Zeitschrift: Archives des sciences et compte rendu des séances de la Société

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 53 (2000)

Heft: 3

Artikel: Propriétés électrochimiques : composition et structure d'électrodes composites à matrice de dioxyde de plomb

Autor: Belkaid, Nawel / Tissot, Paul

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740503

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Archs Sci. Genève	Vol. 53	Fasc. 3	pp. 185-194	Décembre 2000

Communication présentée à la séance du 17 mai 2000

PROPRIÉTÉS ELECTROCHIMIQUES, COMPOSITION ET STRUCTURE D'ÉLECTRODES COMPOSITES À MATRICE DE DIOXYDE DE PLOMB

PAR

Nawel BELKAID & Paul TISSOT

ABSTRACT

Electrochemical properties, composition and structure of lead dioxide-matrix composites. - Electrodeposition of metal-matrix composite materials has been extensively studied for increasing mechanical properties. Recently, the preparation of oxide-matrix composites in which both the matrix and the dispersed phase are metal oxides has been also investigated and produced active electrocatalytic materials for the oxygen evolution reaction (OER).

The structure of some composites with PbO_2 as the matrix and in which the dispersed phase is an oxide (Fe_2O_3, Bi_2O_3, SnO_2) have been prepared and characterised by SEM pictures, EDX and atomic absorption measurements. The reactivity of the PbO_2/Fe_2O_3 electrode for the OER has been pointed out with overvoltage measurements and Tafel plots in a solution of Na_2SO_4 0.5M pH=7. The pure PbO_2 electrode has been compared with the PbO_2/Fe_2O_3 ones when the volume fraction of the dispersed phase Fe_2O_3 (α) increases. Our results have shown that PbO_2/Fe_2O_3 composites are more active electrode materials for the OER then PbO_2, the oxygen evolution overvoltage (ηO_2) is proportionally reduced by increasing the amount of the incorporated Fe_2O_3.

Key-words: PbO_2, electrodeposition, oxide-matrix composite, oxygen evolution.

INTRODUCTION

La déposition cathodique de composites à matrice métallique a été largement étudiée dans le but d'augmenter la résistance des matériaux en modifiant leurs propriétés mécaniques, mais récemment les composites ont trouvé également une application comme électrocatalyseurs pour le dégagement d'hydrogène (MIAO & PIRON, 1993; SAVADOGO & LEVESQUE, 1991; CHOQUETTE *et al.*, 1990) et d'oxygène (HWANG & HO, 1994; OLESKY *et al.*, 1994; HWANG & SHIEH, 1995). La déposition anodique de composites a été très peu étudiée et s'est avérée être intéressante pour l'oxydation de produits organiques (HWANG & HO, 1994; HWANG & SHIEH, 1995; HWANG & LEE, 1996) ou pour la réaction de dégagement d'oxygène (MUSIANI, 1996; MUSIANI & GUERRIERO, 1998).

Les composites sont obtenus par électrolyse de suspensions de particules dans des solutions contenant des cations métalliques électroactifs.

Pour former un composite électrocatalytique, il est intéressant de pouvoir combiner l'activité électrocatalytique de la phase dispersée avec la stabilité mécanique et la grande conductivité de la matrice.

Département de chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4, Suisse.

Le mécanisme de codéposition des particules en suspension a été étudié pour la codéposition dans une matrice métallique par plusieurs auteurs (GUGLIELMI, 1972; FRANSAER, 1992 et 1995). Trois mécanismes possibles sont considérés comme prédominants:

1) la déposition mécanique des particules sur l'électrode, 2) l'adsorption des particules sur l'électrode, 3) l'interaction électrostatique des particules avec l'électrode. Certains auteurs ont également proposé que l'interaction électrostatique entre les particules et les ions métalliques puisse jouer un rôle important dans le processus de codéposition. Ces mécanismes pourraient s'élargir au cas des matrices d'oxydes métalliques. La plupart des particules en suspension utilisées sont chargées, ceci ne dépend pas seulement des caractéristiques de la particule elle-même mais aussi de la composition du bain d'électrodéposition que ce soit au niveau du pH ou de la concentration en ion métallique.

Selon Guglielmi (GUGLIELMI, 1972), le mécanisme de codéposition de particules en suspension pour former des composites se fait en deux étapes d'adsorption successives comme l'illustre la figure 1.

