

Electrosynthèse des ions peroxodiphosphate sous potentiel constant ou pulsé

A. EL GHAZALI, S. BELCADI

Université Mohammed V, Faculté des Sciences, avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc

J. J. RAMEAU, F. DALARD

Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces. UMR 5631 INPG/CNRS. ENSEEG/INP Grenoble. 1130, Rue de la Piscine, BP no. 75, Domaine Universitaire 38402, Saint-Martin d'Hères, France

Received 3 June 1994; revised 16 December 1997

Les essais d'électrosynthèse des ions peroxodiphosphate ($P_2O_8^{4-}$) sont réalisés en milieu K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M en utilisant une anode en platine. Les résultats montrent qu'en polarisation potentiostatique à potentiel constant, la vitesse de la réaction atteint une valeur maximale de 125 mA cm^{-2} pour un rendement faradique de 30%. La réaction est inhibée progressivement à partir de 1.9 V environ. La voltampérométrie à balayage rapide de tension est utilisée pour caractériser l'état d'oxydation de la surface de l'électrode. Cette technique permet de mettre en évidence la formation des oxydes α (PtO) et β (PtO₂ ou PtO₃) suivant le domaine de potentiel. Elle permet également d'établir une corrélation entre l'inhibition de la réaction de formation des ions $P_2O_8^{4-}$ et le recouvrement de la surface de l'électrode par l'oxyde β . L'addition de KSCN 2×10^{-3} M, dans l'électrolyte entraîne un blocage sélectif de certains sites actifs de dégagement de l'oxygène; dans ces conditions l'oxyde β se forme à des tensions plus anodiques. Il en résulte, à la fois, une augmentation de la densité du courant partiel de formation des ions $P_2O_8^{4-}$ jusqu'à 380 mA cm^{-2} et une amélioration du rendement faradique (75%). En mode de polarisation potentiostatique, en régime pulsé, il est possible d'atteindre une densité de courant partiel de 1200 mA cm^{-2} et un rendement faradique de 82%.

Mots clés: *Peroxodiphosphate, $K_4P_2O_8$, électrosynthèse, dégagement du dioxygène, platine, oxydes de platine*

Electrosynthesis of peroxodiphosphate ions ($P_2O_8^{4-}$) was performed in 2 M K_3PO_4 , 1 M K_2HPO_4 medium, using a platinum anode. The results showed that under conditions of potentiostatic polarization at constant potential, the reaction rate reaches a maximum value of 125 mA cm^{-2} and a faradaic yield of 30%. From about 1.9 V, the reaction kinetics are increasingly inhibited as the potential shifts positively. Rapid scanning potential voltammetry was used to characterize the oxidation state of the electrode surface. This method shows that the growth of α (PtO) and β (PtO₂ or PtO₃) oxides depend on the applied potential. It also establishes a correlation between the inhibition of $P_2O_8^{4-}$ ion electrosynthesis and the β oxide coating surface. When 2×10^{-3} M KSCN is added to the solution, some oxygen evolution sites are selectively blocked and β oxide occurs at more positive potential values. Consequently, the rate of peroxodiphosphate ion formation and the faradaic efficiency are increased to 380 mA cm^{-2} and 75%, respectively. Under pulsed potential conditions it was possible to reach 1200 mA cm^{-2} for $P_2O_8^{4-}$ ion electrosynthesis with a faradaic yield of 82%.

Keywords: *peroxodiphosphate, $K_4P_2O_8$, electrosynthesis, oxygen evolution, platinum, platinum oxides*

1. Introduction

Les peroxophosphates en général et les peroxodiphosphates ($M_4P_2O_8$), en particulier, suscitent actuellement un intérêt de plus en plus croissant à en juger par le nombre important de brevets qui ont été enregistrés ces dernières années et qui montre l'application de ces composés dans des domaines très

variés. En effet, outre leur utilisation en chimie analytique et en synthèse organique, les peroxodiphosphates servent également en cosmétique [1–5], en agriculture [6], en biologie [7,8], dans l'industrie pharmaceutique [9,10] et dans la protection de l'environnement, notamment pour la lutte contre la pollution des eaux par le pétrole [11]. Leur intérêt s'étend aussi à la récupération des métaux [12] et à la

métallurgie où ils sont utilisés en traitement de surface [13–15] et dans la lutte contre la corrosion de certaines prothèses métalliques en milieu biologique [16]. Les industries de fabrication des polymères et des textiles restent les secteurs où les peroxodiphosphates sont d'usage courant [17–24].

Des études spectroscopiques IR, RMN et RX ont montré que la structure des peroxodiphosphates consiste en deux groupements phosphates reliés par un 'pont' peroxyde [25–27]. Par ailleurs, des analyses thermiques ont permis d'établir quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques [28–31]. A l'exception de quelques rares études cinétiques concernant leur caractère oxydant vis-à-vis de certains ions [32], très peu de données électrochimiques caractéristiques des ions peroxodiphosphates ($P_2O_8^{4-}$) sont disponibles.

Les premières électrosynthèses des peroxodiphosphates à partir de solutions de phosphates remontent à 1910 [32]. Depuis, plusieurs modes opératoires ont été proposés dans la littérature pour leur production [33–38]. Kasatkin a par ailleurs estimé à moins de 1% la proportion des ions peroxomonophosphates (PO_3^{3-}) produits durant l'électrolyse [39]. Dans la suite de ce travail seuls les ions $P_2O_8^{4-}$ seront pris en considération. Contrairement aux peroxodisulfates, la production des peroxodiphosphates, à l'échelle industrielle, est restée limitée en raison du faible rendement de l'électrolyse. En effet, aux potentiels de formation des peroxodiphosphates, la réaction de dégagement de l'oxygène sur anode en platine constitue une réaction concurrente qui consomme la plus grande part de l'énergie électrique. De ce fait, les rendements faradiques en peroxodiphosphates voisinent 35% [32]. Le changement de l'état de surface de l'anode influe sur la cinétique des réactions et sur le rendement faradique de la production des peroxodiphosphates. La surface de l'anode se recouvre d'une couche d'oxyde dont la composition et l'épaisseur évoluent avec la durée de l'électrolyse et le potentiel appliqué.

La modification du milieu électrolytique par addition de composés minéraux ou organiques dits 'promoteurs' comme KCl, KF, Na_2SO_4 , KSCN, urée, thiourée...etc. constitue, jusqu'à présent, la seule méthode utilisée pour améliorer le rendement de la réaction de formation des peroxodiphosphates. KF et KSCN se distinguent particulièrement car ils conduisent à des rendements en peroxodiphosphates de l'ordre de 70 à 75% [40]. KSCN présente l'avantage d'agir à des teneurs de quelques $mmol\ dm^{-3}$ tandis qu'avec KF, une efficacité comparable n'est obtenue qu'à des concentrations très élevées (de l'ordre de $4\ mmol\ dm^{-3}$). Par addition de KF en forte concentration dans le milieu électrolytique, il est possible d'obtenir un rendement faradique d'environ 75% [41]. Malheureusement, la présence de cet additif s'accompagne d'une forte corrosion du platine estimée à 15 grammes par tonne de peroxodiphosphate produite [40]. L'utilisation de KSCN comme 'promoteur' d'électrosynthèse des ions $P_2O_8^{4-}$, à la place de KF est plus avantageuse car elle conduit à une corrosion beaucoup moindre [40].

Malgré le développement des techniques de séparation et bien que la concentration de KSCN dans l'électrolyte soit relativement faible par rapport à celle des phosphates, la purification des peroxodiphosphates obtenus en fin d'électrolyse reste difficile et ne se fait généralement qu'au détriment d'une chute importante du rendement global du procédé.

Cette étude a pour but d'établir des corrélations entre la variation de la cinétique des réactions de dégagement de l'oxygène et de formation des peroxodiphosphates d'une part et la modification de l'état de surface de l'électrode de platine d'autre part. Nous précisons également le rôle joué par KSCN. Les résultats devraient permettre d'envisager la possibilité de réaliser l'électrosynthèse des peroxodiphosphates avec un rendement faradique élevé et des vitesses de réaction rapides.

