

Etude de la réaction de réduction électrochimique de l'aluminium dans les mélanges de chlorures alcalins et de chlorures-fluorures alcalins fondus à 450° C

YANNIS CHRYSSOULAKIS, SOFIA KALOGEROPOULOU

Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie Appliquée, Ecole Polytechnique d'Athènes, 42 rue Patission, Athènes, Grèce

Reçu le 20 Février 1986; révisé le 23 Mai 1986

La réduction électrochimique de AlCl_3 dans les mélanges NaCl-KCl-LiCl et NaCl-KCl-LiCl-LiF fondus à 450° C, a été étudiée par chronopotentiométrie et chronoampérométrie sur électrode d'argent. Les chronopotentiogrammes et les chronoampérogrammes obtenus, sont interprétés comme un processus simple, régi par la diffusion, entre espèces solubles qui met en jeu l'échange d'un nombre apparent n d'électrons dont la valeur décroît, tout en restant cependant voisine de 2, au fur et à mesure que la densité du courant imposé diminue.

Nous avons également étudié le profil de diffusion du dépôt formé à l'intérieur de l'électrode d'argent à l'aide de la microsonde électronique et calculé en utilisant les courbes chronoampérométriques $I = f(t)$, une valeur approximative du coefficient de diffusion de l'aluminium, $D_{\text{Al}^{3+}}$, réduit sur cette même électrode, qui est du même ordre de grandeur dans les deux électrolytes étudiés. $D_{\text{Al}^{3+}} \cong 10 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour $n = 3$.

The electrochemical reduction of AlCl_3 in the molten electrolytes NaCl-KCl-LiCl and NaCl-KCl-LiCl-LiF at 450° C was studied by means of chronopotentiometry and chronoampérometry on a silver electrode. We interpreted the obtained chronopotentiometric and chronoampérometric curves by means of a simple, diffusion-controlled reaction between soluble species involving the exchange of n electrons. The calculated apparent value of n decreased as the applied current density was reduced, but it remained always approximately equal to 2.

We also investigated the diffusion profile of the deposit in the bulk of the silver electrode by means of a microprobe analyser and calculated, using the $I = f(t)$ curves, an approximate value of the diffusion coefficient $D_{\text{Al}^{3+}}$, of aluminium reduced on this electrode. This value is approximately the same for both electrolytic melts used, i.e. $D_{\text{Al}^{3+}} \cong 10 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, assuming that $n = 3$.

1. Introduction

Nous avons déjà étudié [1-3] le mécanisme réactionnel de réduction électrolytique de l'aluminium dans les mélanges NaCl-KCl-LiCl et NaCl-KCl-LiCl-LiF fondus à 450° C par voltampérométrie triangulaire. Dans ces travaux antérieurs nous avons traité les courbes expérimentales par analyse convolutionnelle et comparé les tracés ainsi obtenus avec les courbes théoriques correspondant au processus proposé [1, 2].

Afin de confirmer les résultats déjà obtenus et compléter l'étude de réduction électrolytique de l'aluminium dans les mélanges cités ci-dessus nous présentons ici les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des méthodes chronopotentiométrique et chronoampérométrique, relatifs au même système électrochimique. De plus nous proposons les valeurs obtenues par chronoampérométrie, du coefficient de diffusion de l'aluminium déposé sur une électrode d'argent à l'état solide ainsi que du profil de la diffusion du dépôt formé à l'intérieur de cette même électrode.

