

Oxydation catalytique du lactate en pyruvate sur électrode de platine modifiée par des ad-atomes de plomb

Hamida Aït Lyazidi¹, Mohamed Boukhédéna², Muriel Mestre^{2*}, Jean-François Fauvarque²

¹ Laboratoire de chimie analytique, Faculté des sciences, BP 4010 Béni M'hamed, Meknès, Maroc

² Laboratoire d'électrochimie industrielle, CNAM, 2, rue Conté, 75003 Paris, France

(reçu le 26 janvier 1995, accepté le 28 juillet 1995)

Summary – Catalytic oxidation of lactate into pyruvate on a platinum electrode modified by lead ad-atoms. The effects of underpotentially deposited Pb on the oxidation of sodium lactate at a Pt electrode was studied by recording cyclic voltammograms. The activity of the modified electrode towards the electro-oxidation of sodium lactate in alkaline solution was found to be higher than that of bulk platinum. A deactivation of the electrocatalyst was observed when the pyruvate concentration was high, suggesting its preferential adsorption on the catalyst.

cyclic voltammetry / modified electrode / catalysis / lead ad-atoms / electrocatalysis / lactate oxidation / pyruvate

Introduction

Depuis quelques années, certains domaines de la catalyse voient se développer deux importantes voies de recherche parallèles, chacune d'elles concerne les catalyseurs platinoïdes (Pt, Pd, ...) utilisés en bonne synergie avec des métaux lourds.

Le premier axe s'intéresse à l'utilisation de ces catalyseurs sous forme dispersée (sur support inerte de grande surface spécifique) dans l'oxydation purement chimique de composés organiques par l'oxygène ou tout autre produit oxygéné, ceci en vue de valoriser différents produits et sous-produits, entre autres, ceux de l'industrie sucrière.

La seconde direction concerne l'électro-oxydation de produits organiques sur anodes de métaux nobles modifiées par des ad-atomes de métaux lourds, en particulier, pour la mise au point de piles à combustible à base de produits organiques bon marché (généralement des composés organiques de faible masse moléculaire) [1-3].

Cependant, quel que soit le domaine d'utilisation, le manque de sélectivité et la baisse d'activité de tels catalyseurs limitent les performances des réactions. En effet, lors de réactions d'oxydation chimique par l'oxygène en présence de ce type de catalyseur, la désactivation de ce dernier est souvent attribuée soit à un blocage des sites réactifs par les produits de la réaction [4], soit à une suroxydation du métal par l'oxygène conduisant à la formation d'une couche d'oxyde inactive [5-8]. D'autre part, dans le cas d'oxydations électrocatalysées, la baisse d'activité est plutôt décrite comme un blocage des électrodes par des intermédiaires réactionnels fortement adsorbés; d'ailleurs, la désactivation de l'électrode

par CO_{ads} a été mise en évidence grâce à de nouvelles techniques spectroscopiques [9-11].

L'effet de différents ad-atomes sur la cinétique d'électro-oxydation de plusieurs produits organiques sur des métaux nobles fait l'objet de nombreuses études; la réaction la plus explorée est l'oxydation du méthanol sur platine, mais beaucoup de travaux portent aussi sur les oxydations de l'éthylène glycol, du formaldéhyde, de l'acide formique, du propanediol, du glucose, Une récente revue de Lamy *et al* [12] fait le point des principaux travaux et progrès réalisés dans ce domaine. En électrocatalyse, le substrat affecte les cinétiques de réaction, principalement à travers l'adsorption de réactifs, d'intermédiaires réactionnels, ou de produits de réaction. Les espèces faiblement liées agissent le plus souvent comme intermédiaires réactifs, tandis que les espèces fortement liées sont irréversiblement adsorbées à la surface des électrodes et bloquent les sites actifs (empoisonnement des surfaces). Bien que les additifs chimisorbés soient normalement des poisons pour les catalyseurs, certains de ces ad-atomes montrent d'apparents effets catalytiques sur les cinétiques des réactions d'oxydation; il est admis que ces ad-atomes modifient les capacités des métaux nobles à adsorber les composés organiques en leur présence [13]. Selon Motoo [14], l'effet électrocatalytique observé pour des électrodes de platine modifiées par des ad-atomes s'expliquent par les rôles individuels que jouent chacun des sites: le platine agit comme site d'adsorption des espèces organiques, tandis que les ad-atomes agissent comme sites d'adsorption de l'oxygène. Une autre théorie est avancée par Conway [15], selon laquelle les ad-atomes n'ont pas d'action directe sur la catalyse, mais bloquent certains sites de la surface active, empêchant ainsi l'empoison-

