

Réduction électrochimique du trichloro-1,1,2-trifluoroéthane: étude de la corrosion chimique de cathodes de zinc

A. SAVALL, S. DALBÉRA

Laboratoire de Chimie-Physique et Electrochimie, URA CNRS 192, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France

R. ABDELHEDI, M. L. BOUGUERRA

Faculté des Sciences, Campus Universitaire, Le Belvédère, 1060 Tunis, Tunisie

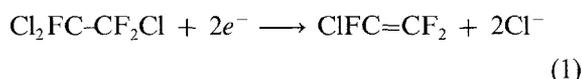
Received 20 April 1989; revised 2 January 1990

La corrosion chimique de cathodes de zinc massif ou recouvertes de zinc, utilisées dans les procédés de fabrication électrochimique du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) par réduction du trichloro-1,1,2-trifluoroéthylène (TCTFE) est étudiée lorsque ces électrodes sont maintenues sous polarisation cathodique. Sur électrode statique, la corrosion chimique de cathodes de zinc dans des solutions aqueuses à 90% en volume de méthanol, contenant 2 moles par litre de TCTFE et du chlorure d'ammonium 0.2 M, provoque des crevasses profondes et se produit même sous une densité de courant de 1000 A m^{-2} . L'amorce de cette attaque est vraisemblablement due à l'hétérogénéité locale de la distribution du courant en raison du dégagement gazeux. L'étude à l'aide d'un disque tournant de platine recouvert de zinc montre que, pour $\eta = 200 \text{ mV}$, la vitesse de corrosion du zinc, dans le mélange eau-méthanol saturé en TCTFE, diminue si la concentration du chlorure d'ammonium augmente de 0.2 à 0.9 M. On admet que sous polarisation cathodique l'adsorption de l'ion ammonium favorise la réduction électrochimique du TCTFE au détriment de la réduction chimique par le zinc. On montre que dans le cas d'un disque tournant recouvert de zinc, l'augmentation de la polarisation diminue la vitesse de corrosion. Il existe une densité de courant critique pour laquelle la vitesse de dissolution du zinc est égale à sa vitesse de redéposition. Au-dessus de cette valeur l'hydroxyde de zinc précipite. La détermination du rendement en courant, par des mesures de perte de masse de l'électrode au cours de l'électrolyse, montre qu'il y a compétition entre la réduction électrochimique directe du TCTFE et sa réduction par le zinc pour les faibles densités de courant ($< 250 \text{ A m}^{-2}$). A 25° C , lorsque la densité de courant dépasse 300 A m^{-2} , la réduction électrochimique indirecte du TCTFE (2 M dans le mélange à 90% de MeOH), par la médiation du zinc, devient prépondérante.

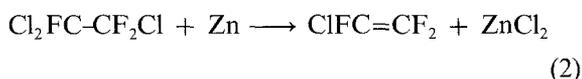
The chemical corrosion of solid zinc or zinc-plated cathodes used in the electrochemical manufacture of CTFE by reduction of TCTFE has been studied under cathodic polarisation. Static zinc cathodes in aqueous solutions, 90% by volume, containing TCTFE 2 M and ammonium chloride 0.2 M are strongly corroded (causing deep crevices) even at a current density of 1000 A m^{-2} . This attack is apparently triggered by local heterogeneities in the current distribution due to gas evolution. A study with a rotating disc of zinc-coated platinum shows that, for $\eta = 200 \text{ mV}$, the rate of zinc corrosion, in the water-methanol mixture saturated with TCTFE, decreases as the ammonium chloride concentration is varied from 0.2 to 0.9 M. It is assumed that under cathodic polarisation, the adsorption of the ammonium ion promotes the electrochemical reduction of the TCTFE at the expense of the chemical reduction by the zinc. It is shown that in the case of a zinc-coated rotating disc, an increase in the polarisation reduces the rate of corrosion. There is a critical current density for which the rate of zinc dissolution is equal to the rate of redeposition. Above this value, zinc hydroxide is precipitated. When the current yield is determined by measuring the loss of mass of the electrode during electrolysis, it is found that there is competition between the direct electrochemical reduction of TCTFE and its chemical reduction by the zinc at low current densities ($< 250 \text{ A m}^{-2}$). At 25° C , when the current density is greater than 300 A m^{-2} , the indirect electrochemical reduction of TCTFE (2 M in the 90% methanol mixture), by zinc mediation, is predominant.

1. Introduction

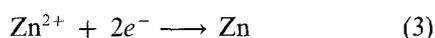
Le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), monomère d'intérêt industriel, peut être obtenu par réduction électrochimique du trichloro-1,1,2 trifluoroéthane (TCTFE) [1-8]. La réaction peut être schématisée par l'équation:



Les études cinétiques révèlent que le zinc est un matériau d'électrode efficace pour cette réduction [4-8]. Toutefois, dans certaines conditions et en particulier en présence de chlorure d'ammonium [4-6, 8, 9], ce métal est chimiquement très réactif vis-à-vis du TCTFE:



Tout comme dans la réaction électrochimique indirecte [1, 4-8], le zinc peut être alors régénéré simultanément sur la cathode:



Au total, trois réactions sont donc possibles dans le cadre de la réduction électrochimique du TCTFE sur électrode de zinc.

Les études d'électrolyses préparatives du CTFE par réduction du TCTFE sur cathode de zinc ont montré que ces électrodes sont toujours corrodées; elles peuvent même parfois présenter d'importants changements de morphologie [4, 6]. L'attaque du zinc résulte des mécanismes d'oxydation chimique, d'une part, sous l'action du TCTFE, et d'autre part, en raison de l'acidité du chlorure d'ammonium dissous dans le milieu.

