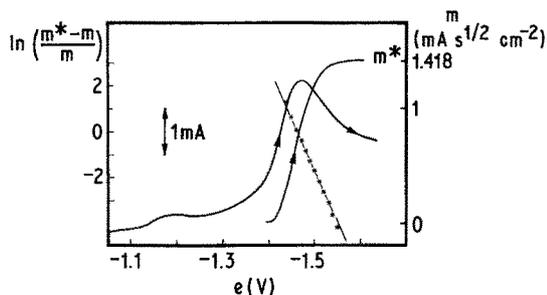


Fig. 7. Courbe semi-intégrale et analyse logarithmique  $e = f\{\ln[(m^* - m)/m]\}$  de la courbe 3 de la Fig. 4. La chute ohmique est considérée comme négligeable.  $m^* = 1.42 \text{ A} \times 10^{-3} \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$ , ET  $\rightarrow$  Pt.

que les valeurs de  $e_{pc}$  et du rapport  $|I_{pc}|/v^{1/2}$  ne dépendent pratiquement pas de la vitesse de balayage, de même que le rapport  $|I_{pa}/I_{pc}|$  qui reste voisin de 1. La réduction des ions de l'aluminium apparaît donc dans ces conditions comme une réaction simple et rapide entre espèces solubles. De plus le Tableau 1 montre que

$$|e_{pc} - e_{pa}| = |e_{pc/2} - e_{pc}| = 0.0665 \text{ V} \quad (8)$$

ce qui conduit dans le cas d'un transfert électrochimique rapide entre espèces solubles à  $450^\circ \text{C}$ , à la valeur  $n = 2$ .

Dans le but de confirmer ces conclusions nous avons procédé au traitement des courbes expérimentales par analyse convolutionnelle.

L'aspect des courbes  $e = f(m)$  (Fig. 6) est conforme à l'aspect théorique attendu; nous notons cependant que la courbe 'retour' n'est pas parfaitement identique à la courbe 'aller'. Nous ne sommes pas pour l'instant en mesure d'expliquer cet écart.

Les courbes d'analyse logarithmique (Fig. 6) sont des droites dont la pente fournit des valeurs de  $n$  qui deviennent très voisines de la valeur 2 dès que la valeur de la vitesse de balayage atteint  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ .

A partir de ces valeurs de  $n$  et en imposant la condition  $(I_{pc})_{\text{théor}} = (I_{pc})_{\text{exp}}$  nous calculons [31] la courbe théorique de la partie cathodique du voltampérogramme. Fig. 3 montre que les courbes théoriques sont pratiquement identiques aux courbes expérimentales. Les écarts semblent cependant s'accroître pour les faibles valeurs de la vitesse de balayage.

Nous attribuons ce phénomène au fait que dans

la partie ascendante du voltampérogramme cathodique les valeurs de l'intensité du courant sont d'autant plus faussées par l'intervention de la réaction suivant la réaction étudiée que l'intensité du courant  $I$  est plus faible, donc que la vitesse de balayage est plus petite.

L'analyse convolutionnelle et la comparaison des courbes théoriques et expérimentales confirment donc l'hypothèse d'un mécanisme de réduction entre espèces solubles simple et réversible avec échange de deux électrons.

En utilisant une électrode de platine (Fig. 4) nous observons plusieurs pics dus à la réduction des ions de l'aluminium. En effet nous avons observé que l'amplitude de ces pics augmente au fur et à mesure la concentration en  $\text{AlCl}_3$  additionné augmente.

L'existence de plusieurs vagues de réduction est liée à la formation des composés définis entre l'aluminium déposé et le platine de l'électrode. Il existe en effet au moins dix composés définis entre platine et aluminium:

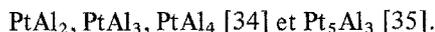
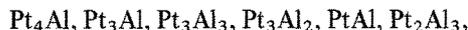


Fig. 4 montre l'existence d'un pic de réduction situé vers  $-1.2 \text{ V/ER}$  dû à la formation d'un tel composé défini.

Le pic qui caractérise la réduction massive des ions de l'aluminium se situe au voisinage de  $-1.480 \text{ V/ER}$ . Nous constatons que  $|I_{pc}|/v^{1/2}$  est presque constant (Tableau 2). Le nombre d'électrons échangés calculé à partir la différence  $|e_{pc} - e_{pc/2}|$  est égal à 3.

