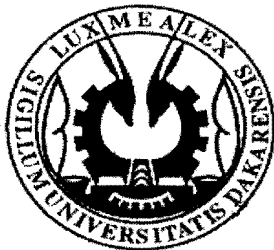


**UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP - DAKAR**

---



**THESE**

présentée à

**LA FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE**

en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR  
Spécialité : ELECTROCHIMIE

par **Modou FALL**

TITRE :

**CONTRIBUTION A L'ENERGETIQUE DE LA TETRA-BROMO-  
BENZOQUINONE DANS UN ELEMENT DE GENERATEUR  
ELECTROCHIMIQUE SECONDAIRE**

soutenue le 16 juillet 1992 devant le jury composé de :

Président

Mr Libasse Lahi DIOP

Examineurs

Mr Mor Marième DIENG

Mr Mouhamadou DIOP dit SALL

Mr Mansour KANE

Mr Abdouahim NDIAYE

Année Universitaire 1991-1992

A MON PERE SERIGNE,  
A MA MERE MAIMOUNA NDONGO,

Je vous renouvelle ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour les sacrifices que vous avez toujours consentis à mon égard.

A MES FRERES, SOEURS ET AMIS,

Je vous exprime de nouveau ma profonde estime.

A TOUS CEUX QUI, DE PRES OU DE LOIN, ONT CONTRIBUE A  
MA FORMATION.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Instrumentale de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, sous la direction de Monsieur Mor Marième DIENG, Maître de Conférences.

Je tiens à exprimer à Monsieur M. M. DIENG ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et pour les encouragements qu'il n'a cessé de m'apporter pour la réalisation de ce travail.

A MON PRESIDENT DE JURY

Monsieur le Professeur Libasse Lahi DIOP

Je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance pour l'honneur que vous me faites en acceptant de présider le jury, en dépit de vos multiples charges.

A MES JUGES, Messieurs:

Mouhammadou DIOP dit Sall

Mansour KANE

Abdourahim NDIAYE

qui ont bien voulu accepter de juger ce travail et de participer à la commission d'examen.

Je tiens à remercier sincèrement mes camarades de laboratoire ainsi que tout le personnel du Département pour leur soutien agissant.

Je remercie d'une façon particulière Monsieur Malal TOURE ainsi que Madame Fatou NDIAYE, secrétaire au Département, pour leur participation à la saisie de ce manuscrit.

## GLOSSAIRE

|                   |                                       |
|-------------------|---------------------------------------|
| AQ                | : Anthraquinone                       |
| $a_i$             | : activité de l'espèce $i$            |
| AQH <sub>2</sub>  | : Anthraquinol                        |
| CHL               | : Chloranile                          |
| E                 | : Potentiel, Energie                  |
| $\Delta E$        | : Ecart de polarisation               |
| $E^a, E^c$        | : Potentiel anodique, cathodique      |
| $E_{i=0}$         | : Potentiel à intensité nulle         |
| $E_m$             | : Energie massique                    |
| $E^{OX}, E_{red}$ | : Potentiel d'oxydation, de réduction |
| $E_p$             | : Potentiel de pic                    |
| F                 | : Nombre de Faraday                   |
| $\Delta G$        | : Variation d'enthalpie libre         |
| $i$               | : Densité de courant                  |
| $i_0$             | : Densité de courant d'échange        |
| $i_\infty$        | : Densité de courant limite           |
| $i^*$             | : Densité de courant de transfert pur |
| M                 | : Masse molaire                       |
| MA                | : Matière active                      |
| n                 | : Nombre d'électrons                  |
| NA                | : Noir d'acétylène                    |
| NF                | : Noir de fumée                       |

P : Pression de pastillage

Q : Quinone, capacité faradique

$Q^{ox}$ ,  $Q^{red}$  : Capacité d'oxydation, de réduction

$Q_{th}$  : Capacité théorique

QH2 : Hydroquinone

R : Résistance

$U_t$  : Energie d'activation à potentiel constant

$U_\eta$  : Energie d'activation à surtension constante

v : Vitesse de balayage

$\alpha$ ,  $\beta$  : Coefficients de transfert côté anodique, cathodique

$\mu$  : Capacité de rétention électrolytique

$\lambda$  : Conductivité électronique

$\eta$  : surtension, rendement faradique, rendement des cycles d'oxydo-réduction

$P_{\pm}$  : Coefficient d'activité moyen

## SOMMAIRE

|   |      |
|---|------|
| INTRODUCTION .....  | p.1  |
| CHAPITRE I: OPTIMISATION DES CARACTERISTIQUES ENERGETIQUES<br>D'UN ELEMENT DE GENERATEUR .....  | p.6  |
| I-1: Caractéristiques énergétiques d'un élément de<br>générateur .....  | p.6  |
| I-1-1: Capacités faradiques mises en jeu .....  | p.7  |
| I-1-2: Tension débitée .....  | p.7  |
| I-1-3: Energies mises en jeu .....  | p.8  |
| I-1-3-1: Energie massique .....   | p.9  |
| I-1-3-2: Amélioration des performances<br>énergétiques .....  | p.10 |
| I-2: Nature des réactions mises en jeu .....  | p.12 |
| I-3: Différentes électrodes à pâte de carbone .....   | p.14 |
| I-4: Paramètres de constitution des électrodes .....  | p.15 |
| I-5: Paramètres de conditionnement des électrodes ...   | p.15 |
| CHAPITRE II: PREPARATION DES ELECTRODES ET METHODES DE<br>MESURE DE LEURS PROPRIETES PHYSIQUES,<br>ELECTROCHIMIQUES ET ENERGETIQUES ..... | p.17 |
| II-1: Préparation des électrodes .....  | p.17 |
| II-2: Propriétés physiques caractéristiques des élec-<br>trodes .....   | p.17 |
| II-2-1: Mesure de la conductivité électronique des<br>électrodes .....  | p.18 |
| II-2-1-1: Types de conductivités .....  | p.18 |
| II-2-1-2: Méthode expérimentale de mesure .....   | p.19 |
| II-2-2: Mesure de la capacité de rétention électro-<br>lytique .....  | p.21 |
| II-3: Détermination des caractéristiques électrochimi-<br>ques et énergétiques des matériaux .....  | p.21 |
| II-3-1: Généralités sur les méthodes d'investigation<br>utilisées .....   | p.22 |
| II-3-1-1 Chronoampérométrie .....   | p.22 |
| II-3-1-2 Chronopotentiométrie .....   | p.23 |
| II-3-2: Détermination expérimentale des caractéris-   |      |

|  |      |
|--|------|
| tiques électrochimiques et énergétiques des<br>électrodes .....                    | p.23 |
| II-3-2-1: Mesure des potentiels d'équilibre des<br>systèmes électrochimiques ..... | p.27 |
| II-3-2-2: Caractéristiques énergétiques effecti-<br>ves des électrodes .....       | p.28 |
| II-3-2-2-1: Mesure des capacités apparentes<br>des électrodes .....                | p.28 |
| II-3-2-2-2: Détermination de la réversibilité<br>apparente des électrodes .....    | p.29 |
| II-3-2-2-3: Reproductibilité des performances<br>énergétiques des électrodes ....  | p.29 |
| II-3-2: mise en oeuvre expérimentale .....   | p.30 |
| CHAPITRE III: ETUDE DE L'ELECTRODE DE PARA-BROMANILE ....                          | p.32 |
| III-1: Caractéristiques électrochimiques théoriques de<br>l'électrode .....        | p.32 |
| III-2: Fonctionnement de l'électrode dans un<br>accumulateur .....                 | p.33 |
| III-3: Etude des propriétés physiques .....  | p.33 |
| III-3-1: Détermination de la teneur en téflon ...                                  | p.33 |
| III-3-2: Conductivité électronique des électrodes                                  | p.34 |
| III-3-2-1: Influence de la pression de<br>pastillage .....                         | p.34 |
| III-3-2-2: Influence de la proportion des<br>constituants .....                    | p.36 |
| III-3-3: Capacité de rétention électrolytique<br>(porosité) des électrodes .....   | p.39 |
| III-3-3-1: Influence de la pression de<br>pastillage .....                         | p.39 |
| III-3-3-2: Influence de la proportion des<br>constituants .....                    | p.39 |
| III-3-4: Conclusion de l'étude physique .....                                      | p.42 |
| III-4: Propriétés énergétiques et électrochimiques<br>des électrodes .....         | p.43 |
| III-4-1: Chronoampérométrie .....  | p.43 |
| III-4-1-1: Etude des conducteurs électroniques                                     |      |



|   |      |
|---|------|
| seuls .....   | p.44 |
| III-4-1-2: Aspect général et interprétation des courbes .....   | p.46 |
| III-4-1-3: Variation des potentiels des pics avec la vitesse de balayage; détermination du potentiel d'équilibre du système ..... | p.48 |
| III-4-1-4: Variation de l'intensité des pics avec la vitesse de balayage ....   | p.50 |
| III-4-2: Chronopotentiométrie .....   | p.53 |
| III-4-2-1: Détermination des capacités oxydo-réductrices .....  | p.53 |
| III-4-2-1-1: Influence du pourcentage de matière active .....   | p.54 |
| III-4-2-1-2: Influence de l'intensité de charge .....   | p.57 |
| III-4-2-2: Détermination de la réversibilité du système .....   | p.58 |
| III-4-2-2-1: Rendements des cycles d'oxydo-réduction .....  | p.58 |
| III-4-2-2-2: Ecart de polarisation .....  | p.59 |
| III-4-3: Choix définitif du conducteur électronique .....   | p.60 |
| III-4-4: Influence des paramètres de conditionnement .....  | p.61 |
| III-4-4-1: Influence de l'acidité du milieu électrolytique .....  | p.61 |
| III-4-4-1-1: Influence de la concentration de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sur la capacité oxydo-réductrice .....               | p.61 |
| III-4-4-1-2: Ecart de polarisation en fonction de l'acidité .....   | p.63 |
| III-4-4-1-3: Détermination du potentiel normal .....  | p.67 |
| III-4-4-2: Influence de la nature de l'électrolyte .....  | p.69 |
| III-4-4-3: Influence de la température .....  | p.72 |
| III-4-4-4: Etude de la reproductibilité ....  | p.75 |

|   |       |
|---|-------|
| III-4-4-5: Constitution de l'électrode optimisée  | p.75  |
| III-5: Détermination des coefficients de transfert...   | p.76  |
| III-6: Détermination de l'énergie d'activation effective .....  | p.81  |
| CHAPITRE IV: ETUDE DE L'ELECTRODE D'ORTHO-BROMANILE .....   | p.85  |
| IV-1: Caractéristiques électrochimiques théoriques de la matière active et fonctionnement de l'électrode dans un générateur ..... | p.85  |
| IV-2: Etude des propriétés physiques .....  | p.86  |
| IV-2-1: Conductivité électronique des électrodes. ....  | p.86  |
| IV-2-1-1: Influence de la pression de pastillage .....  | p.86  |
| IV-2-1-2: Influence de la proportion des constituants .....   | p.88  |
| IV-2-2: Capacité de rétention électrolytique ....   | p.88  |
| IV-2-2-1: Influence de la pression de pastillage .....  | p.88  |
| IV-2-2-2: Influence de la proportion des constituants .....   | p.91  |
| IV-2-3: Conclusion de l'étude physique .....  | p.91  |
| IV-3: Propriétés énergétiques des électrodes .....  | p.93  |
| IV-3-1 Chronoampérométrie .....   | p.93  |
| IV-3-2 Chronopotentiométrie .....   | p.93  |
| IV-3-2-1: Etude de la reproductibilité .....  | p.94  |
| IV-3-2-2: Influence du pourcentage de matière active sur la capacité de réduction. ....   | p.97  |
| IV-3-2-3: Influence de l'acidité du milieu ...  | p.97  |
| IV-4: Détermination du potentiel normal .....   | p.100 |
| IV-5: Comparaison des deux isomères .....   | p.100 |
| CONCLUSION .....  | p.105 |
| BIBLIOGRAPHIE .....   | p.107 |
| ANNEXÉ .....  | p.110 |

## INTRODUCTION

Durant les vingt dernières années, le monde s'est trouvé confronté à la "crise de l'énergie". Il fallait en effet augmenter constamment la production énergétique pour satisfaire une demande sans cesse croissante. La politique énergétique des pays développés est encore basée presque exclusivement sur la combustion des dérivés du pétrole. Or, le prix de cette matière première énergétique a connu des flambées imposées par les pays producteurs. De plus, les prospections sont de plus en plus effectuées en mer, et les gisements off-shore ont des coûts d'exploitation élevés.

Ces facteurs économiques, ajoutés à la nécessité d'une préservation de notre environnement expliquent le regain d'intérêt porté aux recherches sur les sources autonomes d'énergie.

La nécessité de disposer de générateurs de capacité relativement faible permettant une utilisation autonome de l'énergie, et plus particulièrement de l'énergie électrique, se fait sentir de façon plus accrue dans de nombreux domaines, notamment celui de la traction automobile. Ceci explique l'orientation de bon nombre de recherches actuelles vers les systèmes de conversion et de stockage de l'énergie électrique. Le type le plus couramment utilisé en est la cellule galvanique, dont le principe est basé sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

Les convertisseurs se subdivisent en deux grandes familles: les générateurs primaires et les générateurs secondaires.

Les générateurs primaires (ou piles) sont caractérisés par l'impossibilité de recharger le système électrochimique et ont de ce fait un intérêt plus limité.

Les générateurs secondaires (ou accumulateurs) peuvent au contraire être régénérés ou rechargés. Ils peuvent à la fois

assurer le stockage de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique et sa reconversion ultérieure en énergie électrique. Ils ont une plus grande souplesse d'utilisation.

Les cellules galvaniques associent des composés chimiques, généralement sous forme solide à un électrolyte en présence duquel ces matériaux sont électroactifs. Aussi, deux orientations principales de recherches apparaissent:

- un premier secteur d'activité est consacré à la détermination des caractéristiques chimiques et électrochimiques des électrolytes;

- un second domaine de recherche qui a pour objet le choix des matériaux électroactifs les plus appropriés.

Les premiers travaux ont été réalisés avec des solutions électrolytiques aqueuses dont l'électrochimie est bien connue, bien que des solvants organiques aient été utilisés là où des problèmes de solubilité en milieu aqueux se posaient.

Les recherches effectuées dans les solvants aqueux ont essentiellement été orientées vers le choix de matières actives minérales. C'est ainsi qu'ont été mis au point les piles DANIEL, LECLANCHE, WESTON..., ainsi que les accumulateurs au plomb issus des travaux de PLANTE et de FAURE, (électrolytes acides) et des travaux de JUNGER et EDISON (électrolytes alcalins). Plus récemment, un convertisseur Zinc-Air a été mis au point par la Général Atomic.

Il est ainsi apparu que les performances des générateurs pouvaient être améliorées en paliant soit la faible conductivité des solutions aqueuses, soit leur domaine d'électroactivité limité qui restreignait le choix des matières actives. C'est ainsi qu'on s'est orienté vers la sélection d'électrolytes solides ou liquides fonctionnant à haute température (accumulateurs Sodium-Soufre) et vers le choix d'électrolytes organiques (1,2):

$\text{NiCl}_2$  / Carbonate de propylène +  $\text{LiAlCl}_4$  / Li, et

AgCl / Carbonate de propylène + LiAlCl<sub>4</sub> / Li.

Ce n'est que récemment qu'il est apparu que bon nombre de composés organiques présentent des propriétés oxydo-réductrices à priori compatibles avec une mise en oeuvre au sein de dispositifs de conversion électrochimique. C'est ainsi que la recherche de tels matériaux organiques a fait l'objet de différents travaux: R. GLICKSMANN ET C.K. MOREHOUSE (1,3 à 13) ont tout particulièrement exploré de façon systématique le domaine des générateurs primaires; W.C. ARSEN proposait en 1942 de remplacer le bioxyde de manganèse dans les piles par une substance organique (14,15). En ce qui concerne les générateurs secondaires, on peut citer les travaux de R. BUVET et ses collaborateurs (16) sur la polyaniline, de ALT et BINDER (17) sur certains composés benzoquinoniques. Plus récemment, GUILLON et ses collaborateurs (14,18,19) ont procédé à une investigation systématique des matériaux organiques susceptibles de jouer le rôle de matière active dans ces générateurs.

Il est avéré que du point de vue de leurs performances énergétiques théoriques, les benzoquinones étaient les plus satisfaisantes en tant que matière active d'électrodes positives. Elles présentaient néanmoins l'inconvénient majeur d'être solubles en milieu aqueux. C'est pourquoi on a pensé à des dérivés quinoniques (quinones substituées) insolubles, pour rendre possibles le stockage du matériau tant sous sa forme oxydée que sous sa forme réduite et la réalisation de cycles successifs de charge et de décharge (14,18).

La substitution a pour effet de diminuer les caractéristiques énergétiques massiques théoriques du matériau (sa masse molaire augmente); cette diminution pourra cependant être compensée par l'augmentation des caractéristiques électrochimiques (potentiel) due selon le cas, au caractère électrophile ou nucléophile des substituants (14,18). C'est ainsi que la tétra-chloro-para-benzoquinone (chloranile) a fait l'objet de nombreuses études (1,14,17,20), en tant qu'électrode de générateur électrochimique secondaire. D'autres dérivés de

la benzoquinone ont été étudiés au moins de façon qualitative, mais à l'heure actuelle, aucune étude systématique de la tétra-bromo-benzoquinone (ortho ou para-bromanile) n'a été relevée dans la bibliographie.

Le but que nous nous sommes fixé dans ce travail est d'optimiser la bromanile comme matière active d'électrode positive dans un élément de générateur électrochimique secondaire. Nous étudierons les deux isomères (ortho et para-bromanile) et verrons dans quelle mesure ils pourront être utilisés. Nous pourrions ainsi fournir quelques données bibliographiques qui pourraient permettre une comparaison avec les autres dérivés de la benzoquinone.

Dans le premier chapitre, nous allons rappeler les caractéristiques énergétiques et électrochimiques d'un élément de générateur. Il s'agira ensuite de voir les paramètres qui sont susceptibles de les modifier.

Les méthodes de mesure des propriétés physiques, énergétiques et électrochimiques des électrodes seront exposées dans le chapitre II. On décrira les techniques de détermination de leur conductivité électronique et de leur capacité de rétention électrolytique ainsi que les méthodes d'appréciation des caractéristiques énergétiques effectives de l'élément de générateur dans lequel elles sont mises en oeuvre.

Les chapitres III et IV sont consacrés à l'étude des deux matériaux (para et ortho-bromanile respectivement) comme matières actives d'électrodes positives de générateur électrochimique. Nous nous intéresserons, dans une étude préliminaire, aux variations des propriétés physiques en fonction des paramètres de constitution, avant de suivre l'évolution des caractéristiques énergétiques et électrochimiques en fonction des paramètres de constitution et de conditionnement; cette étude permettra d'aboutir à des électrodes optimisées. Dans le chapitre IV nous nous efforcerons d'interpréter les différences observées entre les deux isomères de la bromanile.

En conclusion, nous comparerons les caractéristiques d'un générateur électrochimique secondaire dont l'électrode positive serait la bromanile et l'électrode négative l'anthraquinone, avec celles de générateurs du même type obtenues antérieurement et avec celles des accumulateurs classiques au plomb.

## CHAPITRE I

OPTIMISATION DES CARACTERISTIQUES ENERGETIQUES  
D'UN ELEMENT DE GENERATEUR

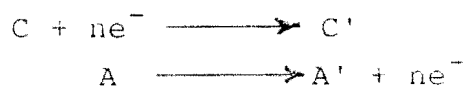
Les caractéristiques théoriques de fonctionnement d'un élément de générateur électrochimique secondaire peuvent être déterminées à partir de l'étude électrochimique des matières actives mises en oeuvre dans ses électrodes.

Ces caractéristiques théoriques définies à partir des propriétés intrinsèques de chaque matériau d'électrode ne sont généralement pas vérifiées intégralement dans une cellule galvanique constituée par l'association de deux électrodes de structure complexe contenant ces matériaux et séparées par un électrolyte de conductivité plus ou moins élevée. Les générateurs possèdent donc en fait des caractéristiques effectives qui sont liées à leur structure et qui vont sensiblement s'écarter de leurs performances théoriques.

Notre but a été, partant des premiers essais de mise en oeuvre dans des électrodes de générateurs des matériaux organiques sélectionnés précédemment, de préciser quels sont les paramètres de constitution et de conditionnement de ces électrodes qui peuvent influencer notablement sur leurs caractéristiques énergétiques, d'en analyser l'influence et de concevoir en conséquence des éléments optimisés.

1-1 Caractéristiques énergétiques d'un élément de générateur

Un générateur électrochimique, dont les électrodes plongent dans un même électrolyte de concentration donnée, est le siège de transformations électrochimiques du type:





Le générateur peut être caractérisé du point de vue de ses performances énergétiques par différentes grandeurs que sont: les capacités faradiques mises en jeu dans ces transformations, le potentiel d'oxydo-réduction de chacun de ses éléments et les énergies susceptibles d'être restituées ou emmagasinées au cours de la décharge et de la charge (dans le cas où il s'agit d'un générateur secondaire).

Dans le cadre de ce travail, nous nous limiterons à une électrode positive.

### 1-1-1 Capacités faradiques mises en jeu

Nous appellerons capacité la quantité d'électricité délivrée par l'électrode lors de la charge (capacité d'oxydation) et la requise lors de la décharge (capacité de réduction).

Si  $Q_{th}$  est la capacité théorique susceptible d'être mise en jeu à l'électrode pour une conversion de 100% de la matière active qui y est contenue, cette capacité peut être calculée par la formule:

$$Q_{th} = ( m/M ) * nF$$

avec :  $m$  = masse de matière active,

$M$  = masse molaire de la matière active,

$n$  = nombre d'électrons échangés dans la réaction

électrochimique par mole de matière active,

$F$  = nombre de Faraday.

En pratique, les taux de conversion de la matière active sont généralement inférieurs à 100% et la capacité qui peut être effectivement recueillie est  $Q$ , inférieure à la capacité théorique  $Q_{th}$ .

C'est ainsi que nous définirons un rendement faradique ou taux de conversion ( $\eta_L$ ) par:

$$\eta_L = Q/Q_{th} = (Q * M)/(n * F * m)$$

### I-1-2 Tension débitée

Si  $E_e^c$  et  $E_e^a$  sont les potentiels d'équilibre des électrodes dans le milieu électrolytique considéré, en régime de fonctionnement, ces électrodes atteindront les potentiels effectifs  $E_c$  et  $E_a$  tels que :

$$E_e^c > E_c > E_a > E_e^a$$

La tension mesurée aux bornes du générateur en circuit ouvert ou force électromotrice est donc égale à :

$$V_e = E_e^c - E_e^a$$

et la tension à ses bornes en régime de fonctionnement est :

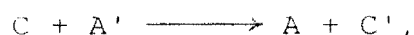
$$V = E_c - E_a.$$

Celle-ci est généralement sensiblement différente de  $V_e$  du fait des pertes, des surtensions propres à chaque électrode et de la chute ohmique.

La connaissance du potentiel d'équilibre d'un élément de générateur est donc très importante. Dans le cas de la borne positive (cathode), les matériaux seront d'autant plus intéressants que leur potentiel d'équilibre sera élevé.

### I-1-3 Energies mises en jeu

Les transformations globales mises en jeu dans un générateur pouvant s'écrire sous la forme :



on peut les caractériser par l'enthalpie libre  $\Delta G$  du système électrochimique donné par l'équation :

$$\Delta G = -nFV_e = -nF * (E_e^c - E_e^a),$$

qui représente l'énergie théoriquement récupérable lors des deux transformations électrochimiques inverses associées dans le fonctionnement du générateur.

Dans le cas d'un fonctionnement idéal du générateur, sans pertes ohmiques, c'est-à-dire dans le cas où son fonctionnement correspond à des taux de conversion de 100% de matière active aux électrodes et avec des surtensions et chutes ohmiques négligeables, on peut écrire les relations:

$$Q^c = Q_{th}^c, E_c \# E_e^c$$

$$Q^a = Q_{th}^a, E_a \# E_e^a.$$

Si les électrodes ont d'autre part été dimensionnées de façon à posséder des capacités théoriques égales ( $Q_{th}^a = Q_{th}^c$ ), l'énergie pouvant être recueillie globalement pendant le fonctionnement de cet accumulateur est:

$$E_{th} = Q_{th} * V_e = Q_{th} * (E_e^c - E_e^a).$$

Dans le cas d'un fonctionnement réel, l'ensemble de ces hypothèses ne sont généralement pas vérifiées puisque les capacités effectives sont différentes des capacités théoriques car leurs taux de conversion n'atteignent jamais 100% et la tension rééquilibrée est différente de la tension d'équilibre du fait des pertes, surtensions et autres chutes ohmiques. L'énergie effective mise en jeu sera :

$$E = Q * (E_c - E_a).$$

Cette énergie sera d'autant plus grande que le potentiel  $E_c$  est plus grand pour une même borne négative.

#### 1-1-3-1 Énergie massique

L'énergie massique théorique d'un générateur en wattheures par kilogramme est donnée par la formule :

$$E_m = Q_{th} * \Delta E_e , \text{ avec:}$$

$Q_{th}$  = capacité théorique (Ah / Kg)

$$\Delta E = E_e^c - E_e^a \text{ (en Volts) .}$$

La capacité oxydo-réductrice d'un générateur s'exprime à partir des capacités propres à chaque électrode par la relation (14):

$$\frac{1}{Q_{th}} = \frac{1}{Q_{th}^c} + \frac{1}{Q_{th}^a} , \text{ avec :}$$

$$Q_{th}^c = \frac{96500 * n * 1000}{3600 * M_c} = \frac{26800 * n}{M_c}$$

$$Q_{th}^a = \frac{96500 * n * 1000}{3600 * M_a} = \frac{26800 * n}{M_a}$$

$M_a$  et  $M_c$  sont les masses molaires des matériaux anodiques et cathodiques et  $n$  le nombre d'électrons échangés.

Pour une matière active donnée, utilisée comme électrode positive, la masse molaire ne peut être modifiée et ainsi pour accroître l'énergie massique du matériau, il faut que la capacité soit proche de la capacité théorique.

Cependant, pour tout générateur, les potentialités énergétiques sont données par rapport à la masse totale du générateur.

Nous prendrons donc comme critère principal d'optimisation des paramètres de constitution, la capacité exprimée en coulombs par gramme d'électrode.

### I-1-3-2 Amélioration des performances énergétiques

Pour améliorer les performances énergétiques d'un

générateur, on devrait dans l'absolu, en fonction des considérations précédentes, chercher à optimiser l'énergie réelle  $E$  qu'il permet de recueillir. Or, dans la pratique, les caractéristiques énergétiques sont souvent associées à une notion de poids ou d'encombrement minimal du générateur ce qui conduit à définir des énergies massiques ou volumiques données par les expressions :

$$E_m = \frac{E}{m_0} \quad \text{et} \quad E_v = \frac{E}{v_0} \quad ,$$

où  $m_0$  et  $v_0$  sont respectivement la masse et le volume du convertisseur qui emmagasine l'énergie  $E$ .

L'énergie théorique ne dépendant que des données thermodynamiques relatives aux processus électrochimiques mis en oeuvre aux électrodes est donc déterminée par la nature de celles-ci. Ces grandeurs dépendent des conditions de charge et de décharge, puisque liées aux rendements en capacité et en tension et ne peuvent alors être comparées que pour des conditions analogues. Ces conditions étant fixées, l'optimisation devra se faire dans trois directions simultanées:

- Augmentation du taux de conversion des matières actives;
- Réduction des écarts de tension par rapport à la f-é-m ;
- Minimisation de la masse et du volume de l'accumulateur.

Pour notre part et puisque nous nous limitons à un seul élément, nous ne saurions envisager une optimisation de la masse ou du volume du générateur.

L'amélioration du rendement faradique de l'élément de générateur pourra être obtenue en concevant des structures d'électrodes présentant le maximum de surface de contact avec la matière active et une homogénéité aussi parfaite que possible.

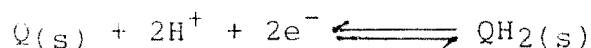
L'augmentation du rendement en tension impliquera de minimiser au maximum toutes les surtensions dans le générateur.

Les surtensions d'activation sont propres à la réaction électrochimique envisagée mais dépendent aussi de la nature de l'électrode et peuvent être donc influencées par sa structure. La surtension de concentration devra être minimisée par l'utilisation d'un électrolyte assez concentré dont la pénétration devra nécessairement être possible au voisinage de tous les sites actifs des électrodes. Les chutes ohmiques liées soit à la conductivité de l'électrolyte, soit aux tensions de contact devront être minimisées par l'utilisation d'un électrolyte très conducteur et la réalisation d'électrodes suffisamment compactes. La nature des surtensions sera d'ailleurs précisée dans le chapitre III.

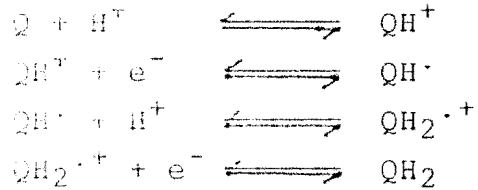
L'ensemble des améliorations précitées pouvant être apportées à l'élément de générateur dépendent donc essentiellement des caractéristiques propres des matériaux électroactifs, des transformations électrochimiques mises en jeu, de la constitution des électrodes et de l'électrolyte. Il est par conséquent nécessaire de définir les paramètres essentiels de ces différentes grandeurs.

### 1-2 Nature des réactions mises en jeu

Les propriétés électrochimiques des matières actives d'électrodes retenues (les couples tétra-bromo-para-benzoquinone/tétra-bromo-para-benzoquinol et tétra-bromo-ortho-benzoquinone/tétra-bromo-ortho-benzoquinol) n'ont pas encore fait l'objet d'études approfondies. Ils appartiennent néanmoins à cette famille des dérivés de la benzoquinone pour lesquels il y a eu de nombreuses publications (tétra-chloro, tétra-méthyl, ...). Les auteurs semblent s'être mis d'accord sur la nature de la réaction globale mise en jeu et qui correspond à la transformation des fonctions quinoniques selon un processus global du type:



La transformation est une réaction couplée nécessitant un contact triple matière active-proton-électron. Le mécanisme proposé par VETTER (17) est le suivant ( $\text{PH} < 3$ ):



Nous admettons pour notre part que la bromanile subit des transformations similaires.

La bromanile est très peu conductrice puisqu'elle ne possède que des conductivités de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (14); elle ne peut être utilisée que dans des électrodes composites où elle sera associée à un matériau conducteur qui assure un apport électronique au voisinage de tous les grains de matière active.

Par ailleurs, la propagation de la transformation étant conditionnée par l'apport de protons, on devra travailler en présence d'un électrolyte acide. De plus, les matériaux sont assez peu solubles dans ce milieu et tout phénomène d'auto-décharge dans un générateur est exclu. Dans ces conditions, le matériau constituant la matrice de l'électrode doit être choisi de façon à permettre l'accès de l'électrolyte au voisinage de la matière active.

Des électrodes de ce type ont été réalisées pour des études antérieures sur ces matériaux à l'état solide, en choisissant différents types de carbones à la fois bons conducteurs et poreux à l'électrolyte pour constituer la matrice de l'électrode. L'ensemble de ces électrodes de carbone imprégnées d'électrolyte et qui peuvent différer par la nature même du carbone employé, par leur composition, leur mise en forme et leur conditionnement sont désignées par l'expression générique "l'électrodes à pâte de carbone".

### 1-3 Différentes électrodes à pâte de carbone

Pour la réalisation d'électrodes organiques à pâte de carbone, la littérature (1,14,20) fait apparaître deux types d'électrodes:

- des électrodes de poudres
- des électrodes rigides imprégnées.

Les électrodes de poudres sont constituées d'un mélange de carbone et de matière active homogénéisé et imprégné d'électrolyte. Ces poudres imprégnées sont généralement dispersées dans une ossature rigide solidaire d'un collecteur métallique en contact avec le mélange qui est maintenu dans un réceptacle et séparé de l'électrolyte par une paroi poreuse de nature variable mais inerte électrochimiquement.

Ce type d'électrodes offre l'avantage de permettre une meilleure imprégnation électrolytique du mélange réactionnel. Cependant, les électrodes possèdent, du fait de la faible compacité de la poudre imprégnée, une mauvaise conductivité électronique en leur sein, ce qui, associé à la nécessité d'utiliser une paroi poreuse et une ossature rigide peut entraîner un abaissement notable du rendement en tension par l'apparition de chutes ohmiques. On peut aussi avoir une augmentation sensible du poids et du volume du générateur, et donc un abaissement de ses caractéristiques massiques et volumiques.

Les électrodes rigides sont réalisées à partir d'un mélange homogène de matière active, de conducteur électronique et d'un "liant" destiné à conférer à l'électrode une bonne tenue mécanique. L'ensemble est compacté sous plusieurs tonnes par  $\text{cm}^2$  pour donner un échantillon de forme et de dimensions données maîtrisables et aisément reproductibles permettant de contrôler à la fois la conductivité électronique et l'imprégnation électrolytique de la matière active en fonction de la pression appliquée.



Nous avons adopté pour notre part ce dernier type de préparation pour nos électrodes.

#### 1-4 Paramètres de constitution des électrodes

L'étude de la nature des mécanismes réactionnels globaux mis en jeu par les composés organiques de la famille de la bromanile dans des cellules analogues à celles que nous avons choisies a permis de montrer que la propagation de la transformation électrochimique est conditionnée par l'apport couplé d'électrons et de protons au sein de la masse de l'électrode (1,14,17,19). Cela revient à dire que les électrodes choisies doivent posséder une conductivité électronique et protonique suffisantes pour assurer l'accès simultané de ces deux particules au voisinage des matériaux actifs.