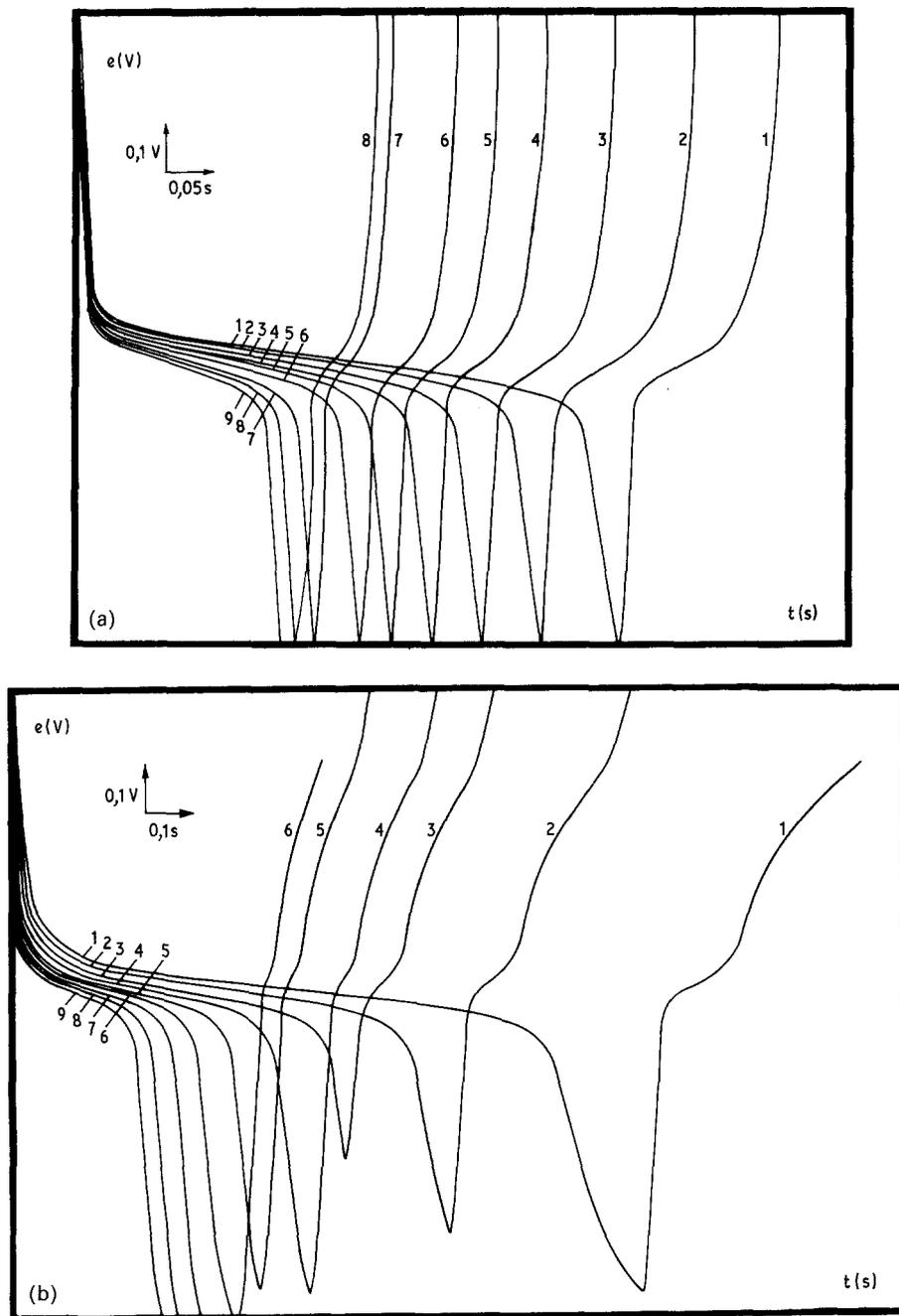


Fig. 1a. Réduction des ions de l'aluminium. Tracé des courbes $e = f(t)$ pour une électrode d'argent et pour différentes valeurs de la densité du courant imposée. Electrolyte, NaCl-KCl-LiCl; S_{Ag} , $14,33 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$; T , 450° C ; $C_{\text{AlCl}_3}^0$; $13,17 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$. Valeurs de \bar{i} (mA cm^{-2}): courbe 1, 45,36; courbe 2, 41,87; courbe 3, 38,38; courbe 4, 34,89; courbe 5, 31,40; courbe 6, 27,91; courbe 7, 24,42; courbe 8, 20,94; courbe 9, 17,45. (b) Réduction des ions de l'aluminium. Tracé des courbes $e = f(t)$ pour une électrode d'argent et pour différentes valeurs de la densité du courant imposée. Electrolyte, NaCl-KCl-LiCl-LiF; S_{Ag} , $19,03 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$; $C_{\text{AlCl}_3}^0$, $12,21 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; T , 450° C . Valeurs de \bar{i} (mA cm^{-2}): Courbe 1, 42,03; courbe 2, 39,40; courbe 3, 36,77; courbe 4, 31,52; courbe 5, 28,89; courbe 6, 26,27; courbe 7, 23,64; courbe 8, 21,01; courbe 9, 18,39.