Dans la première étape, les particules sont légèrement adsorbées et sont en équilibre avec les particules en suspension, et dans la deuxième étape, les particules sont adsorbées de manière irréversible puis sont progressivement recouvertes par le métal

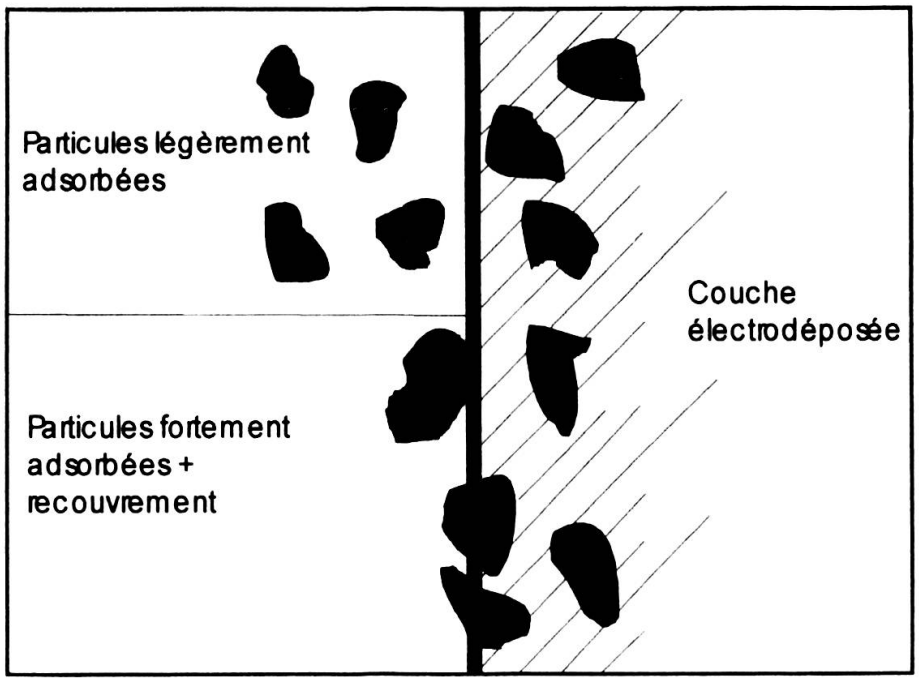


FIG. 1.
Mécanisme de la codéposition de particules.

croissant. Ceci peut s'expliquer physiquement par le fait que dans la première étape, les particules sont encore recouvertes d'une fine couche d'ions adsorbés et de molécules de solvant qui forment un film ou une double-couche entre l'électrode et les particules,

tandis que dans la seconde étape le champ électrique existant à l'interface participe à dénuder les particules et il se produit ainsi une adsorption beaucoup plus forte, ces particules sont alors incluses progressivement dans le dépôt croissant de la matrice.

La grande dépendance de la codéposition des particules avec la composition de la solution a été observée par plusieurs auteurs et peut être expliquée par ce modèle puisque le devenir des particules dépend profondément de la structure de la couche de molécules et d'ions adsorbés sur leur surface et donc indirectement de la composition de la solution.

Divers travaux ont été effectués avec des composites, et il en ressort qu'un certain nombre de facteurs régissent la codéposition de particules tels que: la composition du bain d'électrolyse, la structure, la granulométrie, la dimension, la nature et la forme des particules, la concentration en particules dans le bain d'électrolyse, la densité de courant, le prétraitement des particules, l'agitation dans le bain d'électrolyse, la température et le pH (CELIS & ROOS, 1983).

Dans ce travail, nous avons déposé anodiquement des composites à matrice de PbO_2. Ce matériau répond à plusieurs critères importants tels sa grande conductivité électrique, sa stabilité chimique en milieux oxydants, son prix et enfin sa facilité de préparation. Des oxydes métalliques ont été utilisés comme phase dispersée, tel le Fe_2O_3 qui a manifesté un effet catalytique pour des réactions d'oxydation (JOHNSON & FENG, 1990; JOHNSON *et al.*, 1995).

La composition des électrodes obtenues a été déterminée et la réaction de dégagement d'oxygène étudiée dans le cas de PbO_2 pur d'un côté et des électrodes composites de l'autre.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

L'électrodéposition des composites s'est effectuée dans une cellule à un compartiment thermostatisée à 298°K contenant la solution d'électrodéposition additionnée d'une quantité appropriée de particules soumises à une forte agitation magnétique permettant une mise en suspension efficace des particules et augmentant ainsi la probabilité de les codéposer avec la matrice.

Ces particules doivent évidemment être insolubles dans la solution d'électrodéposition de la matrice PbO_2, c'est pourquoi pour obtenir les composites PbO_2 / Fe_2O_3 ou Bi_2O_3, un électrolyte fortement basique a été choisi: KOH 4M (Fluka) saturé en acétate de plomb $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ (Fluka) (MUNICHANDRAIAH & SATHYANARAYANA, 1988), tandis que pour les composites PbO_2/SnO_2 nous avons utilisé la solution suivante: PbO 0.25M (Fluka) dans $HClO_4$ 0.76 M (Fluka), le pH a été ajusté à 5 avec du NaOH (GRIGGER *et al.*, 1958) et pour PbO_2/MnO_2, l'électrolyte était: $Pb(NO_3)_2$ 0.25 M (Fluka) et $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ 0.04 M (Fluka) dans HNO_3 1M.