Nous avons entrepris l'étude cinétique de la corrosion d'électrodes de zinc afin de déterminer le rôle des paramètres contrôlables caractérisant le régime d'électrolyse et l'influence de la composition du milieu électrolytique. Les mesures sont effectuées sous différentes conditions de polarisation dans des milieux couramment utilisés dans les procédés d'électrolyse préparative de CTFE étudiés au Laboratoire [4-6, 8]. Le mélange eau-méthanol étant un solvant qui convient particulièrement pour la réduction du TCTFE [4-6, 8, 10, 11], la présente étude a été réalisée en utilisant des mélanges à 80 ou 90% en

volume de méthanol, saturés en TCTFE, et contenant du chlorure d'ammonium.

2. Techniques expérimentales

2.1. Conditions d'électrolyse

Les essais d'électrolyse de TCTFE sont effectués dans différentes conditions opératoires résumées dans le Tableau 1. Quatre séries d'expériences sont réalisées avec des solutions préparées à partir de mélanges eau-méthanol à 80 ou 90% en volume de méthanol. Dans tous les cas, le chlorure d'ammonium est utilisé comme électrolyte.

Les électrolyses sont effectuées sur des cathodes de zinc massif ou constituées d'un substrat métallique (acier, cuivre ou platine) zingué. Pour opérer dans des conditions hydrodynamiques bien définies on a utilisé des électrodes tournantes en forme de disque ou d'hémisphère. Ce dernier présente l'avantage d'une grande surface et permet en conséquence une mesure de masse précise des quantités de zinc déposée ou dissoute.

Chaque électrode est polarisée immédiatement après avoir été plongée dans l'électrolyte. Pour les électrolyses en mode potentiostatique l'extrémité du capillaire de Luggin (cathétère Dénucath en téflon de 1 mm de diamètre, Plastimed, France) est située à environ 2 mm de l'électrode de travail. On peut estimer, à partir de l'ordre de grandeur de la chute ohmique non compensée dans une cellule de laboratoire avec électrode tournante [12] et des valeurs de la conductivité des solutions utilisées [6], que l'écart entre la surtension effective et la surtension mesurée est inférieure à 20 mV pour une densité de courant de 200 A m^{-2} dans le milieu le moins conducteur utilisé (méthanol 90%, NH_4Cl 0.2 M, TCTFE 2 M). Les cellules d'électrolyse sont à deux compartiments et contiennent de 40 à 100 ml de catholyte saturé en TCTFE. Pour les électrolyses de longue durée la solution anodique est lentement renouvelée afin d'éviter la diffusion à travers le diaphragme du chlore formé à l'anode.

2.2. Dépôts électrolytiques de zinc

Les conditions opératoires mises au point permettent d'obtenir un dépôt compact présentant une surface

Table 1. Conditions d'étude de la corrosion d'électrodes de zinc au cours de la réduction électrochimique de TCTFE

Série d'essais	1	2	3	4
Electrode	Plaque de zinc. Statique	Cylindre de cuivre ou acier zingué statique	Hémisphère tournant. Cuivre zingué	Disque tournant. Platine zingué
Mesure du zinc dissous	Absorption atomique	Absorption atomique	Perte de masse	Coulométrie
Electrolyse	Intentiostatique	Intentio- et Potentiostatique	Intentiostatique	Intentiostatique

lisse à l'œil nu. Le dépôt s'effectue dans des solutions aqueuses contenant ZnCl_2 1 M et NH_4Cl 0.2 M sous une densité de courant de 380 A m^{-2} et pour une vitesse de rotation de $500 \text{ tours min}^{-1}$. Sur l'hémisphère de cuivre (Tableau 1; série 3) préalablement décapé avec HCl 6 M, puis poli à la toile émeri fine (00), on dépose 50 mg environ de zinc avant chaque opération d'électrolyse de TCTFE. Sur le disque de platine (Tableau 1; série 4) le passage d'une quantité d'électricité de 1,200 coulombs, dans la solution parfaitement désaérée, permet théoriquement un dépôt de 4,07 mg. On a vérifié que la quantité d'électricité nécessaire à la redissolution anodique de ce même dépôt, en solution aqueuse NaCl 0.1 M, est la même à $\pm 0.03 \text{ C}$. Sur les électrodes statiques en cuivre ou en acier de la série 2 (Tableau 1) un dépôt compact de zinc de 20 mg est obtenu sous 300 A m^{-2} .

2.3. Mesure de la perte de masse de zinc

Pour les essais de la série 1, l'électrolyse du TCTFE a lieu sur électrode statique en zinc massif et la concentration d'ions zinc en solution est mesurée par absorption atomique au terme de l'opération, après dilution convenable. Pour les essais de la série 2, des prélèvements de la solution sont effectués régulièrement en cours d'électrolyse, puis analysés.

La quantité de zinc dissous au cours de l'électrolyse sur électrode tournante (série 3, Tableau 1) est déterminée par pesée de l'embout avant et après électrolyse. Ces masses sont connues avec une incertitude de 0.1 mg. Dans le cas des essais de la quatrième série, la masse de zinc dissoute est mesurée à la fin d'une électrolyse, par coulométrie, au cours de la redissolution anodique du zinc restant, dans une solution aqueuse NaCl 0.1 M.

