

**République algérienne démocratique et populaire**  
**Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**Université Mohamed Boudiaf - M'sila**

Faculté des sciences  
Département de chimie  
Domaine : Science de la matière  
Filière : Chimie  
Option : Chimie des matériaux  
N° : ...



**Mémoire**  
**Présenté pour obtention du diplôme de :**  
**MASTER**

**Par :**  
Mechegueg Belqassim  
Refice Mokhtar

**Intitulé**

**Etude de la cinétique électrochimique de  
l'électrodéposition de PbO<sub>2</sub> sur substrat inerte**

**Soutenu devant le jury composé de :**

Dr. K. Noufel	Université de M'sila	Président
Pr. A. Dakhouche	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. H. Haffar	Université de M'sila	Examineur

**Année Universitaire : 2021/2022**

# Remerciements

Ce projet a été réalisé dans le laboratoire de recherche, faculté des sciences et technologies, université de M'sila.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre lettre et qui nous ont aidés lors de sa préparation.

Premièrement, nous remercions Dieu pour la volonté et le courage qu'il nous a donnés pour mener à bien ce travail.

Tout d'abord, nous tenons à remercier mon directeur de thèse le **Pr. Achour Dakhouche**, Professeur de Chimie à l'Université de M'Sila, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses conseils avisés qui nous ont permis d'alimenter notre réflexion.

Remerciements Nous exprimons notre gratitude aux membres du jury qui ont accepté de participer à ce jury. Tout d'abord, c'est un honneur pour nous que le **Dr.K. Noufel** préside ce jury. Nous tenons également à le remercier pour ses encouragements lors de sa visite au laboratoire.

Nous remercions également le **Dr. H. Haffare** d'avoir bien voulu accepter l'étude de ce travail et de nous avoir encouragés.

Nous tenons à exprimer notre gratitude aux personnes suivantes pour leur aide dans la réalisation de cette thèse :

**Hamani Malika, Salmi Samia** qui nous a beaucoup appris sur les enjeux du monde de la recherche expérimentale. Partagez leurs connaissances et leur expérience dans ce milieu, tout en nous accordant leur confiance.

Nous sommes très reconnaissants à tous ceux qui nous ont soutenus pendant ce semestre, merci beaucoup.

# Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents... ma mère **Barkahoum** qui m'a toujours préparé pour ce jour-là, mon père **Noureddine** qui m'a embrasé par son amour, confiance et fierté.

Mes jolies sœurs : **Leïla** et **Dounia**, et mes frères : **Souhil** et **Mohamed**.

Mon cher grand père **Dada Elhaouas**.

Et à tous mes collègues, en particulier : **Ahmed, Adel, Saïd, Abdelrahim, Brahim, Moatez**.

Une dédicace spéciale à mon cher partenaire **Mokhtar**.

A tous qui sont chers je dédie ce travail.

Belkacem

# Dédicace

**Mes remerciements vont tout d'abord au mon DIEU pour la volonté et la patience qu'il m'a données durant ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.**

Je dédie ce mémoire :

A personne la plus chère au monde :

Ma mère qui m'entouré d'amour d'affection et qui fait tout pour mon réussit

A l'Am de mon père qui n'a pas le temps d'assister à mon soutenance que dieu lui fasse  
miséricorde.

A mes chers frères chères sœurs et, chacun en son nom pour leurs encouragements permanents,  
et leur soutien moral.

A mon binôme Belkacem, j'ai partagé avec lui les joies et les difficultés au suivi de notre travail.

A tous mes amis Ahmed, Adel, Brahim, Abdelrahim, Saïd

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis

Merci



**Mokhtar**



# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>I Chapitre I : Généralité</b> .....	<b>5</b>
I.1 Le plomb : .....	5
I.1.1 Histoire de l'utilisation du plomb : .....	5
I.1.2 Définition : .....	6
I.1.3 Propriétés physico-chimique de plomb : .....	7
I.1.4 Mode d'utilisation : .....	8
I.1.5 Evaluation de risques toxicologiques : .....	8
I.1.5.1 Toxicité aiguë due au Pb : .....	8
I.1.5.2 Toxicité chronique au Pb : .....	8
I.1.6 Les oxydes de plomb : .....	8
I.1.7 Le monoxyde de plomb .....	9
I.1.8 Le bioxyde de plomb $PbO_2$ : .....	10
I.1.9 Stabilité et corrosion du plomb : .....	12
I.1.10 Les complexes inorganiques : .....	12
I.1.11 Les complexes organiques : .....	12
I.1.12 Electrochimie de base : .....	12
I.1.12.1 Thermodynamique : .....	12
I.1.12.2 Kinetics : .....	14
I.1.13 Composition et structure des phases : .....	16
I.1.14 Conductivité : .....	17
I.1.15 Dépôt de dioxyde de plomb : .....	18
I.1.15.1 Nucléation et début de croissance : .....	18
I.1.15.2 Dépôt de revêtements de dioxyde de plomb : .....	19
I.1.16 Dioxyde de plomb dopé : .....	23
I.1.17 Dépôts nano et microstructures : .....	25
I.1.18 Applications : .....	26
I.1.19 Oxygen evolution as a counter electrode reaction: .....	27
I.1.20 La fabrication de produits chimiques : .....	27
I.1.21 La génération d'ozone : .....	28
I.1.22 Traitement de l'eau et des effluents : .....	31
I.2 Le dioxyde de titane : .....	32
I.2.1 Généralités : .....	32

I.2.2	Définition : .....	32
I.2.3	Les applications du dioxyde de titane : .....	32
I.2.4	Principes généraux de l'électrodéposition : .....	32
<b>II</b>	<b>Protocole expérimentales : .....</b>	<b>35</b>
II.1	Appareillage et matériaux expérimentaux : .....	35
II.1.1	Produits chimiques : .....	35
II.1.1.1	Dioxyde de titane : .....	36
II.1.1.2	Déposition de plomb : .....	36
II.1.2	La cellule électrochimique : .....	37
II.1.2.1	Les électrodes : .....	37
II.1.2.1.1	Électrode de référence : .....	37
II.1.2.1.2	Electrode de travail : .....	37
II.1.3	Appareillage et montage électrochimique : .....	38
II.2	Techniques électrochimiques : .....	38
II.2.1	La voltamétrie : .....	38
II.2.2	Diffraction des rayons X : .....	40
II.2.3	Microscope électronique à balayage MEB : .....	41
II.2.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) : .....	42
II.2.5	Chronopotentiométrie : .....	43
II.2.6	Hydrodynamique : .....	45
	Résumé : .....	47
	Références .....	50

# Liste des figures

<b>Figure (I.1.7.1)</b> : Structure tétragone de $\alpha$ -PbO .....	10
<b>Figure (I.1.7.2)</b> : Structure orthorhombique de $\beta$ -PbO .....	10
<b>Figure (I.1.8.1)</b> Schéma représentatif de la structure de $\alpha$ PbO <sub>2</sub> .....	11
<b>Figure (I.1.8.2)</b> Schéma représentatif de la structure de $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	11
<b>Figure (I.1.12.1)</b> Le potentiel d'équilibre pour le Pb(IV)/Pb(II) tracé en fonction du pH pour deux concentrations de Pb(II) et le potentiel d'équilibre pour la réaction O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O en fonction du pH.....	13
<b>Figure (I.1.12.2)</b> Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un carbone vitreux en rotation électrode à disque ( $\omega = 200$ tr/min) dans une solution de plomb(II) (300 mM) dans acide méthane sulfonique aqueux (2M). .....	15
<b>Figure (I.1.13)</b> Modèles de diffraction $\alpha$ PbO <sub>2</sub> et $\beta$ PbO <sub>2</sub> pures .....	16
<b>Figure (I.1.15.2)</b> Images SEM de dépôts de PbO <sub>2</sub> .....	22
<b>Figure (I.1.17)</b> Image MEB d'un dépôt électrolytique de PbO <sub>2</sub> .....	26
<b>Figure (II.1.1.1)</b> Produit chimique pour dioxyde de titane .....	35
<b>Figure (II.1.2.1.1)</b> Dioxyde de titane .....	36
<b>Figure (II.1.2.1.2)</b> déposition de plomb.....	36
<b>Figure (II.1.2.1.1)</b> Electrode de référence .....	37
<b>Figure (II.1.2.1.2)</b> Electrode de platine .....	37
<b>Figure (II.1.3)</b> Appareillage et montage électrochimique .....	38
<b>Figure (II.2.1)</b> Allure générale de voltampéramme.....	39
<b>Figure (II.2.2.1)</b> schéma diffraction x par une famille de plan hkl .....	40
<b>Figure (II.2.2.2)</b> DRX.....	41
<b>Figure (II.2.3)</b> MEB.....	42
<b>Figure (II.2.5)</b> chronopotentiométrie courbe réversible.....	44

# **Introduction :**

## Introduction

Les revêtements de dioxyde de plomb sur des substrats inertes tels que le titane et le carbone offrent désormais de nouvelles opportunités pour un matériau connu depuis 150 ans. Il est maintenant reconnu que l'électrodéposition permet la préparation de revêtements stables avec différentes structures de phase et une large gamme de morphologies de surface. De plus, une modification substantielle des propriétés physiques et des activités catalytiques des revêtements est possible grâce au dopage et à la fabrication de dépôts ou de composites nanostructures. En plus des applications en tant que matériau d'anode bon marché dans la technologie électrochimique, les revêtements de dioxyde de plomb offrent des possibilités uniques pour sonder la dépendance de l'activité catalytique sur la composition et la structure de la couche.

Les revêtements d'électrodes sont maintenant largement utilisés pour améliorer les performances de la technologie électrochimique moderne [1]. Le dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) est peut-être le grand-père de ces revêtements étudiés pour la première fois il y a plus de 150 ans [2]. Les études et applications antérieures étaient cependant limitées aux revêtements formés in situ sur le plomb ou les alliages de plomb et les anodes de ce type souffraient toujours d'une corrosion continue du substrat de plomb sous-jacent. Ce n'est que beaucoup plus récemment que la préparation par électrodéposition de couches stables de dioxyde de plomb sur des substrats inertes (typiquement du titane ou du carbone) a ravivé l'intérêt pour le dioxyde de plomb en tant que matériau d'anode. Les raisons de cet intérêt sont claires. Les revêtements de dioxyde de plomb ont un faible coût par rapport à ceux à base de métaux précieux, une conductivité électrique élevée (comparable aux métaux), une surtension élevée en oxygène et une bonne stabilité dans des conditions contrôlées conduisant à une application possible dans de nouveaux procédés. De plus, d'un point de vue académique, le dioxyde de plomb est un matériau fascinant. Les revêtements de dioxyde de plomb peuvent être préparés avec différentes structures de phase, une large gamme de morphologies de surface et à la fois dopés et matériaux non dopés donnant lieu à des activités catalytiques significativement différentes. À long terme, le dioxyde de plomb peut contribuer de manière substantielle à une compréhension fondamentale de la relation entre la structure du revêtement et l'activité catalytique, importante pour tous les domaines de la catalyse.

La stabilité à long terme est toujours un problème critique lorsque des anodes en dioxyde de plomb des batteries en plomb sont envisagées, car la corrosion du revêtement doit entraîner une contamination du produit/effluent par du plomb (II) toxique. Cette introduction mettra en lumière l'abondante littérature des vingt dernières années et couvrira la chimie et l'électrochimie des couches de dioxyde de plomb formées par électrodéposition, l'influence des conditions de dépôt sur la

structure et les propriétés des couches de  $\text{PbO}_2$  notamment les couches dopées, composites et nanostructures. Envisager les applications potentielles de ces anodes  $\text{PbO}_2$ . L'histoire et la chimie fondamentale des anodes  $\text{PbO}_2$  sont couvertes dans des revues de 1972 et 1986 par Hampson [3][4], un livre de 1979 par Kuhn [5], une revue chimique de 1990 sur les matériaux d'électrode [6] et un chapitre plus récent de Salkind et al. [7], dernier examen a vu des développements majeurs dans les revêtements de dioxyde de plomb.

Le bioxyde de plomb est fréquemment employé dans l'industrie en raison de ses excellentes propriétés telles que sa durée de vie, sa bonne conductivité, son coût bas et sa forte stabilité qui est relativement élevée. Le bioxyde de plomb est un oxyde non stœchiométrique contenant dans sa structure des espèces hydrogénées (Crystal-gel system) qui assurent une conductivité électronique et protonique [8].

Il est connu que  $\text{PbO}_2$  préparé par voie chimique est inactif, par contre celui synthétisé par voie électrochimique est très actif. Des études ont montré que le départ de l'eau de surface et de structure engendre des pertes énormes de capacité pour  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  [9].

L'étude de la cinétique électrochimique de l'électrodéposition du  $\text{PbO}_2$  sur substrat inerte l'objet de ce travail.

Le présent travail présente en deux chapitres en plus d'une introduction et une conclusion. Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur le plomb.

Dans le second chapitre, les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques les méthodes électrochimiques utilisées sont développées.

# **Chapitre I :** *Généralités*

## **I Chapitre I : Généralité**

### **I.1 Le plomb :**

#### **I.1.1 Histoire de l'utilisation du plomb :**

Le plomb était considéré comme un matériau d'écriture dans l'Antiquité. En Égypte, des composés de plomb d'il y a environ 3000 ans étaient déjà utilisés dans l'émaillage de la poterie. Les composés de plomb sont également utilisés dans le développement de produits cosmétiques, tels que la galène (PbS) et la céruse (PbCO<sub>3</sub>), ainsi que le laurier (PbOHCl) et la lumière produite à partir d'oxyde de plomb rouge, de minéraux de plomb broyés et d'eau de mer riche en minéraux. Phosphate (Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) acide carbonique ; laurate de calcium et phosgène trouvés dans la poterie des tombes des rois égyptiens.

La métallurgie du plomb a commencé approximativement 3000 ans (av. J.-C) [10].

Les Romains utilisaient le métal pour les conduites d'eau, les poids standard, les presse-papiers et les pièces de monnaie. L'oxyde de plomb est souvent utilisé comme pigment. La généralisation de l'utilisation du plomb est due à l'abondance des gisements de plomb, mais aussi à sa facilité d'affinage et à la ductilité du produit fini.

Depuis 1970, le développement de nouvelles technologies et la prise en compte des préoccupations environnementales et de santé publique ont conduit à des applications dans certaines applications (conduites d'eau, soudure, pigments dans les peintures, additifs pour carburants, gaines de câbles et pesticides). Par exemple, les États-Unis n'ont éliminé progressivement l'utilisation du plomb dans la peinture intérieure qu'à la fin des années 1960, mais l'utilisation du plomb dans d'autres peintures n'est toujours pas interdite. Toujours aux États-Unis, l'essence au plomb a été interdite en 1991, tandis que la vente d'essence sans plomb a débuté en France (conformément à la directive européenne du 13 octobre 1998, et depuis le 2 janvier 2000, la France métropolitaine a commencé à remplacer totalement l'utilisation du plomb dans le carburant est interdit à partir d'aujourd'hui sauf dérogation).

**Tableau 01** : Les principales étapes qui ont marqué l'histoire du plomb et sa réglementation [11] [12] [13] [14]

100 avant (JC)	Les médecins grecs établissent une description clinique de l'intoxication au plomb
1904	Pour la première fois, la peinture est identifiée comme source d'intoxication au plomb
1921	La Compagnie nationale du plomb reconnaît le plomb comme un poison
1980	L'Académie Nationale des Sciences américaine statue que le plomb dans l'essence est la plus importante source de pollution atmosphérique au plomb
1993	L'OMS recommande une dose journalière tolérable de plomb de 25 µg/kg/jour
2000	L'American Academy of Pediatrics et la Pediatric Academic societies rapportent des déficits cognitifs en mathématique, lecture et mémoire courte à des concentrations en plomb inférieures à 25 µg/L
2004	L'OMS-Europe inclut le plomb dans la liste des substances chimiques dangereuses

### I.1.2 Définition :

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82<sup>ème</sup> case. Sa configuration électronique est la suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ .

Le plomb est un métal gris bleuâtre, Sa structure cristalline est cubique centrée ( $a = 4.939 \text{ \AA}$ ). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à 327.46 °C et sa température d'ébullition avoisine les 1726.39 °C, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal. Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2, +3 et +4 [15].

La valence +1 quelque fois signalée (sous oxyde  $PbO_2$  et ses dérivés, halogénures) n'a jamais été confirmée. Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont :  $PbO$ ,  $Pb_3O_4$  et  $PbO_2$ . De nombreux auteurs ont signalé d'autres oxydes dans lesquels le degré d'oxydation se trouve compris entre +4 ( $PbO_2$ ) et +8/3 ( $Pb_3O_4$ ). Ces oxydes sont appelés les oxydes intermédiaires ou le méta plombâtes non stœchiométriques.

### I.1.3 Propriétés physico-chimique de plomb :

Le Pb est un élément trace métallique, xénobiotiques, du latin plumbum, ubiquitaire, de couleur gris bleuté, on le trouve à l'état naturel, sous forme de minerai, il appartient au groupe IV<sub>A</sub> de la classification périodique des éléments, ainsi qu'il existe 20 isotopes, dont 16 sont radioactifs et 4 naturels : <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb et <sup>208</sup>Pb.

Sa solubilité dans l'eau en absence d'air est de 311, mg/l à 24 °C. La dissolution du Pb dans l'eau distillée atteint une valeur minimale à un pH de 7 et augmente fortement de part et d'autres de la zone des pH compris entre 6 et 8. Le pouvoir de dissolution du Pb par l'eau est fortement diminué par la présence de faibles quantités de carbonates et de silicates.

Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont regroupées dans le tableau 2 [16].