Ces matériaux étant par eux-mêmes exempts de tout caractère conducteur ionique ou protonique, leur dispersion dans la matrice conductrice conditionnera grandement ces propriétés qui seront donc liées d'une part à la nature de ces différents composés, c'est-à-dire à la structure cristalline des matériaux actifs, à la structure et à la surface spécifique du carbone constituant la matrice et d'autre part à la répartition de ces matériaux les uns par rapport aux autres et donc aux proportions respectives de ces différents constituants.

Par ailleurs la pression qui sera imposée pour la mise en forme de l'électrode pourra influencer sur sa compacité et donc modifier la nature des contacts intergranulaires. Elle modifiera aussi la porosité de l'échantillon, ce qui aura pour conséquence de modifier l'imprégnation électrolytique et donc l'apport protonique.

#### 1-5 Paramètres de conditionnement des électrodes

Nous avons vu précédemment que la réaction globale nécessite un apport protonique suffisant, d'où la nécessité de travailler en milieu acide.

La conductivité intrinsèque des solutions de l'électrolyte dépend de leur concentration, laquelle détermine pour une large part la mobilité des protons. De plus le PH de la solution influe sur le potentiel d'équilibre du système. Il sera donc nécessaire de voir l'influence de la concentration de l'électrolyte sur les capacités faradiques et les potentiels d'équilibre.

L'acide sulfurique étant l'électrolyte usuel des accumulateurs, nous ferons toutes nos investigations avec cet acide.

Nous testerons cependant d'autres électrolytes, le potentiel d'équilibre dépendant non seulement du PH mais aussi de la nature de l'électrolyte, tout comme la conductivité électronique qui n'est pas seulement fonction de la concentration de la solution électrolytique, mais également de sa nature.

La température de conditionnement peut modifier notablement les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des matériaux, les propriétés conductrices du carbone et de la solution électrolytique ainsi que le coefficient de diffusion des protons sans oublier la solubilité des espèces électroactives.

L'influence de chacun de ces paramètres a été relevée au moins de façon qualitative dans la bibliographie, mais aucune étude systématique concernant la p-bromanile et en vue d'une optimisation n'a été relevée à ce jour.

## CHAPITRE II

### PREPARATION DES ELECTRODES ET METHODES DE MESURE DE LEURS PROPRIETES PHYSIQUES, ELECTROCHIMIQUES ET ENERGETIQUES.

Nous nous proposons dans ce chapitre de préciser le mode de préparation des électrodes et de décrire le principe et la mise en œuvre expérimentale des différentes méthodes employées pour déterminer leurs caractéristiques. Ces mesures portent sur les propriétés physiques de ces électrodes qui conditionnent la propagation des transformations électrochimiques, sur les caractéristiques électrochimiques intrinsèques des matériaux étudiés ainsi que les propriétés énergétiques des matériaux mis en œuvre dans ce type d'électrodes.

#### II-1 Préparation des électrodes

Nous avons utilisé des électrodes rigides décrites précédemment. Elles ont été préparées à partir d'un mélange de matière active organique (bromanile), de conducteur électronique (Noir d'acétylène ou Noir de fumée) et d'une petite quantité de téflon destinée à en améliorer la tenue mécanique. Chacun de ces constituants a été pris dans un état finement divisé. Le mélange ainsi obtenu a été soigneusement homogénéisé au mortier et des prélèvements de l'ordre de 300 mg ont été introduits dans un moule à pastiller de type Beckman de diamètre 13 mm. L'ensemble a été compacté par pressage pendant une dizaine de minutes à des valeurs allant de une à huit tonnes par cm<sup>2</sup>.

#### II-2 Propriétés physiques caractéristiques des électrodes

Les paramètres de constitution des électrodes susceptibles d'influer sur leurs propriétés énergétiques sont ceux qui peuvent modifier de façon importante l'apport d'électrons et de protons au sein du mélange réactionnel. Il est donc nécessaire de pouvoir caractériser les électrodes préparées par leur aptitude à assurer cet apport au voisinage de la matière active.

Toutefois, l'objectif des mesures n'est pas de connaître rigoureusement la mobilité électronique et protonique au voisinage des grains de matière active dans l'électrode en fonctionnement, mais d'obtenir des indications globales, comparables d'un échantillon à l'autre et aisément mesurables.

Nous avons donc cherché à caractériser nos échantillons d'une part, par leur conductivité électronique avant imprégnation par l'électrolyte de façon à nous assurer que nous ne sommes pas dans des conditions de chutes ohmiques prohibitives et d'autre part par leur capacité de rétention électrolytique (ou porosité) qui dans un matériau où la conductivité ionique ne peut être assurée que par la circulation de l'électrolyte par les pores s'avère importante.

## II-2-1 Mesure de la conductivité électronique des électrodes

### II-2-1-1 Types de conductivités

La conductivité d'une électrode de générateur est de manière générale la somme de deux termes (1,14,18,20) : la conductivité électronique et la conductivité ionique :

$$\lambda_T = \lambda_E + \lambda_I, \text{ où}$$

$\lambda_T$  = conductivité totale

$\lambda_I$  = conductivité ionique

$\lambda_E$  = conductivité électronique.

Les échantillons n'étant pas encore imprégnés, aucune espèce ionique n'est présente et donc :

$$\lambda_T = \lambda_E.$$

Le principe général des mesures consiste à appliquer une tension "U" aux bornes d'un échantillon et à mesurer l'intensité "I" qui le traverse. Les mesures de conductivité peuvent être effectuées soit en courant continu, soit en courant alternatif.

En courant continu, on peut mettre en évidence la polarisation de l'électrode due aux déplacements des espèces ioniques (si elles sont présentes) sous l'effet du champ électrique constant imposé et mesurer ainsi la conductivité purement électronique résiduelle après une polarisation totale (1,21,22).

En courant alternatif, les phénomènes de polarisation sont atténués et on mesurera la conductivité globale de l'échantillon, somme des conductivités électronique et ionique.

Comme il n'y a pas de conductivité ionique, nos matériaux étant constitués d'espèces moléculaires seulement, leur conductivité sera uniquement de nature électronique.

Nous avons choisi de travailler en courant alternatif. Les électrodes étant soumises à une tension "U", elles sont traversées par une intensité "I" et on peut en déduire la résistance "R" de l'échantillon :

$$R = \frac{U}{I} .$$

#### II-1-1-2) méthode expérimentale de mesure

Les électrodes ont été préparées selon la méthode décrite précédemment. Elles ont été introduites dans une cellule de conductivité à contact de mercure du type de celle mise au point par L.T.YU et collaborateurs (23) mais simplifiée (figure II-1).

Nous avons effectué les mesures à une fréquence de 50 Hz avec un conductimètre Tacussel C. D. 6N ; l'étalonnage de l'appareil a été préalablement réalisé avec des résistances de référence AOIP. L'appareil utilisé permet de lire soit la résistance "R", soit la conductance équivalente  $C = 1/R$  de l'échantillon. En mesurant son épaisseur "e" et sa surface

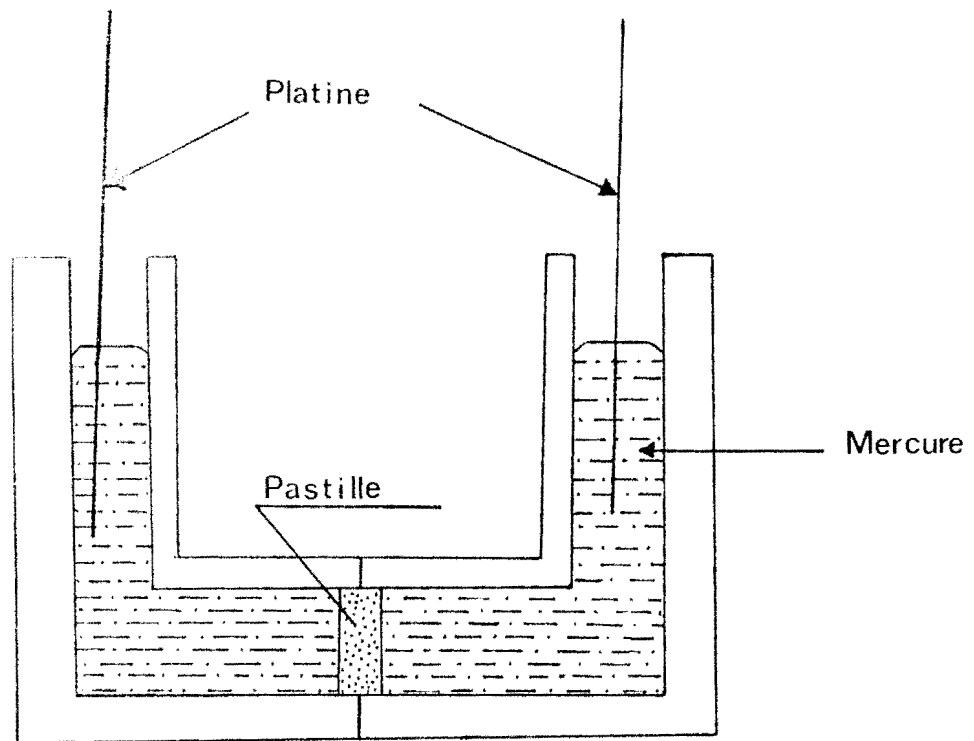


Figure 11.1 : Cellule de mesure de la conductivité électronique des échantillons.

apparente " $\lambda$ ", on peut le caractériser par la valeur de sa conductivité moyenne apparente :

$$\lambda = C * (e / S).$$

### II-2 Mesure de la capacité de rétention électrolytique

Nous avons choisi afin de mesurer une grandeur aisément accessible caractérisant l'imprégnation de l'échantillon par l'électrolyte d'assimiler la capacité de rétention électrolytique à la quantité d'électrolyte retenue dans une électrode donnée et rapportée à un gramme d'électrode sèche.

Les électrodes, préparées selon la méthode adoptée pour l'étude de la conductivité, sont conditionnées pendant 24 heures dans une solution normale d'acide sulfurique. Les pastilles sont ensuite retirées et l'électrolyte déposé sur ses faces est éliminé avec du papier filtre. Elles sont enfin pesées à l'échelle analytique. Si " $M_0$ " était la masse de la pastille sèche (en milligrammes), " $M$ " la masse de l'électrode imprégnée (en milligrammes), la capacité de rétention électrolytique  $\mu$  exprimée en milligrammes d'électrolyte par gramme de pastille sèche peut être obtenue au moyen de la relation :

$$\mu = \frac{M - M_0}{M_0} * 1000.$$

### II-3 Détermination des caractéristiques électrochimiques et énergétiques des matériaux

Les électrodes à pâte de carbone sont principalement utilisées pour étudier les caractéristiques électrochimiques et énergétiques des composés électroactifs insolubles ou peu solubles dans l'électrolyte considéré.

Pour cela, la chronoampérométrie et/ou la chronopotentiométrie permettent d'apprécier aisément les grandeurs électrochimiques et énergétiques des composés à

l'état solide d'origine minérale (1,20,24,25,26) ou organique (1,16,20,27,28).

Ces électrodes contenant des composés solides organiques, ces derniers ne peuvent diffuser ni au sein de l'électrode, ni dans la solution électrolytique. Il importe cependant que tous les sites réactionnels définis par la matière active soient accessibles aux espèces nécessaires à la réaction électrochimique : les protons et les électrons. Cette possibilité existe pour la structure de l'électrode proposée du fait de la présence d'un conducteur électronique et de la porosité des échantillons qui s'imprègnent de solution électrolytique. Les grandeurs électrochimiques et énergétiques caractéristiques de ces électrodes sont respectivement le potentiel électrochimique, la capacité d'oxydo-réduction et enfin la réversibilité.

## II-1 - Généralités sur les méthodes d'investigation utilisées

### II-1-1 - Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence, variant avec le temps suivant une loi définie à l'avance. On peut suivre les variations concomitantes de l'intensité et du potentiel qui se traduisent par des courbes Intensité-Potentiel ( $I = f(E)$ ), automatiquement enregistrées (figure II-2-a)) et dont l'allure générale est présentée à la figure II-3.

Nous nous sommes intéressés à la chronoampérométrie linéaire où la loi de variation est donnée par une loi du type:

$$E = E_i + vt, \text{ où:}$$

$E$  = potentiel de l'électrode à l'instant  $t$ ,

$E_i$  = potentiel initial,

$v$  = vitesse de balayage.



Nous nous sommes travaillé en balayage cyclique sur l'ensemble du domaine d'électroactivité de l'électrode dans le milieu électrolytique.

Les vitesses de balayage choisies l'ont été en fonction des données bibliographiques afin d'obtenir des résultats reproductibles en un temps relativement court, tout en minimisant l'importance des courants résiduels.

### II-1-1-2 Chronopotentiométrie

Cette méthode consiste à suivre l'évolution du potentiel pris par l'électrode de travail (contenant la matière active à étudier), lorsqu'elle est traversée par un courant d'intensité  $I$  imposée. Pour notre part, nous avons choisi d'effectuer nos mesures à densité de courant constante. Les résultats sont portés sur un diagramme  $E = f(Q)$ , où  $Q$  est la quantité d'électricité ayant traversé le circuit de l'électrode du début de l'expérience à l'instant  $t$  ( $Q = I.t$ ) (fig. II-2b). Les tracés ont été effectués pour différentes intensités imposées en effectuant des cycles d'oxydation et de réduction.

L'allure générale des courbes chronopotentiométriques est donnée par la figure II-4.

### II-2 Détermination expérimentale des caractéristiques électrochimiques et énergétiques des électrodes

Les caractéristiques électrochimiques théoriques propres aux matières actives étudiées à l'état solide sur l'électrode de carbone en présence d'un électrolyte aqueux protoné de nature et de concentration données sont : le potentiel d'équilibre du système électrochimique considéré, ainsi que la rapidité et la réversibilité théorique de ce système dans les conditions de mise en oeuvre expérimentale.

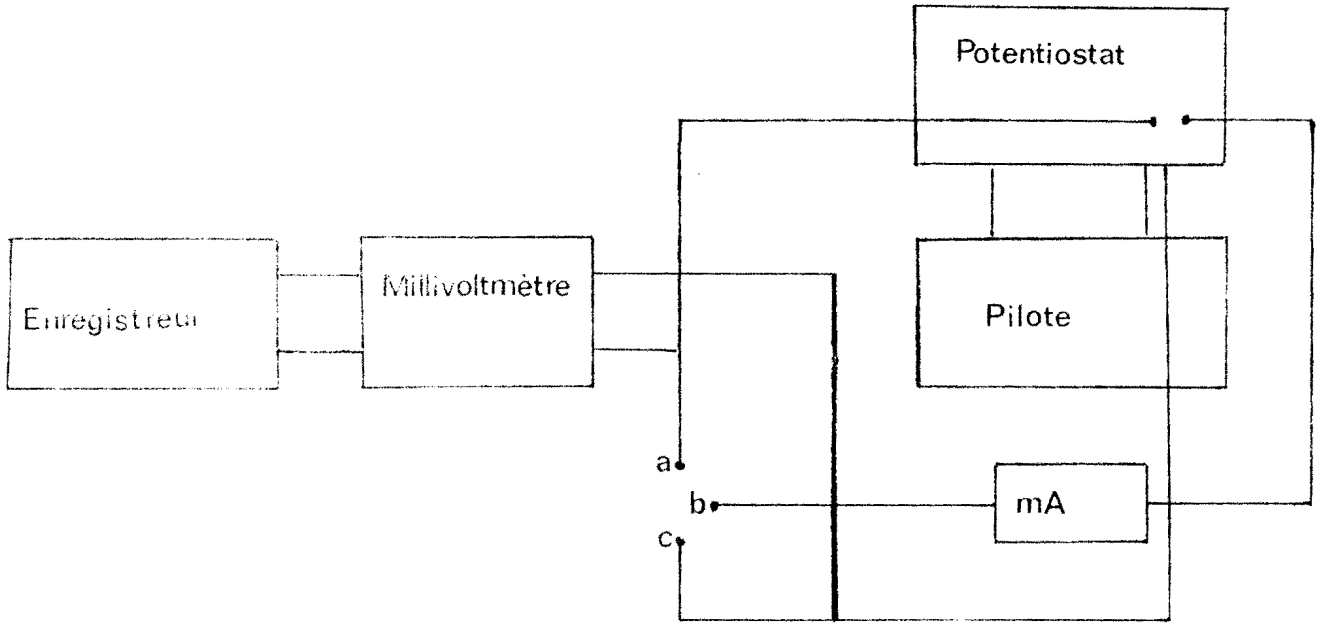
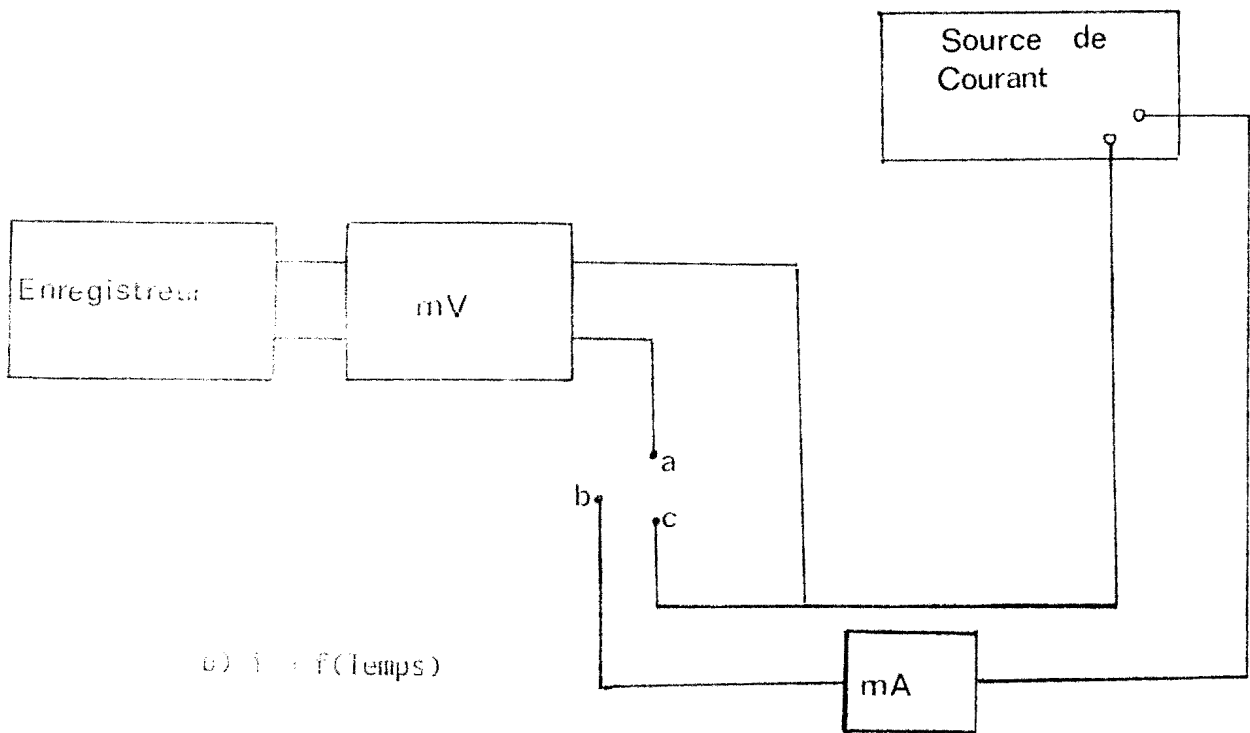
a)  $i = f(E)$ b)  $i = f(\text{Temps})$ 

Figure 11.2 Montages électriques pour le tracé des courbes.

a. Electrode de référence

b. Electrode auxiliaire

c. Electrode de travail

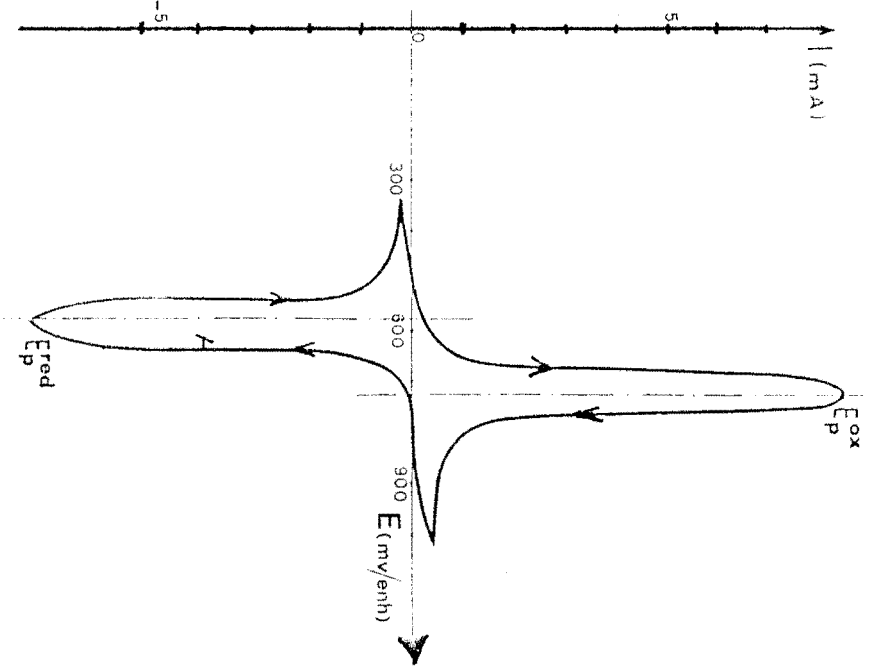


Figure 11.3 : Allées galvaniques d'une sonde  
chronopotentiométrique

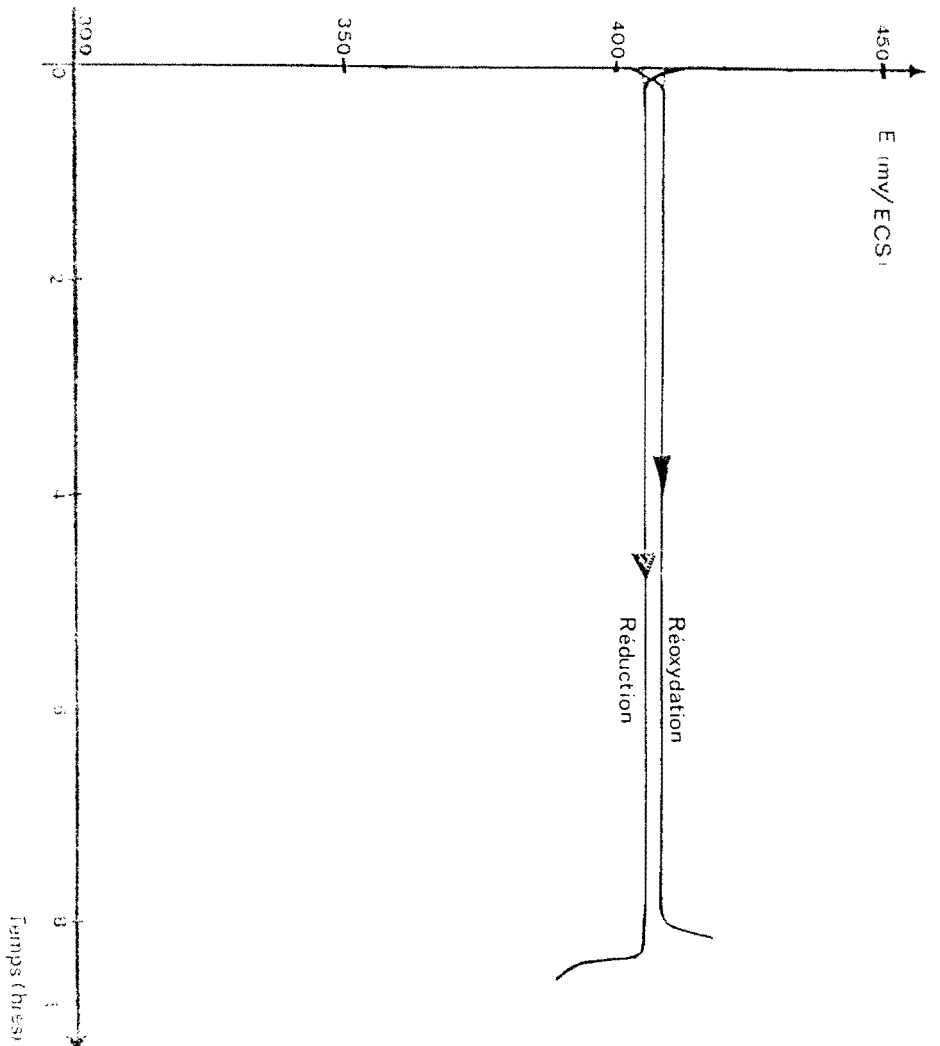


Figure 11.4 : Allées galvaniques d'une sonde  
chronopotentiométrique

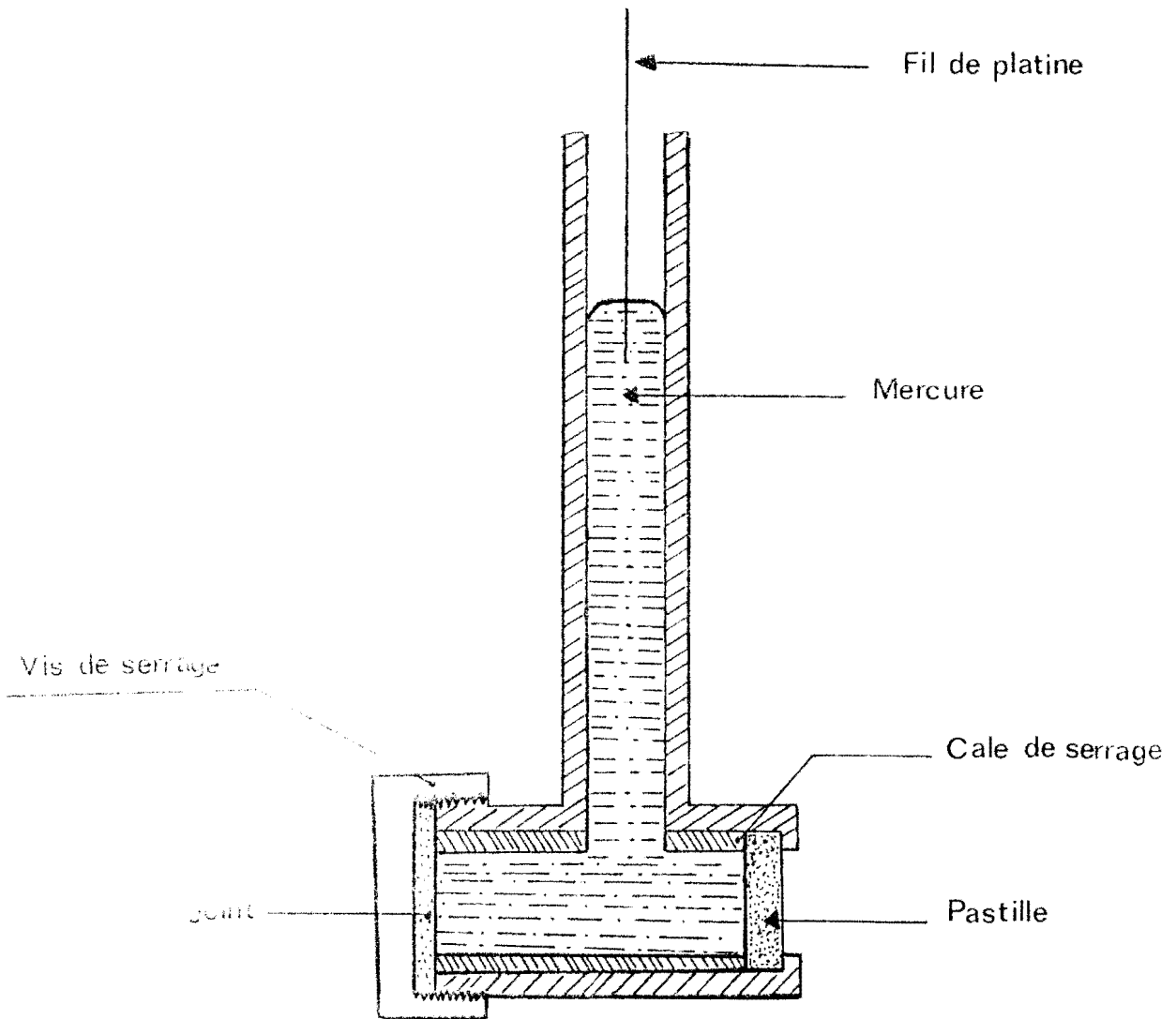


Figure 11.5 : Cellule électrochimique de mesure

### II-3-2-1 Mesure des potentiels d'équilibre des systèmes Électrochimiques

Des études récentes portant sur ce type d'électrodes ont montré (1,20,27,29) que, quel que soit le type de carbone utilisé, sous un conditionnement électrolytique donné, le potentiel d'équilibre du système électroactif étudié est donné par :

$$E_{\text{éq}} = \frac{1}{2} ( E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}} )$$

$E_p^{\text{ox}}$  et  $E_p^{\text{red}}$  sont les potentiels des sommets des pics d'oxydation et de réduction apparaissant sur les courbes chronoampérométriques (fig. II-3).

Cette valeur peut également être obtenue par interruption d'un cycle chronopotentiométrique et stabilisation du potentiel à  $i = 0$  au cours d'une réduction ou d'une oxydation. Si dans ce cas, on appelle respectivement  $E_0^{\text{ox}}$  et  $E_0^{\text{red}}$  les potentiels mesurés à intensité nulle après interruption d'un cycle de réduction et d'oxydation, la valeur moyenne  $( E_0^{\text{ox}} + E_0^{\text{red}} ) / 2$  est toujours très voisine du potentiel d'équilibre  $E_{\text{éq}}$  défini précédemment et peut lui être assimilée aux incertitudes de mesure près (1,20,30).

On aurait pu aussi obtenir ce potentiel d'équilibre sur les courbes chronoampérométriques, en repérant les valeurs  $E_0^{\text{ox}}$  et  $E_0^{\text{red}}$  enregistrées à la traversée de l'axe des tensions (à intensité nulle) en passant de réduction à oxydation et inversement. Cette méthode est malheureusement rendue peu précise par l'apparition de courants capacitifs et résiduels et aussi par l'interférence du système de l'oxygène (14) (cf III-4-1-1). C'est pourquoi nous n'en ferons pas nôtre dans ce travail.

## II-2-2-2) Caractéristiques énergétiques effectives des électrodes

Les électrodes envisagées sont caractérisées :

- d'abord, par les capacités faradiques effectives qui sont recueillies et qui sont sensiblement inférieures aux capacités théoriques correspondant à la conversion totale de la matière active comprise dans l'électrode ;

- ensuite, par la réversibilité apparente de l'électrode qui se traduit, pour un régime donné de charge suivie de décharge, par un écart plus ou moins important des potentiels de fonctionnement en charge et en décharge ainsi que par les écarts entre les capacités faradiques de réduction et d'oxydation ;

- enfin, par la reproductibilité au cours des cycles de ces différentes valeurs.

Ces différentes caractéristiques ont été mesurées à partir des cycles chrono-potentiométriques.

### II-2-2-3) mesure des capacités apparentes des électrodes

Les capacités apparentes des électrodes peuvent être déterminées aussi bien à partir des courbes chronoampérométriques que chronopotentiométriques.

A partir des courbes chronoampérométriques, on peut évaluer les quantités d'électricité mises en jeu lors des transformations électrochimiques par intégration, c'est-à-dire par une détermination de la surface des pics. Cette méthode est peu précise du fait de l'importance des courants résiduels pour les vitesses de balayage adoptées et de l'interférence du système de l'oxygène. La méthode sera cependant utilisée lors de l'étude de l'influence de la température (chap. III) où nous utiliserons la vitesse de balayage la plus faible que nous puissions avoir avec notre appareil afin de minimiser l'importance des courants résiduels et séparer le pic de l'oxygène.

A partir des courbes chronopotentiométriques, l'évaluation des capacités est plus aisée et plus précise, car elle se limite à une mesure de la longueur des paliers correspondant aux transformations électrochimiques considérées

Ces transformations électrochimiques s'effectuant à courant constant, les quantités de coulombs de conversion seront données par la relation :

$$Q = I.t$$

Les capacités peuvent être exprimées en coulombs, soit par gramme de matière active soit par gramme d'électrode.

#### II-3-2-2-1 Détermination de la réversibilité apparente des électrodes

Les courbes chronopotentiométriques enregistrées présentent des paliers horizontaux au cours des phases de réduction et d'oxydation des matières actives. Il est alors aisé de mesurer l'écart de polarisation  $\Delta E$  qui représente la différence entre les potentiels mesurés sur ces deux paliers lors d'un cycle de charge et de décharge réalisé à une intensité donnée.

Pour apprécier les rendements effectifs en charge et en décharge, nous avons évalué les capacités mises en jeu lors de deux transformations consécutives et nous avons calculé leur rapport.

Un système électrochimique sera d'autant plus réversible que l'écart de polarisation est faible et les capacités de charge et de décharge comparables.

#### II-3-2-2-3 Reproductibilité des performances énergétiques des électrodes

Pour étudier la reproductibilité des performances énergétiques des électrodes, nous avons réalisé des séries de cycles successifs sur une même électrode et à un même régime de charge et de décharge. L'on a ensuite étudié l'évolution des

grandeurs définies précédemment au cours de ces séries de cycles.

### II-5) Mise en œuvre expérimentale

Les électrodes constituées de pastilles dont la préparation a été décrite précédemment ont été introduites dans des cellules électrochimiques de travail permettant d'assurer un contact électrique sur l'une des faces de l'échantillon et protonique sur l'autre. Ces cellules sont du type de celles présentées par de nombreux auteurs pour des études analogues (1, 14, 16, 18, 20) (fig. II-5).