3. Résultats et discussions

3.1. Electrolyses sur cathode statique

Les résultats de la première série d'essais sont regroupés dans le Tableau 2. La quantité de zinc dissous est

Tableau 2. Corrosion d'électrodes de zinc. Méthanol 90% vol.; $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.2 \text{ M}$; $[\text{TCTFE}] = 2 \text{ M}$; volume solution 40 ml; surface électrode 3 cm^2 ; $t = 20^\circ \text{ C}$

No d'électrode	No d'essai	Densité de courant (A m^{-2})	Durée (min)	$[\text{Zn dissous}]$ ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)
Electrode 1	1	1000	320	0.137
	2	0	300	1.280
	3	0	360	1.730
	4	500	260	0.447
	5	500	240	0.568
	6	50	330	0.936
Electrode 2	1	400	345	0.244
	2	300	390	0.361
	3	200	390	2.590
	4	150	300	4.470

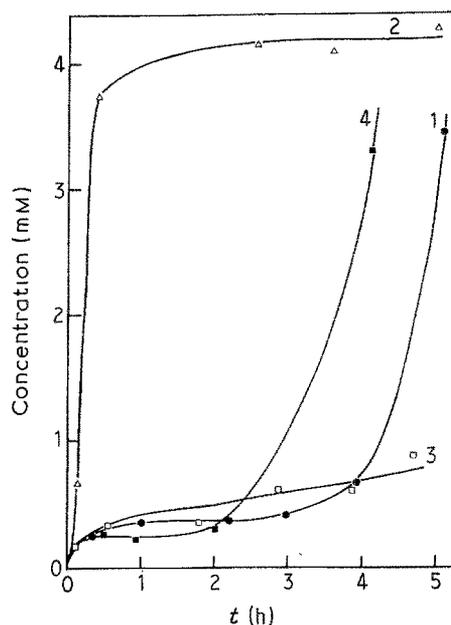


Fig. 1. Evolution de la concentration en Zn^{2+} lors de l'électrolyse du TCTFE à intensité imposée. Electrode d'acier zingué (dépôt 28 mg; surface 1 cm^2). MeOH 90%; $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.2 \text{ M}$; volume de catholyte: 40 ml; $t = 20^\circ \text{ C}$. (1) $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; (2) $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$; (3) $i = 200 \text{ mA cm}^{-2}$; (4) $i = 300 \text{ mA cm}^{-2}$. Durée écoulée entre le dépôt de zinc et l'utilisation: (1) et (4): 15 h; (2): 10 min; (3): 48 h.

mesurée au terme d'électrolyses d'une durée variant de 4 h à 6.5 h. Quelle que soit la valeur imposée de la densité de courant, il y a toujours passage de zinc en solution. La quantité dissoute augmente lorsque la densité de courant diminue. Pour certains essais de longue durée ($t > 6 \text{ h}$), il peut se produire une attaque en profondeur qui se traduit par l'apparition de crevasses à la surface de l'électrode. Les essais ont donc été poursuivis dans la deuxième série avec des électrodes présentant un dépôt de zinc renouvelé à chaque opération selon le protocole décrit précédemment.

Les Figs 1 et 2 représentent la variation de la concentration en ions Zn^{2+} au cours de l'électrolyse sur cathode d'acier zingué de solutions eau-méthanol (90% vol.) saturée en TCTFE (série d'essais no 2).

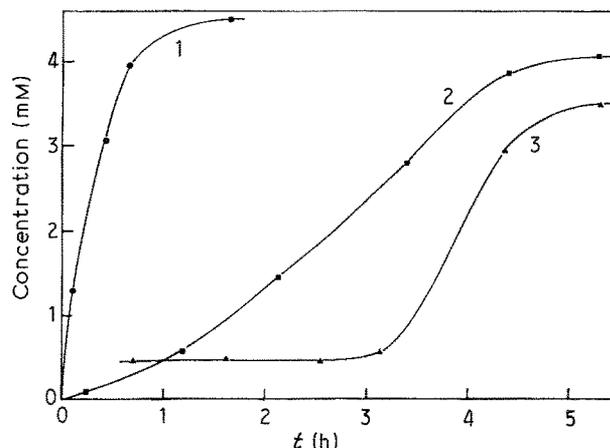


Fig. 2. Evolution de la concentration en Zn^{2+} lors de l'électrolyse du TCTFE à surtension imposée ($\eta = 0.7 \text{ V}$). Cathode d'acier zingué (dépôt 28 mg; surface 1 cm^2). MeOH 90%; $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.2 \text{ M}$; $[\text{TCTFE}] = 2.1 \text{ M}$; volume catholyte: 40 ml; $t = 20^\circ \text{ C}$. Influence du temps passé entre le dépôt de zinc et l'utilisation (1) 10 min; (2) 15 h; (3) 48 h.

Dans certains cas il existe une période de latence durant laquelle la concentration en ions Zn^{2+} reste faible. Cette période peut durer plus de trois heures et ne pas être corrélée à la valeur de la densité de courant imposée (Fig. 1). Par contre, le temps écoulé entre le dépôt et l'électrolyse joue un rôle important. Les courbes 1, 3 et 4 de la Fig. 1 sont relatives à des électrolyses intensostatiques effectuées avec des cathodes pour lesquelles le zinc a été déposé depuis 15 h au moins tandis que la courbe 2 correspond à une utilisation consécutive au dépôt de zinc. Les électrolyses potentiostatiques dont les résultats sont présentés sur la Fig. 2 confirment que plus le dépôt de zinc est utilisé rapidement plus la concentration de zinc en solution augmente rapidement. Notons que ces électrolyses sont effectuées pour une surtension (0.7 V) telle que la réduction du zinc soit en principe irréversible.

En résumé, la corrosion d'une électrode statique de zinc par le TCTFE a lieu sous continuelle polarisation cathodique, même sous forte densité de courant. En d'autres termes, quelles que soient les conditions opératoires une fraction du zinc dissous n'est pas redéposée.