2. Conditions opératoires

2.1. Solutions, cellule d'électrolyse-électrodes, circuit électrique

Les solutions et la cellule d'électrolyse sont identiques à celles qui ont été déjà décrites précédemment [1-3]. Il en est de même pour le soluté qui est donc du chlorure d'aluminium anhydre (AlCl_3 ; Fluka puriss) que nous purifions par une double sublimation selon la méthode proposée par Qi-Xian Qin et Skyllas-Kazacos [4].

Par contre nous avons utilisé comme électrode de travail un fil d'argent ($\phi = 0,5 \text{ mm}$) de surface $35,34 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \leq S \leq 14,33 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, l'électrode de platine étant en effet inadéquate pour la présente étude, compte-tenu de l'existence de plusieurs vagues de réduction, liée à la formation de composés définis entre l'aluminium déposé et le platine de l'électrode [1].

Le montage potentiostatique est assuré à l'aide d'un potentiostatgalvanostat PAR 173, piloté par un générateur de signaux PAR 175. Les courbes chronopotentiométriques $e = f(t)$ sont d'abord enregistrées sur l'écran d'un oscilloscope à mémoire numérique Tektronix puis transférées et agrandies sur papier à l'aide d'un enregistreur X-Y PAR.

3. Résultats expérimentaux relatifs au système d'oxydoréduction de l'aluminium, à l'aide de la méthode chronopotentiométrique

Les variations de potentiel, e , en fonction du temps t , $e(t)$, pour une densité du courant imposé constante, sont représentées sur la Fig. 1a pour le mélange NaCl-KCl-LiCl et sur la Fig. 1b pour le mélange NaCl-KCl-LiCl-LiF. Dans ces figures, le sens du courant imposé a été inversé immédiatement après l'obtention du temps de transition, τ . Nous observons que le produit, $i(\tau)^{1/2}$, reste presque constant dans les deux cas (Tableaux 1 et 2). La loi de Sand est donc vérifiée.

La comparaison des fonctions $e = f[\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})]$ et $e = f[\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/\tau^{1/2})]$, tracées pour un mélange des chlorures alcalins fondus (Fig. 2a) et pour un mélange des chlorures-fluorures alcalins fondus (Fig. 2b), montre que le

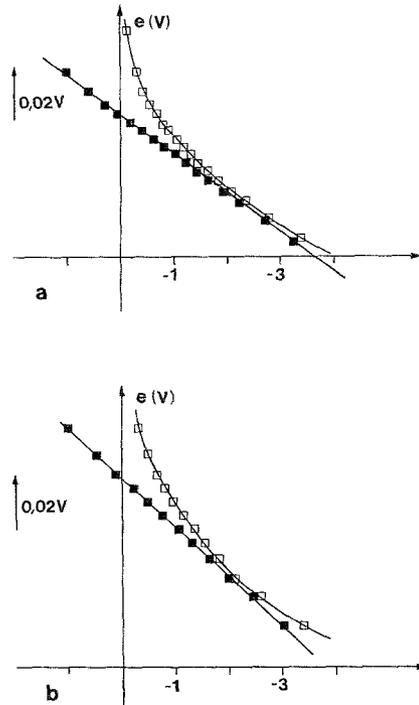


Fig. 2a. Test de solubilité de l'espèce réduite à la cathode. Etude des fonctions: $\blacksquare e = f[\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})]$; $\square e = f[\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/\tau^{1/2})]$. Electrolyte, NaCl-KCl-LiCl; électrode, Ag; S_{Ag} , $14,33 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$; C_{AlCl_3} , $13,17 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; \bar{v} , $34,89 \text{ mA cm}^{-2}$; T , 450° C . (b) Test de solubilité de l'espèce réduite à la cathode. Etude des fonctions: $\blacksquare e = f[\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})]$; $\square e = f[\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/\tau^{1/2})]$. Electrolyte, NaCl-KCl-LiCl-LiF; électrode, Ag; S_{Ag} , $19,03 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$; C_{AlCl_3} , $12,21 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; \bar{v} , $26,27 \text{ mA cm}^{-2}$; T , 450° C .