* Correspondance et tirés à part

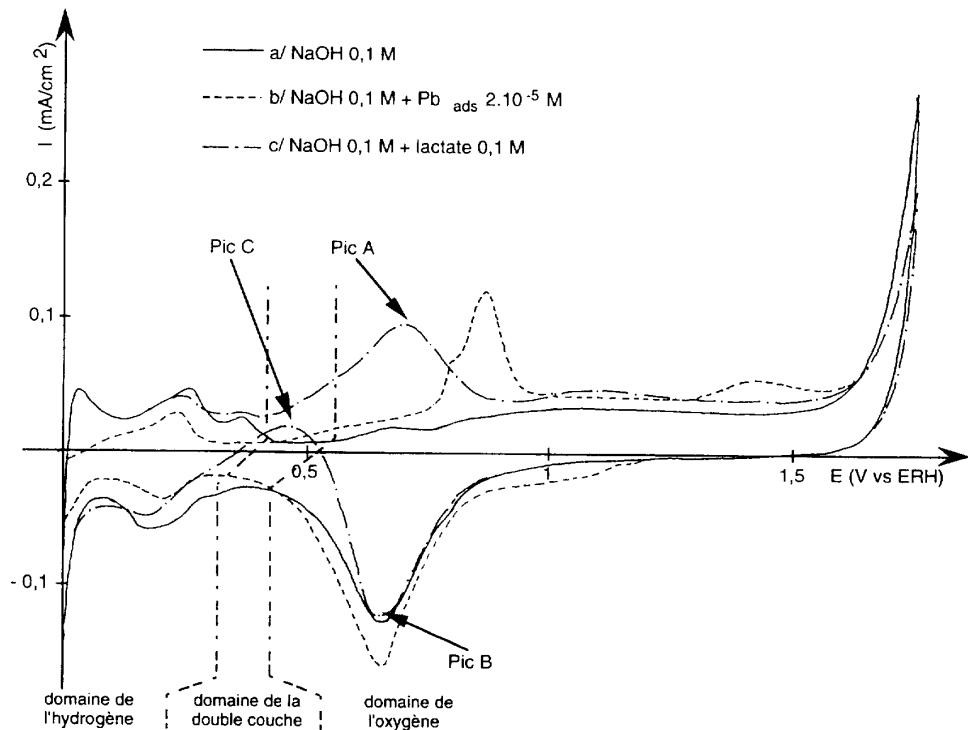


Fig 1. Voltampérogrammes d'une électrode de platine enregistrés avec une vitesse de balayage de 0,05 V/s entre $E_{\text{lim inf}} = 0$ et $E_{\text{lim sup}} = +1,75$ V vs ERH (CE = Pt; Réf = ECS).

nement de l'électrode par l'adsorption d'intermédiaires ou de produits réactionnels fortement liés.

Ce travail est consacré à l'étude voltampérométrique du comportement électrocatalytique du système platine-plomb en tant qu'anode pour l'oxydation d'un acide hydroxylé. Le substrat choisi pour réaliser nos expériences est l'acide lactique, à la fois parce que son oxydation peut être rentabilisée à cause de l'intérêt certain de l'acide pyruvique, et parce que le choix de l'acide lactique permet de simplifier pour le moment le problème de la sélectivité, puisque, *a priori*, cette molécule ne présente que la fonction alcool comme site oxydable. Ce choix relève aussi des travaux préliminaires effectués par Boukhédéna [16] au sein de notre laboratoire. Par ailleurs, il faut noter la disponibilité de méthodes de dosage simples et rapides du réactif et du produit.

Curieusement, il ne se trouve pratiquement aucun travaux dédiés à l'électro-oxydation de l'acide lactique (2-hydroxypropanoïque). Les seules études que nous ayons trouvées dans la littérature concernent des essais réalisés en milieu acide par Horanyi [17] (dans ces conditions, l'oxydation sur électrode de platine conduit exclusivement à l'acide acétique *via* deux intermédiaires de faibles durée de vie : l'acide pyruvique (2-oxopropanoïque) et l'acétaldéhyde), ainsi que des expériences menées sur électrode de platine en présence d'ad-atomes de thallium par Belgsir *et al* [18] (dans ce cas, les produits secondaires sont l'acide acétique et le dioxyde de carbone).

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est un montage classique à trois électrodes : l'électrode de travail est constituée d'un fil de platine de 0,322 cm² (Tacussel type XM 100), du déployé de titane platiné (Dégussa type N) de 18 cm² sert de contre-électrode, une électrode au calomel saturé (Tacussel type XR 100) tient lieu d'électrode de référence (les potentiels seront rapportés à l'électrode réversible à hydrogène ERH dont le potentiel est de 0 V à tous pH). La cellule de travail se compose d'un récipient d'environ 150 cm³, contenant 100 cm³ d'électrolyte à analyser, équipé d'un couvercle à 5 rodages permettant ainsi l'utilisation d'un système de «dégazage» par saturation d'azote (15 min dans l'électrolyte avant expérience, puis balayage de la surface de l'électrolyte durant les mesures).