Les expériences précédentes montrent que l'attaque chimique se produit préférentiellement sur certaines zones; l'origine de ce phénomène peut être attribuée à la présence des bulles de gaz ($H_2 + CTFE$) qui se forment à la surface de l'électrode. Or la présence de bulles de gaz au contact de l'électrode perturbe la distribution locale du courant [13-17]. Sides et Tobias [13, 14], Vogt [15, 16] ainsi que Lanzi et Savinell [17] ont montré que le rideau de bulles gazeuses formées à la surface d'une électrode accroît considérablement la chute ohmique dans la cellule par suite des profondes modifications qu'il provoque dans la forme des lignes de courant. En particulier, Sides et Tobias [14] ont montré que sur le plan de l'électrode, à une distance du point de contact de la bulle inférieure ou égale à 30% du rayon, la densité de courant est inférieure à 1% de

sa valeur non perturbée. Il en résulte que pour tout régime d'électrolyse, une fraction de la surface de l'électrode équivalente à 10% de la section totale des bulles formant le rideau est soumise à une surtension négligeable. La corrosion chimique du zinc par le TCTFE s'effectue donc préférentiellement dans ces zones non polarisées. D'autre part, la turbulence provoquée par le développement et le détachement des bulles favorise le transfert des ions Zn^{2+} vers le sein de la solution [18-23]. En outre, à l'intérieur d'une piqûre ou d'une crevasse, la dissolution du zinc n'est pas compensée par électrocristallisation du fait de l'augmentation locale du potentiel de travail.

L'étude cinétique de la corrosion a été poursuivie sur électrode tournante de manière à limiter les perturbations liées à la présence d'un rideau de bulles de gaz à la surface de l'électrode de zinc.

3.2. Corrosion de dépôts de zinc sur électrode tournante de zinc

Le but de cette étude est de déterminer les conditions électrochimiques pour lesquelles la corrosion du zinc peut être compensée par électrocristallisation. Cet objectif nécessite d'opérer dans des conditions strictes pour lesquelles le dégagement des bulles de gaz ne perturbe pas la distribution locale de la densité de courant.

3.2.1. Influence de la concentration du chlorure d'ammonium. Il a été montré [4, 6, 24] que dans le milieu étudié, le chlorure d'ammonium, employé comme électrolyte, joue d'une part, un rôle catalytique vis-à-vis de la réaction chimique (2), et d'autre part, une action médiatrice dans la réduction électrochimique du TCTFE (1).

La courbe 1 de la Fig. 3 montre, en l'absence de polarisation, l'influence de la concentration du chlorure d'ammonium sur la vitesse de dissolution du zinc déposé sur un disque tournant de platine (série 4, Tableau 1). Dans ces conditions, la vitesse de corrosion chimique du zinc augmente très rapidement lorsque la concentration de NH_4Cl passe de 0 à 0.1 M. La vitesse de dissolution se stabilise pour des concentrations supérieures à 0.2 M.

La présence de chlorure d'ammonium en solution élimine la période de latence observée dans la réaction chimique entre le zinc et le TCTFE [4]. Cette action initiatrice observée pour d'autres sels d'ammonium, mais toutefois avec une intensité moindre [4], doit être associée au caractère acide de l'ion ammonium qui active la surface réactionnelle du zinc par destruction de la couche d'oxyde de nature passivante recouvrant ce métal [25]. Ce comportement de l'ion ammonium est illustré sur la Fig. 4. La courbe 7 montre qu'en l'absence de polarisation, le zinc se dissout assez lentement dans une solution eau-méthanol contenant NH_4Cl 1 M.

D'autre part, la courbe 2 de la Fig. 3 montre que lorsque l'électrode est polarisée ($\eta = 200$ mV) la

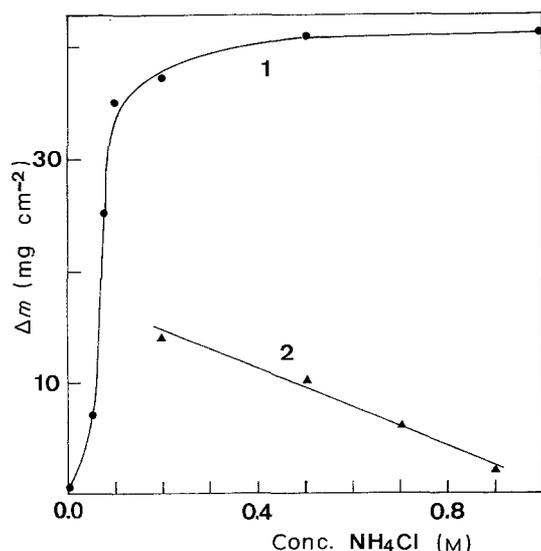


Fig. 3. Vitesse de dissolution du zinc dans une solution de MeOH à 80% en fonction de la concentration de NH_4Cl . Solutions saturées en TCTFE: concentrations comprises entre 0.58 M et 0.48 M lorsque $[NH_4Cl]$ varie de 0 à 1 M. $t = 20^\circ C$; $\omega = 1000$ tours min^{-1} ; durée: 1 h; (1) $\eta = 0$; (2) $\eta = 200$ mV.

vitesse de corrosion du zinc diminue quand la concentration en chlorure d'ammonium augmente. Or, il est montré par ailleurs [24] que le chlorure d'ammonium joue un rôle médiateur dans le transfert de charges entre la cathode de zinc et les molécules de TCTFE. On peut donc admettre que sous polarisation cathodique le taux de recouvrement de la surface de zinc par les ions ammonium augmente avec la concentration de ces derniers, ce qui en conséquence empêche le contact direct entre le zinc et le TCTFE.

