

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

0000



EFFET DE LA SUBSTITUTION

**SUR LES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES ET ENERGETIQUES
DE LA 9-10 ANTHRAQUINONE ET DE SES DERIVES UTILISES COMME MATIERES
ACTIVES DANS UN GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE SECONDAIRE**

THESE

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE DE CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE A L'ENERGIE

Spécialité: Electrochimie

SOUTENU PUBLIQUEMENT LE 21 DECEMBRE 1996

PAR

GUEDJ DIONE

MEMBRES DU JURY

PRESIDENT: M^r SANA FATY

EXAMINATEURS: M^r MANSOUR KANE
MOHAMADOU DIOP SALL
ALIOUNE FALL
MOR MARIEME DIENG

ANNEE UNIVERSITAIRE 1996 1997

6374

A mon père **DIEGANE**

A ma mère **TEVE**

A mon oncle **MALICK**

A mon cousin et frère **KHAMAD SENE**

A mes tantes **FATOU NGOM ET NGONE GNING**

Je vous renouvelle mon éternelle reconnaissance pour tous les sacrifices consentis

A mes frère et soeurs

Je vous exprime mon attachement indéfectible

A mes amis et à tous ceux qui ont contribué à ma formation, je vous prie de bien trouver ici
mes sincères remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Instrumentale de la Faculté des Sciences et Techniques de l'université Cheikh Anta DIOP de Dakar, sous la direction du professeur **Mor Marième DIENG**.

Que Monsieur Mor Marième DIENG trouve l'expression de ma très grande reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire, pour le soutien moral et les encouragements constants qu'il a eu à mon égard.

A mon président de jury

Monsieur **Sana FATY**, Maître de Conférences

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

Aux membres du jury, Messieurs

Mansour KANE

Mohamadou Diop SALL

Alioune FALL

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

Je tiens à remercier particulièrement et d'une manière sincère mes compagnons et amis du laboratoire, sans oublier le personnel des départements de Chimie et de Physique pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apportés.

GLOSSAIRE

AQ	- Anthraquinone
AQH ₂	- Anthraquinol
MAQ	- Méthyl anthraquinone
HAQ	- Hydroxy anthraquinone
AAQ	- Amino anthraquinone
DAQ	- Diamino anthraquinone
Cb	- Unité de capacité faradique (coulomb)
Q	- Capacité faradique
N.A	- Noir d'Acétylène
N.F	- Noir de Fumée
M.A	- Matière Active
E	- Potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode de référence
E _{i=0}	- Potentiel à intensité nulle
E _p	- Potentiel de pic
E ₀	- Potentiel normal
i	- Densité de courant
i _p	- Densité de courant de pic
λ	- Conductivité électronique des électrodes
μ	- Capacité de rétention électrolytique
η	- Surtension
ΔE	- Ecart de polarisation
γ [±]	- Coefficient d'activité moyen
a _{H⁺}	- Activité protonique

SOMMAIRE	Page
Introduction	1
CHAPITRE I <u>ETUDE SPECTROSCOPIQUE IR ET UV DE L'ANTHRA- QUINONE ET DE SES DERIVES</u>	5
I 1 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE IR	5
I 2 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE UV	9
I 3 CONCLUSION	9
CHAPITRE II <u>PREPARATION DES ELECTRODES ET METHODES DE MESURE DES PROPRIETES PHYSIQUES ELECTROCHI- MIQUES ET ENERGETIQUES</u>	14
II 1 PREPARATION DES ELECTRODES	14
II 2 PROPRIETES PHYSIQUES ET CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES	16
II 2 1 Mesure de la conductivité	16
II 2 2 Détermination de la conductivité en courant alternatif	17
II 2 2 1 Généralités	17
II 2 2 2 Méthode expérimentale de	17
II 2 3 Mesure de la capacité de rétention électrolytique	17
II 2 3 1 Généralités	17
II 2 3 2 Méthode expérimentale de mesure	19
II 2 3 2 Conclusion	19
CHAPITRE III <u>METHODES ELECTROCHIMIQUES D'INVESTIGATION</u>	20
III 1 RAPPEL DES PRINCIPES DES METHODES	20
III 1 1 Voltampèrométrie	20
III 1 2 Chronopotentiométrie	22
III 1 3 Détermination expérimentale des caractéristiques électrochi- miques et énergétiques des électrodes	22
III 1 3 1 Détermination des potentiels d'équilibres des systèmes électrochimiques	22
III 1 3 2 Caractéristiques énergétiques des électrodes	24
III 2 MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE	24
III 2 1 Réalisation de l'électrode de travail	24
III 2 Appareils de mesure	26
III 2 3 Recherche du domaine d'électroactivité	26
III 2 3 1 Etude du conducteur électronique	26
III 2 3 2 Réactions secondaires	29

CHAPITRE IV ETUDE DE L'ELECTRODE D'ANTHRAQUINONE	31
IV 1 CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES THEORIQUES DU MATERIAU	31
IV 2 FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE	31
IV 3 CONDUCTIVITE DES ELECTRODES	32
IV 3 1 Influence du pourcentage de matière téflon	32
IV 3 2 Influence du pourcentage de matière active	33
IV 4 RETENTION ELECTROLYTIQUE	35
IV 4 1 Influence du conducteur électronique	35
IV 4 2 Influence du pourcentage de matière active	36
IV 4 3 Conclusion	36
IV 5 ETUDE PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE ET PAR CHONOPOTENTIOMETRIE DES ELECTRODES	38
IV 5 1 Etude par voltampèrométrie cyclique	38
IV 5 1 1 Aspect général et interprétation des courbes voltampérométriques	38
IV 5 1 2 Etude des potentiels de pic	43
IV 5 1 3 Détermination de la réversibilité et de la capacité de l'anthraquinone	44
IV 5 2 Etude chronopotentométrique de l'électrode d'anthrquinone	45
IV 5 1 2 Conditions opératoires	45
IV 5 2 2 Allure générale des courbes	46
IV 5 2 3 détermination des tensions caractéristiques du système	46
IV 6 DETERMINATION DE LA CAPACITE DE L'ELECTRODE D'ANTHRQUINONE	50
IV 6 1 Influence du pourcentage de matière active	50
IV 6 2 Influence du milieu électrolytique	52
IV 6 3 Réversibilité des électrodes d'anthraquinone	52
IV 6 4 Constitution des électrodes optimisées	55
CHAPITRE V <u>ETUDE DES DERIVES ANTHRAQUINONIQUES</u>	57
V 1 INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LES CARACTERISTIQUES ENERGETIQUES DE L'ANTHRAQUINONE	57
V 2 CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES THEORIQUES DE LA MATIERE ACTIVE	58
V 3 FONCTIONNEMENT DES ELECTRODES	58
V 3 1 Etude de la conductivité	58
V 3 1 1 Détermination du minimum de téflon	59
V 3 1 2 Influence du pourcentage de matière active	59
V 3 2 Rétention électrolytique	59
V 3 2 1 Influence du pourcentage de matière active	62
V 4 PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES ELECTRODES	65
V 4 1 Etude des propriétés électrochimiques par la voltampèrométrie cyclique	65
V 4 1 1 Variation de l'intensité des pics avec la vitesse de balayage	70
V 4 2 Etude par la chronopotentiométrie	73
V 4 3 Détermination des capacités d'oxydoréduction	73

V 4 3 1 Influence du pourcentage de matière active	73
V 4 3 2 Influence de l'acidité sur la capacité de réduction	73
V 4 3 3 Détermination des potentiels normaux	76
V 5 CONCLUSION SUR L'ETUDE COMPARATIVE	84
CONCLUSION GENERALE	87
ANNEXE 1	88
ANNEXE 2	92

INTRODUCTION

A voir le nombre de voitures sur les routes et dans les rues, on conclurait vite que le moteur à essence est le plus répandu, cependant le moteur le plus utilisé est le moteur électrique, il tourne très bien et n'émet aucune fumée polluante. La politique mondiale de consommation d'énergie et son impact sur l'environnement sont indissociables. A l'avenir les filières énergétiques les moins polluantes auront la faveur des pays industrialisés.

Cette orientation technologique s'est confirmée lors de la 14^{ème} conférence mondiale de l'énergie qui s'est tenue à Montréal et tout récemment au sommet mondial de Rio sur l'environnement.

Face à la nécessité sans cesse croissante d'augmenter notre besoin énergétique basé sur l'utilisation des combustibles fossiles (pétrole, charbon) qui libèrent chaque année dans l'atmosphère 113 millions de tonnes d'anhydride sulfureux (SO₂) et autres gaz (1).

Les préoccupations écologiques liées à l'exploitation du pétrole et de ses dérivés ont permis aux nations modernes de s'orienter à plus ou moins long terme vers l'exploitation d'autres sources d'énergie.

Cette tendance a amené les recherches effectuées ces dernières années dans le domaine énergétique à s'orienter dans le sens de l'exploitation d'autres sources dites renouvelables.

On pouvait s'attendre à ce que le nucléaire réponde à ce besoin, mais force est de constater que l'ensemble du monde se détourne lentement de l'énergie nucléaire, sous la poussée des écologistes; le nucléaire présente pourtant une très grande rentabilité, le risque de pollution lié à son utilisation freine son développement car le bilan de l'imprudence s'alourdit.

Toutes ces préoccupations sont à l'origine du regain d'intérêt porté à un domaine de recherche particulier celui des sources autonomes d'énergie.

Une utilisation autonome de l'énergie se fait sentir de plus en plus dans de nombreux domaines, en particulier celui de la traction automobile et des vols spatiaux.

Certes l'énergie solaire semble être notre plus grande ressource énergétique répondant à ces critères. Elle demeure cependant tributaire des systèmes de stockages dans les régions moins ensoleillées.

Ces différents facteurs ont contribué à l'orientation des recherches actuelles vers les systèmes de conversion et de stockage de l'énergie électrique dont le type le plus utilisé est basé principalement sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

Ces convertisseurs se divisent en deux familles:

- Les générateurs primaires appelés piles, non rechargeables, permettent la conversion simple de la première à la seconde forme d'énergie.

- A l'inverse il y a les générateurs secondaires qui peuvent stocker à la fois de l'énergie électrique en énergie chimique ou calorifique et son exploitation possible sous forme d'énergie électrique.

Pour notre part nous nous intéressons à la dernière famille qui présente une large plage d'utilisation pratique pour résoudre des problèmes énergétiques sévères dans des pays d'Afrique où le soleil et le vent sont des sources d'énergie pratiquement inépuisables.

Dans ces convertisseurs électrochimiques ou cellules galvaniques, on associe des composés chimiques généralement sous forme solide, à un électrolyte en présence duquel ces matériaux sont électroactifs.

Dans un premier temps, les travaux ont eu pour but la recherche en présence d'électrolyte aqueux (en milieu acide, basique ou neutre) des composés d'origine minérale les

Récemment une grande attention a été portée à l'effet de la substitution sur les propriétés électrochimiques et énergétiques de l'antraquinone. L'idée est principalement basée sur l'augmentation de la masse molaire moléculaire à l'issue de la substitution, cette augmentation de masse molaire qui peut entraîner un abaissement du potentiel d'équilibre, dû selon le cas à l'effet mésomère ou inductif donneur du groupement substituant. GULLOU et collaborateurs (6) ainsi que G. MATRICALI (7) ont largement contribué au développement de ce concept.

Les propriétés fondamentales requises pour que le matériau organique puisse être mis en oeuvre comme matière active d'électrode sont l'électroactivité, la réversibilité et une quasi-insolubilité dans le milieu électrolytique.

Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude comparative de l'antraquinone 9-10 et de ses dérivés: la méthyl-2, l'hydroxy-1, l'amino-1 et la diamino-1-antraquinone, en vue de leur utilisation comme matière active d'électrode négative dans un générateur électrochimique secondaire.

Cette étude comparative est effectuée surtout dans le but de voir l'effet de la substitution sur les caractéristiques physiques et énergétiques de l'électrode d'antraquinone.



ETUDE SPECTROSCOPIQUE IR ET UV DE L'ANTHRAQUINONE ET DE SES DERIVES

Les quinones en général se caractérisent par deux fonctions carbonylées présentes sur les noyaux aromatiques.

En ce qui concerne l'anthraquinone 9-10 et ses dérivés, la présence de cette double fonction est plus que nécessaire pour que le matériau puisse être utilisé comme matière active dans un générateur électrochimique. En effet la réaction qui se déroule à l'électrode étant une réaction d'oxydoréduction, elle concerne uniquement les fonctions carbonylées et non les doubles liaisons des noyaux aromatiques. Dans ce chapitre, notre objectif est surtout de caractériser la liaison carbonylée C=O, et non de faire une étude sur le degré de pureté de nos produits.

Nous avons procédé en premier lieu à l'étude IR de nos produits et ensuite nous avons fait l'étude UV pour confirmer la présence de la liaison C=O.

I. 1. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE IR

L'étude proprement dite a été effectuée dans le nujol, l'appareil utilisé étant un spectromètre du type FT/IR-5300 (Fourier transform infrared spectrophotometer). L'analyse est effectuée dans une gamme de fréquence comprise entre 3000 et 400 cm^{-1} .

Les figures [1;2;3;4;5;6] montrent les différents spectres respectivement obtenus, avec l'anthracène, l'anthraquinone 9-10 et ses différents dérivés étudiés à savoir la méthyl-2, l'hydroxy-1, l'amino-1 et la diaminol-4 anthraquinone.

Nous avons d'une part comparé nos résultats avec les spectres relevés dans la littérature [8].

On note tout d'abord une parfaite ressemblance entre nos spectres et ceux cités plus haut.

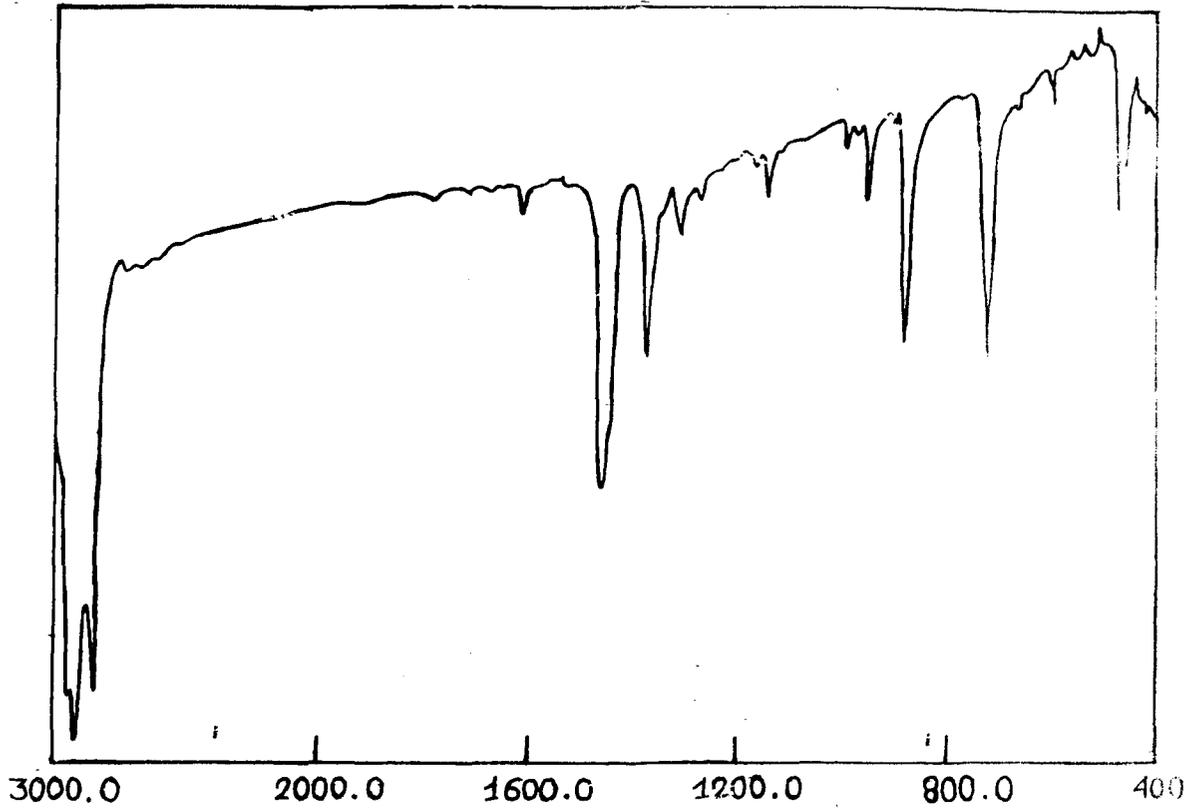


Figure 1

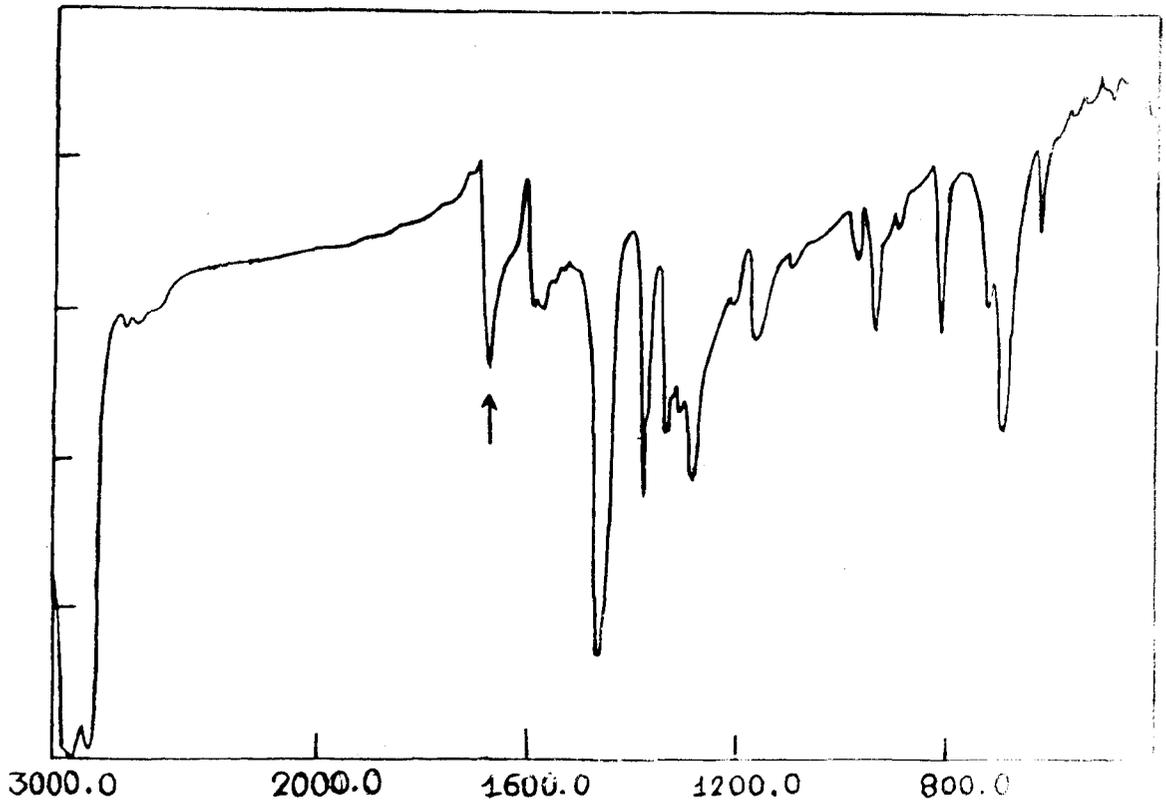


Figure 2

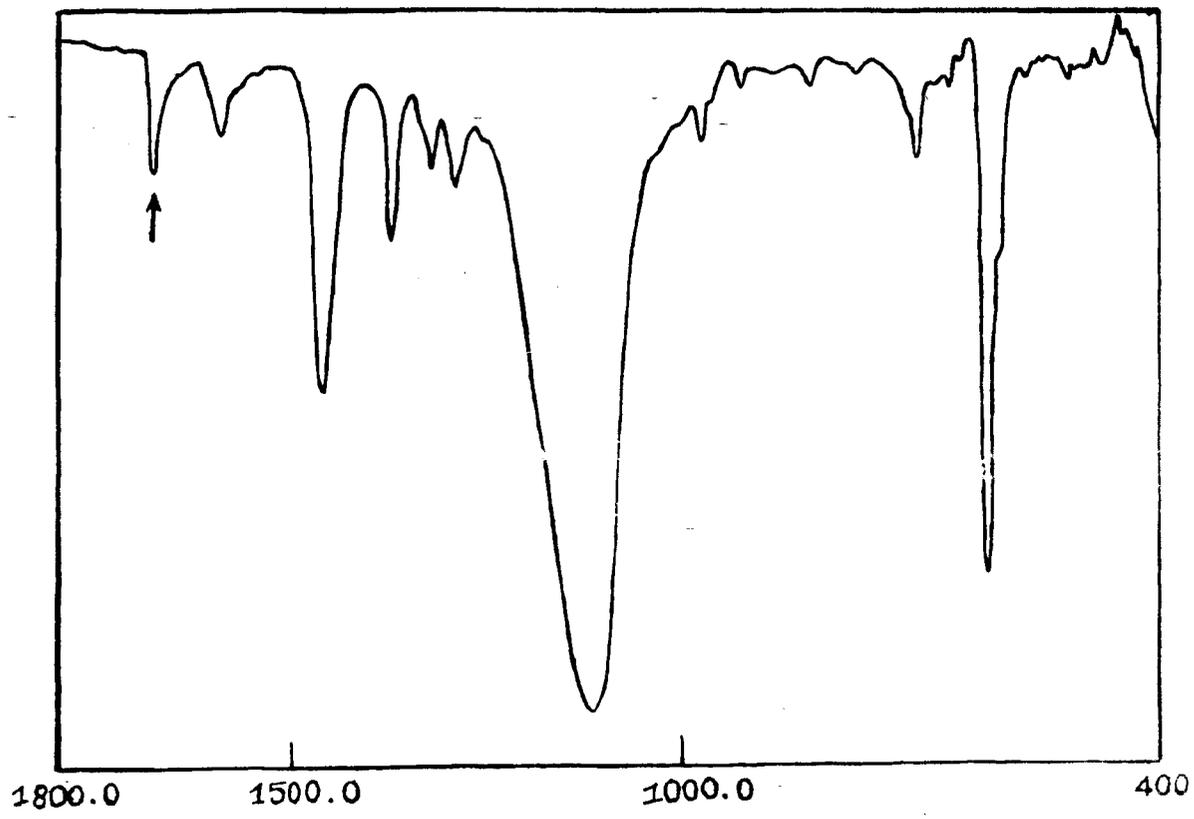


Figure 3 Spectroscopie infrarouge de la méthylanthranquinone (1)

