

Etude de la réaction d'oxydo-réduction de l'aluminium dans des bains de chlorures alcalins fondus

YANNIS CHRYSOULAKIS¹, FRÉDÉRIC LANTELME²,
ATHINA ALEXOPOULOU¹, SOFIA KALOGEROPOULOU¹

¹Laboratoire de Chimie Physique et d'Electrochimie Appliquée, Ecole Polytechnique d'Athènes,
42 rue Patission, Athènes 106 82, Grece

²Laboratoire d'Electrochimie U.A. 430, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu,
75252 Paris Cedex 05, France

Reçu le 20 Juin 1986; révisé le 10 Novembre 1986

Dans le présent travail nous étudions la réaction d'oxydo-réduction de l'aluminium dans l'eutectique fondu NaCl-KCl-LiCl à 723 K en se penchant plus particulièrement sur le problème de la détermination de la valeur du nombre, n , d'électrons échangés au cours de cette réaction. Deux types d'expériences sont réalisées, tout d'abord des déterminations de l'activité des ions aluminium par mesure de fém, puis des mesures de cinétique à l'aide de la méthode chronopotentiométrique sur une électrode d'argent. Nous avons constaté que l'analyse des courbes provenant de ces méthodes nécessite la connaissance des coefficients d'activité ainsi que la variation du coefficient de diffusion, en fonction de temps pour en déduire une valeur de n . La prise en compte de ces paramètres au cours de l'analyse des chronopotentiogrammes obtenus, conduit à des valeurs de n voisines de 3 conformément à la réaction d'oxydo-réduction de l'aluminium.

A study of the redox reaction of aluminium in a NaCl-KCl-LiCl melt at 723 K has been carried out with particular emphasis on the problem of determination of the number of electrons, n , exchanged during this reaction. Two types of experiments were performed, initially the determination of the aluminium ion activity by e.m.f. measurement and, secondly, investigation of the reaction kinetics using chronopotentiometry on a silver electrode. For analysis of the curves resulting from this method, a knowledge of the activity coefficients and of the variation of the diffusion coefficient with time is needed in order to derive a value for n . Taking into account these parameters, a value of n approximately equal to 3 was obtained for the aluminium redox reaction.

1. Introduction

Le dépôt ou la dissolution électrochimique de l'aluminium dans des bains de chloroaluminates a fait l'objet de nombreuses études [1-17] et différents auteurs ont signalé que la valeur du nombre d'électrons échangés pendant ces réactions d'oxydo-réduction était en général nettement inférieur à trois. Cette observation a d'ailleurs été effectuée dans différents électrolytes aqueux et organiques et dans les sels fondus. Cet ensemble de résultats a souvent été considéré comme une preuve de l'existence d'ions de valence inférieure à trois, tels que l'ion monovalent Al⁺ [2, 6]. Au cours d'expériences de détermination de mécanismes réactionnels en sels fondus par les méthodes électrochimiques impulsives, l'interprétation des résultats à partir des lois classiques, conduit à des valeurs de n variant de 1,7, à 2,5, la plupart des valeurs étant voisines de 2 [15-17].

Cependant l'existence des ions aluminium de valence inférieure à trois n'a pas pu être mise en évidence; les résultats observés sont attribués en particulier à la difficulté d'opérer avec des bains très

purs lors des déterminations coulométriques [6]. Les écarts à la valeur trois augmentent lorsque la densité du courant d'oxydo-réduction devient très faible. Dans le but d'examiner ce phénomène plus en détail nous nous proposons d'étudier le comportement des ions aluminium dans des bains de chlorures alcalins fondus.

Deux types d'expériences seront réalisées, tout d'abord des déterminations de l'activité des ions aluminium par mesure de fém, puis des mesures de cinétique à partir des méthodes électrochimiques impulsives.

2. Conditions expérimentales

L'ensemble du dispositif expérimental a été décrit dans des publications antérieures [18, 19]. Les bains sont préparés à partir de sels purs pour analyse Merck et sont ensuite déshydratés et traités sous atmosphère de chlore. Deux mélanges ont été utilisés: un mélange ternaire de chlorures alcalins (7,5 mol % NaCl, 37,5 mol % KCl et 55 mol % LiCl) et un mélange contenant du fluorure de lithium (7,8 mol % NaCl,

36,8 mol % KCl, 51,6 mol % LiCl et 3,8 mol % LiF). Le courant résiduel observé par voltammétrie cyclique sur une électrode de tungstène est de l'ordre de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ à 450°C .