**Tableau 02** : Quelques propriétés physico-chimiques du plomb

Métal	Pb
Etat ordinaire	solide
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	2,33
Etats d'oxydation	4 ; 2
Masse volumique	11,35 g.cm <sup>-3</sup> (20°C)
Température de Fusion	327,46°C
Température d'ébullition	1749°C
Rayon atomique	1,8 Å
Rayon atomique (Van der Waals)	202
Rayon covalent	1,46 Å
Isotopes stables	4
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Chaleur massique	129 J.Kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Volume molaire	18,26.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol
Vitesse du son	1260 m.s <sup>-1</sup> à 20°C
Conductivité électrique	4,81.10 <sup>6</sup> S/m
Conductivité thermique	35,3 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

#### **I.1.4 Mode d'utilisation :**

En raison de ses propriétés particulières : masse spécifique élevée, point de fusion bas, capacité à bloquer les radiations, résistance à la corrosion, capacité à former des alliages et des composés, facilité de recyclage, le plomb a un large éventail d'applications, la fabrication de batteries, de radiateurs automobiles , alliages, revêtement de câble, soudure, céramique, tuyaux, réservoirs, etc. De même, il est également utilisé dans le développement de technologies modernes, telles que la radioprotection dans le domaine de l'imagerie médicale, la technologie de la radiothérapie, la technologie nucléaire à des fins médicales et militaires, etc.

#### **I.1.5 Evaluation de risques toxicologiques :**

##### **I.1.5.1 Toxicité aiguë due au Pb :**

Elle survient par inhalation ou absorption accidentelle de plomb et provoque les troubles digestifs, les lésions tubulaires rénales, les lésions hépatiques, les lésions cardiovasculaires et les lésions du système nerveux central, se manifestant cliniquement par une encéphalopathie convulsive et un coma pouvant entraîner la mort.

##### **I.1.5.2 Toxicité chronique au Pb :**

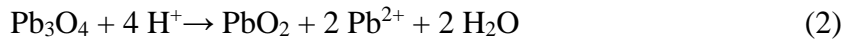
Provoque une diminution de la fertilité, une mortalité fœtale et un avortement spontané, des lésions neurologiques, des lésions cardiovasculaires et peut avoir des propriétés mutagènes et cancérigènes.

#### **I.1.6 Les oxydes de plomb :**

Parmi les oxydes, on trouve l'oxyde de plomb PbO. Il peut être obtenu lors des étapes de grillage du minerai de plomb. Dans certains cas, son oxydation aboutit à la formation de l'oxyde plombo-plombique Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Généralement du PbO en quantité non négligeable ce qui demande certaines précautions pour le purifier. Il se décompose par la chaleur en PbO et en oxygène selon



En milieu acide le minium se différencie pour donner du bioxyde de plomb et un sel de plomb divalent selon :



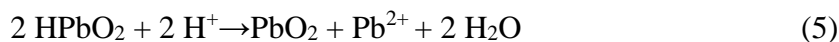
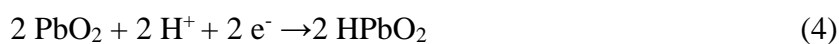
D'après J. Brenet [17] le minium réagit avec l'acide nitrique pour donner un mélange des deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Leur proportion est liée à la concentration en acide.

Il se dissout sous forme Pb<sup>2+</sup> dans les solutions acides, neutres et faiblement alcalines. Dans les solutions fortement alcalines, sa dissolution aboutit à l'espèce HPbO<sup>2-</sup>. Son minimum de solubilité se situe à pH= 9,34.

La réduction cathodique des deux variétés de dioxyde de plomb est en général étudiée en milieu sulfurique concentré. La raison en est évidemment l'intérêt pratique qu'offre cette réaction dans la technologie de l'accumulateur au plomb. La réaction de réduction de PbO<sub>2</sub> la plus généralement admise en ce milieu s'écrit :



Cette réaction simple, cache une réalité plus complexe. Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer les étapes élémentaires de ce processus de réduction. Notons que Guyen et Chartier [18] ont montré qu'au cours des cycles charge-décharge dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (8N), la variété  $\beta$  initialement pure se transforme en  $\alpha$ . Cette transformation est responsable de l'augmentation de la capacité. La présence de la variété  $\alpha$  facilite ainsi le processus de croissance de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> au cours de la décharge. Takehera *et al.* [19] ont proposé pour la variété  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> le mécanisme suivant :



### I.1.7 Le monoxyde de plomb

Le monoxyde de plomb ou PbO est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Il est dimorphe, car il subit à 488.5 °C une transformation polymorphique que le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique. On appelle  $\alpha$  la variété quadratique, de couleur rouge et  $\beta$  la variété orthorhombique de couleur jaune [20]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à 488.5 °C. Lors d'un refroidissement la

transformation de  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$  est très lente et la variété  $\beta$  reste à l'état métastable dans un large domaine de température [15]

La variété  $\alpha$  a une structure en feuilles de  $\text{PbO}$  superposées, chaque feuillet est formé d'une couche d'oxygène encadrée de part et d'autre par deux couches de plomb, chaque atome d'oxygène est lié tétraédriquement à un atome de plomb (II).

Les structures sont représentées sur les Figures (I.7.1) et (I.7.2).

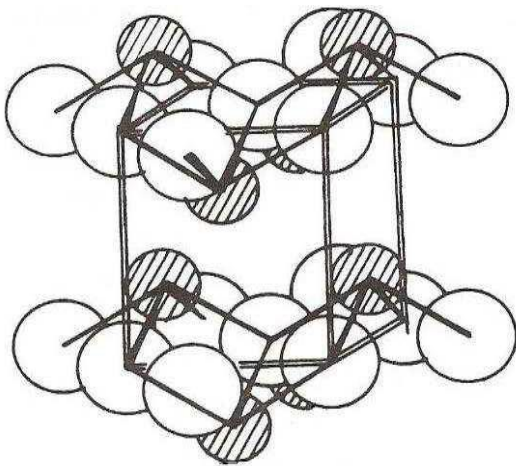


Figure (I.1.7.1) : Structure tétragonne de  $\alpha\text{-PbO}$

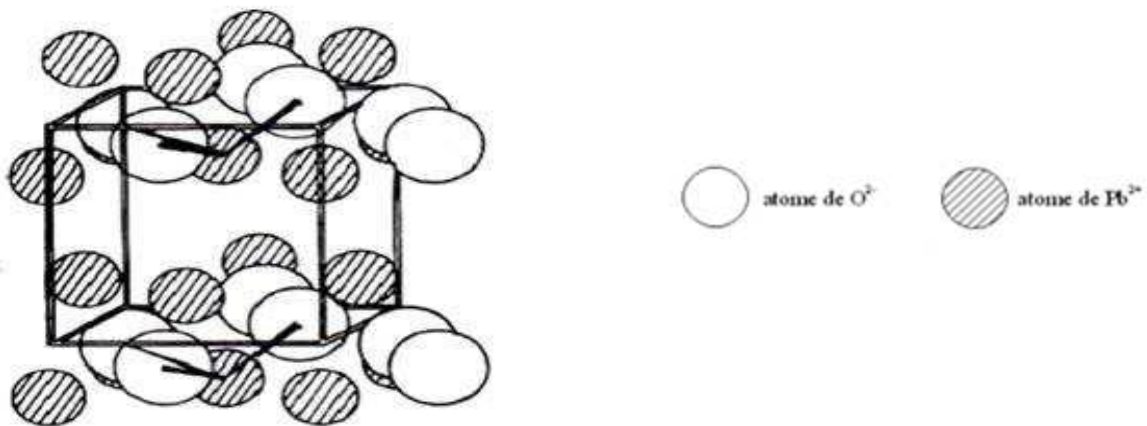


Figure (I.1.7.2) : Structure orthorhombique de  $\beta\text{-PbO}$ .

### I.1.8 Le bioxyde de plomb $\text{PbO}_2$ :

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est + 4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou  $\alpha\text{-PbO}_2$  la deuxième est quadratique ou  $\beta\text{-PbO}_2$ . Le

bioxyde de plomb est un semi-conducteur de type-n [21] avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt [22] a montré que la concentration des porteurs de charges pour  $\alpha$  PbO<sub>2</sub> est plus grande que celle pour  $\beta$  PbO<sub>2</sub>. Il en découle que la conductibilité spécifique de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase  $\beta$ . Palermo [20] a mesuré la résistivité de  $\beta$  PbO<sub>2</sub> obtenue par électrolyse et trouve une valeur de  $0.91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à 20 °C soit une conductivité de  $11000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , Thomas [23] trouve une valeur de résistivité égale à  $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .

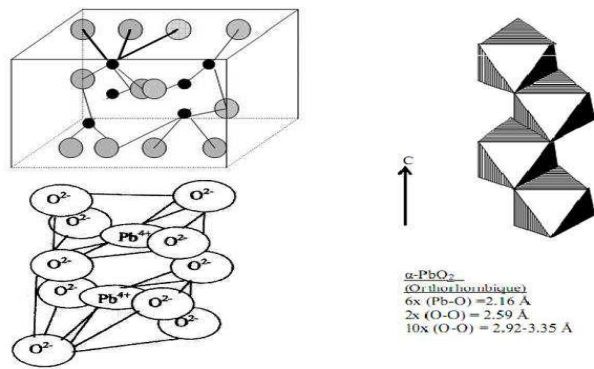


Figure (I.1.8.1) : Schéma représentatif de la structure de  $\alpha$  PbO<sub>2</sub>.

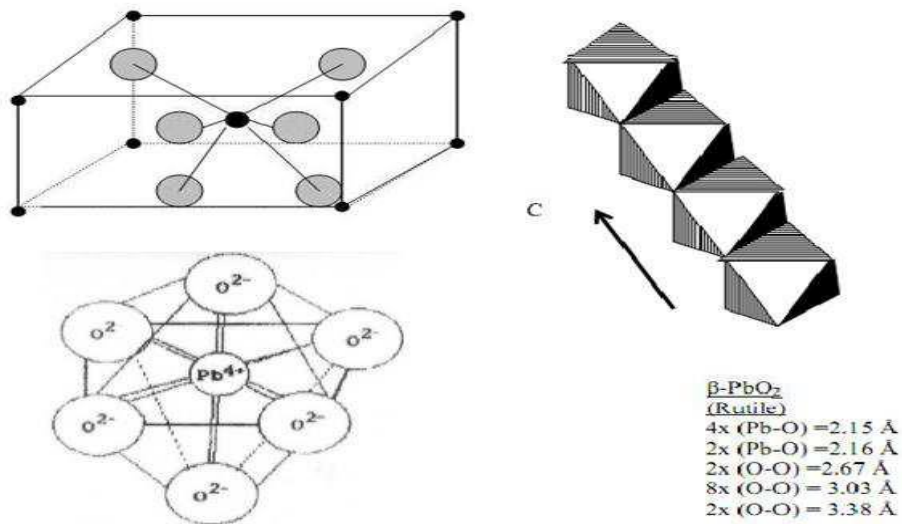


Figure (I.1.8.2) : Schéma représentatif de la structure de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

### **I.1.9 Stabilité et corrosion du plomb :**

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsqu'une particule de plomb est mise en contact avec l'atmosphère, cette corrosion est limitée par la formation d'une couche d'oxyde (PbO) qui se forme rapidement à la surface.

### **I.1.10 Les complexes inorganiques :**

Le plomb a tendance à former des espèces aqueuses hydroxylées telles que  $\text{PbOH}^+$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$  (aq) et  $\text{Pb(OH)}^{3-}$  [24]. La formation de complexes du type  $\text{Pb}_3(\text{OH})_3^{3+}$ ,  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$  et  $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$ , reste quant à elle peu probable pour les concentrations en plomb habituellement rencontrées dans les milieux naturels et en contexte pollué [25].

Outre ces espèces hydroxylées, le plomb peut aussi former des complexes aqueux avec des ligands de type carbonates, chlorures, sulfates, nitrates et fluorures. A noter cependant que les espèces  $\text{PbNO}^{3+}$ ,  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbCl}^{3-}$  constituent des complexes peu stables en solution.

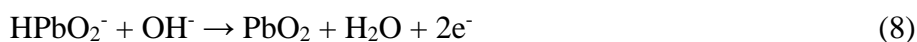
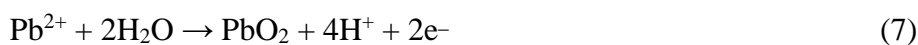
### **I.1.11 Les complexes organiques :**

Le plomb peut aussi être rencontré sous forme d'espèces organiques. Dans certains sols, il peut par exemple former des espèces méthylées dont l'origine microbiologique est souvent évoquée [25]. Bien que ces espèces soient moins importantes que celles du mercure en terme, de contamination de la chaîne alimentaire, elles n'en sont pas moins responsables d'une augmentation très significative de la toxicité du plomb par rapport aux espèces inorganiques.

### **I.1.12 Electrochimie de base :**

#### **I.1.12.1 Thermodynamique :**

Le dioxyde de plomb peut être électro déposé sur des substrats inertes tels que le titane ou le carbone à partir d'un certain nombre de milieux où le Pb(II) est soluble, par ex. acide nitrique, acide perchlorique, acide méthane sulfonique, tampon acétate lorsque le Pb(II) est présent sous forme de  $\text{Pb}^{2+}$  ou hydroxyde de sodium/potassium lorsque le Pb(II) est présent sous forme de plumbite. Dans les milieux acides, la réaction globale de l'électrode peut s'écrire



A 298 °K, le potentiel d'équilibre du couple  $\text{PbO}_2/\text{Pb(II)}$  est donné par 3

$$E_{e(1)} = 1.455 - 0.029 \log a_{\text{Pb}^{2+}} - 0.118 \text{ pH} \quad (9)$$

La figure (I.1.12.1) montre le potentiel d'équilibre tracé en fonction de pH pour deux concentrations de Pb(II) et l'équilibre potentiel de la réaction  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  en fonction du pH. Trois les conclusions sont évidentes :

(i) En solution acide et en circuit ouvert, le dioxyde de plomb n'est que métastable puisque sa dissolution par réaction avec l'eau pour donner de l'oxygène et du Pb(II) est toujours thermodynamiquement favorable. Dans les milieux où le seul Pb(II) en solution provient de la corrosion du revêtement  $\text{PbO}_2$  (comme, par exemple, dans toute application d'une anode  $\text{PbO}_2$ ), le dioxyde de plomb sera métastable même dans des solutions neutres.

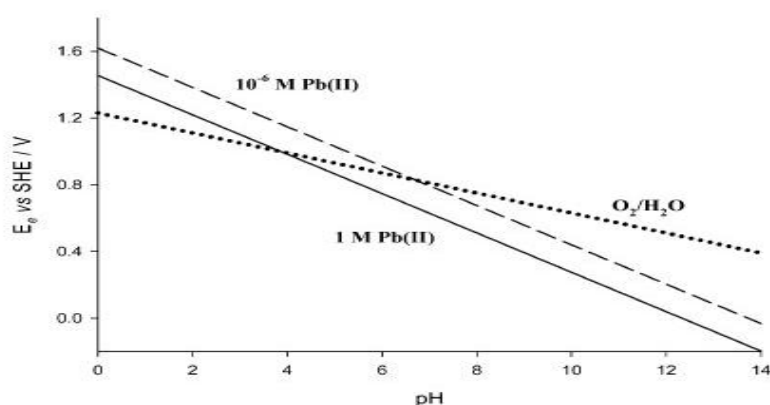


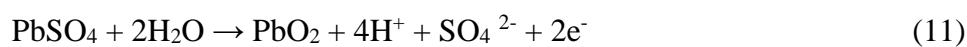
Figure (I.1.12.1) Le potentiel d'équilibre pour le  $\text{Pb(IV)}/\text{Pb(II)}$  tracé en fonction du pH pour deux concentrations de Pb(II) et le potentiel d'équilibre pour la réaction  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  en fonction du pH.

Ce n'est que dans les solutions alcalines que le dioxyde de plomb sera thermodynamiquement stable. Lorsqu'il est utilisé dans une électrolyse pratique lorsque l'électrolyte peut contenir des composés organiques, des halogénures ou d'autres espèces, le taux de corrosion devra également tenir compte de l'oxydation de ces espèces par le dioxyde de plomb (le dioxyde de plomb est, en fait, utilisé comme oxydant dans la synthèse organique). Toutes ces espèces oxydables seront accélérer la corrosion.

(ii) Les électrodes au dioxyde de plomb ne peuvent être utilisées que dans des applications nécessitant un potentiel plutôt positif. Si un potentiel positif au potentiel d'équilibre est appliqué, le revêtement sera protégé de la corrosion. D'autre part, à tout potentiel significativement négatif par

rapport au potentiel d'équilibre, il faut s'attendre à une réduction cathodique et à la dissolution du revêtement de dioxyde de plomb.

(iii) Le matériau du substrat doit être stable à la corrosion aux potentiels positifs élevés utilisés à la fois pour l'électrodéposition de la couche de  $\text{PbO}_2$  et les applications des électrodes revêtues ; des piqûres et autres défauts dans le revêtement sont toujours possibles et conduiront à une exposition du substrat à l'électrolyte avec un risque conséquent de corrosion du substrat. Lorsqu'un revêtement de dioxyde de plomb est formé in situ sur une surface de plomb dans un milieu d'acide sulfurique, les réactions anodiques sont :



Là encore, on peut conclure que cette couche est métastable sur circuit ouvert en milieu acide en raison de la réaction avec l'eau donné de l'oxygène et sauf à des potentiels très positifs que la couche subira une réduction cathodique. De plus, cependant, il est clair que si un substrat de plomb est exposé à l'acide sulfurique moyen, il y a une forte force motrice pour la corrosion et peut-être la formation d'un film moins conducteur via la réaction (4).

Des études sur  $\alpha\text{-PbO}_2$  et  $\beta\text{-PbO}_2$  indiqueraient que la phase a peu d'influence sur la thermodynamique des réactions ci-dessus, les potentiels d'équilibre différant d'environ 10mV La phase  $\beta\text{-PbO}_2$  est cependant thermodynamiquement la phase la plus stable [26].

### **I.1.12.2 Kinetics :**

La figure (I.1.12.2) montre une voltamétrie cyclique typique pour le dépôt et dissolution du dioxyde de plomb sur un substrat inerte [27] des voltammogrammes ont en effet été enregistrés pour une carbone vitreuse électrode à disque dans une solution d'acide méthane sulfonique et le 1<sup>er</sup> et 5<sup>ème</sup> balayages sont affichés mais la voltamétrie serait similaire pour les autres substrats inertes et les milieux acides. Sur le premier numériser avec une surface de carbone vitreux propre, le dépôt ne commencer jusqu'à proximité de la limite positive et l'anode la densité de courant est plus élevée au début du balayage inverse.