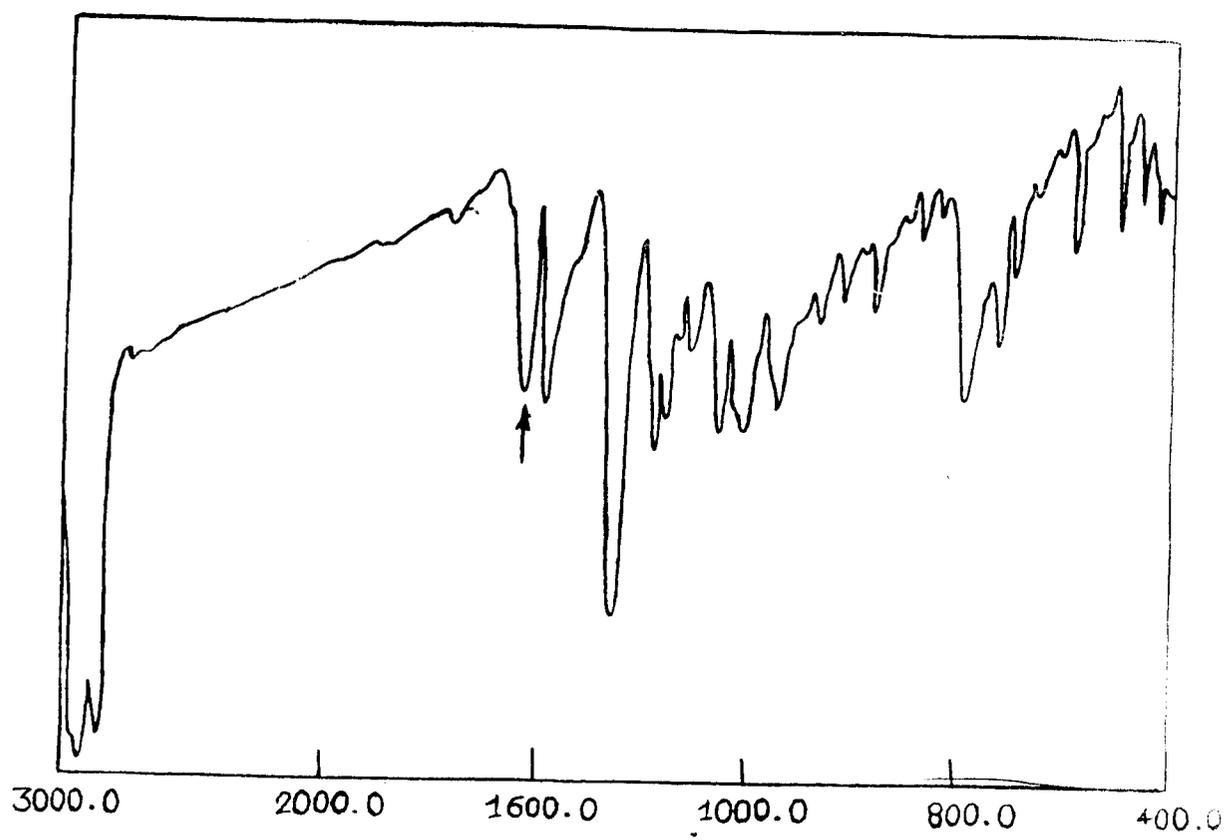


Figure 4 Spectroscopie infrarouge de la méthylanthranquinone (2)

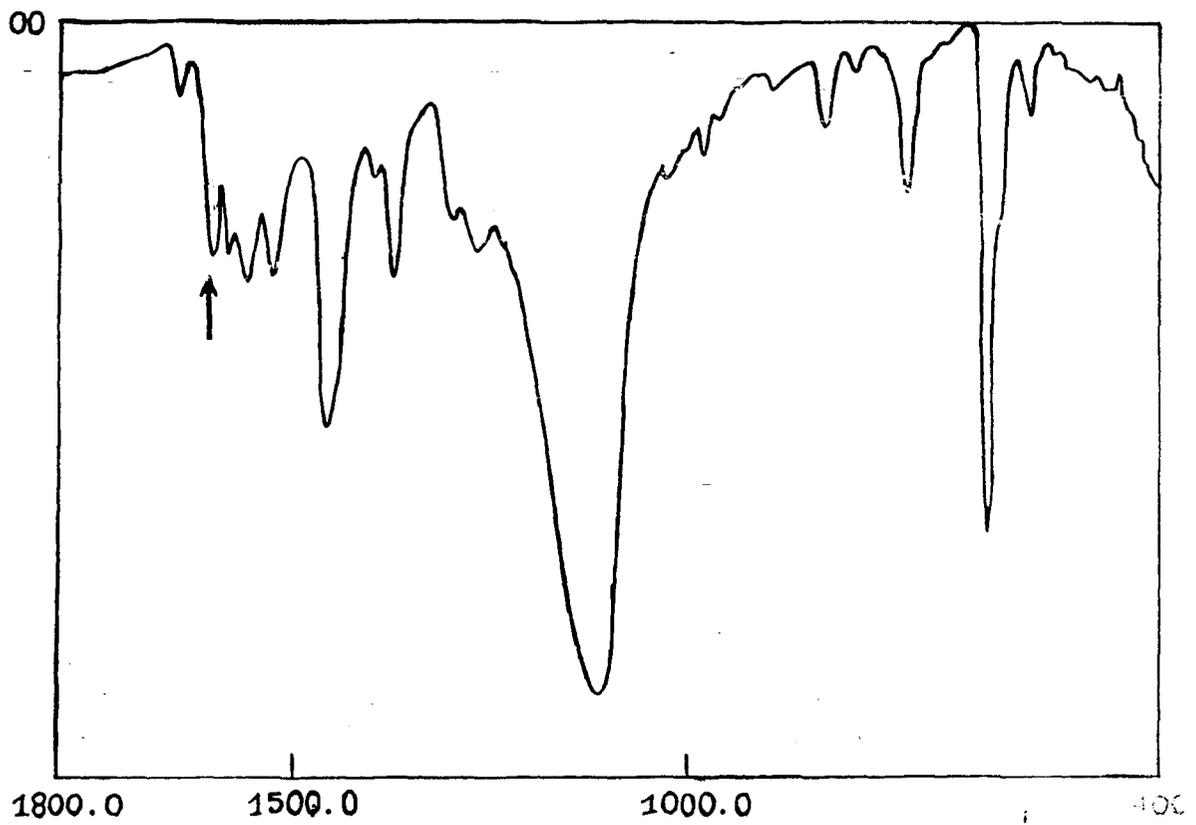


Figure 5 : Spectre I R de la diamino 1-4 anthraquinone 9-10

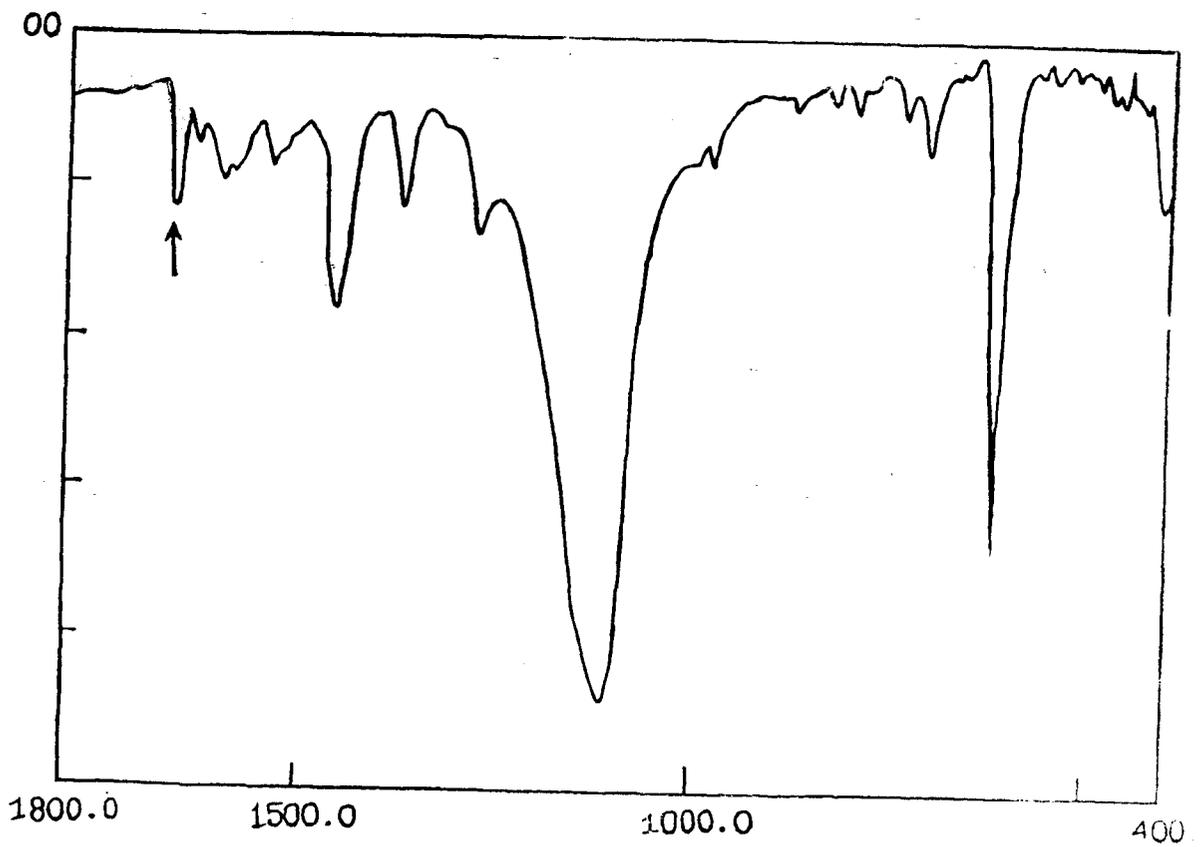


Figure 6 : Spectre I R de la diamino 1-4 anthraquinone 9-10

D'autre part nous avons utilisé le spectre de l'anthracène, bien que ce dernier n'eût fait pas partie de l'étude électrochimique. En faisant le rapprochement des différents spectres, avec ce dernier, on remarque la disparition d'une bande aux environs de 1699 cm^{-1} , laquelle correspond à la $\nu\text{C=O}$; comme l'ont montré plusieurs auteurs [9, 10, 11].

I. 2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE UV

L'étude UV de nos produits nous a permis de confirmer l'existence de cette bande C=O.

L'appareil utilisé est un spectromètre UV JASCO modèle 7800 à double faisceaux. Nous avons fait nos analyses dans l'acétonitril utilisé comme solvant (les concentrations variant entre 10^{-4} et $10^{-5}\text{ mol.l}^{-1}$). Les résultats expérimentaux obtenus avec l'anthraquinone et ses dérivés sont représentés par les figures [7,8,9,10,11]. Ils montrent la présence d'une bande vers 271 nm, cette dernière est généralement attribuée à la $\nu\text{C=O}$ conformément aux données bibliographiques trouvées [10, 11].

Conclusion

Cette étude spectroscopique nous a permis d'identifier la bande $\nu\text{C=O}$, aussi bien en IR qu'en UV. La présence de la liaison C=O permet enfin d'envisager l'étude électrochimique de l'anthraquinone et de ces dérivés (voir figure: [12]), en vue de leur utilisation comme matière active d'électrode dans un générateur électrochimique.

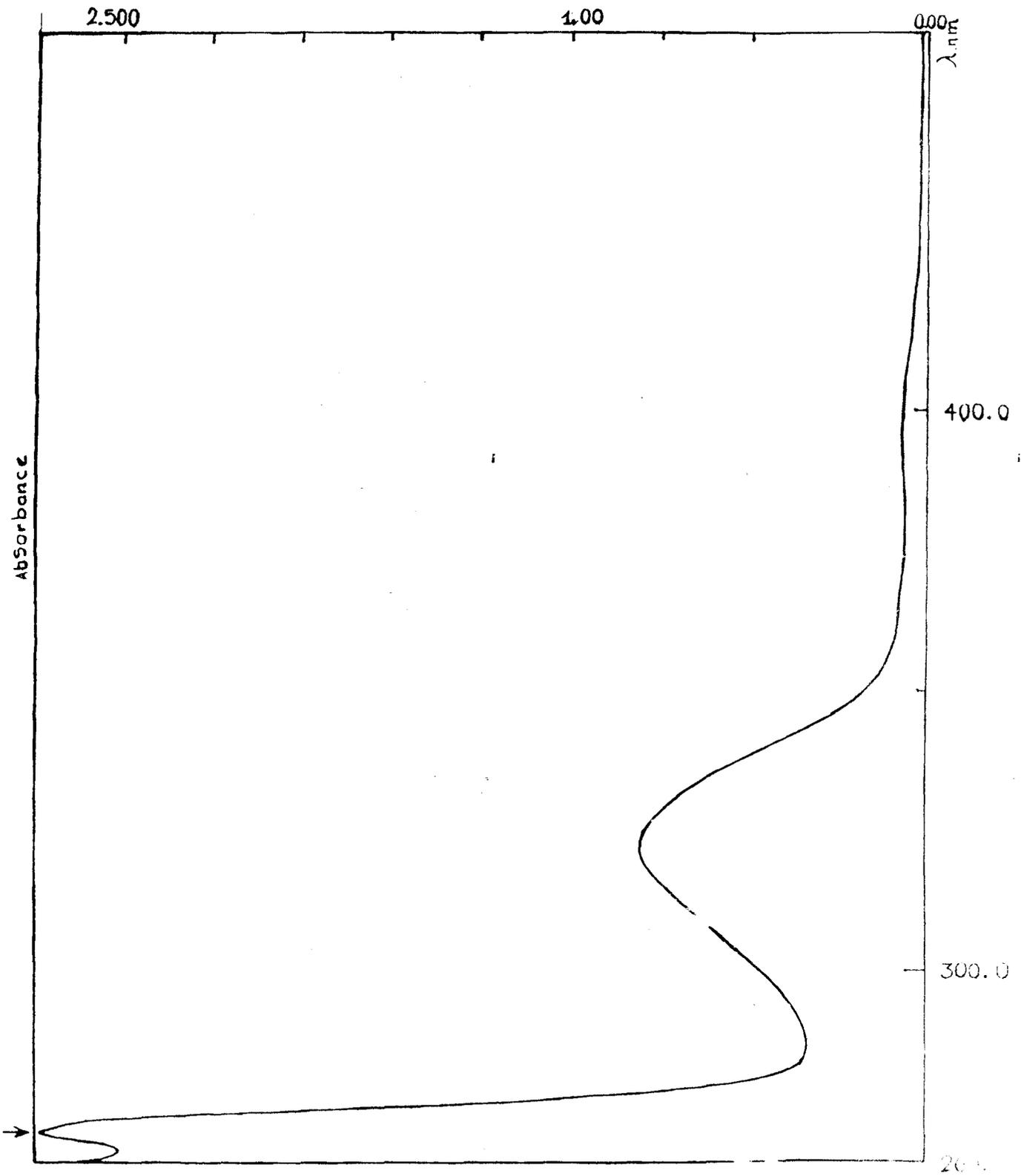


Fig. 7. Spectral plot of Cu^{2+} solution.