processus de réduction massive de l'aluminium, met en jeu des espèces solubles (seule la fonction $e = f[\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})]$ est représentée par une droite dans les deux cas. L'espèce oxydée est soluble dans l'électrolyte et l'espèce réduite est soluble dans le matériau de l'électrode de travail [5]. La valeur apparente du nombre d'électrons échangés, n , déduite de la pente de cette droite varie de 2,37 à 2,01 dans le mélange des chlorures purs (Tableau 1) et de 1,95 à 1,72 dans le cas où les ions fluorures sont également présents (Tableau 2). Nous commenterons cette anomalie au cours de discussion des résultats. De plus les valeurs du rapport τ'/τ (τ' étant le temps de réoxydation du produit formé) restent inférieures à la valeur de 0,33 qui correspond à la formation d'un produit entièrement soluble dans le cas où $\bar{v}_c \equiv \bar{v}_{\text{réox}}$ [5]. Il faut probablement en chercher la raison dans la corrosion de

Tableau 1. Réduction des ions de l'aluminium sur électrode d'argent. Présentation de l'ensemble des résultats obtenus à l'aide des mesures chronopotentiométriques sur les courbes $e = f(t)$ représentées par la Fig. 1a

\bar{I}_c (mA cm ⁻²)	τ (s)	$\bar{I}_c \tau^{1/2}$ (mA s ^{1/2} cm ⁻²)	τ' (s)	τ'/τ	n
45,36	0,23	21,75			2,37
41,87	0,27	21,76			2,22
38,38	0,30	21,20			2,23
34,89	0,35	20,58			2,16
31,40	0,41	20,11	0,03	0,08	2,12
27,91	0,48	19,44	0,04	0,10	2,07
24,42	0,61	19,04	0,07	0,12	2,03
20,94	0,74	18,01	0,09	0,13	2,06
17,45	1,00	17,45	0,15	0,15	2,01

τ : temps de transition,

τ' : temps de réoxydation de l'espèce réduite, $\bar{I}_{\text{réox}} \equiv \bar{I}_c$,

n: nombre d'électrons échangés déduit de la pente de la droite $e = f[\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})]$,

l'espèce réduite par le bain d'électrolyse (Tableaux 1 et 2).

4. Résultats expérimentaux relatifs au système d'oxydoréduction de l'aluminium à l'aide de la méthode chronoampérométrique

La Fig. 3a et 3b représente les résultats expérimentaux de la réponse en courant de l'électrode d'argent en fonction du temps, quand on lui impose des valeurs successives de potentiel e comprises entre celles qui correspondent au début de la partie descendante du pic voltampérométrique [1, 2] représentatif de la réduction de l'aluminium et celles qui se situent 0,2 V environ après ce pic.

La fonction $I = f(t^{-1/2})$ est linéaire comme la loi de Cottrell le prévoit (Fig. 4a, 4b), dans le cas d'une réaction électrochimique simple régie par la diffusion [5].

4.1. Détermination du coefficient de diffusion ($D_{\text{Al}^{3+}}$) de l'espèce réduite à l'intérieur de l'électrode d'argent

La densité du courant $i(t)$ est donnée par la relation suivante, dérivée de la loi de Cottrell [5]:

$$i(t) = \frac{nFC_{\text{ox}}^o D_{\text{ox}}^{1/2}}{\pi^{1/2} \left[1 + \frac{\bar{\theta}}{D^{1/2}} \right]} \left(\frac{1}{t^{1/2}} \right)$$

où

$$\bar{\theta} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (\bar{e} - e^o) \right]$$

$$D = \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{ox}}}$$

et \bar{e} est le potentiel imposé.