Au 5<sup>ème</sup> balayage, la densité de courant de dépôt commence à potentiel sensiblement inférieur, disons +1,63 V et le courant les densités sont beaucoup plus importantes et tendent vers un transport de masse plateau contrôlé au-delà de +1,70 V. Réduction de la  $\text{PbO}_2$  couche de retour à  $\text{Pb}^{2+}$  est considérée comme une cathodique symétrique nette crête commençant à environ +1,20 V. Tous

ceux-ci les caractéristiques sont typiques d'une réaction de dépôt impliquant une nucléation et croissance d'une phase sur une électrode. De plus, la limitation de la densité de courant vers la limite positive sur le 5<sup>ème</sup> cycle confirme que le PbO<sub>2</sub> peut être électro déposé à haute évaluation. Il y a un équilibre de charge entre le dépôt et la dissolution du dioxyde de plomb, mais même lorsqu'une couche de PbO<sub>2</sub> est présente, le couple PbO<sub>2</sub>/Pb<sup>2+</sup> n'est pas électro chimiquement réversible - il y a une plage de potentiel comprise entre +1,50 V et +1,20 V quand presque aucun courant n'est observé. Mais la conclusion claire est qu'un PbO<sub>2</sub> le revêtement ne sera pas stable négatif à +1,20 V.

Voltammogrammes pour le dépôt et la dissolution de PbO<sub>2</sub> au plus les substrats inertes et dans de nombreux milieux sont très similaires à celle illustrée à la Fig. 2 et donc ces conclusions sont générales pour tous les médias. En effet la voltamétrie du plomb dans l'acide sulfurique montre une similitude car la formation de sulfate de plomb passive surface jusqu'à ce qu'il y ait conversion en dioxyde de plomb et réduction de dioxyde de plomb en sulfate de plomb donne un cathodique similaire pic.[26]. Il est intéressant de noter cependant que la cinétique du couple PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> sont significativement plus rapides que Couple PbO<sub>2</sub>/Pb<sup>2+</sup> conduisant à des sur potentiels plus faibles pour les deux formations et réduction de PbO<sub>2</sub>.

Les mécanismes de formation et de réduction de PbO<sub>2</sub> sont en plusieurs étapes et complexes et restent le sujet d'étude et spéculation (voir plus loin). Ils dépendront également du système et conditions. Par conséquent, il n'est pas utile de discuter quantitativement cinétique. La voltamétrie de la figure (I.1.12.2), cependant, est un guide utile au comportement des couches de dioxyde de plomb dans la pratique.

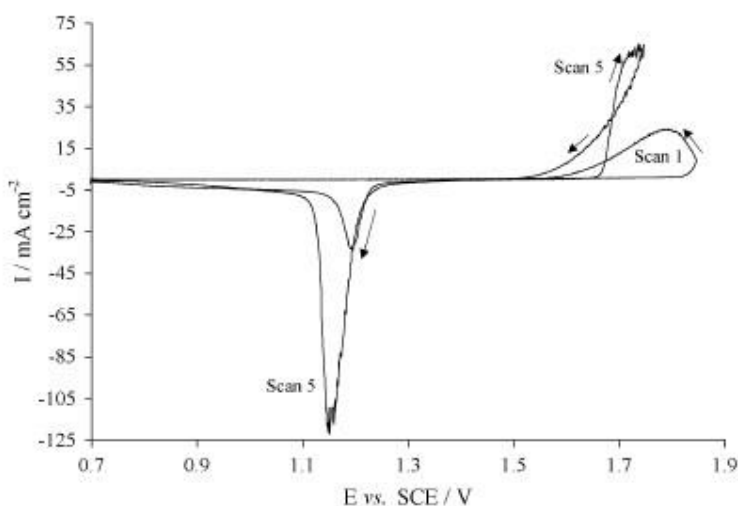


Figure (I.1.12.2) Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un carbone vitreux en rotation électrode à disque ( $\omega = 200$  tr/min) dans une solution de plomb(II) (300 mM) dans acide méthane sulfonique aqueux (2M).

La figure montre le premier scan après polissage du disque de carbone vitreux et le cinquième pendant continu vélo. Taux de balayage potentiel 50 mV.s<sup>-1</sup>. Température 298 °K. Reproduit avec l'autorisation de la Royal Society of Chemistry.

### I.1.13 Composition et structure des phases :

Le dioxyde de plomb est polymorphe et les deux modifications sont bien définies.  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> a la structure orthorhombique de colombite (groupe d'espace Pbcn, V<sub>h</sub><sup>14</sup>) et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> a la tétragone, structure rutile (groupe d'espace P4/mnm, D<sub>4h</sub><sup>14</sup>) [21] les deux cas (Fig. 3), chaque ion plomb(IV) est au centre d'un octaèdre déformé et la différence essentielle réside dans la manière dans lequel les octaèdres sont emballés. Dans  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, les octaèdres voisins partagent des bords opposés, ce qui entraîne la formation de chaînes linéaires d'octaèdres. Chaque chaîne est reliée au suivant en partageant des coins. Dans  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, octaèdres voisins partagé des bords non opposés de telle sorte que le zig-zig les chaînes se forment. Chaque chaîne est reliée à la suivante aussi en partageant des coins.  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> peuvent être facilement et qualitativement distingués les uns des autres par diffraction des rayons X. Figure 4 montre les modèles de diffraction de poudre standard pour les deux phases. Cependant, il peut y avoir des problèmes avec la détermination quantitative du rapport des phases  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> en raison d'un certain nombre de facteurs [29,30]. Même ainsi, Dodson [31] et Munichandraiah [32] ont proposé une méthode pour estimer les quantités relatives de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dans des mélanges des deux phases, ce qui a donné résultats reproductibles avec une erreur de 5 %. Moseley et al [33] ont utilisé des électrons de transmission à haute résolution microscopie pour étudier la structure spatiale réelle des cristaux de PbO<sub>2</sub> et a expliqué les difficultés à affiner la structure cristalline de PbO<sub>2</sub> avec la technique de diffraction des rayons X sur poudre. Les structures de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. [21]. Les structures sont basés sur les mêmes octaèdres d'oxygène mais les octaèdres sont emballés dans un autrement.

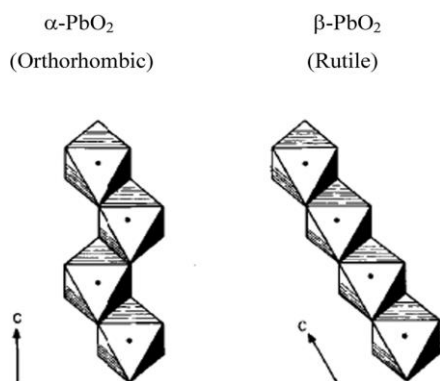


Figure (I.1.13) Modèles de diffraction de poudre standard enregistrée pour des échantillons de phases  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> pures.

Une variété de défauts cristallins qui étaient passés inaperçus par diffraction conventionnelle sur poudre a été révélée.  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> avec un diagramme de diffraction des rayons X sur poudre apparemment propre a été observé en grande partie composé de cristaux caractérisés par de vastes failles structurelles. Cette faille était manifeste dans une radiographie étude que par un échec à réaliser une structure satisfaisante raffinement. En revanche, un raffinement de la structure  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> bien convergé et l'étendue des failles cristallines semblait ont été beaucoup moins. La reconnaissance de ce diplôme structural de liberté en PbO<sub>2</sub> est important compte tenu de son potentiel influence sur des propriétés telles que la conductivité électronique et activité électrochimique. Il est important de reconnaître qu'aucune des deux modifications n'est entièrement stoechiométrique et c'est la raison de son haute conductivité. Les compositions chimiques sont correctement représentées par PbO<sub>2</sub> d (xH<sub>2</sub>O). L'indice "2 d" indique qu'il existe un écart variable par rapport à la stœchiométrie idéale, et le « xH<sub>2</sub>O » indique qu'une quantité variable de l'eau est dispersée à travers le PbO<sub>2</sub> [34] . Bien que cela formule est pratique du point de vue purement analytique de vue, il est quelque peu trompeur en ce qui concerne la cristallographie interprétation de la non-stœchiométrie. En fait, le le sous-réseau anionique de la structure est connu pour être complet, et le garnissage dense des ions O<sub>2</sub> exclut la présence de "interstitiel" H<sub>2</sub>O ou OH. L'écart à la stœchiométrie est causé par un désordre structural dans le sous-réseau cationique. Ru' etschi [32] a proposé un modèle détaillé où PbO<sub>2</sub> contient lacunes cationiques regroupées en couches qui sont jouant le rôle d'interface entre cristallographiquement ordonné Régions. Les couches de lacunes cationiques peuvent servir d'hôtes pour ions Pb<sup>2+</sup>. Ce modèle a pu décrire le non stœchiométrie observée de manière quantitative, en accord avec Résultats expérimentaux. Par conséquent, la composition de PbO<sub>2</sub> était mieux écrit (Pb<sup>4+</sup>)<sup>1-x</sup> (Pb<sup>2+</sup>)<sup>y</sup> (O<sub>2</sub>)<sup>2-4x-2y</sup> (OH)<sup>4x+2y</sup>, où x désigne la fraction de lacune cationique et y la fraction d'ions Pb<sup>2+</sup> présents, par rapport au nombre total de sites cationiques.

#### **I.1.14 Conductivité :**

La haute conductivité du PbO<sub>2</sub>. Mindt [21] rapporte que les conductivités de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> sont proches de 103 ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> et 104 ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, respectivement, tandis que les études de l'effet Hall confirme que la conduction résulte du mouvement de électrons. Il est largement admis que le PbO<sub>2</sub> appartient à un groupe des semi-conducteurs de type n et la bande de conduction dans PbO<sub>2</sub> provient, en première approximation, des niveaux 6s de Pb<sup>4+</sup> et la bande de valence des niveaux 2p de O<sub>2</sub>. Sources possibles d'électrons libres dans le PbO<sub>2</sub> comprennent l'écart par rapport à la stœchiométrie discutée ci-dessus, l'incorporation de protons et la présence d'impuretés jouant le rôle de dopants. Autre les chercheurs suggèrent que  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> est un conducteur métallique. Sur le

base de calculs ab initio auto-cohérents de l'électronique structure de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , Heinemann et ses collaborateurs [1] ont revendiqué que  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  est un semi-métal, avec des trous porteurs de charge dans un bande oxygène 2p et électrons dans un très large fortement bande hybride Pb 6s–O 2p. Payne et al [7][35] ont étudié la structures électroniques de  $\alpha$ - $\text{PbO}$  et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  à l'aide de spectroscopies de photoémission de rayons X, d'absorption de rayons X et d'émission de rayons X combiné avec des calculs de structure de bande. Il est a conclu qu'il y a une hybridation prononcée entre États de valence O 2p et Pb 6s et 6p. La nature métallique de Il a été démontré que la  $\text{PbO}_2$  provient de l'occupation de la bande de conduction états au-dessus du niveau de Fermi de  $\text{PbO}_2$  stoechiométrique, probablement résultant de défauts de manque d'oxygène.

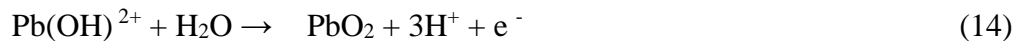
La conductivité du  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  est comparable à celle des métaux tels que Ti et Hg et supérieur à la plupart des formes de carbone. Le plus bas valeur de la conductivité pour  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  pourrait résulter de plusieurs facteurs comprenant (i) une taille plus petite des cristallites dans ce modification, (ii) une densité de porteurs plus élevée dans  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , conduisant à un plus grand nombre de défauts de réseau où les électrons sont dispersés, (iii) un haut degré d'orientation - l'axe (100) est perpendiculaire au substrat en  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , (iv) anisotropie de la mobilité en  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , (v) les différentes structures cristallines de  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ . Étant donné que la différence dans les structures cristallines résulte principalement de l'emballage différent d'octaèdres de même dimensions, de grandes différences dans la structure des bandes et la mobilité n'est pas attendue [21] .

### **I.1.15 Dépôt de dioxyde de plomb :**

#### **I.1.15.1 Nucléation et début de croissance :**

L'analyse des réponses chrono ampérométriques pour l'anode dépôt de  $\text{PbO}_2$  sur des surfaces de platine à partir de perchlorique les solutions d'acide, d'acide nitrique et d'acétate ont joué un rôle central au début développement des théories de la nucléation et de la croissance des phases conductrices sur des substrats inertes par Fleischmann et collègues [36] .Ces études ont mené aux concepts de nucléation des nanocentres de la nouvelle phase comme première étape, nucléation instantanée et progressive, deux et trois croissance dimensionnelle, chevauchement des centres de croissance, épaissement sous contrôle de transfert d'électrons ou de masse [1] . Ces études de les premiers stades de la formation de la phase électrochimique ont été étendue à d'autres techniques expérimentales et à d'autres solutions et substrats par plusieurs groupes [20][36] .

La séquence d'étapes chimiques partant du Pb(II) dans solution de dioxyde de plomb solide a fait l'objet de beaucoup de spéculations. Le mécanisme le plus cité est que proposé par Velichenco et al. [37] impliquant OH adsorbé comme clé intermédiaire :



Bien que les données expérimentales ne permettent pas de distinguer facilement entre les mécanismes possibles. Plusieurs articles utilisant des expériences comme une électrode à disque annulaire rotatif ont démontré qu'un intermédiaire plomb(IV) soluble (ou colloïdal) est impliqué dans à la fois la formation et la dissolution du dioxyde de plomb [38,39] et également la conversion du sulfate de plomb en dioxyde de plomb [40]. Encore une fois, cependant, il n'est pas certain que l'espèce Pb(IV) soit un petit vécu intermédiaire dans la voie majeure ou formé dans une mineure réaction secondaire. Il a été démontré que les ultrasons et les micro-ondes ont une forte influence sur la nucléation du dioxyde de plomb au niveau des électrodes en carbone vitreux [41,42] et en diamant dopé au bore [43]. Ce phénomène peut être associé à la réaction d'OH radicaux (issus de la sonolyse aqueuse) avec le carbone surface et donc l'augmentation du nombre d'emplacements en surface. Les ultrasons et les micro-ondes modifient la morphologie du dépôt telle qu'observée au MEB et peut également améliorer l'adhérence du dépôt au support.

#### **I.1.15.2 Dépôt de revêtements de dioxyde de plomb :**

De nombreux articles universitaires utilisent du Pt, de l'Eau ou du carbone vitreux comme substrats pour le dépôt de dioxyde de plomb. Clairement, c'est irréaliste pour toute application pratique. Le titane est l'habituel substrat pour les applications bien qu'un groupe indien ait promu le graphite [38,39] et certains articles ont suggéré tantale [44] et ebonex. [45,46] Adhérence du revêtement PbO<sub>2</sub> au titane est cependant un problème. Certes, le titane, généralement sous la forme d'une plaque ou d'un treillis métallique déployé, doit être prétraité avant le processus de placage anodique [5,47,48] afin de enlever le tartre de TiO<sub>2</sub> existant de la surface et rendre rugueux la surface et pour éviter la passivation. Ce prétraitement couramment implique, d'abord un sablage, puis un dégraissage alcalin suivi par gravure dans de l'acide oxalique ou de l'acide chlorhydrique chauffé pendant au moins 30 minutes. Même cela peut être insuffisant et divers des sous-couches ont été proposées—or, [49] platine, [50] dioxyde d'étain, TiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [51] et TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> [52] sont des exemples de ces minces sous-couches appliquées sur titane avant dépôt du plomb dioxyde. Une autre approche a impliqué l'utilisation de multicouches de matériaux à base de dioxyde de plomb de compositions différentes ; la couche inférieure est sélectionnée pour une bonne adhérence et la couche supérieure couche pour les propriétés souhaitées pour la réaction d'électrode et/ou stabilité à

la corrosion dans le milieu d'électrolyse. Pour exemple (a) Ueda et al [51] recommandent que le Ti soit le premier revêtu d'une sous-couche  $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  formée thermiquement, puis une couche  $\alpha\text{-PbO}_2$  sans contrainte et enfin une particule  $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  composite. (b) Feng et Johnson et Mohd et Pletcher [53] recommandent que les revêtements dopés  $\text{PbO}_2$  sur Ti soient préparés avec une couche initiale en matériau dopé F pour donner une bonne adhérence et stabilité et une couche supérieure de dioxyde de plomb dopé Bi ou Fe pour donner l'activité électro catalytique souhaitée. Le graphite est également dégraissé et parfois oxydé et rendu rugueux, soit mécaniquement avant dépôt ou, par exemple, par galvanoplastie à partir d'un bain contenant du sable fin de silice [54].

La littérature sur le dépôt électrochimique de plomb pour le dioxyde est très étendue. Il est clair que l'adhérence, la surface la morphologie, le rapport des formes a/b et l'activité catalytique peuvent être influencé par de nombreux paramètres dont [5] [16] [37][56]

- \* le substrat (Pt, Au, graphite, carbone vitreux, Ti, Ti avec sous-poile, Ta).
- \* prétraitement de la surface du substrat.
- \* pH (1–6 ou 13–14,5).
- \* anion de l'électrolyte (nitrate, acétate, hydroxyde, méthanesulfonate, perchlorate).
- \* concentration en plomb(II) (1 mM–1 M).
- \* densité de courant (1–100 mA cm<sup>2</sup>), c'est-à-dire vitesse de dépôt.
- \* potentiel de dépôt, déterminant le taux de concurrence réactions, en particulier l'évolution de l' $\text{O}_2$ , ainsi que le taux de  $\text{PbO}_2$  déposition.
- \*densité de charge, c'est-à-dire épaisseur du dépôt.
- \* température (190–363 K) [57].