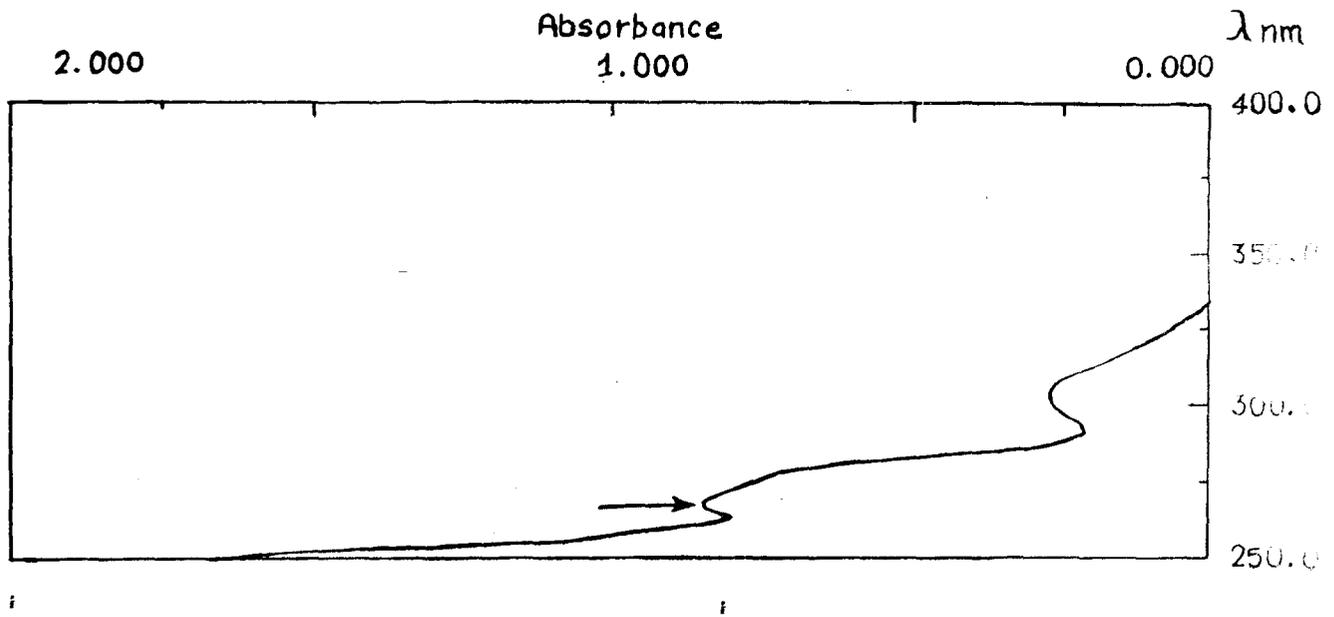


Figure 8 : Spectre UV de l' amino 1 anthracène (10)

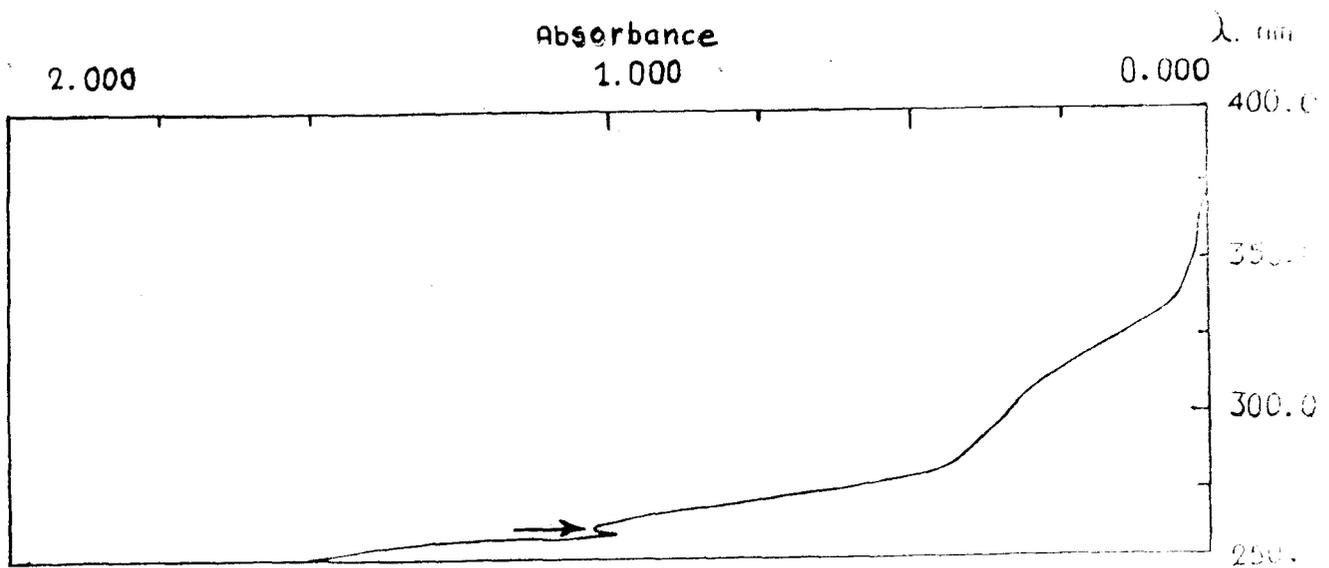
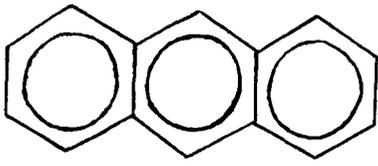
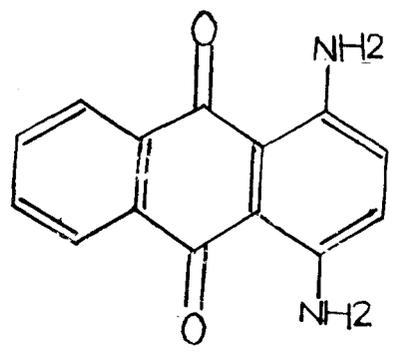


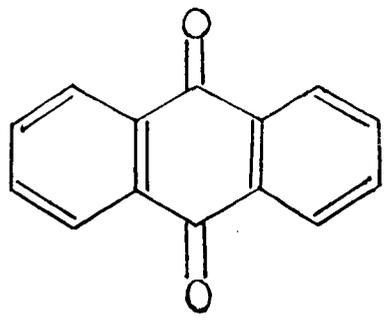
Figure 9 : Spectre UV de la diamine (10)



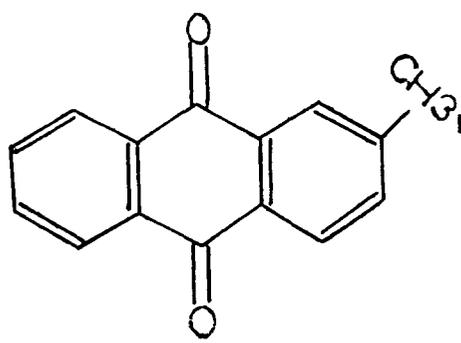
Anthracène



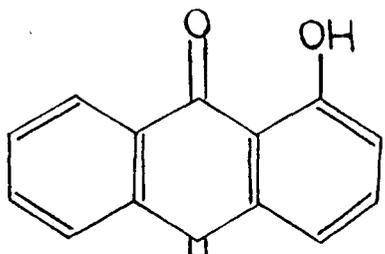
Diamino 1-4 anthraquinone



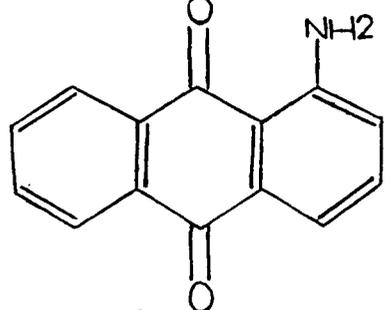
Anthraquinone 9-10



Méthyl 2 anthraquinone



Hydroxy 1 anthraquinone



Amino 1 anthraquinone

Figure 12: Formules développées des différents composés organiques étudiés.



PREPARATION DES ELECTRODES ET METHODES DE MESURE DES PROPRIETES PHYSIQUES ELECTROCHIMIQUES ET ENERGETIQUES

II.1 PREPARATION DES ELECTRODES

L'électrode à pâte de carbone à composé électroactif incorporé est un outil parfaitement adapté à l'analyse électrochimique quantitative de composés peu ou non solubles dans un électrolyte donné.

La réalisation d'une telle électrode repose sur deux techniques très connues:

la technique dite "boue" et la technique "pastille" [4, 7, 12, 13, 14]

La technique "boue" consiste à faire un mélange de carbone et de matière active homogénéisé, le tout imprégné d'électrolyte, donnant à l'électrode l'aspect de boue. Afin d'éviter la dispersion du milieu réactionnel, celui-ci est généralement maintenu par une paroi poreuse de nature variable. Toutefois cette dernière doit être électrochimiquement inerte dans le domaine d'électroactivité du solvant utilisé.

Cette technique permet une bonne et rapide imprégnation électrolytique du milieu, son inconvénient majeur est la faible conductivité électronique du milieu réactionnel due à la mauvaise compacité de la poudre imprégnée. Ceci associé à l'utilisation d'une paroi poreuse peut entraîner une chute de tension prohibitive, indépendamment de l'augmentation sensible en poids de l'accumulateur.

La seconde technique permet d'obtenir des électrodes dites rigides, réalisées à partir d'un mélange homogène de matière active, de carbone et d'un liant solide non conducteur. Par compression, l'échantillon obtenu présente des caractéristiques physiques maîtrisables et reproductibles.

Sa conductivité électronique et son imprégnation électrolytique (porosité) sont contrôlables en agissant sur les paramètres de constitution ou sur la pression de pastillage.

Cette technique permet d'obtenir des pastilles (électrodes de travail) dont la mise en oeuvre est aisée. Il est nécessaire d'avoir un bon contact avec le collecteur sur l'une des faces l'autre baignant dans l'électrolyte permet aussi l'imprégnation de la masse active.

Les pastilles sont préparées à partir d'un mélange de matière active (anthraquinone ou un de ses dérivés étudiés), du conducteur électronique choisi (noir de fumée) et d'une petite quantité de téflon (si nécessaire) servant de liant pour la tenue mécanique du mélange compressé.

Dans le tableau [I] sont données les caractéristiques et origines des différents constituants qui sont, nous le précisons dans un état finement divisé.

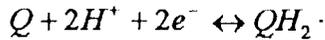
Le mélange a été homogénéisé au mortier dans des proportions variables le tout faisant 200 mg. Le compactage se fait sous une pression de 6 ou moins d'une tonne/cm² pendant plusieurs minutes, dans un moule de type BEKMANN de 13 mm de diamètre [15].

nom	symbole	origine	état	surface spécifique (BET)
anthraquinone	AQ	Merck	poudre	
méthyl-2 anthraquinone	mAQ	Aldrich-Chemie	poudre	
amino-1 anthraquinone	aAQ	Aldrich-Chemie	poudre	
hydroxyl anthraquinone	hAQ	Aldrich-Chemie	poudre	
diamino 1-4 anthraquinone	aaAQ	Aldrich-Chemie	poudre	
noir de fumée	N.F	Labosi	poudre	22 m ² /g
noir d'acétylène	N.A	Rhône Poulenc	poudre	58 m ² /g
téflon		Rhône Poulenc	granulé	

Tableau I Origines et caractéristiques des produits

II. 2 PROPRIETES PHYSIQUES ET CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES

Les fonctions quinoniques solubles donnent toujours en milieu acide aqueux [7] une réaction globale de type:



Q et QH₂ sont respectivement les formes oxydée et réduite de la quinone considérée. On est en présence d'une réaction couplée faisant intervenir des électrons, des protons et la matière active.

Contrairement aux électrodes des générateurs électrochimiques classiques qui sont de type métallique (assurant une bonne conduction électronique), notre matière active étant d'origine organique (peu conductrice), il s'avère nécessaire de l'adjoindre un conducteur électronique pour améliorer ses propriétés électriques, il apparaît ainsi nécessaire de définir les paramètres de constitution des électrodes (nature et proportion des différents constituants) permettant d'obtenir les rendements énergétiques les plus importants.

II. 2. 1 Mesure de la conductivité

D'une manière générale la conductivité d'une électrode de générateur est la somme de deux termes [7, 12]. Elle est définie par la relation suivante:

$$\lambda_t = \lambda_e + \lambda_i$$

λ_t étant la conductivité totale

λ_e conductivité électronique

λ_i conductivité ionique

Dans nos échantillons où aucune espèce ionique n'est présente et où les mesures sont effectuées en courant alternatif, la conductivité λ_i est nulle ($\lambda_i = 0$).

II. 2. 2 Détermination de la conductivité en courant alternatif

II. 2. 2. 1 Généralités

Le principe de mesure de la conductivité consiste à appliquer une tension "U" aux bornes de l'échantillon et à mesurer l'intensité "I" qui le traverse.

La résistance R est obtenue par la relation:

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

en relevant l'épaisseur "e" et la section "s" de l'électrode on en déduit la conductivité λ :

$$\lambda_e = \frac{e}{R \cdot s}$$

II. 2. 2. 2 Méthode expérimentale de mesure

Nos échantillons décrits précédemment ont été introduits dans une cellule de conductivité à contacts de mercure, similaire à celle mise au point par L.T.YU et al [4] voir figure [13].

Dans la méthode à courant alternatif les mesures ont été effectuées à une fréquence de 50 Hertz avec un multimètre DM 40.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec une boîte de résistance A.O.I.P, l'appareil permet de lire la résistance "R" de l'électrode; "e" et "s" étant mesurés auparavant. On peut accéder facilement à la conductivité électronique:

$$\lambda_e = \frac{e}{R \cdot s}$$

II. 2. 3 Mesure de la capacité de rétention électrolytique

II. 2. 3. 1 Généralités

C'est une grandeur très importante et aisément mesurable. Elle se définit comme étant la quantité d'électrolyte retenue dans la pastille sèche.

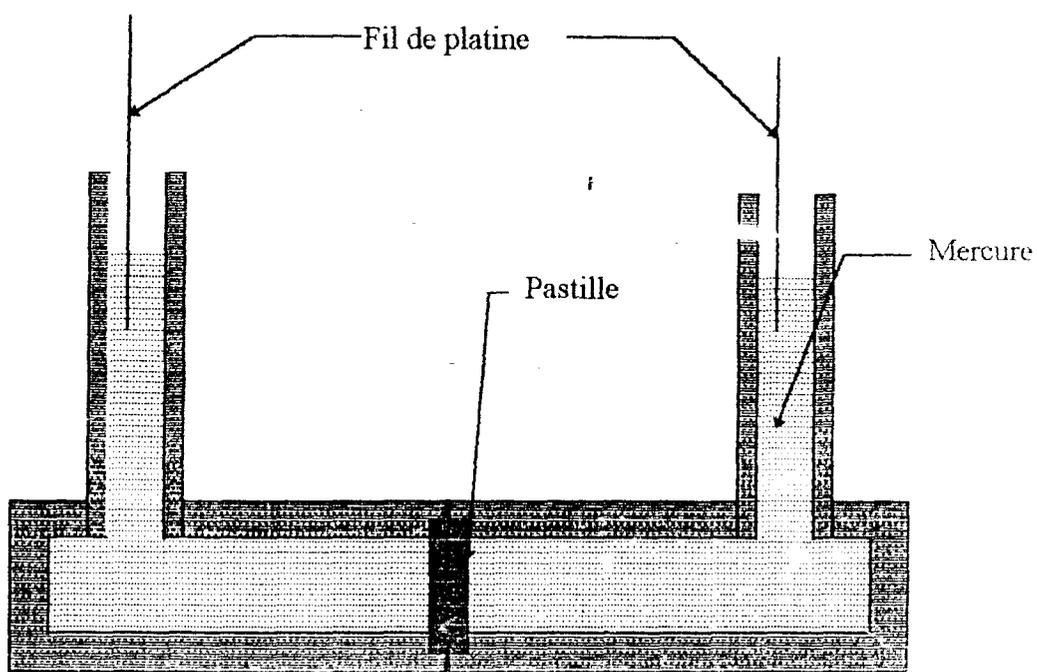


Figure 13 Cellule de mesure de la conductivité des électrodes

II. 2. 3. 2 Méthode expérimentale de mesure

A la suite d'un conditionnement de la pastille pendant 48 heures dans un milieu acide sulfurique 1N par exemple, l'échantillon est retiré et soigneusement épongé sur ses deux faces par un papier filtre. La porosité en milligrammes d'électrolyte retenu par gramme d'électrode est donnée par la relation:

$$\mu = \frac{M - M_0}{M_0} \cdot 1000$$

M est la masse de la pastille humide.

M_0 la masse de la pastille sèche.

II. 2. 3. 2 Conclusion

De ce qui précède il apparaît nécessaire que la constitution de nos électrodes doive répondre à deux exigences: une bonne conductivité électronique et un bon apport protonique afin d'assurer une grande propagation des réactions électrochimiques.



METHODES ELECTROCHIMIQUES D'INVESTIGATION

Les données nécessaires pour caractériser électrochimiquement un matériau peuvent être obtenues à partir de la voltampérométrie cyclique et de la chronopotentiométrie, comme l'ont montré plusieurs études sur des composés organiques [5, 16].

Nos électrodes décrites précédemment et dites E.P.C sont principalement utilisées pour l'étude des composés électroactifs insolubles ou peu solubles dans l'électrolyte considéré.

Les résultats obtenus avec de telles électrodes peuvent être interprétés par l'électrochimie sur couche mince, ou l'électrochimie d'une substance adsorbée sur une électrode (voir annexe 2).

III 1 RAPPEL DES PRINCIPES DES METHODES

III. 1. 1 Voltampérométrie cyclique

Elle consiste à imposer à électrode de travail un potentiel variant avec le temps suivant une loi définie à l'avance.

On peut suivre ainsi les variations concomitantes de l'intensité et du potentiel qui sont traduites par des courbes intensité- potentiel $i = f(E)$. Nous avons travaillé en voltampérométrie linéaire. Le potentiel imposé en fonction du temps est une fonction linéaire:

$$E = E_0 + v.t \quad ;$$

E est le potentiel à l'instant t , E_0 le potentiel initial et v est la vitesse de balayage ou vitesse d'exploration des potentiels.

Les courbes obtenues avec nos échantillons d'allure générale, représentée par la figure [14] sont parfaitement comparables à celles obtenues en voltampérométrie où la substance électroactive est adsorbée à la surface de l'électrode exemple figure 1 de l'annexe 2.

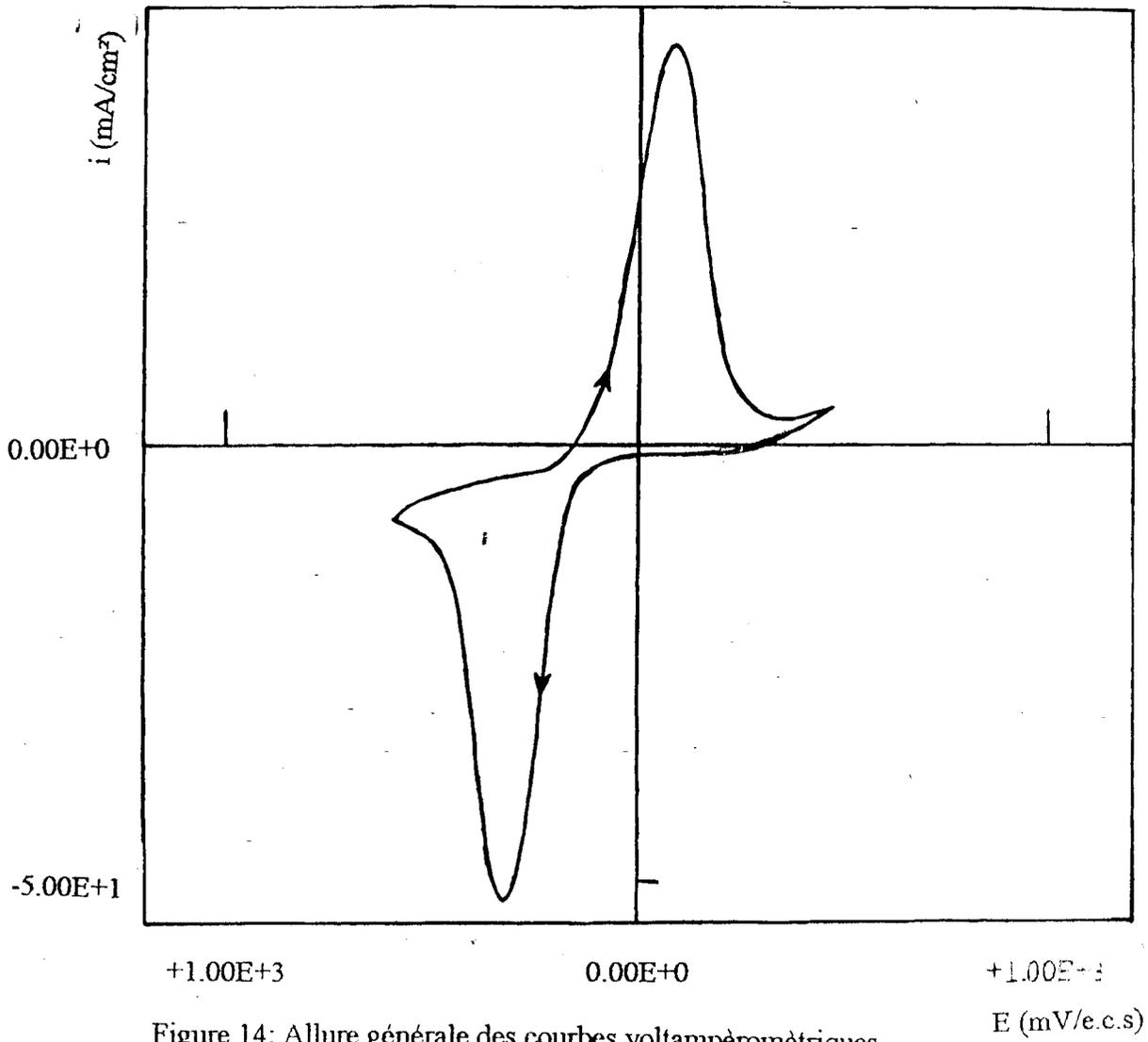


Figure 14: Allure générale des courbes voltampérométriques

III. 1. 2. Chronopotentiométrie

On suit l'évolution du potentiel pris par l'électrode de travail contenant la matière active, lorsqu'elle est traversée par un courant d'intensité imposée.

Nos mesures ont été effectuées à intensité constante; les résultats sont portés sur un diagramme $E = f(Q)$, où Q représente la quantité d'électricité ayant servi à transformer électrochimiquement l'électrode.

III. 1. 3. Détermination expérimentale des caractéristiques électrochimiques et énergétiques des électrodes

III. 1. 3. 1. Détermination des potentiels d'équilibre des systèmes électrochimiques

Les résultats obtenus en voltampérométrie cyclique montrent que les potentiels caractéristiques E_p et $E_p/2$ désignant respectivement les potentiels de pic et de demi-pic dépendent apparemment des conditions expérimentales: vitesse de balayage, acidité du milieu électrolytique, nature de l'électrode, etc...

