

## 66. Obtention de phosphore élémentaire et de phosphures de nickel par électrolyse de solutions de pentoxyde de phosphore dans des bains à base de cryolithe

par R. Monnier, D. Tzanos et P. Tissot

Laboratoires de Chimie et d'Electrochimie techniques de l'Université de Genève

(21 I 69)

*Summary.* By electrolysis of cryolitic solutions of  $P_2O_5$ , elementary pure phosphorus is obtained on carbon cathode and Ni phosphides on Ni cathode. The most probable mechanism of phosphorus formation in these conditions seems to be the final dissociation of  $P_2O_5$  in  $P^{5+}$  and  $O^{2-}$  and the primary electrodic discharge of these ions.

**Introduction.** – Lors de travaux précédents sur le comportement électrochimique des solutions d'oxydes dans la cryolithe, il a été montré qu'à quelques exceptions près, on obtient à la cathode par électrolyse de ces solutions l'élément engagé dans l'oxyde, souvent à une pureté supérieure à 99,9%. Il faut cependant pour cela que deux conditions soient remplies: l'oxyde doit être suffisamment soluble dans la cryolithe, et sa variation d'énergie libre de formation, pour une même quantité molaire d'oxygène, doit être, dans les conditions d'opération, moins négative que celle de l'alumine.

Des essais préliminaires nous ayant montré que la solubilité de  $P_2O_5$  dans la cryolithe était suffisante, nous avons établi à l'aide des caractéristiques thermodynamiques disponibles le diagramme d'ELLINGHAM de formation des oxydes présentant un intérêt pour ce travail (fig. 1). L'énergie libre de formation de  $P_2O_5$  à la température envisagée d'opération de 900°C est notablement moins négative que celle de l'alumine. Nous nous trouvons ainsi dans des conditions favorables pour l'obtention de P par électrolyse de ces solutions.

La formation de P par voie électrochimique n'est pas nouvelle. En 1906 déjà, BONNA et coll. [1] constatent la formation de P par électrolyse d'une solution de poudre d'os calciné dans la cryolithe. Plus tard, CENTNERSZWER et coll. [2], HSU et coll. [3] et YOCOM [4] indépendamment les uns des autres observent que l'électrolyse du métaphosphate de sodium fondu vers 900°C fournit du P et du  $Na_3PO_4$  à la cathode et de l'oxygène et des polyphosphates à l'anode. GRUBER [5] dans un brevet propose une préparation de P gazeux par électrolyse d'un mélange fondu de  $NaPO_3$  et de divers fondants. ROYEN [6] obtient du P à l'anode par électrolyse d'une solution de  $PH_3$  dans  $NH_3$  liquide. En 1966, KUWA et coll. [7] électrolysant à 300°C des acides phosphoriques condensés dont la teneur en  $P_2O_5$  est supérieure à 85% ( $H_2O/P_2O_5 = 1,33$ ) recueillent du phosphore rouge à la cathode. Enfin récemment, CUOMO et coll. [8] ont obtenu du phosphure de Ga (GaP) par électrolyse de solutions de  $Ga_2O_3$  et de  $NaPO_3$  dans NaF ou dans les eutectiques LiCl–KCl et NaCl–KCl. Quant à la manière de formation du P, CENTNERSZWER [2] sans arguments très valables propose un mécanisme en 2 temps: formation de Na, puis réduction du métaphosphate par ce métal;

YOCOM [4] formule l'hypothèse de la réduction cathodique de l'anion  $\text{PO}_3^-$  en P et en anion  $\text{PO}_4^{3-}$ , hypothèse reprise par CUOMO [8] pour expliquer la formation de GaP.

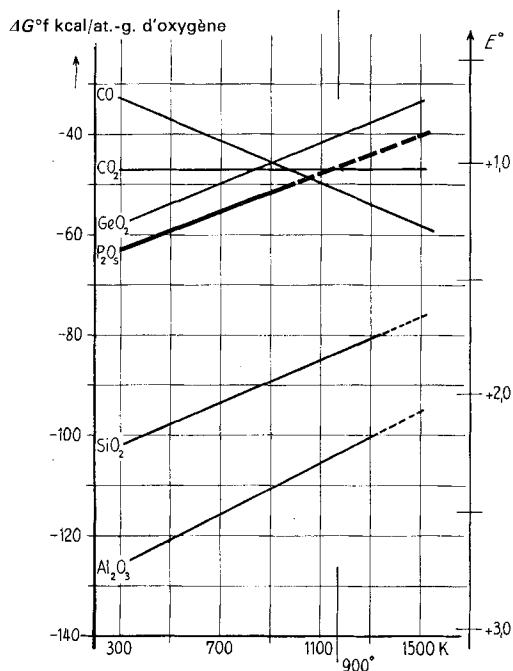


Fig. 1. Variation resp. de l'énergie libre de formation et de la tension théorique de décomposition, en fonction de la température