Le contrôle du potentiel et la mesure du courant sont assurés par un pilote (Tacussel type Pil 101T) couplé à un potentiostat-galvanostat (Tacussel type PJT 35-2) ; ces grandeurs sont enregistrées sur une table traçante Graphtec (X-Y Recorder WX2400).

Les produits utilisés lors des expériences sont d'origines diverses : lactate de sodium en solution à environ 50% extra pure (Merck 6522) ; pyruvate de sodium puriss (Fluka 15990) ; nitrate de plomb PA (Merck 7398) ; hydroxyde de sodium en pastilles PA (Merck 64978) ; pyrophosphate de potassium chem pur (Riedel-de-Haën 04250).

Résultats et discussion

Le voltampérogramme d'une électrode de platine tracé à 0,05 V/s dans NaOH 0,1 M (fig 1a) affiche un aspect classique, avec trois régions bien distinctes.

Tableau I. Valeur des potentiels et des courants des pics en fonction de la teneur en sel de plomb du milieu réactionnel (lactate 0,1 M dans NaOH 0,1 M).

Fig N°	(Pb^{2+}) M	Pic A		Pic B		Pic C	
		E V vs ERH	I $\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$	E V vs ERH	I $\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$	E V vs ERH	I $\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$
1c	0	+0,71	+9,45	+0,67	-12,00	+0,46	+1,09
2a	10^{-5}	+0,74	+43,09	+0,67	-12,18	+0,52	+3,64
2b	$2 \cdot 10^{-5}$	+0,74	+100,00	+0,68	-11,81	+0,56	+10,00

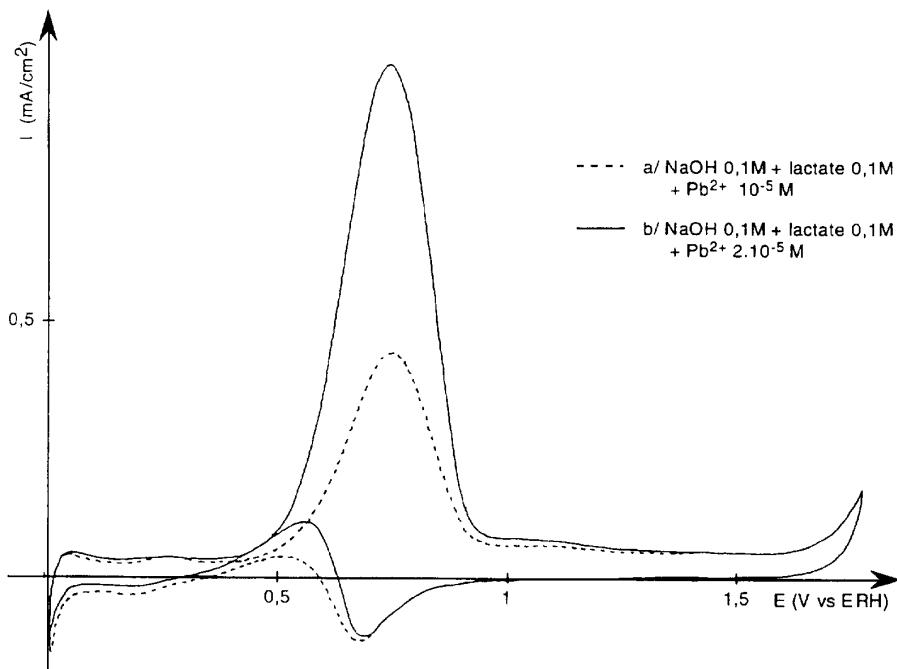


Fig 2. Influence de la concentration de nitrate de plomb sur le voltampérogramme d'une électrode de platine enregistrée entre $E_{\text{lim inf}} = 0$ et $E_{\text{lim sup}} = +1,75$ V vs ERH avec une vitesse de balayage de 0,05 V/s (CE = Pt; Réf = ECS).

– La région hydrogène se caractérise par de nombreux pics de faible intensité qui se chevauchent; elle correspond à la formation, puis à l'oxydation d'hydrogène adsorbé; le calcul de la surface active du platine à partir de la quantité d'électricité du pic d'adsorption d'hydrogène donne une aire de $0,550 \text{ cm}^2$ (étant admis [12] qu'une monocouche d'hydrogène s'adsorbe et met en jeu $210 \mu\text{C cm}^{-2}$) pour une surface apparente de $0,322 \text{ cm}^2$.

– La région oxygène se caractérise par un large palier qui indique la formation lente de couches d'oxydes et d'oxygène adsorbé.

– La région de double couche est la zone intermédiaire comprise entre les régions hydrogène et oxygène.