Des études similaires aux nôtres [6, 17] ont montré que quel que soit le conducteur électronique utilisé pour la constitution de l'électrode, sous un conditionnement électrolytique donné, le potentiel d'équilibre du système électroactif étudié est de la forme:

$$E_{eq} = \frac{E_p^{rd} + E_p^{ox}}{2},$$

où E_p^{rd} et E_p^{ox} sont respectivement les potentiels des sommets des pics de réduction et d'oxydation

Cette valeur de E_{eq} peut être obtenue par voltampérométrie cyclique à faibles vitesses de balayage ou par chronopotentiométrie, méthode plus précise d'ailleurs qui consiste à interrompre un cycle chronopotentiométrique et à attendre la stabilisation du potentiel à intensité nulle, au cours d'une réduction ou d'une oxydation.

Soient $E_{i=0}^{rd}$ et $E_{i=0}^{ox}$ les potentiels mesurés à $i = 0$ respectivement en réduction et en oxydation; la valeur moyenne $\left(\frac{E_{i=0}^{rd} + E_{i=0}^{ox}}{2}\right)$ est très voisine du potentiel d'équilibre E_{eq} et peut

lui être assimilé aux erreurs de mesure près.

III. 1. 3. 2 Caractéristiques énergétiques des électrodes

La détermination de la capacité faradique peut être effectuée par intégration des surfaces de pics de réduction et d'oxydation. Cette méthode (peu précise d'ailleurs) permet d'apprécier la réversibilité du système électrochimique en comparant les surfaces des pics de réduction et d'oxydation.

Une meilleure détermination de la capacité faradique et de la réversibilité des électrodes sera réalisée à partir des courbes chronopotentiométriques; où la transformation s'effectue à courant imposé et constant.

L'évaluation des quantités d'électricité se limite à une mesure du temps et s'exprime par la relation $Q = i.t$, Q est exprimée en coulomb (ou ampère seconde), nous l'exprimerons souvent en coulomb par gramme de matière active ou en coulomb par gramme d'électrode.

III 2 MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

Le dispositif expérimental est constitué d'un récipient en verre Pyrex, contenant l'électrolyte acide, d'un système à trois électrodes: électrode de travail, électrode de référence au calomel saturé et une contre électrode en fil de platine.

III. 2. 1 Réalisation de l'électrode de travail

Les cellules de mesure doivent permettre un apport suffisant de protons et d'électrons.
-Pour la méthode pastille, sa constitution est inspirée de celle proposée par L.T. YU et al [18].

Dans un tube de verre en forme de T, la pastille est insérée entre une nappe de mercure dans laquelle plonge un fil de platine jouant le rôle de collecteur entre l'électrode et la solution électrolytique figure [15].

Pour la méthode boue, le principe de l'électrode utilisée a été décrit par [19]. On remplit avec la pâte de carbone ainsi préparée un cylindre de verre creux et courbé dont l'une des extrémités seulement, est en contact avec la solution, l'autre extrémité, comprend un fil de

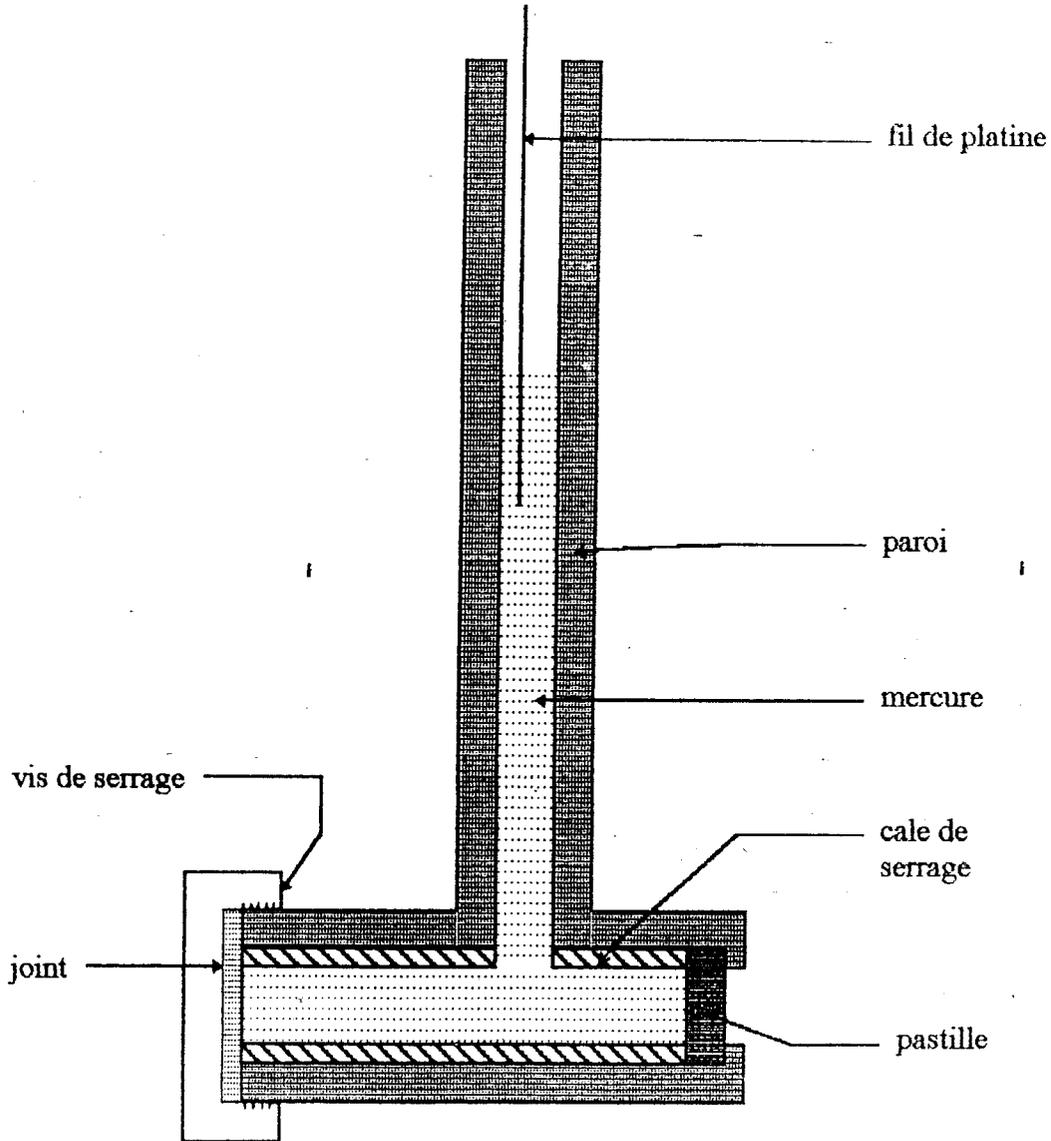


Figure 15. Schéma de l'électrode de travail
(méthode pastille)

platine plongeant dans une nappe de mercure en contact avec du carbone vitreux qui assure le contact électrique avec la pâte voir figure [16].

III. 2. 2 Appareils de mesure

Le contrôle, la mesure et l'enregistrement des grandeurs électriques caractéristiques ont été réalisés avec les appareils suivants:

En voltampérométrie cyclique la tension régulée variant linéairement avec le temps est obtenue par un potentiostat galvanostat IMT 101 ELECTROCHEMICAL INTERFACE couplé à un DEA 332 DIGITAL ELECTROCHEMICAL ANALYZER. Nous avons utilisé en outre potentiostat Tacussel de type PJT 35-2 associé à un pilote Tacussel type GSTP 4 pour le balayage linéaire du potentiel de l'électrode de travail. Une table traçante Séframe [$Y = f(X)$] permet l'enregistrement simultané en tension et en intensité qui se traduit par des courbes intensité-potentiel ($i = f(E)$).

En chronopotentiométrie, nous avons utilisé un potentiostat-galvanostat de type PJT 35-2 et une table traçante $x = f(t)$ de type KIPP & ZONEN modèle BD 12-743E.

La mesure des pH des solutions préparées a été effectuée par un pHmètre HANNA HI 8424 Microcomputer.

Les montages électriques permettant l'investigation par voltampérométrie cyclique et par chronopotentiométrie sont représentés par les figures [17, 18].

III. 2. 3 Recherche du domaine d'électroactivité

III 2. 3. 1 Etude du conducteur électronique

En électrochimie, le carbone peut être le siège de phénomènes de surtension ou de réactions secondaires mettant en jeu soit des substances adsorbées ou emprisonnées dans les grains, soit des fonctions en bout de chaîne dont l'origine est liée à la préparation du carbone utilisé [20, 21].

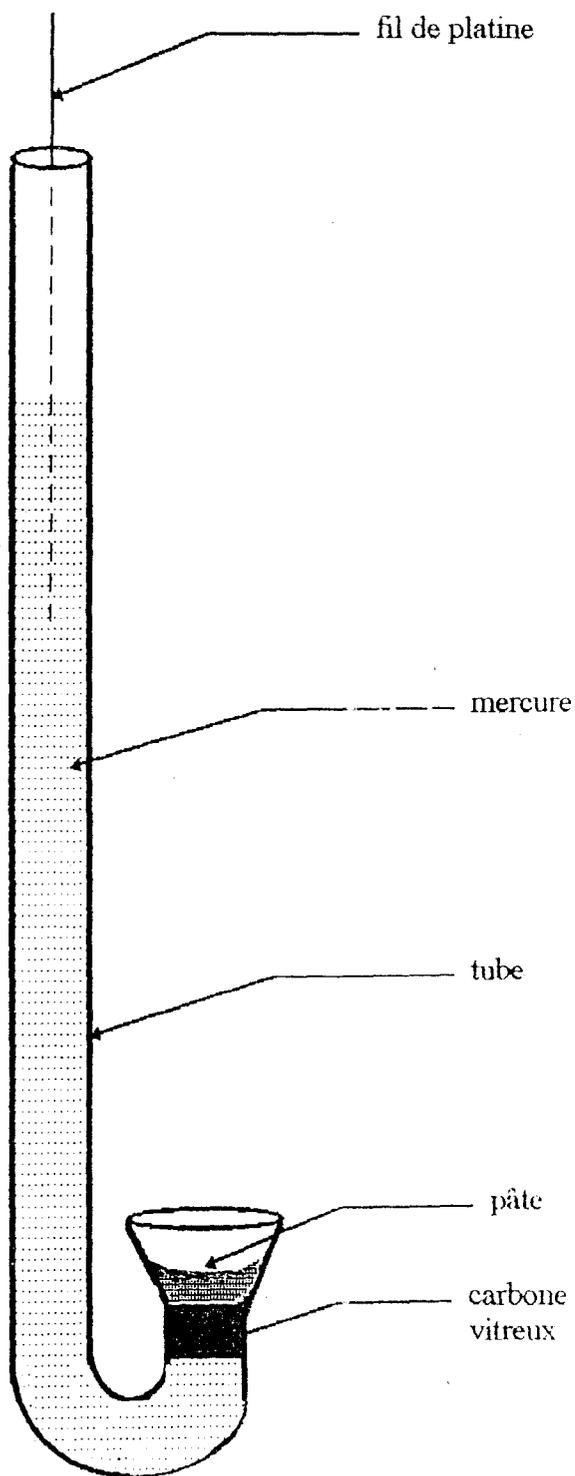


Figure 6 : schéma de l'électrode de travail (méthode boue)

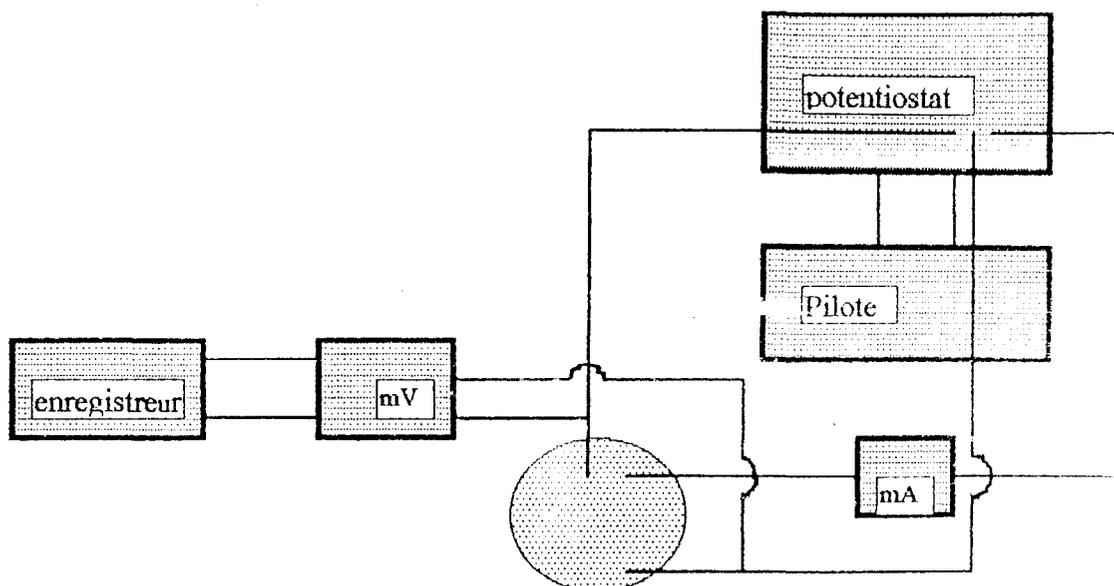


Figure 17 montage électrique pour le tracé des courbes intensité - potentiel [$i=f(E)$]

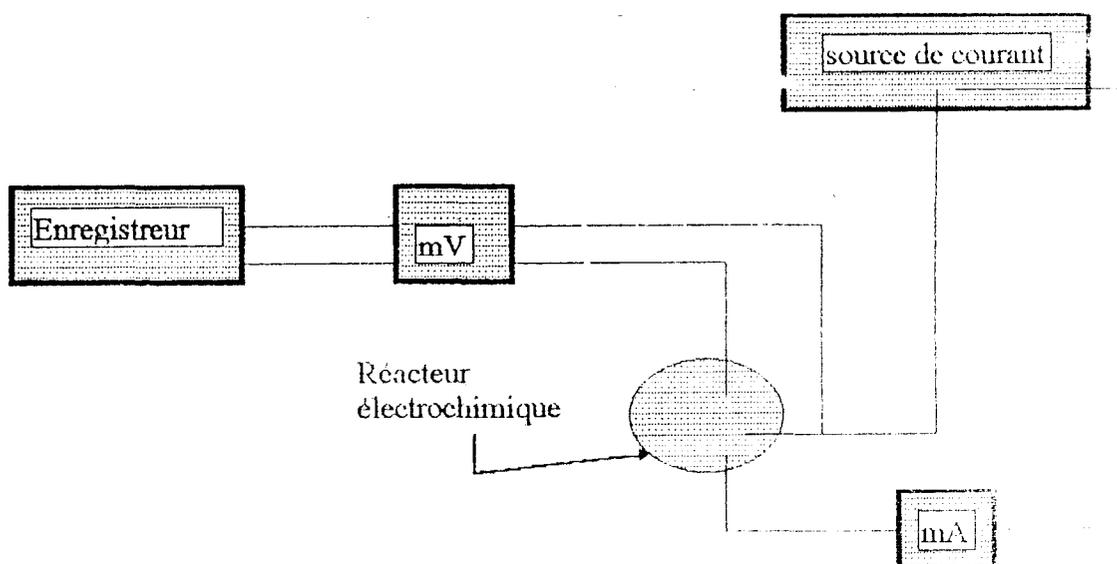


Figure 18: Montage électrique pour le tracé des courbes chronopotentiométriques [$E=f(t)$]

- a. Electrode de référence
- b. Electrode auxiliaire
- c. Electrode de travail

L'étude des caractéristiques électrochimiques du carbone choisi en l'occurrence le noir de fumée (compte tenu de ses propriétés physiques très intéressantes), est nécessaire et permet d'une part de connaître les limites du domaine d'électroactivité du solvant et d'autre part de comprendre les réactions électrochimiques susceptibles d'interférer avec celles des matériaux organiques étudiés.

La voltampérométrie cyclique a été utilisée pour cette étude du conducteur. Il apparaît que le domaine d'électroactivité du solvant est de 2.5 volts, valeur recoupant les résultats déjà proposés pour des électrodes de même type [22].

III 2 3 2 Réactions secondaires

Le tracé des courbes intensité-potential dans une gamme de vitesse comprise entre 4 et 0.5 mV/s nous a permis de localiser des réactions d'oxydoréduction mettant en jeu de faibles quantités d'électricité pour une pastille contenant 90 mg de NF et 10 mg de téflon.

Il apparaît entre 400 et 600 mV/e.c.s des pics correspondant à des réactions réversibles figure [19]. Des études entreprises sur des électrodes similaires [23, 24] ont attribué ces pics à l'oxydoréduction de fonctions carbonylées formées aux bouts des chaînes carbonées. Ces pics sont différents de ceux de l'oxygène adsorbée, qu'on retrouve aux environs de -500 mV/e.c.s, [25] selon la réaction: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Cette réaction étant irréversible, comme l'ont montré ces mêmes auteurs [25] et comme nous l'avons indiqué à la figure [20].

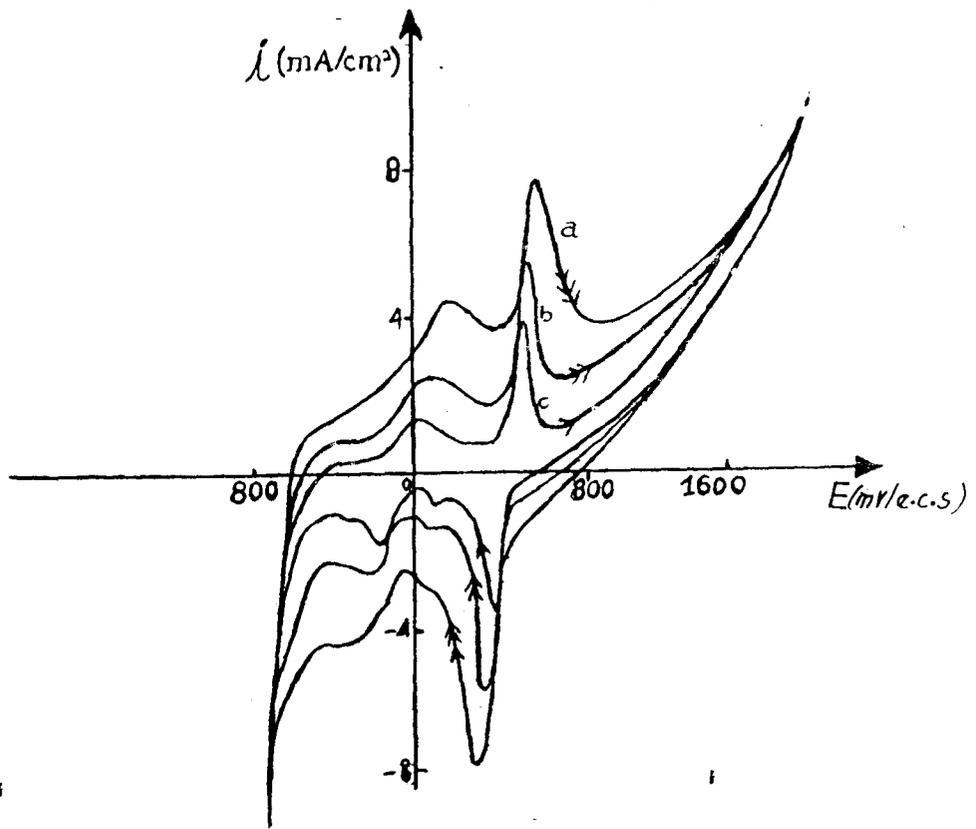


Figure 19 Etude par voltampérométrie cyclique du conducteur polymérique en milieu aqueux de vitesses a) 20; b) 10; c) 0.5 mV/s.