**Partie expérimentale. – 1. Appareillage.** La cryolithe et le phosphore étant sensibles à l'action de l'air et de l'humidité, nous avons travaillé dans un four fermé en atmosphère inerte. Ce four, déjà décrit [9], comporte un tube en verre à l'intérieur duquel, on place un creuset de graphite, chauffé par H. F. Le phosphore étant gazeux à la température d'opération, nous l'avons recueilli à l'aide d'une cloche disposée autour de la cathode et reliée à un tube en Ni permettant de récupérer le produit en dehors du four par une légère aspiration (fig. 2). Pour la construction de la cloche nous avons trouvé des matériaux résistant suffisamment à la cryolithe, soit le nitrure de bore (NORTON), usiné aux dimensions voulues, soit le bioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), fritté sous forte pression selon la technique décrite par ROLIN et coll. [10]. Pour éviter des condensations, le tube d'abduction du phosphore est chauffé durant l'opération par effet JOULE vers 300°C. Le P se rassemble alors sous forme de gouttelettes dans l'eau, maintenue à 40°C, du flacon de récupération. Le creuset est chauffé par induction et on maintient la température d'opération constante à  $\pm 3^\circ$  près en réglant la puissance de sortie du générateur H. F. par un transformateur variable. Le circuit d'électrolyse est constitué d'un redresseur et d'un montage potentiométrique permettant le réglage de l'intensité ou de la tension. En plus d'un voltmètre et d'un ampèremètre, on a intercalé dans le circuit un compteur d'ampère-heure pour la détermination précise des rendements en courant.

Dans les opérations avec des cathodes en Ni au cours desquelles il ne se forme pas de P élémentaire, on a utilisé la cellule sans cloche ni tube.

**2. Technique des électrolyses.** Vu la grande volatilité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (sa pression de vapeur est de 1 at à 604°C [11]), nous avons utilisé l'eutectique cryolithe-fluorure de sodium (fractions molaires resp. 0,71 et 0,29) à F. 887°C (au lieu de F. 1007°C pour la cryolithe), ce qui nous a permis d'opérer à 900°C. Nous avons toujours utilisé une solution à 3% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans ce bain. On peut électrolyser ces solutions à 900°C durant plusieurs heures sans perte notable de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ce qui montre bien que cet oxyde est retenu fortement par la cryolithe: il s'agit d'une solution assez éloignée de l'idéalité.