L'introduction des ions aluminium s'effectue par dissolution anodique d'un barreau d'aluminium de haute pureté (Johnson Matthey), sous des densités de courant anodique de l'ordre de 20 mA cm^{-2} . Pendant cette dissolution la contre électrode utilisée est une électrode de chlore placée dans un compartiment séparé de l'électrolyte par un diaphragme en verre fritté (porosité N° 5, Pyrex). Après chaque dissolution un prélèvement est effectué et la quantité d'aluminium présente dans cette prise, est déterminée par la méthode gravimétrique (précipitation de Al_2O_3).

L'électrode de travail est constituée par un fil d'aluminium ($\phi = 1 \text{ mm}$) très pur dont la surface immergée dans le bain est de l'ordre de 1 cm^2 . L'électrode de référence est soit l'électrode Ag/AgCl ($5 \times 10^{-2} \text{ mol \% AgCl}$ dans l'eutectique LiCl-KCl), soit l'électrode de chlore.

Au cours des expériences utilisant les méthodes impulsives l'électrode de travail est un fil d'argent très pur et la contre électrode est constituée par un barreau d'aluminium de haute pureté.

3. Resultats

Les déterminations gravimétriques de l'aluminium contenu dans le bain fondu montrent qu'aux erreurs expérimentales près ($\pm 5\%$) la dissolution de l'aluminium par coulométrie correspond à l'échange de trois électrons. Signalons cependant que pour les fortes concentrations, $C > 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, de légères divergences apparaissent qui sont attribuées à l'évaporation de AlCl_3 .

On a représenté sur la Fig. 1 (courbe a) l'évolution de la fém de la pile Al/AlCl_3 dissout dans NaCl-KCl –

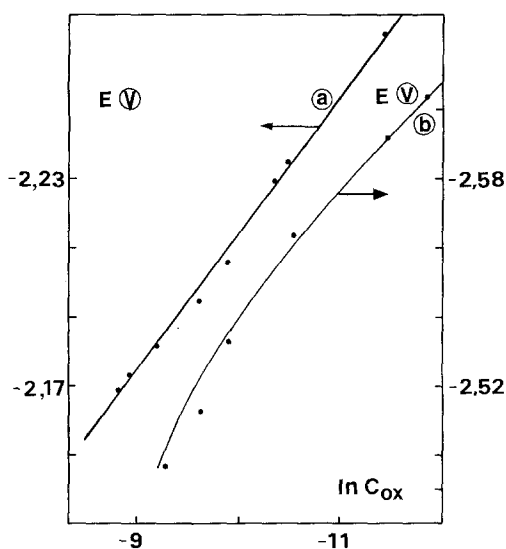


Fig. 1. Evolution de la fém en fonction de la concentration $C_{\text{Al}^{3+}}$ dans l'électrolyte (a) NaCl-KCl-LiCl et dans (b) NaCl-KCl-LiCl-LiF à 723 K . Concentration exprimées en mol cm^{-3} . ER: électrode de chlore.

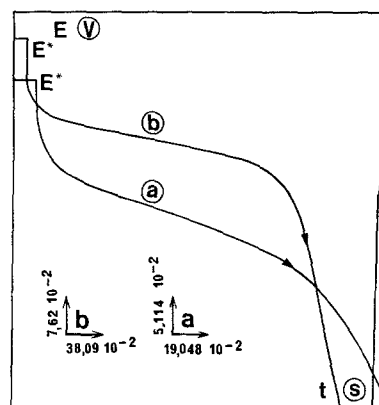


Fig. 2. Chronopotentiogrammes cathodiques $E = f(t)$ pour différentes conditions expérimentales dans l'électrolyte NaCl-KCl-LiCl . (a) $T = 723 \text{ K}$; $C_{\text{Al}^{3+}} = 1,082 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $\bar{T} = -2,3 \times 10^{-3} \text{ A}$; $S_{\text{Ag}} = 0,447 \text{ cm}^2$; $E^* = 0,25 \text{ V/Al}$. (b) $T = 723 \text{ K}$; $C_{\text{Al}^{3+}} = 1,038 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$; $\bar{T} = -0,015 \text{ A}$; $S_{\text{Ag}} = 0,447 \text{ cm}^2$; $E^* = 0,25 \text{ V/Al}$.

LiCl /électrode de chlore, en fonction de la concentration. Dans le cas où l'électrolyte contient des ions fluorures l'évolution de la fém est représentée par la courbe b. De même à titre d'exemple l'évolution du potentiel lors d'expériences effectuées à courant constant est représentée par les courbes de la Fig. 2.