Le dispositif expérimental est constitué par un récipient en verre Pyrex, contenant l'électrolyte dans lequel plonge le système électrochimique de mesure à trois électrodes : l'électrode de travail, l'électrode de référence ( au calomel saturé en  $\text{AgCl}$ , "ECS":  $245\text{mV/ENH}$  ou à l'argental, "Ag/AgCl, KCl 3M" :  $261\text{mV/ENH}$ ) et une contre-électrode constituée d'un fil de platine enroulé.

L'électrode de travail est contenue dans une cellule constituée d'un tube en P (fig. II-5). La pastille est insérée entre une nappe de mercure jouant le rôle de collecteur de courant et la solution électrolytique, le contact avec le circuit extérieur étant assuré par un fil de platine plongeant dans le mercure.

Le contrôle et la mesure des grandeurs électrochimiques et énergétiques de l'électrode de travail ont été assurés par les appareils suivants :

- en chronoampérométrie, la tension est délivrée par un potentiostat Tacussel de type PJT 120. Le balayage linéaire du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est rendu possible par un Pilote Tacussel type GSTP4. Les enregistrements réalisés simultanément en tension et en intensité sont effectués sur une table traçante Seframe [Y=f(X)] ce qui permet d'enregistrer automatiquement le tracé des courbes intensité - potentiel;



- en chronopotentiométrie, nous avons utilisé un générateur de courant continu du type 225 Current Source, un multimètre DM40. L'enregistrement automatique des courbes  $E = f(t)$  a été réalisé soit sur un LINSEIS L6512, soit sur un FSCA 31.

## CHAPITRE III

## ETUDE DE L'ELECTRODE DE PARA-BROMANILE

Nous rappellerons dans ce chapitre les caractéristiques théoriques du matériau retenu et le fonctionnement de l'électrode en tant que générateur électrochimique secondaire. Nous déterminerons ensuite les caractéristiques physiques et énergétiques des électrodes. Cette étude sera faite en fonction des paramètres de constitution et de conditionnement qui peuvent être aisément contrôlés.

Nous faisons également une brève incursion dans la cinétique électrochimique pour déterminer les coefficients de transfert afin de nous assurer qu'à l'instar des réactions mettant en jeu la chloranile, la réaction de la para-bromanile correspond bien à un mécanisme biélectronique. Nous expliciterons aussi la nature de la surtension par une détermination de l'énergie d'activation effective.

### 11.1 - Caractéristiques électrochimiques théoriques de l'électrode

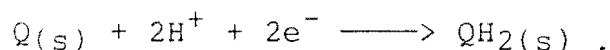
Peu de publications parlent de la p-bromanile en tant qu'électrode de générateur électrochimique. Nous avons cependant relevé dans la bibliographie (14) le potentiel d'équilibre mesuré en milieu benzénique qui est de 756 mV/ENH. Ce potentiel est donc supérieur à celui de la chloranile mesuré en milieu hydroalcoolique (713 mV/ENH) si souvent utilisé comme cathode de générateur électrochimique secondaire (1,20).

La capacité théorique, si l'on admet le mécanisme biélectronique du couple tétra-bromo-para-benzoquinone / tétra-bromo-para-benzoquinol est de 455,5 coulombs par gramme de matière active.

Ces valeurs justifient l'intérêt porté à ce couple en tant qu'électrode positive de générateur électrochimique comparé à l'accumulateur classique au plomb.

### III-2 Fonctionnement de l'électrode dans un accumulateur

L'électrode considérée devant jouer le rôle de cathode, la réaction qui a lieu en régime de décharge dans un générateur électrochimique secondaire correspond à une réduction de la p-bromanile (Q) selon la réaction suivante, que nous admettrons:



Elle nécessite un contact triple matière active -électron-proton. En régime de charge, la réaction est l'inverse de la précédente:



A l'état initial, la bromanile se trouve à l'état oxydé, ce qui correspond à l'état chargé de cette électrode. Son fonctionnement dans un accumulateur ne nécessite donc pas en principe une opération de décharge préalable.

Le fonctionnement de cette électrode dans un accumulateur étant défini, nous pouvons envisager l'étude des propriétés physiques: conductivité électronique et capacité de rétention électrolytique qui sont les premiers paramètres de l'optimisation d'une électrode à pâte de carbone.

### III-3 Etude des propriétés physiques

Nous nous proposons ici d'analyser l'influence des différents paramètres de constitution des électrodes qui sont susceptibles d'influer sur leurs propriétés physiques: la teneur en téflon, la proportion des deux autres constituants et la pression de pastillage.

#### III-3-1 Détermination de la teneur en téflon

Le téflon, dont le rôle est de conférer une bonne tenue mécanique à l'échantillon est quasiment dénué de toute

conductivité. Sa teneur doit être minimale, tout en assurant une bonne tenue mécanique de l'échantillon.

L'expérience nous a cependant montré que nous ne pouvions pas avoir une bonne tenue mécanique avec des teneurs en téflon inférieures à 5%.

Toutes les pastilles que nous préparerons par la suite seront donc compactées avec une proportion de téflon de 5% en masse.

### III-3-2 Conductivité électronique des électrodes

Comme nous l'avons indiqué au chapitre II, nous avons choisi de mesurer la conductivité électronique des échantillons avant leur imprégnation par l'électrolyte. Nos électrodes étant constituées uniquement d'espèces moléculaires, leur conductivité est essentiellement de nature électronique.

Comme indiqué dans le chapitre précédent, les pastilles devaient être préparées avec un conducteur électronique pour réaliser une bonne mobilité des électrons.

Les conducteurs généralement utilisés sont à base de carbone. Nous avons limité notre étude à deux d'entre eux: le noir d'acétylène (NA) et le noir de fumée (NF) qui, du fait de leurs caractéristiques physiques particulières (surface spécifique, granulométrie,...), se sont révélés être les meilleurs du point de vue de la conductivité électronique (1).

#### III-3-2-1 Influence de la pression de pastillage

La pression de pastillage étant susceptible de modifier la compacité des électrodes et donc leur conductivité électronique nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur des échantillons de composition: 5% de téflon - 47,5% de MA - 47,5% de NA ou NF.

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III-1 et portées sur la figure III-1.

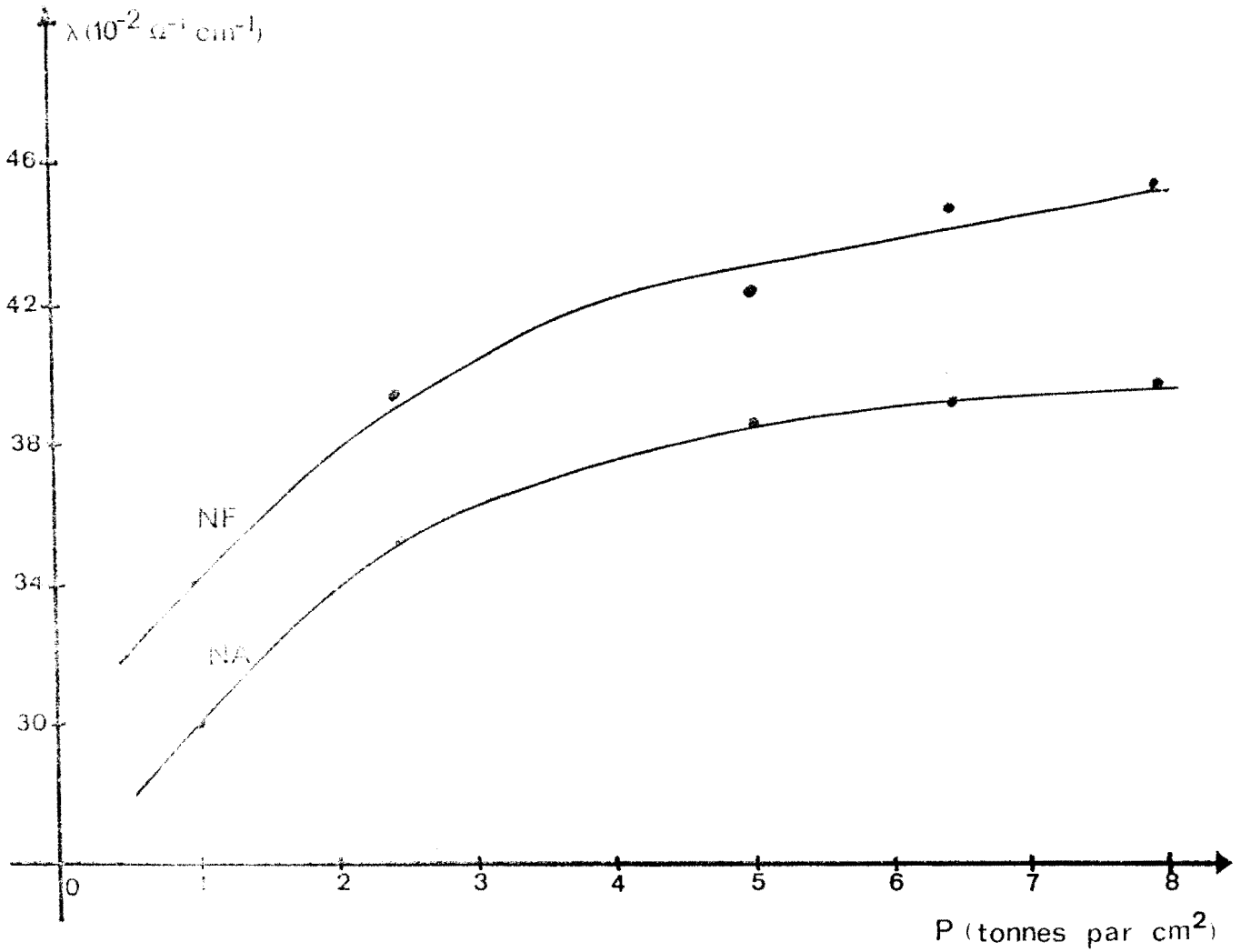


Figure III.1 : Evolution de la conductivité des électrodes de  $p$ -Bromanile en fonction de la pression de pastillage

On constate que la conductivité augmente sensiblement avec la pression de pastillage jusqu'à environ 5 tonnes par  $\text{cm}^2$ , puis devient pratiquement constante à partir de  $6,5 \text{ t/cm}^2$ .

|             | P, $\text{t/cm}^2$                     | 1     | 2,5   | 5     | 6,5   | 8     |
|-------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| NOIR        | $\kappa$ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ | 0,57  | 0,48  | 0,44  | 0,41  | 0,40  |
| D'ACETYLENE | $\delta$ , mm                          | 1,7   | 1,7   | 1,7   | 1,6   | 1,6   |
|             | $\kappa$ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ | 0,298 | 0,354 | 0,386 | 0,390 | 0,400 |
| NOIR        | $\kappa$ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ | 0,50  | 0,43  | 0,40  | 0,38  | 0,35  |
| De          | $\delta$ , mm                          | 1,7   | 1,7   | 1,7   | 1,7   | 1,6   |
| POMME       | $\kappa$ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ | 0,340 | 0,395 | 0,425 | 0,447 | 0,457 |

Tableau 11-1 : Conductivité des électrodes de p-bromanile en fonction de la pression de pastillage

Ces variations de la conductivité d'une électrode avec la pression ont déjà été observées et rattachées aux contacts intergranulaires au sein de l'électrode (1,14,20,27). Ces contacts sont d'autant plus intimes que la pression est élevée.

On constate également que la conductivité des pastilles contenant 40 % est supérieure à celle des électrodes contenant 30 %.

### 11-3-3-1 Influence de la proportion des constituants

Sur le plan énergétique, il est important de travailler avec des électrodes contenant des pourcentages de matière active aussi élevés que possible, puisque la capacité de charge et/ou de décharge ainsi que l'énergie massique sont souvent rapportées à la masse de matière active (pour des considérations économiques).

Toutefois, ce matériau étant un mauvais conducteur électronique, il peut apparaître, une très forte résistance aux fortes teneurs en matière active, ce qui pourrait limiter le processus de propagation de la transformation électrochimique.

|    | 4MA                                    | 15    | 25    | 35    | 45   | 55    | 65    | 75    | 85    |
|----|--|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|    | 8NA ou NF                              | 80    | 70    | 60    | 50   | 40    | 30    | 20    | 10    |
| MA | R, $\Omega$                            | 0,45  | 0,45  | 0,42  | 0,40 | 0,45  | 0,48  | 0,50  | 0,54  |
|    | e, mm                                  | 2,2   | 2,0   | 1,8   | 1,4  | 1,3   | 1,2   | 1,1   | 1,0   |
|    | $\lambda \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ | 0,489 | 0,444 | 0,429 | 0,35 | 0,289 | 0,25  | 0,22  | 0,185 |
| NF | R, $\Omega$                            | 0,39  | 0,40  | 0,40  | 0,38 | 0,36  | 0,38  | 0,43  | 0,50  |
|    | e, mm                                  | 2,2   | 2,1   | 1,9   | 1,7  | 1,4   | 1,2   | 1,1   | 1,0   |
|    | $\lambda \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ | 0,504 | 0,525 | 0,475 | 0,45 | 0,389 | 0,316 | 0,256 | 0,192 |

Figure III-2 : Conductivité des électrodes de p-bromaniline en fonction du pourcentage de MA

Les mesures effectuées et portant sur des pastilles contenant 5% de téflon et compactées à  $6.5 \text{ t/cm}^2$  figurent dans le tableau III-2 et sont traduites par la figure III-2.

On constate que la conductivité électronique diminue avec la teneur en matière active. Ce phénomène a déjà été observé antérieurement (1,14,20) et était prévisible car l'augmentation du pourcentage de matière active correspond à une diminution de la proportion du conducteur électronique, constituant essentiel qui confère à la pastille sa conductivité.

Toutes les résistances mesurées sont inférieures à un ohm, valeur faible, réalisable dans les accumulateurs classiques (1,14,20).

Nous constatons encore que le noir de fumée présente de meilleures dispositions du point de vue de la conductivité électronique que le noir d'acétylène.

Cependant, la conductivité électronique ne constitue pas à elle seule un critère suffisant pour préjuger du conducteur le mieux indiqué. Il est nécessaire d'étudier au préalable la capacité de rétention électrolytique qui, elle, permet d'apprécier l'apport protonique au sein de la matière active.

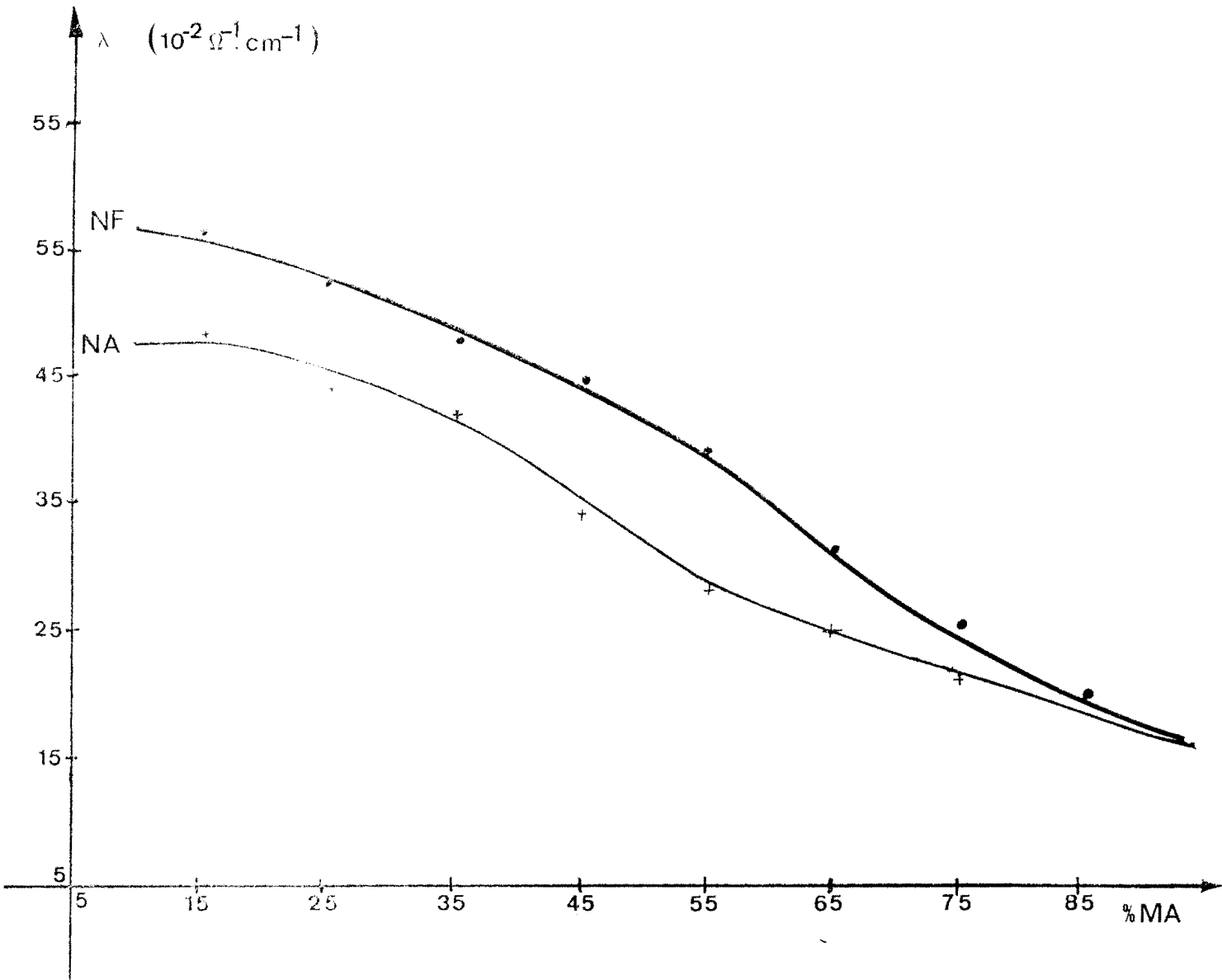


Figure III.2: Variation de la conductivité des électrodes de p-Bromanile en fonction du pourcentage de matière active



### III-3-3 Capacité de rétention électrolytique (porosité) des électrodes

Comme dans le paragraphe précédent, nous étudierons l'influence de la pression de pastillage ainsi que celle de la proportion des autres constituants sur la capacité de rétention électrolytique.

#### III-3-3-1 Influence de la pression de pastillage

L'augmentation de la pression de pastillage devrait avoir pour effet d'augmenter la compacité des électrodes et donc de diminuer la réaction de vide dans le volume de la pastille.

Pour réaliser cette étude, nous avons préparé des pastilles de composition:

15% de noir  
50% de noir NP  
35% de téflon

Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure III-

On remarque d'abord une variation sensible de la porosité comme lors de l'étude de la conductivité en fonction de la pression de pastillage, jusqu'à  $5 \text{ t/cm}^2$ , et qu'ensuite, au delà, la pression n'a pratiquement plus d'influence sur la capacité de rétention électrolytique.

D'autre part, aux faibles pressions, le noir de fumée s'avère nettement plus poreux que le noir d'acétylène, cette différence de porosité s'amenuisant toutefois aux fortes pressions.

#### III-3-3-2 Influence de la proportion des constituants

Les expériences ont été menées sur des échantillons d'environ 30 mg comprenant 5% de téflon et dont on a fait varier le pourcentage en matière active de 15 à 85%, la pression de pastillage étant de  $5,5 \text{ t/cm}^2$ .

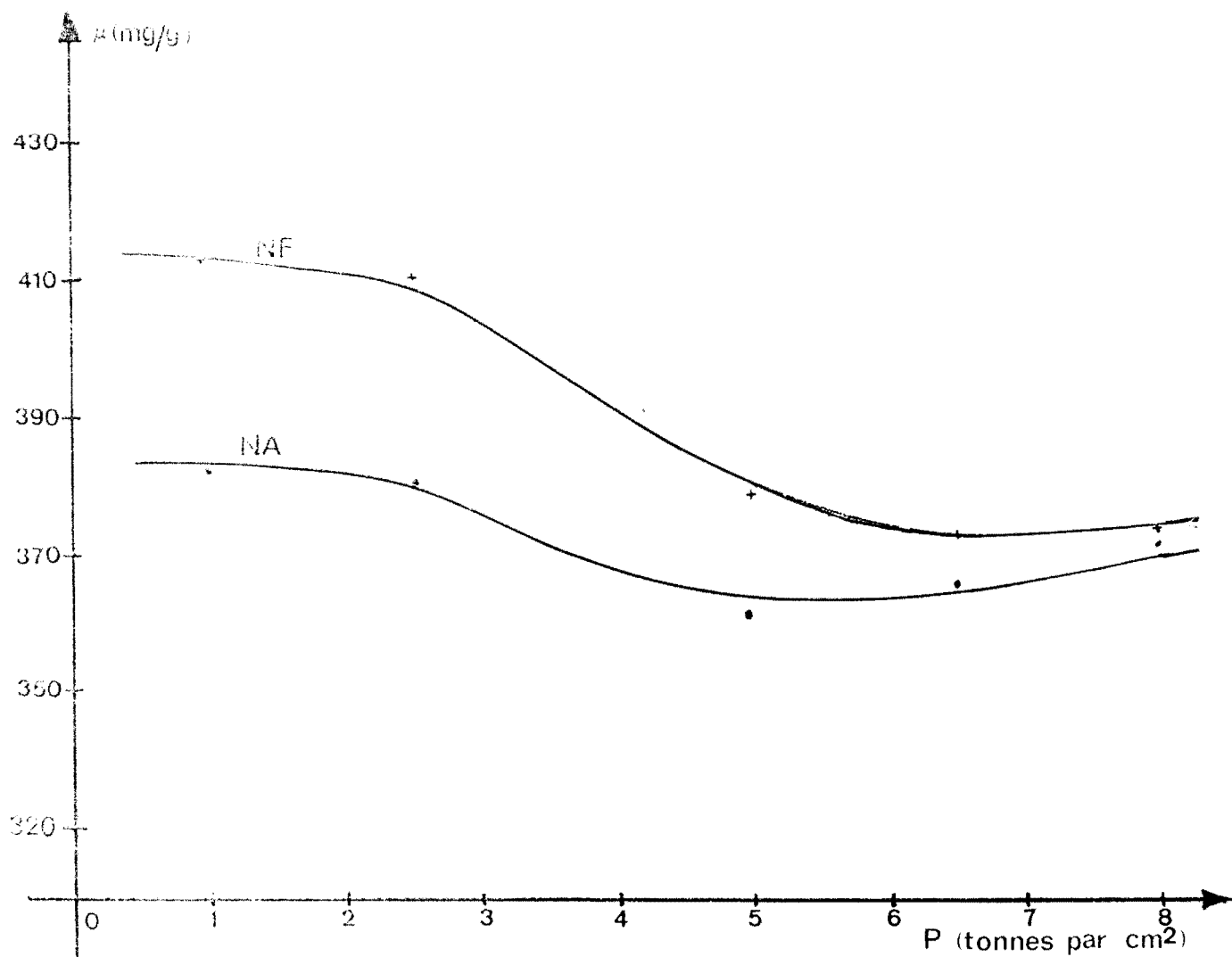


Figure III-3: Variation de la porosité des électrodes de  $p$ -Bromanile en fonction de la pression de pastillage

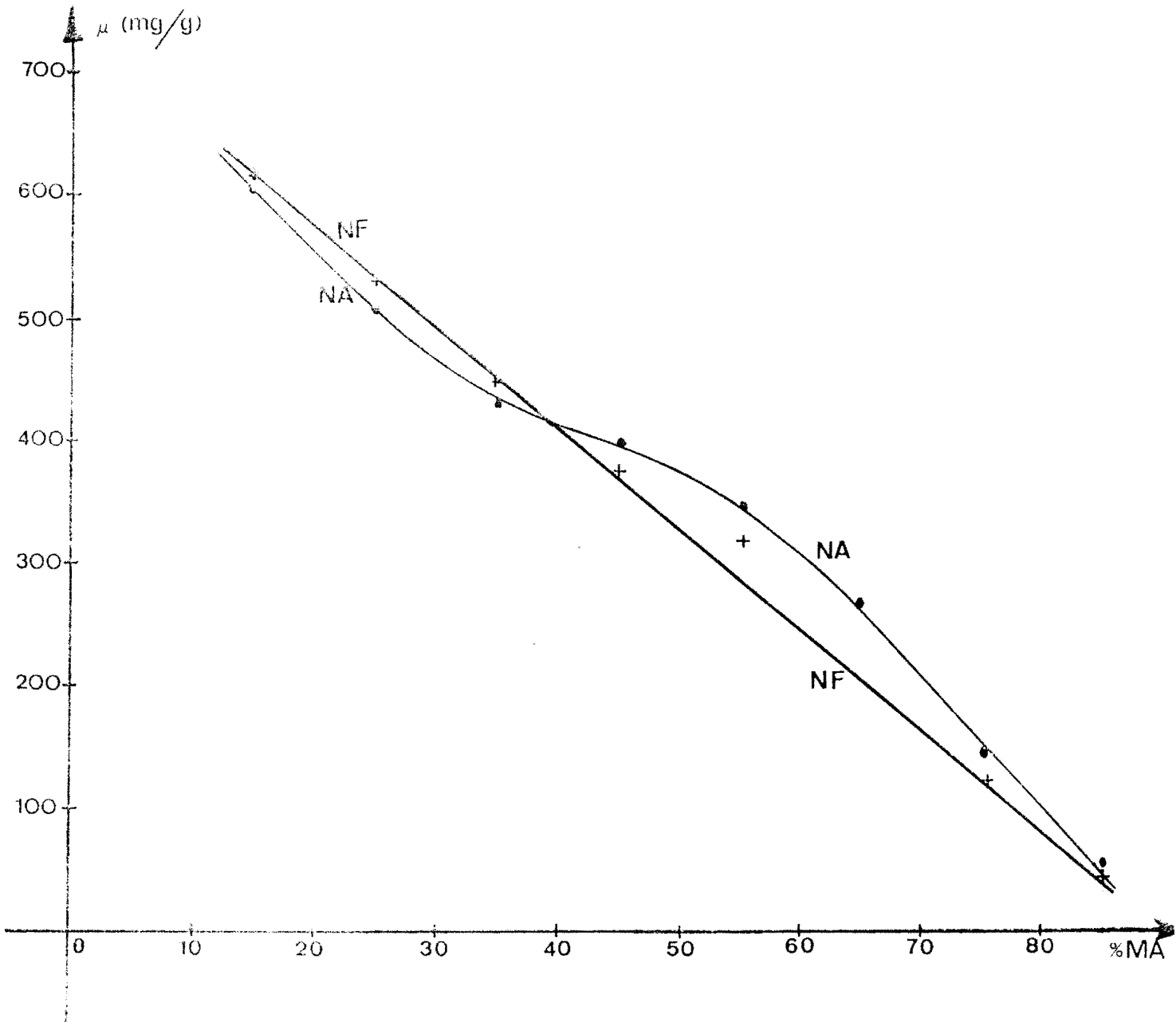


Figure III.4 : Variation de la porosité des électrodes de P-Bromanile en fonction du pourcentage de MA

Il apparaît sur la figure III-4 une diminution de la porosité quand le pourcentage de matière active croît, ce qui confirme les constatations et interprétations faites lors de l'étude de la conductivité électronique.

Il reste que, entre le noir d'acétylène et le noir de fumée, la différence de porosité n'est pas significative.

### III-5- Conclusion de l'étude physique

L'analyse des différentes courbes montre d'une part, que la conductivité électronique des électrodes est plus élevée si la matière active est associée au noir de fumée. Dans tout le domaine de pourcentage de matière active exploré (15-85%), nous ne notons pas de résistances prohibitives. Elle montre d'autre part que la différence des valeurs de la capacité de rétention électrolytique des électrodes aussi bien à base de NA que de NF n'est pas significative, malgré la nette différence des surfaces spécifiques (EET):  $58 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le NA et  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le NF (1).

L'étude des propriétés physiques ne permet donc pas de choisir entre les deux conducteurs. Une étude des caractéristiques énergétiques et électrochimiques va être envisagée.

Nous avons noté toutefois que la pression de pastillage fait décroître la porosité à l'inverse de son effet sur la conductivité électronique qui augmente jusqu'à environ  $6 \text{ t}/\text{cm}^2$  pour demeurer pratiquement constante au-delà de cette valeur.

Aussi dans la suite de notre travail, nous compacterons nos pastilles à une force pressante de  $6,5 \text{ tonnes par cm}^2$ .

## III-4 Propriétés énergétiques et électrochimiques des Electrodes

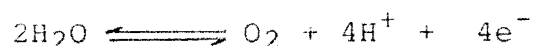
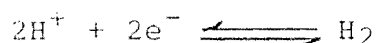
### III-4-1 Chronoampérométrie

On se propose dans cette première technique expérimentale, de tracer des courbes représentant les variations de l'intensité traversant l'électrode de travail lorsqu'on lui impose un potentiel variant avec le temps de façon linéaire.

L'intérêt de cette méthode n'est pas d'étudier quantitativement la réactivité du système électrochimique. C'est surtout son aspect qualitatif qui est fondamental. Lors de l'étude de réactions successives ou simultanées (réactions chimiques associées aux réactions électrochimiques), cette méthode permet de détecter les étapes intermédiaires et de préciser par ailleurs si elles sont chimiques ou électrochimiques.

Elle permet également d'apprécier les valeurs approximatives des potentiels standard des couples Redox et la réversibilité du système électrochimique.

La réactivité du système étudié dans l'électrode se manifeste lors du tracé des courbes Intensité-Potentiel par des pics en oxydation comme en réduction. Ces courbes correspondent au balayage de la totalité du domaine d'électroactivité du solvant (l'eau), dont les limites sont dues à la réduction des protons d'une part, et à l'oxydation du solvant d'autre part, suivant les réactions:



Les potentiels électrochimiques correspondants (en V/ENH) s'expriment par (14) :

$$E = 0,00 - 0,059 * \text{PH}$$

$$E = 1,23 - 0,059 * \text{PH} ,$$

si les pressions de l'hydrogène et de l'oxygène sont égales à une atmosphère.

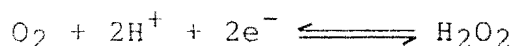
En dehors de ces bornes du domaine d'électroactivité, nous devons chercher à voir s'il n'y a pas de réactions autres que celles de la matière active étudiée, puisque l'électrode contient un conducteur électronique susceptible de donner lieu à une réaction redox dans le domaine exploré. C'est dans cette optique que nous envisageons l'étude chronoampérométrique des conducteurs électroniques seuls.

### III-3-1-1 Etude des conducteurs électroniques seuls

Nous avons tracé des courbes  $I = f(E)$  pour des pastilles de 100 mg contenant 10% de téflon et 90% de matière active (NA ou NF) compactées à  $0,5 \text{ t/cm}^2$  et conditionnées dans une solution normale d'acide sulfurique. Le dégazage est effectué par agitation magnétique.

Pour les deux types de conducteurs, nous notons (figure III-11) que les pics apparaissent pratiquement au même potentiel (entre 400 et 600 mV/ECS en oxydation et entre 300 et 500 mV/ECS en réduction) pour les deux vitesses de balayage.

Ces pics sont dus à la transformation électrochimique de l'oxygène adsorbé dans les pores du conducteur (14) suivant la réaction:



Le potentiel normal de ce système est égal à 682 mV/ENH (14), soit 437 mV/ECS.

Lors d'un balayage dans le domaine d'électroactivité de l'eau, ces pics pourront, selon les conditions (vitesse de balayage, température, agitation), être identifiés et séparés des autres pics.

La surface du pic est plus étendue dans le cas du noir d'acétylène que dans le cas du noir de fumée. Ceci semble

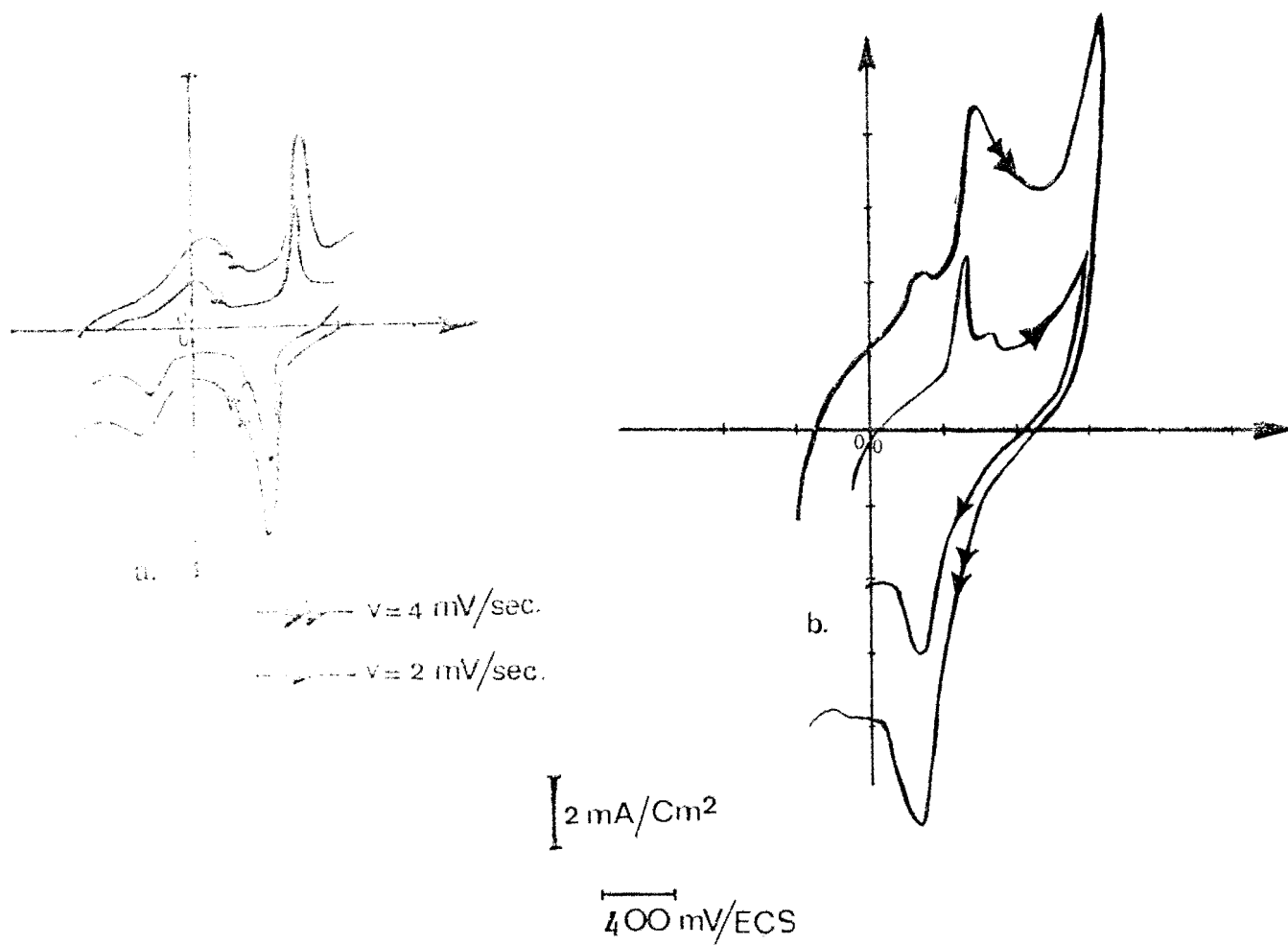


Figure 111.5 : Courbes chronoampérométriques des conducteurs

seuls.

a. Ni

b. NiH

indiquent que le NA a adsorbé une plus grande quantité d'oxygène que le NF, phénomène devant être dû à la différence des surfaces spécifiques.

