

**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:** Étude de l'électrocatalyse de la réaction de transfert anodique de l'oxygène sur des électrodes d'alliages de plomb et d'indium  
**Autor:** Mekki, Mustapha / Tissot, Paul  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-740504>

#### **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:** 31.01.2026

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

**Communication présentée à la séance du 17 mai 2000****ÉTUDE DE L'ÉLECTROCATALYSE DE LA RÉACTION  
DE TRANSFERT ANODIQUE DE L'OXYGÈNE SUR DES  
ÉLECTRODES D'ALLIAGES DE PLOMB ET D'INDIUM**

PAR

**Mustapha MEKKI\* & Paul TISSOT\*****ABSTRACT**

**Anodic oxidation of lead indium alloys in sulphate solution. The electrocatalysis of the anodic oxygen transfer reaction.** - In order to enhance the electrocatalytic activity of the lead dioxide towards the anodic oxygen transfer reaction, the anodic oxide layer formed in the lead dioxide potential region was modified by alloying lead with indium.

First, XRD and SEM analyses have shown a weak influence of the indium on the structure and the morphology of the modified anodic oxide layer, suggesting that the doping element is introduced in the  $\text{PbO}_2$  lattice by the substitution of  $\text{Pb}^{+IV}$  by  $\text{In}^{+III}$  ion.

Secondly, the oxygen evolution reaction (OER) was studied in neutral sulphate solution in terms of oxygen overvoltage and Tafel plot measurements. The influence of the indium content in the  $\text{PbO}_2$  layer towards the electrocatalysis of the anodic oxygen transfer reaction during the oxidation of DMSO chosen as model molecule was outlined. The enhancement of the anodic O-transfer reaction with the increase of the indium content is confirmed by the results of the phenol electrochemical oxidation. The improvement of the electrocatalytic effect can be ascribed to a better interaction between the active oxygen surface sites and the adsorbed organic molecules.

**Key-words:** Alloys,  $\text{PbO}_2$ , indium, oxygen evolution reaction, anodic O-transfer reaction.

**INTRODUCTION**

Face aux problèmes du traitement des eaux de rejets industriels et des effluents chargés en matières organiques, les procédés de dépollution utilisant les voies chimiques classiques se sont révélés être efficaces, cependant, aucun d'entre eux n'y apporte une réponse universelle compte tenu de la diversité des problèmes à résoudre: types de produits organiques, concentration, débits de traitement (THROOP, 1977).

L'électrochimie a déjà prouvé son efficacité dans le cas de la destruction des cyanures par oxydation (TISSOT *et al.*, 1994) et de la récupération des métaux lourds par réduction cathodique (ALVAREZ *et al.*, 1992). Ainsi, de nombreux matériaux ont déjà été utilisés pour la dégradation de matières organiques par oxydation électrochimique. Les anodes classiques telles que Au, Pt, C se sont révélées être inefficaces, offrant de faibles vitesses de réaction d'oxydation ainsi que de faibles rendements faradaïques. Ce sont

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

principalement des anodes à base d'oxyde métallique déposé sur des substrats inertes (STUCKI *et al.*, 1991; TAHAR & SAVALL, 1998; RODGERS *et al.*, 1999) telles que Ti/SnO<sub>2</sub>, Ta/PbO<sub>2</sub> ou des anodes à base de diamant synthétique (CAREY, 1995; FOTI *et al.*, 1999) qui permettent de travailler dans des conditions économiques pour l'oxydation électrochimique de matières organiques en milieu aqueux.

Dans de tels systèmes, l'oxydation électrochimique d'une molécule organique en milieu aqueux n'est pas uniquement le résultat d'un transfert direct d'électron entre le réactif et la surface de l'électrode. En réalité, l'oxydation électrochimique implique aussi des réactions de transfert d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène de la surface de l'anode vers le substrat organique. En général, la décharge initiale de l'eau pour former des radicaux OH<sup>•</sup> adsorbés sur des sites actifs de la surface de l'électrode M[ ] est considérée comme la 1<sup>ère</sup> étape de la réaction de transfert anodique de l'oxygène (JOHNSON *et al.*, 1989; COMNINELLIS, 1994). Cet intermédiaire réactionnel OH<sup>•</sup> ainsi obtenu peut, dans une seconde étape, attaquer le produit organique donnant la réaction désirée ou se recombiner avec l'eau pour former de l'oxygène, en donnant ainsi une réaction parasite. Afin de diminuer l'influence de la réaction de dégagement d'oxygène et de catalyser la réaction de transfert anodique de l'oxygène, il convient donc de développer de nouveaux matériaux d'anode.