4. Discussion

L'activité, a_{ox} , des ions aluminium dans l'électrolyte utilisé a été calculée à partir de la loi de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{ox}} \quad (1)$$

Conformément aux résultats des mesures coulométriques on considère que la réaction d'oxydo-réduction sur l'électrode d'aluminium correspond à un échange de trois électrons. La connaissance de la concentration en ions aluminium pour chaque fém mesurée permet de calculer les coefficients d'activité correspondants:

$$f_{\text{ox}} = \frac{a_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}} \quad (2)$$

Dans le but de connaître les variations de l'activité des ions aluminium dans le bain, l'évolution de $\ln f_{\text{ox}}$ a été représentée par un développement polynomial:

$$\ln f_{\text{ox}} = a_1 C_{\text{ox}} + a_2 C_{\text{ox}}^2 + a_3 C_{\text{ox}}^3 \quad (3)$$

La concentration volumique C_{ox} étant exprimée en mol l^{-1} .

La connaissance des fém et de la concentration ainsi que l'utilisation de la loi de Nernst et du développement ci-dessus, permet à l'aide d'un programme de moindres carrés de calculer les constantes a_1 , a_2 et a_3 et le potentiel standard E^0 à 723 K . Ces valeurs sont portées dans le Tableau 1 pour les deux électrolytes utilisés.

Conformément aux conventions habituellement utilisées dans les solutions, le coefficient f_{ox} tend vers l'unité pour les solutions infiniment diluées. Dans

Table 1: Valeurs des constantes a_1 , a_2 et a_3 du développement polynomial (Equation 3) et du potentiel standard E^0 à 723 K par rapport à l'électrode de chlore pour les deux électrolytes utilisés (les concentrations sont exprimées en mol l^{-1} dans le développement). Ces données sont valables pour des concentrations $C_{Al^{3+}}$ inférieures à 0,15 mol l^{-1}

Electrolyte	$E^0(V)$	a_1	a_2	a_3
NaCl-KCl-LiCl	-2,1930	75,0736	-662,688	2011,670
NaCl-KCl-LiCl-LiF	-2,5076	44,3271	-215,239	655,755

nos milieux il faut remarquer que contrairement au comportement généralement observé dans les solutions aqueuses les coefficients d'activité augmentent fortement lorsque la solution devient plus concentrée. Ceci est attribué à la forte complexation des ions Al^{3+} par les anions, cette complexation étant d'autant plus importante que la solution de Al^{3+} est diluée. La nature de l'électrolyte influence également le comportement des ions aluminium, ainsi pour une même concentration C_{ox} la fém de l'électrode d'aluminium est nettement plus négative dans les bains contenant des fluorures. Une observation analogue a été effectuée par Inman *et al.* [20] qui ont déterminé l'influence de la concentration des ions F^- sur le potentiel de l'électrode d'aluminium dans des bains LiCl-KCl.

Ce résultat est attribué à la plus forte tendance des ions fluorures à complexer les ions Al^{3+} . La différence d'enthalpie libre ΔG_c à 450°C entre le complexe en milieu chlorure et le complexe en milieu fluorure en solution diluée peut-être estimée à partir des différences entre les potentiels standard:

$$\Delta G_c = [E_{(Cl)}^0 - E_{(F)}^0]nF \quad (4)$$

soit d'après les valeurs du Tableau 1: $\Delta G_c = 92$ kJ.

Les bains contenant des ions fluorures sont souvent utilisés pour l'étude du comportement électrochimique de divers métaux; en effet la présence d'ions fluorures favorise la dissolution des couches d'oxydes éventuellement présents à la surface du métal.

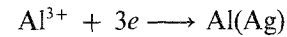
La connaissance de l'activité des ions aluminium permet également de préciser l'analyse des résultats obtenus au cours des expériences de cinétique électrochimique concernant la réaction d'oxydo-réduction de l'aluminium. Il a été montré précédemment [15-17] que cette réaction était rapide et essentiellement contrôlée par la diffusion ionique. La mesure du coefficient de diffusion, D_{ox} , des ions aluminium a été effectuée à partir des méthodes impulsives et en particulier par chronopotentiométrie [17]. Au cours de ces mesures il a été montré par une analyse classique que le nombre apparent d'électrons échangés était voisin de deux, bien qu'aucune anomalie n'apparaisse dans le chronopotentiogramme pour signaler l'existence d'espèces électroactives de valence intermédiaire.

L'examen des chronopotentiogrammes a été repris d'une manière plus détaillée. Il faut en effet effectuer deux remarques importantes concernant ces mesures. Tout d'abord, compte tenu des résultats obtenus dans le présent travail, il n'est pas correct d'assimiler l'activité de l'ion Al^{3+} à sa concentration et il faut introduire le coefficient d'activité dans le calcul

de l'évolution du potentiel pendant le passage de l'impulsion du courant.