### III-5 - Aspect général et interprétation des courbes

La cinétique de notre matière active se traduit lors du tracé des courbes Intensité - Potentiel par l'apparition de deux pics, l'un en oxydation, l'autre en réduction. L'allure des courbes est semblable d'un conducteur à l'autre. Les figures III-5 (a) et b) montrent deux exemples de courbes ( $i = f(E)$ ) à différentes vitesses de balayage, l'un en utilisant le NA comme conducteur et l'autre le NF, en milieu acide sulfurique normal.

Ces courbes sont obtenues en réduisant d'abord le matériau organique en partant du potentiel mesuré avant passage de tout courant (potentiel mixte), puis en inversant le sens du balayage pour repasser en oxydation. Plusieurs cycles non enregistrés ont été effectués en vue de stabiliser la pastille.

Les courbes obtenues présentent des analogies avec celles de la voltamétrie cyclique classique. Il n'est cependant pas possible d'appliquer à nos résultats la théorie et les relations mathématiques établies pour cette méthode. En effet, en voltamétrie cyclique, l'interprétation des courbes est basée sur l'existence d'un courant dû à la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode, processus qui ne peut exister dans notre cas, les espèces étudiées étant à l'état solide.

La surface des pics est apparemment plus importante pour les couples étudiés aux figures III-6, dans le cas du noir d'acétylène ou dans le cas du noir de fumée. Ceci, nonobstant l'importance des pics de l'oxygène qui se noient dans ceux de la p-sulfanilamide, laisse présager d'une capacité oxydo-réductrice supérieure si le conducteur utilisé est le NA.



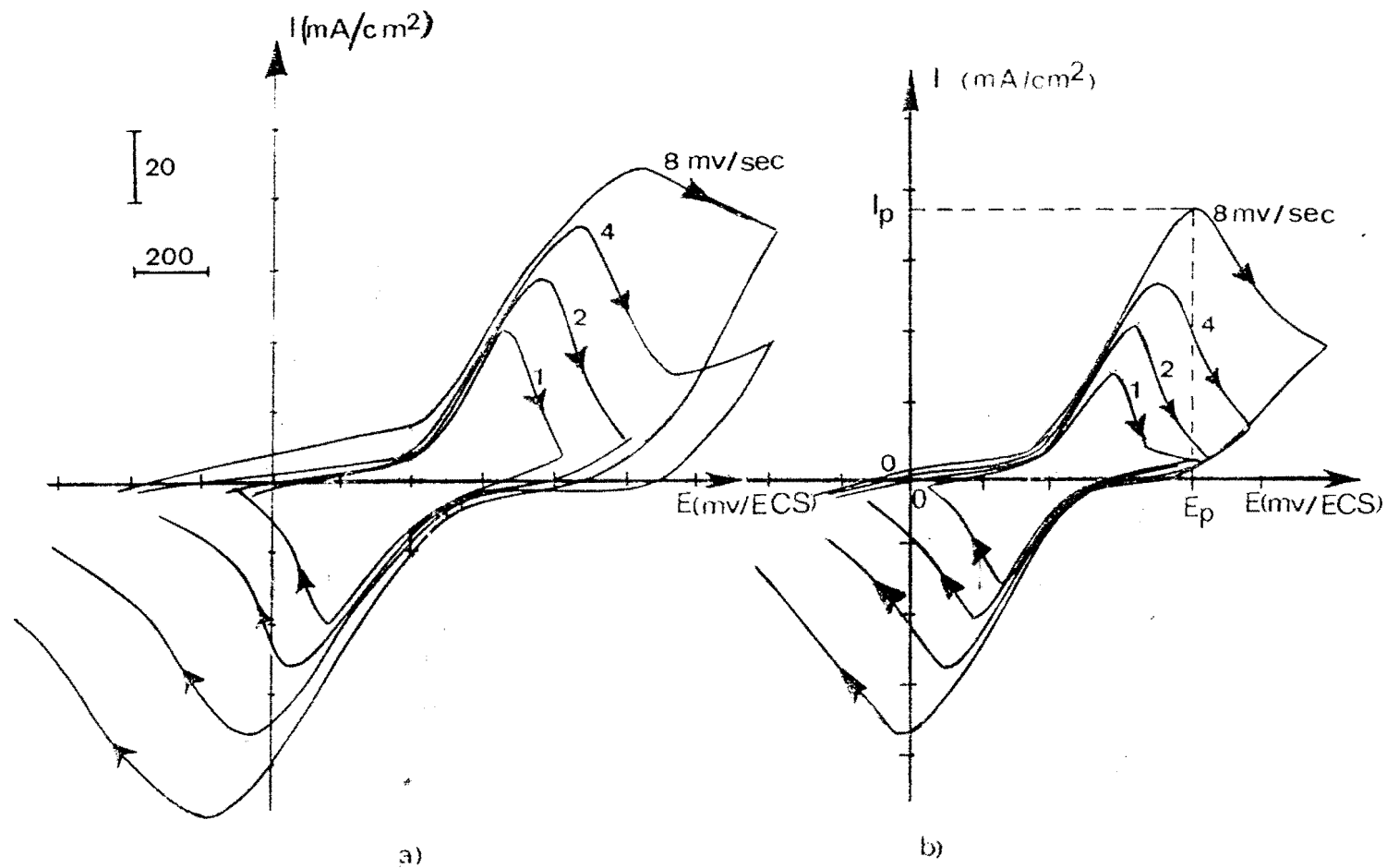


Figure 19.6 Exemples de courbes intensité-potential pour des électrodes  
à 30 % de p-Bromanile et  
a) 65% de NA  
b) 65% DE NF

### III-2-1-2 - Variation des potentiels des pics avec la vitesse de balayage; détermination du potentiel d'équilibre du système

Nous avons tracé, à différentes vitesses de balayage en milieu  $H_2O_2$  saturé, les courbes  $I = f(E)$  pour plusieurs vitesses de balayage et à différentes teneurs en matière active. Les différentes courbes nous ont permis de constater que les potentiels des pics en oxydation augmentent avec le pourcentage de matière active (à même vitesse de balayage) alors que les pics de réduction se déplacent vers les potentiels les plus faibles.

On remarque également que les potentiels des pics d'oxydation se déplacent vers les potentiels élevés quand on augmente la vitesse de balayage alors que ceux des pics de réduction diminuent.

À des pourcentages de matière active supérieures à 50% et aux vitesses de balayage retenues, nous avons remarqué que les pics disparaissent sur le "mur de l'eau", rendant peu précise la détermination de leurs caractéristiques. C'est pourquoi nous nous sommes arrêtés à 10% de MA.

Comme nous l'avons déjà expliqué (chapitre II) que le potentiel d'équilibre du système pouvait être assimilé à la demi-somme des potentiels des pics:

$$E_{\text{éq}} = \frac{E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{réd}}}{2}$$

Nous avons répertorié dans le tableau III-3 les valeurs calculées de  $E_{\text{éq}}$  en mV/ECS ainsi que celles de  $\Delta E = (E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{réd}})/V$  en secondes qui ne restent pas constantes contrairement à ce qui a été observé pour des espèces solubles.

On remarque que la demi-somme des potentiels des pics est quasiment indépendante de la vitesse de balayage et du

pourcentage de matière active. C'est donc une donnée caractéristique de la p-bromanile.

| v, mV/s | 1               |            | 2               |            | 4               |            | 8               |            |        |
|---------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|--------|
|         | $E_{\text{éq}}$ | $\Delta E$ | $E_{\text{éq}}$ | $\Delta E$ | $E_{\text{éq}}$ | $\Delta E$ | $E_{\text{éq}}$ | $\Delta E$ |        |
| NA      | 10              | 400        | 350             | 425        | 215             | 425        | 73,75           | 420        | 110    |
|         | 20              | 400        | 400             | 400        | 260             | 405        | 167,5           | 425        | 113,75 |
|         | 30              | 410        | 320             | 415        | 345             | 400        | 230             | 430        | 157,5  |
|         | 40              | 410        | 340             | 395        | 375             | 390        | 230             | 380        | 170    |
|         | 50              | 410        | 370             | 405        | 495             | 380        | 330             | 385        | 221,25 |
| NF      | 10              | 420        | 240             | 405        | 185             | 425        | 112,5           | 420        | 80     |
|         | 20              | 400        | 350             | 415        | 245             | 415        | 172,5           | 425        | 113,75 |
|         | 30              | 410        | 300             | 420        | 220             | 420        | 150             | 420        | 107,5  |
|         | 40              | 410        | 450             | 405        | 295             | 410        | 185             | 415        | 121,25 |
|         | 50              | 420        | 600             | 415        | 405             | 430        | 275             | 415        | 178,75 |

Tableau II: Valeurs de  $E_{\text{éq}}$  et  $\Delta E$  en fonction de la vitesse de balayage et du pourcentage de MA

Ensuite, nous avons, en vue de donner la valeur du potentiel d'équilibre du système, calculé les moyennes arithmétiques des valeurs obtenues avec les vitesses de balayage allant de 1 à 8 mV/sec. pour chaque pourcentage de matière active.

Les résultats trouvés correspondent à:

$$E_{\text{éq}} = 408 \text{ mV/ECS pour le NA, soit } 653 \text{ mV/ENH, et}$$

$$E_{\text{éq}} = 415 \text{ mV/ECS pour le NF, soit } 660 \text{ mV/ENH.}$$

Nous rappelons que ces potentiels d'équilibre sont ceux de la p-bromanile en milieu acide sulfurique normal.

Il apparaît que le potentiel d'équilibre est indépendant de la nature du conducteur électronique.

### III-4-1-4 Variation de l'intensité des pics avec la vitesse de balayage

Nous avons relevé les intensités des sommets des pics sur les courbes chronoampérométriques. On constate qu'elles varient notablement avec le pourcentage de matière active. Des travaux antérieurs (22, 23, 34, 35) ont montré que l'intensité du pic était proportionnelle à la concentration de la matière active dans le cas où celle-ci est soluble dans l'électrolyte.

Aussi, il apparaît normal que l'intensité croisse avec le pourcentage de matière puisque nous avons utilisé des pastilles de masses égales (300 mg) et toujours la même quantité d'électrolyte.

Les densités de courant aux sommets des pics varient habituellement avec la vitesse de balayage selon une loi du type (24, 14, 26, 27, 32, 33, 42, 45, 46):

$$I_p = k * \sqrt{v} .$$

Aussi, nous nous sommes tracé les courbes  $I = f(\sqrt{v})$  (figures III-7 et III-8). Les coefficients de proportionnalité  $k$ , obtenus par régression linéaire par la méthode des moindres carrés, ainsi que les coefficients de corrélation correspondants, ont été donnés dans le tableau suivant:

|           |        | Noir d'acétylène |       |       |       | Noir de fumée |       |       |
|-----------|--------|------------------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|
|           |        | 10               | 20    | 30    | 50    | 10            | 30    | 50    |
| OXYDATION | [k]    | 28,25            | 29,53 | 36,72 | 42,44 | 27,85         | 28,50 | 30,35 |
|           | [CORR] | 0,998            | 0,999 | 0,996 | 0,999 | 0,999         | 0,997 | 0,991 |
| REDUCTION | [k]    | 22,65            | 26,09 | 33,98 | 46,50 | 23,48         | 25,32 | 28,64 |
|           | [CORR] | 0,999            | 0,998 | 0,992 | 0,996 | 0,998         | 0,989 | 0,991 |

Tableau III-4

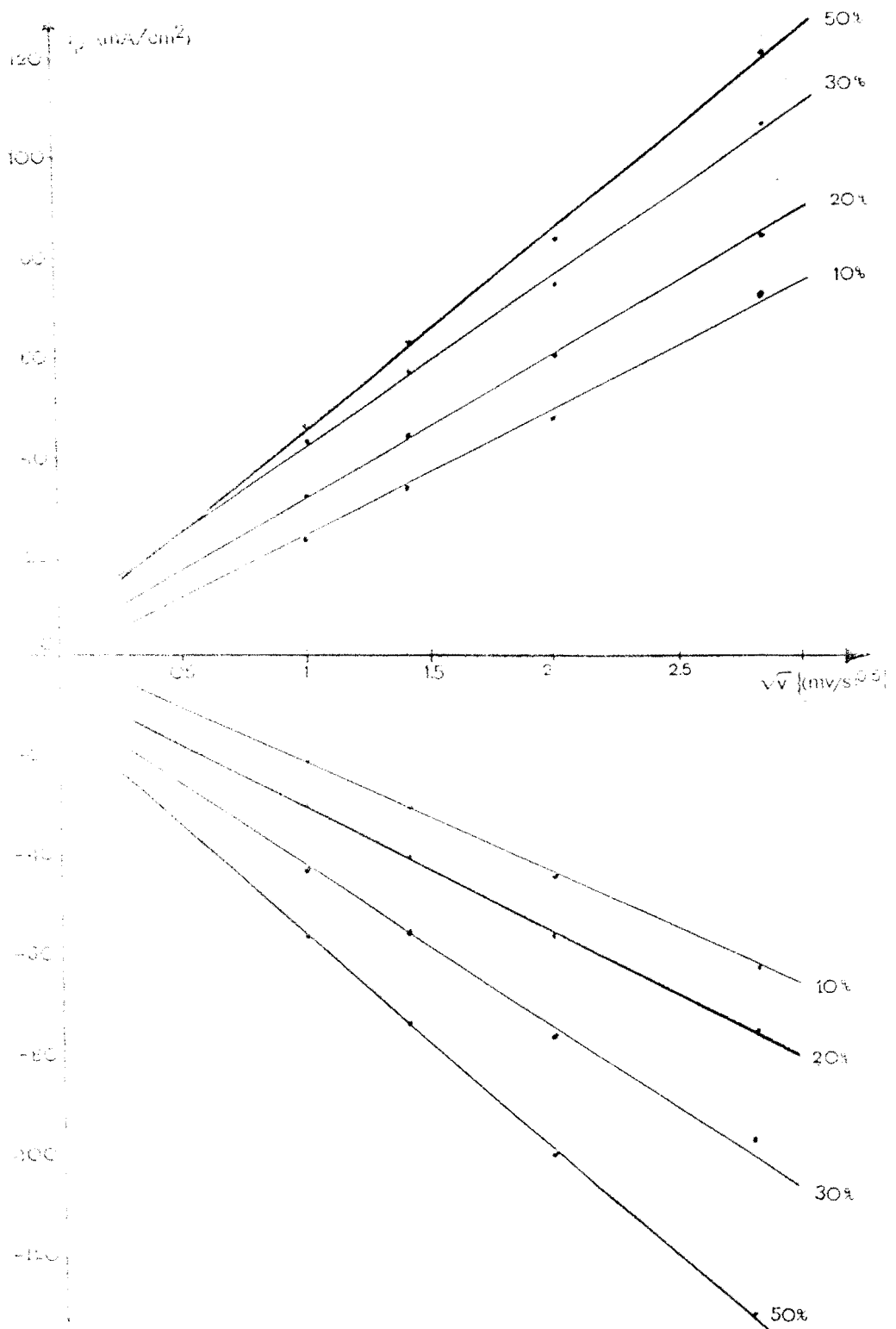


Figure 11.7 : Intensité des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et du pourcentage de P-Bromanile (conducteur : NA)

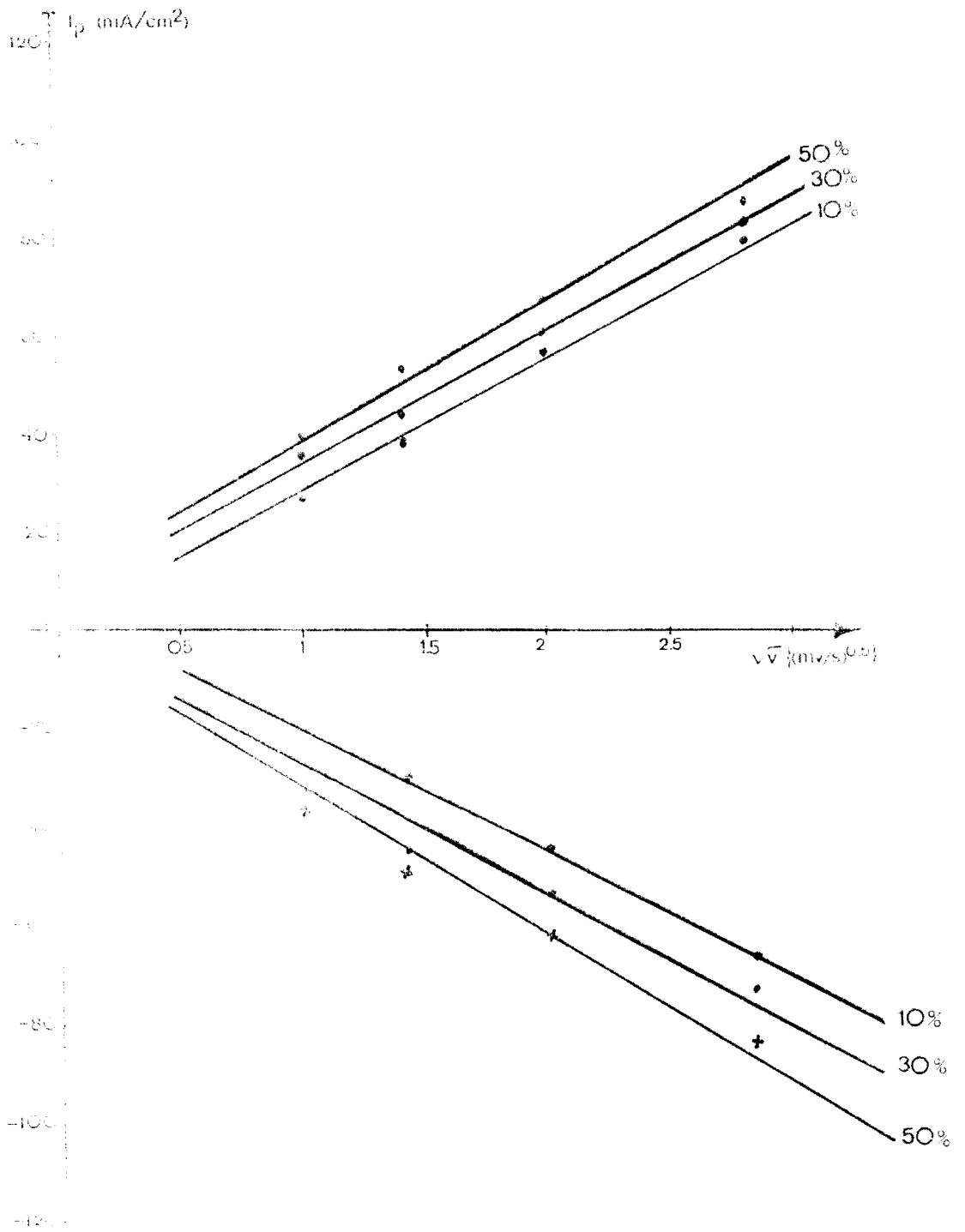


Figure 1116 : Intensité des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et du pourcentage de P-Bromanile (conducteur : NF)

Le coefficient de proportionnalité  $k$  augmente avec le pourcentage de matière active, ce qui était prévisible car nous avons expliqué précédemment que l'intensité au sommet du pic devrait augmenter avec la teneur en MA.

Les constantes  $k$  restent comparables aussi bien en oxydation qu'en réduction, comme le sont du reste les intensités; ceci traduit une bonne réversibilité des réactions électrochimiques.

Les coefficients  $k$  sont plus élevés en présence de NA qu'en présence de NB, sauf à 10% de MA. Aussi, la capacité faradique devrait être plus importante si la matière active est associée au noir d'acétylène.

Une méthode plus quantitative va être envisagée pour confirmer toutes ces constatations.

### III-4-2 Chronopotentiométrie

On rappelle que la technique opératoire consiste à suivre l'évolution du potentiel de l'électrode lorsqu'elle est traversée par un courant d'intensité constante.

Les courbes obtenues sont caractérisées par des paliers correspondant aux transformations électrochimiques des composés électroactifs présents dans l'électrode. La fin de la transformation est décelée par une brusque variation du potentiel de l'électrode due au changement de la nature du système électrochimique en réaction (figure II-4).

#### III-4-2-1 Détermination des capacités oxydo-réductrices

Le couple tétra-bromo-para-benzoquinone / tétra-bromo-para-benzoquinol devrait jouer le rôle d'électrode positive dans un accumulateur. Il est sous sa forme oxydée, prêt à toute opération de recharge. Pour comparer les capacités effectives des électrodes de p-bromanile, nous effectuerons des cycles d'oxydo-réduction au cours desquels les capacités de charge et de décharge seront mesurées.

La mesure de la capacité en chronopotentiométrie est beaucoup plus précise qu'en chronoampérométrie puisque, sur les courbes enregistrées, l'évaluation de la quantité d'électricité délivrée ou consommée se réduit à une mesure du temps.

### III-3-2-1-1 Influence du pourcentage de matière active

Pour nous préparer pour cette étude des pastilles contenant dans leur masse en téflon et avons fait varier le pourcentage de matière active de 10 à 80%. La pression de pastillage a été toujours de  $6,5 \text{ t/cm}^2$  et les électrodes conditionnées en milieu acide sulfurique normal. Les mesures ont été effectuées dans une densité de courant imposée de  $0,1 \text{ mA}$  par  $\text{cm}^2$  de surface apparente.

Les courbes obtenues sont représentées sur les figures III-9 et III-10.

Pour obtenir ces valeurs, nous avons d'abord opéré une réduction préalable et n'avons interrompu le passage du courant que lorsque nous étions entrés dans le "mur de l'eau" (le potentiel se stabilisant autour de  $-400 \text{ mV/ECS}$ , début de formation d'un second palier). C'est ainsi que nous avons effectué une réduction, puis un deuxième cycle de réduction et d'oxydation afin de rendre quantitative la capacité faradique.

On constate au vu de la figure III-9, que la capacité exprimée en coulombs par gramme de matière active décroît avec le pourcentage de ce constituant dans l'électrode.

Pour le noir d'acétylène, il semble se former un palier entre le et cet de MA, où la capacité est quasiment constante; au-delà de 50%, la diminution devient beaucoup plus nette.

Les courbes de la figure III-10 donnent une allure différente: la capacité, exprimée en coulombs par gramme d'électrode augmente avec le pourcentage de matière active, passe par un maximum qui a lieu à 65% de MA pour les deux carbonés.



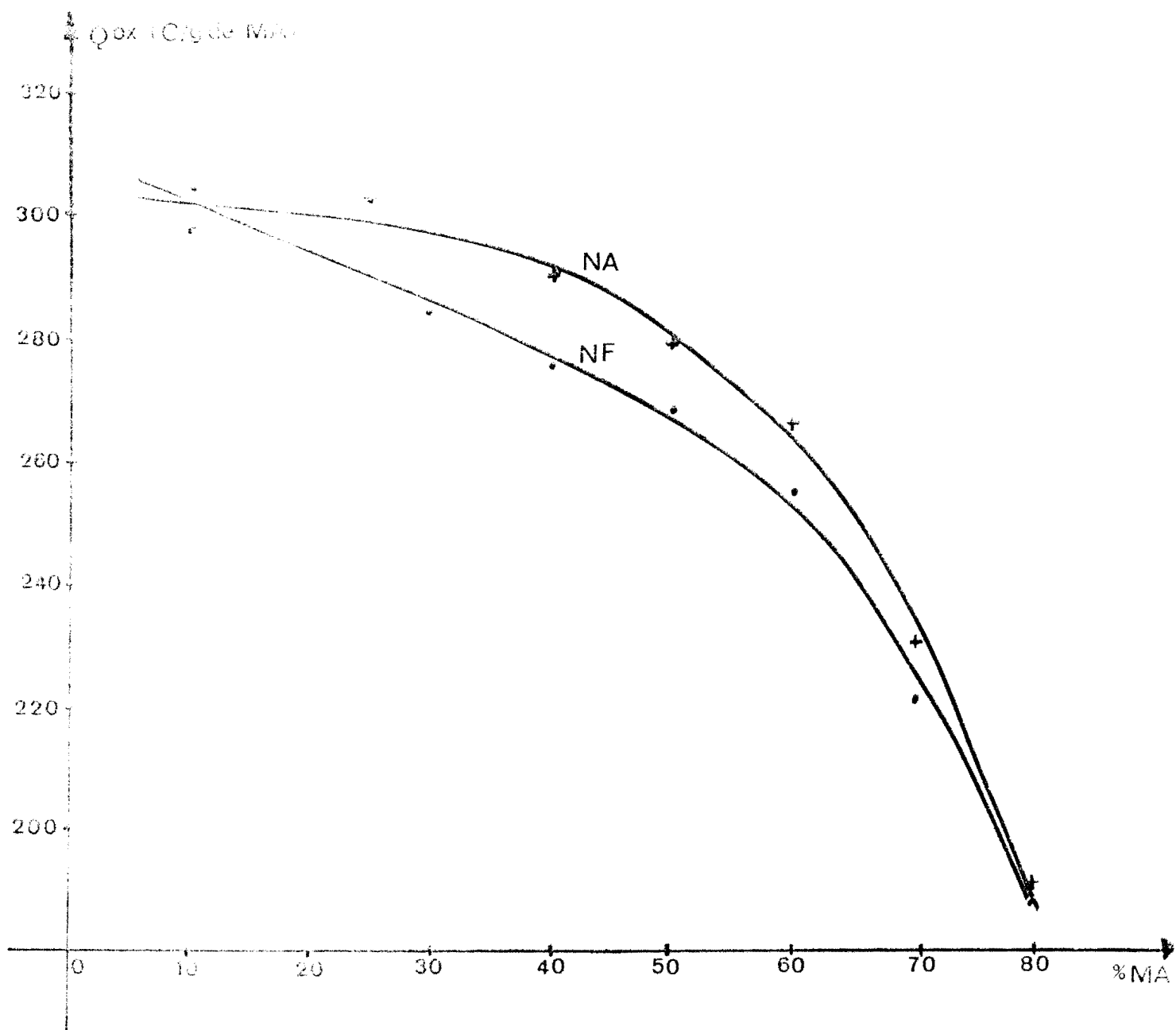


Figure III.9 : Variation de la capacité d'oxydation en fonction du pourcentage de matière active (p-Bromanile)

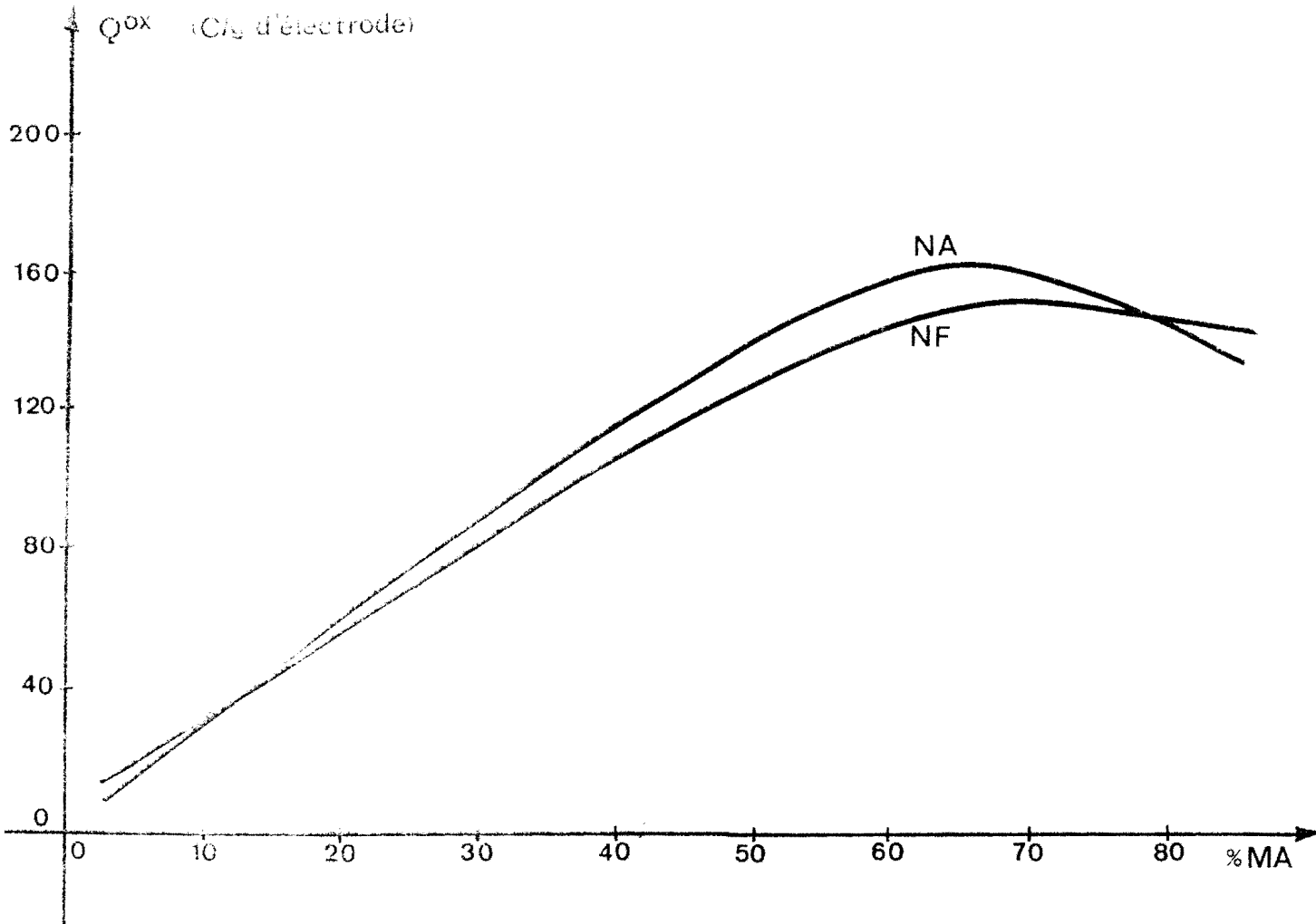


Figure III.10: Variation de la capacité d'oxydation en fonction du pourcentage de matière active (p-Bromanile)

La présence de ces maxima peut être interprétée par le fait qu'aux fortes proportions, il y a diminution corrélative de deux paramètres essentiels: la conductivité électronique et la capacité de rétention électrolytique (Cf figures III-2 et III-4). Au delà de 65% de NA nous n'avons plus une conductivité électronique et une porosité suffisantes pour permettre une bonne propagation de la réaction électrochimique.

Notons néanmoins d'autre part que la capacité délivrée par les électrodes à base de NA est supérieure à celle délivrée par les électrodes à base de NF. Lors de l'étude physique, nous avons constaté la conductivité des électrodes et leur porosité ne variaient pas ainsi. (figure III-2 et III-4).

Il semble que la porosité soit le facteur prépondérant pour assurer une capacité faradique importante, puisque toutes deux liées à la surface spécifique: la porosité est liée au nombre mais aussi à la forme des pores alors que la capacité faradique est liée au nombre de sites réactionnels (centres actifs). Nous rappelons que la surface spécifique du NA est de  $58 \text{ m}^2/\text{g}$  alors que celle du NF n'est que de  $22 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La conductivité faradique varie comme la capacité exprimée en  $\text{mAh/g}_{\text{NA}}$ .

En vue des résultats expérimentaux, il semble plus indiqué de travailler avec comme conducteur le NA mais un choix définitif ne saurait être effectué avant l'étude de la réversibilité.