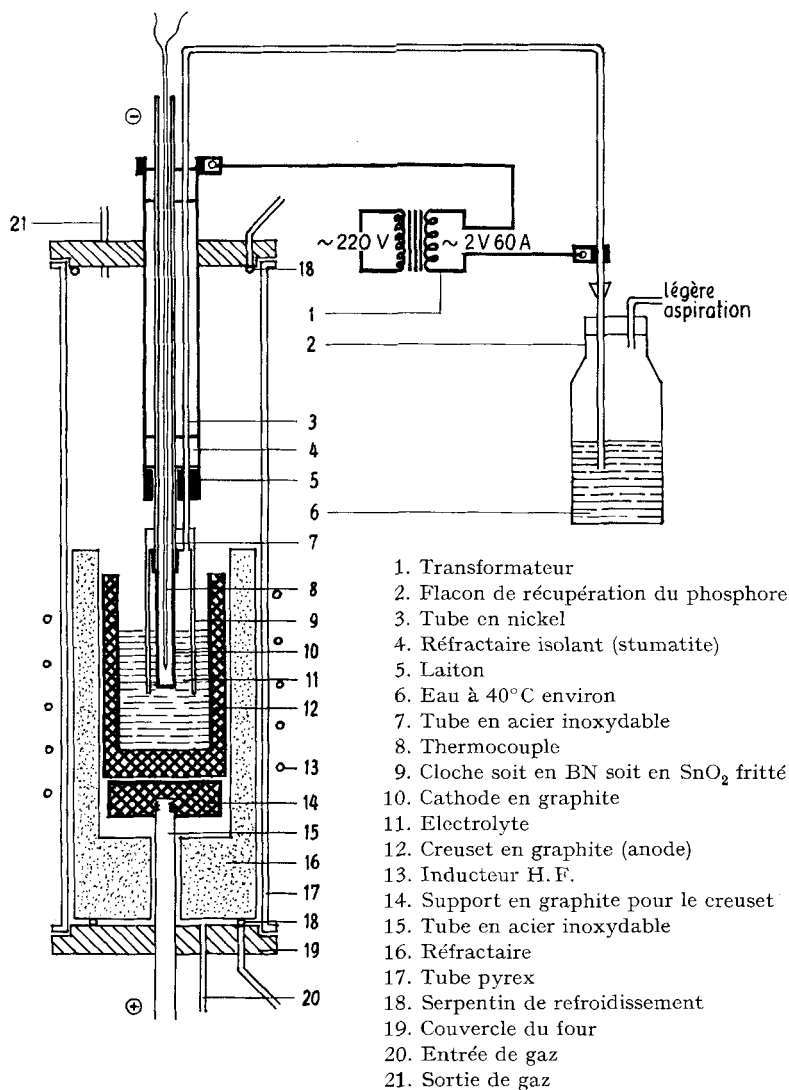


Fig. 2. Four

Pour préparer l'électrolyte on chauffe lentement dans le creuset de graphite du  $\text{P}_2\text{O}_5$  placé entre 2 couches de l'eutectique cryolithe-fluorure de sodium jusqu'à obtention d'un liquide homogène. Généralement nous avons éliminé par une préélectrolyse le plus complètement possible les impuretés plus électropositives (plus nobles) que le phosphore, et les traces d'humidité. Les anodes étaient toujours en graphite alors que les cathodes mobiles étaient en graphite ou en nickel. Les produits obtenus, les gouttelettes (solidifiées) de P dans le cas de la cathode en C et les alliages Ni-P dans celui de la cathode en Ni, ont été analysés sans traitement préalable.

3. Mesures et analyses. a) Mesure des tensions: Les tensions pratiques de décomposition ont été déterminées par extrapolation sur l'axe des X, des courbes des tensions resp. aux bornes et effectives en fonction de l'intensité, selon les méthodes déjà décrites [12].

b) *Analyses chimiques*: P élémentaire: Le phosphore blanc obtenu est dissous dans le sulfure de carbone et oxydé dans ce solvant en  $\text{PI}_3$  par de l'iode en excès. On évapore  $\text{CS}_2$  et oxyde le  $\text{PI}_3$  successivement par  $\text{HNO}_3$  6N puis par  $\text{HNO}_3$  fumant pour le transformer quantitativement en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Pour doser l'acide phosphorique, on ajoute en présence de  $\text{NH}_3$  une quantité connue de  $\text{MgCl}_2$  représentant un petit excès, qui est titré en retour au complexon III.

Impuretés dans P élémentaire: Les impuretés qu'on peut s'attendre à trouver sont le fluor et l'aluminium. Fluor: dans la solution d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  obtenue, on recherche  $\text{F}^-$  à l'aide du réactif alizarine-nitrate de zirconium (décoloré par  $\text{F}^-$ ). Aluminium:  $\text{Al}^{+3}$  est décelé par la coloration rouge que donne cet ion en présence d'aluminon (aurintricarboxylate d'ammonium).

Phosphures: Avec la cathode de Ni il se forme lors des électrolyses, des alliages avec P; lorsque ceux-ci atteignent une certaine teneur en P, ils fondent et coulent au fond du creuset. L'analyse porte aussi bien sur la cathode restée en place que sur le phosphure qui a fondu. Après désagrégation par  $\text{HNO}_3$  concentré, le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  formé est dosé par la même méthode décrite ci-dessus.

c) *Examens physiques*: Microsonde électronique: A l'aide de l'appareillage du FONDS NATIONAL, installée au Centre de la microsonde électronique de l'Institut de physique expérimentale de Lausanne (Prof. L. RINDERER)<sup>1)</sup> nous avons recherché les éventuelles impuretés, notamment Na et Al, et étudié la répartition du P à l'intérieur des électrodes de Ni après électrolyse. Les résultats détaillés de cette partie du travail seront publiés ultérieurement.