D'autre part des expériences préliminaires ont montré que l'obtention des résultats reproductibles nécessitait l'emploi d'électrodes d'argent. En effet sur des électrodes inertes ou sur électrodes d'aluminium il a été observé que le dépôt s'effectuait sous forme dendritique ce qui modifiait considérablement la surface active; de même l'utilisation d'électrodes de platine n'est pas satisfaisante par suite de la formation de composés définis [15, 16]. Avec l'argent, l'aluminium forme une solution solide qui permet une bonne exploitation des mesures. Cependant les propriétés physico-chimiques de cette solution solide doivent être prises en compte dans l'exploitation des résultats lorsque cette électrode est utilisée.

Par exemple la réaction:



est contrôlée d'une part par la diffusion des ions Al^{3+} dans l'électrolyte mais également par la diffusion de l'aluminium dans l'argent, comme cela a été montré dans un précédent travail [19].

Dans ce cas, le potentiel de l'électrode de travail pendant le passage d'une impulsion du courant constant, est donné par l'expression:

$$E - E_{ref} = \frac{RT}{nF} \left\{ \ln \frac{f_{ox}}{f_{ox}^* f_{red} C_{red}^*} + \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} - \ln \left[1 + \frac{C_{ox}^*}{C_{red}^*} \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (6)$$

l'électrode de référence étant constituée par un barreau d'aluminium pur. Les astérisques sont relatifs aux grandeurs à l'équilibre. Dans le traitement de l'activité des alliages métalliques nous avons introduit le facteur f_{red} qui relie l'activité à la concentration C_{red} ($a_{red} = f_{red} C_{red}$). Par convention le produit $f_{red} C_{red}$ est égal à l'unité pour le métal pur.

Quand la quantité $(C_{ox}^*/C_{red}^*) (D_{ox}/D_{red})^{1/2} (t/\tau)^{1/2}$ est bien supérieure à l'unité l'expression précédente se simplifie:

$$E - E_{ref} = - \frac{RT}{nF} \ln C_{ox}^* \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} + \frac{RT}{nF} \left[\ln \frac{f_{ox}}{f_{ox}^* f_{red}} + \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right] \quad (7)$$

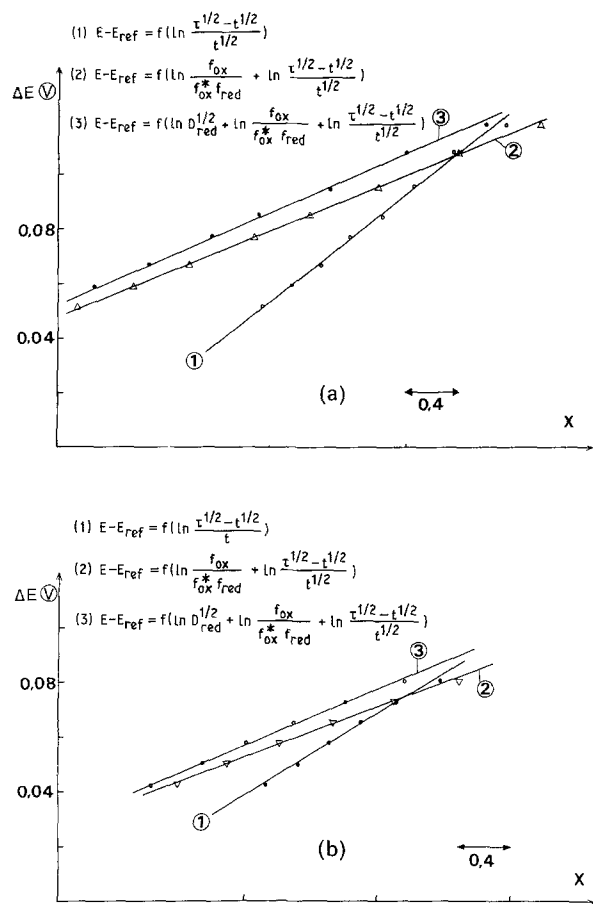


Fig. 3. Etude du nombre d'électrons échangés dans l'électrolyte NaCl-KCl-LiCl. (a) Evolution du potentiel $E - E_{ref}$ de l'électrode de travail relative à la courbe a de la Fig. 2 (abscisses décalées mais même échelle). Le nombre n déduit de la courbe 1 est égal à 1,64, de la courbe 2, à 3,18 et de la courbe 3, à 3,07. $T = 723$ K. (b) Evolution du potentiel $E - E_{ref}$ de l'électrode de travail relative à la courbe b de la Fig. 2 (abscisses décalées mais même échelle). Le nombre n déduit de la courbe 1 est égal à 2,04, de la courbe 2 à 3,44 et de la courbe 3 à 2,97. $T = 723$ K.