L'ajout d'une faible teneur de nitrate de plomb dans la solution de NaOH 0,1 M et la polarisation de l'électrode de platine par balayages successifs entre 0 et +2 V vs ERH permet l'adsorption du plomb sur le platine. La présence du plomb incorporé dans l'électrode de platine (fig 1b) modifie sensiblement l'aspect du voltampérogramme de celle-ci dans NaOH 1M : les pics dans la région de l'hydrogène sont moins intenses (les ad-atomes de plomb bloquent partiellement les sites d'adsorption de l'hydrogène), de plus, vers +0,87 V vs ERH apparaît

un pic d'oxydation attribué à la dissolution du plomb, par ailleurs, l'intensité du pic qui apparaît dans la zone de réduction des oxydes de surface du platine est plus intense, car il contient aussi le courant de réduction du Pb^{2+} .

Le voltampérogramme de l'électrode de platine (sans adsorption préalable de plomb) résultant d'un ajout de lactate de sodium 0,1 M dans l'électrolyte NaOH 0,1 M est tracé sur la figure 1c. Dans la région de double couche apparaît un pic A d'oxydation du lactate situé vers +0,71 V vs ERH, la faible intensité de ce pic ainsi que sa forme indiquent qu'il s'agit d'un courant contrôlé par une adsorption. Un léger épaulement est ensuite observé vers +1,11 V vs ERH en début du palier caractéristique de la région oxygène. Au balayage retour, le pic négatif à +0,67 V vs ERH dû à la réduction des oxydes formés lors du balayage aller est rapidement suivi d'un pic positif C à +0,46 V vs ERH qui indique la reprise de l'oxydation du lactate.

En présence de sel de plomb dans le même électrolyte, le voltampérogramme enregistré (fig 2a) est considérablement modifié. Les pics A et C sont nettement mieux définis, et une concentration de 10^{-5} M de nitrate de plomb augmente d'environ un facteur 4,5

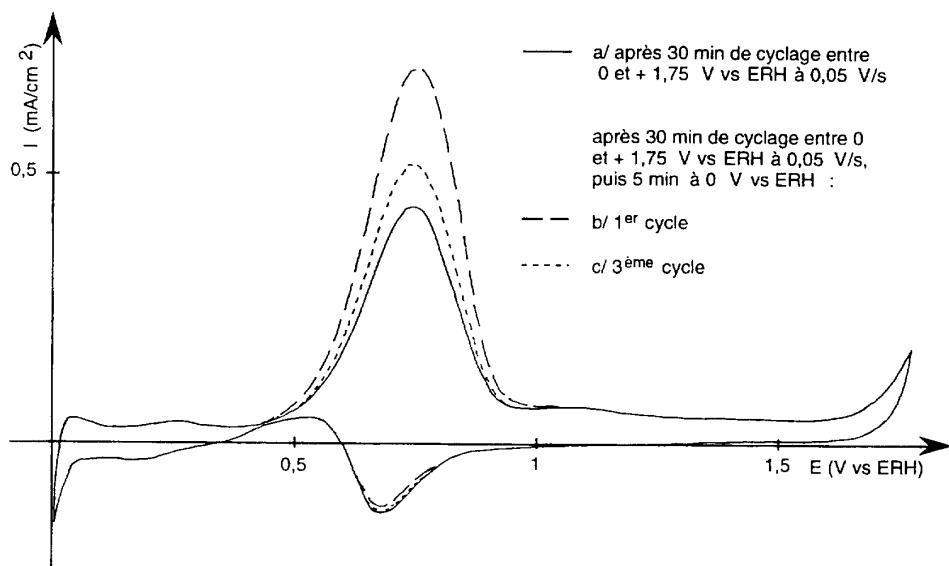


Fig. 3. Influence du «passé» de l'électrode sur la réponse voltampérométrique enregistrée entre $E_{\text{lim inf}} = 0$ et $E_{\text{lim sup}} = +1,75$ V vs ERH à une vitesse de 0,05 V/s (CE = Pt; Réf = ECS; électrolyte = NaOH 0,1 M + lactate 0,1 M + $\text{Pb}^{2+} 10^{-5}$ M).

l'intensité du courant d'oxydation du lactate (pic A), et d'un facteur 3 celui de la reprise d'oxydation (pic C). De plus, l'apport de Pb^{2+} dans le milieu joue notablement sur les potentiels des deux pics d'oxydation du lactate (A et C) qui se voient décalés vers des potentiels plus positifs.

Doubler la quantité de Pb^{2+} en solution se traduit par une augmentation des pics d'oxydation du lactate d'un facteur voisin de 2. De plus, l'écart de potentiel entre ces deux pics diminue par déplacement de potentiel du pic C vers des potentiels plus positifs.