Nous avons utilisé comme électrode de travail un cylindre de nickel tournant, préalablement doré dans un bain de plaquage (Pur-A-Gold 202-B, Erne Galvanotechnik) contenant du cyanure d'or (∅ = 0.5 cm). La vitesse de rotation du cylindre lors

de la déposition a été fixée à 1500 tpm. La contre-électrode utilisée était une grille de titane recouvert d'oxyde de ruthénium (DSA®).

Ces électrolyses ont été effectuées sous contrôle galvanostatique avec un potentiostat 362 EG&G Princeton Applied Research, une densité de courant de 5 $mA.cm^{-2}$ a été appliquée pendant une heure.

La morphologie de nos dépôts a été examinée avec un microscope à balayage électronique de type Cambridge Stereoscan S360. Des mesures quantitatives ont également été effectuées par EDX à l'aide d'un spectromètre à rayons X à énergie dispersive (NORAN/Voyager) équipé d'une fenêtre de béryllium. Ces mesures fournies par l'EDX sont présentées sous forme de fractions atomiques par rapport aux atomes de métal seulement. Pour le composite PbO_2/Fe_2O_3 par exemple, la fraction atomique P du Fe obtenue équivaut à: $P_{Fe} = N_{Fe} / (N_{Pb} + N_{Fe})$, où N est le nombre d'atomes total du métal.

La proportion volume/volume en oxyde dans l'électrode est donnée par l'équation suivante:

$$\alpha_{Fe} = \{1 + [\rho_{Fe} M_{Pb} n_{Fe} (1-P_{Fe}) / \rho_{Pb} M_{Fe} n_{Pb} P_{Fe}]\}^{-1} \quad (1)$$

Les indices Fe et Pb désignent Fe_2O_3 et PbO_2 respectivement, α la fraction volumique de la phase dispersée, ρ la densité [g/ml], M la masse molaire et n le nombre d'atomes de métal dans l'oxyde.

Les dépôts de composites obtenus ont été dissous dans des solutions de 100ml de HCl 1M pour effectuer le dosage du métal des particules dispersées dans l'ensemble du dépôt de PbO_2. Un spectromètre à absorption atomique avec flamme (Pye Unicam SP9) équipé d'une lampe à cathode creuse du métal à doser (Fe, Sn ou Mn) avec une longueur d'onde préalablement réglée nous a permis d'établir une droite d'étalonnage de l'absorbance du métal en fonction de sa concentration (mg/l) à partir de solutions étalons puis de doser la proportion contenue dans chacune des électrodes.

La taille des poudres mises en suspension a été mesurée avec un granulomètre HR-850B après un mixage de 30 min aux ultrasons.

La surtension de dégagement d'oxygène (η_{O2}) de toutes les électrodes a été mesurée dans une solution de Na_2SO_4 0.5 M (Fluka) ajustée à pH 7, avec une vitesse de rotation de 1000 tpm afin d'éliminer l'accumulation des bulles d'oxygène à sa surface.

Une électrode de Hg / Hg_2SO_4 / H_2SO_4 1N (E = + 676 mV *vs* ENH) a été utilisée comme référence et la chute ohmique corrigée dans ces conditions.

Les mesures de η_{O2} ont été effectuées en balayant la densité de courant entre 3 et 40 $mA.cm^{-2}$ à une vitesse de 0.5 $mA.s^{-1}$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation des dépôts

Les couches de composites obtenues ont montré une bonne adhérence au substrat. Certaines se distinguent par rapport aux électrodes de PbO_2 pur par des particules visibles à leur surface. Les images par SEM mettent en évidence clairement la présence

de ces particules comme le montrent les figures 2 et 3 pour PbO_2 pur et les composites PbO_2/SnO_2 et PbO_2/Bi_2O_3.

On remarque que la nucléation de PbO_2 sur la figure 2 se fait sous forme de gros agglomérats sphériques. Cette structure a été préalablement étudiée sous forme de modèle théorique pour l'électrode de PbO_2 pur, modèle AOS (agglomerate of spheres) (ATLUNG & JACOBSEN, 1997). L'addition de particules de SnO_2 n'a pas eu d'influence sur cette structure, mais on peut remarquer ces particules blanches dispersées à la surface des sphères.