Le dioxyde de plomb PbO<sub>2</sub> est un bon candidat pour l'oxydation électrochimique de produits organique en milieu aqueux (TAHAR & SAVALL, 1998). Il est facilement obtenu par oxydation électrochimique de solutions de nitrate de plomb (KUHN, 1979). La modification de son réseau par dopage peut donc être une voie attrayante pour améliorer ses propriétés électrocatalytiques pour la réaction de transfert anodique de l'oxygène sur des substrats organiques. Johnson (JOHNSON, 1987) proposa ainsi d'inclure dans le réseau de PbO<sub>2</sub> des cations métalliques de valences différentes de celle du plomb par codéposition anodique en milieu perchlorique.

Ce type de dopage s'est révélé efficace pour les films de PbO<sub>2</sub> modifiés par des cations de Bi(V). Le bénéfice de cette modification a été attribué à une interaction synergique entre les différents sites actifs de surface (modifiés et non dopés).

Dans beaucoup de cas, l'amélioration des caractéristiques électrocatalytiques d'un matériau d'anode se fait souvent au détriment de sa stabilité électrochimique. Pour augmenter la résistance du plomb face à la corrosion anodique, ce dernier peut être allié avec des métaux tels que le thallium, le bismuth ou l'étain (FINK & ELDRIDGE, 1921). Dans notre laboratoire, le dioxyde de plomb a été modifié en réalisant des alliages de plomb et d'indium oxydés anodiquement en milieu sulfurique. En utilisant cette voie pour le dopage de la couche de PbO<sub>2</sub>, nous essayons ainsi de modifier ses caractéristiques électrocatalytiques tout en augmentant la stabilité de cet oxyde dopé.

Dans ce travail, nous présentons donc l'influence de l'introduction d'indium par voie d'alliage sur la cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène sur des anodes de PbO<sub>2</sub> modifiées. Les pentes de Tafel (coefficient b en mV.decade<sup>-1</sup>) ainsi que le courant d'échange i<sub>0</sub> de la réaction dégagement d'oxygène mesurés en milieu sulfate seront corrélatés à la teneur en indium de la couche dioxyde de plomb. La cinétique de la réaction

de transfert anodique de l'oxygène sera évaluée à l'aide de l'oxydation électrochimique d'une molécule organique modèle : le diméthyl sulfoxyde DMSO. En effet, cette molécule et son produit d'oxydation (le  $\text{DMSO}_2$ ) ne nécessitent que le transfert d'un atome d'oxygène par molécule associé tout de même à deux protons et deux électrons. Enfin, l'efficacité de la dégradation de matières organiques sera évaluée en mesurant les rendements faradaïques lors de l'incinération électrochimique d'une solution aqueuse contenant du phénol.

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

### *Appareillage*

Les cellules électrochimiques utilisées étaient des cellules Metrohm thermostatisées de 50 et 100 ml. La contre électrode était en platine et l'électrode de référence était  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1\text{N H}_2\text{SO}_4$  ( $E^\circ=0.680$  V/ENH). Tous les potentiels mentionnés sont donnés par rapport à cette référence. L'utilisation d'un potentiostat, modèle 362 EG&G Princeton Applied Research, couplé à un système d'acquisition (carte ATMIO 16F5 et logiciel Labview de National Instruments) ont permis l'enregistrement des courbes de polarisation et des données de cinétiques. La chute ohmique a été déterminée et corrigée.

Les volumes de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{O}_2$  dégagés lors de l'incinération électrochimique du phénol ont été déterminés à l'aide d'analyseurs spécifiques de gaz de Siemens: Ultramat 5E pour le dioxyde de carbone et Oxymat 5E pour l'oxygène.

### *Préparation des alliages de plomb et d'indium*

Les alliages ont été préparés par fusion à haute température sous atmosphère d'argon, dans des moules cylindriques, de quantités précises de plomb (99.999%) et d'indium (99.999%). Afin d'obtenir des alliages homogènes, le refroidissement a été effectué à  $10^\circ\text{C}$  par heure. Les anodes cylindriques de compositions d'indium comprises entre 0.5 et 10% en poids, étaient ensuite adaptées au support d'une électrode tournante Tacussel (modèle EDI 101T). Des électrodes cylindriques de  $1.20\text{cm}^2$  ou des disques de  $0.125\text{cm}^2$  ont été obtenu en ajustant sur la partie cylindrique une gaine de Téflon® thermo-rétractable.

Dans un second cas, les alliages étaient obtenus par déposition cathodique réalisée dans un bain complexant de cyanure en milieu basique sur des grilles de titane recouverte de platine. La teneur en indium était contrôlée par le biais de la composition du bain de déposition (rapport Pb/In) ou de la densité de courant cathodique imposée. Ces électrodes d'alliages possédant une surface comprise entre 10 et  $12\text{cm}^2$  sont utilisées pour des électrolyses destructives de produits organiques.

### *Vérification de la teneur en indium des alliages*

La détermination quantitative de la teneur en indium a été réalisé par analyse EDX en utilisant un spectrophotomètre muni d'une source dispersive de rayons X complété d'une fenêtre sélective en Béryllium.