#### III-4-7-2- Influence de l'intensité de charge

Les mesures effectuées sur un échantillon de composition: 5% de téflon, 30% de MA et 65% de NA ou de NF, compacté à  $6.5 \text{ t/cm}^2$  et conditionné en milieu acide sulfurique normal ont permis de constater que la capacité obtenue en réoxydation varie en sens inverse de l'intensité imposée, comme le montre le tableau ci-dessous.

|    | Intensité de charge     | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 4   |
|----|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| NA | $Q^{OX} / CD / Q_{NA}$  | 330 | 325 | 311 | 286 | 237 |
| NP | $Q^{OX} / CD / Q_{NP}$  | 311 | 298 | 282 | 257 | 210 |
|    | $Q^{RED} / CD / Q_{NA}$ | 455 | 455 | 455 | 455 | 455 |

Tableau III-5: Capacité faradique en fonction de l'intensité de charge

Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'à intensité imposée élevée, la réaction électrochimique est assez lente et et les différentes surtensions deviennent négligeables.

Pour effectuer une opération de recharge, il faudrait donc se placer à une intensité aussi faible que possible pour s'approcher de la capacité théorique.

#### III-4-2-1 Détermination de la réversibilité du système

La connaissance de la capacité faradique de décharge ne suffit pas à elle seule pour caractériser l'électrode de p-bromanisole. Aussi, avons nous cherché à apprécier la réversibilité des transformations électrochimiques de cette électrode en étudiant le rendement des transformations successives au charge et décharge et l'écart de polarisation, c'est-à-dire la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction pris par l'électrode au cours du premier cycle d'oxydo-réduction.

#### III-4-2-1-1 Rendement des cycles d'oxydo-réduction

Le rendement des cycles sera défini comme étant le rapport des capacités d'oxydation et de réduction (deuxième cycle de réduction).

La teneur en matière active variera de 10 à 80% , les autres paramètres conservant leurs valeurs habituelles.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-6 (page suivante).

|              | 10   | 25   | 30   | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\eta_{ox}$  | 96,7 | 98,9 | 97,2 | 97,2 | 97,8 | 96,1 | 94,2 | 95,7 |
| $\eta_{réd}$ | 97,5 | 97,5 | 100  | 96,6 | 97,2 | 96,8 | 97,2 | 95,9 |

Tableau II-7: Rendement des cycles en fonction du % MA

Cloûtement, on peut considérer que les rendements des cycles sont indépendants du pourcentage de matière active et sont voisins de 100%. Ils peuvent en outre être considérés comme étant indépendants de la nature du conducteur électrochimique.

#### III-4-1-2. Ecart de polarisation

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons étudié l'écart de polarisation.

Lorsqu'une électrode de travail est traversée par un courant continu d'intensité constante, les potentiels  $E_{ox}$  et  $E_{réd}$  pris par l'électrode s'écartent du potentiel d'équilibre du système (potentiel à intensité nulle):

$$E_{ox} = E_0 + \eta_{ox}$$

$$E_{réd} = E_0 - \eta_{réd} ,$$

où  $\eta_{ox}$  et  $\eta_{réd}$  représentent les valeurs absolues des surtensions totales en oxydation et en réduction.

Il existait donc une différence de potentiel  $\Delta E$  entre les potentiels aux pôles obtenus en oxydation et en réduction lors du tracé des courbes chronopotentiométriques:

$$\Delta E = E_{ox} - E_{réd} = \eta_{ox} + \eta_{réd}$$

Ces surtensions peuvent être décomposées en plusieurs termes (I,II,III): surtensions d'activation, de concentration, etc... Nous en éluciderons la nature dans le paragraphe III-6, tout comme nous déterminerons par une autre méthode le potentiel d'équilibre  $E_0$ , qui dépend entre autres facteurs, du pH de la solution électrolytique.

Le tableau III-7 donne les valeurs des écarts de polarisation en fonction du pourcentage de matière active.

|                 | MA | 10  | 25  | 30  | 40  | 50  | 60  | 70  | 80  |
|-----------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $E_{ox}$        | NA | 428 | 427 | 417 | 425 | 420 | 436 | 440 | 430 |
|                 | NF | 421 | 432 | 430 | 414 | 432 | 438 | 460 | 438 |
| $E_{red}$       | NA | 390 | 396 | 385 | 388 | 374 | 390 | 380 | 360 |
|                 | NF | 395 | 401 | 395 | 388 | 381 | 369 | 386 | 365 |
| $\Delta E$ , mV | NA | 24  | 31  | 32  | 37  | 46  | 46  | 60  | 70  |
|                 | NF | 30  | 31  | 35  | 26  | 51  | 69  | 74  | 73  |

TABLEAU III-7: Ecart de polarisation en fonction du % MA

Ces valeurs ( $E_{ox}$  et  $E_{red}$ ) semblent confirmer celles du potentiel d'équilibre obtenues lors de l'étude chronopotentiométrique (tableau III-7).

Enfin, la polarisation semble être indépendante de la nature du conducteur électronique mais augmente avec le pourcentage de matière active. Ceci est dû à l'effet de masse: en augmentant la teneur en matière active, la pastille devient plus résistante et donc les chutes ohmiques augmentent.

### III-4-7 choix définitif du conducteur électronique

L'étude comparative entre le NA et le NF par la chronopotentiométrie a montré que les pics obtenus avec le NA présentaient une plus grande surface que ceux obtenus avec le NF, et que dans les électrodes à base de NA devraient délivrer une plus grande capacité faradique.

De plus, en chronopotentiométrie, nous avons pu comparer quantitativement les capacités faradiques et les électrodes compactées avec le NA se sont révélées être plus énergétiques, pour une réversibilité comparable.

Nous avons donc opté pour le noir d'acétylène avec lequel nous continuerons la suite du travail.

#### 1-4-4 Influence des paramètres de conditionnement

La nature de l'électrode étant définie tant du point de vue de la nature que de la proportion des divers constituants, il nous a paru nécessaire de compléter l'optimisation par l'étude des propriétés énergétiques en fonction des paramètres de conditionnement que sont: la concentration et la nature de l'électrolyte ainsi que la température de fonctionnement.

##### 1-4-4-1 Influence de l'acidité du milieu électrolytique

Le milieu jusqu'ici employé était l'acide sulfurique ainsi que pour la réaction nécessite un apport protonique, il est intéressant d'étudier l'influence de la concentration des protons sur la capacité faradique et sur la réversibilité de la réaction électrochimique.

##### Influence de la concentration de $H_2SO_4$ sur la capacité oxydo-réductrice

Les courbes des figures III-11 a) et b) représentent les courbes voltampérométriques d'électrodes à 65% de MA, à différentes concentrations du milieu électrolytique.

Malgré le fait qu'il s'agit d'un centre (0,1R), les pics obtenus en oxydation et en réduction sont nettement dissymétriques: les intensités cathodiques sont plus faibles et les pics plus aplatis en réduction qu'en oxydation. On peut interpréter ce phénomène en considérant le système quinonique, dont la réduction nécessite un contact triple: MA-électrons-protons. Lorsque l'équilibre est atteint entre électrode et solution, l'acidité du milieu impose une concentration en protons dans l'électrode.

Pour des concentrations faibles en acide et au-delà d'une certaine intensité, la vitesse d'apport des protons ne peut compenser leur vitesse de consommation; ceci se traduit en réduction par un pic plus ou moins aplati qui atteint des intensités cathodiques inférieures à celles observées en oxydation.

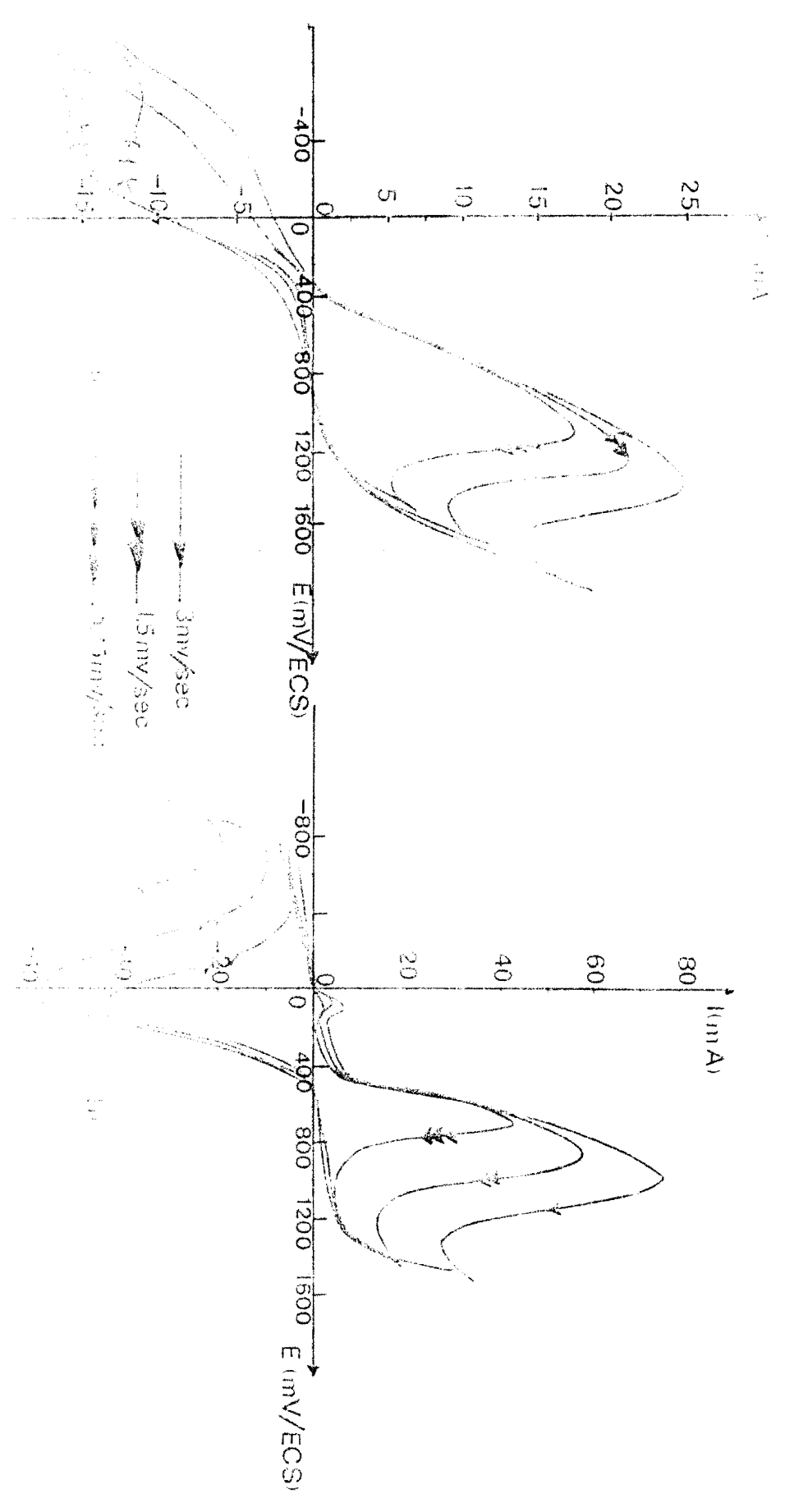


Figure 11. Cyclic voltammograms of 100 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution at different scan rates (3, 15, 30 mV/sec) in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. (a) 30 mV/sec, (b) 15 mV/sec, (c) 3 mV/sec.



Au vu de la concentration est suffisamment élevée, le processus électrochimique est uniquement dû au contact entre phases et intervient de manière sensiblement identique en oxydation et en réduction et l'on observe une courbe symétrique.

En régime intensiostatique, nous avons calculé les capacités faradiques de réduction (deuxième cycle) que nous avons représentées en fonction de la normalité sur la figure III-12.

On observe sur la courbe un maximum qui a lieu autour de 3N. L'allure de la courbe est inverse de celle du coefficient d'activité des protons  $\gamma_{H^+}$  en fonction de la normalité de l'acide, comme obtenue par extrapolation des données bibliographiques (37) (cf figure III-13).

Comme on le voit où le coefficient d'activité représente la correction à apporter à la concentration des protons, il apparaît évident que le minimum de cette correction (minimum de  $\gamma_{H^+}$  entre les différents ions) entraîne un maximum de représentativité des ions  $H^+$ , donc un maximum de degré de liberté pour participer de façon plus quantitative à la réaction. Cette représentativité plus quantitative entraîne un maximum de capacité faradique.

### Effets des écarts de polarisation en fonction de l'acidité

On remarque sur les courbes chronopotentiométriques (figure III-14) une "hystérésis", caractérisée par l'écart de potentiel entre les paliers observés en oxydation et en réduction qui diminue pour les milieux les plus acides.

Il apparaît ainsi nécessaire d'opérer en milieu acide sulfurique relativement concentré (3N) pour à la fois recueillir des capacités faradiques maximales et avoir une meilleure reproductibilité.

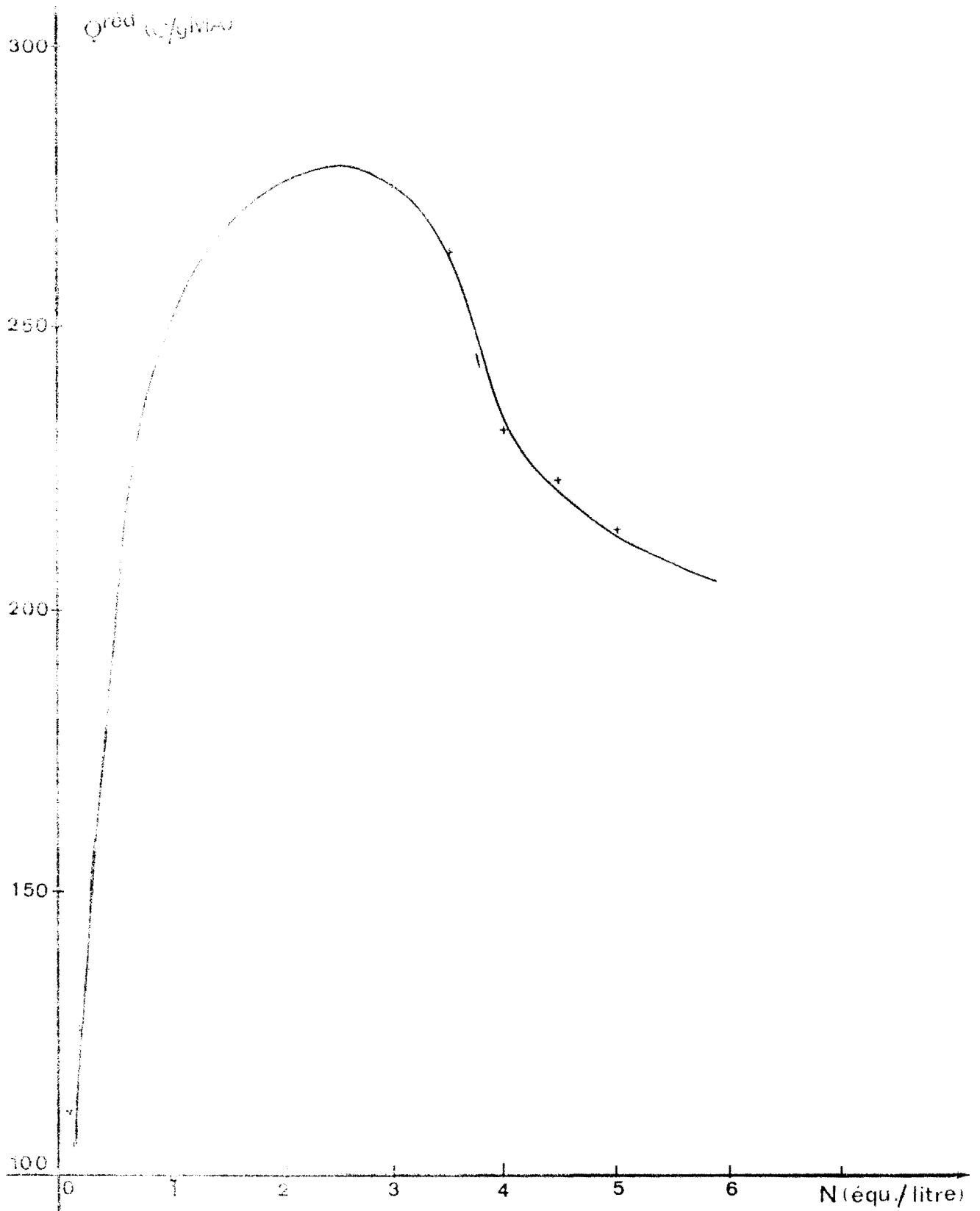
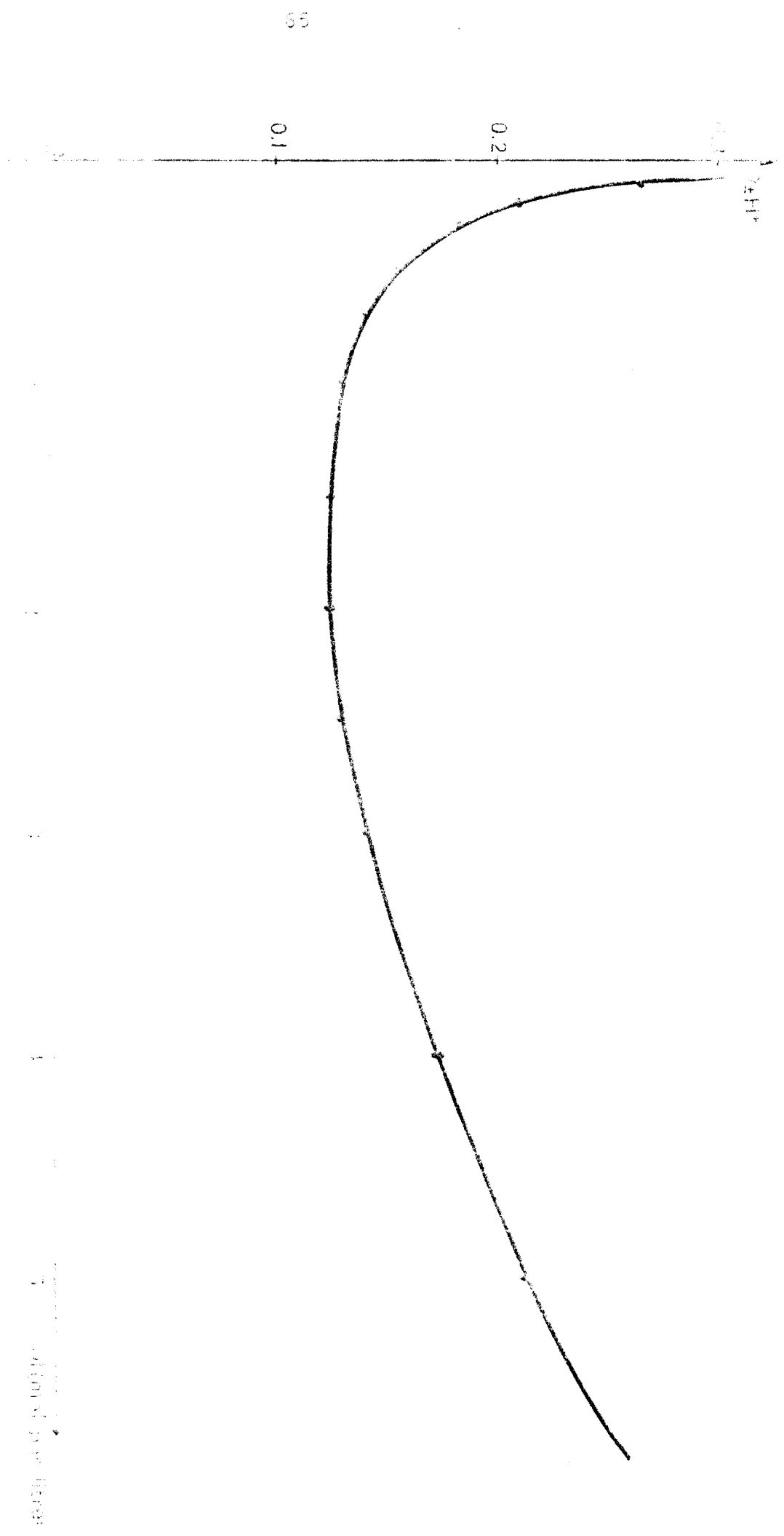


Figure III.12: Evolution de la capacité faradique de réduction en fonction de la normalité de l'acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (p-Bromanile)

Figura 11. Variatia de presiune pe directia de curgere a fluidului in functie de coordonata  $x$  in cazul unei scurte conducte.



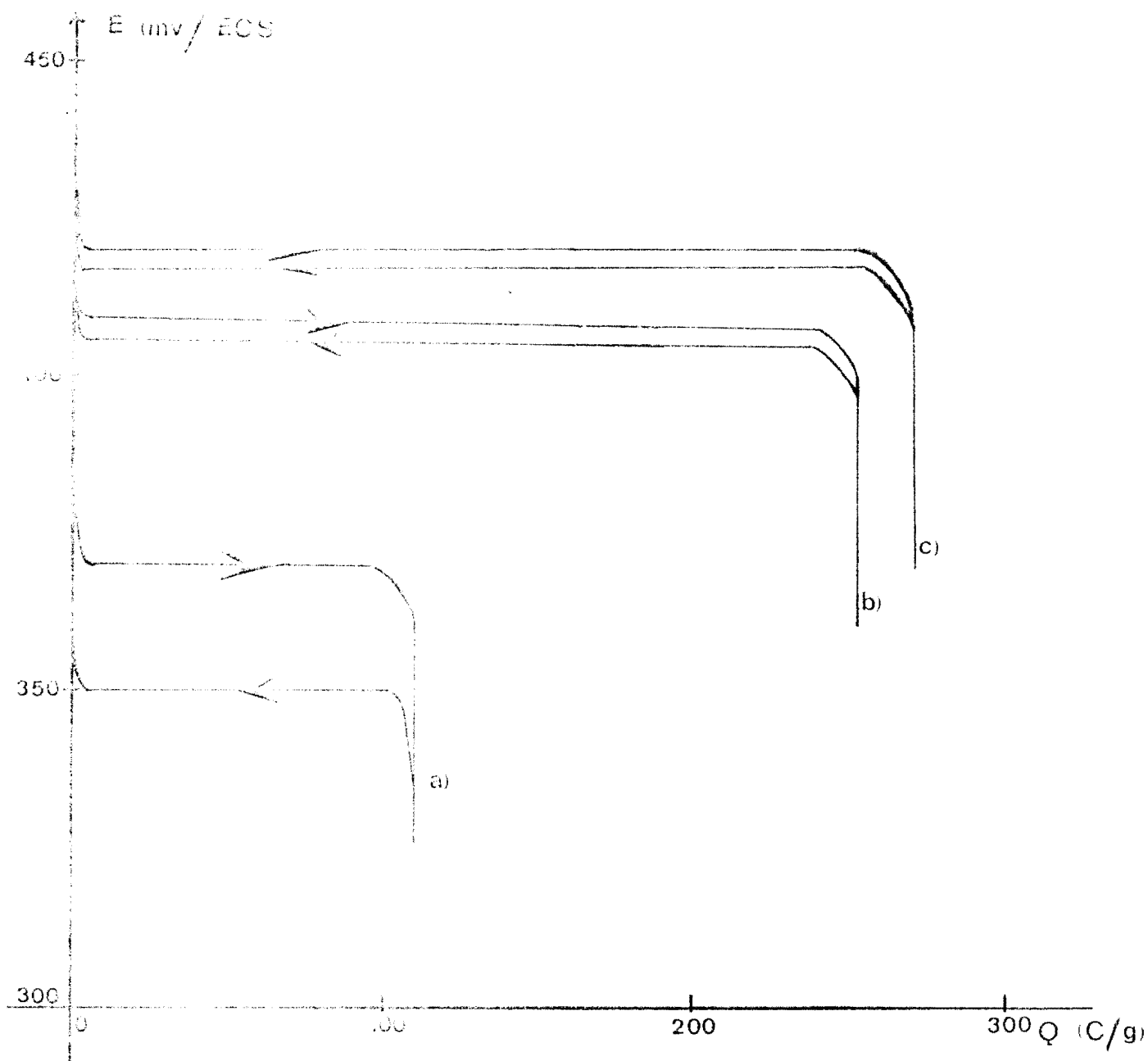
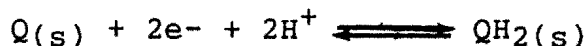


Figure III-4: Courbes Potentiel - Capacité électrochimique  
en milieu d'acidité variable (p-Bromanile):

- a):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N
- b):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N
- c):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N

### III-4-4-1-3 Détermination du potentiel normal

Le système tétra-bromo-p-benzoquinone (Q) / tétra-bromo-p-benzoquinol (QH<sub>2</sub>) est le siège d'une réaction couplée du type:



Le potentiel d'équilibre de ce système est donné par l'équation de NERNST:

$$E_{\text{éq}} = E_{i=0} = E_0 + \frac{RT}{2F} * \ln \frac{a_Q}{a_{QH_2}} + \frac{RT}{F} * \ln a_{H^+}$$

Les espèces Q et QH<sub>2</sub> étant à l'état solide, leurs activités dans une solution d'électrolyte sont supposées constantes et peu différentes; l'équation de NERNST peut ainsi être simplifiée:

$$E_{\text{éq}} = E_{i=0} = E_0 + \frac{RT}{F} * \ln a_{H^+}$$

A la température ambiante, cette équation devient:

$$E_{\text{éq}} = E_0 - 0,06 * \text{pH}.$$

E<sub>0</sub> est le potentiel normal ou potentiel standard; il correspond au potentiel d'équilibre lorsque l'activité des protons est égale à un ion-gramme par litre, c'est-à-dire lorsque le pH est égal à 0.

Pour sa détermination, nous avons mesuré les valeurs du potentiel à intensité nulle en fonction de l'acidité. La mesure consiste à interrompre un cycle d'oxydation ou de réduction en coupant l'alimentation en courant et en déconnectant l'électrode auxiliaire. Au bout de six heures, nous relevons le potentiel à intensité nulle.

Nous avons ainsi représenté les valeurs de ce potentiel à intensité nulle obtenu au bout de six heures en fonction du pH de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la figure III-15.

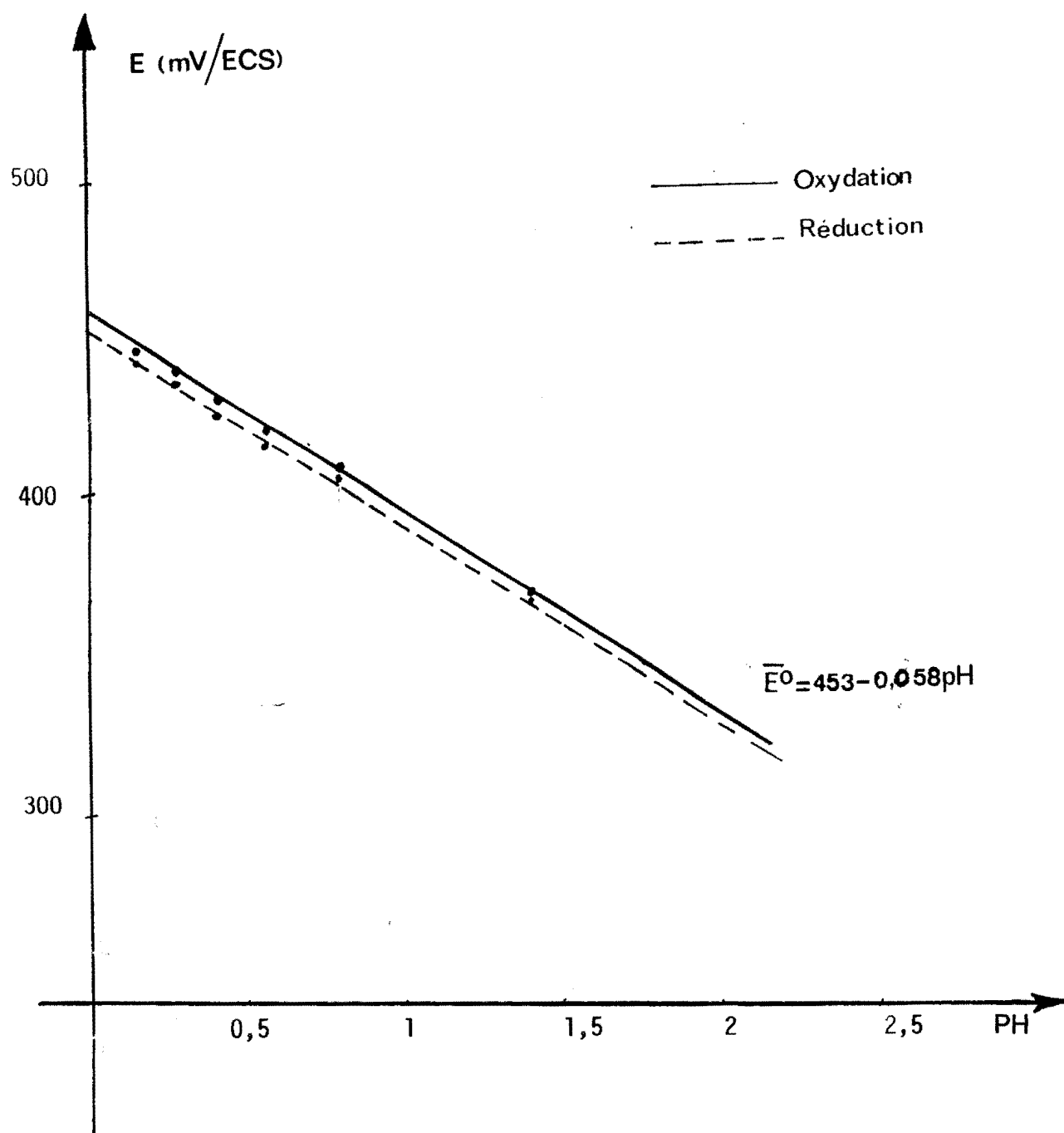


Figure III.15 : Détermination du potentiel normal de la P-Bromanile

Les régressions linéaires donnent, en mV/ECS:

$$E_{i=0}^{\text{ox}} = 455,5 - 59,0 * \text{pH}$$

$$E_{i=0}^{\text{réd}} = 450,6 - 57,4 * \text{pH},$$

avec un coefficient de corrélation de 0,999; ce qui donne une valeur moyenne de:

$$E_{i=0} = 0,453 - 0,058 * \text{pH} \quad (\text{V/ECS}).$$

Les pentes des droites obtenues à température ambiante sont voisines de -60 mV par unité de pH, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en solution sur des dérivés quinoniques et confirme ainsi la théorie, indiquant que l'équilibre thermodynamique entre les espèces en solution ( $\text{H}^+$ ) et les espèces solides (p-bromanile sous forme oxydée ou réduite) est atteint sous les conditions opératoires adoptées.

Le potentiel normal de la p-bromanile correspond donc à 453 mV/ECS, soit 698 mV/ENH. Cette valeur élevée justifie l'intérêt porté à ce couple en tant qu'électrode positive.

Cette valeur est cependant légèrement inférieure à celle relevée dans la bibliographie (14) qui vaut 756 mV/ENH mais en milieu benzénique.

Cet écart nous incite à étudier l'influence de la nature de l'électrolyte sur les caractéristiques énergétiques et électrochimiques effectives des matériaux.

#### III-4-4-2 Influence de la nature de l'électrolyte

L'influence de la nature de l'acide sur les propriétés énergétiques a été étudiée sur des électrodes contenant 65% de MA. Nous avons testé le chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) et le bromure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ).

Nous remarquons pour ces deux électrolytes que deux paliers se forment tant en oxydation qu'en réduction sur les courbes chronopotentiométriques (figure III-16).

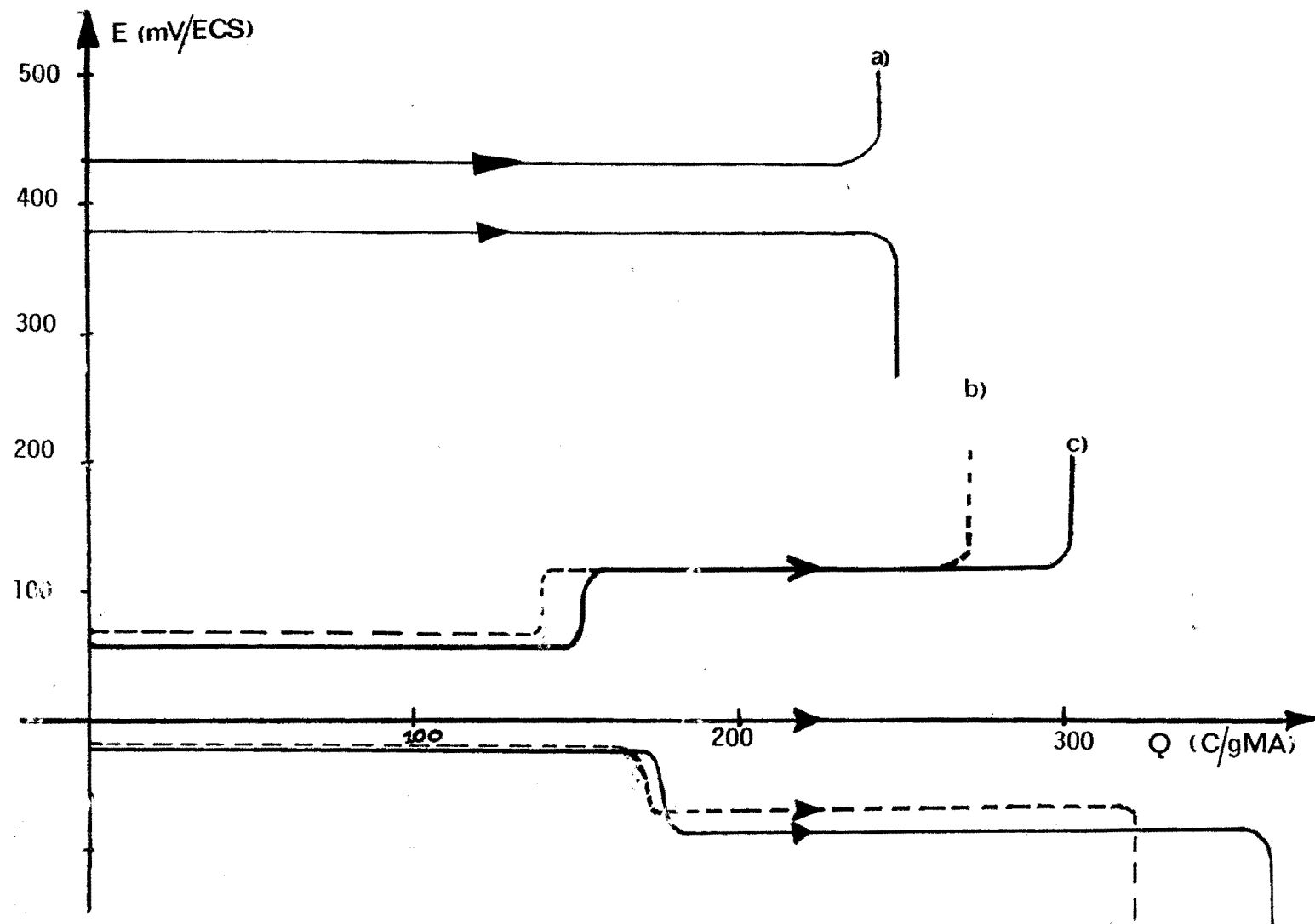
Ceci semble indiquer que l'échange électronique se fait maintenant en deux étapes distinctes et que la semi-quinone (voir mécanisme à  $\text{pH} < 3$ , page 13) est stabilisée par les ions ammonium. Ce phénomène a déjà été observé avec une électrode de chloranile dans  $\text{NH}_4\text{Cl}$  par ALT et BINDER (17). La capacité faradique s'en trouve accrue par rapport à celle obtenue en présence d'acide sulfurique.