2. Partie expérimentale

2.1. Appareillage

Les voltampérogrammes sont enregistrés à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (EGG PAR modèle 273) piloté par un ordinateur (Hewlett Packard Vectra 286/12). Les courbes stationnaires de polarisation sont relevées au moyen de ce même potentiostat, muni d'une table traçante à forte impédance d'entrée. La chute ohmique dans l'électrolyte est déterminée par mesure de l'impédance à une fréquence de 50 kHz. Le montage d'impédancemétrie comprend une interface électrochimique (Schlumberger 1186) et un analyseur de fréquences (Schlumberger 1250) piloté par un calculateur (Hewlett Packard 9826). L'électrolyse à potentiel pulsé est réalisée grâce à un potentiostat-galvanostat (Tacussel, type PJT 24-1) piloté par un générateur de signaux rectangulaires (Tacussel, type GSTP 4). L'électrode de travail est soumise à un cycle périodique d'échelons de potentiel. Ce cycle comprend une phase d'oxydation à un potentiel E_a pendant une durée t_a , suivie d'une phase de réduction où l'électrode est portée à un potentiel E_c pendant un temps t_c . Le nombre de cycles est déterminé par la quantité d'électricité ayant traversé le circuit. Celle-ci a été fixée à 100 C pour l'ensemble des essais.

Un coulomètre (Tacussel, IG6 N), placé dans le circuit de la contre électrode, permet d'intégrer le courant traversant la cellule. Afin de pouvoir relier théoriquement le volume d'oxygène dégagé au courant anodique, donc au rendement faradique, seul le courant anodique est intégré. Cette précaution n'a aucune incidence dans les conditions des essais, car les quantités d'électricité mises en jeu durant la phase de réduction sont négligeables par rapport à celles relatives à la phase d'oxydation. Le pilotage du potentiostat permet d'imposer E_c comme potentiel d'arrêt de l'électrolyse à la fin d'un nombre n de cycles. Cette précaution permet un retour plus rapide de l'électrode de travail à son potentiel d'abandon et par conséquent, de retrouver un état de surface proche de celui de départ.

2.2. Cellules et électrodes

Une cellule en verre, à deux compartiments (Fig. 1) est utilisée pour les essais de production de peroxyphosphates. Les compartiments anodique et cathodique, de capacité approximative respective 300 ml et 75 ml, sont séparés par un diaphragme en borosilicate fritté de porosité no. 4. Un tube de borosilicate de faible section assure la communication entre le compartiment anodique et le système de mesure du volume d'oxygène dégagé. Le compartiment cathodique est mis à la pression atmosphérique. Afin de réaliser une mesure fiable et significative de la quantité d'oxygène dégagé, le volume de l'anolyte est maintenu constant par l'intermédiaire d'une mini pompe reliée à la cellule et commandée par un système de détection de niveau.

L'électrode de travail est un disque en platine poli successivement au papier abrasif (1200), à l'alumine, et à la pâte diamantée: 6, 3 et 1 μm . Avant chaque expérience, l'électrode de travail est polie à la pâte

diamantée 1 μm puis dégraissée et rincée à l'eau distillée. Pour débarrasser la surface de l'électrode des oxydes éventuels, celle-ci est portée, pendant 10 min, à un potentiel de -0.250 V vs EAS dans une solution H_2SO_4 0.1 N. La contre électrode est une plaque de platine de 2 cm^2 de surface. Toutes les valeurs de potentiels sont rapportées à celui d'une électrode de référence Ag-AgCl à solution saturée en KCl ($E_{\text{EAS}} = 0.233\text{ V}_{\text{ENH}}$).

Les produits utilisés sont de qualité 'pur pour analyse' et les solutions électrolytiques sont préparées en utilisant de l'eau distillée ultra pure de résistivité spécifique voisine de $18 \times 10^6\ \Omega\text{ cm}$. Les essais sont réalisés à température ambiante.

La quantité de peroxyphosphates produite est déterminée par dosage rédox. Le volume d'oxygène dégagé est obtenu en mesurant la dénivellation entre les deux niveaux d'un tube en U gradué au 1/20 de ml. L'application de la relation de Faraday à la réaction de dégagement de l'oxygène en milieu basique à 20°C , prévoit une quantité d'électricité égale à

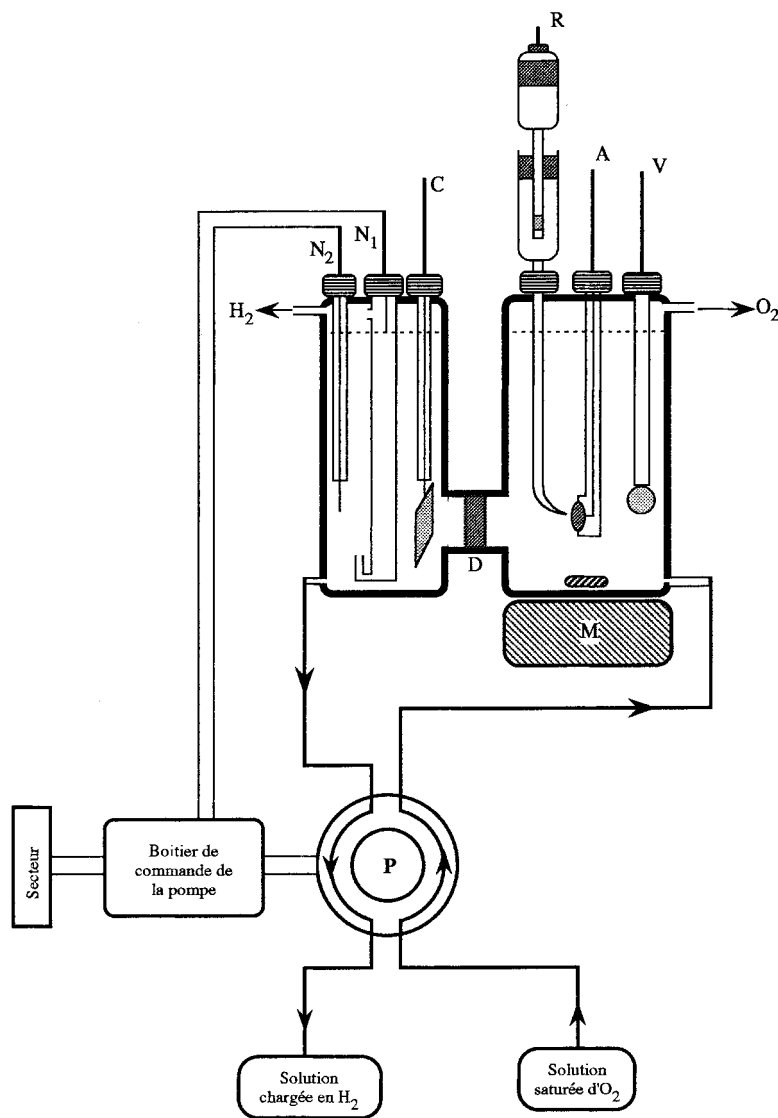


Fig. 1. Schéma de principe de la cellule d'électrolyse. Légende: (A) anode ($s = 0.25\text{ cm}^2$); (C) cathode de platine ($s = 3\text{ cm}^2$); (R) électrode de référence (Ag-AgCl à KCl saturé); (N_1 et N_2) électrodes de détection du niveau du liquide; (V) électrode de pH; (D) diaphragme de verre borosilicaté; (P) pompe péristaltique; et (M) agitateur.

15.87 C par ml d'oxygène formé par électrolyse. Le rendement faradique, R , est alors donné par la relation:

$$R = 1 - 15.87 \frac{V_{O_2}(\text{ml})}{Q(\text{C})} \quad (1)$$

Les densités des courants partiels de formation des peroxophosphates et de dégagement d'oxygène sont calculées à partir des relations suivantes:

$$i_{P_2O_8} = R i_{\text{tot}} \quad (2)$$

$$i_{O_2} = (1 - R) i_{\text{tot}} \quad (3)$$

Le symbol i_{tot} dé signant densité du courant total stationnaire d'électrolyse. Cette valeur correspond à l'intensité stationnaire mesurée après application du potentiel anodique, il faut une quantité d'électricité d'environ 15 C pour obtenir une valeur stable.