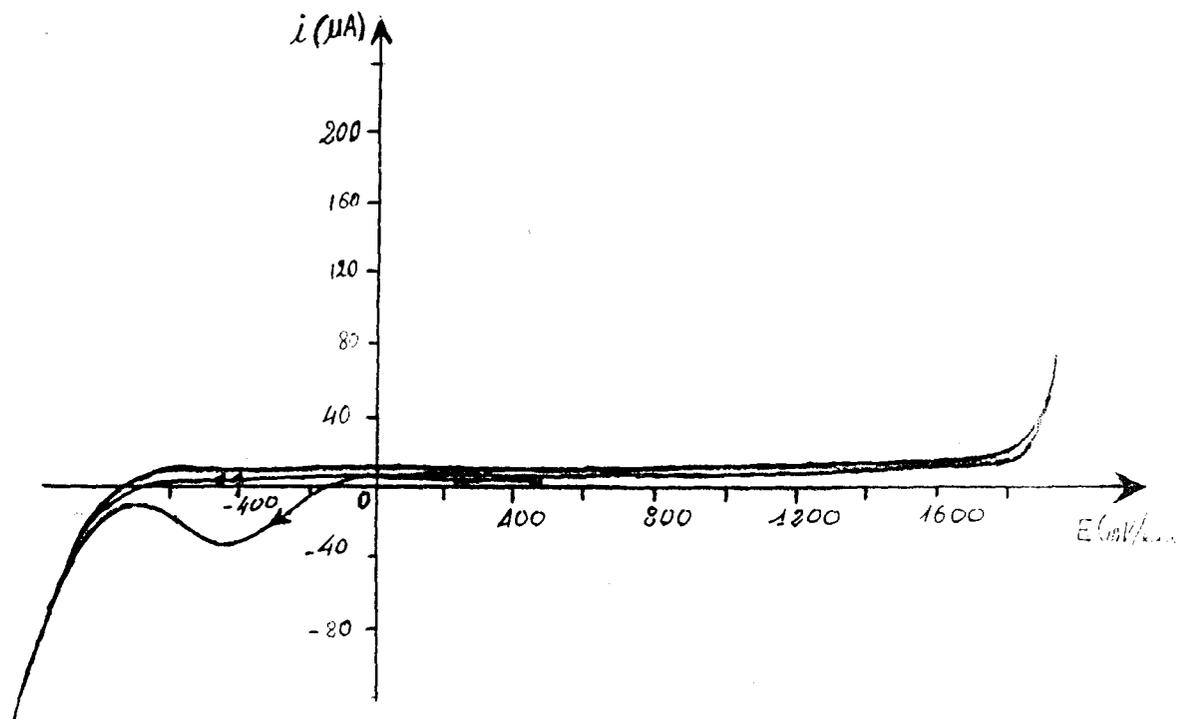
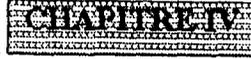


Figure 20 Etude de la polymérisation électrolytique du monomère de l'acrylonitrile en milieu aqueux de vitesses a) 20; b) 10; c) 0.5 mV/s.



ETUDE DE L'ELECTRODE D'ANTHRAQUINONE

Après avoir rappelé les propriétés électrochimiques du matériau, nous essayerons de préciser le fonctionnement de l'électrode dans un élément de générateur et les caractéristiques physiques et énergétiques de l'électrode en fonction des paramètres de constitution et de fonctionnement; nous proposerons enfin l'optimisation de l'électrode.

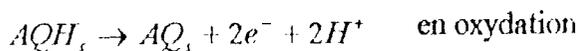
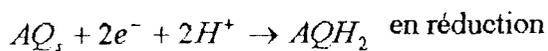
IV. 1. CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES THEORIQUES DU MATERIAU

Des études précédemment faites [26], ont montré que quel que soit le pH du milieu, le couple anthraquinone/ anthraquinol a une solubilité très inférieure à 10 mg/l, soit $4,8.10^{-5}$ mol par litre (ce qui est une bonne solubilité requise).

Le calcul de la capacité théorique conduit à une valeur de 927 Cb/g de MA pour un mécanisme biélectronique [7].

IV.2 FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE

D'une manière générale, on peut considérer que mécanisme réactionnel des quinones est largement connu en électrochimie [27, 28, 29]. Dans le cas de cette étude, les réactions associent au sein de l'électrode un échange électronique et protonique et donnent lieu à des transformations couplées de type matière active-électron-proton:



Nous envisageons dans ce qui suit l'étude de la conductivité électronique et de la capacité de rétention électrolytique; facteurs pouvant influencer sur les propriétés énergétiques des électrodes.

IV. 3. CONDUCTIVITE DES ELECTRODES

Notre objectif a été de choisir parmi les deux carbones dont nous disposons (tableau I), celui qui, associé à l'anthraquinone permettra d'obtenir des échantillon. présentant une bonne conductivité électronique.

IV. 3. 1. Influence du pourcentage de téflon

Le Téflon jouant le rôle de liant mécanique et du fait de sa faible conductivité électronique sa teneur doit être minimale tout en assurant la bonne tenue mécanique du système.

L'étude a été réalisée sur des échantillons de 200 mg contenant des masses égales de matière active et de conducteur électronique. La proportion de Téflon variant de 10 à 2% de la masse totale de la pastille.

Nos résultats expérimentaux nous ont montré que le pourcentage minimal de Téflon compatible avec une bonne tenue mécanique du système est de 2% (tableaux II et III) au dessous de laquelle nous ne descendrons pas pour l'anthraquinone.

% de téflon	Masse pastille mg	Epaisseur mm	Résistance Ω	Conductivité ($\lambda \cdot 10^3$) $\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$
10	194.6	1.5	1.8	8.33
5	194.5	1.4	1.3	10.76
4	197.8	1.4	1	11.66
2	184.5	1.4	1.1	12.72

Tableau II : Détermination du minimum de téflon (noir d'acétylène)

% de téflon	Masse pastille mg	Epaisseur mm	Résistance Ω	Conductivité ($\lambda \cdot 10^3$) $\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$
10	187.6	1.4	1.2	11.42
5	194.3	1.4	1.1	12.72
4	195.4	1.4	1.0	13.63
2	195.8	1.4	0.8	17.04

Tableau III : Détermination du minimum de téflon (noir de fumée)

IV. 3. 2. Influence du pourcentage de matière active

La conductivité de l'anthraquinone étant très faible [7] (variant entre 10^{-6} et $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), les échantillons obtenus peuvent présenter une faible conductivité aux fortes proportions de matière active et limiter ainsi l'apport électronique nécessaire pour permettre la propagation de la transformation électrochimique.

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés par la figure [21]. Les conductivités les plus élevées sont obtenues avec le noir de fumée (N.F), confirmant ainsi des études similaires récentes [15] ; voir tableaux IV et V.

Toutefois le critère de conductivité n'est pas suffisant pour le choix du meilleur conducteur électronique. Il est nécessaire d'étudier la capacité de rétention électrolytique qui peut présager de l'apport protonique au sein de la matière active.

%de M.A.	Masse de la pastille, mg	Epaisseur, mm	Résistance, Ω	Conductivité (λ). $10^2, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
10	200	1	0.1	168.4
20	200	1.6	0.1	160.6
30	200	1.5	0.1	150.0
40	200	1.4	0.1	140.0
50	200	1.4	1.1	116.6
60	200	1.4	0.2	95.0
70	200	1.3	0.2	71.5
80	200	1.2	0.2	50.0

Tableau IV: Influence du pourcentage de matière active conductivité de l'anthraquinone (NF)

% de M.A.	Masse de la pastille, mg	Epaisseur, mm	Résistance, Ω	Conductivité (λ). $10^2, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
10	200	1.6	0.2	130
20	200	1.6	0.2	125
30	200	1.6	0.2	125
40	200	1.4	0.2	115
50	200	1.4	0.2	100
60	200	1.3	0.2	80
70	200	1.3	0.2	60
80	200	1.2	0.5	40

Tableau V :Influence du pourcentage de matière active sur la conductivité de l'anthraquinone(NA)

IV. 4. RETENTION ELECTROLYTIQUE

Nous analyserons dans ce chapitre les paramètres susceptibles d'influer sur la rétention électrolytique des échantillons à savoir la nature et la proportion des différents constituants.

IV. 4. 1. Influence du conducteur électronique

Les mesures ont été effectuées sur des pastilles de 200 mg environ contenant 2% de téflon. La capacité de rétention électrolytique dépend généralement de la nature du carbone [30, 31]. Les valeurs obtenues sont pratiquement les mêmes pour les deux conducteurs (tableaux VI, VII). On constate que la différence de surface spécifique entre le N.A (58 m²/g) et le N.F (22m²/g) [15]; n'est pas un facteur assez déterminant sur la porosité des électrodes d'anthraquinone. Ce phénomène peut être lié surtout à la granulométrie mais aussi à l'interaction grain matière active.

% de matière active	Masse pastille sèche (mg)	masse pastille humide (mg)	Porosité μ mg/g d'électrode
10	196.2	333.5	700
20	196	329.2	680
30	198.4	312.5	585.8
40	193.8	282.9	460.7
50	195	269.1	385
60	198.5	264.0	330
70	190.1	245.2	290
80	197.3	240.7	226

Tableau VI: Influence du pourcentage de matière active sur la rétention électrolytique noir d'acétylène

% de matière active	Masse pastille sèche (mg)	masse pastille humide (mg)	Porosité μ mg/g d'électrode
10	193.2	349.2	780
20	194	325.9	680
30	195	306.1	570.5
40	193.7	284.7	470.7
50	193	266.3	380
60	198.6	266.1	340
70	188.6	245.2	295
80	191	229.5	200

Tableau VII: Influence du pourcentage de matière active sur la rétention électrolytique noir de fumée

IV. 4. 2 Influence du pourcentage de la matière active

Cette expérience a été menée simultanément avec celle décrite précédemment. En étudiant l'influence du conducteur électronique nous avons fait varier la proportion de matière active dans nos échantillons de 10 à 80%.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure [22] et confirment les observations faites sur ce matériau à savoir que la rétention électrolytique diminue avec le pourcentage de matière active [32]. Cette diminution est surtout liée à la faible mouillabilité du matériau étudié.

IV. 4. 3. Conclusion

Le travail qui vient d'être fait conduit à retenir le N.F comme conducteur électronique dans nos électrodes. Les échantillons obtenus avec ce carbone, présentent les meilleures performances (porosité et grande conductivité), facteurs essentiellement requis pour des rendements énergétiques élevés.

IV. 5. ETUDE PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE ET PAR CHONO- POTENTIOMETRIE DES ELECTRODES D'ANTHRAQUINONE

IV. 5. 1. Etude par voltampérométrie cyclique

On essayera de déterminer le potentiel d'équilibre, la réversibilité, ainsi que la capacité faradique du matériau.

IV. 5. 1. 1. Aspect général et interprétation des courbes voltampérométriques

Les tracés des courbes ont été effectués à des vitesses de balayage comprises entre 0.1 et 4 mV/s. Cette gamme se situe dans un domaine où les courants résiduels et les réactions secondaires observées précédemment sont négligeables. Les électrodes contenant 60 mg de matière active dans du N.F sont conditionnées en milieu acide sulfurique de concentration variable.

Etant donné que plusieurs processus électrochimiques peuvent se dérouler successivement ou simultanément au sein d'une électrode à pâte de carbone, le tracé des courbes $i = f(E)$ permet de mettre ces processus en évidence. Les courbes correspondantes sont appelées aussi voltampérogrammes où chaque processus se traduit (s'il est suffisamment rapide par rapport à la vitesse de balayage), par un pic d'intensité. Ces maxima d'intensité sont obtenus lorsque la vitesse d'apport des espèces électroactives au sein de l'électrode ne peut plus compenser leur consommation dans la réaction électrochimique [33].

Ces pics sont observés même pour des concentrations élevées en acide (6N). d'autre part, on constate qu'en réduction les pics sont plus aplatis et les intensités plus faibles (en valeur absolue) qu'en oxydation. Ce phénomène semble être lié à une limitation d'ordre ionique. Il se traduit par une dissymétrie des courbes, d'autant plus marquée que la concentration de l'acide diminue figure [23, 24]. Nous avons montré que l'intensité de pic est à la fois une fonction linéaire de v et de $v^{1/2}$.

$$i_p = k \cdot v^p + k'$$

k , k' sont des constantes et p égale à 1 ou $\frac{1}{2}$ voir figures [25A; 25B; 26]. Ces résultats sont en

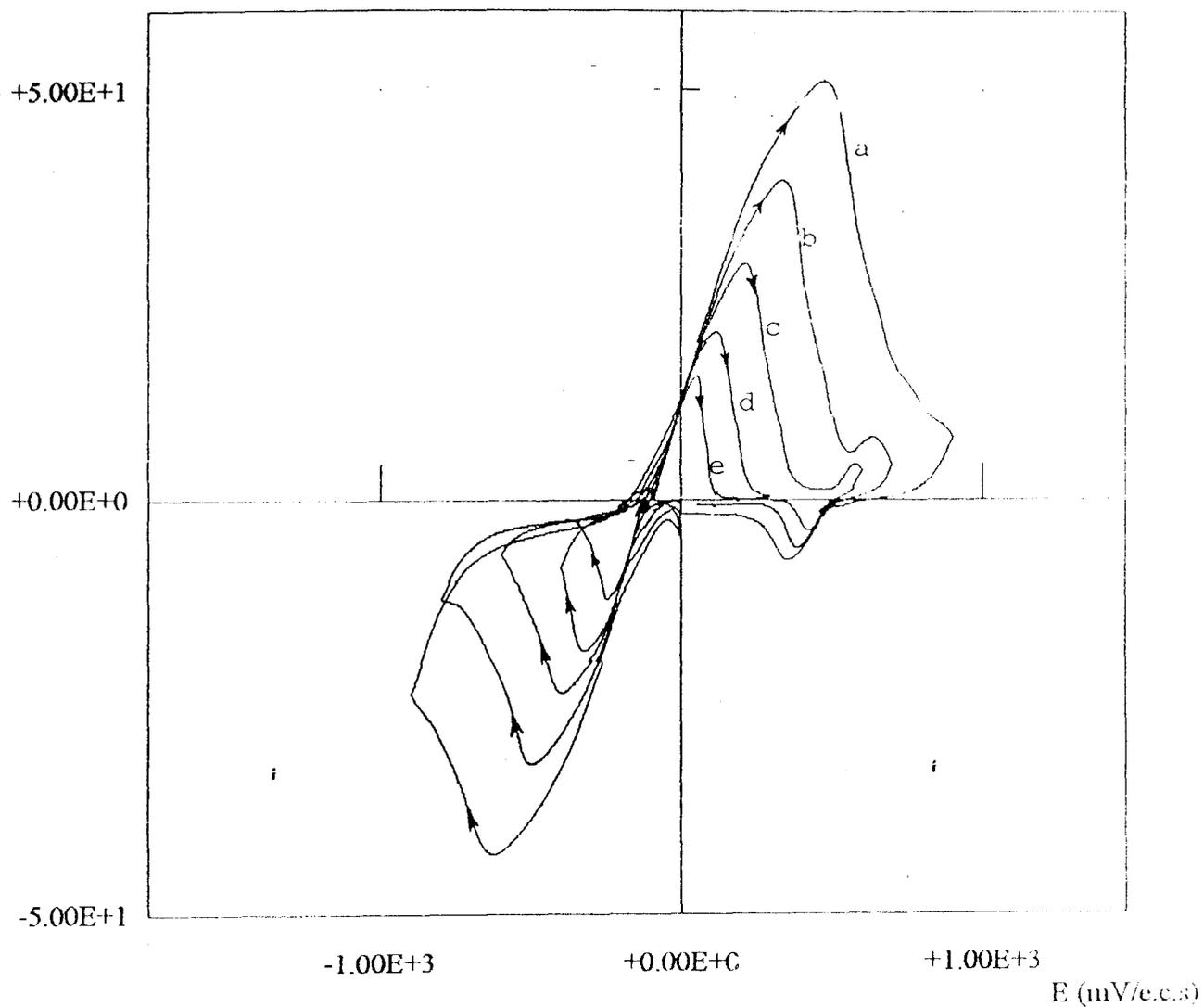


Figure 23 : Courbes Voltampérométriques sur électrode d'anthraquinone (50% M.A) dans H₂SO₄ 0,5N
a:2 b:1 c:0,8 d:0,5 e:0,1mV/s

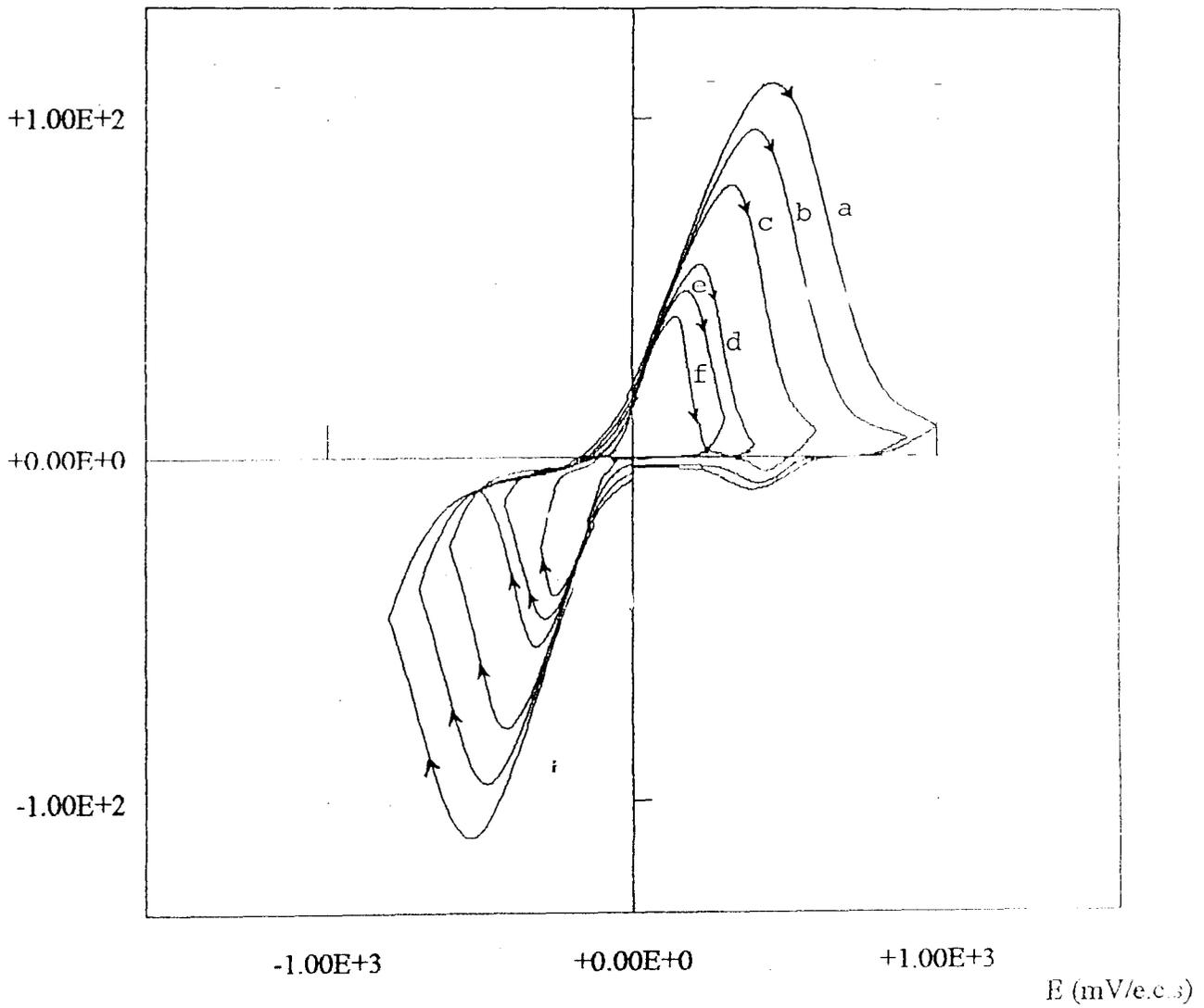


Figure 24 : Courbes Voltampèrométriques sur électrode
d'anthraquinone (50% M.A) dans H₂SO₄ 4N
a:3 b:2 c:1 d:0,8 e:0,5 f:0,1mV/s

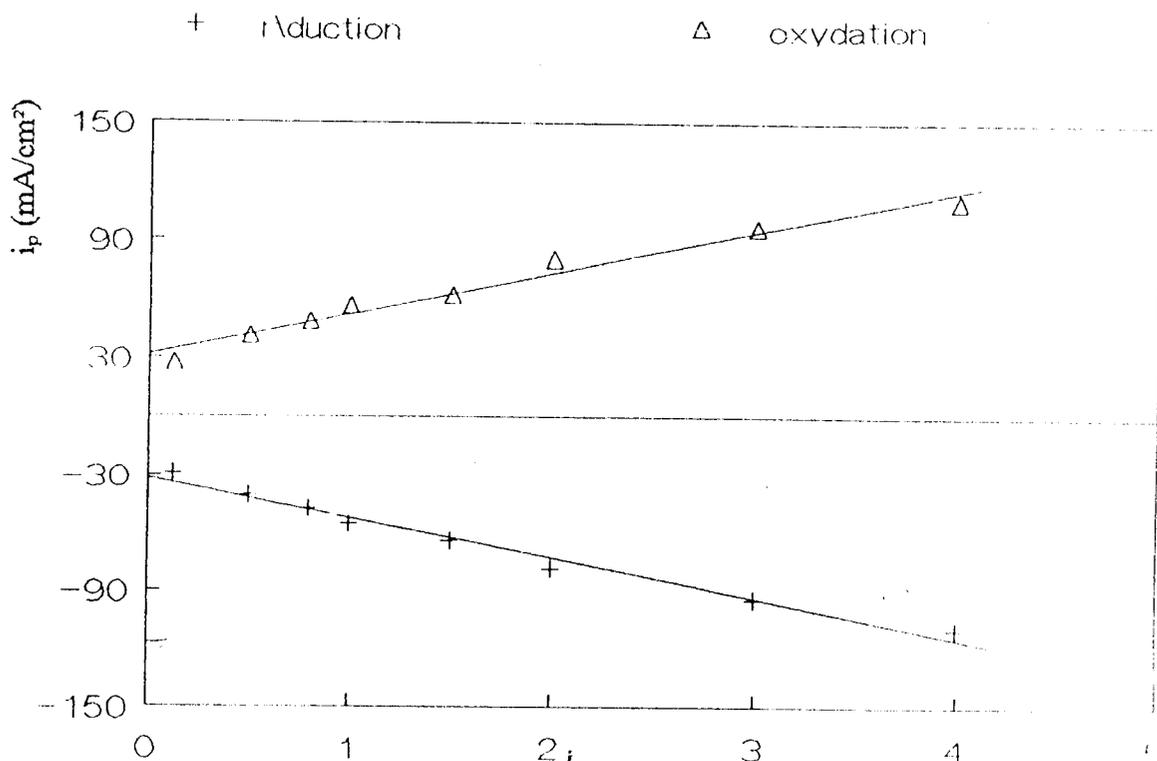


Figure 25A: Variation de l'intensité de pic avec la vitesse de balayage v (4N H₂SO₄).