Bien que de nombreux articles considèrent l'influence des dépôts conditions sur la qualité du dépôt de dioxyde de plomb, il est difficile de tirer des conclusions générales en raison (a) de la grande variété de conditions et paramètres de contrôle employés et la subtilité dépendance de la forme et des propriétés des revêtements sur la conditions de dépôt, (b) tous les paramètres ne sont pas contrôlés ou indiqué dans les articles, (c) la morphologie et/ou le rapport des formes a/b sont énoncées sans données expérimentales pour soutenir la déclaration. Pour toutes ces raisons, il est difficile de comparer les résultats de différents laboratoires, pour tirer des conclusions définitives sur les conditions optimales de dépôt d'un type particulier de dépôt ou pour comprendre la corrélation entre le type de dépôt et propriétés électrochimiques. Cela peut être illustré par un exemple. C'est largement croyait que  $\beta\text{-PbO}_2$  est déposé à partir de solutions à faible pH et  $\alpha\text{-PbO}_2$  à partir de solutions à pH plus élevé. Cependant, lors du dépôt a été réalisée à partir de 0,5 M  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,5 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  sur le carbone vitreux, [56,58] le rapport des formes a/b s'est

avéré être fortement dépendant de la température ;  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> pur était formé à 298 K et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> pur à 348 K avec les deux formes déposés à des températures intermédiaires. Aussi la basse température le dépôt est compact et brillant et visualisé au SEM est lisse à l'échelle 10  $\mu$ m avec des cristallites côtés de 500 nm. En revanche, le dépôt de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> est rugueux à l'œil et SEM révèle qu'il est constitué de chevauchements denses cristallites angulaires de taille 1  $\mu$ m. Des changements aussi importants dans structure pour un changement de température de 50 K soulignent la besoin de contrôler ce paramètre de près. En revanche, la variation dans le rapport  $\alpha/\beta$  avec densité de courant ou charge de dépôt était petite. Dans tous les articles concernant le dioxyde de plomb, il est essentiel que toutes les conditions de dépôt soient pleinement énoncées et que la structure de la couche soit entièrement caractérisée. Ici, on notera seulement qu'un certain nombre de bains de placcage donnant un rendement de courant élevé pour la formation de PbO<sub>2</sub> sont connues et les conditions qui conduisent à l' $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> pur ou pur Des gisements de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ont été définis. Pour  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> pur, typique conditions sont :

- (a) acétate de plomb saturé dans NaOH 4 M, 298 K,  $j = 50 \text{ mA cm}^2$  puis  $10 \text{ mA cm}^2$  ;
- (b) 0,1 M d'acétate de plomb dans 1 M d'acétate de sodium, ajusté à pH 5,5, 298 K,  $j = 10 \text{ mA cm}^2$  ;
- (c) méthane sulfonate de plomb 0,5 M dans du méthane sulfonique 0,5 M acide, 298 K,  $j = 50 \text{ mA cm}^2$  ;
- (d) nitrate de plomb 0,1 M, pH 4,3, 298 K,  $j = 3,5 \text{ mA cm}^2$  ; et pour le  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> pur, les conditions typiques incluent :
  - (a) 1 M de nitrate de plomb + 0,1 M de nitrate de cuivre (pour éviter dépôt de Pb et réduction de nitrate sur la cathode) en 1 M acide nitrique, 333 K,  $j = 50 \text{ mA cm}^2$  puis  $20 \text{ mA cm}^2$  ;
  - (b) nitrate de plomb 0,1 M dans de l'acide nitrique 1 M, 333 K,  $j = 20 \text{ mA cm}^2$  ;
  - (c) méthane sulfonate de plomb 1 M dans du méthane sulfonique 0,2 M acide, 333 K,  $j = 50 \text{ mA cm}^2$ .

Il est intéressant de noter que Velichenko et ses collaborateurs [59] recommandent que, avant utilisation dans une électrolyse, le potentiel du revêtement est cyclé dans de l'acide sulfurique jusqu'à un voltammogramme d'état est observé. Il faut s'attendre à ce que la structure du PbO<sub>2</sub> change au cours de ce cycle potentiel puisque la plage de potentiel utilisée implique l'inter conversion PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>. SEM montre également clairement que la taille des cristallites diminue substantiellement. Même à l'œil nu, les dépôts peuvent avoir des apparences assez différentes. Il est possible de déposer des films avec un noir très réfléchissant, finition métallique [38] [40] bien qu'ils aient le plus souvent un aspect mat gris ou noir. Lorsqu'il est examiné par électronique microscopie, la diversité des morphologies de surface devient plus apparente. La figure 5 montre des images SEM de dioxyde de plomb dépôts. On peut voir que les dépôts peuvent être constitués

de cristallites très plates, anguleuses, arrondies ou en « chou-fleur » comme et leur taille est une autre variable. Jusqu'à présent, il y a eu quelques tentatives systématiques pour corréler la structure comme le montre MEB avec les propriétés des dépôts. Hyde et al. [60] ont utilisé AFM pour définir une relation entre les conditions de dépôt et structure des dépôts sur diamant dopé B et recherché une corrélation entre la réactivité et la structure en utilisant l'oxydation de glucose comme réaction modèle. L'AFM a également été utilisée pour comparer les morphologies de surface des dépôts de méthane sulfonique acide [56] .

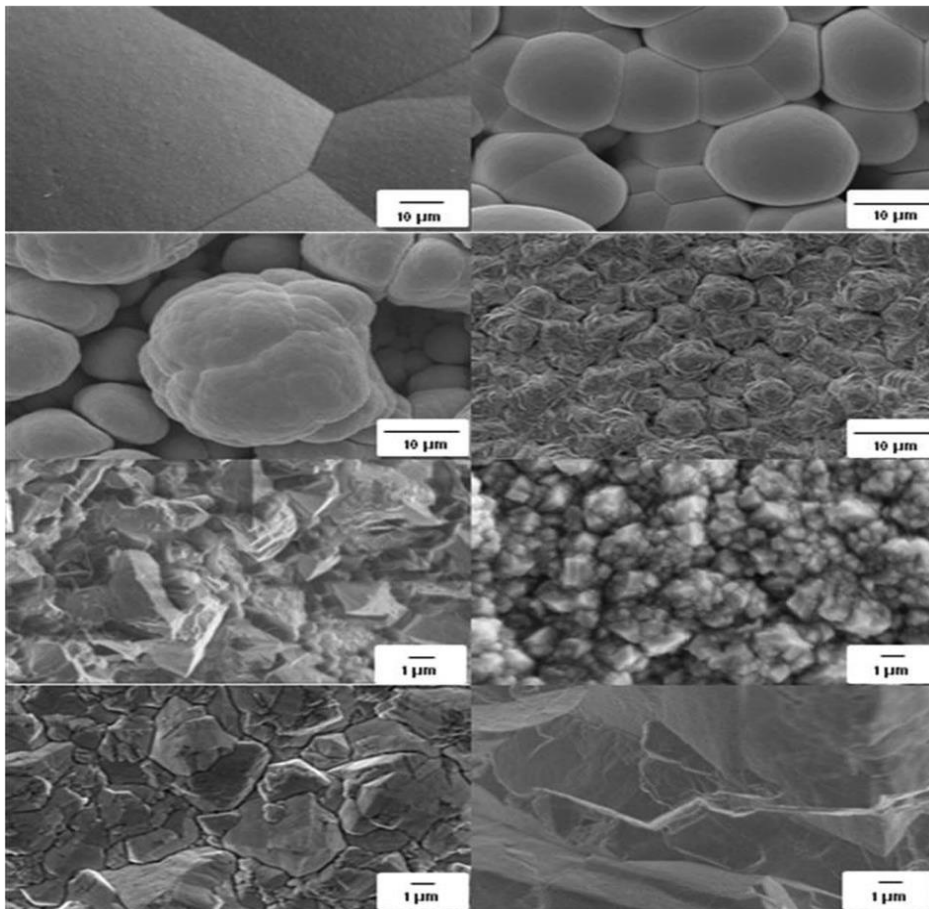


Figure (I.1.15.2) : Images SEM de dépôts de PbO<sub>2</sub> avec diverses morphologies. Toutes ces morphologies sont issues de dépôts effectués en Southampton utilisant un électrolyte d'acide méthane sulfonique.

Suivant les pratiques de métallisation, un certain nombre de des additifs solubles ont été utilisés pour améliorer les propriétés de couches de dioxyde de plomb, notamment pour améliorer l'adhérence et contrôler le stress. De tels additifs organiques dans le nitrate acide les bains ont des effets substantiels sur la couche de PbO<sub>2</sub> : (a) Teepol [61] a été trouvé pour améliorer l'adhérence tout en créant une plus grande surface, (b) triton X-100 [62,63] adhérence améliorée et résistance mécanique tout en conduisant à une surtension plus élevée pour le dégagement d'O<sub>2</sub>, (c) gélatine et

dodécylsulfonate de sodium [63] modification de la morphologie et augmentation de la teneur en  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  du dépôt, (d) la polyvinyle pyridine [64] pourrait être utilisée pour contrôler à la fois la morphologie et la taille des cristaux. D'autres additifs courants sont à longue chaîne, les ions tétraalkylammonium [65] et ceux-ci ont trouvé application dans la batterie au plomb-acide soluble.[58,66,67]

### **I.1.16 Dioxyde de plomb dopé :**

Au cours des 20 dernières années, beaucoup d'activités se sont concentrées sur le développement de revêtements de dioxyde de plomb dopé avec caractéristiques (par exemple activité catalytique, adhérence, stabilité). Ces dioxydes de plomb dopés sont simplement fabriqués en incluant un ion supplémentaire dans le bain de placage et il ne fait aucun doute que de grandes améliorations de performances sont obtenues. Mais, les conditions utilisées pour le dépôt des matériaux dopés sont largement variables. Les préparatifs ont souvent impliqué les dépôts de solutions plutôt diluées de  $\text{Pb(II)}$  et des concentrations similaires de l'autre ion et des niveaux élevés de l'incorporation peut être réalisée ; le rapport M : Pb dans le le dépôt peut être  $>1$ . Dans d'autres laboratoires, la concentration de l'autre ion est faible et le dépôt à un niveau de dopant dans le Plage de 0,1 à 10 %. Faut-il considérer les anciens matériaux comme  $\text{PbO}_2$  dopé ou oxydes mixtes où un rôle majeur du plomb le dioxyde peut se présenter sous la forme d'une matrice conductrice inerte pour un plus grand oxyde actif ? Certes, en pratique, les matériaux fortement dopés ont trouvé une plus grande application. A chaque préparation, il faut définir si le d'autres ions sont adsorbés, déplacent le  $\text{Pb(IV)}$  du réseau ou si la couche est un mélange de deux oxydes. Même le l'état d'oxydation du dopant peut être incertain bien qu'il soit généralement admis que les éléments sont à leur plus haut état d'oxydation. Un premier article [68] concluait qu'à petite échelle niveaux de dopant (100 ppm), les ions dopants ont augmenté la Rapport O/Pb dans  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  et généralement conduit à une diminution du taux d'autodécharge. Etudes structurales utilisant la diffractométrie des rayons X de  $\text{PbO}_2$  dopé au Bi a montré que le dopage n'a pas perturbé la structure rutile du pur  $\text{PbO}_2$  même lorsque le rapport Bi/Pb atteignait 0,7 mais il y avait preuve d'une orientation accrue du réseau par rapport au substrat avec une teneur croissante en Bi ; [69] la moyenne l'état d'oxydation du Bi a été estimé à +4,7. Amadeli et ses collègues [70] ont utilisé SIMS et XPS pour enquêter sur influence des ions F et métalliques sur les films de  $\text{PbO}_2$ . Là l'ion fluorure s'est avéré être incorporé dans la masse structure et de diminuer l'étendue de l'eau adsorbée. Dans en revanche, les cations ( $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ) n'étaient pas directement détectés mais se sont avérés influencer sur l'accumulation d'eau ;  $\text{Fe(III)}$  a provoqué une diminution de  $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$  adsorbé sur la surface tandis que  $\text{Ni(II)}$  a eu l'effet inverse. D'autres études de ce type sont nécessaires.

Le tableau 1 résume certains des dopants utilisés et les améliorations spécifiques trouvées. Les ions fluorure et Fe(III) ont été utilisés efficacement pour améliorer l'adhérence et la stabilité de revêtements d'anode en dioxyde de plomb alors que plusieurs ions ont été démontrés qu'il catalyse l'oxydation des composés organiques et espèces inorganiques. Les dioxydes de plomb dopés au Bi(III) et au Fe(III) semblent être des catalyseurs très généraux pour les oxydations [71]. Réactions de Bi(III)–PbO<sub>2</sub> rapportés incluent l'oxydation de Cr(III) en Cr(IV), [71,72] Mn(II) à Mn(III), [71,73] cyanure, thiophène dérivés et diméthylsulfoxyde. Un certain nombre de ces articles décrivent des comparaisons quantitatives de la cinétique d'oxydation aux anodes de dioxyde de plomb dopées et non dopées ; le dopage peut conduire à une augmentation de la vitesse d'oxydation par un facteur >100 et, en effet, transformer une surface où la réaction est minimale à une où la réaction est contrôlée par transfert de masse. La figure 6 illustre une telle catalyse en utilisant l'exemple du cyanure oxydation des ions au PbO<sub>2</sub> non dopé et dopé au Fe [71]. Au niveau du PbO<sub>2</sub>, le cyanure ne s'oxyde qu'à très faible vitesse. Au PbO<sub>2</sub> dopé Fe, des ondes d'oxydation bien formées sont observées et le courant à +1,4 V peut être considéré comme proportionnel à la route carrée de la vitesse de rotation confirmant que l'oxydation est contrôlée par transfert de masse. Le produit de là l'oxydation du cyanure est le cyanate. Compte tenu des taux élevés d'oxydation des matières organiques au niveau de certains revêtements dopés, il n'est pas surprenant que les études aient été étendues à l'ensemble l'oxydation des matières organiques et donc pour l'élimination du COT/DCO à partir de mimiques d'effluents [74,75].

Johnson et ses collaborateurs [71,76–79], [80,81] ont fait des études détaillées des mécanismes d'amélioration des taux par dopage. Ils concernent les oxydations au dioxyde de plomb anodes comme réactions de transfert d'oxygène plutôt que d'électrons réactions de transfert et soulignent donc l'importance de la l'activation de l'eau sous forme de radicaux OH adsorbés comme étape clé dans les oxydations. De plus, il a été considéré que la pré-adsorption de la molécule/ion à oxyder peut également être importante. Bas des ajouts de Bi (un rapport Bi/Pb 0, 1) peuvent être efficaces dans augmentation du taux d'oxydations [69] et améliorations similaires peut être réalisé par adsorption de Bi(III) sur un préformé couche de PbO<sub>2</sub> [79]. Il est suggéré que les sites Bi(V) favorisent la formation de radicaux OH adsorbés. En revanche, il n'est proposé que l'influence majeure des métaux de transition tels que Fe (III) est pour favoriser l'adsorption de la molécule organique ou inorganique ion à oxyder. Il ne peut cependant pas être exclu que certains ions métalliques, par ex. Fe(III), Ag(I), peuvent catalyser des oxydations en subissant un changement d'état d'oxydation. Enfin, les dopants anioniques sont considérés comme perturbant la structure du réseau PbO<sub>2</sub>, améliorant ainsi la formation de radicaux OH adsorbés. La possibilité d'adapter les performances du revêtement par dopage a également conduit à la fabrication d'anodes améliorées

avec une structure en couches. La première couche est généralement dopée au fluor pour améliorer l'adhérence et la stabilité tandis que la couche supérieure est, par exemple, Bi(III) [82] Fe(III) ou Co(II) [75] dopé pour augmenter le taux d'oxydation.

### **I.1.17 Dépôts nano et microstructures :**

La fabrication de matériaux nanostructures est devenue une activité importante [83] dans la recherche moderne ; en électrochimie, l'objectif principal a été d'augmenter la surface et donc le taux de réactions. Deux articles [84] rapportent la formation de nano fils de  $\text{PbO}_2$  par électrodéposition dans de l'alumine anodique commerciale membranes avec des diamètres moyens de pores de 210 nm. Là les dépôts ont été effectués à l'aide d'un bain de nitrate, avec un pH utilisé pour contrôler si des mélanges  $\alpha$ - ou  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  ou  $\alpha/\beta$  sont formés. Après le dépôt, la membrane d'alumine est dissoute dans de l'hydroxyde de sodium pour donner des grappes autoportantes de nanofils de  $\text{PbO}_2$ , Bartlett et al [85] décrivent dépôt de  $\text{PbO}_2$  dans des tableaux auto-assemblés et compacts de microsphères de polystyrène (diamètres 500 nm ou 750 nm), suivie de la dissolution des microsphères de polystyrène avec solvant organique pour donner une structure très régulière qui dépend sur l'épaisseur du dépôt par rapport au diamètre de la microsphère.

Les articles ci-dessus décrivent des structures de couches hautement ordonnées. L'avantage potentiel d'une grande surface a conduit à d'autres approches pour modifier les couches de  $\text{PbO}_2$  électro déposées. La forte dépendance de la morphologie de surface au dépôt conditions a été mise en évidence ces représentent des zones assez différentes de l'interface  $\text{PbO}_2$ /solution. Deux approches pour la création de couches à grande surface doit être mentionné ici. Blood et al. [86] décrivent le dépôt à partir d'une émulsion à haute phase interne (HIPE) ; c'est une émulsion de l'électrolyte aqueux contenant du Pb(II) avec un mélange de composés organiques insaturés (précurseurs aux polymères HIPE). La couche de dioxyde de plomb formée par électrodéposition du HIPE était composée de pyramides caractéristiques piquées d'un grand nombre de pores de diamètres dans la plage de 0,5 à 2 mm. Dans une autre approche, Ghasemi et al. ont utilisé le courant pulsé pour créer des surfaces. Dans ces articles, l'accent était mis sur l'augmentation de la charge densité de l'électrode positive dans les batteries au plomb. Cette semble un mauvais choix depuis l'inter conversion répétée  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  rend probable la dégradation de la nanostructure. Il faut également se préoccuper de la stabilité des très hautes zones des structures en contact avec des acides aqueux puisque le taux de la réaction  $\text{PbO}_2/\text{eau}$  doit être augmenté.