A 10^{-5} M en Pb^{2+} dans la solution, l'équilibre dans la composition stoechiométrique Pt-Pb semble rapidement atteint, puisque après 30 minutes de balayage entre 0 et +1,75 V vs ERH (fig 3a), le même voltampérogramme qu'au départ (fig 2a) est obtenu, aussi bien en courant qu'en potentiel. En revanche, si le potentiel de l'électrode est maintenu à 0 V vs ERH pendant 5 minutes, l'intensité du pic A (fig 3b) s'accroît sans qu'il y ait une quelconque activité supplémentaire dans la région de l'hydrogène; l'évolution vers le tracé de départ est cependant rapide (fig 3c). Il semble qu'un contact plus long entre le lactate et l'électrode dans la région de l'hydrogène soit plus favorable à l'oxydation du lactate, par conséquent l'adsorption du lactate serait un phénomène assez lent.

L'étude de l'influence de la limite inférieure choisie pour tracer les voltampérogrammes (fig 4) confirme cette hypothèse, puisque plus le potentiel choisi s'éloigne dans la région de l'hydrogène, plus le courant du pic est intense (tracé 4a); le potentiel du pic évolue légèrement, puisqu'une différence de +0,04 V est enregistrée lorsque la borne inférieure varie de -0,19 ($E_{\text{pic A}} = +0,72$ V vs ERH) à +0,41 V vs ERH ($E_{\text{pic A}} = +0,76$ V vs ERH). Par ailleurs, l'écart de potentiel observé entre les pics A et C diminue lorsque

la borne inférieure du balayage s'éloigne dans la région de l'hydrogène (tracé 4c).

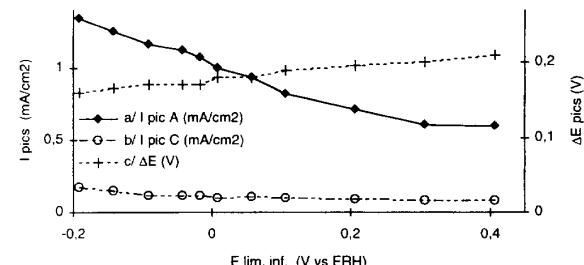


Fig. 4. Evolution des courants des pics d'oxydation du lactate et de l'écart de potentiel entre ces deux pics suivant le potentiel de la borne inférieure du balayage ($E_{\text{lim sup}} = +1,75$ V vs ERH); ET = Pt-Pb; CE = Pt; Réf = ECS; $v_{\text{bal}} = 0,05$ V/s; électrolyte = NaOH 0,1 M + lactate 0,1 M + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 2 \cdot 10^{-5}$ M.

La limite supérieure des potentiels explorés (fig 5) a une importante influence sur l'intensité des deux pics d'oxydation du lactate. Un maximum d'intensité pour chacun d'eux est observé lorsque la borne du balayage se situe à +1,31 V vs ERH. De plus, lorsque la limite supérieure est fixée au-delà de +1,75 V vs ERH, le pic C devient petit et mal défini. L'écart de potentiel entre les pics A et C augmente d'autant plus que le potentiel de limite supérieure de balayage est plus positif, avec, toutefois, une progression moins accentuée à l'approche du maximum de courant (borne supérieure à +1,31 V vs ERH).

Lamy *et al.*, dans leurs travaux concernant l'oxydation de composés organiques oxygénés [12, 19], stipulent que plus les pics d'oxydation à l'aller et au retour sont

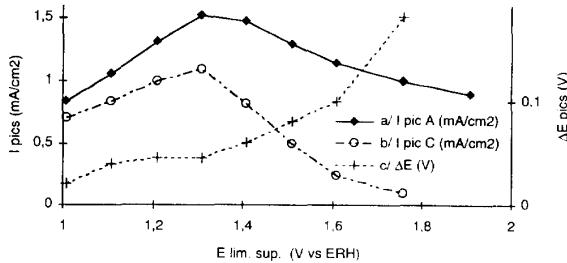


Fig. 5. Evolution des courants de pics d'oxydation du lactate et de l'écart de potentiel entre ces pics suivant le potentiel de la borne supérieure du balayage ($E_{lim\ inf} = 0$ V vs ERH); électrolyte = NaOH 0,1 M + lactate 0,1 M + $Pb(NO_3)_2 2 \cdot 10^{-5}$ M; ET = Pt-Pb; CE = Pt; Réf = ECS; $v_{bal} = 0,05$ V/s.

proches l'un de l'autre en valeurs de courant et de potentiel, moins l'électrode est empoisonnée. En se référant à ces études, nous pouvons conclure que, dans le cas de l'oxydation du lactate, l'empoisonnement de l'électrode commence sitôt après le pic d'oxydation puisque celui-ci se situe déjà dans le domaine de l'oxygène où se forment les oxydes de surface. Cependant, cet empoisonnement ne devient réellement préjudiciable pour l'intensité de courant qu'au-dessus $E_{lim\ sup} = +1,31$ V vs ERH; nous constatons d'ailleurs que ce potentiel représente aussi une limite au-delà de laquelle la différence de potentiel entre les pics A et C augmente considérablement.