Nous avons encore fait des essais pour rechercher les impuretés notamment Na et Al par spectres UV., et les composés Ni-P, par spectres de diffraction des rayons X.

**Résultats et conclusions.** – 1. *Tensions*. Dans le tableau 1, on a réuni les valeurs des énergies libres standard, des tensions théoriques et des tensions pratiques de décomposition pour différents oxydes avec nos propres valeurs calculées et déterminées pour le pentoxyde de phosphore. Les tensions pratiques des oxydes autres que  $\text{P}_2\text{O}_5$  proviennent de travaux antérieurs [14] [15]; ces déterminations ont été effectuées sur des solutions de ces oxydes à des concentrations proches de la saturation dans les bains à base de cryolithe à des températures généralement différentes de 900°C. Pour permettre une comparaison utile, toutes ces valeurs ont été ramenées à 900°C température d'électrolyse du présent travail, à l'aide du coefficient de température de la tension de  $-0,002 \text{ V}/^\circ\text{C}$  qui nous a donné toute satisfaction lors de travaux antérieurs.

Tableau 1. *Energies libres de formation, tensions théoriques et pratiques de décomposition de quelques oxydes en solution cryolithique à 900°C*  
cathode et anode en graphite

oxyde	$\Delta G_f^\circ$ réf.	kcal/at.-g d'oxygène	tensions théoriques		tensions pratiques		
			$E^0$ V	$E_a^0$ a) V	réf.	$E_d$ V	$\Sigma\eta$ à $I = 0$ ( $E_d - E_a^0$ ) V
$\text{Al}_2\text{O}_3$	[13]	– 103,7	– 2,25	– 1,15	[14] b)	– 1,64	0,49
$\text{SiO}_2$	[13]	– 83,6	– 1,81	– 0,71	[15] b)	– 1,11	0,40
$\text{P}_2\text{O}_5$	[13]	– 46,5	– 1,01	+ 0,09	c)	– 0,60	0,69
$\text{GeO}_2$	[16]	– 40,5	– 0,88	+ 0,22	[14] b)	– 0,33	0,55

a) compte tenu des phénomènes anodiques

b) corrigé avec le facteur  $-0,002 \text{ V}/^\circ\text{C}$

c) présent travail

<sup>1)</sup> Nous remercions M. BURRI du Centre de la microsonde, de l'aide efficace qu'il nous a apportée lors de ce travail.

Nous avons également mesuré les tensions avec la cathode de Ni; ces mesures sont toutefois difficiles à effectuer car la tension dans ces conditions n'est pas stable. Cependant, en moyenne, on observe une dépolarisation très nette de l'ordre de 0,4 à 0,5 V ce qui prouve que la formation de l'alliage est bien de nature électrochimique.

2. *Electrolyse.* Sur le diagramme d'ELLINGHAM (fig. 1) à 900°C (température de nos opérations), le  $\Delta G^\circ$  de  $\text{CO}_2$  est légèrement moins négatif que celui de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; cela signifie que thermodynamiquement, C pourrait réduire  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Pour vérifier ce point, nous avons effectué quelques essais dans courant en maintenant à 900°C pendant plusieurs heures dans le creuset de graphite la solution de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans l'eutectique. Nous n'avons jamais constaté la présence de P sans ces conditions: cette réduction purement chimique par le carbone est donc trop lente pour pouvoir perturber nos électrolyses. Les résultats les plus caractéristiques des essais d'électrolyse sont rassemblés dans le tableau 2. Compte tenu des difficultés expérimentales, les rendements en courant obtenus peuvent être considérés comme assez bons. Il faut remarquer que d'une façon générale dans ce type d'essais, il y a toujours des phénomènes secondaires qui abaissent ces rendements. Par exemple, on peut signaler la difficulté de récupérer la totalité du P dégagé à l'électrode, la dissolution de cet élément dans le bain ainsi que sa diffusion à travers la cathode de graphite. Le fait que les rendements avec la cathode de Ni calculés sur le P des phosphures sont toujours notablement supérieurs à ceux du P pur, est une preuve de l'importance de ces phénomènes. On constate en outre dans le cas de la cathode de Ni, que les rendements sont plus élevés lorsqu'on utilise une anode mobile en place du creuset. On évite ainsi la dissolution anodique des alliages coulés au fond du creuset, cause d'abaissement des rendements déjà signalée dans d'autres travaux. Le P blanc, obtenu lors des essais avec une cathode de C est pur à plus de 99,5%; nous n'avons décelé ni F, ni Na, ni Al. Dans le compartiment cathodique on ne retrouve aucun métal, notamment pas d'Al.