En résumé, lorsque l'on augmente la concentration en NH_4Cl de 0.2 à 0.9 M le mécanisme de transfert de charge se modifie: la vitesse de la réaction chimique (2) limitée par la disponibilité de la surface diminue au profit de la réaction électrochimique (1) catalysée par l'ion ammonium.

3.2.2. Influence de la polarisation. Les résultats de l'étude de la corrosion d'une électrode de platine zingué, maintenue à potentiel constant, sont présentés sur la Fig. 4. La solution constituée d'un mélange eau-méthanol (20-80% vol.) contient du chlorure d'ammonium 0.5 M et du TCTFE 0.5 M (saturation). A très faible valeur de la surtension (0-50 mV; courbes 1 et 2, Fig. 4), la vitesse de dissolution du zinc est la plus élevée; elle demeure constante pendant la dissolution de la moitié au moins de la quantité de zinc déposé. Lorsque la surtension cathodique augmente la masse de zinc dissoute diminue pour une durée d'électrolyse déterminée.

Des variations de vitesse de dissolution se produisent au cours du temps lorsque l'on augmente la surtension ($\eta \geq 100$ mV). Ces variations de la vitesse de corrosion sont probablement dues à une hétérogénéité de l'état de la surface du zinc. Dans un premier temps, les zones sensibles de la surface du zinc réagissent chimiquement avec le TCTFE. Après leur disparition, la vitesse de dissolution s'annule jusqu'à la formation et/ou le

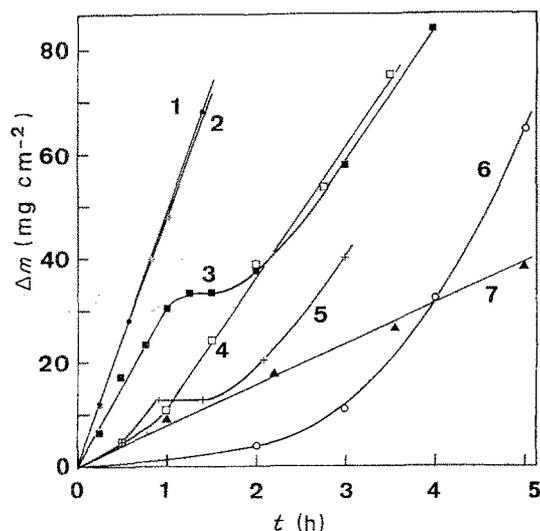


Fig. 4. Variation de la masse de zinc dissoute dans une solution de MeOH à 80% au cours du temps. Zinc déposé sur disque tournant de platine. $t = 20^\circ\text{C}$; $\omega = 1000$ tours min^{-1} . $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.5$ M; $[\text{TCTFE}] = 0.4$ M; (1) $\eta = 0$ mV; (2) $\eta = 50$ mV; (3) $\eta = 100$ mV; (4) $\eta = 150$ mV; (5) $\eta = 200$ mV. $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.9$ M; $[\text{TCTFE}] = 0.45$ M; (6) $\eta = 200$ mV. $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1$ M; $[\text{TCTFE}] = 0.0$ M; (7) $\eta = 0$ mV.

développement de nouveaux germes. D'autre part, pour une valeur de η égale à 200 mV la vitesse de dissolution du zinc diminue lorsque la concentration en chlorure d'ammonium augmente (courbes 5 et 6; Fig. 4). Ce comportement est en accord avec l'effet ralentisseur de la réaction chimique (2) dû à l'adsorption de l'ion ammonium.

3.2.3. Electrolyse intensiostatique sur hémisphère tournant de cuivre zingué. Les électrolyses de la série 3 (Tableau 1) sont réalisées sur un hémisphère tournant de cuivre préalablement zingué. L'électrode fraîchement préparée est immédiatement utilisée afin d'éviter la période de latence (cf. Figs 1 et 2). La durée des électrolyses est limitée à une heure de manière à éviter une attaque en profondeur de la couche de zinc.

La vitesse de corrosion chimique du zinc est mesurée dans des solutions constituées d'un mélange d'eau et de méthanol (90% vol.) contenant NH_4Cl 0.2 M et saturées en TCTFE (2.1 M). A la vitesse de rotation de 1000 tours min^{-1} la perte de masse de zinc est de 37 $\text{mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ à 25°C , et de 58 $\text{mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ à 35°C (points M et N; Fig. 5). L'énergie d'activation correspondante est de 34 kJ mol^{-1} .

Les résultats des électrolyses réalisées à 25°C et à 35°C sont regroupés sur la Fig. 5. A température constante, la perte de masse de zinc diminue lorsque la densité de courant augmente. Les courbes 1 et 2 de la Fig. 5 dénotent des variations identiques. Pour une même densité de courant, la perte de masse de zinc est plus importante à 35°C qu'à 25°C . A partir d'une certaine valeur de la densité de courant, la masse de la cathode reste inchangée au cours de l'électrolyse. Pour cette valeur critique de la densité de courant, le