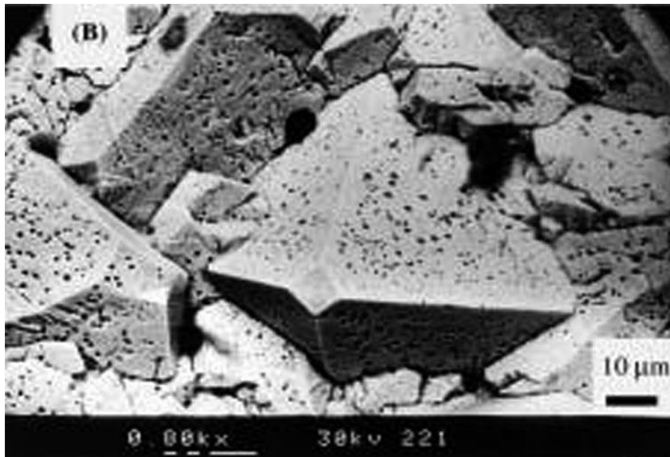


Figure (I.1.17) : Image MEB d'un dépôt électrolytique de  $\text{PbO}_2$  réalisé à  $3,2 \text{ mA cm}^2$  pendant 21 600 s à partir d'une émulsion à haute phase interne sur une tige de carbone substrat d'électrode.

### I.1.18 Applications :

Anodes en dioxyde de plomb à base de substrats plomb/alliage de plomb et les substrats inertes, en particulier le carbone et le titane, ont trouvé des applications diverses. Les premiers sont généralement formés in situ dans les conditions du procédé lorsque l'électrolyte pour le procédé contient un anion conduisant à un insoluble et couche « protectrice » de  $\text{Pb(II)}$  sur la surface du plomb. Comme avec le plaqué couches, le  $\text{PbO}_2$  peut être une phase  $\alpha$  ou  $\beta$  ou des mélanges des deux selon les conditions d'oxydation [87]. Sur des substrats inertes, Les anodes en dioxyde de plomb sont disponibles à partir d'un certain nombre des fournisseurs dans le monde mais, généralement, les rapports de la littérature utilisé des revêtements "fabriqués à la maison". Les deux approches conduisent aux incertitudes dans l'interprétation et la comparaison des résultats. Comme discuté dans la section précédente, la forme (et vraisemblablement performance), y compris la durée de vie, des revêtements de dioxyde de plomb dépend fortement des conditions de dépôt ; les conditions pour la fabrication des anodes revêtues commerciales ne sont jamais spécifié alors que la communauté universitaire a utilisé une variété de conditions préparatoires (et certains articles ne sont pas toujours entièrement précisez-les). Dans toutes les applications, l'utilisation de dioxyde de plomb anodes dépend de la démonstration que « l'électrolyte » n'est pas significativement contaminé par le plomb(II) ; la stabilité du revêtement de dioxyde de plomb peut dépendre de la nature et concentration de tous les composants dans le milieu ainsi que la procédure de fabrication et paramètres opératoires.

### **I.1.19 Dégagement d'oxygène en tant que réaction de contre-electrode :**

Anodes de dioxyde de plomb formées in situ dans l'acide sulfurique sur les substrats en plomb/alliage de plomb ont été largement utilisés comme oxygène contre-électrodes évolutives pour procédés mettant en œuvre un sulfurique électrolyte acide sans ions halogénures [88] . La plus grande application est l'extraction électrolytique du cuivre bien que la technologie soit similaire est utilisé pour d'autres métaux tels que le zinc, le nickel et le chrome. La technologie est simple et conçue pour permettre un retrait facile du métal après dépôt sur la cathode. Les métaux sont affinés dans des cuves ouvertes avec des lignes parallèles et alternées de plaques cathodiques et anodiques ; pour le cuivre, les réservoirs sont similaires de taille à une piscine et chaque plaque d'anode est une fraction d'un mètre carré. La densité de courant anodique est généralement de l'ordre de plage 10–100 mA cm<sup>2</sup>. Le matériau de l'anode est un alliage de plomb avec 6–15 % Sb et 0–1 % Ag. L'antimoine durcit l'alliage et améliore ses propriétés mécaniques tandis que l'argent réduit le sur potentiel de dégagement d'oxygène et donc l'énergie consommation pour le processus. Dans les conditions opératoires du procédé, les anodes ont un revêtement de corrosion facilement visible mais avec une manipulation soignée ont une durée de vie de plusieurs années. Pour le 30 dernières années, ces anodes en plomb ont reçu de la concurrence à partir de revêtements DSA (anodes dimensionnellement stables à base de Ti/IrO<sub>2</sub>), mais le faible coût et les performances acceptables du dioxyde de plomb conduit à leur rétention dans de nombreuses plantes. Un autre procédé utilisant une anode en alliage PbAg dans un bain sulfurique l'anolyte acide a été la première version du procédé Monsanto pour l'hydrodimérisation de l'acrylonitrile en adiponitrile. Ce le processus utilisait des cellules à plaques parallèles divisées dans un empilement bipolaire. Le catholyte était un mélange complexe de matières organiques et une membrane perméable aux protons a été utilisée pour le séparer de l'anolyte et ainsi maintenir un anolyte d'acide sulfurique propre. Dans ces conditions, les anodes en dioxyde de plomb pourraient maintenir une densité de courant de 450 mA cm<sup>2</sup>. Pour des raisons non liées avec les anodes en alliage de plomb, dans les années 1980 cette technologie a été modifié pour permettre le fonctionnement avec une cellule indivise et le les anodes sont maintenant en acier.

### **I.1.20 La fabrication de produits chimiques :**

Les anodes en dioxyde de plomb ont été largement utilisées dans la fabrication de peracides, leurs sels et oxydants forts agents et, dans de nombreux cas, l'électrolyse est la seule voie pour leur fabrication. Tous ces processus nécessitent une valeur positive élevée potentiels et le seul matériau d'anode alternatif est le coûteux Pt/Ti. Au cours des 50 dernières années, les perchlorates ont été

fabriqués par l'oxydation anodique du chlorate correspondant et des usines aux États-Unis, au Japon, en Europe et en Inde ont utilisé anodes en graphite ou en titane revêtues de  $\text{PbO}_2$  ; [88] la discussion la plus détaillée des conditions de processus provient du groupe indien dirigé par Udupa. [89] . Les conditions typiques sont électrolyte constitué de 250 g litre 1 de chlorate, pH 7, à une température de 330 K, une anode  $\text{PbO}_2$  et une cathode en acier et une densité de courant de 50 mA  $\text{cm}^{-2}$ . L'efficacité actuelle est > 80 % avec une consommation d'énergie de 6,0 à 6,5 kWh kg<sup>-1</sup> du perchlorate. Une technologie similaire pour la production de periodate a été décrite et des processus ont également été décrits pour la formation de bromate [65] et d'iodate à partir bromure et iodure, respectivement. Des anodes en dioxyde de plomb ont également été utilisées pour la production d'agents oxydants puissants tels que le dichromate, [71] manganèse (III) [90][91] et cérium(IV). La plupart généralement, ces processus sont utilisés pour régénérer les déchets agent oxydant issu de l'oxydation de composés organiques (p. ex. anthracène, naphthalène, cire de lignite), décapants et bains de polissage/placage et sont donc exploités sur une grande variété d'échelles. Technologie basée sur plaque parallèle, les cellules membranaires sont maintenant courantes et à la fois en plomb et inertes des anodes à base de substrat ont été utilisées. Par exemple, l'usine de régénération de l'acide chromique utilisé pour la conversion de l'anthracène en anthraquinone a nécessité la régénération de l'acide chromique par oxydation du Cr(III) dans un milieu contenant 40–150 g litre<sup>-1</sup> de Cr(III) dans de l'acide sulfurique. Les cellules utilisaient des électrodes bipolaires de 1 m<sup>2</sup> avec anode en plomb et des surfaces de cathode en acier et ceux-ci ont été disposés dans une bipolaire pile de 39 cellules avec séparateurs à membrane Nafion. Là la densité de courant était de 150 mA  $\text{cm}^{-2}$  et bien que la corrosion de l'anode s'est produite, l'utilisation d'anodes en plomb de plusieurs millimètres d'épaisseur permis un fonctionnement continu pendant plusieurs années. Pour la régénération de l'acide chromique il n'y a probablement pas d'alternative à  $\text{PbO}_2$  comme matériau d'anode. Pletcher et Tait étudié l'influence de l'oxydation de la surface du plomb sur la cinétique d'oxydation du Cr(III). Pendant une période prolongée, la Miles Chemical Co aux États-Unis exploitait une usine de 45 tonnes l'année pour la fabrication de dialdéhyde amidon avec régénération électrolytique intégrée du periodate. La technologie employait des anodes  $\text{PbO}_2$ .

### **I.1.21 La génération d'ozone :**

L'ozone est un oxydant respectueux de l'environnement avec des applications dans la purification et la stérilisation de l'eau, du papier blanchiment, oxydation, désodorisation et décoloration de eaux usées [92] . Il a cependant une demi-vie très courte et doit être généré sur place au moment de l'utilisation. Le conventionnel la façon de produire de l'ozone est basé sur la décharge corona froide (CCD) où de l'oxygène ou de l'air sec passe devant une décharge électrique,

produisant une concentration de 2 à 3% d'ozone dans les airs. La consommation énergétique globale du procédé CCD est élevée parce que le refroidissement et le séchage de l'air sont nécessaires en plus à une décharge haute tension. Génération d'ozone électrochimique a considéré comme une alternative intéressante depuis la Années 1970 [80], Par rapport à la technologie CCD, électrochimique la génération d'ozone présente plusieurs avantages ; par exemple il peut produire une concentration d'ozone in situ plus élevée sans sous-produits et pollution secondaire. La production électrolytique d'ozone nécessite une forte potentiel positif (le potentiel formel du couple  $O_3/H_2O$  est +1510 mV) et il est toujours produit avec de copieux dégagement d'oxygène. Par conséquent, l'efficacité actuelle est le principal facteur déterminant la consommation d'énergie et l'inhibition de l' $O_2$  est clairement un avantage. La génération anodique d'ozone au plomb anodes de dioxyde a été signalé dans plusieurs milieux aqueux dont sulfate de sodium neutre, acide perchlorique, acide phosphorique, phosphate neutre, 180 acide sulfurique, [93] et l'acide fluoroborique ; les rendements actuels varient dans plage de 3 à 18 %. Les électrolyses fonctionnent à des densités de courant élevées, 600–1200 mA cm<sup>2</sup> et les rendements de courant sont plus élevés dans acides à basse température. Il a également été rapporté que le addition de fluorure ou d'anions contenant du fluorure au l'électrolyte améliore l'efficacité du courant [94] et Le  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dopé avec Fe ou F est également plus performant que non dopé PbO<sub>2</sub>. En raison des potentiels très positifs indispensables à la génération d'ozone, la seule alternative au dioxyde de plomb est carbone vitreux et diamant. Des rendements aussi élevés que 45 % ont été rapporté pour le carbone vitreux dans 62% en poids de HBF à faible températures [95] mais le dioxyde de plomb est plus flexible dans la cellule conception et le choix à faible coût. Da Silva et al. [96] soulignent qu'en plus de la composition du PbO<sub>2</sub> utilisé pour la génération d'ozone, l'électrode la morphologie (par exemple la porosité, la rugosité) influence également fortement cinétique de génération d'ozone et efficacité du courant. Dans le cas de revêtements plus compacts, les fluoroanions provoquent un effet sur l'efficacité actuelle de l'ozone sur toute le intervalle de courant étudié avec des revêtements moins compacts l'influence des anions fluorés est principalement vérifiée à la courante densité inférieure à 0,3 A cm<sup>2</sup>. Ce résultat souligne la nécessité pour une étude détaillée des paramètres de préparation des électrodes afin d'optimiser le rendement du courant et d'atteindre un une meilleure compréhension des aspects fondamentaux impliqués. Foller et Tobias ont également mentionné que différents PbO<sub>2</sub> les surfaces peuvent montrer des variations remarquables dans le rendement en ozone et jugé nécessaire de graver chimiquement les électrodes de PbO<sub>2</sub> avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique avant chaque utilisation afin de obtenir des résultats reproductibles. Une avancée significative dans la technologie de génération d'ozone électrolytique a été accomplie par Stucki et ses collègues [97] .

Ils ont développé un nouveau générateur d'ozone électrolytique à espace zéro utilisant un électrolyte solide polymère conducteur protonique (Nafions) et une anode  $\text{PbO}_2$ , commercialisée depuis plus de 20 ans sous le nom commercial Membres. Il est conçu pour la désinfection et purification de l'eau et donc à l'approvisionnement eau ultra pure pour, par exemple, les produits pharmaceutiques, la chimie, l'électronique et l'agro-alimentaire. Le noyau au système est une cellule électrolytique où les électrodes de  $30 \text{ cm}^2$  sont pressées contre la membrane Nafions pour former un Structure de type AME. Le matériau de l'anode est poreux, fritté titane recouvert de  $\text{PbO}_2$  et la cathode est poreuse structure en acier inoxydable revêtue de Pt. Cette configuration à écart zéro améliore la stabilité de l'anode  $\text{PbO}_2$  (en empêchant l'érosion due à l'écoulement de la solution et en évitant les gradients de pH à les surfaces d'électrode qui résulteraient du fonctionnement élevé densité de courant dans les électrolytes liquides) et permet à l'eau (sans électrolyte ajouté) à alimenter à l'arrière de l'anode et électrolysé pour produire un mélange d' $\text{O}_2$  et d' $\text{O}_3$  sur le arrière de l'anode et  $\text{H}_2$  sur la cathode. Dans un haut format de pression, l'ozone sort de la cellule sous forme de solution d'ozone,  $>100 \text{ mg litre}^{-1}$  ; sinon il part comme un gaz. La cellule fonctionne à une densité de courant de  $0,5$  à  $2 \text{ A cm}^{-2}$  avec une tension de cellule de  $3$  à  $5 \text{ V}$ . Cela donne une efficacité de courant de  $20\%$  et une consommation énergétique de  $65 \text{ Wh g}^{-1}$ . Membres est commercialisé dans des unités capables de délivrer  $1 \text{ g heures}$ ,  $1,3 \text{ g heures}$  ou  $9 \text{ g heure}$  d'ozone et on dit que les unités fonctionnent en continu depuis plus de 3 ans sans gros entretien. Onda et al [98] ont également exploité un électrolyte polymère solide cellule d'électrolyse mais utilisait une structure d'anode à plusieurs couches de treillis en titane revêtu de  $\text{PbO}_2$  avec différentes dimensions de maille. La maille la plus fine a été placée contre la membrane. Là les auteurs affirment que cette conception de cellule produit de l'eau de sortie avec un Teneur en  $\text{Pb(II)}$  plus d'un facteur 100 en dessous de la valeur admissible niveau pour l'eau potable. Par conséquent, cette conception modifiée peut être utilisé pour la stérilisation de l'eau potable. L'ozone électrogénéré au  $\text{PbO}_2$  s'est avéré efficace pour la destruction d'un large éventail de matières organiques, y compris acide trans-3,4-dihydroxycinnamique, [38][99] phénols, colorants réactifs. Amadelli et ses collaborateurs suggèrent que le moyen le plus efficace utiliser l'ozone, c'est l'alimenter en peroxyde d'hydrogène formant cathode car cela génère une très forte concentration de radicaux. La production d'ozone tue également de nombreux germes, etc.

### **I.1.22 Traitement de l'eau et des effluents :**

Avec des pressions sociales et législatives croissantes pour s'assurer que les effluents sont entièrement traités avant d'être rejetés dans les rivières, les lacs ou la mer, il y a eu des études approfondies de l'électrolytique minéralisation de composés organiques avec une particularité se concentrer sur les composés toxiques ou résistants aux traitements. Il est largement admis que la minéralisation complète se produit par des mécanismes dominés par le transfert d'oxygène et des radicaux OH adsorbés ou libres plutôt que des électrons directs transfert des matières organiques à l'anode. Cela nécessite des anodes stables à des potentiels très positifs ; dioxyde de plomb et le diamant dopé B se sont avérés les matériaux les plus appropriés. En général, le diamant dopé B donne le taux de minéralisation le plus élevé mais de telles anodes sont chères et des doutes subsistent sur leur stabilité à long terme. Cela présente des opportunités pour le plomb dioxyde. En particulier dans le traitement de l'eau et des effluents, le l'absence de contamination Pb(II) du milieu doit clairement être démontré. De nombreuses études ont été menées sur les mécanismes de la dégradation des matières organiques aux anodes de dioxyde de plomb en utilisant produit électrochimique, spectroscopique et intermédiaire identification. [16][100] Les preuves les plus convaincantes car un rôle pour les radicaux OH provient de l'utilisation du spin trapping agents, mais bon nombre des étapes de la réaction complexe les séquences restent des spéculations. Il y a aussi de bonnes preuves que dopage de la couche de PbO<sub>2</sub> électro déposée avec des éléments tels que Bi(III), Fe(III) et F accélèrent l'oxydation, conduisent à plus complète la minéralisation et/ou améliore la stabilité de la revêtement [101] . Il a également été rapporté qu'il existe des différences nettes dans les performances d' $\alpha$  et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> et morphologies des surfaces de dioxyde de plomb. La dégradation d'un grand nombre de polluants organiques a été signalée. Ceux-ci incluent le phénol, aniline, benzoquinone, phénols chlorés, nitrophenol, naphthol, glucose, oxalique acide, acide chloranilique, indoles, acide tannique, 1,2-dichloroéthane, crésols, herbicides, pesticides, tensioactifs et colorants. Diminution substantielle de COD/TOC est généralement possible avec un courant acceptable Efficacité. De telles études, cependant, utilisent généralement des électrolytes et des conditions de pH rarement trouvées dans les effluents réels et sont satisfait de faibles densités de courant qui seraient inacceptables à la pratique industrielle. Les anodes en dioxyde de plomb doivent être incorporés dans des conceptions de cellules réalistes afin de donner des taux de minéralisation et d'examiner les durées de vie des anodes avec flux de processus réels dans des conditions de fonctionnement. Beaucoup moins d'articles se sont penchés sur le traitement des vrais effluents. Les exemples incluraient la biomasse urinaire, les décharges lixiviat, déchets de tannerie, [102] eaux usées, [103] phénol flux [104] d'usines de teinture et de fabrication d'herbicides effluents

[84] . De bons niveaux d'élimination de COD/TOC ont été atteints bien que généralement avec une efficacité de courant plutôt médiocre. Cependant, dans la plupart des cas, ces effluents contiennent également du chlorure et ceci élargit la chimie possible des dégradations avec rôles probables pour le chlore, l'acide hypochloreux, etc. et donc pour des mécanismes qui ne sont normalement pas abordés dans la littérature académique.