Tableau 2. *Rendements en courant*

électrolyte: eutectique  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ –NaF à 3% en poids de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; température 900°C; préélectrolyse 1 Ah au moins

n° de l'essai	produit récupéré	cathode mobile	anode	densité de courant cathode A/dm <sup>2</sup>	quantité de courant Ah	rende- ments en courant cathode %
1	P gaz	C	C/creuset	20	6,0	28
2	P gaz	C	C/creuset	40	6,0	33
3	P gaz	C	C/creuset	60	5,9	58
4	P gaz	C	C/creuset	80	1,6	50
5	P gaz	C	C/creuset	90	5,4	45
6	Ni-P	Ni	C/creuset	55	6,1	75,0
7	Ni-P	Ni	C/creuset	75	6,0	75,7
8	Ni-P	Ni	C/mobile	18,2	5,0	78,2
9	Ni-P	Ni	C/mobile	36,4	5,0	86,1
10	Ni-P	Ni	C/mobile	72,8	4,0	82,6

Nous n'avons pas non plus décelé Al ou Na dans les alliages Ni-P obtenus avec les cathodes en nickel, par analyse chimique, spectrographie UV. et microsonde. D'autre

part, l'analyse chimique de l'alliage trouvé au fond du creuset donne 11,0% P (moyenne de 3 dosages), correspondant bien à la composition de l'eutectique Ni–Ni<sub>3</sub>P. L'examen de ces alliages au microscope et à la microsonde montre clairement une structure eutectique de cet alliage. Le F de cet eutectique est de 880°C, légèrement en dessous de la température d'opération ce qui explique sa coulée au fond du creuset.

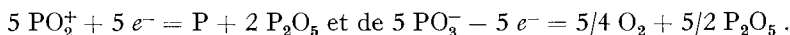
3. *Conclusions.* Nous avons affaire ici à l'obtention cathodique d'un élément engagé dans une molécule dont l'état de dissociation éventuelle dans le milieu utilisé n'a jamais été étudié. Nous nous proposons d'entreprendre de telles études par analyse thermique différentielle en creuset fermé une fois que nous aurons surmonté les difficultés expérimentales résultant de la grande agressivité et volatilité des produits en question.

Pour le moment, les principaux mécanismes de la formation du phosphore que l'on peut envisager dans ce cas sont les suivants (écrits pour 5  $e^-$ ):

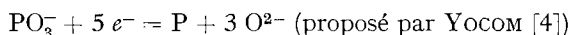
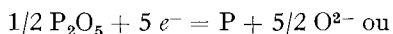
1) Formation d'un cation dans lequel l'élément est engagé suivi de la décharge des ions aux électrodes.



suivi de:

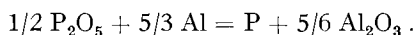


2) Réduction cathodique d'une molécule ou d'un anion contenant P

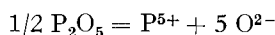


$\text{O}^{2-}$  ou un autre anion contenant de l'oxygène se décharge à l'anode.

3) Décharge primaire d'un cation d'un élément moins noble que le phosphore, suivie d'une réduction chimique du  $\text{P}_2\text{O}_5$  par cet élément. Dans le milieu étudié, Na ou Al pouvant être formés par décharge de l'ion simple correspondant, puis  $1/2 \text{P}_2\text{O}_5 + 5 \text{Na} = \text{P} + 5/2 \text{Na}_2\text{O}$  (proposé par CENTNERSZWER [2] pour  $\text{NaPO}_3$ ) ou



4) Dissociation finale de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en ions simples



et décharge directe de ces ions aux électrodes correspondantes.

Sans qu'un choix définitif parmi ces hypothèses soit déjà possible, on peut faire les remarques suivantes:

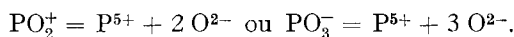
Le mécanisme 1 nous apparaît peu acceptable du fait du grand nombre de particules qui doivent intervenir successivement pour l'accomplissement de la seconde étape résumée par la seconde équation globale; en effet cela devrait se traduire par une répercussion importante sur la surtension cathodique – ce qui n'est pas le cas.