La figure 3a représente la configuration de la forme α-PbO_2 obtenue dans les conditions d'électrodéposition basique. L'addition de particules de Fe_2O_3 n'a pas

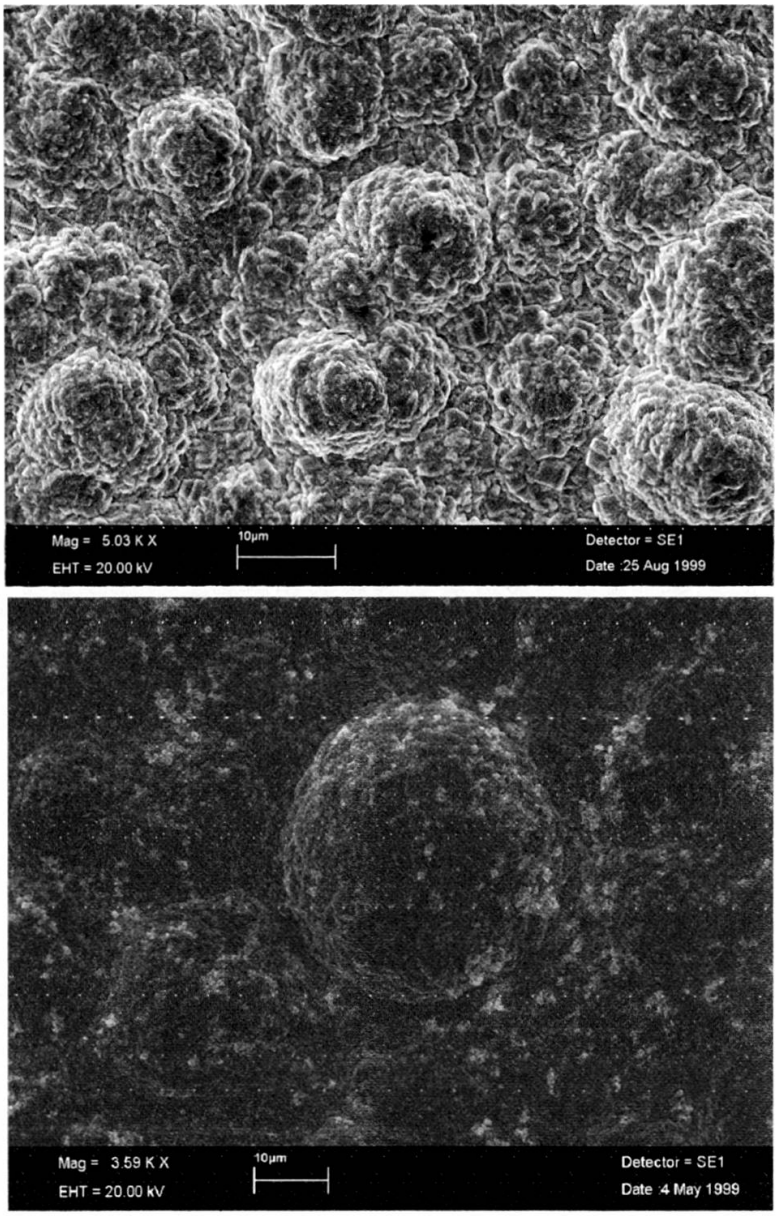


FIG. 2.

Images SEM pour α,β-PbO2 (a) et α,β-PbO_2/SnO_2 ((b), C = 0.1% SnO_2) préparés à partir de la solution perchlorate à pH =5

montré de modifications importantes que ce soit au niveau de la porosité ou de l'homogénéité.

Par contre, le composite PbO_2/Bi_2O_3 (figure 3b) présente nettement à sa surface des particules en contraste avec la matrice, celle-ci est formée de longues aiguilles liées les unes aux autres. Ces images mettent donc en évidence l'influence de la nature des particules mises en suspension dans le bain d'électrodéposition sur la nucléation et la morphologie de la matrice.

