

## Note

---

### Origine de l'effet d'anode et de l'effet de cathode dans certains sels fondus

CHRISTIAN GUILPIN ET JOCELYNE GARBARZ-OLIVIER

*Laboratoire de Physique des Liquides Ioniques, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu 75230, Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 7 juillet 1975)

Lors de l'électrolyse d'un grand nombre d'électrolytes liquides (sels fondus, solutions aqueuses, liquides organiques), on observe une perturbation de l'électrolyse normale à l'une des électrodes quand le courant traversant la cellule d'électrolyse atteint des valeurs élevées. Cette perturbation, appelée effet d'électrode<sup>1</sup> peut apparaître à l'anode (effet d'anode) ou à la cathode (effet de cathode). Les principales caractéristiques d'un effet d'électrode sont<sup>2-4</sup> : l'apparition d'un potentiel d'électrode très élevé, l'apparition d'étincelles ou d'une décharge lumineuse autour de l'électrode. Ces phénomènes sont accompagnés de crépitements caractéristiques.

Si c'est la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse qui est imposée, l'effet d'électrode est obtenu à partir d'une certaine tension dite tension critique, et se manifeste par une chute du courant traversant la cellule.

Dans les sels fondus, ces phénomènes ont fait et font toujours l'objet de très nombreux travaux<sup>2</sup>, mais leur origine est actuellement considérée comme non établie. Nous allons montrer ici, pour certains sels fondus, que l'apparition des effets d'électrode résulte de l'échauffement de l'électrolyte par effet Joule, jusqu'à ce que se forme une gaine de vapeur isolant l'électrode du bain.

#### PRINCIPE DE LA MÉTHODE SUIVIE ET DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La méthode utilisée est identique à celle qui nous a permis de montrer que l'effet Joule était responsable de l'apparition des effets d'électrode dans les solutions aqueuses<sup>3,4</sup> : quand une tension supérieure à la tension critique est appliquée aux bornes de la cellule, l'effet d'électrode n'apparaît pas instantanément à la fermeture du circuit, mais est précédé par une brève phase d'électrolyse normale dont nous mesurons la durée,  $t_m$ , à l'aide d'un dispositif approprié.

D'autre part, par intégration numérique de l'équation de la chaleur, on calcule le temps d'électrolyse,  $t_c$ , nécessaire pour porter la température de l'électrolyte au voisinage de l'électrode à sa température d'ébullition. On vérifie que  $t_m \simeq t_c$ .

Le sel est fondu dans un bécher de 50 ml introduit dans un four en briques réfractaires. L'électrode de travail, sur laquelle on provoque l'effet, est un fil métallique de rayon  $r$  connu (0,25 à 0,5 mm), la hauteur d'immersion  $h$  étant de quelques mm.

La contre-électrode est une tige creuse d'acier inoxydable de 8 mm de diamètre. A l'intérieur de cette tige, un thermocouple permet de mesurer la température moyenne du bain. Les deux électrodes sont distantes de 3 cm.

Le courant dans le circuit d'électrolyse, comprenant la cellule et son alimentation, est mesuré au moyen d'un oscilloscope à mémoire « Tektronix » 5103 N-D 13. La fermeture du circuit est commandée par un basculeur à mercure. Le circuit étant ouvert on affiche une tension  $U$  supérieure à la tension permettant d'obtenir l'effet d'électrode. On bascule l'interrupteur, ce qui applique la tension  $U$  aux bornes de la cellule et déclenche l'enregistrement du courant en fonction du temps sur l'écran de l'oscilloscope.

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX (Fig. 1a et b)

L'apparition de l'effet d'électrode est caractérisée par une chute brusque du courant  $I$  traversant la cellule d'électrolyse en A. Jusqu'en A le courant est celui de l'électrolyse conventionnelle. Il est ici sensiblement constant parce que nous avons choisi des conditions pour lesquelles la réaction d'électrolyse ne conduit pas à un dégagement gazeux (dans le cas d'un dégagement gazeux, le courant  $I$  décroît à partir de l'instant initial, car il y a recouvrement de l'électrode par du gaz). Le temps  $t_m$  est le temps écoulé à partir de l'origine pour atteindre le point A.