Les valeurs de $i_{P_2O_8}$ obtenues par Relation 2 concordent avec celles déterminées par titrage rédox des ions peroxodiphosphates en solution.

L'état de surface de l'anode est caractérisé par voltampérométrie à balayage linéaire de tension. Cette technique électrochimique présente l'avantage d'être une méthodes d'analyse *in situ* permettant d'éviter toute contamination par l'atmosphère environnante. Ainsi, l'état d'oxydation de l'anode dans la solution de phosphates est examiné après avoir porté celle-ci à un potentiel anodique E_a . Après le passage d'une charge Q_a , le voltampérogramme est immédiatement enregistré, dans le sens de la réduction jusqu'à la tension limite pour atteindre le dégagement d'hydrogène, avec une vitesse de balayage de 300 mV s^{-1} . Pour éviter les erreurs dues à une variation de la quantité d'oxygène dissoute dans la solution au cours de l'électrolyse, la solution est initialement saturée en oxygène. Cette précaution améliore la reproductibilité des essais et permet la comparaison des courants de réduction des oxydes formés pour différentes valeurs de E_a . Ces courants sont obtenus par différence avec les voltampérogrammes de réduction enregistrés avant l'oxydation de l'électrode.

3. Résultats et discussion

Divers mélanges aqueux de phosphates de différentes concentrations et de pH variant entre 1 et 14 sont utilisés. Les premiers essais ont montré que seuls les milieux concentrés de pH supérieur à 11 permettent la formation des peroxophosphates avec un rendement faradique appréciable.

Pour chaque valeur de pH, la courbe $R = f(E)$, traduisant la variation du rendement faradique avec le potentiel appliqué à l'électrode, est calculée à partir de la courbe stationnaire de polarisation correspondante et des courbes stationnaires partielles de dégagement de l'oxygène et de formation des peroxophosphates. Dans tous nos essais de production des peroxophosphates, nous avons constaté que la courbe $R = f(E)$ passe par un maximum R_{max} . Les valeurs les plus élevées de R_{max} sont de l'ordre de

30%. Elles sont obtenues pour des valeurs de pH comprises entre 12 et 13 (Fig.2).

Le calcul des courbes partielles de polarisation correspondant à la réaction de formation des peroxodiphosphates d'une part et à la réaction de dégagement de l'oxygène d'autre part permet d'expliquer la variation de R_{max} avec le pH. Les résultats du titrage rédox des ions $P_2O_8^{4-}$ en solution et la mesure du volume d'oxygène dégagé nous ont permis de vérifier que la quantité $(i - i_{O_2})$ correspond bien à la densité du courant partiel de la réaction de formation des ions peroxodiphosphate $P_2O_8^{4-}$.

Les valeurs utilisées pour les courbes sont relevées en régime potentiostatique stationnaire. Elles correspondent à des électrolytes dont le pH est de 11.5, 12.5 et 13.5. Dans ces solutions, la somme des concentrations en ions PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} est maintenue égale à 2 mol dm^{-3} . La valeur de pH est obtenue en ajustant le rapport $[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}]$. A ces pH, la concentration en ions $H_2PO_4^-$ est négligeable. Les deux phénomènes suivants sont observés:

- une diminution de i_{O_2} quand le pH diminue et ce, dans tout le domaine de tension exploré entre 1.60 et 2.40 V. La même évolution est observée avec les solutions de KOH. Par conséquent, ces variations ne sont, apparemment, pas liées à la présence des espèces phosphatées mais dues uniquement à la variation de la concentration des ions OH^- en solution.
- entre 1.60 et 2.20 V, $i_{P_2O_8}$ augmente proportionnellement à la concentration des ions PO_4^{3-} en solution ce qui prouverait que ces derniers interviennent directement dans le processus. Ce résultat va dans le sens de celui présenté

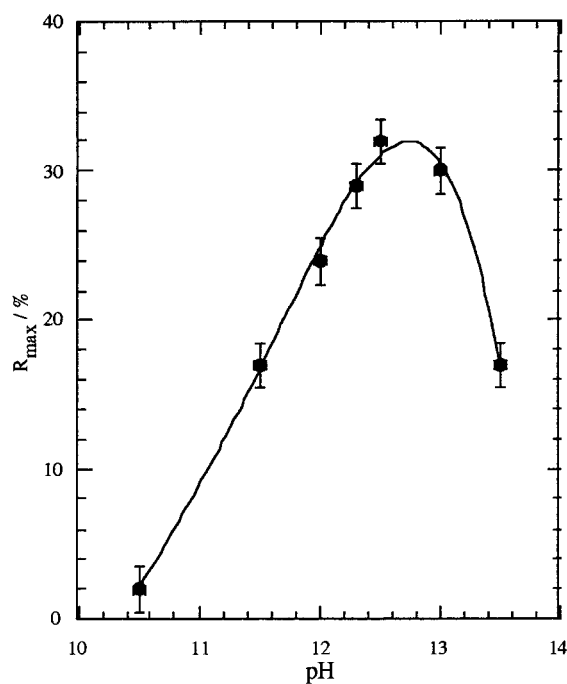


Fig. 2. Effet du pH sur le rendement faradique de la réaction d'électrosynthèse des ions peroxodiphosphates sur anode de platine. $\theta = 20^\circ \text{C}$, $[K_2HPO_4] + [K_3PO_4] = 2 \text{ M}$.

précédemment (Fig. 2) qui montre que le rendement faradique de la réaction de production des peroxodiphosphates tend à s'annuler aux valeurs de pH correspondant à de faibles concentrations en ions PO_4^{3-} . Kasatkin a également écarté l'hypothèse d'une participation directe des ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} dans la réaction de formation des peroxophosphates sur anode de platine [39]. Pour des potentiels supérieurs à 2.20 V environ, il y a une inhibition de la réaction. Cette inhibition n'affecte pas la proportionnalité entre $i_{\text{P}_2\text{O}_8}$ et la concentration en ions PO_4^{3-} .

L'allure de la courbe $R_{\text{max}} = f(\text{pH})$ peut s'expliquer par les effets antagonistes et conjugués du pH vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'oxygène d'une part et la réaction de formation des peroxodiphosphates d'autre part. La valeur optimale du pH est de 12.5. Elle correspond à un mélange K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M. En raison de la tendance à l'acidification de l'anolyte, par suite de la consommation des ions OH^- par la réactions de dégagement de l'oxygène, il est nécessaire de prévoir une régulation du pH pour les électrolyses de longue durée.

La courbe partielle $i_{\text{O}_2} = f(E)$ (Fig. 3(a)) est monotone croissante dans tout le domaine de tension exploré de 1.40 à 2.50 V. La vitesse de la réaction de formation des peroxodiphosphates passe par un maximum $i_{\text{P}_2\text{O}_8} = 125 \text{ mA cm}^{-2}$ environ vers 2.15 V. Elle décroît ensuite pour atteindre une valeur de 40 mA cm^{-2} vers 2.35 V (Fig. 3(b)). Ce comportement ne peut être imputé à un phénomène diffusionnel en solution, en raison d'une part de l'agitation de l'électrolyte et d'autre part, de la forte concentration des ions phosphate. Une modification de l'état de

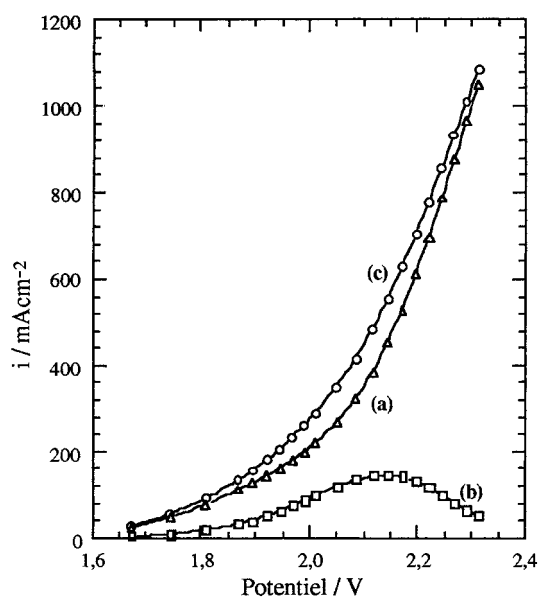


Fig. 3. Courbes de polarisation potentiostatique stationnaires, obtenues sur anode en platine. $\theta = 20^\circ\text{C}$, pH 12.5, électrolyte: K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M. (a) Courbe partielle de dégagement d'oxygène (Δ); (b) courbe de polarisation de production des ions $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ (\square) (c) Courbe totale (\circ).

surface de l'anode, pourrait être à l'origine de ce phénomène d'inhibition de la réaction de formation des peroxodiphosphates. Ce changement de l'état de surface peut être dû à la formation d'oxydes de platine à ces valeurs élevées de tension.