Le mécanisme du type 2 est admis assez souvent aujourd'hui lorsqu'on ne connaît pas d'ions simples à l'élément déposé. Dans ce cas, cependant, on doit s'attendre à un abaissement des rendements en courant avec l'augmentation de la densité de courant. Compte tenu des difficultés expérimentales de ces techniques et par conséquent d'un certain manque de reproductibilité des essais, la tendance générale de ces résultats s'oppose à ce mécanisme (tableau 2). Nous réfutons le mécanisme 3 pour les raisons

évoquées déjà dans des travaux précédents, entre autres de la pureté de l'élément et de l'alliage obtenus.

En fait, la plupart de nos observations sont en faveur du dernier mécanisme. Signalons parmi celles-ci, la pureté du P obtenu – élémentaire ou comme phosphure de nickel – et les valeurs de tensions mesurées. Il est vrai que la somme des surtensions dépasse celle que l'on a généralement observée lors des travaux précédents pour d'autres oxydes; cela s'explique parfaitement par le fait que le P se dégage à l'état gazeux à la température d'opération et qu'en conséquence la surtension cathodique est plus élevée. Sur le Ni, on constate en revanche un fort abaissement de la tension ce qui indique que la formation de l'alliage fait partie intégrante de la réaction électrochimique. Cela aussi est fortement en faveur de la décharge directe de l'ion  $P^{5+}$ . Nous savons en effet que lorsqu'on électrolyse une solution de  $Al_2O_3$  ou de  $SiO_2$  dans la cryolithe avec une cathode de Ni, on obtient l'alliage correspondant attendu soit Ni-Al ou Ni-Si. Une formation secondaire de tels alliages est bien difficile à concevoir. Si le mécanisme 4 nous apparaît le plus vraisemblable, il est cependant probable que la dissociation ne se passe pas en une seule étape, mais par exemple comme suit:

Une première dissociation:  $P_2O_5 = PO_3^- + PO_3^+$ . L'un ou l'autre ou même les 2 ions sont ensuite dissociés, certainement très faiblement, selon:



Les ions  $P^{5+}$  et  $O^{2-}$  se déchargeant alors aux électrodes correspondantes. L'anode étant en graphite, il ne se dégage pas de l'oxygène, mais un mélange de CO et de  $CO_2$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. BONNA & A. LE ROYER, Bull. Soc. ind. Mulhouse 76, 295 (1906).
- [2] M. CENTNERSZWER & J. SZPER, Bull. Acad. polonaise Sci. 1931 A, 364.
- [3] S. HSU, P. YOCOM, T. CHENG *et al.*, US Dept. Commerce, Office Tech. Serv., PB Rept. 147 049 (1961).
- [4] P. YOCOM, L. C. CARD No. MIC 58-1751, University of Illinois 1958.
- [5] M. GRUBER (MONSANTO CHEMICAL Co.), brevet USA 2965552, Publ. 20.10.60; Appl. 30.10.57.
- [6] P. ROYEN, Z. anorg. allg. Chem. 235, 324 (1938).
- [7] M. KUWA & T. SUJI, Denki Kagaku 34, 275 (1966).
- [8] J. CUOMO & R. GARAMBINO, J. electrochem. Soc. 115, 755 (1968).
- [9] R. MONNIER, PH. GRANDJEAN, J. ZÄHLER, J. BLANC & T. TOIA, Helv. 44, 1862 (1961).
- [10] M. ROLIN & C. BERNARD, Bull. Soc. chim. France 1963, 1035.
- [11] J. VAN WAZER, «Phosphorus and its Compounds», vol. 1, p. 273, Interscience Publishers, Inc., New York 1958.
- [12] R. MONNIER & PH. GRANDJEAN, Helv. 43, 2163 (1960).
- [13] D. STULL *et al.*, «Janaf Thermochemical Tables», PB 168-370, Dow Chem. Co., Michigan 1965.
- [14] R. MONNIER & P. TISSOT, Helv. 47, 2203 (1964).
- [15] R. MONNIER & D. BARAKAT, Helv. 40, 2041 (1957).
- [16] A. GLASSNER, US Atomic Energy Commission Report ANL-5750 (1957).