La figure 6 rend compte de l'incidence de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes enregistrés entre 0 et +1,61 V vs ERH pour une électrode de Pt-Pb_{ads} dans une solution constituée de NaOH 0,1 M, de lactate de sodium 0,1 M et $Pb(NO_3)_2 2 \cdot 10^{-5}$ M. Jusqu'à 0,1 V/s, l'intensité du pic d'oxydation A est contrôlée par la diffusion (voir fig 7, croissance linéaire du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage). Au-delà de 0,1 V/s, le courant ne prend en compte que l'oxydation des espèces adsorbées. Le courant du pic C, par contre, évolue de manière peu régulière avec la vitesse de balayage : il commence par croître de façon non linéaire, puis chute pour $v = 0,5$ V/s. Le pic C semble très perturbé par les vitesses élevées. Nous pensons que l'intensité de ce pic est fortement dépendante de l'état d'oxydation de la surface de platine (ce pic ne démarre généralement qu'après réduction de cette couche d'oxydes), des vitesses de balayage trop élevées ne permettent pas la réduction de la totalité des oxydes formés au balayage aller.

Le pH est un paramètre qui agit sur la cinétique d'électro-oxydation du lactate. Les figures 8 et 9 regroupent les résultats obtenus lors de balayages, effectués entre (-0,36 + 0,059 pH) et (+0,84 + 0,059 pH) V vs ERH, dans du pyrophosphate de potassium 0,1 M ajusté au pH souhaité à l'aide de NaOH 0,1 M. Les pics sont plus intenses et mieux définis lorsque le pH est élevé. L'intensité du courant d'oxydation est d'autant plus importante que le pH du milieu réactionnel est basique. Le potentiel du pic A évolue vers des valeurs plus négatives quand le pH augmente (ce qui se traduit par une faible variation par rapport à ERH), diminuant ainsi l'écart de potentiel qui existe entre les deux pics d'oxydation du lactate. De plus, les oxydes

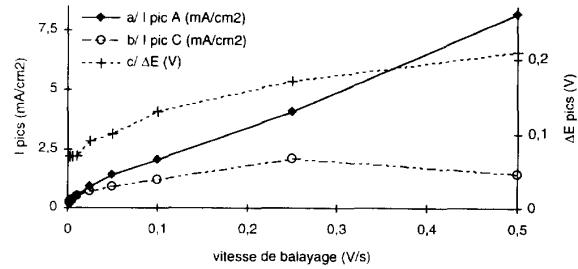


Fig. 6. Evolution des courants de pics d'oxydation A et C du lactate et de l'écart de potentiel entre eux suivant la vitesse du balayage ($E_{lim\ inf} = 0$ et $E_{lim\ sup} = +1,61$ V vs ERH); ET = Pt-Pb; CE = Pt; Réf = ECS; électrolyte = NaOH 0,1 M + lactate 0,1 M + $Pb(NO_3)_2 2 \cdot 10^{-5}$ M.

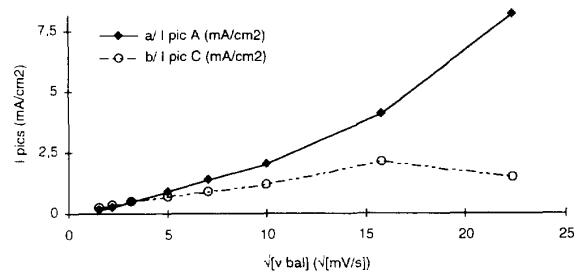


Fig. 7. Evolution des courants de pics d'oxydation A et C du lactate suivant la racine carrée de la vitesse de balayage ($E_{lim\ inf} = 0$ et $E_{lim\ sup} = +1,61$ V vs ERH); ET = Pt-Pb; CE = Pt; Réf = ECS; électrolyte = NaOH 0,1 M + lactate 0,1 M + $Pb(NO_3)_2 2 \cdot 10^{-5}$ M.

formés au balayage aller sont d'autant plus facilement réduits au retour que le pH est élevé. Par conséquent, un pH élevé est plus favorable à l'oxydation du lactate et à la limitation de l'empoisonnement du catalyseur. Ces différentes remarques sont à prendre en compte lors d'électro-oxydations préparatives du lactate de sodium pour lesquelles un pH supérieur à 11 sera recommandable. Malheureusement, des pH fortement basiques sont préjudiciables à la stabilité de l'acide pyruvique dont la vitesse d'aldolisation est accentuée dès lors qu'un pH supérieur à 9 est utilisé.