Nous avons, par ailleurs, constaté que si la valeur du potentiel E_a ne dépasse pas 1.90 V environ, quelle que soit la valeur de la quantité d'électricité Q_a , les voltampérogrammes enregistrés dans le sens de la réduction après avoir porté l'électrode à E_a , ne présentent qu'un seul pic de réduction P_1 . Ce pic est situé à -0.45 V et se déplace de quelques dizaines de millivolts du côté cathodique au fur et à mesure que E_a devient de plus en plus anodique. Pour des valeurs de E_a supérieurs à 1.90 V et des quantités d'électricité Q_a dépassant 8 C cm^{-2} , un second pic de réduction P_2 apparaît vers -0.70 V (Fig. 4). L'intensité de courant du pic P_1 et l'aire calculée par intégration de ce dernier augmentent avec la valeur de E_a et Q_a ; cette aire tend vers une limite correspondant à une quantité d'électricité d'environ $1460 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Ces observations nous font attribuer les pics P_1 et P_2 , à la réduction des oxydes α (PtO) et β (PtO_2 ou PtO_3) respectivement [42]. En considérant que la réduction d'une monocouche de PtO nécessite $440 \mu\text{C cm}^{-2}$, le recouvrement maximal atteint par l'oxyde α est d'environ 3 monocouches. Quand l'électrode est laissée à l'abandon pendant quelques instants, avant le tracé du voltampérogramme de réduction, une forte atténuation du pic P_2 est ob-

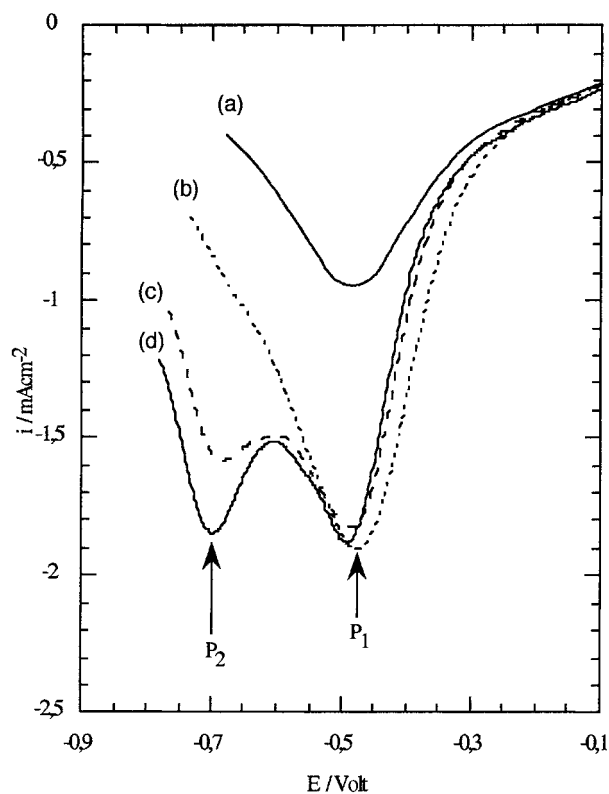


Fig. 4. Voltampérogrammes de réduction d'une électrode de platine préalablement polarisée anodiquement. $Q_a = 8 \text{ C cm}^{-2}$. $\theta = 20^\circ\text{C}$, pH 12.5; $v = 300 \text{ mV s}^{-1}$. Electrolyte: K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M. $E_a = 1.8 \text{ V}$ (a); 1.9 V (b); 2.0 V (c); 2.5 V (d).

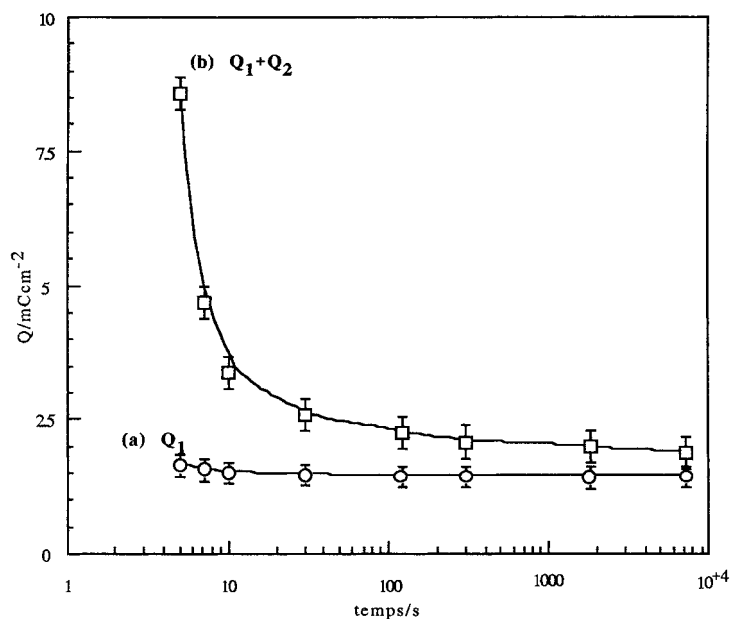


Fig. 5. Mise en évidence de la décomposition des oxydes α et β , formés sur électrode de platine pré-polarisée anodiquement et laissée à l'abandon pendant un temps t variable. Electrolyte: K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M; pH 12.5; $\theta = 20^\circ C$; $E_a = 2.5$ V; $Q_a = 50$ C cm^{-2} .

servée indiquant une instabilité de l'oxyde β . La courbe représentant la variation, avec le temps, des charges Q_1 et $(Q_1 + Q_2)$ permet en effet de confirmer que c'est la charge Q_2 correspondant au pic P_2 qui décroît rapidement (Fig. 5).

Par ailleurs, en portant sur le même graphe la courbe partielle de polarisation, correspondant à la réaction de formation des peroxodiphosphates (Fig. 6(a)) et celle représentant la variation de la charge Q_2 avec le potentiel appliqué à l'anode (Fig. 6(b)), il apparaît que l'inhibition de cette dernière coïncide avec le début de la croissance de Q_2 et

donc du développement de l'oxyde β sur l'électrode. Dans la littérature, l'oxyde PtO est décrit comme étant compact [42]. En revanche et malgré sa porosité [42, 43], l'oxyde β est plus épais et faiblement conducteur [42, 43]. Il pourrait, par conséquent, constituer une barrière à travers laquelle les ions doivent migrer sous l'effet du champ électrique créé lors de la polarisation. Ainsi, sur une surface de platine recouverte d'une couche d'oxyde β , la réaction de dégagement de l'oxygène se trouve favorisée par rapport à celle de formation des peroxodiphosphates de par la taille plus faible des ions OH^- . Un comportement similaire a été observé par Farebrother [42] dans le cas de l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} sur électrode de platine en milieu H_2SO_4 0.5 M. Le rendement faradique de l'électrosynthèse des peroxodiphosphates ne peut donc être élevé que si l'électrolyse est menée dans des conditions ne permettant pas la formation de l'oxyde β sur l'anode.