### Préparation des anodes

Avant tout traitement anodique, les surfaces des électrodes d'alliages étaient préalablement traitées dans un bain d'acide nitrique 30% puis polies sous eau à l'aide de papier emery jusqu'au grade 1000 et enfin rincées à l'eau distillée.

Les anodes sont oxydées par polarisation anodique à  $5\text{mA.cm}^{-2}$ , dans une solution de sulfate de sodium  $0.5\text{mol.l}^{-1}$  à un pH de 7, pendant une heure à  $30^\circ\text{C}$  et à une vitesse de rotation d'environ  $42\text{ rad.s}^{-1}$ .

### Mesures des paramètres de la réaction de dégagement d'oxygène

Des courbes de polarisation sont réalisées, par contrôle ampérométrique, en pratiquant des cycles dans des zones de potentiels où se produit la réaction de dégagement d'oxygène. De ces courbes intensité-potentiel, enregistrées dans des domaines de densités de courant compris entre 1 et  $100\text{mA.cm}^{-2}$ , permettent la détermination des paramètres cinétiques de la réaction de dégagement d'oxygène.

### Mesures de la cinétique de la réaction de transfert anodique de l'oxygène

Les mesures des paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation du DMSO en milieu  $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$  à  $25^\circ\text{C}$  et à pH 7, sont réalisées à l'aide d'une électrode tournante. La mesure de la variation du courant  $i$  en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode  $\omega$  est effectués avec une concentration en réactif de  $5\text{mmol.l}^{-1}$  à un potentiel de  $1.20\text{V}$ . A l'aide de l'équation [1] développée par Koutecki et Levich, le courant proportionnel à la vitesse de la réaction d'oxydation peut être extrapolé à l'aide de la droite  $1/i = F(\omega^{-1/2})$ .

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{n_{\text{eff}} F A k_{\text{app}} C^b} + \frac{1}{0.62 n_{\text{eff}} F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C^b \omega^{1/2}} \quad [1]$$

Dans cette équation,  $i$  ( $\text{mC.s}^{-1}$ ) représente le courant,  $n_{\text{eff}}$  ( $\text{eq.mol}^{-1}$ ) le nombre effectif d'électrons impliqués dans le processus d'oxydation,  $k_{\text{app}}$  ( $\text{cm.s}^{-1}$ ) la constante de vitesse hétérogène,  $\nu$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) la viscosité cinématique de la solution,  $C^b$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) la concentration en solution du réactif,  $\omega$  ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) la vitesse de rotation de l'électrode et  $F$ ,  $A$  et  $D$  ont leurs significations électrochimiques et valeurs usuelles. Tous les courants utilisés pour la construction des droites  $1/i$  vs.  $1(\omega^{1/2})$  ont été corrigés en soustrayant la valeur du courant obtenue en absence de réactif.

### Incinération électrochimique du phénol

Les électrolyses du phénol sont réalisées à courant contrôlé,  $10\text{mA.cm}^{-2}$  pendant 120min, en milieu  $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$  à pH 3 à  $25^\circ\text{C}$  dans une cellule Metrohm à simple compartiment de 100ml. La concentration initiale en phénol est de  $25\text{mmol.l}^{-1}$ . L'efficacité de l'incinération électrochimique est calculée à l'aide des volumes de dioxyde de carbone et d'oxygène dégagés pendant l'électrolyse et rapportés à la charge électrique fournie. L'utilisation de tampon pH ne s'est pas avérée nécessaire compte tenu du peu de variations observées pendant la durée des électrolyses.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### *Morphologie et composition de la couche d'oxyde formé sur les électrodes d'alliages*

Le dioxyde de plomb existe sous deux formes cristallographiques  $\alpha$  et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> qui peuvent être obtenues par oxydation anodique du plomb en milieu sulfate. Les distinction entre ces deux structures de PbO<sub>2</sub> peut se faire sur la différence d'arrangement dans l'empilement des unités hexacoordinées "PbO<sub>6</sub>" qui la composent. On peut obtenir préférentiellement l'une des deux modifications cristallographiques en faisant varier les conditions d'anodisation. En milieu sulfate acide et à faible densité de courant d'oxydation, la forme  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> est favorisée (VOSS, 1989).

Pour les anodes d'alliages d'indium, nous avons choisi un milieu d'oxydation avec un pH neutre afin de favoriser l'inclusion de l'indium dans la couche d'oxyde. En effet, selon POURBAIX (1963), l'oxyde d'indium In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est stable aux pH supérieurs à 4 pour des potentiels fortement anodiques. Ainsi, dans nos anodes d'alliages Pb-In, oxydé en milieu 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 7, les mesures réalisées par EDX ont montré que l'indium était incorporé dans la couche de dioxyde de plomb de manière homogène. La figure 1 présente le pourcentage d'indium inclus dans la couche d'oxyde par rapport à sa teneur dans l'alliage métallique. L'inclusion de l'élément dopant évolue de manière linéaire pour de faible teneur en indium,  $In \leq 4\%$ . Au delà de cette valeur, l'incorporation n'est plus proportionnelle au pourcentage d'indium contenu dans l'alliage.