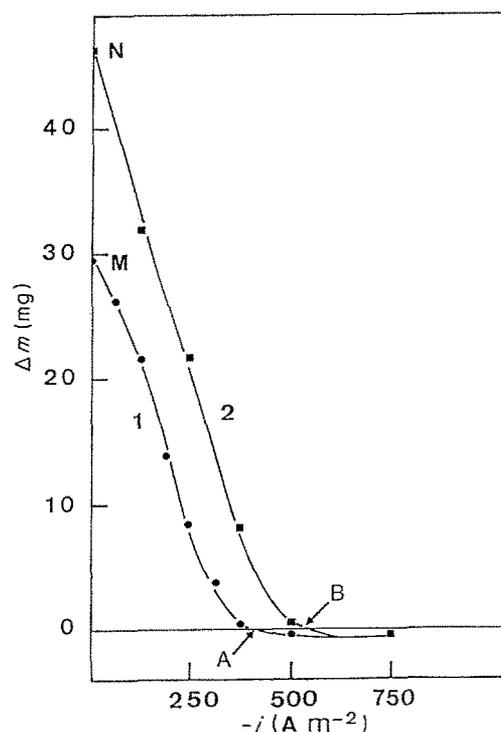


Fig. 5. Perte de masse Δm de l'hémisphère zingué lors de l'électrolyse à courant contrôlé. MeOH 90%; $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.2$ M; $[\text{TCTFE}] = 2.1$ M; $\omega = 1000$ tours min^{-1} . Durée de l'électrolyse: 1 h; surface cathode: 0.8 cm^2 . (1) 25°C ; (2) 35°C .

potentiel de la cathode est suffisamment négatif pour que le zinc soit totalement retenu par réduction avant qu'il diffuse vers la solution. Lorsque la densité de courant est inférieure à la valeur critique, le zinc dissous n'est que partiellement électrocristallisé. Cette valeur critique de la densité de courant est égale à 380 A m^{-2} à 25°C et à 505 A m^{-2} à 35°C (points A et B de la Fig. 5). De plus, pour les valeurs les plus élevées de la densité de courant la masse de l'électrode augmente très légèrement. Cette augmentation provient de la formation à la surface de l'électrode d'un dépôt blanc d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ visible au microscope et identifié par ses propriétés amphotères. Ce dépôt est particulièrement abondant lorsque l'on effectue l'électrolyse sur électrode stagnante. A forte densité de courant, la concentration superficielle $\text{C}_{\text{OH}^-}^0$ des ions hydroxyle libérés par la réduction de l'eau devient suffisante pour précipiter les ions Zn^{2+} formés simultanément (cf. Annexe).

3.2.4. *Mécanisme de la corrosion du zinc.* Le courant traversant la cathode est utilisé pour (Fig. 6):

- la réduction électrochimique du TCTFE (Réaction (1)) par la médiation des ions NH_4^+ présents dans le milieu,
- l'électrocristallisation des ions Zn^{2+} libérés par la réaction chimique (2),
- la réduction de l'eau contenue dans le solvant:



Les courbes de la Fig. 5 montrent que l'efficacité du dépôt de zinc augmente avec la densité de courant. On peut exprimer plus précisément cette efficacité en termes de rendement faradique en admettant que, sous polarisation cathodique et à cette concentration en chlorure d'ammonium, la vitesse de dissolution chimique du zinc reste égale à celle mesurée dans les mêmes conditions en l'absence de polarisation. Cette hypothèse admise, il est alors possible de calculer la quantité d'électricité consommée pour redéposer le zinc et d'en déduire le rendement faradique correspondant. La masse de zinc déposée m_E au cours d'une électrolyse à courant constant I est égale à la différence

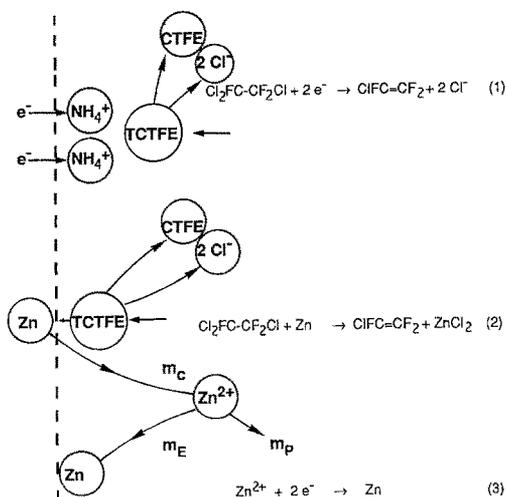


Fig. 6. Mécanisme d'action du TCTFE sur une cathode de zinc.

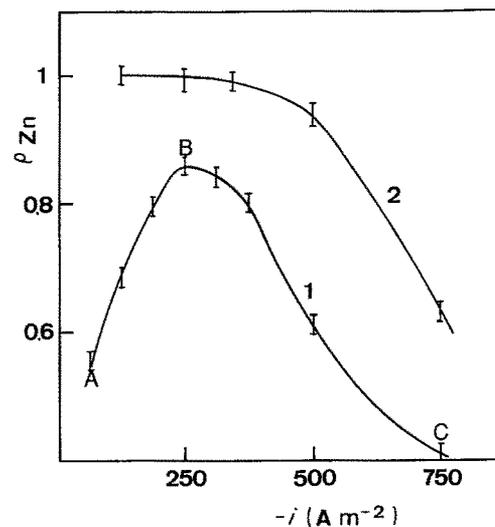


Fig. 7. Variation du rendement de l'électrocristallisation du zinc en fonction de la densité de courant. Hémisphère de cuivre zingué tournant à $2000 \text{ tours min}^{-1}$. MeOH 90%; $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.2 \text{ M}$; $[\text{TCTFE}] = 2.1 \text{ M}$; durée de l'électrolyse: 1 h. (1) 25°C ; (2) 35°C .