L'existence de plusieurs pics de réoxydation dus à la formation de composés définis entre le platine et l'aluminium ne permet pas l'exploitation des critères tels que

$$\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = f(v) \quad \text{et} \quad |e_{pc} - e_{pa}| = f(v^{1/2}).$$

Comme dans le cas de l'électrode d'argent nous cherchons à confirmer ces conclusions par analyse convolutionnelle des courbes expérimentales. Cette analyse est rendue difficile par la déformation de la courbe expérimentale due à la réduction de l'aluminium en masse et d'un composé défini à des tensions voisines. Nous observons néanmoins (Fig. 7) que l'aspect de la courbe  $e = f(m)$  est con-

forme à l'aspect théorique correspondant à un mécanisme simple régi par la diffusion et que les valeurs de  $n$  tirées de la pente des droites résultant de l'analyse logarithmique sont voisines de 3.

De plus nous avons calculé les courbes théoriques correspondant à la partie cathodique des voltampérogrammes [31] (Fig. 4) tracés en posant la condition  $(I_{pc})_{théor} = (I_{pc})_{exp}$  et en utilisant les valeurs de  $n$  tirées de l'analyse convolutionnelle.

Fig. 4 montre que les courbes théoriques sont pratiquement identiques aux courbes expérimentales et confirme que la réduction massive des ions de l'aluminium est régie par un mécanisme simple et rapide entre espèces solubles donc espèces oxydées solubles dans l'électrolyte et espèces réduites solubles dans le matériau de l'électrode qui met en jeu l'échange de trois électrons. Sur les deux métaux Pt et Ag nous observons donc que la réduction de l'Al(III) semble se produire selon des réactions réversibles donnant lieu à un produit soluble. La différence réside dans les nombres d'électrons échangés obtenus par voltampérométrie, qui sont de l'ordre de 3 sur Pt et 2 à 2.5 sur Ag.

Il paraît raisonnable pour expliquer la plus faible valeur du nombre apparent,  $n$ , sur Ag, d'invoquer la formation d'un produit de réaction Al(I) dont l'existence en milieu chloroaluminate alcalin paraît possible [36]; mais on ne peut pas expliquer pourquoi un tel mécanisme ne se produit pas aussi sur Pt d'autant plus que nous avons montré que les tensions de réduction sur ces deux métaux sont voisines (3.1).

On peut également imaginer que la décomplexation accompagnant la réaction et donnant naissance à des ions  $F^-$  libres au voisinage de l'électrode puisse modifier l'allure du pic de réduction, donc le résultat de la mesure de  $n$ .

Une telle explication est ici insuffisante pour deux raisons:

1. ce phénomène devrait également se produire sur Pt
2. ce même phénomène ne devrait pas se produire dans un milieu de chlorures fondus exempt de fluorures, or nous avons mesuré  $n \approx 2$  sur Ag dans NaCl-KCl-LiCl fondu à  $450^\circ C$  [25].

Nous fonderons notre explication sur les diffé-

rences du comportement physico-chimique de l'Al métallique sur les deux métaux.

En effet si l'activité de l'Al déposé sur Pt sous forme de composés définis superficiels, est rapidement fixée, le dépôt sur Ag doit donner lieu à l'existence d'une solution solide pouvant contenir jusqu'à environ 20% en mole d'aluminium à  $450^\circ C$  [37] [ceci est très visible dans des conditions expérimentales comparables, à des températures plus élevées  $630-700^\circ C$ , après examen et analyse de l'espèce formée à la microsonde électronique [38]) mais le coefficient d'interdiffusion des deux métaux est suffisamment faible (de l'ordre de  $10^{-12} cm^2 s^{-1}$  [39]) pour que nous puissions douter de l'établissement de l'équilibre thermodynamique des phases. Nous considérons que les modifications d'activité de l'espèce réduite résultant de la compétition entre formation et élimination de l'aluminium sur argent peuvent déformer suffisamment l'allure de la courbe voltampérométrique pour que la valeur  $n$  tirée par analyse convolutionnelle ou par mesure de la différence  $|e_{p_{c/2}} - e_{pc}|$  soit très faussée.

#### 4. Conclusion

La réduction des ions de l'aluminium dans l'électrolyte NaCl-KCl-LiCl-LiF contenant du chlorure d'aluminium en teneur supérieure à  $10^{-4} mol cm^{-3}$  fondu à  $450^\circ C$  a été étudiée par voltampérométrie triangulaire sur deux types d'électrodes.

Sur électrode de platine la réduction massive des ions Al(III) précédée de la formation de composés définis  $Al_xPt_y$  apparaît comme un mécanisme rapide et simple avec échange de trois électrons, qui conduit à la formation d'aluminium qui diffuse à l'intérieur du métal de l'électrode. La tension du pic de réduction correspondant est égale à  $-1.48 V$  par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.