En appliquant cette relation pour deux valeurs différentes du potentiel imposé \bar{e}_1 et \bar{e}_2 , i_1 et

Tableau 2. Réduction des ions de l'aluminium sur électrode d'argent. Présentation de l'ensemble des résultats obtenus à l'aide des mesures chronopotentiométriques sur les courbes $e = f(t)$ représentées par la Fig. 1b

\bar{I}_c (mA cm ⁻²)	τ (s)	$\bar{I}_c \tau^{1/2}$ (mA s ^{1/2} cm ⁻²)	τ' (s)	τ'/τ	n
42,03	0,18	17,68	0,02	0,14	1,95
39,40	0,19	17,22	0,04	0,21	1,87
36,77	0,21	16,85	0,04	0,19	1,84
31,52	0,25	15,89	0,05	0,20	1,83
28,89	0,28	15,26	0,06	0,21	1,78
26,27	0,32	14,84	0,07	0,20	1,75
23,64	0,37	14,32	0,08	0,23	1,72
21,01	0,42	13,68	0,10	0,24	1,74
18,39	0,50	12,96	0,10	0,20	1,72

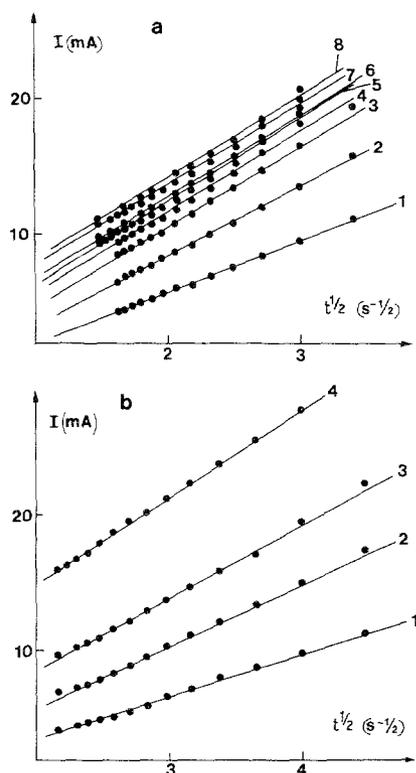


Fig. 3a. Réduction des ions de l'aluminium. Tracé des courbes $I = f(t)$ pour une électrode d'argent et pour différentes valeurs de potentiel imposé. Electrolyte, NaCl-KCl-LiCl; S_{Ag} , $32,19 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$; T , 450° C ; $C_{AlCl_3}^0$, $9,91 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$. Valeurs de \bar{E} : courbe 1, -1 V/ER ; courbe 2, $-1,05 \text{ V/ER}$; courbe 3, $-1,1 \text{ V/ER}$; courbe 4, $-1,15 \text{ V/ER}$; courbe 5, $-1,20 \text{ V/ER}$; courbe 6, $-1,25 \text{ V/ER}$; courbe 7, $-1,30 \text{ V/ER}$; courbe 8, $-1,40 \text{ V/ER}$. (b) Réduction des ions de l'aluminium. Tracé des courbes $I = f(t)$ pour une électrode d'argent et pour différentes valeurs de potentiel imposé. Electrolyte, NaCl-KCl-LiCl-LiF; S_{Ag} , $35,34 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$; T , 450° C ; $C_{AlCl_3}^0$, $18,96 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$. Valeurs de \bar{E} : courbe 1, $-1,35 \text{ V/ER}$; courbe 2, $-1,40 \text{ V/ER}$; courbe 3, $-1,45 \text{ V/ER}$; courbe 4, $-1,55 \text{ V/ER}$.

i_2 correspondant à des temps identiques, nous avons

$$\frac{i_1(t)}{i_2(t)} = \frac{D^{1/2} + \bar{\theta}_2}{D^{1/2} + \bar{\theta}_1}$$

A partir de cette expression le calcul de D_{Red} devient possible, si les valeurs de D_{ox} , n et e° sont connues. Cette méthode de calcul ne nécessite pas l'utilisation de la valeur exacte de la concentration initiale C_{ox}^0 . Ceci est un avantage car cette valeur est entachée d'erreur surtout pour les plus faibles concentrations.

Nous prenons la valeur $D_{ox} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [6]. D'autre part le potentiel stand-

ard, e° , est mesuré par l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de la fonction $e_{equil} = f[\ln(C_{Al^{3+}}^0)]$ déterminée pour une électrode de travail en aluminium pur en mesurant la tension à l'équilibre, e_{eq} , obtenue après chaque addition en $AlCl_3$ qui reste toujours cependant en faible concentration dans le bain. Nous avons obtenu e° égal à $-0,856 \text{ V/ER}$ dans le mélange des chlorures alcalins et à $-1,199 \text{ V/ER}$ dans le mélange des chlorures-fluorures alcalins (Fig. 5, courbes a et b).