Un autre phénomène risque de gêner lors d'électrolyses préparatives. La figure 10 montre que la présence de pyruvate dans le milieu réactionnel diminue considérablement la cinétique du processus. Le pyruvate semble s'adsorber préférentiellement au lactate sur l'électrode de platine modifiée par du plomb adsorbé, bloquant ainsi une importante partie des sites actifs de l'électrode. De plus, l'ajout de pyruvate dans le milieu réactionnel engendre un nouveau pic d'oxydation situé vers +1,31 V vs ERH et correspondant à l'oxydation de ce dernier en acétate.

Conclusions

La modification des électrodes de platine par le plomb adsorbé s'avère bénéfique pour l'oxydation du lactate

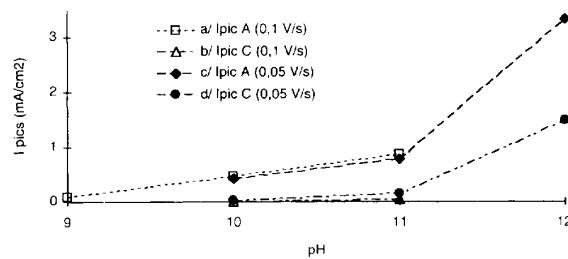


Fig 8. Evolution des courants de pics d'oxydation A et C du lactate suivant le pH et la vitesse de balayage (ET = Pt-Pb; CE = Pt; Réf = ECS; électrolyte = $K_4P_2O_7$ 0,1 M + NaOH 0,1 M + lactate 0,1 M + $Pb(NO_3)_2$ $2 \cdot 10^{-5}$ M).

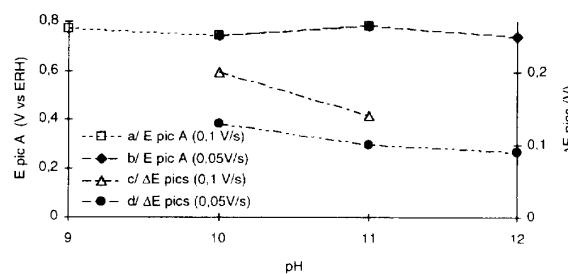


Fig 9. Evolution du potentiel de pic d'oxydation et de l'écart de potentiel entre les pics A et C du lactate suivant le pH et la vitesse de balayage (électrolyte = $K_4P_2O_7$ 0,1 M + NaOH 0,1 M + lactate 0,1 M + $Pb(NO_3)_2$ $2 \cdot 10^{-5}$ M; ET = Pt-Pb; CE = Pt; Réf = ECS).

de sodium en pyruvate correspondant. Cette modification se traduit à la fois par une augmentation de courant, donc une exaltation de la cinétique d'oxydation du lactate, et par une limitation du phénomène d'empoisonnement du catalyseur puisque le potentiel du pic d'oxydation A et celui de la reprise d'oxydation au balayage retour (pic C) voient leur écart se restreindre.

La cinétique de la réaction est fortement dépendante du pH : elle est d'autant plus élevée que le milieu réactionnel est basique. Cependant, de telles conditions de travail ne conviennent pas pour la conservation du pyruvate; en effet, ce composé subit une aldolisation plus rapide quand le pH du milieu est alcalin.

De plus, l'accumulation du produit d'oxydation dans le milieu réactionnel est préjudiciable à l'efficacité du catalyseur, car le pyruvate s'adsorbe préférentiellement au lactate sur le platine modifié par le plomb; il s'ensuit un ralentissement de la vitesse d'oxydation du lactate.

Ces différents points font que les conditions de travail à adopter pour des électrolyses préparatives passeront par une optimisation des différents paramètres qui régissent cette oxydation. Un moyen efficace d'extraire en continu le pyruvate formé permettrait de s'affranchir des problèmes liés au pyruvate lui-même, d'une part, pour éviter la désactivation du catalyseur et, d'autre part, pour limiter l'aldolisation du pyruvate; malheureusement, les propriétés physico-chimiques de l'acide pyruvique et de l'acide lactique sont trop similaires pour permettre une séparation simple. Il conviendra aussi de choisir judicieusement le pH du milieu réactionnel afin d'obtenir des vitesses de réaction les plus importantes sans pour autant favoriser l'aldolisation du pyruvate. Enfin, la maîtrise du processus passe par le contrôle potentiostatique de l'électrode de travail afin de préserver le pyruvate d'une éventuelle suoxydation.

Les expériences présentées ici font partie de travaux préliminaires effectués au laboratoire d'électrochimie du CNAM par H Aït Lyazidi [20] dans le cadre d'une thèse de doctorat et ont permis la mise en œuvre d'électrolyses préparatives à l'aide de suspensions de carbone platiné en présence d'ad-atomes de plomb; dans ce cas, l'évolution de la réaction est suivie par dosage polarographique de l'acide pyruvique, par dosage enzymatique de l'acide lactique.