Le bioxyde de plomb est fréquemment employé dans l'industrie en raison de ses excellentes propriétés telles que sa durée de vie, sa bonne conductivité, son coût bas et sa forte stabilité qui est relativement élevée. Le bioxyde de plomb est un oxyde non stœchiométrique contenant dans sa structure des espèces hydrogénées (Crystal-gel system) qui assurent une conductivité électronique et protonique [8].

## **I.2 Le dioxyde de titane :**

### **I.2.1 Généralités :**

Le  $\text{TiO}_2$  est un oxyde métallique, et le 9<sup>ème</sup> composant le plus abondant dans la croûte Terrestre. Il est présent sous forme amorphe (les différents atomes du composant ne forment pas de figure particulière) ainsi que sous 3 principales formes tétraédriques de paramètres de Maille différents : le rutile, l'anatase et le brookite. On trouve le  $\text{TiO}_2$  dans la nature sous forme rutile pur (95%) ou bien d'illérite, un mélange de  $\text{FeTiO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ . On peut également récupérer du  $\text{TiO}_2$  presque pur dans les scories (illérite dont on a extrait le fer) [105]

### **I.2.2 Définition :**

Le dioxyde de titane est une substance composée d'oxygène (O) et de titane (Ti). Son nom (lorsque que l'on le trouve à l'état naturel) est titanium dioxyde (nom anglais). Il est présent dans la nature sous forme de sel minéral naturel. Il faut ensuite le purifier avec un procédé chimique [106]

### **I.2.3 Les applications du dioxyde de titane :**

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

### **I.2.4 Principes généraux de l'électrodéposition :**

L'électrodéposition peut être réalisée par différentes techniques de polarisation des électrodes potentiostatique, à intensité constante et en mode pulsé ou continu. Il peut y avoir plusieurs types

de milieux (aqueux, organiques, sel fondu, etc.), mais le plus souvent un milieu aqueux. L'électrolyte est le milieu d'immersion de l'électrode et contient les espèces à oxyder ou à réduire. Dans le cas d'une électrode solide en métal (substrat), sa polarisation entraîne la réduction d'espèces électroactive (ions métalliques) en solution, et le métal se dépose sur la cathode,

En fait, l'électrodéposition se déroule en deux étapes principales distinctes qu'il ne faut pas confondre : la nucléation et la croissance [107].

# **Chapitre 2 :**

## ***Protocole expérimentales***

Ce chapitre est une exposition de l'ensemble des techniques électrochimiques expérimentales utilisées dans cette étude ainsi que le matériel et les produits associés.

## II Protocole expérimentales :

### II.1 Appareillage et matériaux expérimentaux :

Les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse ainsi que le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos surfaces seront abordés en premier et en détail avec les électrodes et les cellules électrochimiques utilisées lors de ce travail.

Nous donnerons ensuite des aperçus sur les différentes techniques électrochimiques, structurale par DRX, MEB, voltamètre linéaire.

#### II.1.1 Produits chimiques :

Les produits chimiques utilisés pour les réactions et la caractérisation des couches minces de dioxyde de titane sont :

Ammonium Floride

Ethylène glycol

Eau distillée



Figure (II.1.1) : Produit chimique pour dioxyde de titane

Les produits chimiques utilisés pour les réactions et caractérisation des couches minces de dépôt de plomb sont :

Nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Acide nitrique  $\text{HNO}_3$

Eau distillée

#### II.1.1.1 Dioxyde de titane :

Dans un milieu aqueux, on dissout une quantité d'Ammonium Floride (1g) dans solution d'éthylène glycol (196 ml) et eau distillée (4ml).



Figure (II.1.1.1) : Dioxyde de titane

#### II.1.1.2 Déposition de plomb :

Dans un milieu aqueux, on dissout une quantité de nitrate de plomb (0,5M) et acide nitrique (0,1M) dans eau distillée (7 ml).



Figure (II.1.1.2) : Déposition de plomb

## II.1.2 La cellule électrochimique :

Des mesures d'impédance voltamétrique et électrochimique ont été réalisées dans une cellule électrochimique en verre Pyrex à double paroi avec cinq trous dans le couvercle de cellule dont trois laissaient passer les électrodes à savoir : électrode de travail, contre-électrode de platine et électrode de platine et électrode de référence au calomel saturé (SCE) [108] .

### II.1.2.1 Les électrodes :

#### II.1.2.1.1 Électrode de référence :

L'électrode de référence est une électrode au calomel, saturée en KCL (ECS) à qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. A titre indicatif, le potentiel standard de cette électrode, 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 241 mV.

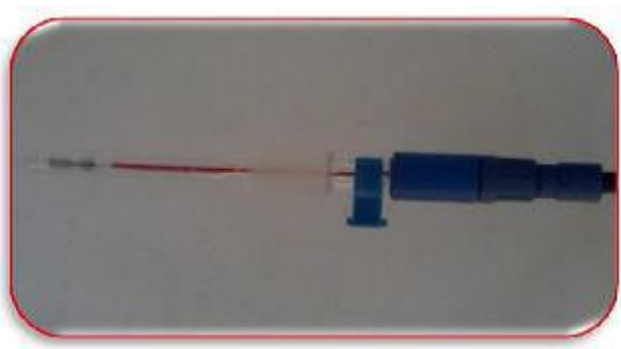


Figure (II.1.2.1.1) : Électrode de référence(ER)

#### II.1.2.1.2 Electrode de travail :

Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque de platine



Figure (II.1.2.1.2) : Electrode de platine

Notre électrode de travail doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ainsi avant chaque synthèse électrochimique on traite notre électrode avec l'acide nitrique 68% pendant Cinq minutes puis avec l'acétone pendant deux minutes et enfin on procède au rinçage final avec l'eau et au séchage comme dernière étape pour éliminer électrique.

### II.1.3 Appareillage et montage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentations électrochimique ont été réalisées à l'aide d'un EC Lab relié à un micro-ordinateur doté à logiciel EC Lab. Le potentiel nous permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistre de courant.



Figure (II.1.3) : Appareillage et montage électrochimique

## II.2 Techniques électrochimiques :

### II.2.1 La voltamétrie :

La voltamétrie est une technique électro analytique basée sur la mesure du courant produit par la réduction ou l'oxydation d'un composé à tester présent en solution sous l'influence d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Il peut identifier et mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), certains simultanément, et peut également étudier les réactions chimiques impliquant ces composés.

La voltamétrie cyclique est une technique électroanalytique basée sur la mesure du courant produit par la réduction ou l'oxydation d'un composé à tester présent en solution sous l'action d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Il peut identifier et mesurer quantitativement un grand nombre de composés, et peut également étudier les réactions chimiques qui incluent ces composés [109].

La voltammétrie cyclique est une méthode électrochimique classique qui permet d'étudier les phénomènes intervenant à une interface électrode-électrolyte. Elle résulte donc d'un balayage aller-retour de potentiel. Cette technique électrochimique d'analyse permet notamment de mettre en évidence la réversibilité du système (présence d'un pic allé et d'un pic retour) [110].

Le principe général de la voltammétrie cyclique est basé sur l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Elle est réalisée en effectuant un balayage linéaire dans deux sens (aller et retour), entre deux limites  $E_{inf}$  et  $E_{sup}$  (figure II.3.1)

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampéramme) les courbes d'oxydation et réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure.

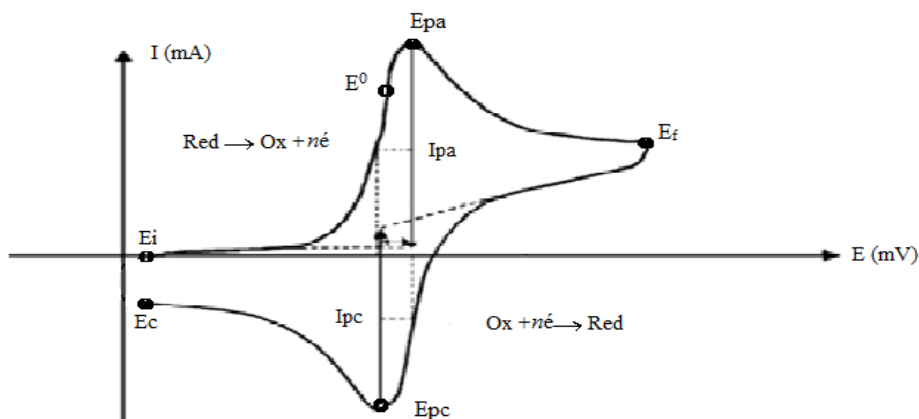


Figure (II.2.1) : Allure générale de voltampéramme

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courants des pics anodique et cathodique.

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels des pics anodique et cathodique.

## II.2.2 Diffraction des rayons X :

L'étude des propriétés structurales, cristallines ainsi que les phases présentes dans les dépôts élaborés en couches minces requiert nécessairement l'emploi de la technique de diffraction de rayons X. La DRX est une technique non destructive et ne prend en compte que des couches superficielles du fait que la pénétration des rayons X utilise sont faibles. Le principe de la technique est basé sur l'utilisation d'un rayonnement X monochromatique produit par un générateur à anticathode en cuivre d'une longueur d'onde  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ .

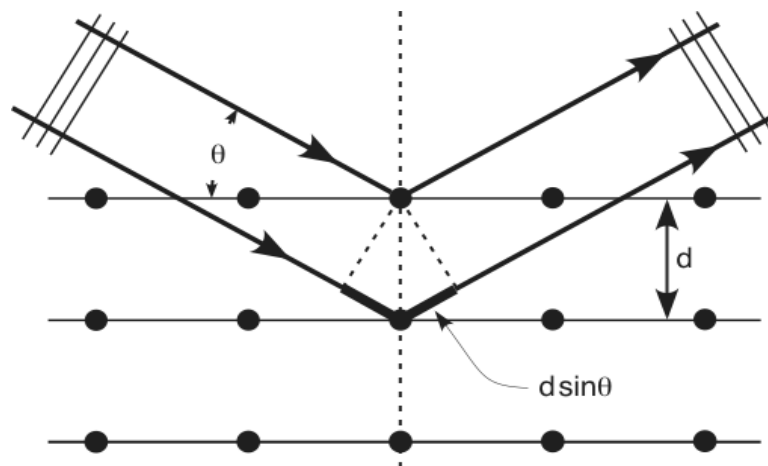


Figure (II.2.2.1) : schéma diffraction x par une famille de plan hkl

Lorsque les rayons X sont envoyés sur un cristal avec une longueur d'onde, ils sont alors émis sur toutes les directions et par tous les atomes.

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallins. L'application la plus importante des diffractomètres à rayons X est sans aucun doute l'identification des phases présentes dans un échantillon et de leurs structures. Ainsi, la diffraction des rayons X nous permet d'étudier des matériaux composés d'une grande variété de cristaux dans des orientations arbitraires. Ces cristaux sont ordonnés dans une famille de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulés (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée :

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$

$d_{(hkl)}$  : la distance inter réticulaire

$n$  : l'ordre de diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X.



Figure (II.2.2.2) : DRX

### II.2.3 Microscope électronique à balayage MEB :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la technique la plus puissante d'observation de la topographie des surfaces et d'analyse chimique des dépôts en couches minces. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, réside par exemple, dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. Le principe de la microscopie électronique à balayage est basé sur l'émission des électrons produits par une cathode et la détection des différents signaux provenant après interaction avec la surface de l'échantillon. La récolte de différents signaux permet alors de constituer une image permettant l'accès aux différentes informations de l'échantillon telles que : la morphologie de la surface, les éléments constituant l'échantillon (contraste chimique), estimation de la taille des particules,...

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser généralement la texture et la morphologie des matériaux et notamment la forme et les dimensions des phases solides, à l'échelle microscopique ou sub-microscopique. Elle permet également de contrôler l'homogénéité des préparations.

La technique est basée sur l'interaction de faisceaux d'électrons balayés sur la surface de l'échantillon à analyser et la capture d'électrons secondaires ou rétrodiffusés, analysés par différents détecteurs selon le mode de formation d'image utilisé, permettant la construction point par point d'une vue tridimensionnelle de l'image de surface obtenue. L'échantillon est bombardé avec un canon à électrons, et les électrons sont soumis à une tension d'accélération de 10 à 20 kV. Les électrons secondaires et rétrodiffusés résultent des interactions avec la surface de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc un grossissement pour être visualisés, et la visualisation 3D observée sur le négatif s'explique par l'augmentation du nombre d'électrons secondaires à l'angle d'incidence des électrons. La surface de l'échantillon est réduite. Cela signifie le nombre d'électrons sur le relief, les bords et les points [111] .



Figure (II.2.3) : MEB

#### II.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

Dans le cadre des études des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe des techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la voltampérométrie, ... ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.

De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie [42,112]

Par rapport aux techniques précédentes, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a l'avantage de distinguer les phénomènes de réaction par le temps de relaxation. Seuls les processus rapides peuvent être caractérisés aux hautes fréquences ; les contributions des étapes les plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution, apparaissent lorsque la fréquence d'application est réduite [7], [113]

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique globale [114] . Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

Un processus électrochimique global peut se décomposer en plusieurs réactions chimiques ou électrochimiques élémentaires. L'emploi de cette technique peut séparer les différentes réactions élémentaires (transfert de charge, diffusion, adsorption...) à condition que les constantes de temps soient suffisamment éloignées. La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste en l'analyse fréquentielle de la réponse de l'interface électrode/électrolyte à l'application d'une perturbation sinusoïdale surimposée à la composante continue du potentiel ou du courant. Le choix du type de régulation galvano statique ou potentiostatique dépend du système électrochimique et de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans le cas d'une régulation en potentiel, la perturbation est de la forme  $E(t)=E_0+\Delta E \sin (\omega t)$

$E_0$  : Composante continue du signal.

$\Delta E$  : Amplitude de la perturbation.

$\omega$  : Pulsation  $\omega = 2\pi f$  avec  $f$  la fréquence.

### II.2.5 Chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistré la variation de son potentiel en fonction du temps. C'est une méthode de base pour l'évaluation des caractéristiques des générateurs électrochimiques. Ainsi, la capacité

expérimentale et l'énergie stockée dans une batterie sont déduites directement des diagrammes chronopotentiométriques [115].

La chronopotentiométrie consiste à imposer un "courant" et à mesurer "l'évolution du potentiel" en fonction du temps. Le saut du courant part d'une valeur initiale ( $I_{t=0}$ ), le plus souvent nulle (le potentiel est alors celui d'abandon), pour atteindre le plus rapidement possible une valeur ( $I_{t>0}$ ) constante qui peut être positive (pour effectuer une oxydation) ou négative (dans le cas d'une réduction). Les signaux d'entrée et de sortie ainsi que l'évolution de la concentration sont représentés sur la figure ci-dessous.

Le passage forcé du courant (imposé) a pour effet de consommer l'espèce réactive (Ox pour la réaction  $Ox + ne^- \rightarrow Red$ ). La concentration de cette espèce sur le site de transfert de charge (à la surface de l'électrode) diminue progressivement pour atteindre finalement une valeur nulle (appauvrissement totale) au bout d'un "temps de transition" noté  $\tau$ . Ce dernier dépend uniquement du transport de masse de l'espèce. Cependant, le rôle du transfert de charge est de forcer la consommation du réactif et il n'a aucun effet sur  $\tau$ . Le potentiel évolue, relativement, très rapidement à l'approche du temps de transition, ce qui permet de le mesurer. Au-delà du temps de transition, le potentiel est gouverné par un autre couple redox présent dans le milieu.

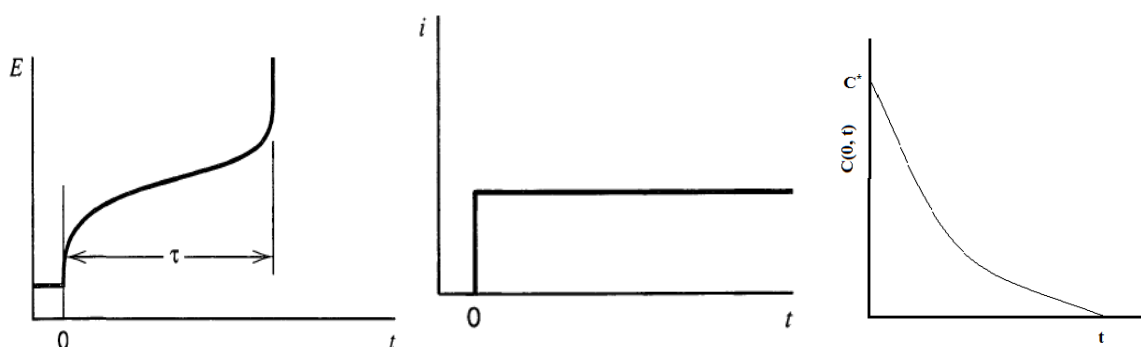


Figure (II.2.5) : Signal d'excitation, évolution de la concentration interrassiale et la réponse d'une chronopotentiométrie (couple réversible).

D'après les recommandations de l'IUPAC, la chronopotentiométrie se limite aux techniques pour lesquelles :

- Le signal d'excitation  $I$  est constant ou variable avec le temps est non nul (une réaction électrochimique).
- Le transfert de matière est assuré uniquement par la diffusion.

Ceci exclut les techniques de potentiomètre et de titrage potentiométrique à courant nul, et à courant constant en cas de régime de convection forcée (agitation de la solution).

## II.2.6 Hydrodynamique :

La dynamique des fluides (hydrodynamique ou aérodynamique), est l'étude des mouvements des fluides, qu'ils soient liquides ou gazeux. Elle fait partie de la mécanique des fluides avec l'hydrostatique (statique des fluides).

La résolution d'un problème de dynamique des fluides demande normalement de calculer diverses propriétés des fluides comme la vitesse, la viscosité, la densité, la pression et la température en tant que fonctions de l'espace et du temps.