Nous remarquons également que la capacité est plus élevée s'il s'agit du chlorure d'ammonium comme électrolyte que si l'on utilise du bromure d'ammonium. Ceci est dû à la différence de conductivité ionique entre les solutions de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et de  $\text{NH}_4\text{Br}$ , l'ion  $\text{Cl}^-$  ayant une plus grande mobilité que l'ion  $\text{Br}^-$ .

Par contre, pour les deux électrolytes, les potentiels d'oxydation et de réduction tout en restant comparables s'écartent notablement des valeurs relevées avec l'acide sulfurique. Cet écart peut être justifié par la faiblesse de l'acidité de l'ion  $\text{NH}_4^+$ , dont le  $\text{pK}_a$  est égal à 9,25 (38,39). Le coefficient d'activité moyen d'une solution normale de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est de 0,603 (40,41), ce qui correspond à un  $\text{pH}$  de 4,73, alors que le  $\text{pH}$  d'une solution normale d'acide sulfurique est égal à 0,79. En substituant le chlorure d'ammonium à l'acide sulfurique, le  $\text{pH}$  augmente d'environ quatre unités. Une telle augmentation ne devrait abaisser le potentiel que de 240 mV, d'après l'équation de NERNST. Or, nous notons un abaissement d'environ 340 mV. Le même phénomène a été observé avec des électrodes de chloranile et a été attribué à l'effet de l'ion  $\text{NH}_4^+$  (17).

Le potentiel électrochimique d'un composé dépend donc, (si des protons interviennent dans la réaction électrochimique), de l'acidité de la solution électrolytique, mais aussi de la nature même de l'acide.





**Figure III.16 :** Courbes chronopotentiométriques d'une électrode à 65% de P-Bromanile dans des électrolytes différents

- a)  $H_2SO_4$  1N
- b)  $NH_4Br$  1N
- c)  $NH_4Cl$  1N

### III-4-4-3 Influence de la température

L'influence de la température sur les propriétés énergétiques a été étudiée sur une électrode à 30% de MA. Nous avons opéré à pH pratiquement nul ( $H_2SO_4$  5N). Nous avons fait des mesures chronoampérométriques, en choisissant une vitesse de balayage aussi faible que possible (0,1 mV par seconde) pour pouvoir minimiser les courants résiduels et séparer les pics de l'oxygène (absence d'agitation). L'allure des courbes obtenues est présentée à la figure III-17.

Le tableau III-8 donne les valeurs du potentiel d'équilibre qui peut être confondu avec le potentiel normal puisque le PH est voisin de 0.

|                          |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| T, °C                    | 24  | 29  | 36  | 43  | 49  | 54  | 60  |
| E <sub>éq</sub> , mV/ECS | 437 | 452 | 450 | 444 | 444 | 440 | 444 |

Tableau III-8: Variation du potentiel d'équilibre avec la température

Le potentiel normal peut être considéré comme constant dans l'intervalle de température étudié. La valeur moyenne (444 mV/ECS) est assez proche de celle trouvée au III-4-4-1-3 (453 mV/ECS).

L'évolution de la capacité de charge en fonction de la température est présentée à la figure III-18.

La capacité augmente avec la température et passe par un maximum qui a lieu autour de 55°C. Ces constatations sont à rattacher au phénomène de diffusion de l'électrolyte au sein du milieu réactionnel.

Cette diffusion, dont la vitesse augmente avec la température, favorise l'imprégnation de l'électrode et donc la propagation de la réaction électrochimique. Cependant, au-delà de 55°C, l'augmentation de la solubilité devient prépondérante

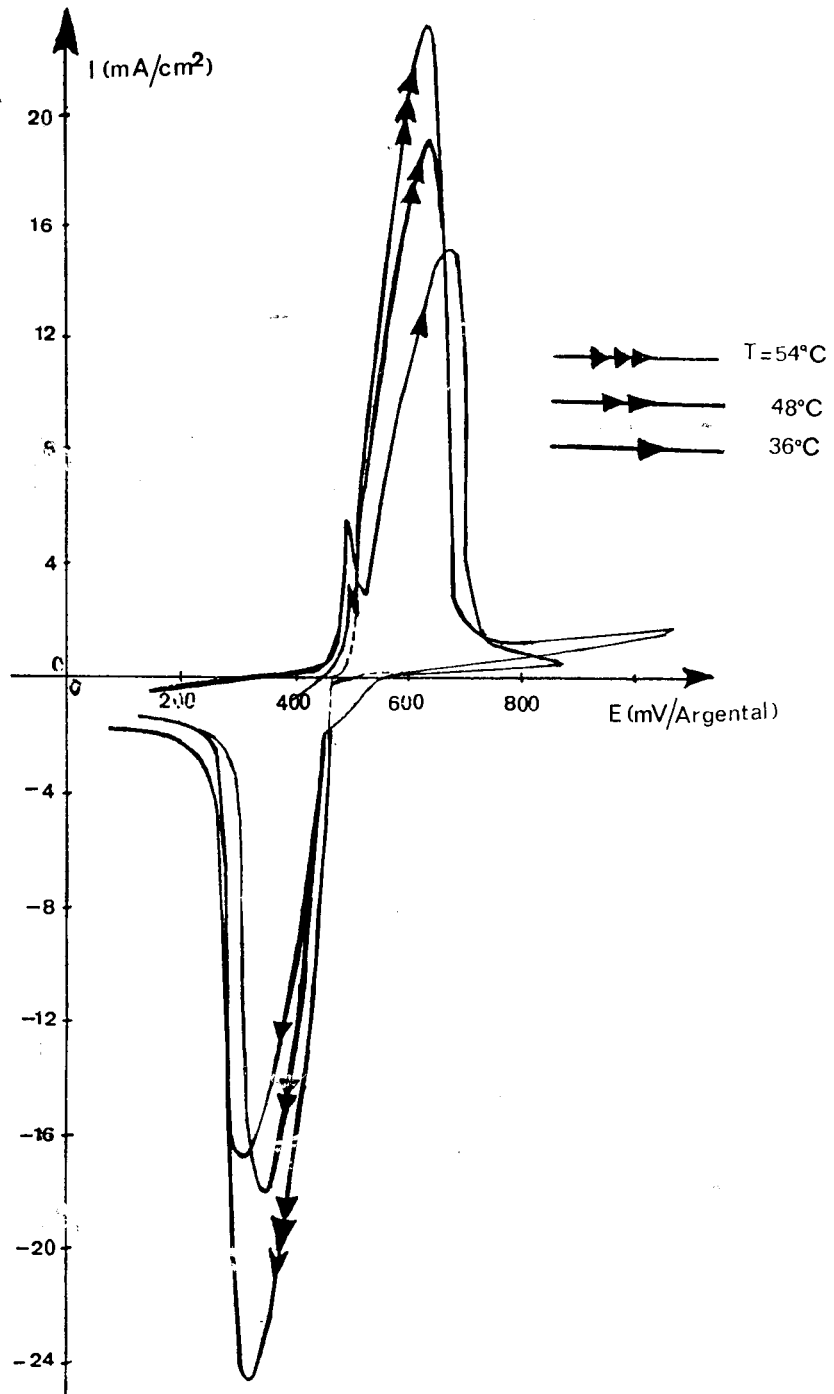


Figure III.17 : Courbes chronoampérométriques de la P-Bromanile à des températures variables ( $v = 0,1 \text{ mV/s}$ )

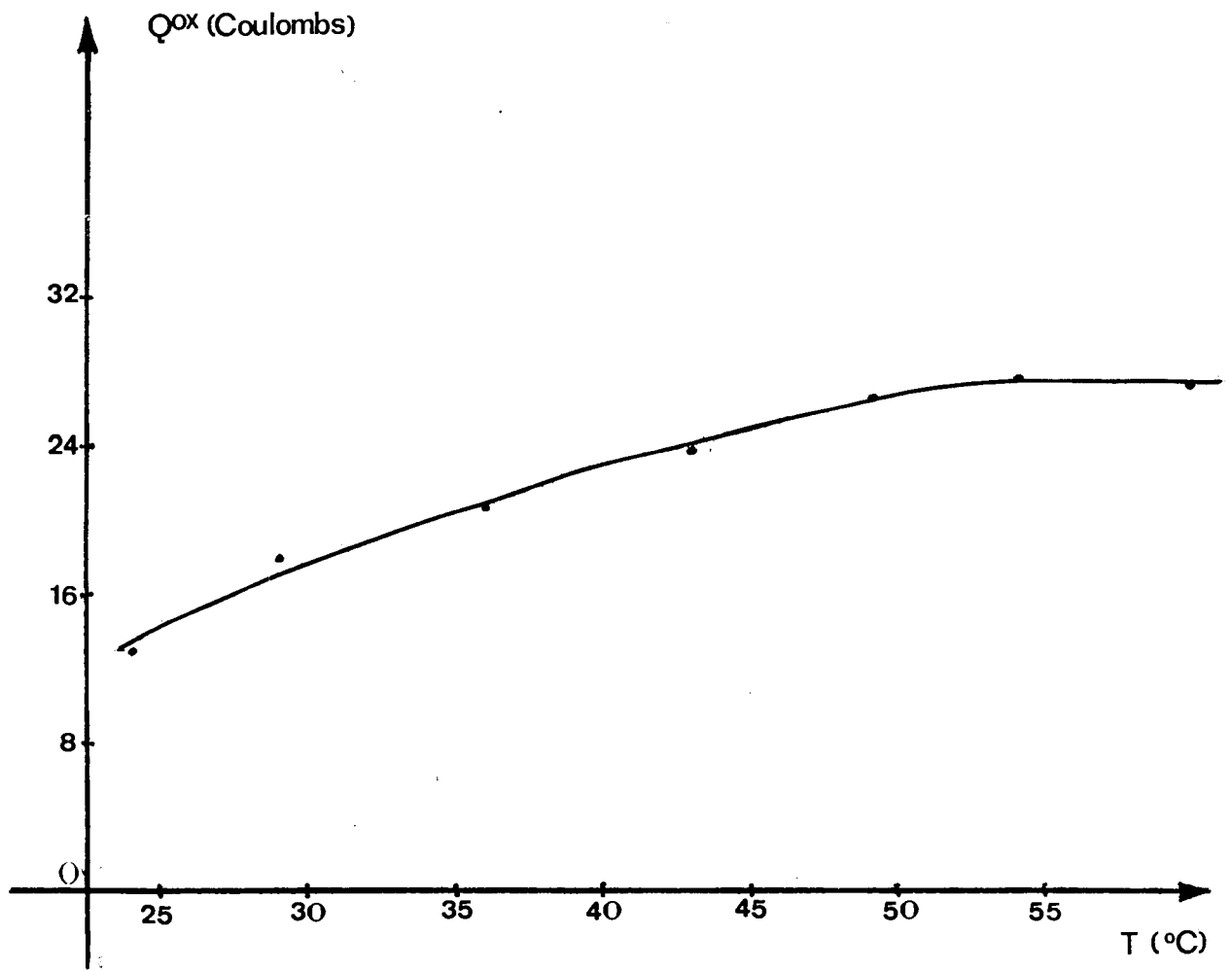


Figure III.18 : Capacité d'oxydation en fonction de la température

sur celle de la vitesse de diffusion et on note une légère diminution de la capacité.

#### III-4-4-4 Etude de la reproductibilité

La reproductibilité des grandeurs mesurées précédemment a été étudiée par la méthode chronopotentiométrique sur une électrode à 65% de MA, en milieu  $H_2SO_4$  1N et à une intensité de  $1mA/cm^2$ .

| nb de cycles | $Q^{red}$ , Cb/gMA | $Q^{ox}$ , Cb/gMA | $E^{ox}$ , mV/ECS | $E^{red}$ , mV/ECS | $\Delta E$ , mV | $Q^{ox}/Q^{red}$ , % | $\eta$ , % |
|--------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------|----------------------|------------|
| 1            | 184,6              | 227,6             | 443               | 403                | 40              | 123,3                | 50,0       |
| 2            | 230,8              | 221,5             | 444               | 395                | 49              | 96,0                 | 48,6       |
| 3            | 223,4              | 215,4             | 445               | 393                | 52              | 96,4                 | 47,3       |
| 4            | 215,4              | 209,2             | 446               | 405                | 41              | 97,1                 | 45,9       |
| 5            | 215,4              | 209,2             | 446               | 404                | 42              | 97,1                 | 45,9       |
| 6            | 215,4              | 209,2             | 446               | 404                | 42              | 97,1                 | 45,9       |
| 7            | 215,4              | 209,9             | 446               | 402                | 44              | 97,1                 | 45,9       |

Tableau III-9: Etude de la reproductibilité des électrodes

Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus font apparaître que la stabilisation est obtenue dès le 4<sup>ème</sup> cycle d'oxydo-réduction. En effet, au bout de quatre cycles les propriétés énergétiques deviennent constantes quel que soit le nombre de cycles ultérieurs.

#### III-4-4-5 Constitution de l'électrode optimisée

L'examen des différentes caractéristiques physiques et énergétiques avait déjà permis de choisir le Noir d'acétylène comme conducteur électronique de l'électrode de p-bromanile. Celle-ci, pour atteindre de hautes performances, doit:

- comprendre 65% de MA, 30% de NA et 5% de téflon;

- être compacté à une force pressante de 6,5 tonnes/cm<sup>2</sup>;
- être conditionné dans l'acide sulfurique 3N;
- fonctionner si possible à 55°C, les cycles de charge s'effectuant à faible intensité.

L'électrode fonctionnant sous ces conditions délivrera une force électromotrice de 674 mV/ENH.

### III-5 Détermination des coefficients de transfert

Nous avons jusqu'ici, à l'instar de KERGREIS (14), ALT et BINDER (17), et notamment lors du calcul des rendements faradiques, admis que la réaction d'oxydo-réduction de la parabromanile mettait en jeu deux électrons. Les résultats obtenus, notamment aux basses valeurs du pourcentage de matière active le laissent supposer.

Nous avons voulu nous en assurer, en calculant les coefficients de transfert.

Ceux-ci sont obtenus à partir de la loi de BUTTLER-VOLMER (43,45,46):

$$i = i_0 * [\exp(\frac{\alpha n F \eta}{RT}) - \exp(-\frac{\beta n F \eta}{RT})], \text{ où:}$$

$i$  = densité de courant,

$i_0$  = densité de courant d'échange,

$\eta$  = surtension (différence entre le potentiel pris par l'électrode traversée par le courant  $i$  et celui de l'électrode à intensité nulle),

$n$  = nombre d'électrons échangés,

$\alpha$  = coefficient de transfert côté anodique (fraction d'énergie qui contribue à diminuer l'enthalpie libre d'activation),

$\beta$  = coefficient de transfert côté cathodique (fraction d'énergie qui contribue à accroître l'enthalpie libre d'activation).

Il est admis que les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  ne dépendent pas du potentiel de l'électrode (43,45).

Si  $\eta_{ox} \gg 0$  (domaine de TAFEL), on peut écrire:

$$i = i_{ox} = i_0 * \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right), \text{ ou:} \quad [1]$$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} * \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} * \ln i .$$

Si  $| \eta_{red} | \gg 0$  (domaine de TAFEL), on peut écrire:

$$i = i_{red} = -i_0 * \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right), \text{ ou:} \quad [2]$$

$$|\eta| = -\frac{RT}{\beta n F} * \ln i_0 + \frac{RT}{\beta n F} * \ln |i| .$$

Dans la pratique, il faut opérer une correction de diffusion car nous avons explicitement supposé dans ce qui précède que les phénomènes de diffusion n'intervenaient pas. En fait, il n'en est jamais rigoureusement ainsi.

La correction de diffusion permet de réécrire les relations [1] et [2] (43,45):

$$i_{ox} = i_0 * \left(1 - \frac{i}{i_{ox}^{\infty}}\right) * \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)$$

$$i_{red} = -i_0 * \left(1 - \frac{i}{i_{red}^{\infty}}\right) * \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right).$$

La densité de courant de transfert pur (sans diffusion) serait, dans le cas de l'oxydation:

$$i^* = i_0 * \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right), \text{ ou}$$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} * \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} * \ln i^*, \text{ avec}$$

$$i^* = i_{\infty}^{ox} * \frac{i}{i_{\infty}^{ox} - i}$$

Nous avons tracé une courbe Intensité-Potentiel pour une électrode à 24% de MA et à une vitesse de balayage de 0,1 mV/s (figure III-19).

On a ensuite relevé sur la partie ascendante du pic d'oxydation plusieurs points (E,i) (donc des points ( $\eta, i$ )).

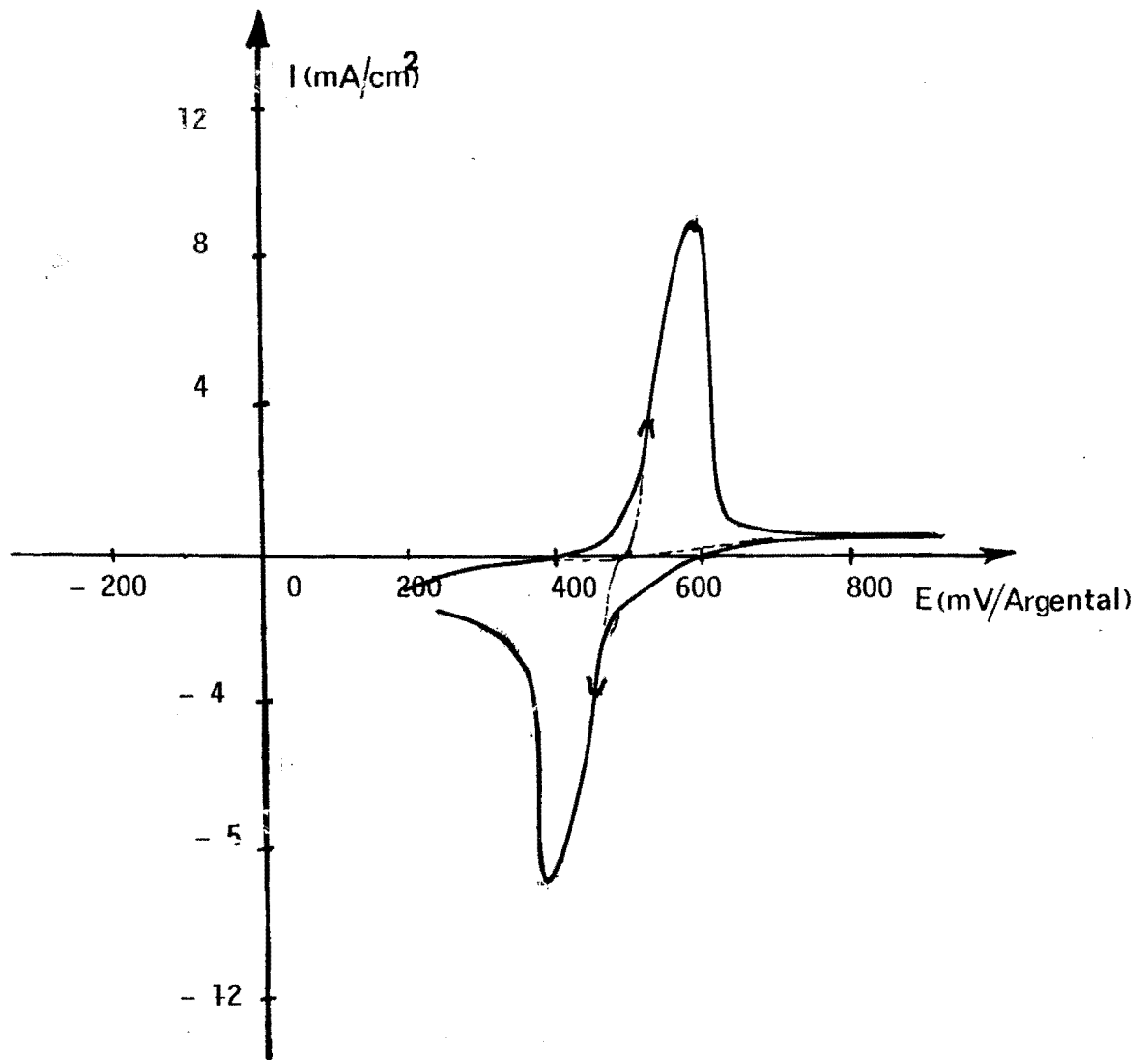


Figure III.19 : Courbe voltampérométrique d'une électrode de P-Bromanile  
à  $v = 0,1$  mV/s



Nous avons ainsi calculé pour chaque valeur de l'intensité  $i$ , la valeur correspondante de  $i^*$ .

Nous avons utilisé la même démarche expérimentale coté réduction.

Le tableau III-10 donne les valeurs obtenues, qui sont représentées sur la figure III-20.

| OXYDATION                   |                |                  |                  | REDUCTION                     |       |         |                    |
|-----------------------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------|---------|--------------------|
| $\eta = E - 490, \text{mV}$ | $i, \text{mA}$ | $i^*, \text{mA}$ | $\text{Ln } i^*$ | $ \eta  = 490 - E, \text{mV}$ | $ i $ | $ i^* $ | $\text{Ln }  i^* $ |
| 30                          | 2              | 2,25             | 0,81             | 35                            | 3     | 3,59    | 1,28               |
| 35                          | 3              | 3,60             | 1,28             | 40                            | 4     | 5,12    | 1,63               |
| 40                          | 4              | 5,15             | 1,64             | 50                            | 5     | 6,88    | 1,92               |
| 50                          | 5              | 6,94             | 1,94             | 60                            | 6     | 8,93    | 2,19               |
| 55                          | 6              | 9,03             | 2,20             | 70                            | 7     | 11,33   | 2,43               |

Tableau III-10 : Surtensions en fonction de l'intensité

Les régressions linéaires nous ont permis de d'obtenir les pentes  $b$ , les ordonnées à l'origine  $a$  et les coefficients de corrélation  $r$ :

-en oxydation:  $b = 22,73 \text{ mV}$ ;  $a = 4,88 \text{ mV}$ ;  $r = 0,986$ ,  
ce qui correspond à:

$$\alpha n = 1,129 \text{ et } i_0 = 1,24 \text{ mA/cm}^2$$

-en réduction:  $b = 21,04 \text{ mV}$ ;  $a = 7,72 \text{ mV}$ ;  $r = 0,983$ ,  
correspondant à:

$$\beta n = 0,827 \text{ et } i_0 = 0,78 \text{ mA/cm}^2$$

Nous avons donc pour cette réaction:

$$\alpha n + \beta n = 1,956 \text{ et } \bar{i}_0 \neq 1 \text{ mA/cm}^2.$$

Les résultats sont compatibles avec un mécanisme réactionnel à deux électrons, avec des coefficients de transfert voisins de 0,5 ( $\alpha = 0,56$  et  $\beta = 0,41$ ).

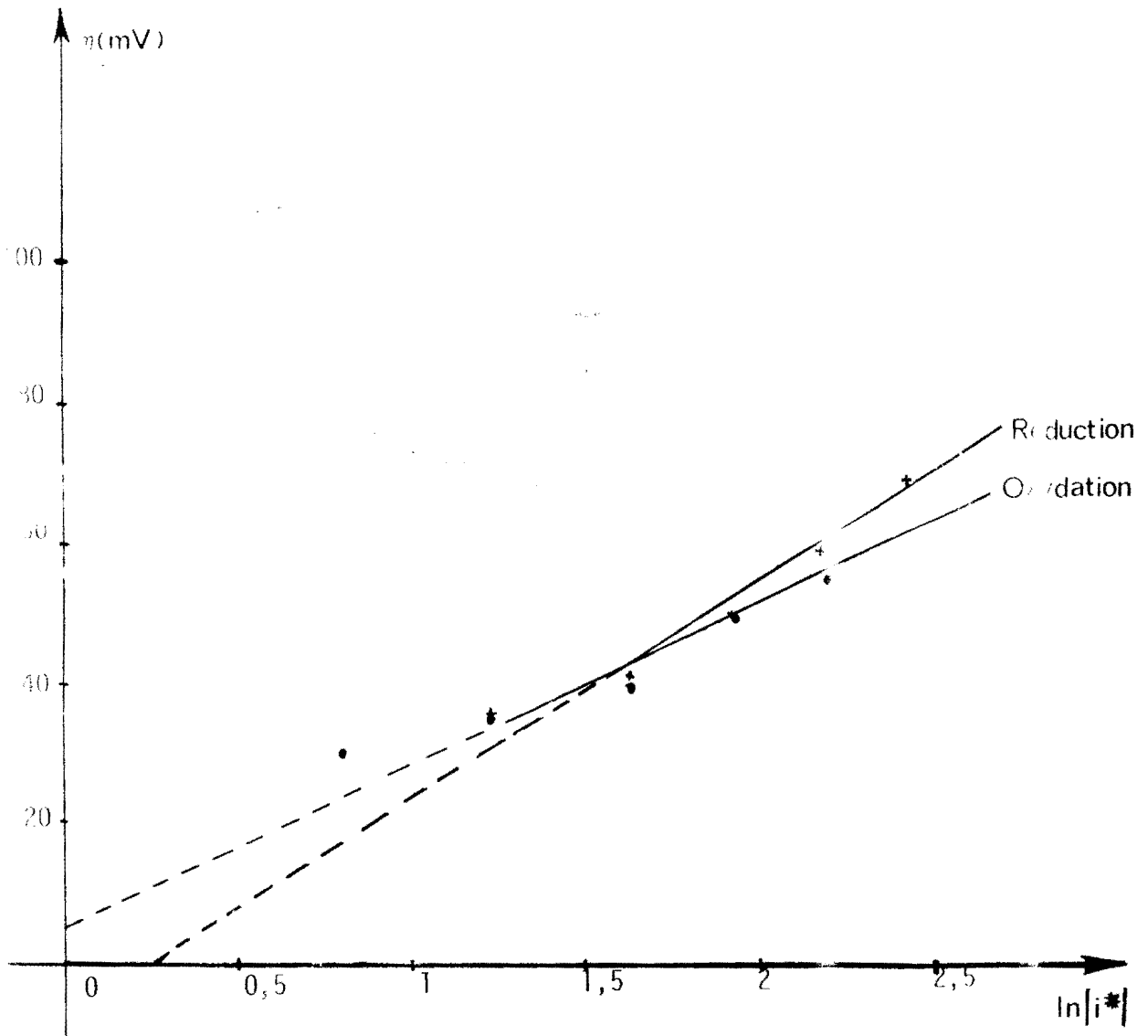


Figure III.20 : Droites de Tafel.  
(P-Bromaniline)

Ces résultats semblent être en accord avec ceux de LEWARTOWICZ qui propose pour le système quinone / hydroquinone:

$\alpha = 0,44$  et  $\beta = 0,56$  (43) et confirment ainsi le mécanisme biélectronique proposé pour la benzoquinone et ses dérivés (17)

### III-6 Détermination de l'énergie d'activation effective

Nous avons vu au III-4-2-2-2 que les potentiels pris par une électrode polarisée s'écartaient du potentiel d'équilibre du fait des surtensions:

$$\begin{aligned} E_{ox} &= E_{\text{éq}} + \eta_{ox} \\ E_{\text{réd}} &= E_{\text{éq}} - \eta_{\text{réd}} \end{aligned}$$

Les surtensions peuvent être décomposées en plusieurs termes (36):

$$\eta = \eta_d + \eta_r + \eta_{\text{él}} + \eta_{\text{ph}}, \text{ où:}$$

- $\eta_d$  = surtension de diffusion,
- $\eta_r$  = surtension réactionnelle,
- $\eta_{\text{él}}$  = surtension électrochimique,
- $\eta_{\text{ph}}$  = surtension de phase.

$\eta_{\text{él}}$  et  $\eta_{\text{ph}}$  sont souvent réunies sous le nom générique de surtension d'activation  $\eta_{ac}$  (36).

$\eta_d$  et  $\eta_r$  sont souvent des composantes de la surtension de concentration  $\eta_c$  (36).

Nous avons cherché à déterminer graphiquement l'énergie d'activation effective en utilisant la méthode de GORBATCHEV (36).

La constante de vitesse d'une réaction chimique est donnée par la loi d'ARRHENIUS:

$$\ln k = A - \frac{U}{RT}, \text{ avec:}$$

A = constante,

U = énergie d'activation .

Dans le cas des réactions électrochimiques, au lieu de la constante de vitesse, on peut utiliser une grandeur qui lui est analogue: la densité de courant  $i$ . On peut donc étendre la relation précédente aux réactions électrochimiques (36,44):

$$\ln i = A - \frac{U_{\epsilon}}{RT}, \text{ où:}$$

$U_{\epsilon}$  = énergie d'activation à potentiel  $\epsilon$  constant.

GORBATCHEV propose (36) de remplacer  $U_{\epsilon}$  par  $U_{\eta}$  représentant l'énergie d'activation à polarisation  $\eta$  constante ou énergie d'activation effective.

En vue d'utiliser cette méthode, nous avons repris les courbes chronoampérométriques (cf figure III-17).

Pour chaque température, nous avons lu l'intensité correspondant à un potentiel E tel que  $E = E_{\text{eq}} + \eta$ .

Nous pouvons donc, pour une surtension donnée, tracer la courbe  $\ln i = f(1/T)$ .

La figure III-21 représente les droites obtenues. Les résultats sont rassemblés dans le tableau de la page suivante.

Les recherches entreprises par GORBATCHEV et collaborateurs (36) ont permis de montrer qu'en partant de la valeur de l'énergie d'activation effective et de sa dépendance avec la surtension, on peut tirer des conclusions sur la nature de celle-ci.

Une valeur élevée (de l'ordre de 10 Kcal / mole et davantage) et une décroissance appréciable avec la surtension montrent que la polarisation a pour origine l'activation. Si par contre l'énergie d'activation effective est voisine de 3 Kcal / mole et reste pratiquement indépendante de la surtension

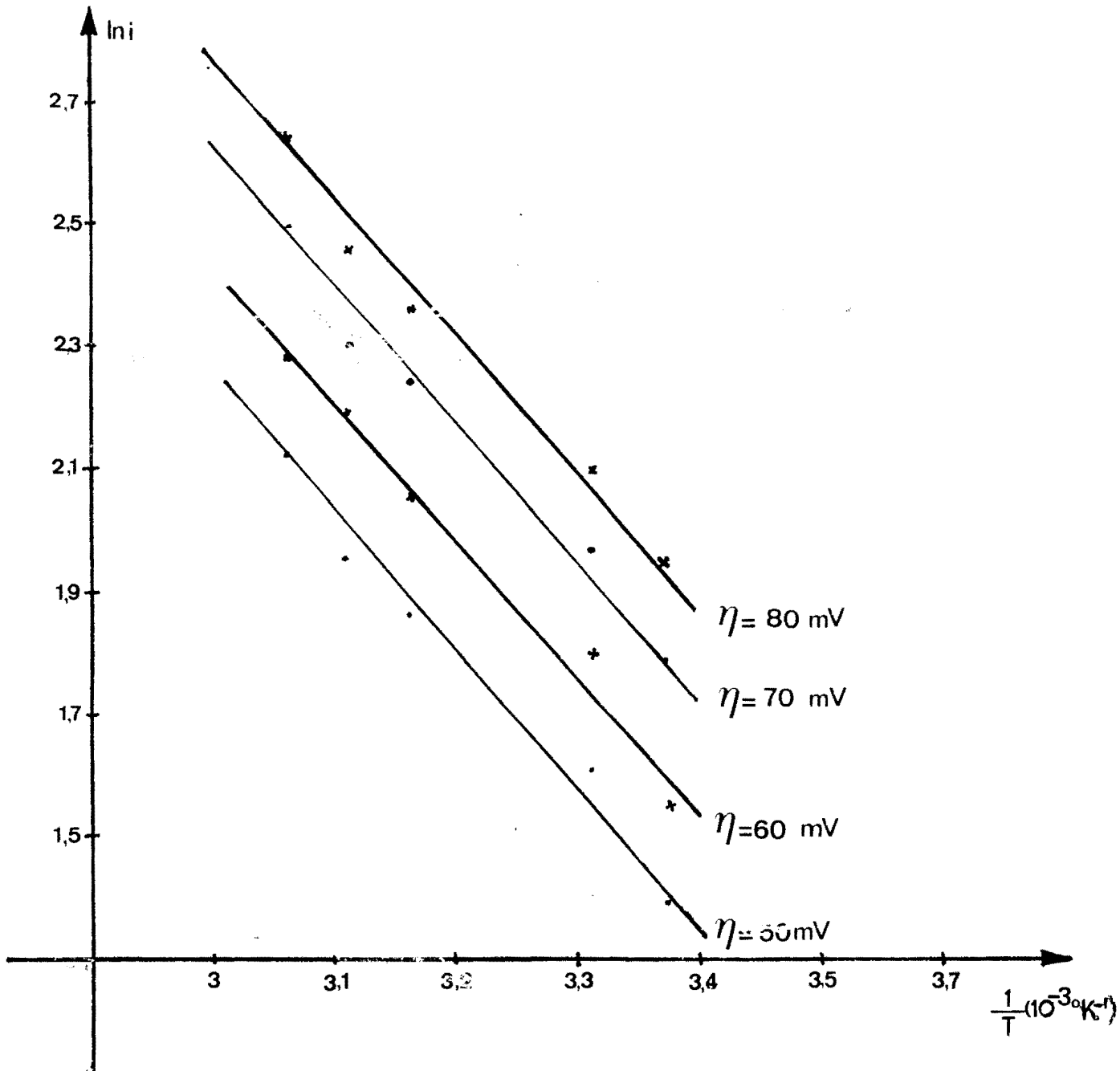


Figure III.21 : Détermination de l'énergie d'activation effective

son apparition traduit le caractère lent de la diffusion.