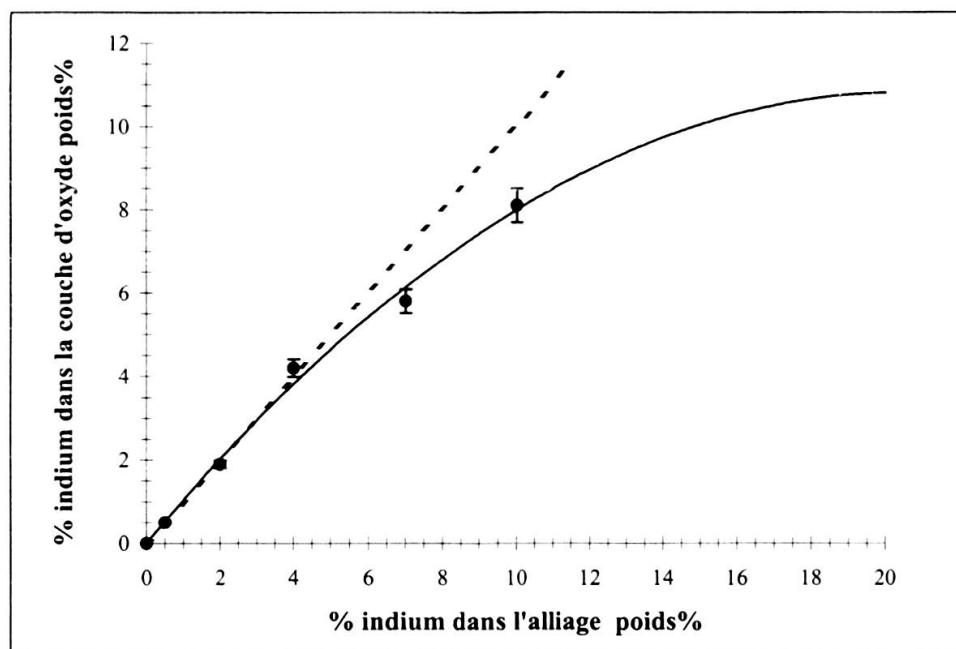


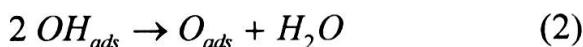
FIG.1.

Comparaison du pourcentage d'indium présent dans la couche d'oxyde par rapport à sa teneur initiale dans l'alliage métallique.

Ce résultat couplé à des études menées par diffraction aux rayons X et par microscopie à balayage électronique montre que l'indium en faible teneur (<10%) influence peu la structure et la morphologie de la couche de  $\text{PbO}_2$  modifiée. De plus, compte tenu de la faible différence de taille entre les cations  $\text{In}^{+III}$  et  $\text{Pb}^{+IV}$  (0.80 $\text{\AA}$  contre 0.775 $\text{\AA}$ ), il est donc raisonnable de penser que l'indium est incorporé dans le réseau de  $\text{PbO}_2$  par substitution de cations  $\text{Pb}^{+IV}$  par  $\text{In}^{+III}$ . De plus, dans nos conditions d'oxydation, les études par diffraction aux rayons X ont montré que la couche d'oxyde formée sur le plomb pur ainsi que sur les alliages Pb-In était composée par un mélange des phases  $\alpha$  et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ .

#### *Etude de la réaction de dégagement d'oxygène*

Il est clairement admis que les réactions d'oxydation anodique de produits organiques en milieu aqueux sont directement influencées par la réaction de dégagement d'oxygène. En effet, cette réaction diminue d'une part le rendement de l'oxydation du produit organique, mais elle est cependant nécessaire pour la formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  également impliqués dans le processus d'oxydation. Dans le cas du dioxyde de plomb, le mécanisme de la réaction de dégagement d'oxygène se produit via un schéma de type physisorbé où la surface de l'électrode ne subit pas de transition rédox de surface (RASIAYAH & TSEUNG, 1984). En simplifiant le mécanisme de la réaction d'évolution de l'oxygène, la série de réactions suivantes peut le décrire de manière satisfaisante, en milieu acide, avec comme étape limitante de vitesse la réaction de décharge initiale (équation 1) ou l'étape de recombinaison chimique de l'oxygène (équation 3) :



Sur le dioxyde de plomb, les pentes de Tafel peuvent varier entre 70 et 140mV/decade. Ces valeurs de pente sont directement liées à la proportion de  $\alpha$  et  $\beta$  ( $\text{PbO}_2$ ) contenue dans l'électrode et à la stoechiométrie en oxygène de l'oxyde de plomb (PAVLOV, 1984).