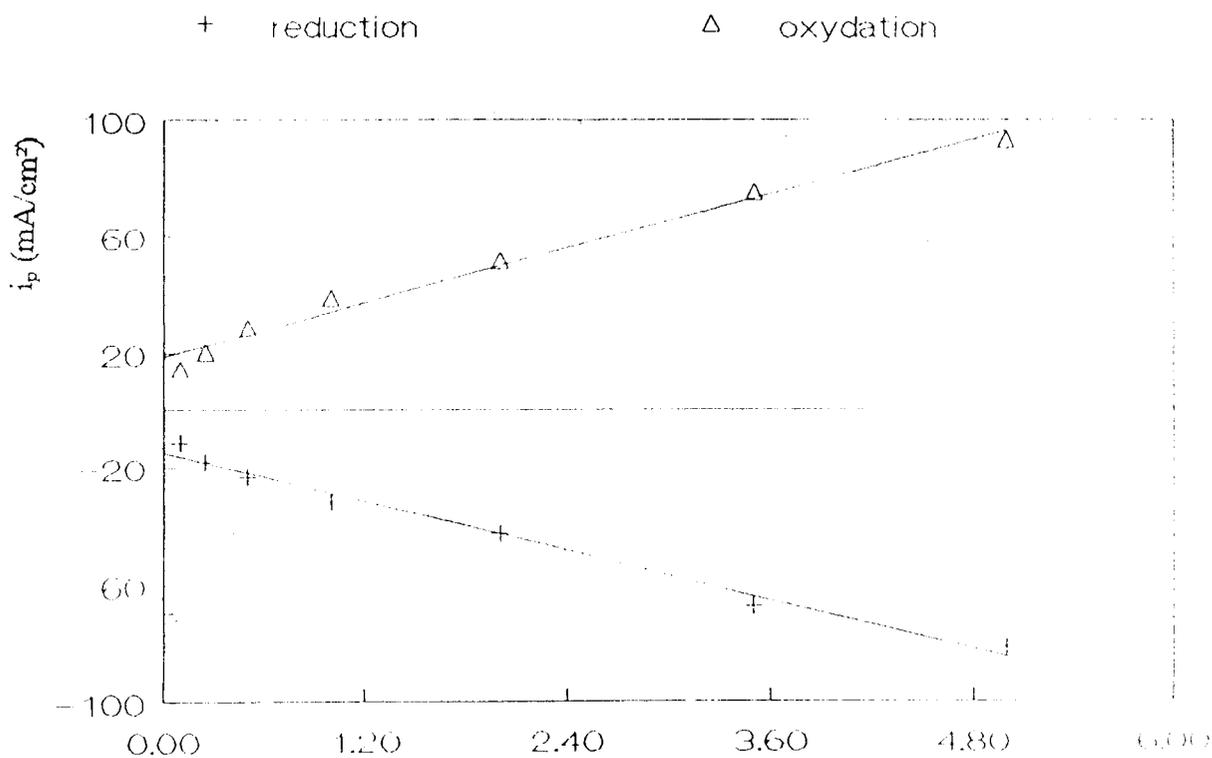


Figure 26 : Variation de l'intensité de pic avec la vitesse de balayage v ; (0.5N H₂SO₄).

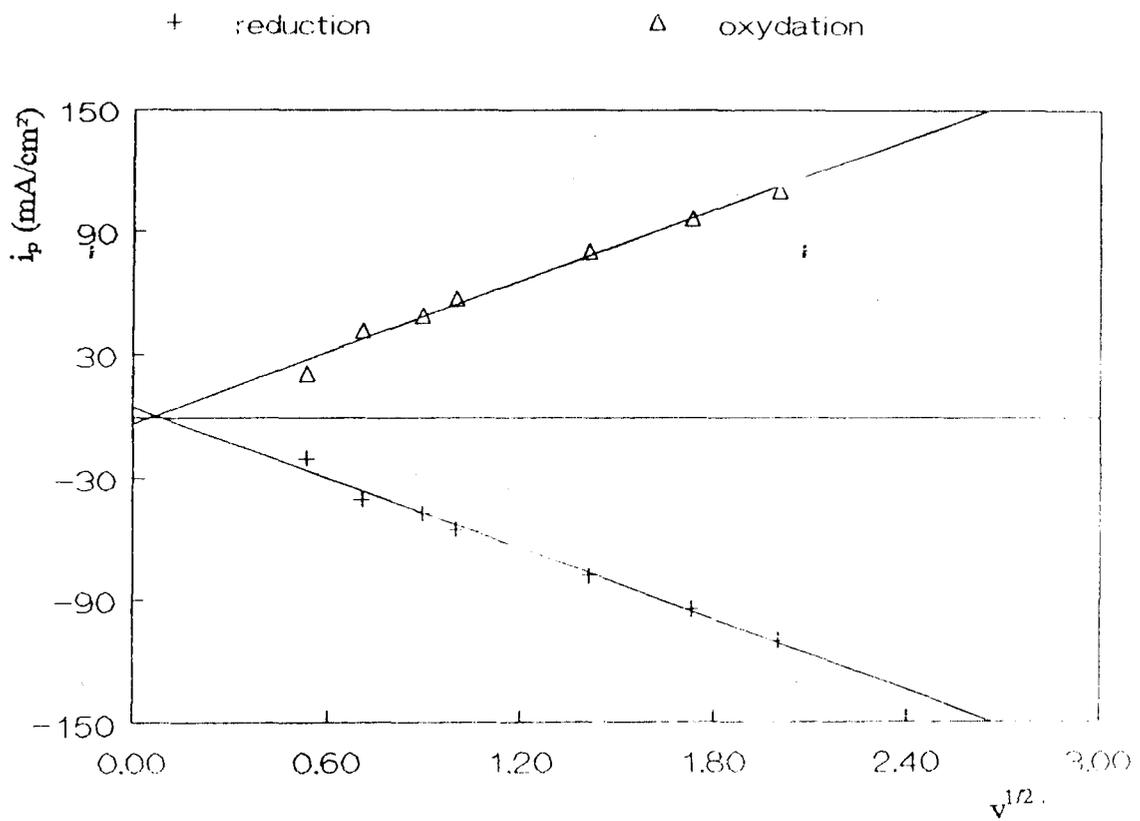
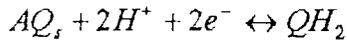


Figure 25B: Variation de i_p avec la racine carrée de la vitesse
(4 N H₂SO₄)

accord avec les prévisions théoriques de l'électrochimie d'une substance adsorbée à la surface d'une électrode [34, 35, 36]. Ils montrent aussi que la diffusion joue un certain rôle sur la cinétique des réactions électrochimiques.

IV. 5. 1. 2. Etude des potentiels caractéristiques des pics

La réaction électrochimique de l'antraquinone en milieu acide obéit à l'équation:



AQ_s et AQH_2 sont respectivement les formes oxydée et réduite de l'antraquinone et sont à l'état solide.

L'équation d'un tel système nemstien donnant la tension prise par l'électrode à intensité nulle, est de la forme:

$$E_{i=0} = E_0 + \frac{R.T}{2.F} \ln \frac{a_{AQ}}{a_{AQH_2}} + \frac{R.T}{F} \ln [a_{H^+}].$$

a_{AQ} et a_{AQH_2} représentent les activités respectives des formes oxydée et réduite. Elles peuvent être considérées comme des constantes et peu différentes de l'unité [7], d'où l'équation précédente donnée par:

$$E_{i=0} = E_0 + \frac{R.T}{F} \ln [a_{H^+}];$$

E_0 est le potentiel d'équilibre à $pH = 0$.

On détermine cette grandeur, en repérant sur les cycles voltampérométriques les valeurs obtenues à la traversée de l'axe des tensions, ou en faisant les demi-sommes des potentiels de pic de réduction et d'oxydation. Nous parvenons à trouver en milieu 4N et 0.5N les valeurs respectives de -110 et -147 mV/ecs voir tableaux VIII et IX. Ces valeurs sont presque égales et assez proches des potentiels d'équilibre aux concentrations correspondantes.

vitesse de balayage (mV/s)	E_p^{red} (mV/e.c.s)	E_p^{ox} (mV/e.c.s)	$E_{d,q} = \frac{E_p^{red} + E_p^{ox}}{2}$
0.125	-208	-16.0	-112
0.5	-212	-10	-112
0.8	-339	118	-110.5
1	-370	153	-108
1.5	-457	257	-108
2	-467	270	-102
3	-535	331	-100

Tableau VIII : Détermination du potentiel d'équilibre en milieu H_2SO_4 4N

vitesse de balayage (mV/s)	E_p^{red} (mV/e.c.s)	E_p^{ox} (mV/e.c.s)	$E_{d,q} = \frac{E_p^{red} + E_p^{ox}}{2}$
0.1	-300	4	-148
0.25	-381	81	-150
0.5	-455	157	-148
1	-500	325	-147.5
2	-627	473	-152
3	-705	569	-175
3.5	-858	659	-154

Tableau IX: Détermination du potentiel d'équilibre en milieu H_2SO_4 0.5N

IV. 5. 1. 3. Détermination de la réversibilité et des capacités de l'anthraquinone

La détermination des capacités et de la réversibilité du système peut être effectuée par intégration des pics [19, 37, 38].

Cette méthode, bien que peu précise, permet de voir si les quantités de matière transformées électrochimiquement demeurent sensiblement les mêmes au cours des réactions successives de réduction et d'oxydation ce qui traduirait une bonne réversibilité surtout à fortes concentration du milieu électrolytique; phénomène dû à un apport protonique au cours

IV. 5. 2. Etude chronopotentiométrique de l'électrode d'anthraquinone

A partir des courbes chronopotentiométriques, nous chercherons à déterminer les caractéristiques électrochimiques de l'anthraquinone: potentiel, capacité d'oxydoréduction et réversibilité.

IV. 5. 2.1 Conditions opératoires

La technique utilisée est celle dite pastille, les électrodes ainsi préparées avec l'anthraquinone, le noir de fumée et 2% de téflon, ont été conditionnées dans un milieu acide de concentration connue.

IV. 5. 2. 2. Allure générale des courbes

La méthode consiste à suivre les variations du potentiel de l'électrode de travail quand elle est traversée par un courant d'intensité constante.

Les processus mis en jeu sont traduits par des paliers horizontaux (figure [27]) dans le cas de l'anthraquinone.

Les capacités sont sensiblement égales en réduction et en oxydation. Les potentiels des paliers se situent dans une zone où n'interviennent ni les réactions secondaires au sein de l'électrode, ni les réactions dues au solvant. Toutefois les potentiels en oxydation sont supérieurs à ceux obtenus en réduction.

La fin de la transformation électrochimique qui nous intéresse se manifeste par une brusque variation du potentiel de l'électrode, prouvant un changement de la nature du système électrochimique étudié.

IV. 5. 2. 3. Détermination des tensions caractéristiques du système

Lorsque l'électrode est traversée par un courant anodique ou cathodique, les potentiels E_0^{ox} et E_0^{red} se déduisent du potentiel d'équilibre du système E_0 par les relations:

$$E_0^{ox} = E_0 + \eta_{ox}, \text{ et}$$

$$E_0^{red} = E_0 - \eta_{red}$$

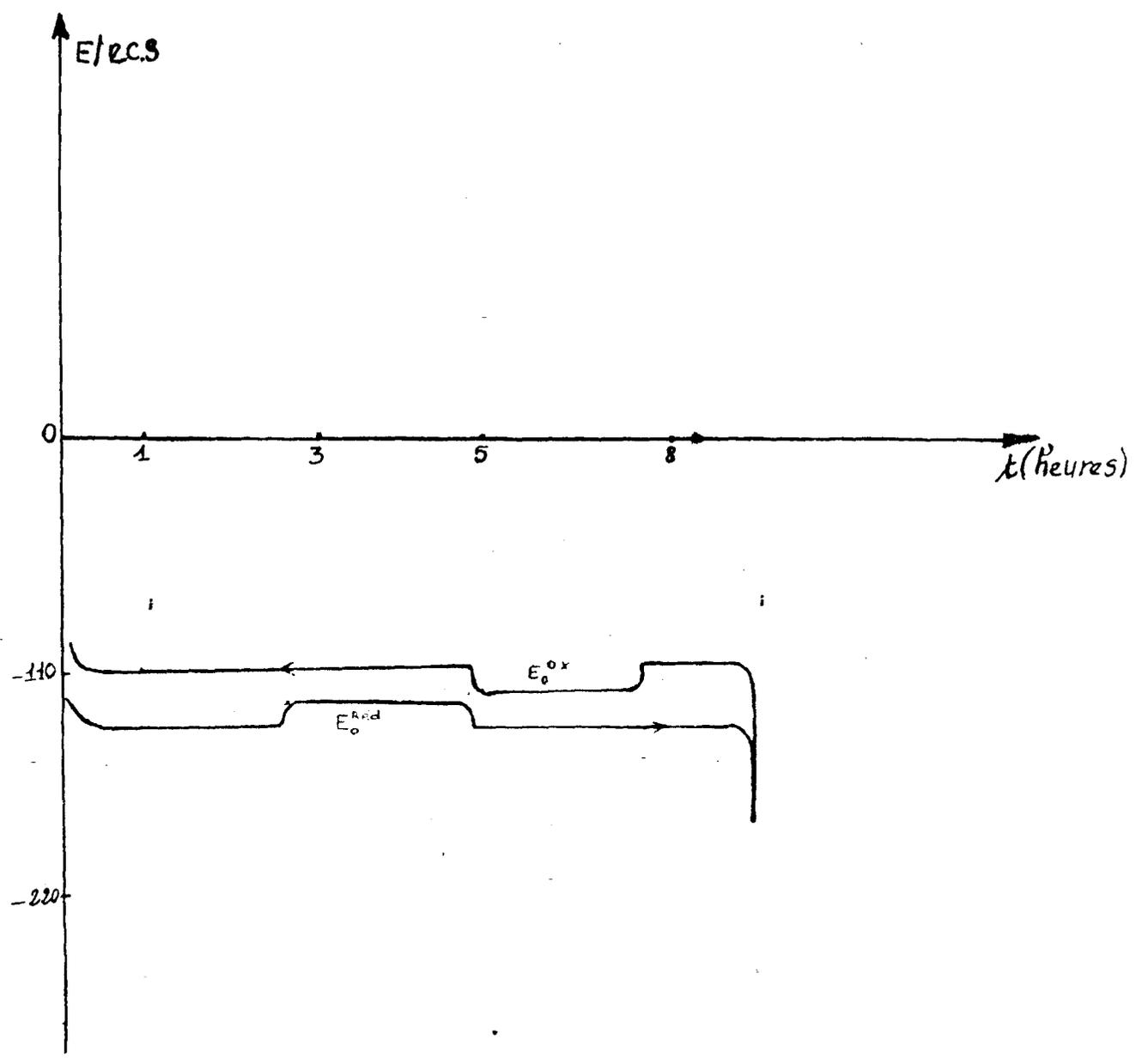
où η_{ox} et η_{red} désignent les valeurs absolues des surtensions en oxydation et en réduction par rapport au potentiel d'équilibre.

La différence de potentiel existant entre les paliers d'oxydation et de réduction est notée ΔE et s'exprime sous la forme:

$$\Delta E = \eta_{ox} + \eta_{red}$$

Les surtensions résultant généralement de plusieurs facteurs, on admet que:

$$\eta_t = \eta_c + \eta_a + \eta_e$$



27

... ..

η_o est due à la polarisation ohmique, η_a surtension due à l'activation et η_c est la polarisation de concentration.

$$\eta_o = R \cdot i$$

où R est la résistance de l'électrode et i l'intensité du courant imposé. R est de l'ordre d'un ohm et $i = 1$ mA; η_o est environ égale à 1 mV. Le potentiel $E_{i=0}$ est une grandeur facilement accessible et ne dépend presque pas des différentes polarisations qui demeurent négligeables quand l'intensité i est nulle.

En rappelant que le système électrochimique est nernstien et obéit au mécanisme réactionnel du paragraphe III 5 1 2; on montre que $E_{i=0}$ est lié seulement au pH du milieu électrolytique. Nous l'obtenons en laissant le potentiel de l'électrode se stabiliser à intensité nulle pendant plusieurs heures et à plusieurs degrés d'avancement de la réaction, à la suite d'une réduction ou d'une oxydation. Les expériences étant effectuées à température ambiante, le potentiel pris par l'électrode s'écrit:

$$E_{i=0} = E_o - 0,06 \cdot pH$$

E_o est une caractéristique du système étudié, on l'obtient par extrapolation des courbes $E_{i=0} = f(pH)$ nous avons trouvé une valeur moyenne de l'ordre de -110 mV/e.c.s figure [28] et tableau X

Concentration (éq/l)	$[H^+]$ (mol.l ⁻¹)	pH	$E_{i=0}^{ox}$ mV/e.c.s	$E_{i=0}^{ox}$ mV/e.c.s
0.1	0.354	1.61	-176	-170
1	0.162	0.80	-142	-138
2	0.137	0.60	-128	-125
3	0.131	0.54	-121	-118
4	0.132	0.26	-114	-112
5	0.141	0.02	-105	-103
6	0.184	-0.15	-90	-89

Tableau X: Influence de la concentration de l'acide sur la valeur de $E_{i=0}$ (potentiel à courant nul).

Rappelons simplement que le pH d'une solution peut être mesuré expérimentalement, ou calculé à partir de la relation:

$$pH = -\log \gamma \pm [H^+]$$

où $[H^+]$ est la concentration protonique de la solution et γ^\pm le coefficient d'activité moyen de la solution.