On constate que l'analyse de la courbe nécessite la connaissance des coefficients d'activité et en particulier que l'exploitation classique de la variation de potentiel en fonction de la seule quantité $(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}$ n'est pas suffisante pour en déduire une valeur de n .

Nous avons présenté sur les Figs 3A et B trois courbes représentant différentes exploitations des chronopotentiogrammes de la Fig. 2. La première courbe est calculée à partir de l'équation classique (voir la légende des Fig 3A et B), la deuxième tient compte de l'influence du coefficient d'activité, f_{ox} mesuré dans le présent travail et de f_{red} [19] et la troisième comprend l'ensemble des corrections introduites dans Equation 7.

Ainsi l'analyse des chronopotentiogrammes conduit à des valeurs de n voisines de 3 conformément à la réaction d'oxydo-réduction de l'aluminium. La prise en compte des coefficients d'activité f_{ox} des ions

aluminium dissous dans l'électrolyte s'avère importante pour l'analyse des réactions utilisant l'oxydo-réduction de l'aluminium. Cette variation d'activité intervient par exemple dans la détermination des propriétés de transport de l'ion Al^{3+} à partir des techniques impulsives. Le présent travail montre également l'intérêt de ces mesures dans l'étude des phénomènes d'interdiffusion métallique par les méthodes électrochimiques [21]. Enfin l'évolution de l'activité est utile pour déterminer le potentiel standard du couple Al/Al^{3+} en milieu fondu, la simple extrapolation linéaire du potentiel en fonction de $\ln C$ s'avérant parfois délicate [22].

Remerciement

Nous remercions l'Office de Coopération en Education de la Communauté Européenne pour le soutien qu'il apporte à ce programme. Contrat: JSP-85-358-GR.

References

- [1] B. Tremillon et G. Letisse, *J. Electroanal. Chem.* **17** (1968) 371.
- [2] B. S. Del Duca, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 405.
- [3] R. C. Howie et D. W. Macmillan, *J. Appl. Electrochem.* **2** (1972) 217.
- [4] G. L. Holleck et J. Giner, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1161.
- [5] L. G. Boxall, H. L. Jones et R. A. Osteryoung, *ibid.* **120** (1973) 223.
- [6] R. J. Gale et R. A. Osteryoung, *ibid.* **121** (1974) 983.
- [7] B. Nayak et M. M. Misra, *J. Appl. Electrochem.* **7** (1977) 45.
- [8] P. B. Brekke, J. H. Von Barner et N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1372.
- [9] R. Ødegard, A. Bjørgum, A. Sterten, J. Thonstad et R. Tunold, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 1595.
- [10] K. Reuhl et H. Wendt, Proceedings of the 1st Intern. Symp. on Molten Salt Chem. and Technol., 20-22 April (1983) B-103, p. 9, Edit. Organising Committee (Pr. Watanabe) Kyoto.
- [11] H. A. Øye, *ibid.* B-101, p. 1.
- [12] A. Bjørgum, A. Sterten, J. Thonstad, R. Tunold et R. Ødegard, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 975.
- [13] R. Marassi et S. Zamponi, JESF '85 Padova, 3-5 Juin (1985) p. 53, Edit. Inst. di Chim. Anal. dell Univ. Padova.
- [14] J. N. Jovicevic et V. D. Jovic, Symp. Molten Salts, Las Vegas, 13-18 October 1985, p. 11010.
- [15] Y. Chrysoulakis et S. Kalogeropoulou, *J. Appl. Electrochem.* **15** (1985) 267.
- [16] Y. Chrysoulakis et A. Alexopoulou, *Métaux-Corrosion-Industrie* **703** (1984) 3.
- [17] Y. Chrysoulakis et S. Kalogeropoulou, *J. Appl. Electrochem.* sous presse.
- [18] F. Lantelme, J. P. Hanselin et M. Chemla, *Electrochim. Acta* **22** (1977) 1113.
- [19] Y. Chrysoulakis, F. Lantelme, A. Alexopoulou, S. Kalogeropoulou et M. Chemla, *Electrochim. Acta* **32** (1987) 699.
- [20] D. Inman, J. C. Legey et R. Spencer, *J. Appl. Electrochem.* **8** (1978) 273.
- [21] F. Lantelme, Y. Iwadata, Y. Shi et M. Chemla, *J. Electroanal. Chem.* **187** (1985) 229.
- [22] H. A. Laitinen et C. H. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 1015.