Sur les électrodes d'alliages de Pb-In, la mesure des pentes de Tafel a été réalisée en milieu 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH=7 à 25°C. La figure 2, décrit l'évolution de la pente de Tafel pour la réaction de dégagement d'oxygène en fonction de la teneur en indium des anodes de  $\text{PbO}_2$ . Les pentes mesurées sur les anodes de Pb-In ont une valeur moyenne proche de 90mV/decade correspondant à la présence d'un mélange des formes  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$ .

Le mécanisme global de la réaction de dégagement d'oxygène ne change probablement pas en fonction de la teneur en indium des alliages. En revanche, l'augmentation de la valeur des pentes de Tafel avec la teneur en indium de la couche d'oxyde, qui ne peut pas être attribuée à une variation de la rugosité de la surface, correspond vraisemblablement à une légère variation de la proportion  $\alpha$  /  $\beta$   $\text{PbO}_2$  et donc de la stoechiométrie en

oxygène de la couche d'oxygène. En effet, une augmentation de la valeur du rapport Pb/O, peut être attribuée à une proportion en  $\beta$   $\text{PbO}_2$  plus grande puisque cette forme possède une valeur de stoechiométrie en oxygène plus importante:  $\text{Pb}/\text{O} = 1.93$  contre 1.87 pour la forme  $\alpha$   $\text{PbO}_2$  (BAGSHAW, 1966). Cependant, les diagrammes de rayons X ne permettent pas de montrer clairement une augmentation de la proportion en forme  $\beta$   $\text{PbO}_2$  de la couche d'oxyde; ces variations de pentes de Tafel peuvent être aussi induites par la présence d'indium dans le réseau de  $\text{PbO}_2$ .

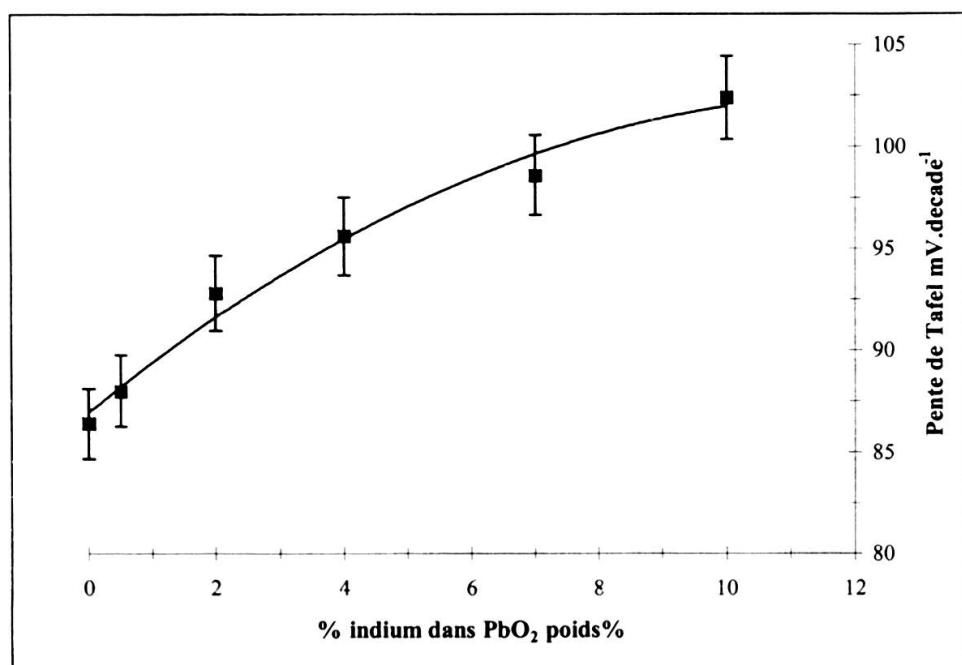


FIG. 2.  
Influence de la teneur en indium sur la pente de Tafel milieu 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH=7 à 25°C.

Une baisse de la stoechiométrie en oxygène, c'est-à-dire une valeur du rapport Pb/O plus grande, se traduit par une augmentation de l'activité électrocatalytique vis-à-vis du dégagement d'oxygène. Cette baisse de stoechiométrie peut s'expliquer par la valence plus faible du cation indium  $\text{In}^{+III}$  (vs.  $\text{Pb}^{+IV}$ ) induisant une déficience en oxygène plus grande (valeur du rapport Pb/O plus grande).

Ainsi, la figure 3 nous montre que le courant d'échange  $i_0$  pour la réaction de dégagement d'oxygène augmente avec une proportion plus grande en élément dopant dans la couche de dioxyde de plomb.

#### *Etude de la catalyse de la réaction de transfert anodique de l'oxygène*

Pour étudier l'effet électrocatalytique de l'addition d'indium dans le réseau de dioxyde plomb sur la réaction anodique de transfert de l'oxygène, deux voies sont envisagées.