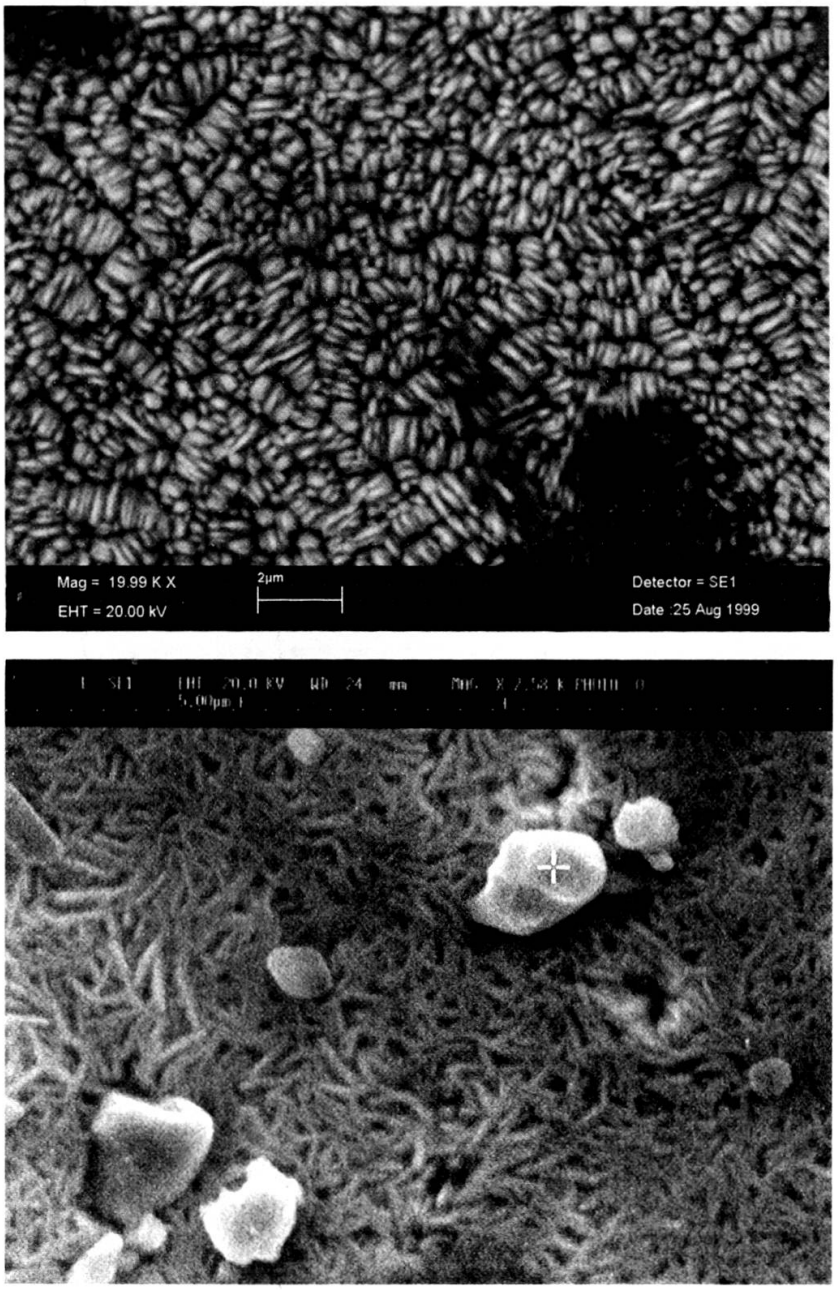


FIG. 3.

Images SEM pour α-PbO_2 pur (a) et α-PbO_2/Bi_2O_3 (b) (C =0.1%) préparés à partir de la solution basique de $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$.

Les mesures par EDX nous ont permis de vérifier et de quantifier le taux d'incorporation des particules (α) à la surface des composites. Les taux obtenus d'une zone à l'autre de ces surfaces étaient similaires, mettant en évidence ainsi le caractère homogène des composites. Les mesures par absorption atomique nous ont également permis de déterminer la masse de particules incorporées et ceci sur tout le dépôt. Les résultats obtenus par ces deux techniques sont représentés à la figure 4 et mettent en évidence la dépendance de la fraction volumique des particules dans les dépôts (α) avec la fraction volumique de ces particules dans le bain de déposition (C).

Une allure similaire est observée dans tous les cas: en augmentant C, α augmente rapidement dans un premier temps pour ensuite atteindre une valeur limite où l'augmentation de C n'a quasiment plus d'effet. Cette allure a été fréquemment observée dans le cas de la déposition cathodique de composites à matrice métallique et expliquée par Guglielmi (GUGLIELMI, 1972) en développant un modèle cinétique faisant intervenir les deux étapes successives d'adsorption décrites précédemment.

Ces figures montrent également que la face extérieure (2µm de profondeur par EDX) est beaucoup plus riche en particules que l'ensemble du dépôt ce qui indique que l'absorption se fait principalement à la surface.

On peut aussi remarquer que pour la même quantité de particules mises en suspension, une quantité différente est incorporée à la surface de l'électrode selon la nature de ces particules. En effet, parmi les facteurs qui peuvent régir la codéposition des particules, la taille joue un rôle important. Des mesures de la taille des grains des poudres utilisées ont donc été effectuées par granulométrie:

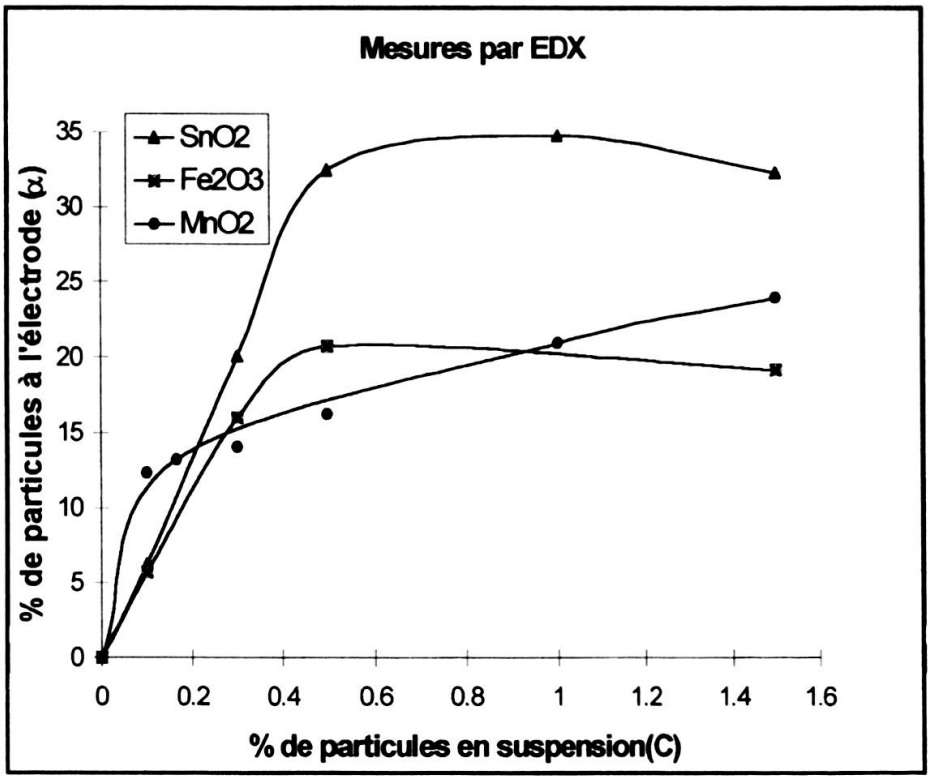
poudre	MnO_2	Fe_2O_3	SnO_2
taille moyenne (µm)	5.33	0.40	0.53

Selon la figure 4b des mesures sur l'ensemble du dépôt, on remarque que les particules de MnO_2 nettement plus grandes que celles de Fe_2O_3 et SnO_2 s'incorporent moins que ces dernières qui ont une taille similaire. Cette tendance n'est pas observée par EDX, ce qui pourrait montrer que les autres facteurs intervenant dans la déposition des particules jouent un rôle plus important pour la déposition à la surface, notamment la composition du bain d'électrolyse et le pH qui sont différents dans les trois cas.

Surtension de dégagement d'oxygène

Les surtensions de dégagement d'oxygène (ηO_2) ont été mesurées comme décrit précédemment. Les électrodes composites PbO_2/SnO_2 ont donné des résultats comparables à l'électrode de PbO_2 pur, tandis que les électrodes PbO_2/MnO_2 et PbO_2/Fe_2O_3 ont montré un effet catalytique pour la réaction de dégagement d'oxygène. Cet effet est représenté à la figure 5 pour le cas des électrodes PbO_2/Fe_2O_3.

La surtension ηO_2 diminue proportionnellement en augmentant la quantité de Fe_2O_3 incorporée. La plus importante différence observée par rapport à l'électrode de PbO_2 pur est de 135mV. Les pentes de Tafel mesurées pour toutes ces électrodes étaient