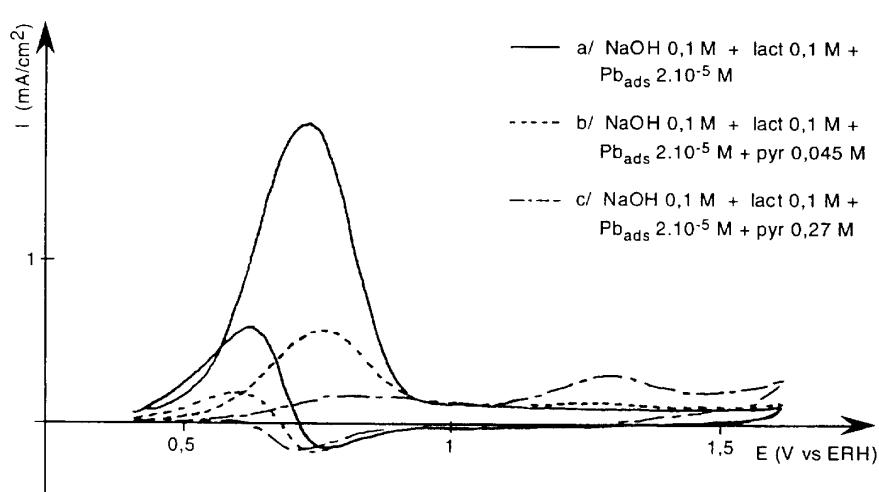


Fig 10. Influence du pyruvate sur la réponse voltampérométrique enregistrée entre $E_{lim\ inf} = +0,41$ et $E_{lim\ sup} = +1,61$ V vs ERH à une vitesse de balayage de 0,05 V/s (ET = Pt-Pb; CE = Pt; Réf = ECS; électrolyte = NaOH 0,1 M + lactate 0,1 M + Pb^{2+} $2 \cdot 10^{-5}$ M).

Références

- 1 Adzic RR, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol 13, Eds H Gerischer and CW Tobias, Wiley-Interscience, New York, 1987, p 159
- 2 Kolb DM, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol 11, Eds H Gerischer and CW Tobias, Wiley-Interscience, New York, 1978, pp 125, 271
- 3 Kokkinidis G, *J Electroanal Chem* (1986) 201, 217-223
- 4 Abbad A, Makkee M, Visscher W, Van Veen JAR, Van Bekkum H, *J Carbohydr Chem* (1993) 12 (4/5), 573-587
- 5 Van Dam HE, Kieboom APG, Van Bekkum H, *Appl Catal* (1987) 33, 361-372
- 6 Van Dam HE, Duijverman P, Kieboom APG, Van Bekkum H, *Appl Catal* (1987) 33, 373-382
- 7 Dijkgraaf PJM, Rijk MJM, Meuldijk J, Wiele KVD, *J Catal* (1988) 112, 329-336
- 8 Dijkgraaf PJM, Duister HAM, Kuster BFM, Wiele KVD, *J Catal* (1988) 112, 337-344
- 9 Eeden B, Morin MC, Hahn F, Lamy C, *J Electroanal Chem* (1987) 229, 353
- 10 Iwasita T, Vielstich W, *J Electroanal Chem* (1988) 257, 319
- 11 Parsons R, Vandernoot T, *J Electroanal Chem* (1988) 257, 9-45
- 12 Beden B, Léger JM, Lamy C, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 22, Eds J O'M Bockris, BE Conway, RE White, Plenum, New York, 1992, pp 97-264
- 13 Smits PCC, Kuster BFM, Van Der Wiele K, Van Der Baan HS, *Appl Catal* (1987) 33(1), 83-96
- 14 Watanabe M, Motoo S, *J Electroanal Chem* (1986) 202, 125-135
- 15 Conway BE, Angerstein-Kozlowska H, Czartoryska G, *Z Phys Chem* (1978) 112(2), 195-214
- 16 Boukhédéna M, Thèse de doctorat en électrochimie, Paris VI, 1992, pp 180-191
- 17 Horanyi G, *J Electroanal Chem* (1981) 117, 131-137
- 18 Belgsir EM, Léger JM, Lamy C, 44th ISE Meeting Abstracts, Berlin, sept 1993, P I-2-1, p 61
- 19 Kokoh KB, Parpot P, Belgsir EM, Léger JM, Beden B, Lamy C, *Electrochim Acta* (1993) 38(10), 1359-1365
- 20 Aït Lyazidi H, Thèse de doctorat en électrochimie, Paris VI, juill 1993, pp 54-125