entre la masse m_c de zinc dissous chimiquement et la perte de masse effective m_p mesurée au terme de l'électrolyse (Fig. 6). Le rendement faradique ρ_{Zn} de l'électrocristallisation s'exprime alors par le relation

$$\rho_{\text{Zn}} = \frac{nFm_E}{M_{\text{Zn}}It} \quad (5)$$

La Figure 7 présente la variation du rendement faradique ρ_{Zn} en fonction de la densité de courant; les points sont calculés à partir des résultats expérimentaux de la Fig. 5. La courbe 1 montre qu'à 25°C le rendement faradique augmente de 55% à 85% lorsque la densité de courant passe de 62.5 à 250 A m^{-2} . A 35°C , la courbe 2 montre que ρ_{Zn} est égal à 1 entre 125 et 300 A m^{-2} . Au dessus de 300 A m^{-2} , ρ_{Zn} décroît en raison du dégagement d'hydrogène. D'autre part, les courbes $i = f(E)$, tracées pour les conditions expérimentales de la Fig. 5, montrent qu'à 25°C le courant résiduel de réduction de l'eau est négligeable pour $i < 250 \text{ A m}^{-2}$. Dans ces conditions, la quantité d'électricité traversant l'électrode sert essentiellement aux réactions électrochimiques compétitives (1) et (3) (cf. Fig. 6).

Le long de la portion AB de la courbe 1 de la Fig. 7, la proportion du courant intervenant dans la réduction du TCTFE par la médiation du zinc (réactions successives (2) et (3)) augmente tandis que diminue la part de la réaction électrochimique (1) catalysée par l'ion ammonium. Ce comportement peut être interprété si l'on admet comme hypothèse [6] que le mécanisme de réduction de Zn^{2+} implique comme intermédiaire l'ion Zn_{ads}^+ . En effet, pour de nombreux auteurs cet ion monovalent apparaît être un intermédiaire inévitable lors de la réduction de l'ion Zn^{2+} [26–29]. Cet ion est adsorbé à la surface de l'électrode [26, 27, 30]. Le taux de recouvrement de l'électrode par Zn^+ augmente lorsque le potentiel diminue. Il en résulte que la surface de l'électrode est alors moins disponible pour le rôle médiateur de l'ion NH_4^+ vis-à-vis de la Réaction (1).

Par ailleurs, lorsque la température passe de 25°C à 35°C, la vitesse de la réaction chimique (2), dont l'énergie d'activation est de l'ordre de 34 kJ mol⁻¹, augmente et en conséquence la concentration superficielle en ions Zn²⁺ passe de 4.1 × 10⁻² à 6.1 × 10⁻² M (cf. Annexe). Il résulte une augmentation du potentiel du couple Zn/Zn²⁺ et de la vitesse de dépôt de zinc. C'est la raison pour laquelle on ne retrouve pas dans ce cas, sur la courbe 2 de la Fig. 7, la portion équivalente à AB sur la courbe 1, même en diminuant la densité de courant jusqu'à 125 A m⁻². De 125 à 400 A m⁻² le courant est exclusivement utilisé pour redéposer le zinc. La réduction du TCTFE est alors essentiellement catalysée par le couple Zn/Zn²⁺.

4. Conclusion

Les expériences réalisées sur électrodes statiques montrent que l'attaque chimique du zinc par le trichloro-1,1,2trifluoroéthane en solution dans le mélange eau-méthanol contenant du chlorure d'ammonium a lieu même sous polarisation cathodique. D'importants changements de morphologie peuvent en être la conséquence, en particulier sur électrode de zinc massif.

Sur électrodes statiques, la formation de bulles gazeuses perturbe la microdistribution du courant sur la cathode et entraîne l'apparition de zones faiblement polarisées où l'attaque chimique a lieu préférentiellement. A la longue, de profondes crevasses pénètrent au coeur du métal. Les ions Zn²⁺ ainsi formés diffusent vers le sein de la solution. En conséquence, la réduction électrochimique du TCTFE se déroule alors en présence d'ions Zn²⁺. La réduction électrochimique du TCTFE a lieu alors par voies directe et indirecte.

L'utilisation de l'hémisphère tournant a mis en évidence une densité de courant limite au-delà de laquelle tout le zinc dissous chimiquement est redéposé électrochimiquement sur l'électrode.

Les bilans massiques et faradiques des électrolyses sur hémisphère tournant de zinc montrent que la réduction électrochimique directe du TCTFE se produit très vraisemblablement à faible surtension, et que la réduction par voie électrochimique indirecte par le couple Zn/Zn²⁺ devient prépondérante lorsque la densité de courant augmente.

Aux densités de courant supérieures à 500 A m⁻², une partie du zinc dissous chimiquement se redépose sur l'électrode sous forme d'hydroxyde de zinc en raison de la formation d'ions hydroxyle formés simultanément au dégagement d'hydrogène.

Remerciements

Nous remercions le CNRS pour le soutien apporté à ce programme. ATP 'Energie et Matières Premières'. Contrat no 040 0192.

Annexe

Les concentrations superficielles d'ions Zn²⁺ et OH⁻

peuvent être estimées à partir des expressions des densités de flux suivantes:

$$N_{\text{Zn}^{2+}} = k_{\text{Zn}^{2+}}(C_{\text{Zn}^{2+}}^0 - C_{\text{Zn}^{2+}}^*) \quad (6)$$

$$N_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-}(C_{\text{OH}^-}^0 - C_{\text{OH}^-}^*) \quad (7)$$

où k est le coefficient de transfert de matière et C_i^* la concentration de l'espèce i au sein de la solution. On admet que pour les deux espèces $C^* \ll C^0$. Les valeurs de k peuvent être alors déterminées à partir des coefficients de diffusion des ions ($D_{\text{Zn}^{2+}}$ et D_{OH^-}), de la viscosité cinématique du milieu ν et de la vitesse de rotation de l'électrode ω [31]:

$$k = \gamma D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (8)$$

Dans le cas de l'hémisphère tournant $\gamma = 0.451$ [32]. Les valeurs des coefficients de diffusion sont respectivement: $D_{\text{Zn}^{2+}} = 0.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_{\text{OH}^-} = 5.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [33]. La viscosité dynamique du milieu étant assimilée à celle du méthanol, pour $\rho = 1019 \text{ kg m}^{-3}$, on a: $\nu = 5.37 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Les coefficients de transfert de matière sont alors estimés à: $k_{\text{Zn}^{2+}} = 4.03 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ et $k_{\text{OH}^-} = 1.55 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ pour une vitesse de rotation $\omega = 104.7 \text{ rad s}^{-1}$. Par ailleurs, la densité de flux N est reliée à la densité de courant relative à chaque espèce:

$$N_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{i_{\text{Zn}^{2+}}}{2F} \quad (9)$$

$$N_{\text{OH}^-} = \frac{i_{\text{H}_2\text{O}}}{2F} \quad (10)$$

A 25°C, la densité de courant totale correspondant à une variation de masse nulle de l'électrode est de 380 A m⁻² (point A, Fig. 5). Pour ces conditions la courbe 1 de la Fig. 7 indique pour 380 A m⁻² que le dépôt de zinc nécessite 80% du courant. D'autre part, les courbes de polarisation tracées dans les mêmes conditions opératoires montrent que le courant résiduel dû à la réduction du solvant représente 10% du courant total.

Les densités de flux de Zn²⁺ et OH⁻ sont alors respectivement égales à $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $3.9 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. On en tire les valeurs des concentrations superficielles: $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 4.1 \times 10^{-2} \text{ M}$ et $C_{\text{OH}^-}^0 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Le produit $(C_{\text{Zn}^{2+}}^0)(C_{\text{OH}^-}^0)^2$ prend alors la valeur $2.5 \times 10^{-7} \text{ M}^3$, bien supérieure au produit de solubilité de Zn(OH)₂: $K_s = 1.8 \times 10^{-14} \text{ M}^3$. Les mêmes calculs, pour $t = 35^\circ \text{C}$, conduisent à une valeur du produit des concentrations $(C_{\text{Zn}^{2+}}^0)(C_{\text{OH}^-}^0)^2 = 1.7 \times 10^{-7} \text{ M}^3$. Malgré les approximations de ce calcul on voit que dans les deux cas les conditions de concentrations superficielles sont réunies pour que la formation d'hydroxyde de zinc ait lieu.

References

- [1] S. Wawzoneck et S. Willging, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 860.
- [2] K. M. Smirnov, A. P. Tomilov, L. G. Feoktistov et M. M. Gol'din, *Zh. Prikl. Khim.* **51** (1978) 703; *C.A.* **88** 160662 n.
- [3] Montecatini Edison S.P.A *ital.* 852487, (15 Nov. 1969).

- [4] G. Ellaly, Thèse 3^{ème} Cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse (1980).
- [5] A. Savall, Thèse Doctorat d'Etat, Université Paul Sabatier, Toulouse (1982).
- [6] S. Dalbéra, Thèse 3^{ème} Cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse (1985).
- [7] K. K. Yagii et H. K. Oshio, U.S. Pat. 4 162 948 (1979).
- [8] A. Savall, M. Giron, F. Lapique, L. Weise et A. Storck, *Bull. Soc. Chim.* (1985) 1056.
- [9] E. M. Ilgenfritz et R. P. Ruh, U.S. Pat. 2 996 556 (15 Aug. 1961).
- [10] Brit. Pat. 756 027 (29 Aug. 1956).
- [11] L. B. Smith et C. B. Miller, U.S. Pat. 2 635 121 (14 Apr. 1953).
- [12] J. Besson et J. Guitton, 'Manipulations d'Electrochimie', Masson (1972).
- [13] P. J. Sides et C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 288.
- [14] *Idem.*, *ibid.* **129** (1982) 2715.
- [15] H. Vogt, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 1311.
- [16] *Idem.*, *J. Appl. Electrochem.* **13** (1983) 87.
- [17] O. Lanzi et R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1980) 799.
- [18] H. Vogt, *Electrochim. Acta* **23** (1978) 203.
- [19] N. Ibl et J. Venczel, *Metalloberfläche* **24** (1970) 365.
- [20] N. Ibl, E. Adam, J. Venczel et E. Schlach, *Chem. Ing. Tech.* **43** (1971) 202.
- [21] L. J. J. Janssen, *Electrochim. Acta* **23** (1978) 81.
- [22] L. J. J. Janssen et J. G. Hoogland, *Electrochim. Acta* **18** (1973) 543.
- [23] C. I. Elsner et S. L. Marchiano, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 735.
- [24] A. Savall, R. Abdelhedi, S. Dalbéra et M. L. Bouguerra, accepté pour publication à *Electrochim. Acta*.
- [25] L. M. Baugh, *Electrochim. Acta* **24** (1979) 669.
- [26] S. Bialozor et E. T. Bandura, *ibid.* **29** (1984) 1701.
- [27] L. Gaiser et K. E. Heusler, *ibid.* **15** (1970) 161.
- [28] J. T. Kim et J. Jorne, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 8.
- [29] H. B. Sierra Alcazar et J. A. Harrison, *Electrochim. Acta* **22** (1977) 627.
- [30] J. A. Weber et P. Tomassi, *Metalloberfläche* **31** (1977) 259.
- [31] V. G. Levich, 'Physicochemical Hydrodynamics', Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs N.J. (1962) pp. 60-72.
- [32] J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 69.
- [33] J. Koryta, J. Dvorak et V. Bohackova, 'Electrochemistry', Science Paperbacks, London (1973).