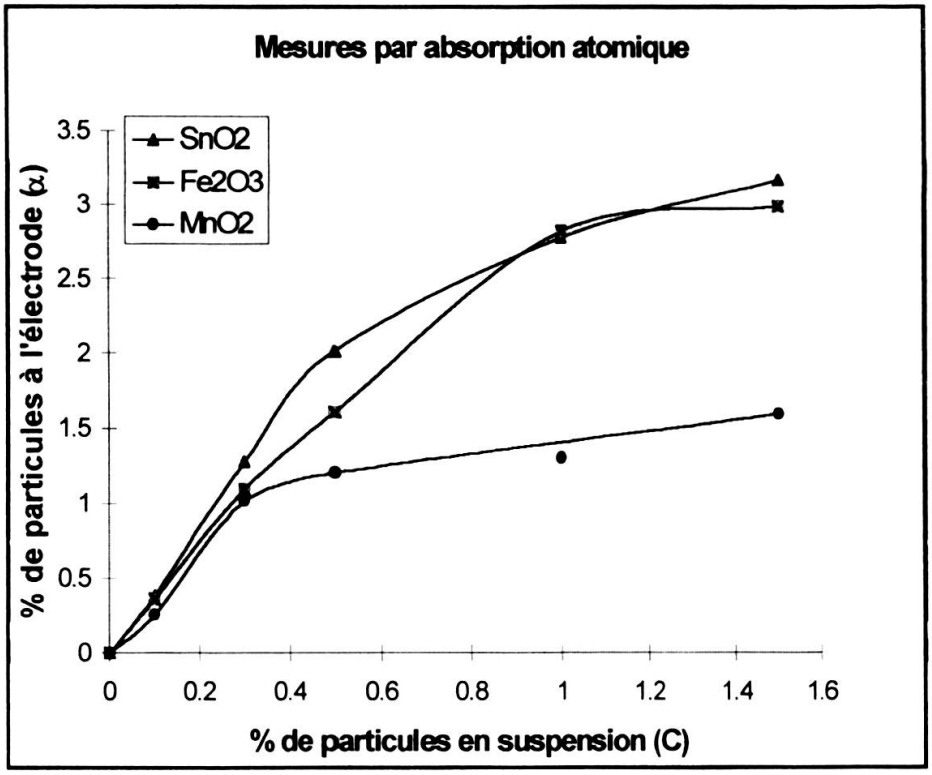


FIG. 4.

Fraction volumique des particules dans les dépôts (α) en fonction de la fraction volumique de ces particules dans le bain de déposition (C) obtenues par EDX (a) et par absorption atomique (b).

quasiment les mêmes, environ 194 mV.(décade)$^{-1}$, suggérant un mécanisme d'oxydation similaire.

Ces résultats montrent qu'il est intéressant de produire des composites avec différentes combinaisons matrice-phase dispersée, certains de ces composites peuvent révéler d'importantes performances en activant la formation des radicaux $OH^{\bullet}$ qui est la première étape du mécanisme de dégagement d'oxygène et posséder des sites avec différentes surtensions qui peuvent présenter un effet catalytique pour les réactions de transfert d'oxygène.

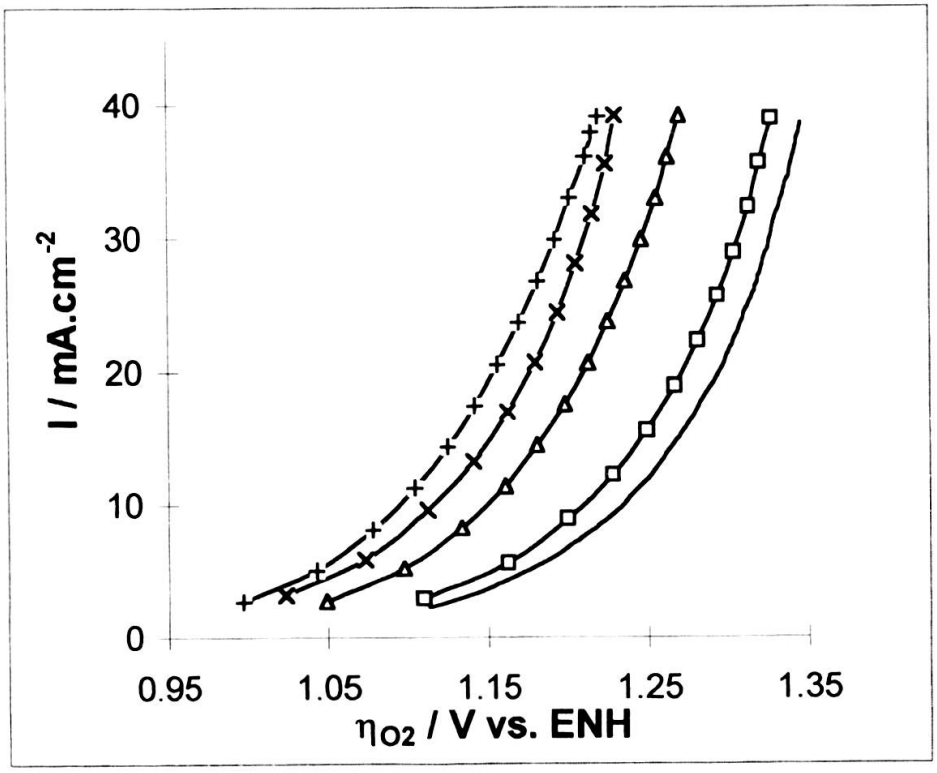


FIG. 5.

Comparaison des courbes densité de courant-surtension de dégagement d'oxygène pour l'électrode de PbO_2 pur (—) et des composites PbO_2/Fe_2O_3 avec α =0.06(□),α =0.18 (Δ), a =0.21 (×) et α =0.22 (+).