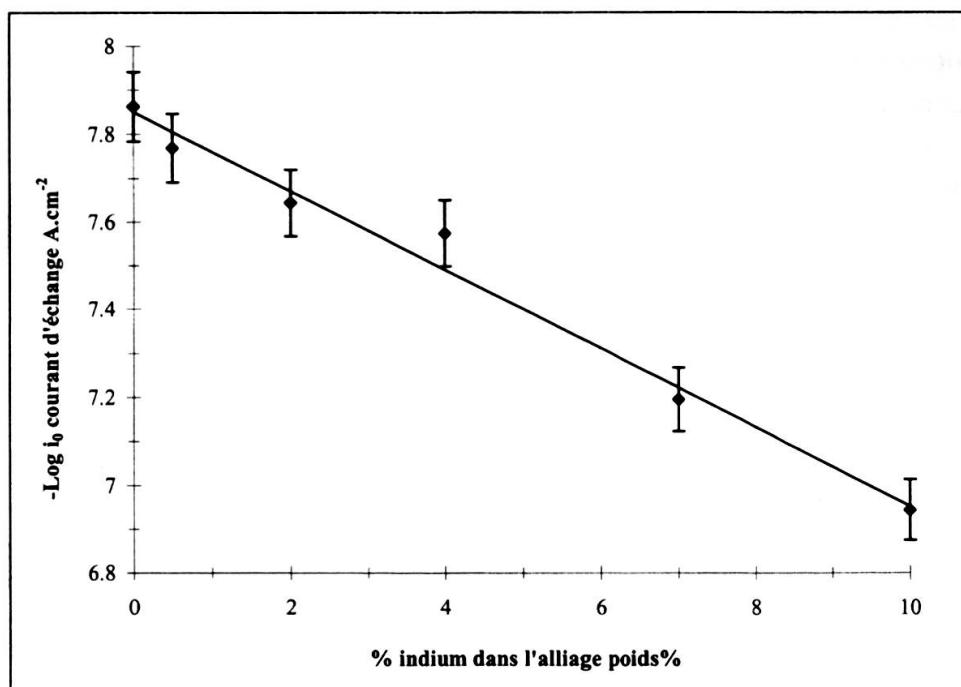
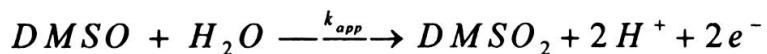


FIG. 3.

Influence de la teneur en indium des anodes d'alliages de plomb sur le courant d'échange  $i_0$  de la réaction de dégagement d'oxygène. Milieu 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH=7 à 25°C.

A l'échelle analytique, la mesure de l'effet électrocatalytique s'effectue en mesurant la vitesse de réaction d'oxydation d'une molécule organique modèle telle que le DMSO :



L'étude de la cinétique de cette réaction est une mesure de l'activité électrocatalytique pour la réaction de transfert anodique de l'oxygène puisque cette oxydation implique le transfert d'un seul atome d'oxygène associé à deux électrons et protons. Les constantes de vitesse de la réaction,  $k_{app}$ , sont ainsi obtenues pour les anodes d'alliages de Pb-In dans des conditions fixes : potentiel anodique  $E_{ox}=1.20$ Volts, milieu 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH=7 à 25°C.

La comparaison de la performance de ces anodes Pb-In est réalisée en pratiquant l'incinération électrochimique, à une densité de courant constante de  $10\text{mA.cm}^{-2}$  pendant 2heures, d'un polluant organique courant, le phénol, selon la réaction :



La principale diminution du rendement en courant provient du dégagement anodique de l'oxygène. Dans notre travail, nous nous sommes intéressé seulement aux volumes de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  dégagés pendant un temps d'électrolyse donné. Ainsi, les volumes de  $\text{CO}_2$  mesurés permettaient de calculer le rendement d'incinération du phénol sur les anodes de  $\text{PbO}_2$  modifiés.

Dans les figures 4 et 5, on note l'effet bénéfique de l'inclusion d'indium dans de réseau de dioxyde de plomb sur la cinétique de réaction de transfert anodique de l'oxygène et sur les rendements d'incinération électrochimique du phénol en milieu aqueux.