Dans ce type de méthodes, l'électrode indicatrice et la solution à analyser sont en mouvement relatif. On retient ici le cas où l'électrode indicatrice est en mouvement (exemple : électrode tournante à disque). Ces méthodes, mettant en profit le transport convectif des réactifs et des produits, sont appelées "méthodes hydrodynamiques".

L'intérêt de ces méthodes provient du fait que l'état stationnaire peut être atteint rapidement. Ainsi, en régime stationnaire, les effets capacitifs liés à la charge de la double couche ne perturbent pas les mesures.

Il faut noter que bien que les mesures soient effectuées en régime stationnaire, le temps intervient dans les expériences par l'intermédiaire de la vitesse de rotation de l'électrode.

Le traitement mathématique des relations relatives aux méthodes hydrodynamiques est difficile du fait qu'il passe par la détermination des profils de vitesse de l'écoulement de l'électrolyte en fonction des vitesses de rotation, des viscosités et des densités des solutions avant d'aborder l'aspect chimique du système étudié.

Un système convectif peut être décrit de façon très simple en utilisant la notion de "couche de diffusion". Cette notion suppose que la convection maintient la concentration de chaque espèce chimique, dans la solution électrolytique, uniforme et égale à la concentration du sein de la solution jusqu'à une distance " $\delta$ " de l'électrode. A l'intérieur de cette couche ( $0 < X < \delta$ ), on peut admettre qu'aucun mouvement de l'électrolyte par convection n'a lieu et le transport de matière s'effectue uniquement par diffusion. C'est-à-dire, le problème de diffusion se ramène à un problème de diffusion dans lequel intervient un paramètre  $\delta$  à déterminer.

Ce mode permet de caractériser les vitesses auxquelles une sonde électroactive en solution va diffuser au travers du film et donc de déterminer quantitativement les coefficients de diffusion de la sonde au travers du film ou plus généralement le produit (P<sub>Df</sub>) (produit entre le coefficient de diffusion et le coefficient de partition P de la sonde) qui représente la perméabilité. L'équation

(II.3.6) traduit la relation existant entre le courant limite global de diffusion mesuré ( $i_{lim}$ ) et les courants dus aux transferts de matière dans la solution ( $i_k$ ) et à la perméabilité au travers du film ( $i_L$ ) [116]

$$1/i_{lim} = 1/i_k + 1/i_L \quad (15)$$

## Résumé :

### Français :

Les revêtements de dioxyde de plomb sur le titane ou le carbone offrent désormais une alternative bon marché aux anodes en métaux précieux pour un certain nombre d'applications et à condition qu'ils soient utilisés dans des conditions contrôlées, ces revêtements peuvent avoir des durées de vie prolongées sans contamination importante de l'effluent de la cellule par le plomb soluble espèces. Les électrodes avec des revêtements de dioxyde de plomb ont déjà applications dans la fabrication de produits chimiques ainsi que d'eau et le traitement des effluents et ces applications sont susceptibles de développer L'électrodéposition permet la fabrication d'une famille de plomb couches de dioxyde aux propriétés physiques et catalytiques différentes. Les conditions de dépôt d' $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> pur, pur  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ou des mélanges des phases sont bien établis et il est possible de plaquer des couches avec des morphologies de surface très différentes et les surfaces. De plus, la possibilité de déposer couches de dopants et de niveaux de dopage très différents, nanostructures les couches et les composites élargissent considérablement les possibilités. Il est possible d'adapter à la fois les propriétés physiques telles que l'apparence, adhérence, contrainte et conductivité et propriétés chimiques, en particulier le taux de réactions anodiques. Particulièrement dopant peut avoir une grande influence sur les performances des électrodes, introduisant à la fois une plus grande stabilité et une augmentation spectaculaire de la capacité catalytique activité. Dans certains cas, des oxydations qui ne se produisent pas à le PbO<sub>2</sub> non dopé deviendra un transport de masse contrôlé avec dopage approprié. Jusqu'à présent, la littérature est faible pour fermer les liens entre la procédure de dépôt et la structure/morphologie de la couche de dioxyde de plomb ainsi qu'entre cette structure et performances des électrodes, en particulier l'activité catalytique et la stabilité des surfaces de dioxyde de plomb. D'autre part, les études fondamentales des revêtements de dioxyde de plomb fournissent une nouvelle, et peut-être unique, moyen de comprendre la relation entre la composition et la structure des électro catalyseurs et leur activité. La diversité des couches de PbO<sub>2</sub> qui peuvent facilement être électro déposé est sans précédent avec d'autres matériaux. Là l'exigence est une caractérisation plus précise de la composition, structure, morphologie et surface et corrélation avec performances des électrodes.

### العربية:

تقدم طلاءات ثاني أكسيد الرصاص على التيتانيوم أو الكربون الآن بديلاً رخيصاً عن الأنودات المعدنية الثمينة لعدد من التطبيقات، وبشرط استخدامها في ظل ظروف خاضعة للرقابة، يمكن أن يكون لهذه الطلاءات عمر طويل دون تلوث كبير بمخلفات الخلايا السائلة بواسطة أنواع الرصاص القابلة للذوبان. الأقطاب الكهربائية ذات الطلاء بثاني أكسيد الرصاص لها بالفعل تطبيقات

في التصنيع الكيميائي وكذلك معالجة المياه والنفايات السائلة ومن المرجح أن تعمل هذه التطبيقات على توسيع الترسيب الكهربائي مما يسمح بتصنيع عائلة من طبقات ثاني أكسيد الرصاص ذات الخصائص الفيزيائية والحافزة المختلفة. شروط ترسيب  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> النقي،  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> النقي أو مخاليط من الأطوار مثبتة جيداً ومن الممكن أن تكون طبقات الألواح ذات أشكال وأسطح مختلفة للغاية. بالإضافة إلى ذلك، فإن إمكانية ترسيب طبقات من المنشطات المختلفة ومستويات المنشطات والبنى النانوية والطبقات والمركبات تزيد بشكل كبير من الاحتمالات. من الممكن تكيف الخواص الفيزيائية مثل المظهر والالتصاق والتوتر والموصلية والخصائص الكيميائية، ولا سيما معدل التفاعلات الانودية. يمكن أن يكون للمنشطات بشكل خاص تأثير كبير على أداء القطب، مما يؤدي إلى زيادة الاستقرار وزيادة كبيرة في النشاط التحفيزي. في بعض الحالات، تصبح الأكسدة التي لا تحدث في PbO<sub>2</sub> غير المشبعة نقلاً جماعياً محكوماً مع المنشطات المناسبة. حتى الآن، فإن الأدبيات ضعيفة لإغلاق الروابط بين إجراء الترسيب وهيكلي / شكل طبقة ثاني أكسيد الرصاص وكذلك بين هذا الهيكل وأداء الأقطاب الكهربائية، ولا سيما النشاط التحفيزي وثبات أسطح ثاني أكسيد الرصاص. من ناحية أخرى، توفر الدراسات الأساسية لطلاء ثاني أكسيد الرصاص وسيلة جديدة، وربما فريدة، لفهم العلاقة بين تكوين وهيكلي المحفزات الكهربائية ونشاطها. تنوع طبقات PbO<sub>2</sub> التي يمكن طليها بالكهرباء بسهولة لم يسبق له مثيل مع مواد أخرى. هناك مطلب توصيف أكثر دقة للتركيب، والهيكل، والتشكيل، والسطح، والارتباط بأداء الأقطاب الكهربائية.

#### English :

Lead dioxide coatings on titanium or carbon now offer a cheap alternative to precious metal anodes for a number of applications and provided they are used under controlled conditions these coatings can have lifespans of extended lives without significant contamination of the cell effluent by soluble lead species. Electrodes with lead dioxide coatings already have applications in chemical manufacturing as well as water and effluent treatment and these applications are likely to expand. Electrodeposition allows the manufacture of a family of lead dioxide layers with different physical and catalytic properties. The deposition conditions of pure  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, pure  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> or mixtures of the phases are well established and it is possible to plate layers with very different surface morphologies and surfaces. In addition, the possibility of depositing layers of very different dopants and doping levels, nanostructures, layers and composites greatly expand the possibilities. It is possible to adapt both physical properties such as appearance, adhesion, stress and conductivity and chemical properties, in particular the rate of anodic reactions. Particularly dopant can have a great influence on electrode performance, introducing both greater stability and a dramatic increase in catalytic activity. In some cases, oxidations that do not occur at undoped PbO<sub>2</sub> will become controlled mass transport with appropriate doping. So far, the literature is weak to close the links between the deposition procedure and the structure/morphology of the lead dioxide layer as well as between this structure and performance of the electrodes, in particular the catalytic activity and the stability. Lead dioxide surfaces. On the other hand, fundamental studies of lead dioxide coatings provide a new, and perhaps unique, means of understanding the relationship between the composition and structure of electro catalysts and their activity. The diversity of PbO<sub>2</sub> layers that can easily be

electroplated is unprecedented with other materials. There the requirement is a more precise characterization of the composition, structure, morphology, surface, and correlation with performance of the electrodes.

# **Références bibliographiques**

## Références

- [1] D.P. FC, Walsh. Industrial Electrochemistry, New York. Chapman and Hall, 1990.
- [2] G. Plant{\`e}, Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance, Mallet-Bachelier, 1860.
- [3] A.B. Velichenko, R. Amadelli, A. Benedetti, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, F.I. Danilov, Electrosynthesis and Physicochemical Properties of PbO[sub 2] Films, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C445. <https://doi.org/10.1149/1.1495498>.
- [4] S.R. Ellis, N.A. Hampson, M.C. Ball, F. Wilkinson, The lead dioxide electrode, J. Appl. Electrochem. 16 (1986) 159–167. <https://doi.org/10.1007/BF01093347>.
- [5] F. and E.A.K. Beck, The Electrochemistry of Lead, (1979).
- [6] A.M. Couper, D. Pletcher, F.C. Walsh, Electrode Materials for Electrosynthesis, Chem. Rev. 90 (1990) 837–865. <https://doi.org/10.1021/cr00103a010>.
- [7] A. Goel, A.B. Kunnumakkara, B.B. Aggarwal, Curcumin as “Curecumin”: From kitchen to clinic, Biochem. Pharmacol. 75 (2008) 787–809. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2007.08.016>.
- [8] D.pavlov, No Title, J Power Sources. (1987) 15–25.
- [9] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, Role of hydration water in the reduction process of PbO<sub>2</sub> in lead/acid cells, J. Power Sources. 64 (1997) 57–60. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02502-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02502-5).
- [10] D.M. Settle, C.C. Patterson, Lead in Albacore: Guide to lead pollution in Americans, Science (80-. ). 207 (1980) 1167–1176. <https://doi.org/10.1126/science.6986654>.
- [11] Brush with Death: A Social History of Lead Poisoning - Christian Warren - كتب Google, (n.d.). [https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=bowkr3SNfLIC&oi=fnd&pg=PR9&dq=Warren,+C.,+2001.+Brush+with+death:+a+social+history+of+lead+poisoning.+John+Hopkins+University+press.+Ed+Baltimore.+348p&ots=ZQhI\\_gCLvo&sig=aukxhxLIRYaiO\\_mud3E891b0zRM&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=bowkr3SNfLIC&oi=fnd&pg=PR9&dq=Warren,+C.,+2001.+Brush+with+death:+a+social+history+of+lead+poisoning.+John+Hopkins+University+press.+Ed+Baltimore.+348p&ots=ZQhI_gCLvo&sig=aukxhxLIRYaiO_mud3E891b0zRM&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (accessed May 31, 2022).
- [12] F. Retief, L. Cilliers, Lead poisoning in ancient Rome, Acta Theol. 26 (2005) 147–164. <https://doi.org/10.4314/actat.v26i2.52570>.
- [13] J.O. Nriagu, A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals, Nature. 338 (1989) 47–49. <https://doi.org/10.1038/338047a0>.
- [14] H. Needleman, Low Level Lead Exposure: History and Discovery, Ann. Epidemiol. 19 (2009) 235–238. <https://doi.org/10.1016/j.annepidem.2009.01.022>.
- [15] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition - كتب Google, (n.d.).

- [https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=WDI18hA006AC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Hand+Book+of+Chemistry+and+physics+Ed.+62+et+63+\(1982\)+New+York.&ots=U0mEZRTVNq&sig=5BfDaLSulfh-ROqLPMUoPp1EFyg&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=WDI18hA006AC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Hand+Book+of+Chemistry+and+physics+Ed.+62+et+63+(1982)+New+York.&ots=U0mEZRTVNq&sig=5BfDaLSulfh-ROqLPMUoPp1EFyg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)  
(accessed May 23, 2022).
- [16] J.A. Grammes, C.M. Schulze, M. Al-Bataineh, G.A. Yesenosky, C.S. Saari, M.J. Vrabel, J. Horrow, M. Chowdhury, J.M. Fontaine, S.P. Kutalek, Percutaneous Pacemaker and Implantable Cardioverter-Defibrillator Lead Extraction in 100 Patients With Intracardiac Vegetations Defined by Transesophageal Echocardiogram, *J. Am. Coll. Cardiol.* (2010). <https://doi.org/10.1016/J.JACC.2009.11.034>.
- [17] G. Perrault, J. Brenet, Etude cinetique de la dismutation de  $Pb_3O_4$ , en milieu acetique en liaison avec la conductibilite du milieu, *Electrochim. Acta.* 5 (1961) 13–27. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)87002-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)87002-3).
- [18] H.N. Cong, P. Chartier, Electrodeposited  $\alpha$ - $PbO_2$  and  $\beta$ - $PbO_2$  in sulfuric acid: Recharge, cycling and morphology, *J. Power Sources.* 13 (1984) 223–233. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(84\)80005-1](https://doi.org/10.1016/0378-7753(84)80005-1).
- [19] imad, Etude comparative des propriétés électriques de  $PbO_2$  préparé par voie chimique et électrochimique, 2018.
- [20] Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications - Keizo Makuuchi, Song Cheng - كتاب Google, (n.d.). [https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=rmXWY9pe8ZYC&oi=fnd&pg=PA201&dq=.+Polmoer,+Structural+Chemistry,+Kassel,+PFA+\(1968\)+254.&ots=4S3mLEIqIN&sig=-jy8MyAlfkv984AcA6IwILYzRn4&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=rmXWY9pe8ZYC&oi=fnd&pg=PA201&dq=.+Polmoer,+Structural+Chemistry,+Kassel,+PFA+(1968)+254.&ots=4S3mLEIqIN&sig=-jy8MyAlfkv984AcA6IwILYzRn4&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (accessed May 31, 2022).
- [21] W. Mindt, Electrical Properties of Electrodeposited  $PbO_2$  Films, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1076. <https://doi.org/10.1149/1.2412217>.
- [22] F. Lappe, Some physical properties of sputtered  $PbO_2$  films, *J. Phys. Chem. Solids.* 23 (1962) 1563–1566. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(62\)90237-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90237-8).
- [23] U.B. Thomas, The Electrical Conductivity of Lead Dioxide, *J. Electrochem. Soc.* 94 (1948) 42. <https://doi.org/10.1149/1.2773823>.
- [24] R.F. Reid, Margaret A and Gahn, Factors affecting the open-circuit voltage and electrode kinetics of some iron/titanium redox flow cells, (1977).
- [25] J.O. Rickard, DAVID T and Nriagu, Aqueous environmental chemistry of lead, *Biogeochem. Lead Environ. Part A* (1978).
- [26] J.P. Carr, N.A. Hampson, The lead dioxide electrode, *Chem. Rev.* 72 (1972) 679–703.

<https://doi.org/10.1021/cr60280a003>.

- [27] A. Hazza, D. Pletcher, R.W.-P.C.C. Physics, undefined 2004, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II) Part I. Preliminary studies, Pubs.Rsc.Org. (n.d.). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2004/cp/b401115e> (accessed June 14, 2022).
- [28] P.D. and others File, {International centre for diffraction data, Swart. Pa. 19081 (2000).
- [29] S. Zaslavskii, AI and Tolkachev, The structure of the  $\alpha$ -modification of lead dioxide, Zhurnal Fiz. Khimii. 26 (1952) 743--452.
- [30] A. Li, X. Li, D. Pletcher, F.C. Walsh, ORE Open Research Exeter TITLE Electrodeposited lead dioxide coatings A NOTE ON VERSIONS Electrodeposited Q1 lead dioxide coatings, Pubs.Rsc.Org2015) .). <https://doi.org/10.1039/c0cs00213e>.
- [31] V.H. Dodson, Some Important Factors That Influence the Composition of the Positive Plate Material in the Lead-Acid Battery, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 401. <https://doi.org/10.1149/1.2428100>.
- [32] N. Munichandraiah, Physicochemical properties of electrodeposited  $\beta$ -lead dioxide: Effect of deposition current density, J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 825–829. <https://doi.org/10.1007/BF01023725>.
- [33] P.T. Moseley, J.L. Hutchison, M.A.M. Bourke, The Defect Structure of Lead Dioxide, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 876–880. <https://doi.org/10.1149/1.2123991>.
- [34] S. Trasatti, Electrodes of conductive metallic oxides1980 ,. (n.d.).
- [35] D.J. Payne, R.G. Egdell, W. Hao, J.S. Foord, A. Walsh, G.W. Watson, Why is lead dioxide metallic?, Chem. Phys. Lett. 411 (2005) 181–185. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.06.023>.
- [36] M. Fleischmann, J.R. Mansfield, H.R. Thirsk, H.G.E. Wilson, Lord Wynne-Jones, The investigation of the kinetics of electrode reactions by the application of repetitive square pulses of potential, Electrochim. Acta. 12 (1967) 967–982. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80096-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80096-3).
- [37] A. Velichenko, D. Girenko, F.D.-J. of Electroanalytical, undefined 1996, Mechanism of lead dioxide electrodeposition, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072895044019> (accessed June 14, 2022).
- [38] M. Fleischmann, L.J. Li, L.M. Peter, Molecular level measurements of the kinetics of nucleation of  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> on carbon microelectrodes, Electrochim. Acta. 34 (1989) 475–483. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87027-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87027-6).