RÉSUMÉ

L'électrodéposition de matériaux composites à matrice métallique a été largement étudiée dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Récemment, la préparation de composites à matrice d'oxyde dans lesquels aussi bien la matrice que la phase dispersée sont des oxydes métalliques a également été étudiée et a produit des matériaux électrocatalytiquement actifs pour la réaction de dégagement d'oxygène (RDO). La structure de quelques composites à matrice de PbO_2 et dans lesquels la phase dispersée est un oxyde (Fe_2O_3, Bi_2O_3, SnO_2) ont été préparés et caractérisés par des images SEM et des mesures par EDX et par absorption atomique. La réactivité de l'électrode PbO_2/Fe_2O_3 vis à vis de la réaction de dégagement d'oxygène a été mise en évidence par des mesures de surtension dans une solution de Na_2SO_4 0.5M pH=7. L'électrode de

PbO_2 pur a été comparée à celles de PbO_2/Fe_2O_3 lorsque la fraction volumique de la phase dispersée (α) augmente. Nos résultats ont montré que les composites PbO_2/Fe_2O_3 sont plus actifs pour la RDO que PbO_2, la surtension de dégagement d'oxygène ($\eta O2$) diminue proportionnellement en augmentant la quantité de Fe_2O_3 incorporée.

Mots clés: PbO_2, éléctrodéposition, composite, oxide, dégagement d'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

ATLUNG, S. & T. JACOBSEN. 19xx. On the thermodynamics of the agglomerate-of-spheres'model for the PbO2 electrode. *J. Power Sources.*, 66: 147-150.

CELIS, J.P. & J.R. ROOS, 1983. Les perspectives d'avenir des dépôts composites. *Oberfläche-Surf.*, 24†: 352-357.

CHOQUETTE., Y., H. MENARD & L. BROSSARD. 1990. Electrocatalytic performance of composite-coated electrodes for alkaline water electrolysis. *Int. J. Hydrogen. Energy.*, 15: 21-26.

FRANSAER, J., J.P. CELIS & J.R. ROOS. 1992. Analysis of the electrolytic codeposition of non-brownian particles with metals. *J. Electrochem. Soc.*, 139†: 413-425.

Fransaer, J., V. BOUET, J.P. CELIS, C. GABRIELLI, F. Huet & G. MAURIN. 1995. Perturbation of the flow of current to a disk electrode by an insulating sphere. *J. Electrochem. Soc.*, 142†: 4181-4189.

GRIGGER, J.C., H.C. MILLER & F. D. LOOMIS. 1958. Lead dioxide anode for commercial use. *J. Electrochem. Soc.*, 105: 100-102.

GUGLIELMI, N. 1972. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *J. Electrochem. Soc.*, 119: 1009-1012.

HWANG, B.J. & C.N. HO. 1994. Effect of hydrophobicity on the hydrophobic-modified polytetrafluoroethylene/PbO_2 electrode towards oxygen evolution. *J. Electroanal. Chem.*, 377: 177-190.

HWANG. B.J. & C.N. HO, 1995. Hydrophobic polytetrafluoroethylene-modified PbO_2: ex situ observations of morphology during nucleation and growth via atomic force microscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 388: 53-67.

HWANG, B.J. & D.T. SHIEH. 1995. Oxygen evolution on PTFE-modified ruthenium oxide electrodes investigated by CV techniques. *J. Electroanal. Chem.*, 391: 77-91.

HWANG. B.J. & K.L. LEE. 1996. Electrocatalytic oxidation of 2-chlorophenol on a composite PbO_2/-polypyrrole electrode in aqueous solution. *J. Appl. Electrochem.*, 26: 153-159.

JOHNSON, D.C. & J. FENG. 1990. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions. Fe-doped beta-lead-dioxide electrodeposited on noble metals. *J. Electrochem. Soc.*, 137: 507-510.

JOHNSON, D.C., J. FENG & L.L. HOOK. 1995. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: the electrochemical incineration of benzoquinone. *J. Electrochem. Soc.*, 142: 3626-3632.

MIAO, H.J. & D.L. PIRON. 1993. Composite-coating electrodes for hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta.*, 38: 1079-1085.

MUNICHANDRAIAH, N. & S. SATHYANARAYANA. 1988. Insoluble anode of a-lead dioxide coated on titanium for electrosynthesis of sodium perchlorate. *J. Electrochem. Soc.*, 18: 314-316.

MUSIANI, M. 1996. Anodic deposition of PbO_2/Co_3O_4 composites and their use as electrodes for oxygen evolution reaction. *Chem. Commun.*, 2403-2404.

MUSIANI, M. & P. GUERRIERO. 1998. Effect of the dispersed phase on nucleation and growth of the matrix. *J. Electrochem. Soc.*, 145: 549-554.

OLESKY, M., A. BUDNIOK, J. NIEDBALA & P. MATYJA. 1994. Co-P-Sc_2O_3 layers for electrolytic oxygen evolution. *Electrochim. Acta.*, 39: 2439-2444.

SAVADOGO, O. & S. LEVESQUE. 1991. The hydrogen evolution reaction in an acid medium on nickel electrodeposited with $PMo_{12}O^{3-}$ or MoO^{2-}. *J. Appl. Electrochem.*, 21: 457-462.