Pour examiner le rôle 'promoteur' de KSCN dans l'électrolyse des solutions K_3PO_4 (2 M), K_2HPO_4 (1 M) à pH 12.5, les essais de production des peroxodiphosphates sont réalisés en utilisant différentes concentrations de KSCN. La densité du courant partiel de dégagement de l'oxygène décroît quand la concentration de KSCN augmente. Le meilleur rendement faradique en peroxodiphosphate est obtenu pour une concentration entre 2×10^{-3} M et 5×10^{-3} M (Fig. 7). Dans la suite de ce travail, la concentration de KSCN dans l'électrolyte est fixée à une valeur optimale de 2×10^{-3} M. Dans ces conditions, le rendement faradique en peroxodiphosphates atteint 73%. Par ailleurs, la somme des intensités de courants partiels $i_{P_2O_8}$ (déterminé par titrage rédox) et i_{O_2} (mesuré par volumétrie) correspond à l'intensité du courant total. Ceci montre que le courant qui serait dû à une éventuelle réaction d'oxydation des ions SCN^- peut être négligé devant ceux de la réaction de

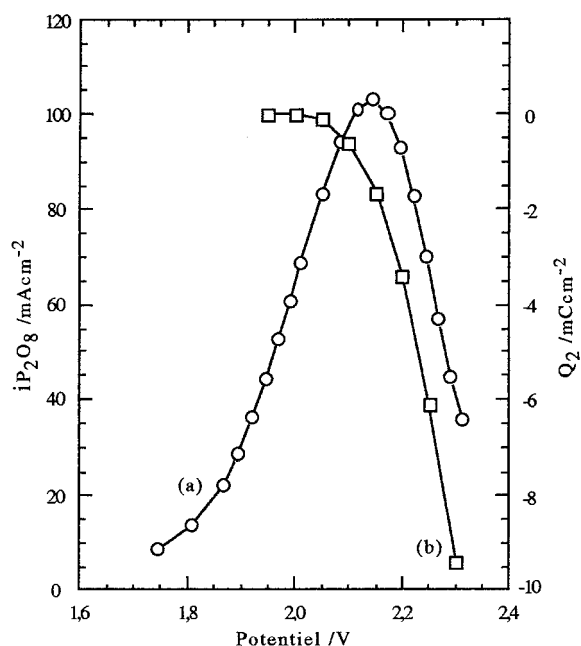


Fig. 6. Corrélation entre l'apparition de l'oxyde β sur l'anode de platine et l'inhibition de la réaction de formation des peroxodiphosphates. Electrolyte: K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M; pH 12.5; $\theta = 20^\circ C$; $Q_a = 100$ C cm^{-2} . (a) $i_{P_2O_8}$ et (b) Q_2 .

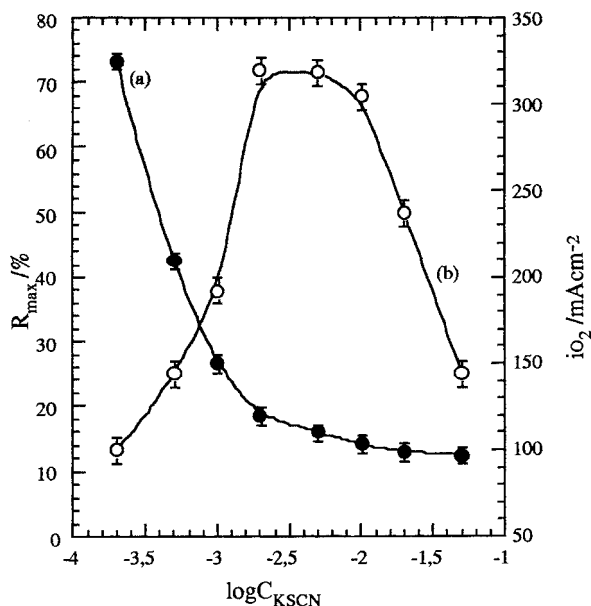


Fig. 7. Variation de la densité de courant de dégagement de l'oxygène (a) et du rendement faradique de l'électrosynthèse des peroxodiphosphates (b), avec la concentration de KSCN dans la solution K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M à pH 12.5. $\theta = 20^\circ C$; potentiel appliqué: 2 V.

formation des peroxodiphosphates et de dégagement de l'oxygène.

Les courbes stationnaires de polarisation relatives à la réaction de formation des peroxodiphosphates, obtenues en absence (Fig. 8(a)) et en présence (Fig. 8(b)) de KSCN dans la solution montrent que l'inhibition de la réaction de production des peroxodiphosphates a lieu dans les deux cas. Cependant, dans la solution contenant KSCN, le phénomène apparaît vers 2.5 V, potentiel nettement plus élevé que celui observé dans la solution ne contenant pas KSCN (2.15 V)

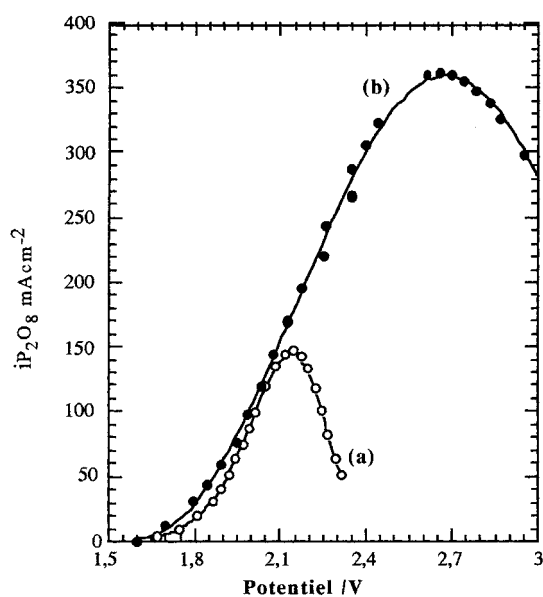


Fig. 8. Comparaison entre les courbes de polarisation relatives à la formation des peroxodiphosphates sur anode en platine en milieu K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M de pH 12.5. (a) Sans addition de KSCN; (b) En présence de KSCN $2 \times 10^{-3} M$.

Les courbes voltampérométriques de réduction enregistrées avec une électrode de platine préalablement oxydée (Fig. 9), montrent qu'en présence de KSCN, il existe un seul pic (P_1) cathodique situé à un potentiel voisin de $-0.45 V$ et correspondant à l'oxyde α . L'oxyde β ne se forme donc pas en présence de KSCN. L'aire et l'intensité du pic P_1 sont nettement plus faibles qu'en absence de KSCN. Ces résultats permettent de faire la corrélation entre la formation de cet oxyde et le ralentissement de la cinétique de la réaction d'électrosynthèse des ions peroxodiphosphates sur anode en platine. De même, la quantité d'oxyde PtO est nettement plus faible si KSCN est présent dans la solution.

L'examen des courbes partielles stationnaires (i_{O_2} , E) de la réaction de dégagement de l'oxygène montre qu'en présence de KSCN, la vitesse de la réaction croît dans un premier temps avec le potentiel appliqué à l'anode puis tend vers une limite entre 2.25 et 2.50 V avant d'augmenter de nouveau pour des potentiels plus élevés (Fig. 10(a)). Le palier observé correspondrait à un recouvrement limite de la surface par les espèces OH^- . Vu la grande affinité du platine pour le soufre, une adsorption des espèces SCN^- (ou de leurs produits d'oxydation: $(SCN)_2$ ou $(SCN)_3^-$ [43-45]) sur la surface du platine est probable. En raison des structures électroniques proches des atomes S et O, cette adsorption entraînerait un blocage sélectif de certains sites actifs participant au dégagement de l'oxygène. En effet $i_{P_2O_8}$ continue d'augmenter dans le domaine de tension où le courant limite d'oxygène est observé (Fig. 10(b)). Il en résulte alors une augmentation du rendement faradique, comparativement au cas des solutions exemptes de KSCN. L'addition de KSCN dans la solution ralentit la vitesse de dégagement de l'oxygène et rend plus anodique l'apparition de l'oxyde β .