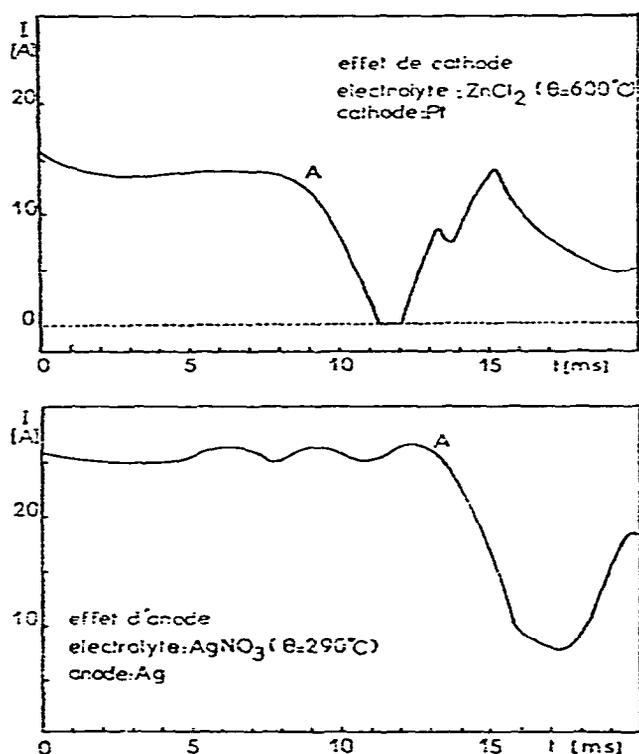


Fig. 1. Courant dans la cellule d'électrolyse en fonction du temps. L'instant  $t=0$  correspond à la fermeture du circuit, le point A à l'apparition de l'effet d'électrode.  $\theta$  = température de l'électrolyte.

## CALCULS THÉORIQUES

On calcule le temps  $t_c$  nécessaire pour que l'électrolyte atteigne sa température d'ébullition au voisinage de l'électrode en utilisant l'équation de Fourier. On peut admettre qu'au voisinage de l'électrode le problème est à symétrie cylindrique de révolution; cette équation s'écrit alors :

$$\frac{\lambda}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \rho j^2 = \mu \cdot c \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (1)$$

où  $\lambda$  est la conductivité thermique du sel fondu,  $\rho$  sa résistivité,  $\mu$  sa masse volumique,  $c$  sa capacité calorifique.  $\theta$  est la température à la distance  $r$  de l'axe de l'électrode et à l'instant  $t$ ;  $j$  est la densité de courant.

Dans les cas considérés ici (pas de dégagement gazeux),  $j$  est bien déterminée et  $j = I/S = I/2\pi rL$ .  $\lambda$  et  $\rho$  sont connus<sup>5</sup> pour les sels fondus considérés ici. Notons que c'est la double nécessité de connaître  $\lambda$  d'une part, et de considérer des réactions d'électrolyse sans dégagement gazeux d'autre part, qui a limité notre étude à celle des combinaisons ( $ZnCl_2$  liquide-cathode de Pt) et ( $AgNO_3$  liquide-anode de Ag).

L'équation (1) néglige la convection et ne peut être utilisée que pour des intervalles de temps inférieurs à 20 msec environ. Aussi avons-nous choisi des conditions expérimentales telles que les effets d'électrode apparaissent en des temps très courts (Fig. 1a et b).

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'intégration de (1), effectuée sur calculateur arithmétique<sup>6</sup>, fournit le temps  $t_c$  auquel la température du sel fondu atteint sa température d'ébullition. Quelques résultats trouvés pour  $t_c$  et  $t_m$  sont donnés dans le Tableau 1.

La concordance entre les valeurs de  $t_c$  et  $t_m$  est bonne, et montre que la chute de courant, et par conséquent l'effet d'électrode, résulte de la formation d'une gaine de vapeur autour de l'électrode.

TABLEAU 1  
TEMPS D'APPARITION DES EFFETS D'ÉLECTRODE

Comparaison entre les valeurs théoriques  $t_c$  et expérimentales  $t_m$ . Les trois premières colonnes sont relatives à un effet de cathode réalisé dans  $ZnCl_2$ , et les deux dernières à un effet d'anode dans  $AgNO_3$ .

Electrolyte	$Zn Cl_2$			$Ag NO_3$	
Température initiale (°C)	500	600	500	290	310
Nature de l'électrode	Pt	Pt	Pt	Ag	Ag
Rayon de l'électrode $r$ (mm)	0,25	0,25	0,25	0,45	0,40
Hauteur d'immersion $h$ (mm)	5	5	5	3,5	3,5
$I$ (A)	10	13	8	25	25
Temps calculé $t_c$ (msec)	16	8	26	14	10
Temps mesuré $t_m$ (msec)	20	9	32	16	10

Les résultats précédents établissent l'origine thermique des effets d'électrode dans les cas considérés. Est-il possible de généraliser cette conclusion pour l'interprétation des effets d'électrode quelle que soit l'électrolyse considérée (nature des électrodes et de l'électrolyte)? Il est malheureusement difficile de trouver des conditions permettant la démonstration présentée ci-dessus, car elle nécessite la connaissance de  $\lambda$  et surtout, celle de la densité de courant  $j$  au voisinage de l'électrode. Cette dernière valeur ne se déduit plus simplement de celle de  $I$  dès qu'il y a un dégagement gazeux surtout si l'électrode est en carbone.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Mergault, C. Brunet-Lefort et J. C. Valognes, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 275 (1972) 601.
- 2 A. Kerouanton, *Thèse de doctorat d'État*, Paris, 1975. On trouvera dans cette thèse une bibliographie très complète des effets d'électrode.
- 3 J. Garbarz-Olivier, *Thèse de doctorat d'État*, Paris, 1975.
- 4 C. Guilpin, *Thèse de doctorat d'État*, Paris, 1975.
- 5 G. J. Janz, *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York, 1967.
- 6 H. Bestougeff, C. Guilpin et M. Jacques, *La Technique Informatique*, Masson, Paris, 1975.