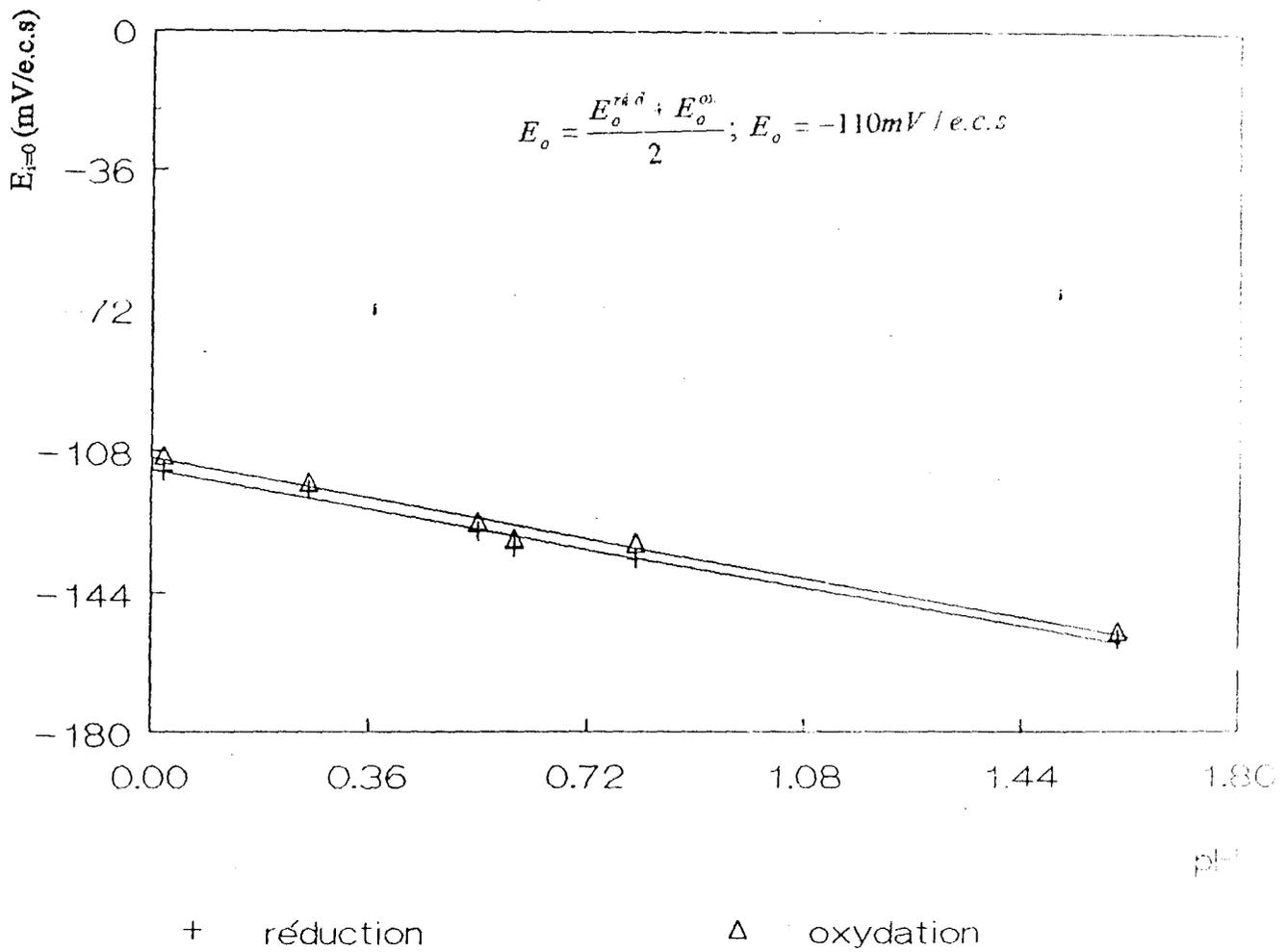


Figure 28 : Détermination du potentiel d'équilibre E_o de l'anthraquinone.

IV. 6. DETERMINATION DE LA CAPACITE DE L'ELECTRODE D'ANTHRAQUINONE

Les courbes chronopotentiométriques enregistrées permettent une mesure plus précise de la capacité faradique que les courbes voltampérométriques $i = f(E)$.

Dans le premier cas l'évaluation des quantités d'électricité se limite à une mesure du temps correspondant au palier obtenu.

L'influence sur la capacité de réduction de l'antraquinone, des différents paramètres de constitution et de conditionnement fait l'objet de l'étude suivante.

III. 6. 1. Influence du pourcentage de matière active

Des études récentes entreprises, sur ce matériau ont montré que la capacité faradique varie avec la quantité de matière active dans l'électrode. Nous avons effectué nos mesures avec des électrodes de composition variant de 10 à 80% en matière active dans un milieu acide sulfurique 2N.

Les résultats expérimentaux sont représentés par la figure [29] et montrent que la capacité (en coulombs) augmente avec le pourcentage de matière active et passe par un maximum qui a lieu aux environs de 70%, cette valeur est en accord avec celle trouvée par d'autres auteurs [16].

La présence d'un maximum peut être interprétée par la diminution de la conductivité électronique figure [21] et de la capacité de rétention électrolytique figure [22], lorsque le pourcentage de la matière active augmente.

Ces résultats indiquent qu'au delà de 70% de M.A , les conductivités ionique et électronique deviennent insuffisantes pour une bonne propagation de la réaction électrochimique.

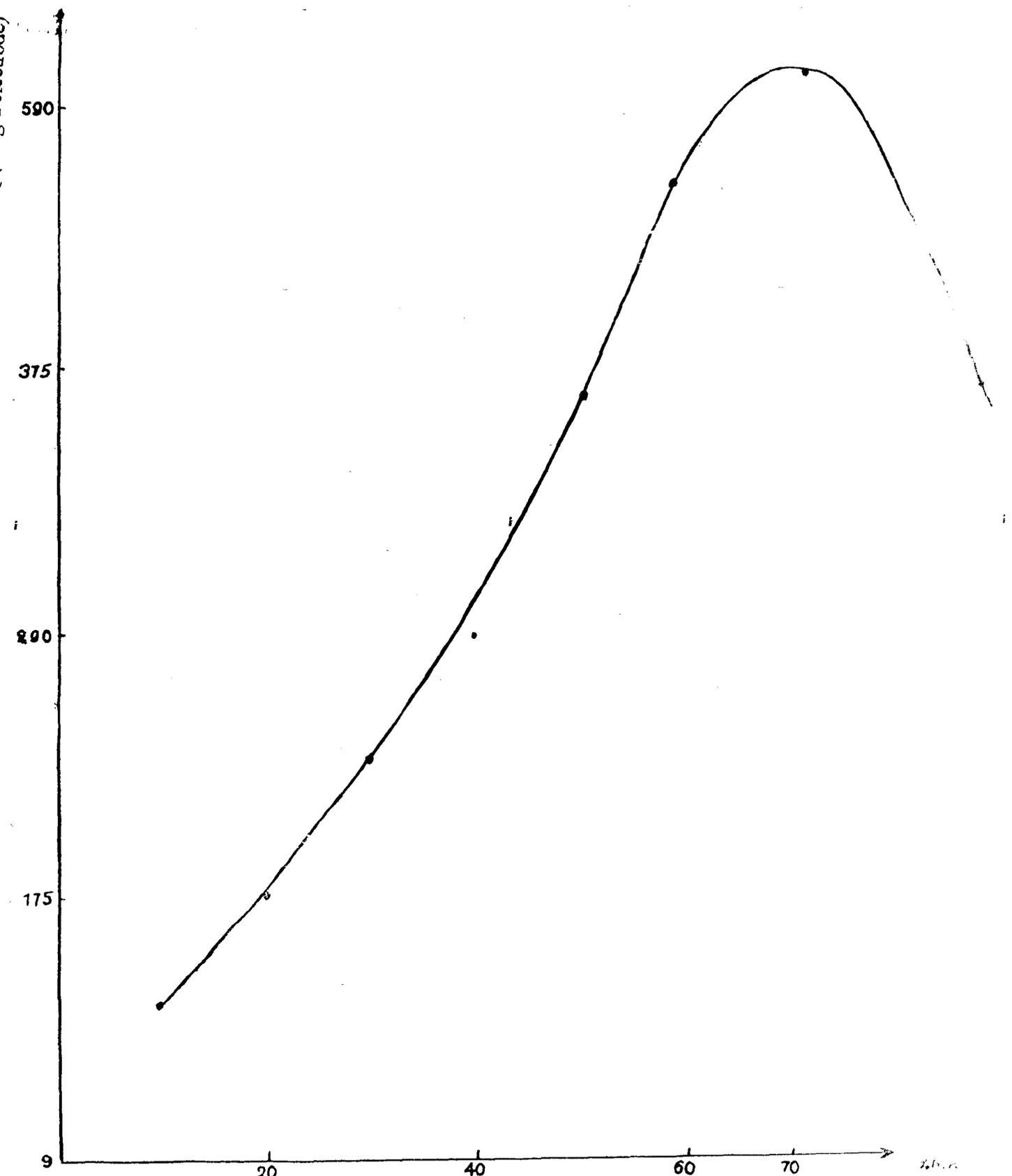


Figure 29 Influence du pourcentage de matière active sur la réduction

IV. 6. 2. Influence du milieu électrolytique

Les tracés effectués en milieu électrolytique d'acidité variable, sur électrode de noir de fumée, ont mis en évidence une augmentation de la capacité faradique avec la concentration de l'électrolyte figure [30]. Nos mesures sont effectuées avec des pastilles de 200 mg contenant 70% de M.A, 2% de téflon et 28% de noir de fumée dans un milieu électrolytique dont la concentration varie de 0.05M à 3M.

Les résultats obtenus (tableau XI), montrent que la capacité enregistrée en réduction passe par un maximum qui a lieu vers 3N. On note par ailleurs que les capacités enregistrées en réoxydation sont assez voisines de celles obtenues en réduction.

Normalité, éq/l	Capacité de réduction (Cb/g de M.A)	Capacité d'oxydation (Cb/g de M.A)	rendement de charge/ d'échange (%)
0.1	680.7	460	68
1	758.4	623.0	82
2	784.5	664.1	82.5
3	854.5	709.4	83
4	850	582.7	68
5	796.7	476.8	61
6	490.0	303.1	61

Tableau XI: Capacité d'oxydoréduction réduction et rendement charge/ décharge de l'antraquinone: influence de la concentration de l'acide

Ces variations et ce maximum s'expliquent par l'augmentation de la viscosité et par la diminution du coefficient d'activité des ions H^+ qui présente un minimum autour de 1.5M voir figure[31].

Il apparaît ainsi de ce qui précède que l'acidité du milieu électrolytique joue un rôle important sur la réaction électrochimique comme l'ont montré certains auteurs [39, 40].

III. 6. 3. Réversibilité des électrodes d'antraquinone

La réversibilité de la réaction électrochimique est prouvée par l'obtention sur l'électrode de N.F, de capacités tout à fait comparables en réduction et en réoxydation.

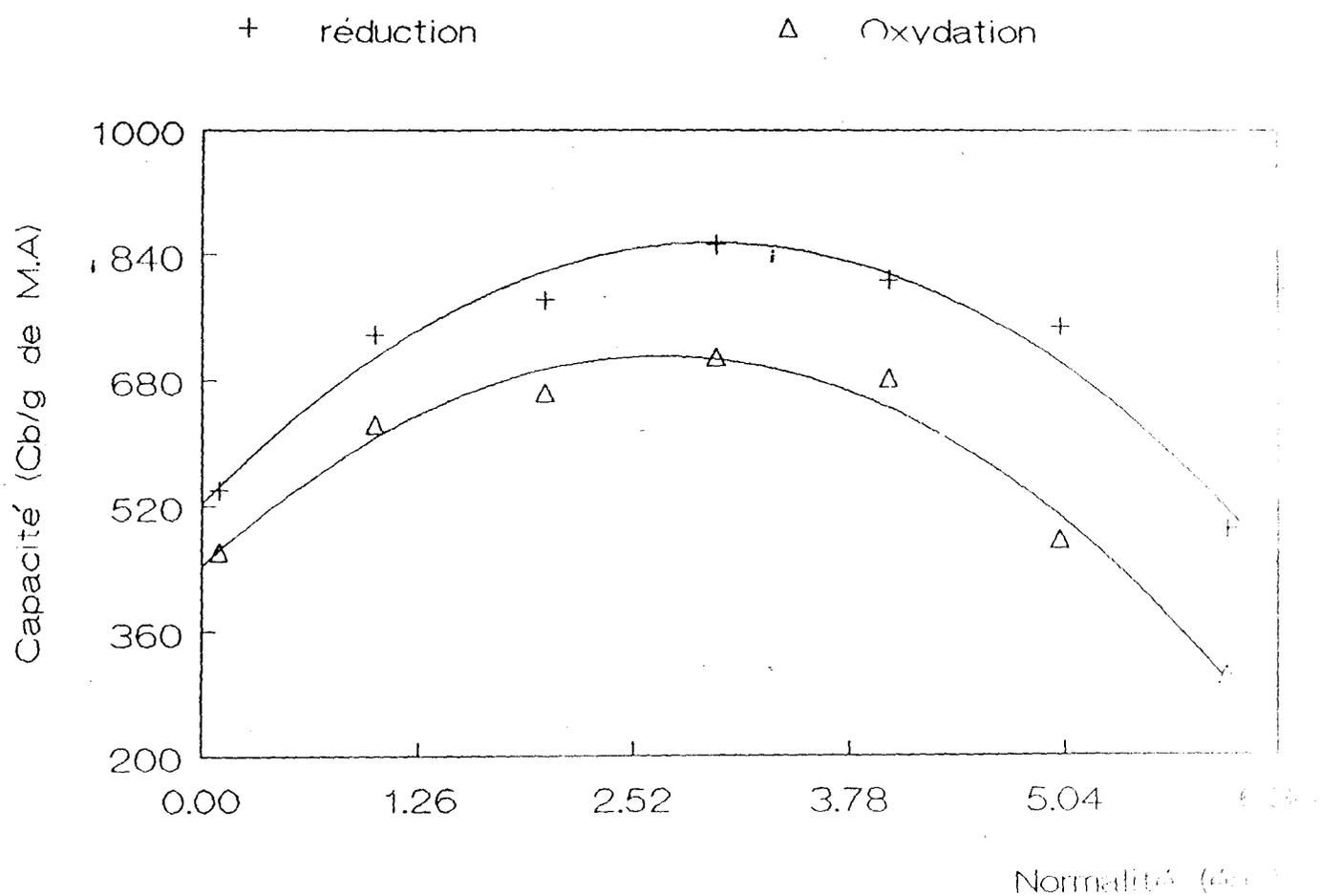


Figure 30: Influence de la concentration du milieu électrolytique sur la capacité d'oxydo-réduction de l'anthraquinone 9-10

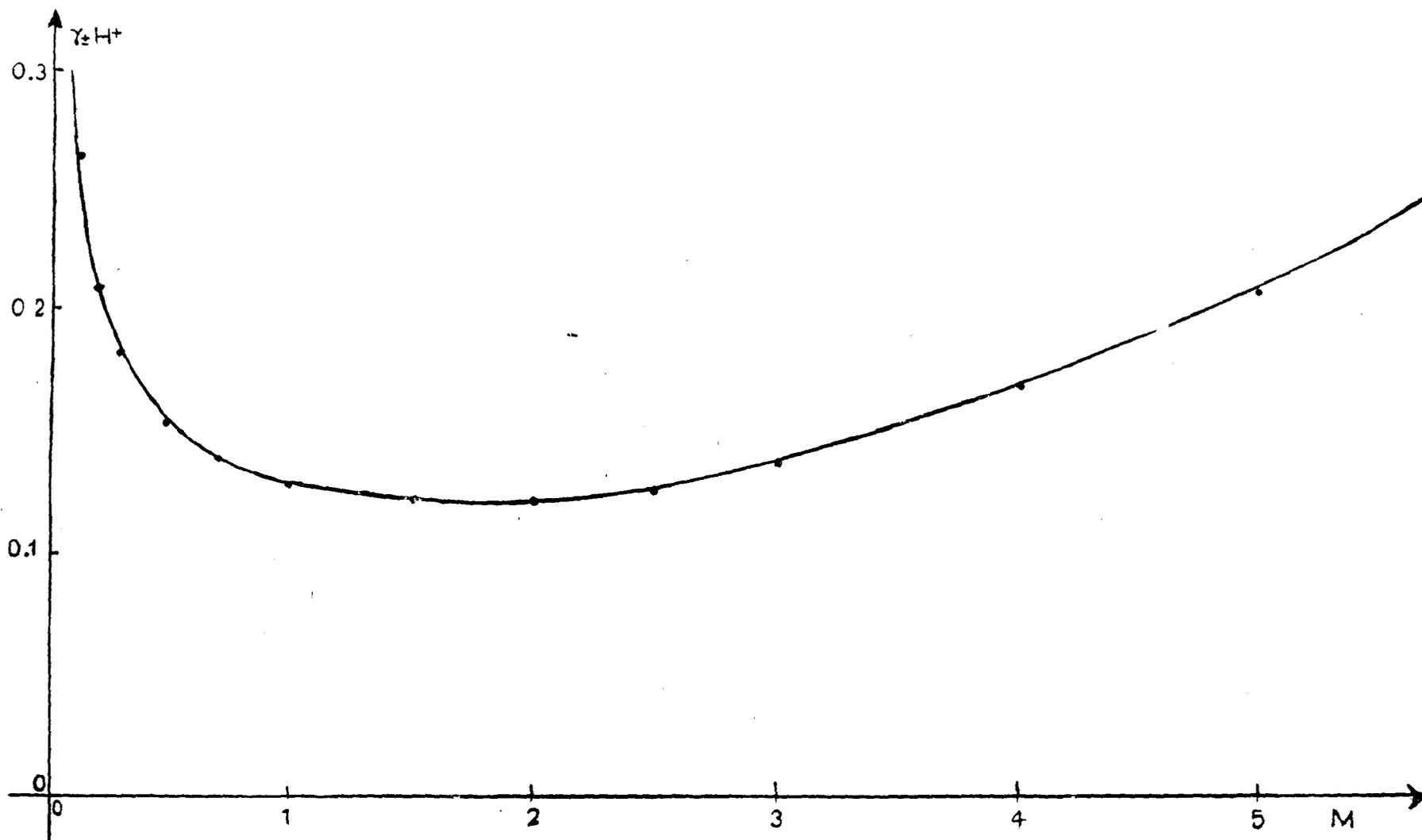


Figure 31 : Variation du coefficient d'activité moyen (γ_{\pm}) en fonction de la concentration molaire de l'acide (H_2SO_4)

En effet, avec une intensité imposée de 1mA et une acidité du milieu variant de 0.05M à 3M, on trouve en oxydation 60% ou plus de la capacité enregistrée lors de la réduction précédente tableau XI.

Une autre méthode de détermination de la réversibilité est possible par l'étude de l'écart de polarisation ΔE des paliers de réduction et d'oxydation. Nous avons opéré en mesurant le potentiel de l'électrode de travail à intensité nulle.

Les résultats obtenus en milieu acide sulfurique de concentration variable sont présentés dans le tableau XII, ils indiquent que la valeur de ΔE décroît avec l'acidité et confirment ainsi les résultats antérieurs [7].

Concentration (éq/l)	$E_{i=0}^{ox}$ mV/e.c.s	$E_{i=0}^{red}$ mV/e.c.s	ΔE mV
0.1	-176	-170	-6
1	-142	-138	-4
2	-128	-125	-3
3	-121	-118	-3
4	-114	-112	-2
5	-105	-103	-2
6	-90	-89	-1

Tableau XII: Détermination de la réversibilité.

L'influence de la température sur la capacité a été étudiée par d'autres auteurs [7, 15] et indique que la capacité de réduction augmente avec la température.

IV. 6. 4. Constitution des électrodes optimisées

L'examen des caractéristiques physiques et énergétiques trouvées avec les deux conducteurs électroniques permet de conclure:

- du point de vue de la conductivité électronique, le N.F. présente de meilleures dispositions que le N.A. bien qu'ayant une capacité de rétention électrolytique voisine de celle du N.A.
- ces constatations nous ont permis de retenir le N.F. comme conducteur électronique dans la constitution de nos électrodes, dans les proportions suivantes pour les différents constituants,

70% de M.A., 28% de N.F. et 2% de téflon; les échantillons devront être pastillés sous une pression de 6 tonnes par cm^2 et devront être conditionnés en milieu acide sulfurique 1.5M à une température aussi élevée que possible qui puisse préserver l'électrode d'une éventuelle corrosion.

CHAPITRE V

ETUDE DES DERIVES ANTHRAQUINONIQUES

Le matériau anodique le plus énergétique répertorié est l'anthraquinone 9-10, ce composé peu soluble en milieu aqueux peut sans aucune transformation préalable constituer l'anode d'un générateur électrochimique.