En utilisant ces résultats pour toutes les courbes $I = f(t)$ enregistrées dans le cas des deux solvants utilisés, nous pouvons déduire une valeur moyenne du coefficient de diffusion, D_{Al^0} , de l'aluminium réduit, dans l'électrode d'argent. Cette valeur est du même ordre de grandeur dans les deux électrolytes étudiés. $D_{Al^0} \cong 10 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, valeur obtenue pour $n = 3$.

Cette évaluation n'est qu'approximative; en effet comme nous l'avons noté plus haut une partie de l'aluminium réduit à l'électrode disparaît dans l'électrolyte. De plus la valeur de e° injectée dans le calcul influe beaucoup sur la valeur de $D_{Al^0} \cong 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [7] citée dans la littérature.

5. Etude du profil de diffusion de l'aluminium à travers l'électrode d'argent

La valeur élevée du coefficient de diffusion D_{Al^0} , (Section 4), nous a incité à examiner le profil de diffusion de l'aluminium réduit à travers la cathode d'argent. Nous avons donc réalisé des dépôts d'aluminium sur électrode d'argent ($\phi = 1 \text{ mm}$) à potentiel de réduction constant, $0,150 \text{ V}$ environ après le pic voltampérométrique [1, 2] dans les mélanges de chlorures et de chlorures-fluorures fondus ($\bar{e}_{red(Cl^-)} = -1,25 \text{ V/ER}$; $\bar{e}_{red(Cl^-, F^-)} = -1,55 \text{ V/ER}$).

La durée de l'expérience a été de 30 h environ dans les deux cas, les concentrations initiales en $AlCl_3$ étant respectivement $C_{AlCl_3(Cl^-)}^0 = 3,26 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ et $C_{AlCl_3(Cl^-, F^-)}^0 = 4,68 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$. L'expérience terminée nous avons enrobé le fil d'argent dans de la résine polyester puis coupé perpendiculairement à son axe et poli. Nous avons ensuite relevé les valeurs de la concentration relative en masse de l'Al et d'Ag tous les $10 \mu\text{m}$ le long d'un diamètre quel-

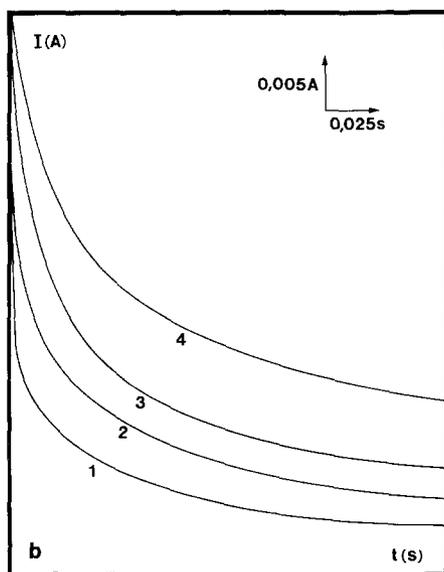
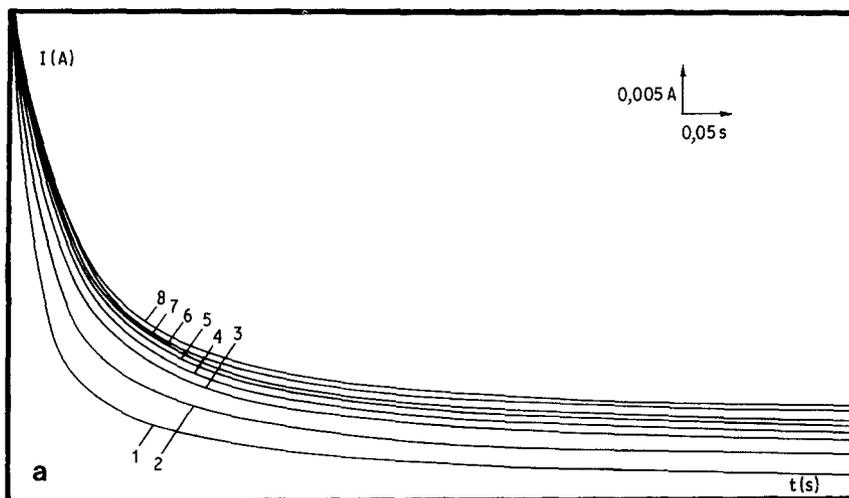