- [39] W.V.-J. of P. Sources, undefined 1976, Cyclic voltammetry on lead electrodes in sulphuric acid solution, Elsevier. (n.d.).  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378775376810038> (accessed June 14, 2022).
- [40] Z. Takehara, K. Kanamura, Effect on cathodic reduction of  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> in sulfuric acid solution of surface concentration of Pb<sup>2+</sup> ions formed on  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 1643–1648. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)89004-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)89004-0).
- [41] V. Sáez, J. González-García, ... J.I.-E., undefined 2004, Electrodeposition of PbO<sub>2</sub> on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound frequency, Elsevier. (n.d.).  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248104001298> (accessed June 14, 2022).
- [42] M. NOSE, T. KOIDE, Y. OGIHARA, Y. YABU, N. OHTA, Trypanocidal Effects of Curcumin in Vitro., *Biol. Pharm. Bull.* 21 (1998) 643–645.  
<https://doi.org/10.1248/bpb.21.643>.
- [43] A.J. Saterlay, S.J. Wilkins, K.B. Holt, J.S. Foord, R.G. Compton, F. Marken, Lead Dioxide Deposition and Electrocatalysis at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes in the Presence of Ultrasound, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E66. <https://doi.org/10.1149/1.1339874>.
- [44] N. Belhadj Tahar, A. Savall, D.M. Bernardi, M.K. Carpenter, J. Electrochem, A. Savall, Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO<sub>2</sub> Anode, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3081. <https://doi.org/10.1149/1.1838822>.
- [45] D. Devilliers, M.T. Dinh Thi, E. Mahé, V. Dauriac, N. Lequeux, Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide, *J. Electroanal. Chem.* 573 (2004) 227–239. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.07.008>.
- [46] A.H. Ras, J.F. Van Staden, Electrodeposition of PbO<sub>2</sub> and Bi-PbO<sub>2</sub> on Ebonex, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 313–319. <https://doi.org/10.1023/A:1003461717690>.
- [47] D.W. Wabner, R. Huss, F. Hindelang, H.P. Fritz, D. Missol, Bleidioxid-Verbundelektroden für die Elektrosynthese, II Vorbehandlung von Titan für die Bleidioxidabscheidung, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 31 (1976) 45–50.  
<https://doi.org/10.1515/znb-1976-0108>.
- [48] D.W. Wabner, H.-P. Fritz, R. Huß, Technischer Stand der Entwicklung von bleidioxidbeschichteten Titan-Anoden, *Chemie Ing. Tech.* 49 (1977) 329–331.  
<https://doi.org/10.1002/cite.330490412>.
- [49] C. Comminellis, E. Plattner, The preparation and behaviour of Ti/Au/PbO<sub>2</sub> anodes, *J. Appl.*

- Electrochem. 12 (1982) 399–404. <https://doi.org/10.1007/BF00610480>.
- [50] D. Devilliers, M.T. Dinh Thi, E. Mahé, Q. Le Xuan, Cr(III) oxidation with lead dioxide-based anodes, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 4301–4309. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.07.005>.
- [51] M. Ueda, A. Watanabe, T. Kameyama, Y. Matsumoto, M. Sekimoto, T. Shimamune, Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 817–822. <https://doi.org/10.1007/BF00233899>.
- [52] F. Hine, M. Yasuda, T. Iida, Y. Ogata, K.H.-E. acta, undefined 1984, On the RuO<sub>2</sub> □ TiO<sub>2</sub> interlayer of PbO<sub>2</sub> electrodeposited Ti anode, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468684870267> (accessed June 14, 2022).
- [53] Y. Mohd, D.P.-E. acta, undefined 2006, The fabrication of lead dioxide layers on a titanium substrate, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468606006827> (accessed June 14, 2022).
- [54] F. Cardarelli, Miscellaneous Electrical Materials, in: *Mater. Handb.*, Springer International Publishing, 2018: pp. 807–882. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-38925-7\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-38925-7_9).
- [55] K.S.A. Gnanasekaran, K.C. Narasimham, H.V.K. Udupa, Stress measurements in electrodeposited lead dioxide, *Electrochim. Acta.* 15 (1970) 1615–1622. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(70\)80083-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(70)80083-4).
- [56] I. Sirés, C.T.J. Low, C. Ponce-de-León, F.C. Walsh, The characterisation of PbO<sub>2</sub>-coated electrodes prepared from aqueous methanesulfonic acid under controlled deposition conditions, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 2163–2172. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.051>.
- [57] K.C. Narasimham, P.S. Gomathi, H.V.K. Udupa, The influence of ultrasonics on the electrodeposition of lead dioxide, *J. Appl. Electrochem.* 6 (1976) 397–401. <https://doi.org/10.1007/BF00616538>.
- [58] M.H. Chakrabarti, S.A. Hajimolana, F.S. Mjalli, M. Saleem, I. Mustafa, Redox Flow Battery for Energy Storage, *Arab. J. Sci. Eng.* 38 (2013) 723–739. <https://doi.org/10.1007/s13369-012-0356-5>.
- [59] A.B. Velichenko, R. Amadelli, V.A. Knysh, T. V. Luk’yanenko, F.I. Danilov, Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO<sub>2</sub>, *J. Electroanal. Chem.* 632 (2009) 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.04.021>.
- [60] M.E. Hyde, R.M.J. Jacobs, R.G. Compton, An AFM study of the correlation of lead dioxide

- electrocatalytic activity with observed morphology, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 6381–6390. <https://doi.org/10.1021/jp031263t>.
- [61] N. Munichandraiah, S. Sathyanarayana, Insoluble anode of porous lead dioxide for electrosynthesis: preparation and characterization, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 22–32. <https://doi.org/10.1007/BF01009128>.
- [62] M. Ghaemi, E. Ghafouri, J. Neshati, Influence of the nonionic surfactant Triton X-100 on electrocrystallization and electrochemical performance of lead dioxide electrode, *J. Power Sources.* 157 (2006) 550–562. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.089>.
- [63] T. Wen, M. Wei, K. Lin, Electrocrystallization of PbO<sub>2</sub> Deposits in the Presence of Additives, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2700–2702. <https://doi.org/10.1149/1.2087017>.
- [64] S. Ghasemi, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, Electrochemical deposition of lead dioxide in the presence of polyvinylpyrrolidone. A morphological study, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 459–467. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.068>.
- [65] K.S.A. Gnanasekaran, K.C. Narasimham, H.V.K. Udupa, The effect of the additive cetyl trimethyl ammonium bromide on the electrodeposition of lead dioxide, *J. Appl. Electrochem.* 6 (1976) 189–198. <https://doi.org/10.1007/BF00616141>.
- [66] D. Pletcher, R. Wills, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part II. Flow cell studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1779–1785. <https://doi.org/10.1039/b401116c>.
- [67] R.G.A. Wills, J. Collins, D. Stratton-Campbell, C.T.J. Low, D. Pletcher, F.C. Walsh, Developments in the soluble lead-acid flow battery, in: *J. Appl. Electrochem.*, Springer, 2010: pp. 955–965. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9815-4>.
- [68] A. Delmastro, M. Maja, Some Characteristics of PbO<sub>2</sub> Doped with Various Elements, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2756–2760. <https://doi.org/10.1149/1.2115402>.
- [69] H. Chang, D.C. Johnson, Electrocatalysis of Anodic Oxygen Transfer Reactions: Detection of Soluble Intermediate Products during Electrodeposition and Stripping of  $\beta$ -Lead Dioxide at a Gold Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 23–27. <https://doi.org/10.1149/1.2096593>.
- [70] R. Amadelli, L. Armelao, E. Tondello, ... S.D.-A. surface, undefined 1999, A SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited PbO<sub>2</sub> films, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433298007077> (accessed June 14, 2022).
- [71] J. Genders, N. Weinberg, *Electrochemistry for a cleaner environment* 1992, . (n.d.).
- [72] K. Mondal, N. V. Mandich, S.B. Lalvani, Regeneration of hexavalent chromium using a Bi-

- doped PbO<sub>2</sub> anode, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 165–173.  
<https://doi.org/10.1023/A:1004107117531>.
- [73] W.R. LaCourse, Y. Hsiao, D.C. Johnson, W.H. Weber, Electrocatalytic Oxidations at Electrodeposited Bismuth (III)-Doped Beta-Lead Dioxide Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3714–3719. <https://doi.org/10.1149/1.2096536>.
- [74] K.T. Kawagoe, D.C. Johnson, Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: Oxidation of Phenol and Benzene at Bismuth-Doped Lead Dioxide Electrodes in Acidic Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3404–3409. <https://doi.org/10.1149/1.2059345>.
- [75] L. Andrade, R. Rocha-Filho, N.B.-... of hazardous materials, undefined 2008, Degradation of phenol using Co- and F-doped PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical filter-press cells, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407012204> (accessed June 14, 2022).
- [76] I. Yeo, S. Kim, R. Jacobson, D.C. Johnson, Electrocatalysis of Anodic Oxygen Transfer Reactions: Comparison of Structural Data with Electrocatalytic Phenomena for Bismuth-Doped Lead Dioxide, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1395–1401.  
<https://doi.org/10.1149/1.2096929>.
- [77] K.L. Pamplin, D.C. Johnson, Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) at Bi(V)-Doped PbO<sub>2</sub>-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2119–2125. <https://doi.org/10.1149/1.1836969>.
- [78] J. Feng, L.L. Houk, D.C. Johnson, S.N. Lowery, J.J. Carey, Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: The Electrochemical Incineration of Benzoquinone, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3626–3632. <https://doi.org/10.1149/1.2048389>.
- [79] H. Chang, D.C. Johnson, Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: Activation of Electrodes in by Addition of Bismuth(III) and Arsenic(III,V), *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2452–2457. <https://doi.org/10.1149/1.2086959>.
- [80] J. Feng, D.C. Johnson, S.N. Lowery, J.J. Carey, Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: Evolution of Ozone, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2708–2711.  
<https://doi.org/10.1149/1.2059184>.
- [81] J. Ge, D.C. Johnson, Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: Aliphatic Amines at Mixed Silver-Lead Oxide-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1525–1531. <https://doi.org/10.1149/1.2048607>.
- [82] J. Feng, D.C. Johnson, Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: Titanium Substrates for Pure and Doped Lead Dioxide Films, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3328–3337. <https://doi.org/10.1149/1.2085410>.

- [83] J. Vicario, R. Eelkema, W.R. Browne, A. Meetsma, R.M. La Crois, B.L. Feringa, Catalytic molecular motors: Fuelling autonomous movement by a surface bound synthetic manganese catalase, *Chem. Commun.* 0 (2005) 3936–3938. <https://doi.org/10.1039/b505092h>.
- [84] R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, Growth and Characterization of Ordered PbO<sub>2</sub> Nanowire Arrays, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) K205. <https://doi.org/10.1149/1.2988728>.
- [85] P. Bartlett, T. Dunford, *M.G.-J. of M. Chemistry*, undefined 2002, Templated electrochemical deposition of nanostructured macroporous PbO<sub>2</sub>, *Pubs.Rsc.Org.* (n.d.). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2002/jm/b205306c> (accessed June 14, 2022).
- [86] P.J. Blood, I.J. Brown, S. Sotiropoulos, Electrodeposition of lead dioxide on carbon substrates from a high internal phase emulsion (HIPE), *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 1–7. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.00000005612.69468.e7>.
- [87] R.A. Baker, Conditions for the Formation of  $\alpha$  or  $\beta$  Lead Dioxide During the Anodic Oxidation of Lead, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 337. <https://doi.org/10.1149/1.2425412>.
- [88] A. Kuhn, *Industrial electrochemical processes 1971*, (n.d.).
- [89] H.V.K. Udupa, S. Sampath, K.C. Narasimham, M. Nagalingam, N. Thiagarajan, G. Subramanian, P. Subbiah, R. Palanisamy, S.J. Peter, S. Pushpavanam, M. Sadagopalan, Lead dioxide anodes in the large scale production of potassium chlorate from potassium chloride, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 24 (2007) 43–47. <https://doi.org/10.1002/jctb.2720240105>.
- [90] I. Yeo, D.C. Johnson, Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: Effect of Groups III A and VA Metal Oxides in Electrodeposited  $\beta$ -Lead Dioxide Electrodes in Acidic Media, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1973–1977. <https://doi.org/10.1149/1.2100799>.
- [91] R.M. Spotnitz, R.P. Kreh, J.T. Lundquist, P.J. Press, Mediated electrosynthesis with cerium (IV) in methanesulphonic acid, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 209–215. <https://doi.org/10.1007/BF01033596>.
- [92] *Ozone in Water Treatment*, Routledge, 2019. <https://doi.org/10.1201/9780203744635>.
- [93] P.C. Foller, C.W. Tobias, The Anodic Evolution of Ozone, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 506–515. <https://doi.org/10.1149/1.2123890>.
- [94] A. Babak, R. Amadelli, A. De Battisti, V.F.-E. Acta, undefined 1994, Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO<sub>2</sub>/spe and PbO<sub>2</sub>/Ti electrodes in neutral pH media, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468694851417> (accessed June 14, 2022).
- [95] P.C. Foller, M.L. Goodwin, The electrochemical generation of high concentration ozone for small-scale applications, *Ozone Sci. Eng.* 6 (1984) 29–36. <https://doi.org/10.1080/01919518408551000>.

- [96] L. Morais, D. Silva, J.C. Forti, W.F. Jardim, L.M. Da Silva, D.É. Bora, V. Franco, J.F.C. Boodts, Characterisation of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes New electrode materials for supercapacitor devices: synthesis and characterization. View project Fundamental Electrochemistry and Electrode, Artic. *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 523–530. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9067-x>.
- [97] E. Kötz, S.S.-J. of electroanalytical chemistry and interfacial, undefined 1987, Ozone and oxygen evolution on PbO<sub>2</sub> electrodes in acid solution, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072887801201> (accessed June 14, 2022).
- [98] K. Onda, T. Ohba, H. Kusunoki, S. Takezawa, D. Sunakawa, T. Araki, Improving Characteristics of Ozone Water Production with Multilayer Electrodes and Operating Conditions in a Polymer Electrolyte Water Electrolysis Cell, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) D177. <https://doi.org/10.1149/1.2034551>.
- [99] R. Amadelli, A. De Battisti, D. Girenko, ... S.K.-E., undefined 2000, Electrochemical oxidation of trans-3, 4-dihydroxycinnamic acid at PbO<sub>2</sub> electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600005909> (accessed June 14, 2022).
- [100] J.M. Aquino, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Electrochemical degradation of the Acid Blue 62 dye on a β-PbO<sub>2</sub> anode assessed by the response surface methodology, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1751–1757. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0115-9>.
- [101] M. Zhou, Q. Dai, L. Lei, C. Ma, D. Wang, Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: Electrochemical characteristics and degradation mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 363–370. <https://doi.org/10.1021/es049313a>.
- [102] L. Kaba, G.D. Hitchens, J.O. Bockris, Electrochemical Incineration of Wastes, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1341–1345. <https://doi.org/10.1149/1.2086670>.
- [103] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. II. Role of Active Chlorine Mediation, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 592. <https://doi.org/10.1149/1.1393238>.
- [104] J. Iniesta, E. Expósito, J. González-García, V. Montiel, A. Aldaz, Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater Containing Phenols, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) D57. <https://doi.org/10.1149/1.1464136>.
- [105] L. Armand, Effet des nanoparticules de dioxyde de titane sur les métalloprotéases, influence des paramètres physicochimiques, AgroParisTech, 2011. <https://pastel.archives->

ouvertes.fr/pastel-00771963 (accessed May 31, 2022).

- [106] E.M. Académique, P. Dehamchia, M. Mcb, B. Omar, A. Directeur De Mémoire, C. Nacer, République Algérienne Démocratique et Populaire Faculté des sciences et de la Technologie Département des sciences et de la technologie Mémoire Option : Génie chimique Présenté par : BENMEBROUK SAMIA & MOKADDAM RABAB THEME Electrodeposition et caractérisa, (2014).
- [107] E. Mahé, Etude de la formation et des propriétés électrochimiques locales de structures métal/oxyde/métal 2, [Http://Www.Theses.Fr.](http://www.theses.fr) (1999).
- [108] S.A.A. {Yahia, laboration et caractérisation de nanotubes de TiO<sub>2</sub>, Mmoire Magister, Univ. Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou 2012, Page 34-38-68. 6 (2012).
- [109] A. Tallec, ELECTROCHIMIE ORGANIQUE. Synthèses et Mécanismes: synthèses et mécanismes, (1985).
- [110] S. Ching, R. Dudek, E. Tabet, Cyclic voltammetry with ultramicroelectrodes, *J. Chem. Educ.* 71 (1994) 602–605. <https://doi.org/10.1021/ed071p602>.
- [111] M. Grandcolas, Étude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques, *Fr. Univ. Strasbg.* (2009).
- [112] P.S. Negi, G.K. Jayaprakasha, L.J.M. Rao, K.K. Sakariah, Antibacterial activity of turmeric oil: A byproduct from curcumin manufacture, *J. Agric. Food Chem.* 47 (1999) 4297–4300. <https://doi.org/10.1021/jf990308d>.
- [113] L. Cui, J. Miao, L. Cui, Cytotoxic effect of curcumin on malaria parasite *Plasmodium falciparum*: Inhibition of histone acetylation and generation of reactive oxygen species, *Antimicrob. Agents Chemother.* 51 (2007) 488–494. <https://doi.org/10.1128/AAC.01238-06>.
- [114] R.C. Reddy, P.G. Vatsala, V.G. Keshamouni, G. Padmanaban, P.N. Rangarajan, Curcumin for malaria therapy, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 326 (2005) 472–474. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2004.11.051>.
- [115] Etude des performances de nouveaux matériaux d'électrolyte solide pour générateurs électrochimiques, (n.d.). <http://dspace.univ-msila.dz:8080/xmlui/handle/123456789/5559> (accessed June 5, 2022).
- [116] Aaron M. Massari, Richard W. Gurney, Craig P. Schwartz, and SonBinh T. Nguyen, J.T. Hupp\*, Walljet Electrochemistry: Quantifying Molecular Transport through Metallopolymeric and Zirconium Phosphonate Assembled Porphyrin Square Thin Films, (2004). <https://doi.org/10.1021/LA049900+>.