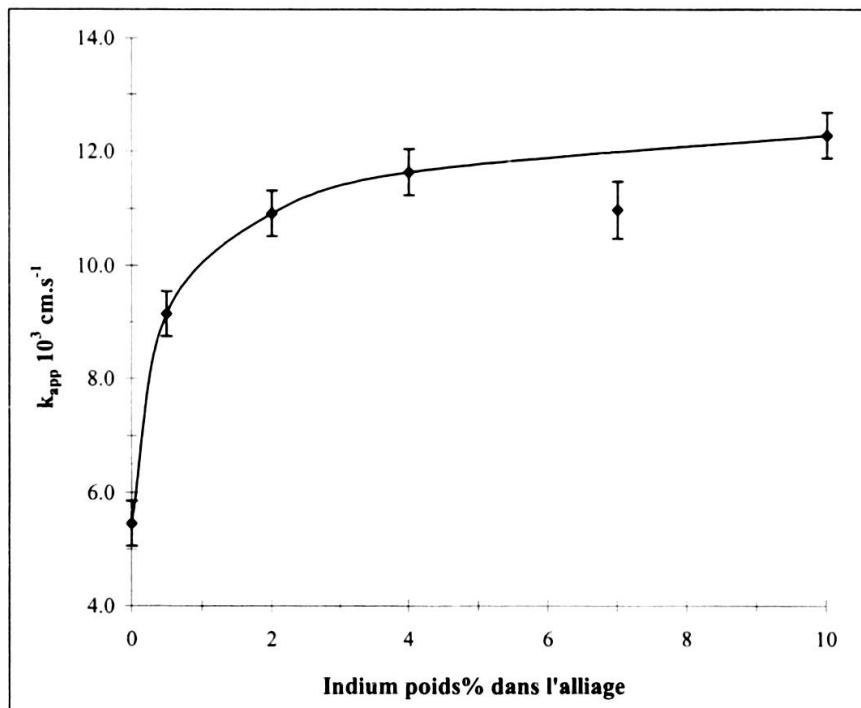


FIG. 4.

Influence de la teneur en indium sur la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du DMSO  $k_{app}$  à 1.20V milieu 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH=7 à 25°C

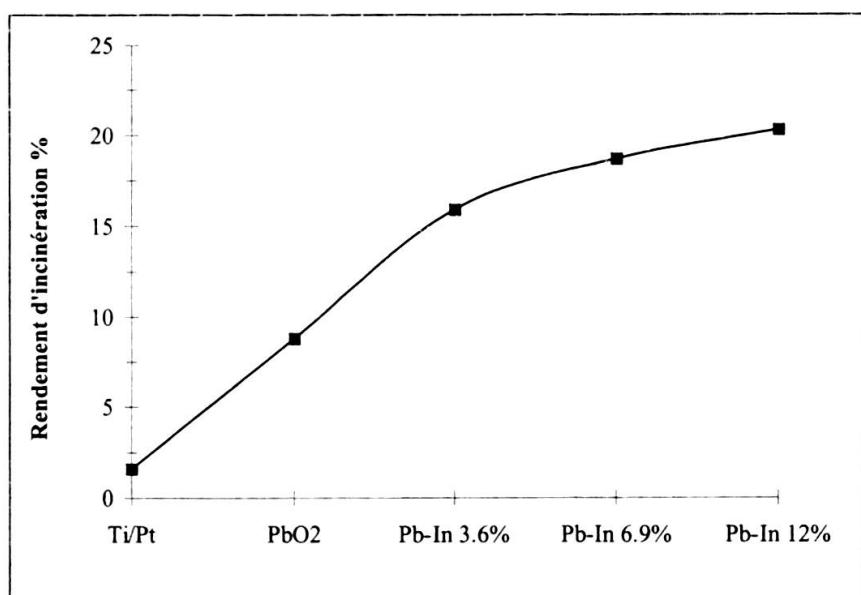


FIG. 5.

Influence de la teneur en indium sur le rendement d'incinération du phénol à  $10\text{mA.cm}^{-2}$  dans 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH=3, 25°C pendant 120min  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{\text{initial}}=25\text{mmol.l}^{-1}$

Cette amélioration des propriétés électrocatalytiques pour la réaction de transfert anodique de l'oxygène ne peut pas être corrélée à une diminution de l'activité électrocatalytique des surfaces modifiées par addition d'indium vis à vis du dégagement d'oxygène.

En outre, pour confirmer cette tendance, les performances pour l'incinération électrochimique du phénol sur les anodes de  $\text{PbO}_2$  dopées à l'indium ont été comparées aux résultats obtenus sur une anode de  $\beta\text{-PbO}_2$  pur (obtenue par oxydation anodique d'une solution de nitrate de plomb). En effet, c'est cette forme qui possède la meilleure activité électrochimique pour l'oxydation de molécules organiques. L'effet électrocatalytique de l'addition d'indium dans le réseau de dioxyde plomb est donc bien confirmé.

## CONCLUSION

Sur les bases du modèle décrivant la catalyse de la réaction anodique de transfert de l'oxygène développé par JOHNSON *et al.* (POPOVIC & JOHNSON, 1998; JOHNSON *et al.*, 1998), cette amélioration de l'électrocatalyse de la réaction de transfert anodique de l'oxygène peut être attribuée à:

- 1 – une augmentation de la concentration des intermédiaires réactionnels oxygénés  $\text{OH}^\bullet$  sur la surface de l'anode due à une régénération plus rapide des sites actifs de surface  $M[\text{OH}^\bullet]$  (vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène plus grande).
- 2 – une augmentation de l'activité de surface des espèces  $\text{OH}^\bullet$  adsorbées sur des sites  $M[\text{ ]}$  due à l'augmentation des défauts de structure du  $\text{PbO}_2$ . Ces défauts étant induits par l'incorporation dans le réseau d'oxyde de plomb d'un cation métallique de valence différent de celle du plomb  $\text{Pb}^{+IV}$ :  $\text{In}^{+II}$ .
- 3 – une meilleure adsorption des molécules organiques sur les sites de surface riches en indium.