Fig. 4a. Etude de la fonction $I = f(t^{-1/2})$ pour une électrode d'argent et pour différentes valeurs de potentiel imposé. Electrolyte, NaCl-KCl-LiCl; S_{Ag} , $32,19 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$; T , 450° C ; $C_{AlCl_3}^0$, $9,91 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$. Les numeros 1-8 se réfèrent aux courbes 1-8 de la Fig. 3a. (b) Etude de la fonction $I = f(t^{-1/2})$ pour une électrode d'argent et pour différentes valeurs de potentiel imposé. Electrolyte, NaCl-KCl-LiCl-LiF; S_{Ag} , $35,34 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$; T , 450° C ; $C_{AlCl_3}^0$, $18,96 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$. Les numéros 1, 2, 3 et 4 se réfèrent aux courbes 1, 2, 3 et 4 de la Fig. 3b.

conque de la section circulaire, à l'aide d'une microsonde électronique Superprobe 733 de Jeol à 15 kV, $7,8 \times 10^{-9} \text{ A}$ et 40 DEG. Ces valeurs ont été corrigées selon la méthode Delta [8].

Dans le cas du mélange NaCl-KCl-LiCl, le pourcentage en masse de l'aluminium par rapport à l'argent, décroît de 9 à 5.5% depuis la surface jusqu' à la profondeur de $40 \mu\text{m}$ atteinte par la diffusion de l'aluminium. Au delà de la plus faible valeur du pourcentage en masse de l'aluminium la valeur de la concentration de ce dernier décroît très rapidement. D'après ces valeurs et selon le diagramme binaire de phases Al-Ag à 450° C [9], nous sommes en présence de la phase ζ (Ag_2Al), en équilibre avec la phase de l'argent (Ag), (α).

Dans le cas du mélange NaCl-KCl-LiCl-LiF, le pourcentage en masse de l'aluminium par rapport à l'argent, décroît de 12 à 8% depuis la surface jusqu' à la profondeur de $80 \mu\text{m}$ atteinte par la diffusion de l'aluminium. La valeur de la concentration décroît par la suite rapidement, de la même façon, comme précédemment. Ces résultats sont en accord avec la seule présence de la phase, ζ (Ag_2Al).

6. Discussion

L'ensemble de nos résultats permet de confirmer les conclusions déjà établies lors de précédentes études du même système électrochimique à l'aide de la voltampérométrie triangulaire [1, 2].

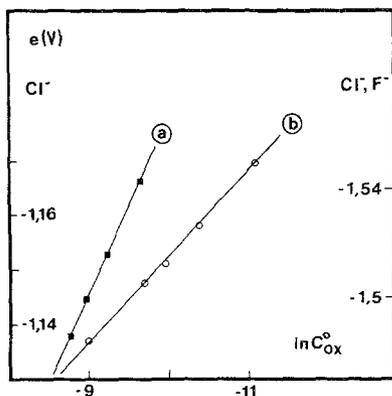


Fig. 5. Etude de la variation de la tension d'équilibre, e_{qe} , en fonction de la concentration en $AlCl_3$, pour une électrode d'aluminium pur. (a) Electrolyte, NaCl-KCl-LiCl; (b) électrolyte, NaCl-KCl-LiCl-LiF. La pente de la droite obtenue, fournit la valeur du nombre d'électrons échangés n égal à 1,93 (électrolyte, NaCl-KCl-LiCl) et à 2,0 (électrolyte, NaCl-KCl-LiCl-LiF). T , 450°C.

Le mécanisme réactionnel de réduction de l'aluminium dans les deux mélanges étudiés apparaît simple et régi par la diffusion entre espèces solubles:

- (i) la loi de Sand est vérifiée (Section 3),
- (ii) la variation de la fonction $e = f\{\ln [(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]\}$ est linéaire (Section 3),
- (iii) la variation de la fonction $I = f(t^{-1/2})$ est linéaire dans une plage étendue des potentiels imposés (Section 4.)