Afin de mettre en évidence l'implication de l'adsorption des espèces SCN^- , dans le processus global d'oxydation des ions PO_4^{3-} en $P_2O_8^{4-}$, l'électrode de platine, est d'abord pré-polarisée dans une solution K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M de pH 12.5 additionnée de KSCN à la concentration de $2 \times 10^{-3} M$. Le potentiel de pré-polarisation est de 2.30 V. Pour une quantité d'électricité égale à 100 C, le rendement faradique de production des peroxodiphosphates atteint 73%. L'électrode est immédiatement rincée avec une solution K_3PO_4 , K_2HPO_4 et transférée dans le même électrolyte ne contenant pas de KSCN; elle est de nouveau polarisée à 2.30 V. Les valeurs du rendement faradique R obtenues pour différentes quantités d'électricité Q_a sont reportées dans le Tableau 1. L'augmentation observée de R montre qu'il y a effectivement adsorption des espèces SCN^- sur la surface de l'électrode. La diminution de R lorsque la quantité d'électricité Q_a augmente correspondrait à une désorption progressive des espèces SCN^- et, conséquemment, à un recouvrement en oxydes de platine plus important. Par ailleurs, la même expérience réalisée avec une solution de pré-polarisation KOH, KSCN $2 \times 10^{-3} M$ de pH 12.5 (Tableau 2)

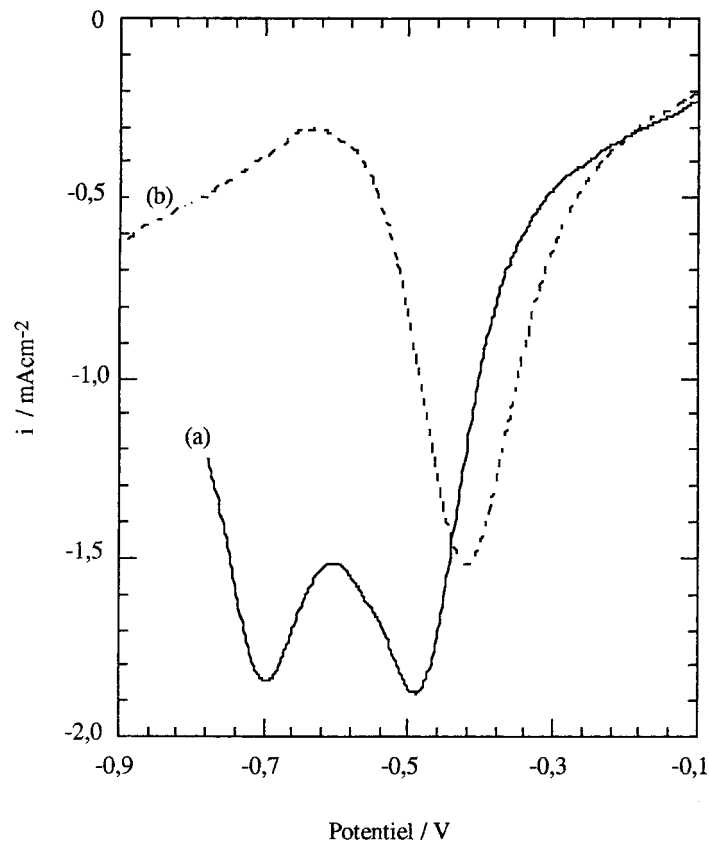


Fig. 9. Voltampérommes de réduction d'une électrode de platine préalablement polarisée anodiquement. $\theta = 20^\circ\text{C}$; pH 12.5; $v = 300\text{ mV s}^{-1}$; $E_a = 2.5\text{ V}$; $Q_a = 50\text{ C cm}^{-2}$. Electrolyte: $\text{K}_3\text{PO}_4\ 2\text{ M}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4\ 1\text{ M}$. (a) Sans addition de KSCN. (b) Après addition de KSCN $2 \times 10^{-3}\text{ M}$.

aboutit à des résultats similaires et prouve que l'absorption résulte d'une interaction directe entre la surface de platine et les espèces SCN^- et qu'elle n'est pas conditionnée par la présence des ions phosphate dans la solution

Les résultats précédents montrent que le rôle de KSCN dans l'électrosynthèse des peroxodiphosphates consiste essentiellement à diminuer la quantité d'oxydes formés sur l'anode et surtout de limiter la cinétique de la réaction de dégagement de l'oxygène

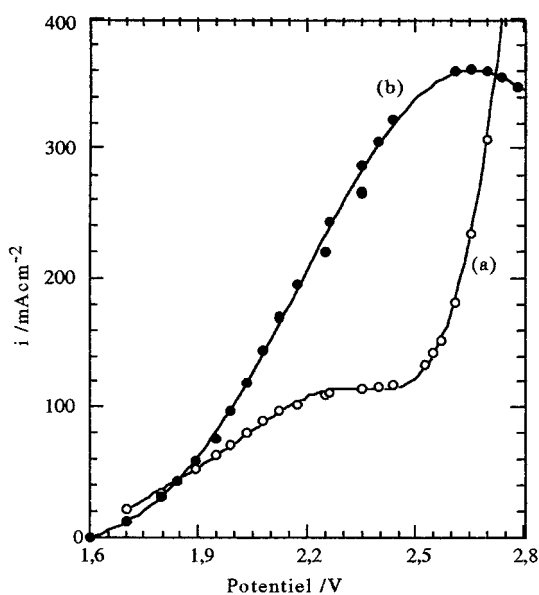


Fig. 10. Variation de la vitesse de la réaction d'évolution de l'oxygène (a) et de production des ions peroxodiphosphates (b), avec le potentiel appliqué. Anode: platine, $\theta = 20^\circ\text{C}$, électrolyte: K_2HPO_4 , $\text{K}_3\text{PO}_4\ 2\text{ M}$ additionné de KSCN $2 \times 10^{-3}\text{ M}$; pH 12.5.

Tableau 1. Oxydation de la solution $\text{K}_3\text{PO}_4\ 2\text{ M}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4\ 1\text{ M}$. pH 12.5 à 2.3 V. Influence sur le rendement faradique maximal d'une prépolarisation en présence de KSCN $2 \times 10^{-3}\text{ M}$ dans $\text{K}_3\text{PO}_4\ 2\text{ M}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4\ 1\text{ M}$

Prépolarisation en présence de KSCN	Q_a C	R_{max} %
non	100	32
oui	100	60
oui	200	48
oui	300	33
oui	500	28

Tableau 2. Oxydation de la solution $\text{K}_3\text{PO}_4\ 2\text{ M}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4\ 1\text{ M}$. pH 12.5 à 2.3 V. Influence sur le rendement faradique maximal d'une prépolarisation en présence de KSCN $2 \times 10^{-3}\text{ M}$ dans KOH

Prépolarisation en présence de KSCN	Q_a C	R_{max} %
non	100	32
oui	100	70
oui	200	45
oui	300	32
oui	500	30

en augmentant la surtension de la réaction produisant l'oxyde β . Il est donc, *a priori*, envisageable de remplacer l'addition de KSCN par l'adoption d'un mode de polarisation potentiostatique périodique comprenant des phases alternées d'oxydation à un potentiel E_a et de réduction à un potentiel E_c . L'efficacité de cette méthode dépend du choix d'un cycle de polarisation permettant d'éliminer périodiquement les oxydes formés.

L'électrolyse est réalisée en utilisant différentes valeurs de E_c variant entre -0.10 et -0.80 V. Les résultats montrent que, quel que soit le potentiel E_a appliqué, le rendement faradique maximal R_{\max} augmente quand E_c diminue. Il tend vers une limite à partir de $E_c = -0.50$ V (Tableau 3). L'oxyde α qui se forme pendant l'échelon de potentiel anodique est réduit durant l'application de l'échelon cathodique; son épaisseur n'atteint donc jamais la valeur critique au delà de laquelle l'oxyde β commence à se former [46].

D'après les résultats précédents, la quantité d'oxydes formés sur la surface dépend non seulement de la valeur du potentiel E_a mais aussi de la quantité d'électricité Q_a mise en jeu lors de l'étape d'oxydation. Il faut donc choisir une durée t_a suffisamment courte pour éviter l'apparition de l'oxydes β en surface et de fixer la durée t_c à une valeur qui permette la réduction du film d'oxyde α . A chaque valeur de E_a appliqué correspond un couple (t_a, t_c) . Les figures 11 et 12 représentent respectivement l'évolution des courbes i_{O_2} et $i_{P_2O_8}$ en fonction du potentiel E_a , pour quelques valeurs de t_a et t_c . Les faibles valeurs de t_a favorisent la réaction de formation des peroxodiphosphates et limitent l'évolution de l'oxygène.

Dans le présent travail nous avons adopté une durée d'échelon t_a et t_c d'une seconde et une tension de réduction $E_c = -0.50$ V. Pour les valeurs de t_a inférieures à 1 s, les densités de courant $i_{P_2O_8}$ sont erronées par suite de l'influence du courant capacif.