Nos résultats militent en faveur de ce dernier cas de figure et nous permettent de conclure que la surtension est essentiellement due à la diffusion puisque l'énergie d'activation avoisine les 3 kcal/mole et reste pratiquement indépendante de la surtension.

|                | T, °C                    | 54   | 49   | 43   | 29   | 24   |       |        |                  |
|----------------|--------------------------|------|------|------|------|------|-------|--------|------------------|
| $\eta$ ,<br>mV | $10^3/T$<br>( $K^{-1}$ ) | 3,06 | 3,11 | 3,16 | 3,31 | 3,37 | PENTE | CORR   | U, Kcal/<br>mole |
| 50             | i, mA                    | 8,4  | 7,0  | 6,5  | 5,0  | 4,0  | -2190 | -0,991 | 4,35             |
|                | Ln i                     | 2,13 | 1,96 | 1,87 | 1,61 | 1,39 |       |        |                  |
| 60             | i, mA                    | 9,8  | 8,9  | 7,8  | 6,0  | 4,7  | -2227 | -0,989 | 4,43             |
|                | Ln i                     | 2,28 | 2,19 | 2,05 | 1,80 | 1,55 |       |        |                  |
| 70             | i, mA                    | 12,2 | 10,0 | 9,4  | 7,2  | 6,0  | -2095 | -0,990 | 4,16             |
|                | Ln i                     | 2,50 | 2,30 | 2,24 | 1,97 | 1,79 |       |        |                  |
| 80             | i, mA                    | 14,0 | 11,7 | 10,6 | 8,2  | 7,0  | -2076 | -0,993 | 4,13             |
|                | Ln i                     | 2,64 | 2,46 | 2,36 | 2,10 | 1,95 |       |        |                  |

Tableau III-11: Détermination de l'énergie d'activation effective

## CHAPITRE IV

## ETUDE DE L'ELECTRODE D'ORTHO-BROMANILE

Nous allons réaliser dans ce chapitre une étude de l'électrode d'ortho-bromanile en utilisant la même démarche que celle adoptée lors de l'étude de la p-bromanile et avec les mêmes techniques opératoires.

Nous comparerons cependant les propriétés de l'ortho-bromanile et celles de la p-bromanile et examinerons les possibilités d'utilisation de la tétra-bromo-benzoquinone 1-2.

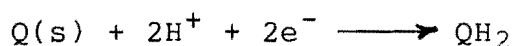
IV-1 Caractéristiques électrochimiques théoriques de la matière active et fonctionnement de l'électrode dans un générateur.

Des études antérieures faites sur les composés quinoniques et leurs dérivés (14,18) ont montré que pour deux isomères, le potentiel normal était plus élevé si les deux groupements quinoniques sont en position ortho. Le potentiel standard de l'o-bromanile devrait donc être supérieur à celui de la para-bromanile.

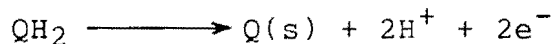
La capacité théorique, si l'on admet là encore le mécanisme biélectronique du couple tétra-bromo-ortho-benzoquinone/tétra-bromo-ortho-benzoquinol est de 455,5 cbs par gramme de matière active.

Ceci indique que le couple considéré devrait pouvoir jouer le rôle d'électrode positive de générateur électrochimique.

Comme dans le cas de la p-bromanile, la réaction qui a lieu en régime de décharge dans un générateur électrochimique correspond à la réduction de l'ortho-bromanile (Q), selon le schéma réactionnel global suivant, que nous admettrons:



En régime de charge, la réaction est l'inverse de la précédente:



Ces réactions nécessitent un contact triple MA-électron-proton.

Ces précisions sur les caractéristiques électrochimiques et énergétiques étant faites et le fonctionnement de l'électrode défini, nous pouvons envisager l'étude des propriétés physiques, à savoir la conductivité électronique et la capacité de rétention électrolytique en fonction des paramètres de constitution des électrodes.

#### IV-2 Etude des propriétés physiques

Comme lors de l'étude de l'électrode de p-bromanile, nous analyserons l'influence de la pression de pastillage et de la proportion des différents constituants sur les propriétés physiques.

Il est apparu que la teneur en téflon ne pouvait être inférieure à 5% et donc les pastilles que nous préparerons seront compactées avec une proportion de téflon égale à 5% de la masse de la pastille, pour avoir une tenue mécanique correcte de l'échantillon.

##### IV-2-1 Conductivité électronique des électrodes

Nous avons effectué nos mesures sur des électrodes à base de NA et de NF comme dans le chapitre précédent et la conductivité électronique est mesurée avant l'imprégnation des électrodes.

###### IV-2-1-1 Influence de la pression de pastillage

L'étude a été réalisée sur des électrodes de composition:  
5% de téflon - 40% de NA ou de NF - 55% de MA



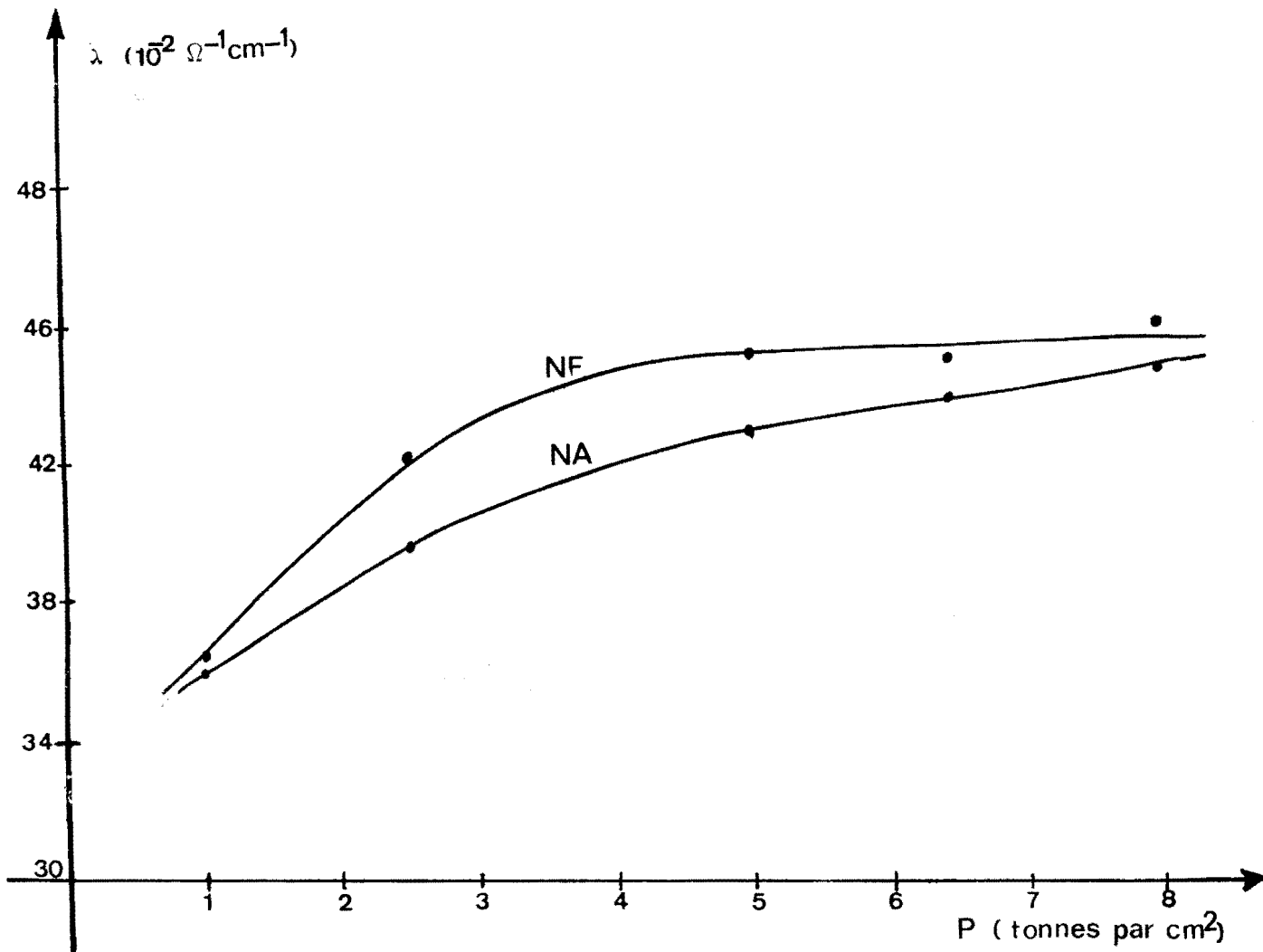


Figure IV.1 : Evolution de la conductivité des électrodes d'O-Bromanile en fonction de la pression de pastillage

Les valeurs correspondantes de la conductivité électronique sont présentées sur la figure IV-1.

On constate que la conductivité augmente sensiblement avec la pression de pastillage jusqu'à environ  $5\text{t/cm}^2$  et comme pour les électrodes à base de p-bromanile, devient quasiment constante à partir de  $6,5\text{ t/cm}^2$ .

Les électrodes contenant du NF sont plus conductrices que celles contenant du NA.

#### IV-2-1-2 Influence de la proportion des constituants

On a suivi les variations de la conductivité en fonction du pourcentage de MA. Les résultats obtenus avec des pastilles dont la masse totale est d'environ 300mg contenant 5% de téflon et compactées à  $6,5\text{ t/cm}^2$  sont données à la figure IV-2.

Nous constatons encore que la conductivité électronique diminue avec le pourcentage de MA. Aux basses teneurs en matière active, les électrodes à base de NF possèdent une plus grande conductivité électronique mais la différence devient peu significative au delà de 50% de MA.

Toutes les résistances mesurées sont inférieures à un ohm, ce qui prouve qu'il n'y a pas de chutes ohmiques prohibitives.

#### IV-2-2 Capacité de rétention électrolytique

Comme précédemment, nous avons étudié l'influence de la proportion des divers constituants dans l'électrode ainsi que la pression de pastillage sur la capacité de rétention électrolytique.

##### IV-2-2-1 Influence de la pression de pastillage

Nous avons préparé des électrodes de composition: 5% de téflon - 55% de MA - 40% de conducteur électronique.

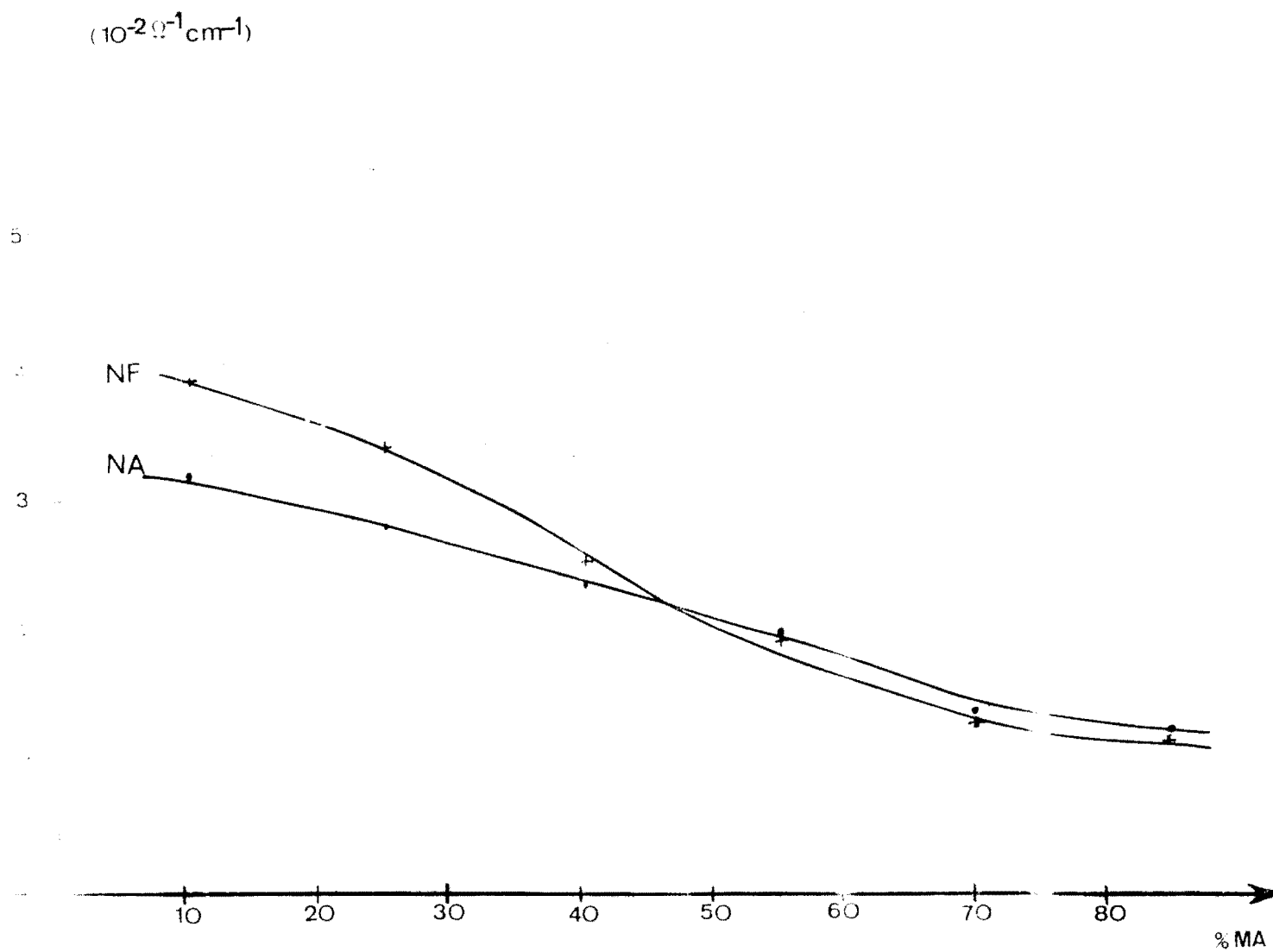


Figure IV.2 : Conductivité des électrodes d'0-Bromanil en fonction du pourcentage de MA.

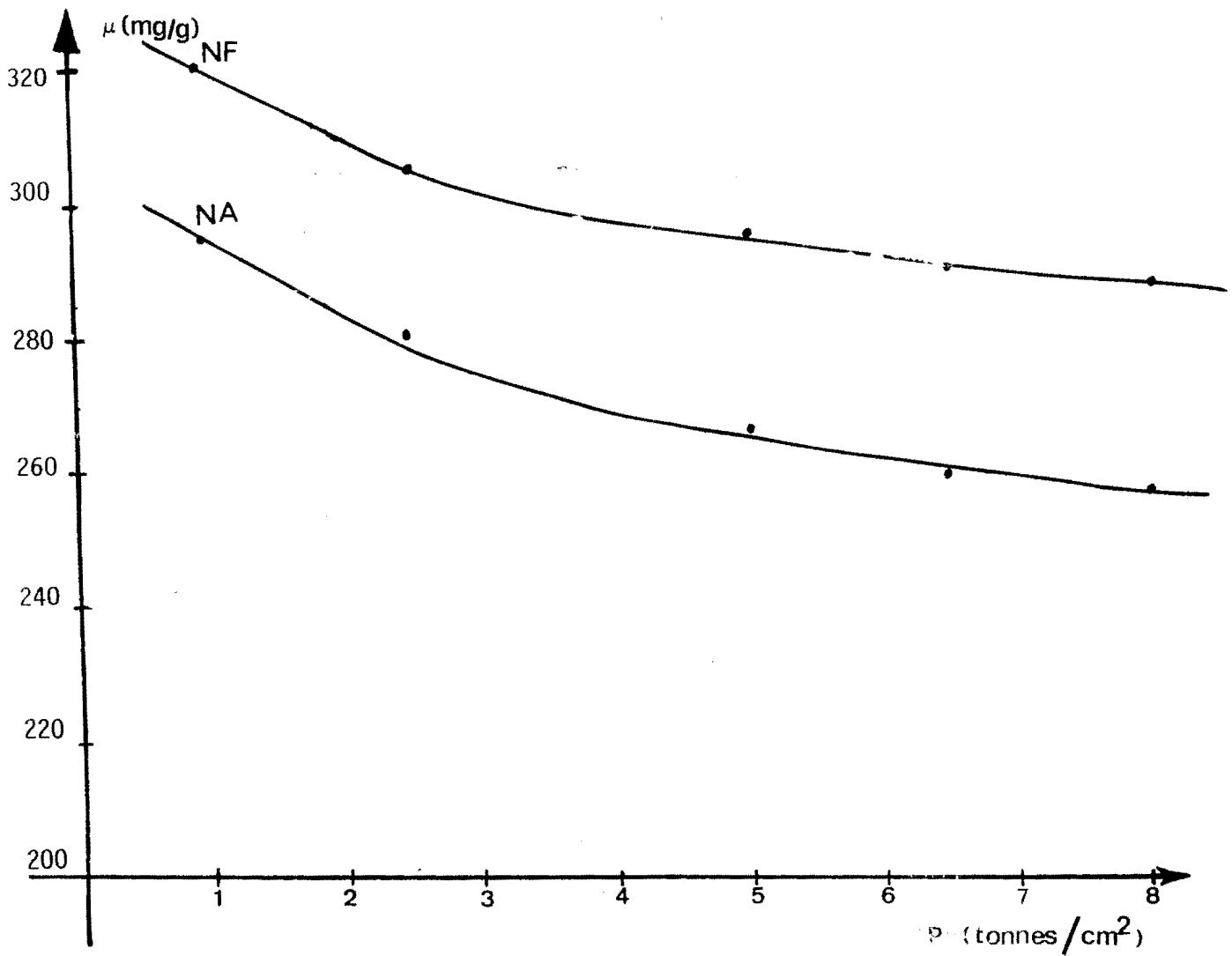


Figure IV.3 : Evolution de la porosité des électrodes d'O-Bromanile en fonction de la pression de pastillage

L'augmentation de la pression de pastillage fait diminuer la capacité de rétention électrolytique, comme on peut le voir sur la figure IV-3. Cette décroissance s'estompe au delà de 5 tonnes par  $\text{cm}^2$  et le NF semble présenter de meilleures dispositions du point de vue de la porosité que le NA.

#### IV-2-2-2 Influence de la proportion des constituants

La capacité de rétention électrolytique des électrodes a été étudiée sur des pastilles compactées à  $6,5\text{t}/\text{cm}^2$  et dont la masse totale est d'environ 300 mg.

Comme lors de l'étude de l'électrode de p-bromanile, nous remarquons une diminution de la porosité en fonction du pourcentage de MA (voir figure IV-4), ce qui confirme les constatations faites lors de l'étude de la conductivité.

Les valeurs de la capacité de rétention électrolytique restent similaires.

#### IV-2-3 Conclusion de l'étude physique

L'analyse des différentes courbes fait apparaître les mêmes constatations que lors de l'étude de la para-bromanile: si la matière active est associée au NF, nous notons une plus grande conductivité alors que les différences de porosité ne sont pas significatives. Cette identité de constatations confirme les interprétations qui ont été données lors de l'étude des propriétés physiques de la p-bromanile et la conclusion qui l'a suivie: l'étude ne nous permet pas de choisir entre les deux conducteurs du fait des différences peu significatives des propriétés physiques; il faut envisager l'étude des propriétés énergétiques.

Par ailleurs, nous notons qu'au delà de 5 tonnes par  $\text{cm}^2$ , la pression n'a pratiquement plus d'influence sur les propriétés physiques; aussi, dans la suite de ce travail, toutes nos pastilles seront compactées à une force pressante de  $6,5\text{t}/\text{cm}^2$ .

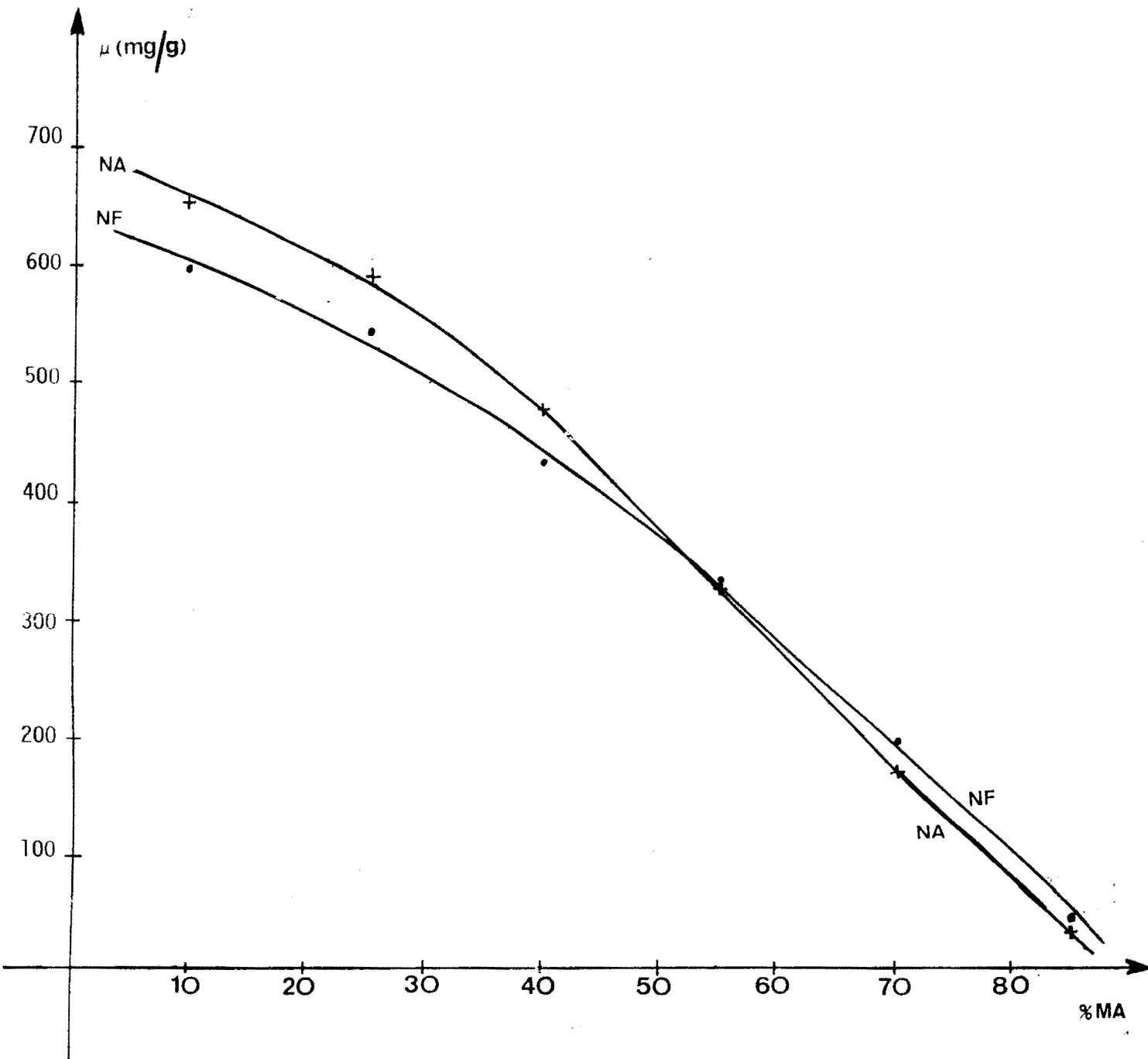


Figure IV.4 : Porosité des électrodes d'O-bromanile en fonction du pourcentage de MA.

### IV-3 Propriétés énergétiques des électrodes

#### IV-2-1 Chronoampérométrie

Nous nous sommes intéressés à la chronoampérométrie linéaire, les conducteurs électroniques étant les mêmes que ceux utilisés dans l'étude de la p-bromanile.

La figure IV-5 fait apparaître trois séries de courbes voltampérométriques aux mêmes vitesses de balayage, pour une électrode comprenant 40% de MA et 55% de NA. La première série de courbes a été relevée pour des électrodes fraîchement préparées, ayant subi une réduction préalable depuis le potentiel mixte. Nous avons ensuite effectué les cycles successifs d'oxydation et de réduction.

L'allure des courbes n'est pas la même d'une série à l'autre. Aussi bien en oxydation qu'en réduction, nous constatons l'apparition de deux pics (pics 1 et 2), le premier à environ 600 mV/ECS pour l'oxydation et à environ 300 mV/ECS pour la réduction alors que le second apparaît vers 900 et vers 400 mV/ECS (oxydation et réduction respectivement). L'intensité du premier pic augmente avec le nombre de cycles, contrairement au second qui disparaît dès la troisième série.

Ce phénomène traduit une mauvaise reproductibilité des électrodes d'ortho-bromanile qui semble liée à une dégradation progressive de la matière active au cours des cycles de réduction et qui aboutit à la formation d'un composé électroactif dont le potentiel est voisin de celui donné par la p-bromanile.

#### IV-3-2 Chronopotentiométrie

L'étude a été effectuée sur des électrodes contenant 5% de téflon et conditionnées dans l'acide sulfurique normal.

Compte tenu de l'instabilité que nous avons constatée lors de l'étude chronoampérométrique, nous avons effectué l'étude chronopotentiométrique en suivant l'évolution des caractéristiques d'une électrode soumise à plusieurs cycles

d'oxydo-réduction, dans les mêmes conditions que précédemment.

#### IV-3-2-1 Etude de la reproductibilité

Nous avons étudié la reproductibilité sur une électrode comprenant 65% de matière active.

Nous pouvons remarquer sur la figure IV-6 l'existence de deux paliers correspondant à deux processus électrochimiques différents. L'évolution de la longueur de ces paliers corrobore les constatations faites lors de l'étude chronoampérométrique, à savoir: l'ortho-bromanile est instable et se dégrade au cours des cycles de réduction.

Sur le tableau IV-1 nous pouvons apprécier la reproductibilité de l'électrode: au bout de six cycles, on ne recueille plus que 5,6% de la capacité théorique. La durée de vie d'une électrode à base d'ortho-bromanile ne serait donc que de quelques cycles.

Nous remarquons d'autre part que l'écart de polarisation augmente avec le nombre de cycles.

| Nbre de cycles | $Q_{\text{réd}}$ , Cb/gMA | $Q_{\text{ox}}$ , Cb/gMA | $E^{\text{ox}}$ , mV/ECS | $E_{\text{réd}}$ , mV/ECS | $\Delta E$ , mV | $\eta_{\text{réd}}$ , % |
|----------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------|-------------------------|
| 1              | 180,0                     | 169,8                    | 650                      | 597                       | 53              | 39,5                    |
| 2              | 162,8                     | 126,0                    | 680                      | 585                       | 95              | 35,7                    |
| 3              | 120,1                     | 120,1                    | 700                      | 560                       | 140             | 26,4                    |
| 4              | 85,6                      | 85,6                     | 760-900                  | 500                       | 260-400         | 18,8                    |
| 5              | 64,3                      | 64,3                     | —                        | —                         | —               | 14,1                    |
| 6              | 25,7                      | —                        | —                        | —                         | —               | 5,6                     |

Tableau IV-1: Reproductibilité des performances des électrodes



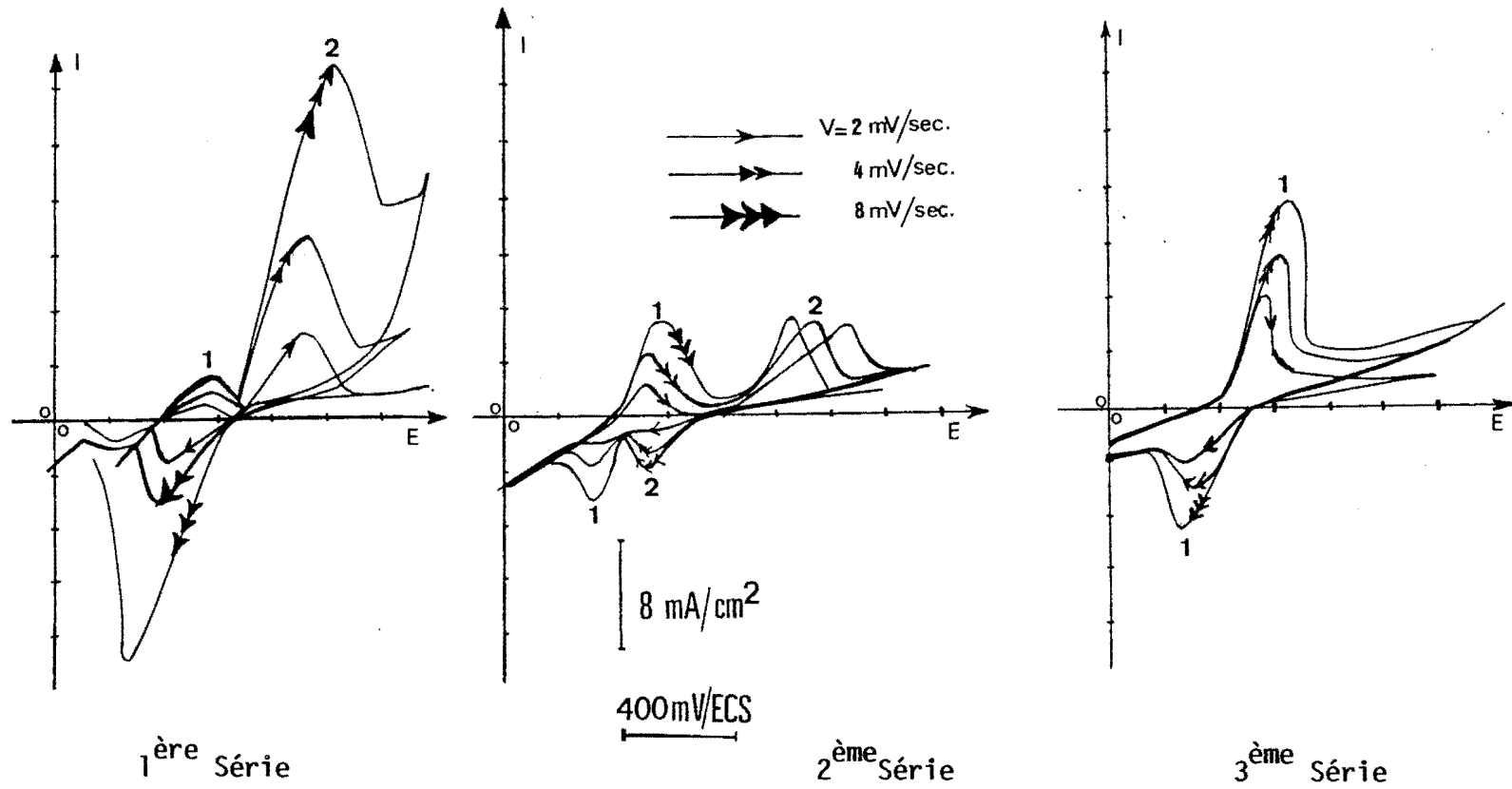


Figure IV.5 : Différentes séries de courbes voltampérométriques d'une électrode d'O-Bromanile en présence de NA

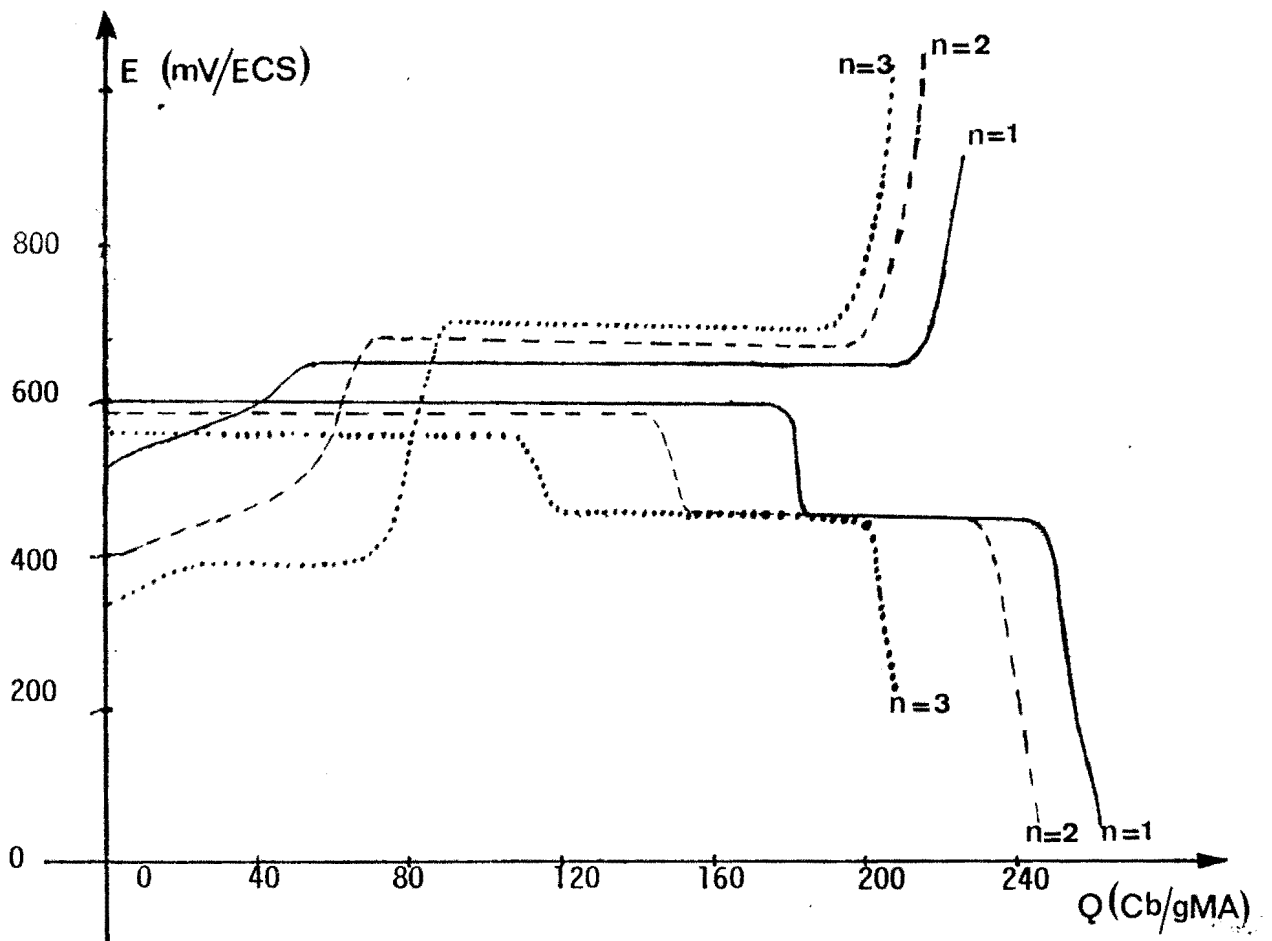


Figure IV.6 : Courbes chronopotentiométriques d'une électrode d'0-Bromanile en fonction du nombre de cycles.