Ce mécanisme met en jeu l'échange d'un nombre n d'électrons dont la valeur calculée, tout en restant voisine de 2, décroît au fur et à mesure que la densité du courant imposé diminue. Nous considérons que ce résultat du calcul de n , inhabituel dans le cas de l'aluminium est entaché d'erreur car l'équation $e = e_{\tau/4} + RT/nF \ln [(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$ n'est pas rigoureusement exploitable. En effet le terme $e_{\tau/4}$ contient le rapport D_{ox}/D_{red} qui est susceptible de varier au cours du processus diffusif surtout dans le cas de la diffusion de l'espèce réduite, Al, en phase solide. De plus le terme $(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}$ qui représente le rapport des concentrations en espèces ox et red devrait en toute rigueur comporter le rapport des activités de ces espèces.

Or au cours du déroulement du chronopotentiogramme les coefficients d'activité de l'ion Al(III) dissous dans l'électrolyte et de l'Al métallique à la surface de l'électrode sont susceptibles de varier.

Dans une prochaine publication [10] nous tiendrons compte de ces modifications qui sont généralement ignorées dans la littérature.

La valeur estimée du coefficient de diffusion de l'aluminium à travers l'électrode d'argent (de l'ordre de $10 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($n = 3$), (Section 4.1)) est du même ordre de grandeur que celle donnée dans la littérature ($\sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [7]). Elle est compatible avec l'existence d'une solution solide entre l'aluminium et l'argent pouvant contenir jusqu'à environ 15% en masse d'aluminium à 450°C [9]. (La présence de la phase ζ (Ag_2Al) a été identifiée; Section 5).

7. Conclusion

La réduction de $AlCl_3$ dans les électrolytes NaCl-KCl-LiCl et NaCl-KCl-LiCl-LiF fondus à 450°C, a été étudiée par chronopotentiométrie et chronoampérométrie sur une électrode d'argent.

Sur cette électrode les chronopotentiogrammes et chronoampérogrammes obtenus sont interprétés comme un processus de réduction simple, régi par la diffusion entre espèces solubles. Le calcul du nombre d'électrons échangés par une analyse classique des chronopotentiogrammes donne des valeurs de n voisines de 2 qui nous paraissent étonnantes: en effet l'allure de la courbe $e = f(t)$ est affectée par les modifications d'activité de l'espèce oxydée et, surtout de l'espèce réduite en phase solide. De plus le coefficient de diffusion de cette espèce réduite ne peut être considéré comme constant au cours du processus de diffusion.

Au moyen de la chronoampérométrie nous avons calculé une valeur moyenne approchée du coefficient de diffusion de l'aluminium dans l'électrode d'argent: $D_{Al} \cong 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

References

- [1] Y. Chrysoulakis et S. Kalogeropoulou, *J. Appl. Electrochem.* **15** (1985) 267.
- [2] Y. Chrysoulakis et A. Alexopoulou, *Métaux, Corrosion-Industrie* No 703 (Mars 1984) 1.
- [3] Y. Chrysoulakis et S. Kalogeropoulou, *Métaux, Corrosion-Industrie* No 707-708 (Juillet-Août 1984).
- [4] Qi Xian Qin et M. Skyllas-Kazacos, *J. Electroanal. Chem.* **168** (1984) 193.
- [5] A. J. Bard et L. R. Faulkner, 'Electrochemical

- Methods, Fundamentals and Applications', John Wiley & Sons, Inc. (1980).
- [6] A. Marguier, Thèse, Grenoble (1981).
- [7] J. Hirvonen, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6143.
- [8] Koh Hirata et Toyohito Okumura, 'Delta Correction Method for EPMA Quantitative Analysis', Technical Operation Division, Jeol Ltd.
- [9] M. Hansen, 'Constitution of Binary Alloys', McGraw-Hill Book Company, New York (1958).
- [10] Y. Chryssoulakis, F. Lantelme, A. Alexopoulou et S. Kalogeropoulou, *J. Appl. Electrochem.*, en production.