En fixant la valeur de t_a et t_c à 1 s, le rendement faradique R_{\max} atteint 82% pour une tension d'environ 2.40 V. Dans le cas d'une polarisation à potentiel anodique constant, en présence de KSCN un rendement maximal de 73% n'est obtenu qu'à 2.70 V environ. L'allure générale des courbes $i_{O_2} = f(E)$ et $i_{P_2O_8} = f(E)$, obtenues en polarisation sous potentiel pulsé et constant, en présence de KSCN, sont analogues. Ceci confirme que le rôle de KSCN est de limiter la couche d'oxyde formée sur l'anode. L'utilisation d'une polarisation en régime pulsé est plus avantageuse puisque dans tout le domaine de potentiel exploré, lorsqu'on travaille en régime de potentiel pulsé, $i_{P_2O_8}$ est nettement plus importante que celle

Tableau 3. Influence du potentiel de réduction E_c sur le rendement faradique maximal pendant l'électrolyse en régime potentiostatique pulsé avec $E_a = 2.40$ V. $t_a = t_c = 1$ s. Electrolyte: K_3PO_4 2 M, K_2HPO_4 1 M

E_c /V	-0.10	-0.25	-0.40	-0.50	-0.60	-0.80
R_{\max} /%	26	32	62	82	82	83

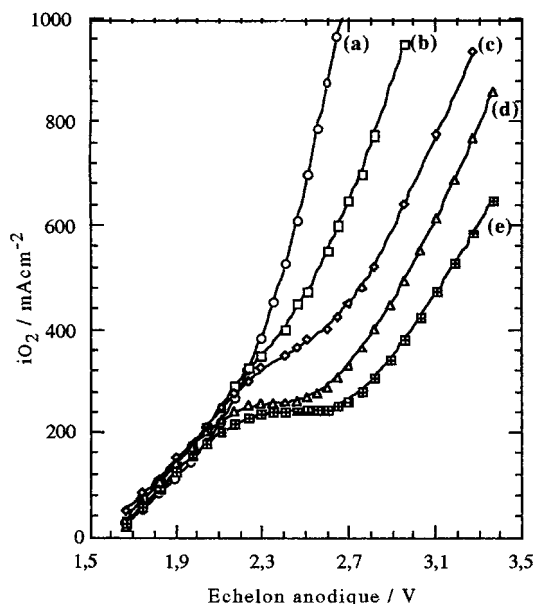


Fig. 11. Influence de la durée des échelons anodique et cathodique sur la vitesse de dégagement de l'oxygène lors de l'électrolyse sous potentiel pulsé. Anode: platine, $\theta = 20^\circ$ C, électrolyte: K_2HPO_4 , K_3PO_4 2 M, pH 12.5. Légende, t_a/s , t_c/s : (a) E constant; (b) 55, 5; (c) 25, 5; (d) 5, 1 et (e) 1, 1, respectivement.

obtenue sous potentiel constant, avec (ou sans) addition de KSCN. Il est ainsi possible d'atteindre la valeur maximale $i_{P_2O_8} = 1200$ mA cm $^{-2}$ alors qu'avec addition de KSCN dans l'électrolyte, la vitesse maximale d'électrosynthèse des espèces $P_2O_8^{4-}$ n'est que de 380 mA cm $^{-2}$.

Dans le cas d'une addition de KSCN ou d'une polarisation en régime de potentiel pulsé, la croissance de la courbe $i_{O_2} = f(E)$, après le palier limite observé pourrait correspondre à une décomposition rapide de l'oxyde β qui se formerait à ces fortes sur-

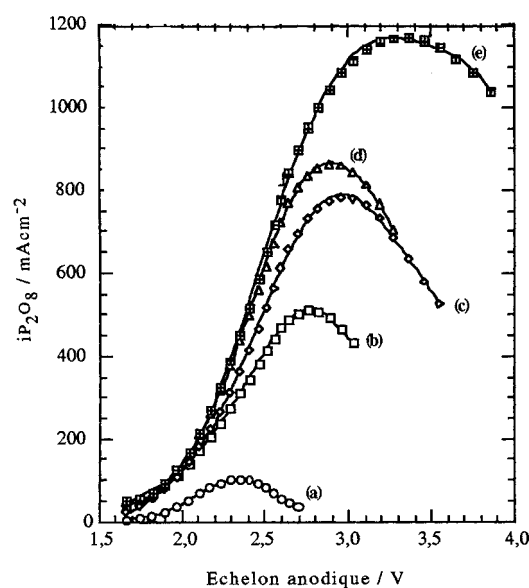
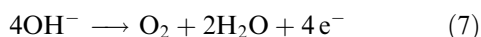
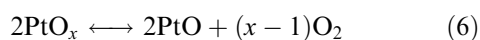
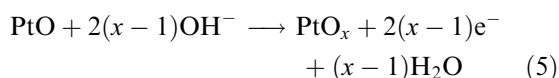
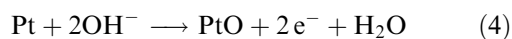


Fig. 12. Influence de la durée des échelons anodique et cathodique sur la vitesse d'électrosynthèse des ions peroxodiphosphates lors d'une électrolyse sous potentiel pulsé. Anode: platine, $\theta = 20^\circ$ C, électrolyte: K_2HPO_4 , K_3PO_4 2 M, pH 12. Légende, t_a/s , t_c/s : (a) E constant; (b) 55, 5; (c) 25, 5; (d) 5, 1 et (e) 1, 1, respectivement.

tensions entraînant une libération d'oxygène. Cette explication est plausible en raison de l'instabilité de cet oxyde (Fig. 5). Dans la littérature relative au dégagement de l'oxygène sur platine, ce phénomène n'a jamais été signalé; sans doute parce que les limites anodiques des domaines de tension explorés sont généralement plus faibles que ceux nécessaires à l'électrosynthèse des ions peroxodiphosphate et peroxodisulfate. Des travaux réalisés sur nickel [41,47,48] ont montré que le mécanisme de la réaction de dégagement de l'oxygène sur l'électrode dépend du potentiel et que pour des valeurs élevées de tension, celle-ci a lieu à partir de la décomposition d'oxydes du métal constituant l'anode. Plus récemment, Ferrer a mis en évidence, par spectrométrie d'impédances, l'intervention de la réaction de décomposition de IrO₂ dans le mécanisme de dégagement de l'oxygène sur électrode d'iridium [49].

Compte tenu des résultats obtenus et par analogie avec ceux obtenus par Grube [41] et par Krasil'Shchikov [48] sur électrode de nickel d'une part et par Ferrer sur électrode d'iridium [49] d'autre part, qui font intervenir respectivement les oxydes NiO₂ et IrO₂, le schéma que nous proposons ci-dessous tient compte de la possibilité de formation de l'oxyde de platine β par voie électrochimique, puis sa conversion par voie chimique en oxyde α (PtO), avec libération de l'oxygène. Il n'y a pas actuellement d'unanimité sur la nature exacte de l'oxyde β, nous avons alors préféré le représenter sous la forme PtO_x. Dans cette formule, la valeur probable de x est égale à 2 ou 3, comme cela a été rapporté dans certains travaux [41,47].



Dans les conditions de polarisation par application d'un potentiel anodique constant, le mécanisme de la réaction de dégagement de l'oxygène différerait selon le domaine de potentiel considéré. Pour des potentiels inférieurs à 1.90 V environ (potentiel vers lequel l'oxyde β commence à croître), la réaction se déroule suivant le mécanisme mettant en jeu la décharge de l'ion OH⁻ en milieu basique suivant l'Équation 7. Dès la formation de l'oxyde β, la réaction de dégagement de l'oxygène se ferait parallèlement par le biais d'un autre mécanisme faisant intervenir l'oxyde β (PtO_x). Celui-ci ayant tendance à croître, l'équilibre (Equation 6) serait déplacé dans le sens de la conversion de PtO_x en PtO. Ceci expliquerait aussi pourquoi l'anode n'est pas dissoute malgré les conditions sévères de son utilisation et malgré les durées prolongées d'électrolyse.