## RÉSUMÉ

Les propriétés électrocatalytiques du dioxyde de plomb envers la réaction de transfert anodique de l'oxygène ont été modifiées en introduisant de l'indium dans le réseau de  $\text{PbO}_2$ . Ce dopage a été effectué en formant des alliages de plomb et d'indium oxydés en milieu sulfurique. L'indium a une faible influence sur l'électrocristallisation du dioxyde de plomb. En revanche, sa présence dans la couche de  $\text{PbO}_2$  permet de catalyser les réactions d'oxydation électrochimiques de produits organiques. Cet effet catalytique est principalement dû au ralentissement de la réaction de dégagement d'oxygène sur cet oxyde modifié.

## BIBLIOGRAPHIE

- ALVAREZ, R., M. FRAGNIERE, A. LECOULTRE, F. PASQUINI & P. TISSOT. 1992. Applications des électrodes volumiques à divers problèmes électrochimiques. *Chimia*, 46: 152-155.
- BAGSHAW, N., R. CLARKE & B. HALLIWELL. 1966. Preparation of  $\text{PbO}_2$  for X-ray diffraction studies. *J. of Appl. Chem.*, 16: 180-184.

- CAREY, J. J., W. HENRIETTA, C. S. CHRIST, S. N. LOWERY. 1995. Electrolysis of liquid wastes using a doped diamond anode to oxidize solutes. *U.S. Pat.* 5399247.
- COMMINELLIS, C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta.*, 39: 1857-1862.
- FINK, C. G. & C. H. ELDRIDGE. 1921. *Fortieth meeting of the American Electrochemical society*, Lake Placid.
- FOTI, G., D. GANDINI, C. COMMINELLIS, A. PERRET & W. HAENNI. 1999. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on  $\text{IrO}_2$  and synthetic diamond anodes. *Electrochim and solid-state letters*, 2: 228-230.
- JOHNSON, D. C. & H. YEO. 1987. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction. Effect of group IIIA and VA metal oxides in electrodeposited  $\beta$ -lead dioxide electrodes in acidic media. *J. Electrochem. Soc.*, 134: 1973-1977.
- JOHNSON, D. C., H. YEO, S. KIM & R. JACOBSON. 1989. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction. Comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide. *J. Electrochem. Soc.*, 136: 1395-1401.
- JOHNSON, D. C., N. D. POPOVIC & J. A. COX. 1998. A mathematical model for the oxygen-transfer reactions at Bi(V)-doped  $\text{PbO}_2$ -film electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 456: 203-209.
- KUHN, A. T. 1979. *The electrochemistry of lead*. Academic Press, London.
- PAVLOV, D. 1984. In: B. D. Mc Nichol, D.A. J. Rand, *Power Sources for Electric Vehicles*, page 173, Elsevier, Amsterdam.
- POPOVIC, N. D. & D.C. JOHNSON. 1998. A ring-disk study of the competition between anodic oxygen-transfer and dioxygen-evolution reactions. *Anal. Chem.*, 70: 468-472.
- POURBAIX, M. 1963. *Atlas d'équilibre électrochimiques à 25°C*. Gautier-Villars, Paris.
- RASIAYAH, P. & A. C. C. TSEUNG. 1984. The role of the lower metal oxide/higher metal oxide couple in oxygen evolution reactions. *J. Electrochem. Soc.*, 131: 803-808.
- RODGERS, J. M., W. JEDRAL & N. J. BUNCE, 1999. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 1453-1457.
- SAVALL, A. & N. B. TAHAR. 1998. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/ $\text{PbO}_2$  anode. *J. Electrochem. Soc.*, 145: 3427-3434.
- STUCKI, S., R. KÖTZ, B. CARCER & W. SUTER. 1991. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Anodes performance and applications. *J. Appl. Electrochem.*, 21: 99-104.
- THROOP, W. M. 1975/77. Alternative methods of phenol wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 1: 319-329.
- TISSOT, P. & M. FRAGNIERE. 1994. Anodic oxidation of cyanide on reticulated three dimensional electrode. *J. Applied Electrochem.*, 24: 509-12.
- VOSS, E., U. HULLMEINE & A. WINSEL. 1989. Effect of previous charge/discharge history on the capacity of the lead dioxide/lead sulphate electrode. *J. Power Sources*, 25: 27-47.