Sur électrode d'argent les voltampérogrammes sont interprétés comme un processus de réduction simple et rapide entre espèces solubles et qui met en jeu deux électrons. Cette étape se produit vers  $-1.4 V$  par rapport à l'électrode de référence. Nous considérons également que les modifications d'activité de l'espèce réduite résultant de la compétition entre formation et élimination de l'aluminium sur argent peuvent déformer suffisam-

ment l'allure de la courbe voltampérométrique pour que la valeur de  $n$  tirée par analyse convolutionnelle ou par mesure de la différence  $|e_{p_{c/2}} - e_{p_c}|$  soit très faussée.

### L'appendice

L'illustration des résultats de détermination de  $|I_{p_a}/I_{p_c}|$  par les méthodes de Nicholson [28] et Hawley-Adams [29] est présentée sur la Fig. 5. Cette figure révèle par ailleurs des phénomènes nouveaux qui semblent n'apparaître qu'aux concentrations en  $AlCl_3$  les plus faibles:

- (a) La tension du pic de réduction se déplace vers les valeurs positives
- (b) le rapport  $|I_{p_c}|/v^{1/2}$  décroît légèrement
- (c) le rapport  $|I_{p_a}/I_{p_c}|$  décroît tout en restant supérieur à 1

La confirmation et l'interprétation de ces phénomènes fait l'objet d'un travail en cours.

### Bibliographie

- [1] Ingénieurs de groupe Péchiney, 'L'Aluminium', (edited by Eyrolles), Paris (1964).
- [2] *J. Four Electr.* No. 5 mai, 1980.
- [3] K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky et J. Thonstad, Aluminium Electrolysis, Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf (1977).
- [4] C. G. Fink et D. N. Solanki, *Trans. Electrochem. Soc.* 91 (1947) 203.
- [5] H. Grothe et C. A. Piel, *Zh. Elektrochem.* 54 (1950) 210.
- [6] F. R. Collins, *Iron Age* 169 (1952) 100.
- [7] Y. Hisamatsu, *Kinzoku Hyomen Gijyutsu* 4 (1953) 95.
- [8] R. Midorikawa, *Denki Kagaku* 24 (1956) 366.
- [9] *Idem, ibid.* 24 (1956) 419.
- [10] *Idem, ibid.* 24 (1956) 457.
- [11] *Idem, ibid.* 24 (1956) 511.
- [12] *Idem, ibid.* 24 (1956) 562.
- [13] *Idem, ibid.* 25 (1957) 13.
- [14] L. W. Austin, M. G. Vucich et E. J. Smith, *Electrochem. Technol.* 1 (1963) 269.
- [15] T. Hayashi, Y. Kuwa, M. Yoshida et N. Kikumoto, *Denki Kagaku* 33 (1965) 584.
- [16] B. S. del Duca, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 405.
- [17] G. L. Holleck et J. Giner, *ibid.* 119 (1972) 1161.
- [18] K. Schulze et H. Hoff, *Electrochim. Acta* 17 (1972) 119.
- [19] R. C. Howie et D. W. Macmillan, *J. Appl. Electrochem.* 2 (1972) 217.
- [20] B. Nayak et M. M. Misra, *ibid.* 7 (1977) 45.
- [21] B. J. Welch et R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* 118 (1981) 455.
- [22] T. Hayashi, Proceedings of the First International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, Kyoto, 20-22 April (1983) B-206, p. 53.
- [23] V. V. Kéropyan, E. L. Kozachenko et A. G. Bergman, *Zh. Neorg. Khim.* 15 (1970) 3320.
- [24] M. Barbe, Thèse, Grenoble (1973).
- [25] Y. Chryssoulakis et A. Alexopoulou, dans Métaux, Corrosion-Industrie No. 703 (mars 1984).
- [26] K. B. Oldham, *Anal. Chem.* 44 (1972) 196.
- [27] J. C. Imbeaux et J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 44 (1973) 169.
- [28] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351.
- [29] D. Hawley et R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* 10 (1965) 376.
- [30] A. Bard et L. R. Faulkner, 'Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications', J. Wiley & Sons, New York (1980).
- [31] Y. Chryssoulakis, M. Iatrelli, S. Kalogeropoulou et A. Alexopoulou, *J. Appl. Electrochem.* 15 (1985).
- [32] L. Nadjó, J. M. Savéant et D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.* 52 (1974) 403.
- [33] R. J. Lawson et J. T. Maloy, *Anal. Chem.* 46 (1974) 559.
- [34] R. Huch et W. Klemm, *Zh. Anorg. Allgem. Chem.* 329 (1964) 123.
- [35] S. P. Murarka, I. A. Blech et H. J. Levinstein, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 5175.
- [36] A. Marguier, Thèse, Grenoble (1980).
- [37] M. Hansen, 'Constitution of Binary Alloys', McGraw-Hill Book Company, New York (1958).
- [38] N. Kouloumbi, Communication privée.
- [39] J. Hirvonen, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 6143.