4. Conclusion

Les résultats présentés dans ce travail ont permis de montrer que lors de l'électrosynthèse des peroxodi-

phosphates de potassium sur platine en milieu K₃PO₄ 2 M, K₂HPO₄ 1 M, le rendement faradique est étroitement dépendant de l'état de surface de l'anode. La polarisation anodique fait apparaître sur la surface de l'électrode deux types d'oxydes de platine α (PtO) et β (PtO_x). L'oxyde β entraîne une inhibition sélective de la réaction de formation des peroxodiphosphates. Sa formation peut être limitée par l'addition de KSCN dans l'électrolyte. Car les espèces SCN⁻ s'adsorbent préférentiellement sur des sites actifs participant à la réaction de dégagement de l'oxygène.

Les résultats ont également démontré qu'une polarisation sous potentiel pulsé, comprenant des étapes alternées d'oxydation et de réduction, est plus efficace pour empêcher l'accumulation des oxydes à la surface de l'électrode. Cette méthode réduit les problèmes liés à la séparation des produits de l'électrolyse. Elle conduit également à un meilleur rendement faradique en peroxodiphosphates; celui-ci atteint une valeur de 82%. La technique de polarisation sous potentiel pulsé permet aussi d'accélérer la cinétique de la réaction de production des ions peroxodiphosphates qui peut atteindre 1200 mA cm⁻² alors qu'en polarisation à potentiel constant avec et sans addition de KSCN elle n'est que de 380 et 125 mA cm⁻² respectivement. Ce résultat est d'un impact positif sur le coût de la cellule d'électrolyse vu le prix élevé du platine qui contraint à optimiser la surface de l'anode.

L'instabilité des oxydes formés sur le platine dans la solution K₃PO₄ 2 M, K₂HPO₄ 1 M a été mise en évidence. Elle est vraisemblablement à l'origine du ralentissement de la réaction de formation des peroxodiphosphates aux fortes surtensions où le dégagement de l'oxygène se ferait par décomposition de l'oxyde β.

Références

- [1] B. Cohen and P. R. Muceniaks, *US patent 3 649 159* (1972).
- [2] B. Cohen, FMC Corp., *DE patent 1 926 434* (1969).
- [3] B. Cohen and P. R. Muceniaks, FMC Corp., *US patent 3 555 147* (1971).
- [4] *Idem*, FMC Corp., *DE patent 1 814 337* (1969).
- [5] B. Puetzer, A. V. Finn and L. Mackles, Tintex Corp., *US patent 3 337 466* (1967).
- [6] Hunan Agricultural College, T'u Jang (Nanking), (1) (1978) 9-11.
- [7] L. J. Nelson and R. S. Mary, *Nucleic Acids Symp. Ser.* **9** (1981) 141-4.
- [8] A. Gaffar, Colgate-Palmolive Co., *DE patent 3 523 263 A1* (1986).
- [9] A. Gaffar and D. B. Calvin, Colgate-Palmolive Co., *DE patent 3 246 946 A1* (1983).
- [10] A. Gaffar and C. J. Edward, Colgate-Palmolive Co., *DE patent 3 627 759 A1* (1987).
- [11] A. Sh. Groisman, Z. G. Belyaeva, O. B. Khachatryan and I. Yu. Sugurova, *Otkrytiya, Izobret.*, (47) (1991) 89. *SU patent 1 699 953 A1* (1991).
- [12] V. Petrovich, *US patent 3 923 647* (1975).
- [13] J. J. Grunwald and E. E. Horner, *US patent 3 657 023* (1972).
- [14] T. Haruyoshi, O. Youji, S. Yokichi and K. H. Nihon, Parkerizing Co., Ltd, *DE patent 3 800 337 A1* (1988).
- [15] A. P. Schmidrauter and H. Glemser, *FR patent 1 491 654* (1967).

- [16] A. P. Akol'zin, Yu. Ya. Kharitonov and A. V. Akol'zina, *Zashch. Met.* **23**(3) (1987) 505–9.
- [17] S. S. Hariharan and M. Maruthamuthu, *Makromol. Chem.* **181**(10) (1980) 2091–5.
- [18] L. Subasini and P. L. Nayak, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C25**(2) (1985) 157–89.
- [19] R. E. Yelin and R. F. Villiers, *US patent 3 726 800* (1973).
- [20] R. E. Yelin, L. A. Sitver and R. F. Villiers, FMC Corp., *US patent 3 649 164* (1972).
- [21] M. Uehara, *JP patent 58 060 061 A2* (1983).
- [22] Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., *JP patent 57 016 966 A2* (1982).
- [23] R. E. Yelin; L. A. Sitver; R. F. Villiers, FMC Corp., *GB patent 1 354 179* (1974).
- [24] R. E. Yelin; L. A. Sitver; R. F. Villiers, FMC Corp., *US patent 3 634 024* (1972).
- [25] S. A. Slivko, M. A. Sarukhanov, I. Yu. Sugurova and O. B. Khachatryan, *Zh. Neorg. Khim.* **36**(10) (1991) 2672–5.
- [26] R. D. Powell and A. C. Skapski, *Inorg. Chim. Acta* **148**(1) (1988) 15–16.
- [27] W. P. Griffith, R. D. Powell and A. C. Skapski, *Polyhedron* **7**(14) (1988) 1305–10.
- [28] M. P. Kirsanova, Z. N. Dymova and G. A. Bogdanov, *Uch. Zap., Mosk. Obl. Pedagog. Inst.*, **291** (1971) 161–7.
- [29] M. P. Kirsanova, Z. N. Dymova and G. A. Bogdanov, *Zh. Khim.* (1972) abstract 7V8.
- [30] B. Malinak and J. Kolarova, *Chem. Zvesti* **24**(4) (1970) 257–64.
- [31] B. Malinak, J. Touzin, N. Kocanova and J. Havelkova, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**(11) (1971) 3795–809.
- [32] I. I. Creaser and J. O. Edwards, *Top. Phosphorus Chem.* **7** (1972) 379–432.
- [33] N. E. Khomutov, O. B. Khachatryan and T. P. Kotova, *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki* **46**(22) (1969) 26.
- [34] J. S. C. Chiang and M. J. McCarthy, FMC Corp., *US patent 4 663 002 A* (1987).
- [35] J. S. C. Chiang, FMC Corp., *US patent 4 626 326 A* (1986).
- [36] M. J. McCarthy and J. S. C. Chiang, FMC Corp., *US patent 4 626 327 A* (1986).
- [37] N. B. Miller, O. G. Tyurikova, V. N. Lavrent'eva, E. V. Kasatkin, A. N. Chemodanov, I. I. Ashcheulova and Ya. M. Kolotyркиn, *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki* (16) (1984) 90.
- [38] A. V. Yanush and A. K. Gorbachev, *Khim. Prom. Ukr.* (5) (1970) 10–11.
- [39] O. G. Tyurikova, N. B. Miller and E. V. Kasatkin, *Elektrokhimiya* **16**(2) (1980) 226–30.
- [40] O. G. Tyurikova, E. V. Kasatkin, N. B. Miller, A. E. Tishakina and Zh. N. Kantor, *Elektrokhimiya* **23**(2) (1987) 199–207.
- [41] G. Grube and A. Vogt, *Z. Electrochem.* **44** (1938) 353.
- [42] M. Farebrother, M. Goledzinowski, G. Thomas and V. I. Birss, *J. Electroanal. Chem.* **297** (1991) 469–88.
- [43] G. Cauquis and G. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6** (1972) 2244.
- [44] G. Stedman and P. A. E. Whincup, *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 1145–8.
- [45] M. E. Martins, C. Castellano, A. J. Calandra and A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **92** (1978) 45–53.
- [46] G. Jerkiewicz, G. Tremiliosi-Filho and B. E. Conway, *ibid.* **334** (1992) 359–70.
- [47] L. M. Elina, T. I. Borisova and T. I. Zalkind, *Zh. Fiz. Khim.* **28** (1954) 785.
- [48] A. I. Krasil'Shchikov, *ibid.* **37** (1963) 531.
- [49] J. E. Ferrer and L. I. Victori, Communication, 'Journées d'Electrochimie', Grenoble (1993).
- [50] Yu. B. Vassiliev, V. S. Bagotzky and O. A. Khazova, *J. Electroanal. Chem.* **181** (1984) 219.