L'ortho-bromanile ne saurait donc servir comme électrode de générateur électrochimique secondaire.

Elle pourrait cependant être utilisée comme électrode de générateur primaire, compte tenu des potentiels d'oxydation et de réduction supérieurs à ceux de la p-bromanile.

Nous allons donc optimiser l'électrode dans cette optique, en étudiant l'influence du pourcentage de MA et de l'acidité du milieu électrolytique sur la capacité de décharge.

#### IV-3-2-2 Influence du pourcentage de matière active sur la capacité de réduction

Cette étude a été réalisée sur des électrodes dont on a fait varier le pourcentage de matière active de 10 à 80%, l'électrolyte utilisé étant l'acide sulfurique normal.

Les valeurs de la capacité de réduction (unique opération sur l'électrode) sont représentées sur les courbes IV-7 et IV-8

La capacité faradique exprimée en coulombs par gramme d'électrode augmente linéairement avec le pourcentage de MA jusqu'à 70%. Au delà, elle est quasiment constante.

Par contre, la capacité de réduction exprimée en coulombs par gramme de matière active décroît brutalement au delà de 70%.

Le pourcentage optimal de MA est donc de 70%, valeur au delà de laquelle la teneur en conducteur ne permet plus une bonne propagation de la réaction électrochimique.

Aux valeurs maximales de la capacité faradique, les électrodes à base de NA s'avèrent plus énergétiques.

#### IV-3-2-3 Influence de l'acidité du milieu

Des échantillons comprenant 70% de MA ont été immergées dans des solutions d'acide sulfurique dont les concentrations varient de 0,1 à 6 équivalents par litre. Les caractéristiques

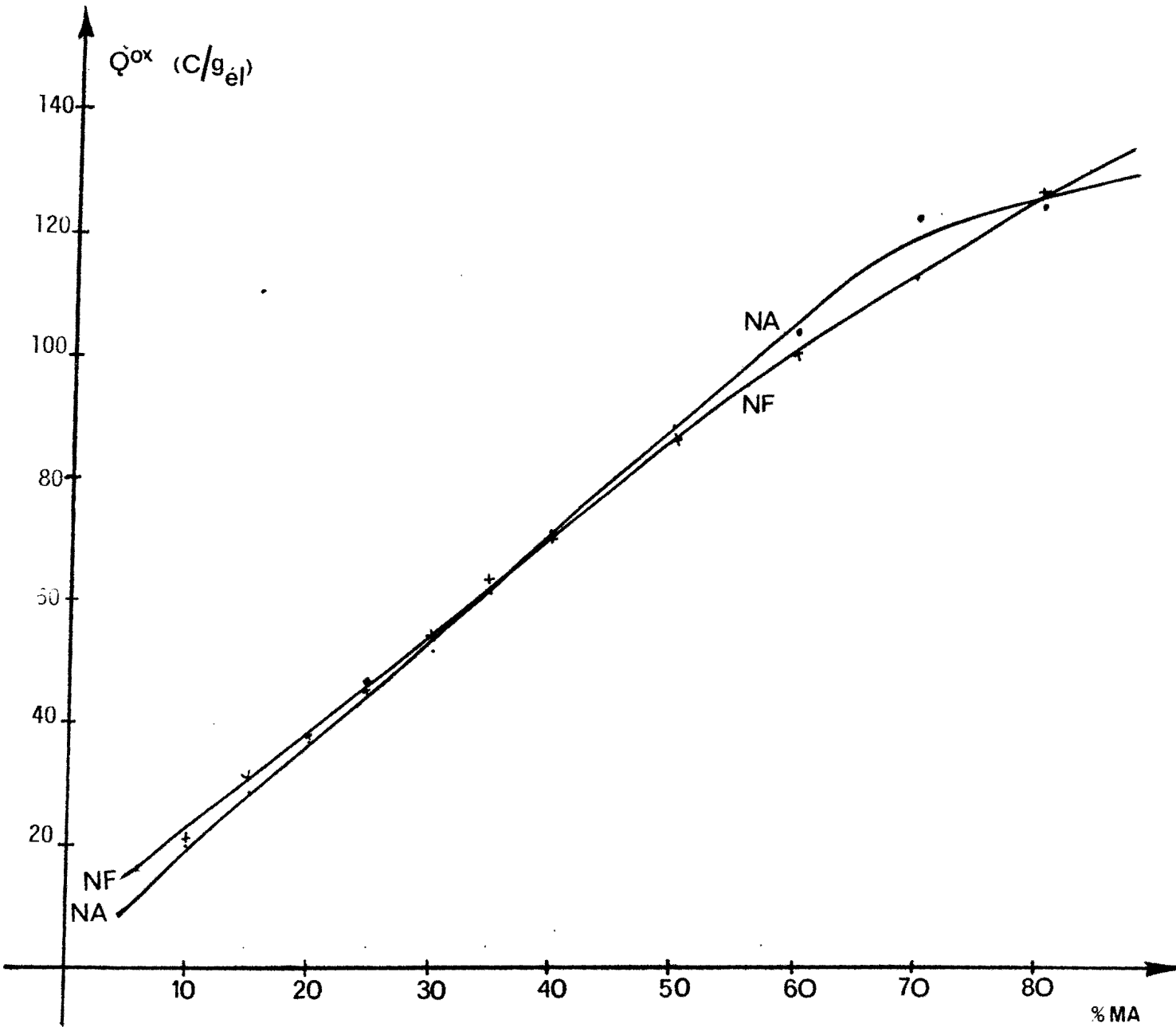


Figure IV.7 : Capacité d'oxydation (en  $C/g_{él}$ ) en fonction du pourcentage de MA

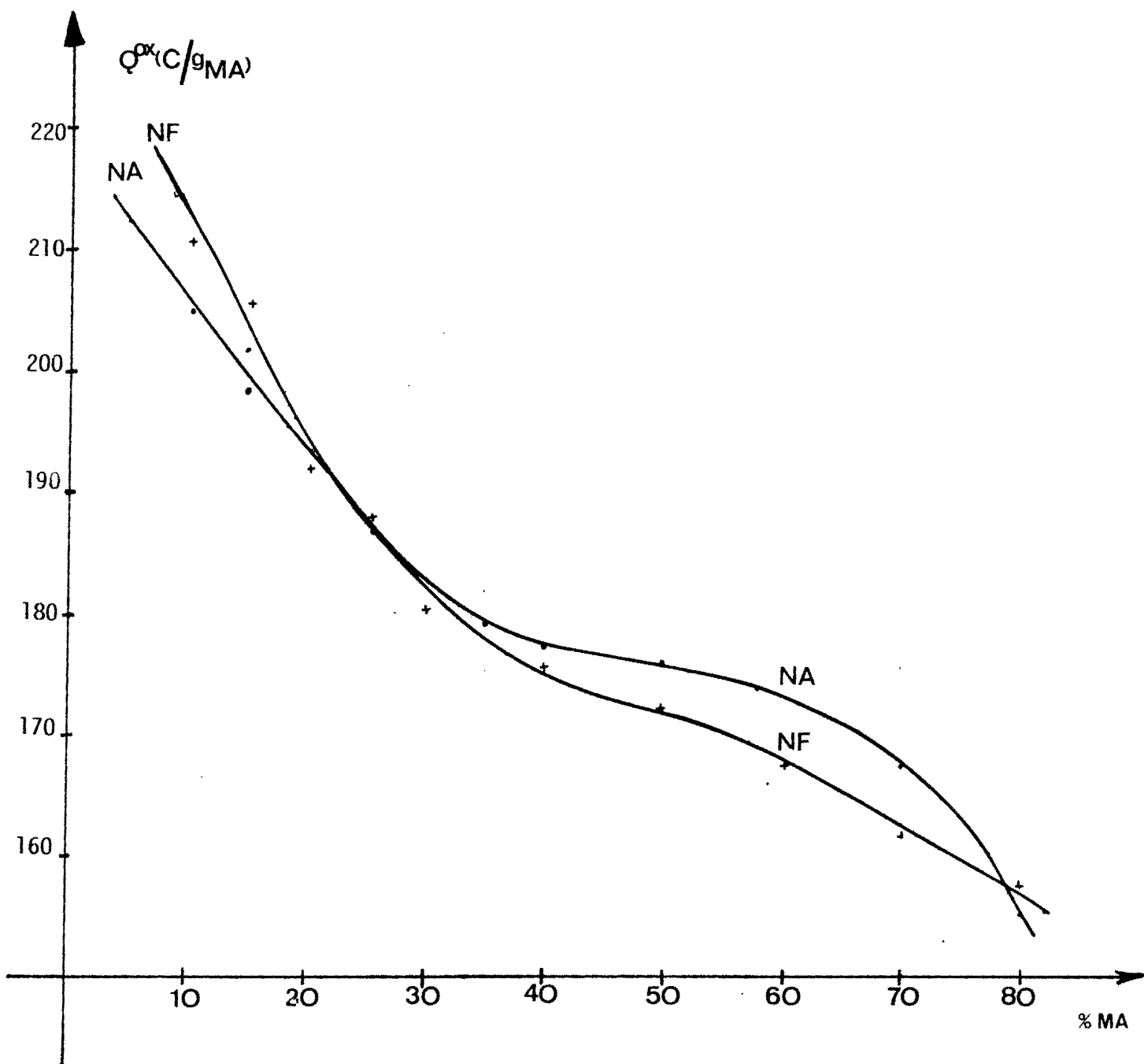


Figure IV.8 : Capacité d'oxydation (en  $C/g_{MA}$ ) en fonction du pourcentage de MA

énergétiques ont été mesurées et les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-9.

On constate que les capacités faradiques de réduction augmentent avec la concentration de l'acide et atteignent un maximum qui a lieu autour de 3N.

Ce résultat est tout à fait en accord avec les observations déjà faites lors de l'étude de la p-bromanile et confirme ainsi les interprétations que nous en avons faites.

#### IV-4 Détermination du potentiel normal

Le potentiel normal a été déterminé comme pour la para-bromanile par le tracé des courbes représentant le potentiel à intensité nulle (obtenu par interruption des cycles d'oxydation et de réduction et stabilisation du potentiel après plusieurs heures) en fonction du pH de la solution électrolytique (acide sulfurique, voir figure IV-10).

Les régressions linéaires donnent:

$$E_{i=0}^{\text{ox}} = 670 - 56 * \text{pH}, \text{ et}$$

$$E_{i=0}^{\text{red}} = 666 - 56 * \text{pH} \quad (\text{mV/ECS}),$$

pour un coefficient de corrélation de 0,9995.

Le potentiel normal moyen de l'ortho-bromanile est donc de 668 mV/ECS, soit 913 mV/ENH.

Les pentes des droites obtenues sont voisines de -60mV par décade, ce qui indique que le nombre de protons mis en jeu est égal au nombre d'électrons échangés dans la réaction.

Ce potentiel élevé justifie l'intérêt porté à ce couple comme matériau jouant le rôle de pôle positif dans un générateur primaire.

#### IV-5 Comparaison des deux isomères

L'analyse des diverses caractéristiques électrochimiques

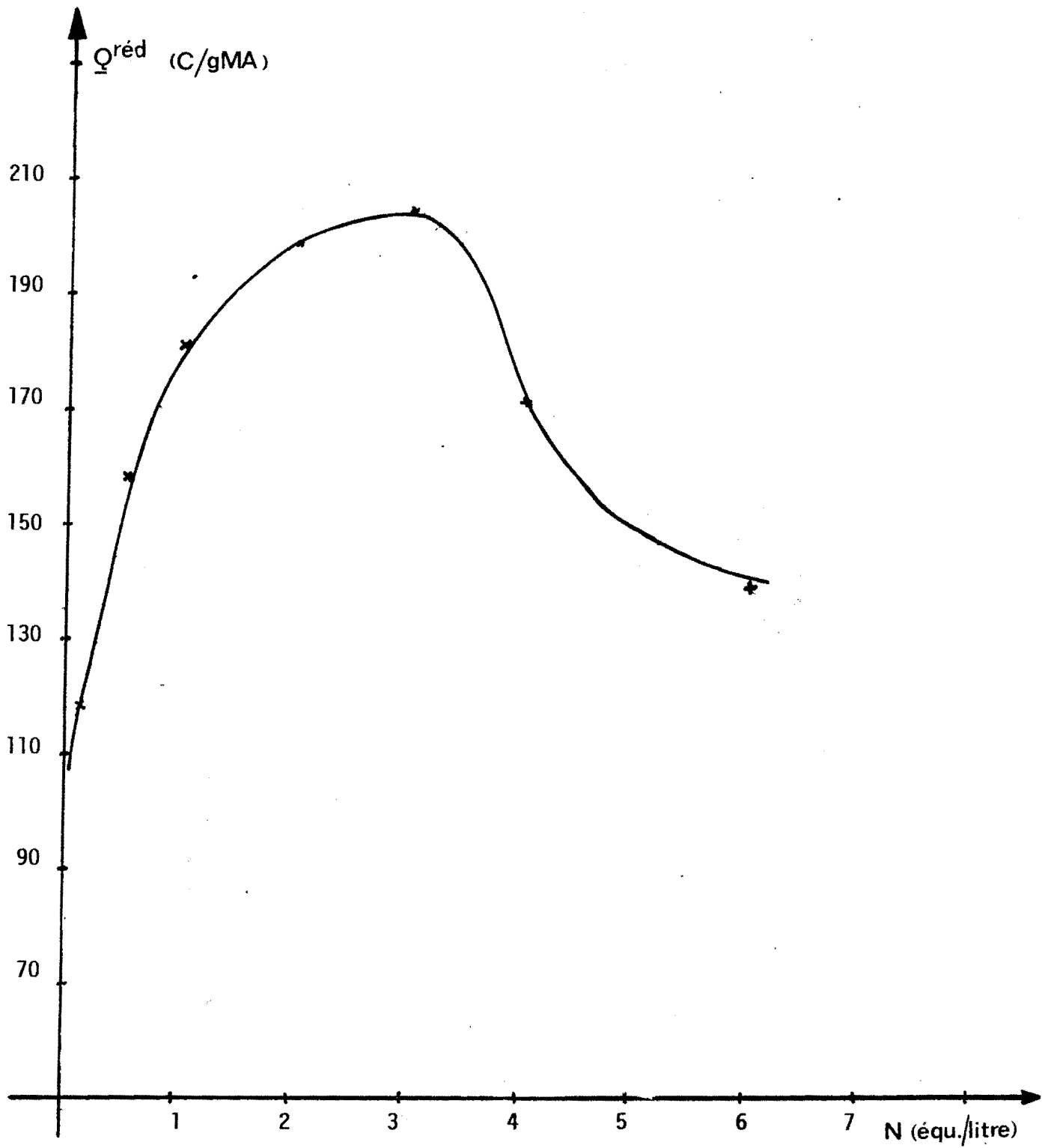


Figure IV.9 : Evolution de la capacité faradique de réduction en fonction de la normalité de l'acide.

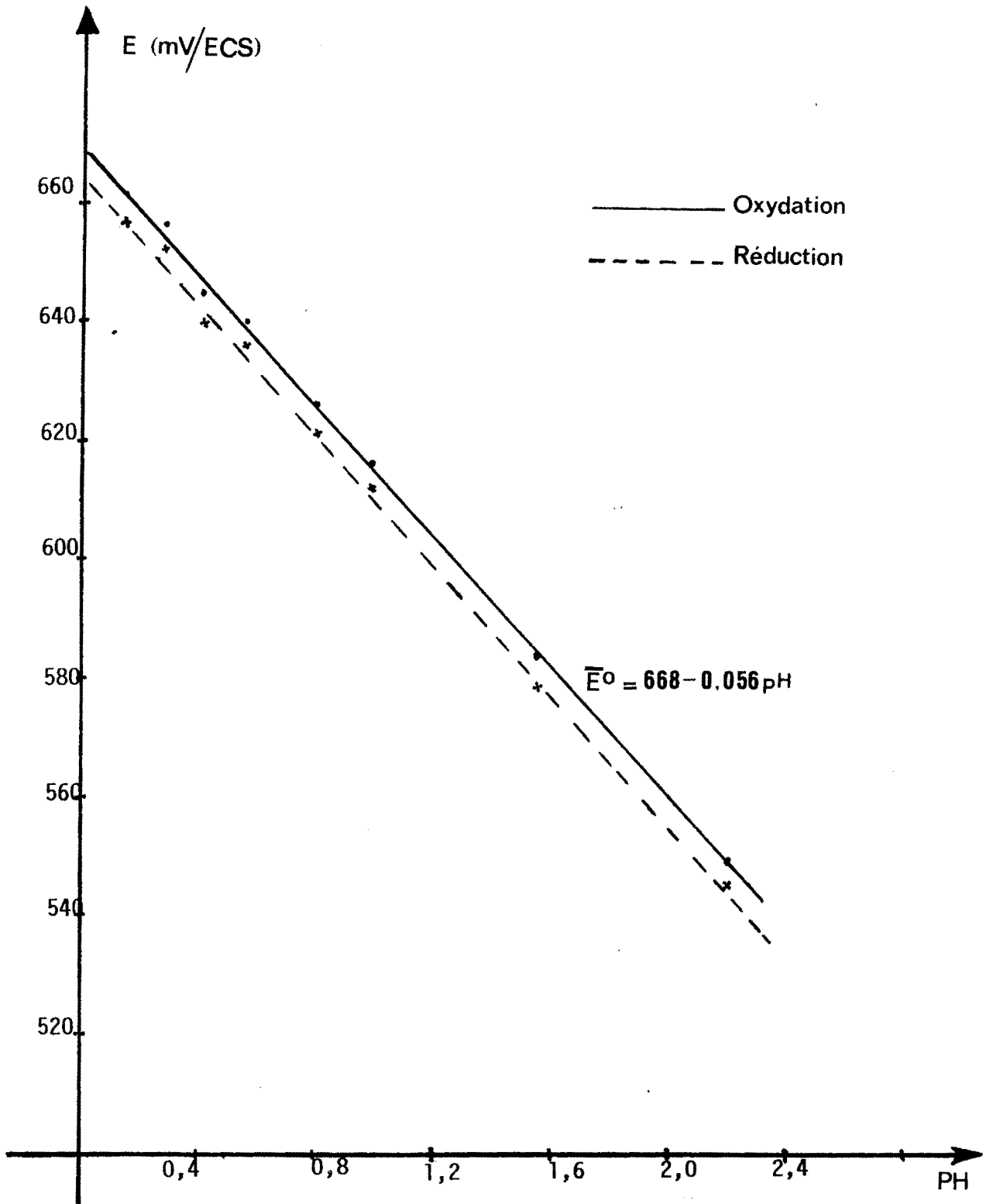
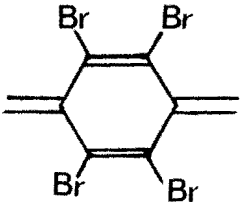
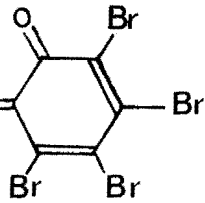


Figure IV.10 : Détermination du potentiel normal de 1'0-Bromanile

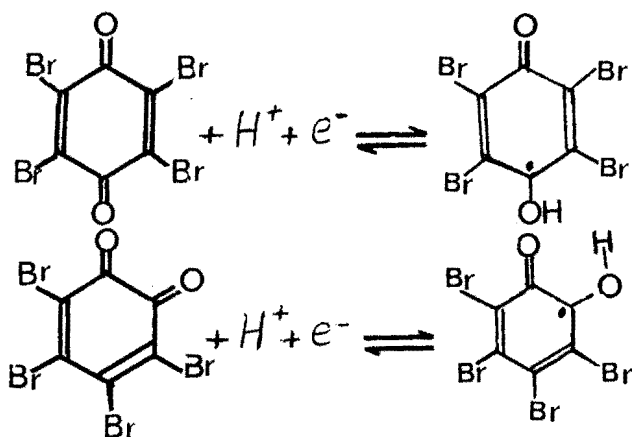


de la p-bromanile (  ) et de l'ortho-bromanile (  ) a permis les constatations suivantes:

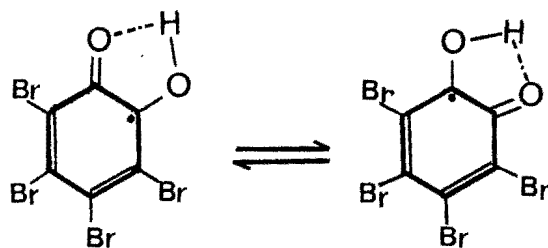
- la capacité faradique délivrée par les électrodes à base d'o-bromanile est inférieure à celle délivrée par les électrodes de p-bromanile.

- le potentiel normal du couple mettant en jeu l'o-bromanile est supérieur à celui du système de la p-bromanile; ce phénomène a déjà été observé lors de l'étude comparative des isomères ortho et para des dérivés des fonctions quinoniques (14,18).

Les transformations électrochimiques mettant en jeu deux électrons, les deux premiers stades conduisent à la formation d'une semi-quinone (voir mécanisme, page 13):



Dans le cas de l'o-bromanile, le groupement  $\text{—OH}$  de la semi-quinone est très proche du groupement  $\text{>C=O}$  non attaqué et il y a des possibilités d'établissement de liaisons hydrogène et conséquemment de stabilisation de la semi-quinone par mésomérie, tel que l'a montré MATRICALI qui étudiait des dérivés hydroxylés de l'anthraquinone (18):



La réactivité de cet intermédiaire est ainsi diminuée, et il sera difficile de le réduire ou de le réoxyder.

Il semble donc que l'on puisse lier cette irréversibilité à l'influence de la proximité des groupes quinoniques qui sont sur des sites voisins et par conséquent à la formation de liaisons de type chélaté entre les doublets libres du groupement quinonique et de l'hydrogène du groupement  $\text{—OH}$  lors de la première réduction de la fonction quinonique.

De plus, nous avons noté durant les réductions de l'ortho-bromanile l'apparition au sein du milieu électrolytique d'une coloration de teinte orangée, persistant au cours des cycles de réoxydation. Ce qui traduit une certaine solubilisation de la forme réduite et explique sans doute en partie, la faiblesse des capacités faradiques et leur mauvaise reproductibilité.

Aussi, il apparaît difficile d'envisager l'utilisation de l'o-bromanile comme électrode de générateur électrochimique secondaire, du fait de sa mauvaise reproductibilité au cours des cycles et de sa solubilisation dans le temps. Cependant, du fait de son potentiel d'équilibre élevé, il pourrait, en théorie, être utilisé comme matière active d'électrode positive de générateur électrochimique primaire, qui ne nécessite pas de cycles d'oxydo-réduction.

## CONCLUSION

Des études antérieures ont montré que les dérivés de la benzoquinone étaient susceptibles de constituer la matière active de l'électrode positive d'un élément de générateur électrochimique secondaire. Le but de ce travail était de déterminer les caractéristiques énergétiques et électrochimiques optimales des isomères para et ortho de la tétra-bromobenzoquinone, qui n'avait pas encore fait l'objet d'études approfondies en tant que matière active d'électrode positive de générateur électrochimique secondaire.

Pour réaliser cette optimisation, nous avons étudié systématiquement les propriétés physiques et énergétiques de chacun des isomères en fonction des paramètres de constitution (nature et proportion des constituants, pression de pastillage) et en fonction des paramètres de conditionnement (nature et acidité du milieu électrolytique, température de fonctionnement)

Il est ainsi apparu que la p-bromanile, compte tenu de son potentiel d'équilibre et de sa capacité faradique élevés, de la bonne reproductibilité et de la réversibilité des transformations électrochimiques qu'elle subit dans des électrodes rigides, pourrait constituer la matière active de l'électrode positive d'un élément d'accumulateur, dont l'électrode négative serait par exemple à base d'anthraquinone, laquelle a déjà été étudiée par de nombreux auteurs (1,14,20).

Nous avons pu, en déterminant les coefficients de transfert, confirmer le mécanisme biélectronique proposé par VETTER pour la benzoquinone et ses dérivés. L'évaluation de l'énergie d'activation effective nous a également permis d'élucider la nature des surtensions électrochimiques, qui ont essentiellement pour origine la diffusion au sein du milieu électrolytique.

En utilisant les résultats obtenus par DIENG (1) et KONE (20) qui proposaient pour l'anthraquinone: capacité faradique: 330 cbs / g<sub>aq</sub>; potentiel d'équilibre: -110 mV / ECS, on peut obtenir les caractéristiques énergétiques effectives d'un

élément d'accumulateur dont la cathode serait la p-bromanile et l'anode l'antraquinone:

Energie massique: 17 Wh / Kg,  
Force électromotrice: 0,56 Volts.

Ces performances énergétiques sont comparables à celles des accumulateurs classiques (voir Annexe).

Quant à l' o-bromanile, nous avons noté une quasi-irréversibilité et une mauvaise reproductibilité des réactions électrochimiques qu'elle met en jeu. Elle ne saurait donc servir comme électrode positive de générateur électrochimique secondaire. Elle pourrait théoriquement servir comme électrode positive de générateur primaire. Nous sommes toutefois sceptiques quant à une perspective industrielle pour ce matériau car son taux de conversion est inférieur à 50% et son prix d'achat est par exemple trois fois plus élevé que celui de la p-bromanile.

## BIBLIOGRAPHIE

1. M.M.DIENG, Thèse de Doctorat d'Ingénieur, (1978),  
Université Paris XII.
2. J.F.LAURENT, Rev. Gen.d'èlec, (1967), 1939.
- 3 à 13. R. GLICKSMAN - C. K. MOREHOUSE, J of Electrochem Soc  
(1957), 104; 464; (1958), 105; 299 ; (1959), 106; 288;  
741 ; (1960), 107; 717 ; (1961), 108; 303.
- 14 . A. KERGREIS, Thèse de Doctorat Es Sciences ,(1973),  
Université Paris XI.
- 15 W. C. ARSEN, US Patent, (1942), 306, 927.
- 16 . F. CRISTOFINI - R. DE SURVILLE - M. JOSEFOWICZ - LT YU-  
R. BUVET, CR Acad Sc Paris, (1969), C 268.
- 17 . H. ALT - H. BINDER - A. KOHLING - G. SANSTEDDE  
Electrochimica Acta,(1972), 17 pp 873 à 887.
18. G. MATRICALI, Thèse de doctorat d'Ingénieur, (1974),  
Université Paris VI.
19. A. KERGREIS - B. AUCLAIR - M. GUILLOU, Rev Gen d'Elec,  
(1975), 262.
20. A. KONE, Thèse de Docteur de 3ème cycle, (1991)  
Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar
- 21-22 G. MATRICALI - A. KERGREIS - B. AUCLAIR - M. GUILLOU  
CR Acad sci Paris, (1974), C 829 et C 805
23. L.T. YU- M.S. BORREDON - JOSEFOWICZ - G. DELORGEY -  
R.BUVET, J.Polymer Sc (1967), 16, 2931
24. R.N. ADANS, Electrochemistry at solid electrodes,  
Marcel Dekker Inc, New-York, p. 365
25. M.T. MOUHANDESS - F. CHASSAGNEUX - O. VITTORI,  
CR Acad Sc Paris, (1982), 294

26. B. CENTENO - M.L. TASCÓN - M.D VÁSQUEZ - P. SANCHEZ BATANERO, *Electrochimica Acta*, (1988), 35, 631
27. G. MATRICALI - M. DIENG - J.F. DUFEU - M. GUILLOU  
*CR Acad Sci Paris*, (1977), C 301
28. A. NDIAYE - R. VALLOT - L.T. YU, *CR. Acad Sci Paris*,  
(1979), 284, 759
29. G. GAILLOCHET, Thèse Docteur és Sciences, (1975),  
Université Paris VI
30. G. MATRICALI - M.M. DIENG - J.F. DUFEU - M. GUILLOU  
*Electrochimica Acta*, (1976), 21, pp 943 à 952
31. M. DIENG - G. MATRICALI - J.F. M. GUILLOU, *CR Acad Sci*,  
*Paris*, (18 avril 1977), 284, C 553
32. Techniques de l'Ingénieur: Méthodes électrochimiques;  
Voltampérométrie sur électrode solide, P 2125,  
1-5 à 1-11
33. H.R. THIRSK and J.A. HARRISON, *A Guide to the Study of  
Electrode Kinetics*, (1972) Academic Press - London and  
New York
34. D. BAUER et Ph. GAILLOCHET, *Electrochimica Acta*,  
(1974), 19, pp. 597-606
35. M.T. SAN JOSE - A.M. ESPINOSA - M.L. TASCÓN - M.D.  
VÁSQUEZ - P. SANCHEZ BATANERO, *Electrochimica Acta*,  
(1991), 36, N°7 pp. 1209-1218
36. L. ANTROPOV, *Electrochimie théorique*, (1979) MIR Moscou
37. *Handbook of electrolyte solutions*, (1989) VMM Lobo  
Elsevier
38. P. NETZER, *Tableaux stoechiométriques*, (1983), GTZ  
Institut Algérien du Pétrole, BOUMERDES
39. ALEXEEV V., *Analyse quantitative*, (1980), MIR MOSCOU

40. C.W. DAVIES, Ion Association, (1962) Butterworths
41. ROBINSON and STOKES, Electrolyte Solutions, (1965), Butterworths New York
42. E. GILEADI - E. KIROWA - J. PENCINER, Interfacial Electrochemistry; An experimental approach (1975), Addison-Wesley Publishing Company, INC
43. Jean Besson, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques, Ellipses
44. L. MEHALAINE - J.M. LEGER - C. LAMY, Electrochimica Acta, (1991), 36, N<sup>OS</sup> 3-4 pp 519-527
45. Jean BESSON et Jacques Guiton, Manipulations d'électrochimie. Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique, (1972), Masson et Cie
46. ALLEN J. BARD - LARRY R. FAULKNER, Electrochimie ; principes, méthodes et applications, (1983) Masson
47. KLAUS J. VETTER, Electrochemical Kinetics; Theoretical and practical aspects, (1967) Academic Press New York and London

## ANNEXE

## CARACTERISTIQUES DES ACCUMULATEURS CLASSIQUES

|                                | Pb                                       | Ni - Fe                        | Ni - Cd                        | Ag - Zn   | CHL-AQ<br>(NA)                    | CHL-AQ<br>(tourbe)                |
|--------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Pôle +                         | PbO <sub>2</sub> /Pb                     | Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | AgO/Ag  | Q (CHL)                           | Q (CHL)                           |
| Pôle -                         | Pb                                       | Fe                             | Cd                             | Zn  | AQH <sub>2</sub> (AQ)             | AQH <sub>2</sub> (AQ)             |
| Elec-lyte                      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>15-40% | KOH 21%<br>+<br>LiOH 50 g/L    |                                | KOH 40%<br>+K <sub>2</sub> ZnO <sub>2</sub><br>saturé | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3N | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3N |
| F.é.m<br>(V)                   | 1,95                                     | 1,18-1,2                       | 1,2                            | 1,5   | 0,54                              | 0,54                              |
| Capaci-<br>té, en<br>Ah / Kg   | 15                                       | 22                             | 21                             | 95  | 44                                | 34,3                              |
| Energie<br>massique<br>Wh / Kg | 29                                       | 26                             | 25                             | 140   | 25                                | 18,5                              |