V. 1. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LES CARACTERISTIQUES ENERGETIQUES DE L'ANTHRAQUINONE

La substitution des protons des cycles quinoniques peut entraîner une variation de la solubilité d'un produit. Il est à noter que cette dernière est très faible pour la plupart des produits que nous avons étudiés [7]. Elle peut être envisagée dans le but d'accroître les possibilités énergétiques de l'anthraquinone.

La substitution a pour inconvénient d'accroître la masse molaire moléculaire et par conséquent de diminuer la capacité d'oxydoréduction.

Cette tendance négative pourra être compensée par l'abaissement de potentiel dû, pour les matériaux anodiques aux effets selon le cas inductif donneur $^+$ ou mésomère donneur M' du substituant.

On peut établir ainsi une relation permettant de calculer, la variation du potentiel ΔE nécessaire pour qu'à l'issue de la substitution la puissance massique d'un matériau augmente ou reste constante par rapport à celle de l'anthraquinone, ceci pour une variation ΔM correspondante voir annexe 1 équation. 2.40

Nous rappelons les caractéristiques électrochimiques théoriques de nos matières actives, leur fonctionnement dans un élément de générateur; avant de déterminer les caractéristiques physiques et énergétiques de nos électrodes.

V.3. 1 Étude de la conductivité

A partir du conducteur électronique choisi, le NF, nous mènerons l'étude des propriétés physiques et électrochimiques des dérivés anthraquinoniques.

V. 3. 1. 1 Détermination du minimum de téflon

Pour les raisons que nous avons évoquées dans le paragraphe III 3 2, la teneur en téflon doit être la plus petite possible dans l'électrode afin d'assurer la tenue mécanique du système.

Nos expériences réalisées avec des pastilles de 200 mg contenant des masses égales en matière active et en N.F ont montré que le minimum de téflon compatible avec un bonne tenue mécanique de l'électrode est de 0% pour la méthyle anthraquinone et 2% pour l'ensemble des autres dérivés étudiés.

Ces résultats corroborent ceux obtenus par GUENE [40] avec les dérivés de la benzoquinone.

V. 3. 1. 2 Influence du pourcentage de la matière active

La conductivité de nos matériaux étant en général très faible, pour un pourcentage de téflon de 0 ou 2% et pour une quantité donnée de conducteur électronique, un accroissement de la matière active devrait provoquer un gain énergétique sensible. Il en résulterait une limitation de la conductivité; facteur important dans la transformation électrochimique.

Dans les tableaux XIV, XV, XVI sont représentées les valeurs obtenues quand le pourcentage de matière active varie de 10 à 80%.

% de matière active	Masse pastille mg	épaisseur,mm	Résistance, Ω	Conductivité $\lambda.10^3$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
10	200	1.5	0.25	720.4
20	200	1.6	0.26	650
30	200	1.5	0.28	530
40	200	1.4	0.31	420
50	200	1.4	0.32	338.6
60	200	1.4	0.54	220
70	200	1.3	0.8	162
80	200	1.2	0.87	135

Tableau XIV :Variation de la conductivité électronique de la méthyl-2 anthraquinone en fonction du pourcentage de matière active.

% de matière active	Masse pastille mg	épaisseur, mm	Résistance, Ω	Conductivité $\lambda \cdot 10^3$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
10	190	1.8	0.40	450
20	191.1	1.7	0.40	425
30	190.4	1.6	0.40	400
40	189.4	1.5	0.46	320
50	188.0	1.5	0.57	262.6
60	190.6	1.4	0.61	200
70	190.5	1.3	0.8	160
80	185.5	1.2	0.80	150

Tableau XV: Influence du pourcentage de matière active sur la conductivité électronique de l'hydroxy-1 anthraquinone

% de matière active	masse pastille mg	épaisseur mm	résistance Ω	conductivité $\lambda \cdot 10^3$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
10	195.9	1.8	0.39	460
20	196.3	1.7	0.4	425
30	200	1.6	0.44	380
40	193.9	1.5	0.45	335
50	193.8	1.5	0.6	250
60	197.8	1.4	0.7	200
70	197.2	1.4	0.85	165.7
80	198.36	1.3	0.5	150

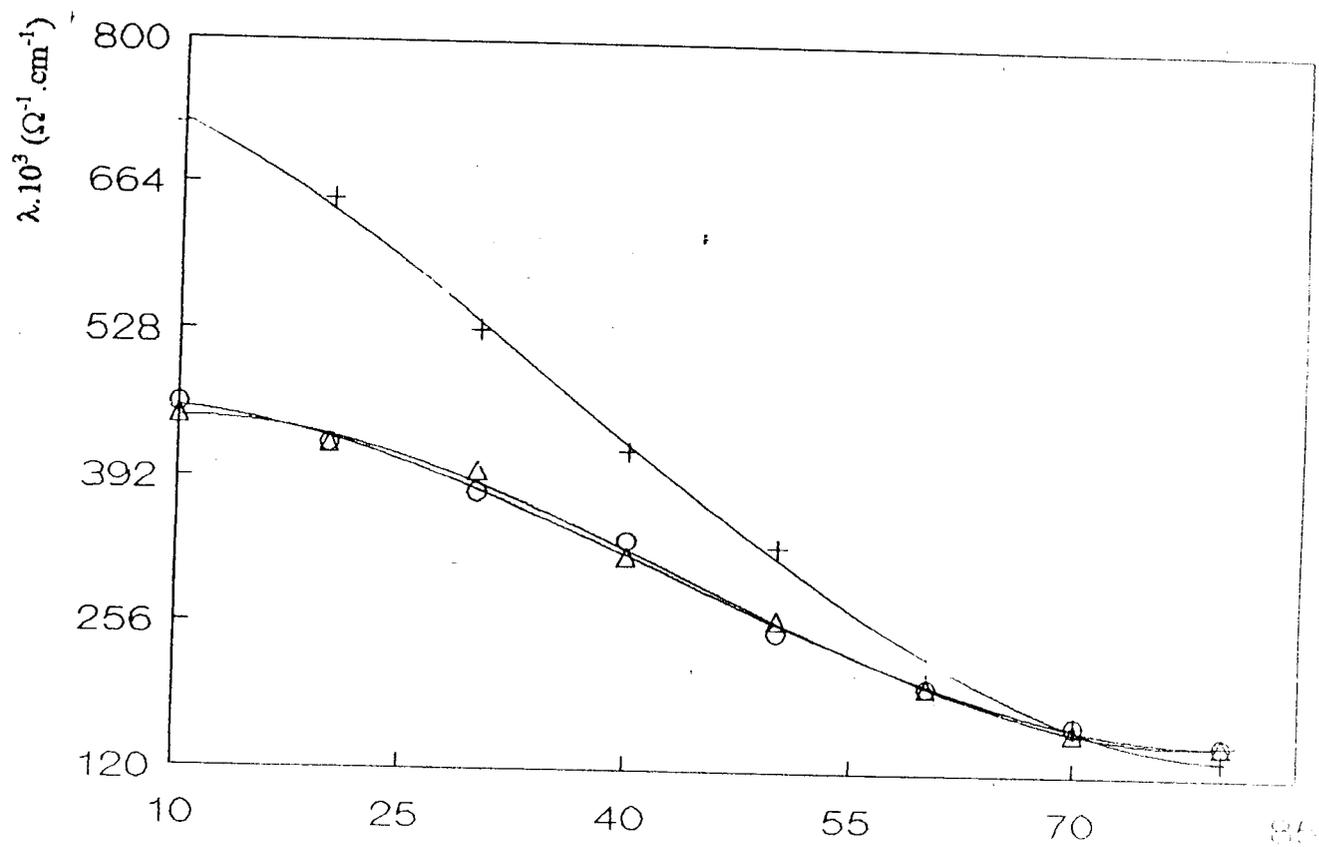
Tableau XVI: Influence du pourcentage de matière active sur la conductivité de l'amine 1anthraquinone.

On constate d'une part et d'une manière générale que la conductivité électronique diminue avec le pourcentage de M.A. D'autre part que les échantillons à base de méthyle anthraquinone présentent une meilleure conductivité voir figure [32]. Ce phénomène semble être lié à la structure cristalline de la méthyle par rapport aux autres dérivés.

V.3. 2 Rétention électrolytique

La détermination de la capacité de rétention électrolytique a été effectuée selon la méthode décrite au chapitre II.

+ Méthyl2 Δ Hydroxy1 \circ Amino1



96-46-111

Figure 32 : Influence du pourcentage de matière active sur la conductivité électrique

V. 3. 2. 1. Influence du pourcentage de matière active

Nous avons utilisé pour mener cette étude des échantillons de 200 mg contenant 0 ou 2% de téflon, le pourcentage de matière active variant toujours de 10 à 80% de la masse de la pastille. Les résultats trouvés (tableaux XVII, XVIII, XIX) varient dans l'ensemble de 9 à 833 mg d'électrolyte par gramme d'électrode.

% de matière active	masse pastille sèche mg	masse pastille humide mg	rétenion électrolytique p (mg/g d'électrode)
10	284.3	411.95	449
20	300	388.5	295
30	288.7	327.7	135.40
40	298	330.5	109.7
50	292.1	321.1	99.3
60	285.1	294.3	19.4
70	293.4	302.7	32.4
80	291.9	294.7	9.6

Tableau XVII: Capacité de rétenion électrolytique de la méthyl-2 anthraquinone

% de matière active	masse pastille sèche mg	masse pastille humide mg	rétenion électrolytique p (mg/g d'électrode)
10	190.00	330.50	739.9
25	191.1	314.9	648.1
35	190.4	292.1	534.0
40	189.4	269.9	428.9
50	188.0	259.5	380.0
60	193.6	250.7	295.0
70	190.5	221.4	162.7
80	185.5	195.6	54.0

Tableau XVIII: Capacité de rétenion électrolytique de l'hydroxy anthraquinone

% de matière active	masse pastille sèche mg	masse pastille humide mg	rétenion électrolytique p (mg/g d'électrode)
10	192.6	338.3	745.4
20	193.3	317.8	611.2
30	198.0	308.7	559.60
40	193.9	291.1	501.8
50	193.9	270.2	393.7
60	197.8	266.2	351.2
70	197.2	242.9	280.0
80	200.0	227.6	133.2

Tableau XIX :Capacité de rétenion électrolytique de l'aminol anthraquinone.

On remarque d'abord que la capacité de rétention électrolytique décroît avec le pourcentage de matière active. Ce qui confirme les observations faites quant à la faible mouillabilité des matériaux étudiés. Cependant les valeurs obtenues avec la méthyle anthraquinone restent très inférieures à celles obtenues avec les autres dérivés voir figure [33]; ce qui semble être toujours lié à la structure cristalline de la méthyle. En effet, plus les grains de carbone sont rapprochés dans l'électrode plus la conductivité augmente, il en résulte une diminution de l'espace intergranulaire et par conséquent la capacité de rétention électrolytique diminue.

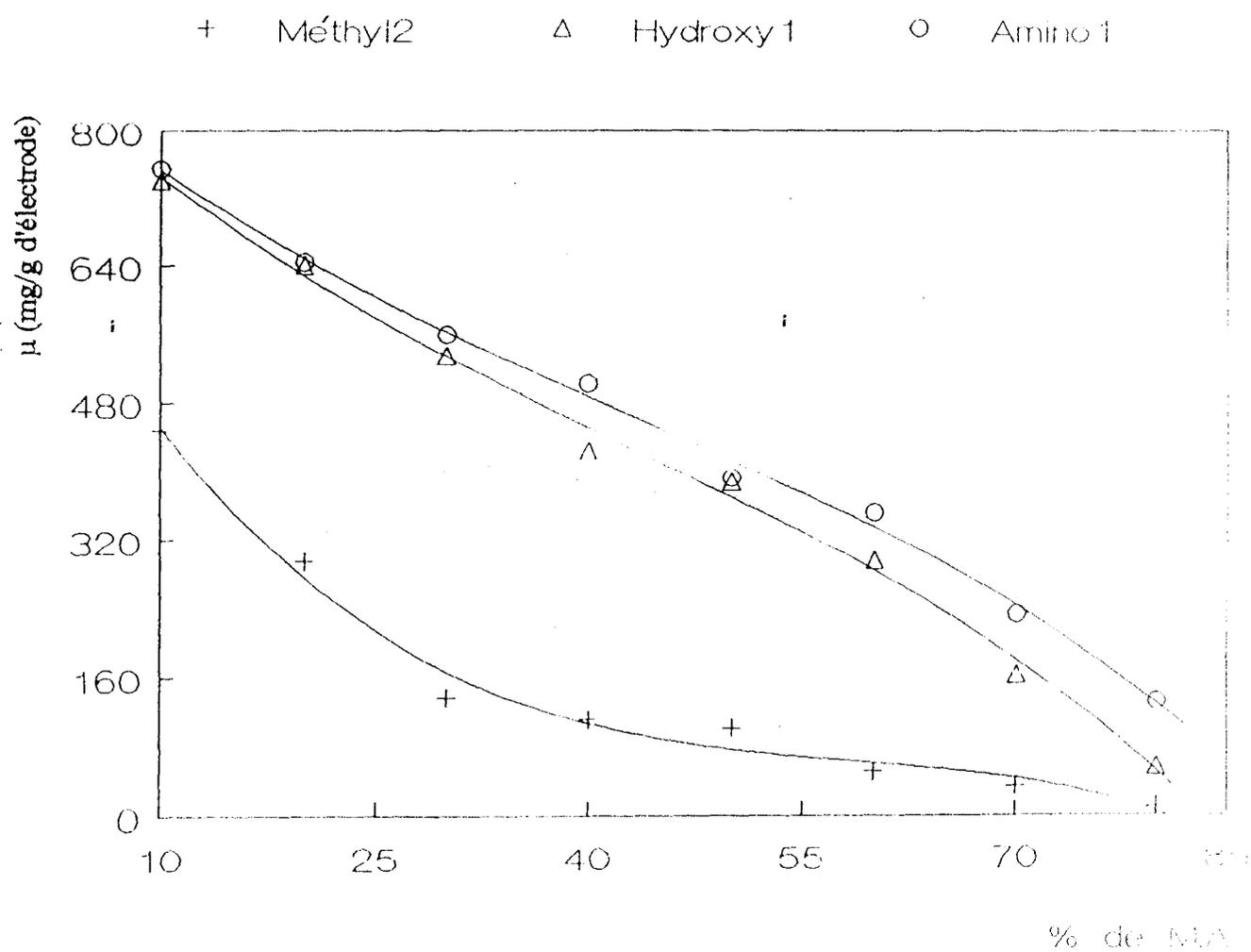


Figure 33 : Influence du pourcentage de matière active sur la capacité de rétention électrolytique des électrodes

V. 4. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES ELECTRODES

Les grandeurs électrochimiques des composés organiques à l'état solide demeurent respectivement le potentiel électrochimique, la capacité d'oxydoréduction et la réversibilité.

V. 4. 1. Etude des propriétés électrochimiques par la voltampérométrie cyclique

Le tracé des courbes, $i = f(E)$ se traduit toujours par l'apparition des pics d'intensités aussi bien en réduction qu'en oxydation.

L'allure des courbes rappelle celles obtenues avec l'anthraquinone. Elles s'apparentent toujours à des courbes obtenues lors des réactions électrochimiques au cours desquelles la substance électrochimique est adsorbée à la surface de l'électrode de travail.

La comparaison de nos courbes expérimentales figure [34, 35, 36] avec la courbe théorique (voir annexe2) obtenue à partir de l'équation 1 montre une compatibilité acceptable.

En première approximation, on peut admettre que l'expression de la densité de courant qui traverse l'électrode; est de la forme:

$$i = i_R + \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot v \cdot A \cdot \Gamma_0 (b_0 / b_R) \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E_{i,q})\right]}{\left[1 + b_0 / b_R \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E_{i,q})\right]\right]^2} \quad 1$$

Cette équation a été établie par ailleurs [31, 34, 36], où i_R est le courant résiduel faible dans la gamme de vitesse utilisée, E est le potentiel imposé $E_{i,q}$ est le potentiel d'équilibre du système étudié. La courbe représentant cette équation admet un maximum aussi bien en oxydation qu'en réduction. A ces maxima la dérivée de la densité de courant i par rapport au potentiel E s'annule ($\frac{di}{dE} = 0$). Si le système est totalement réversible, $E_p = E_{i,q}$. Dans le cas des systèmes quasi réversibles, le potentiel d'équilibre est donnée par la relation:

$$E_{i,q} = \frac{E_p^{ox} + E_p^{rd}}{2}$$

$E_{i,q}$ est le potentiel d'équilibre du système électrochimique étudié.

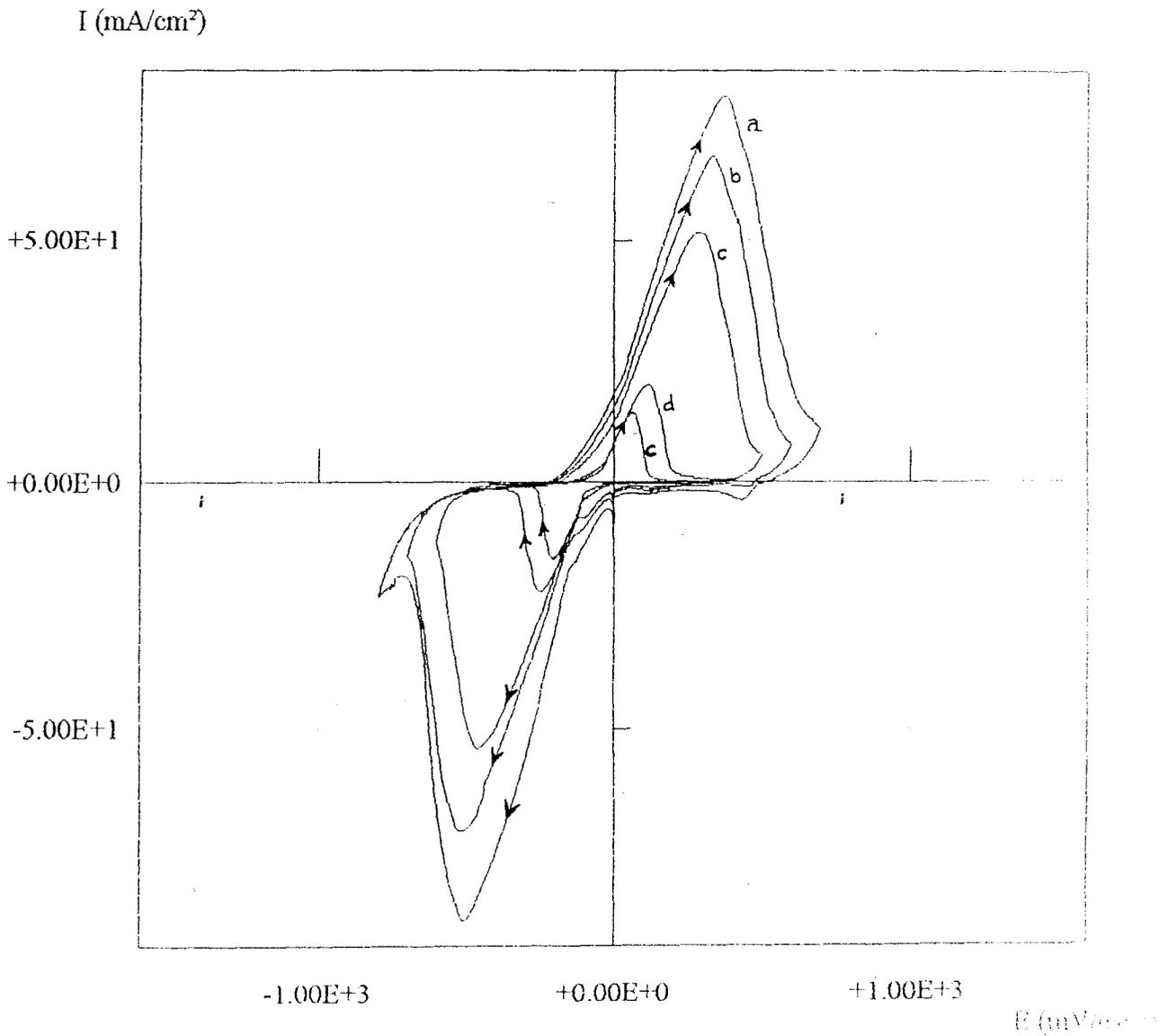


Figure 34 : Courbes intensité-potential sur électrode de méthyl 2 anthraquinone (10⁻³ M) dans H₂SO₄ 4N; vitesses de balayage: a:2; b:1; c:0.5; d:0.1; e:0.05 mV/s

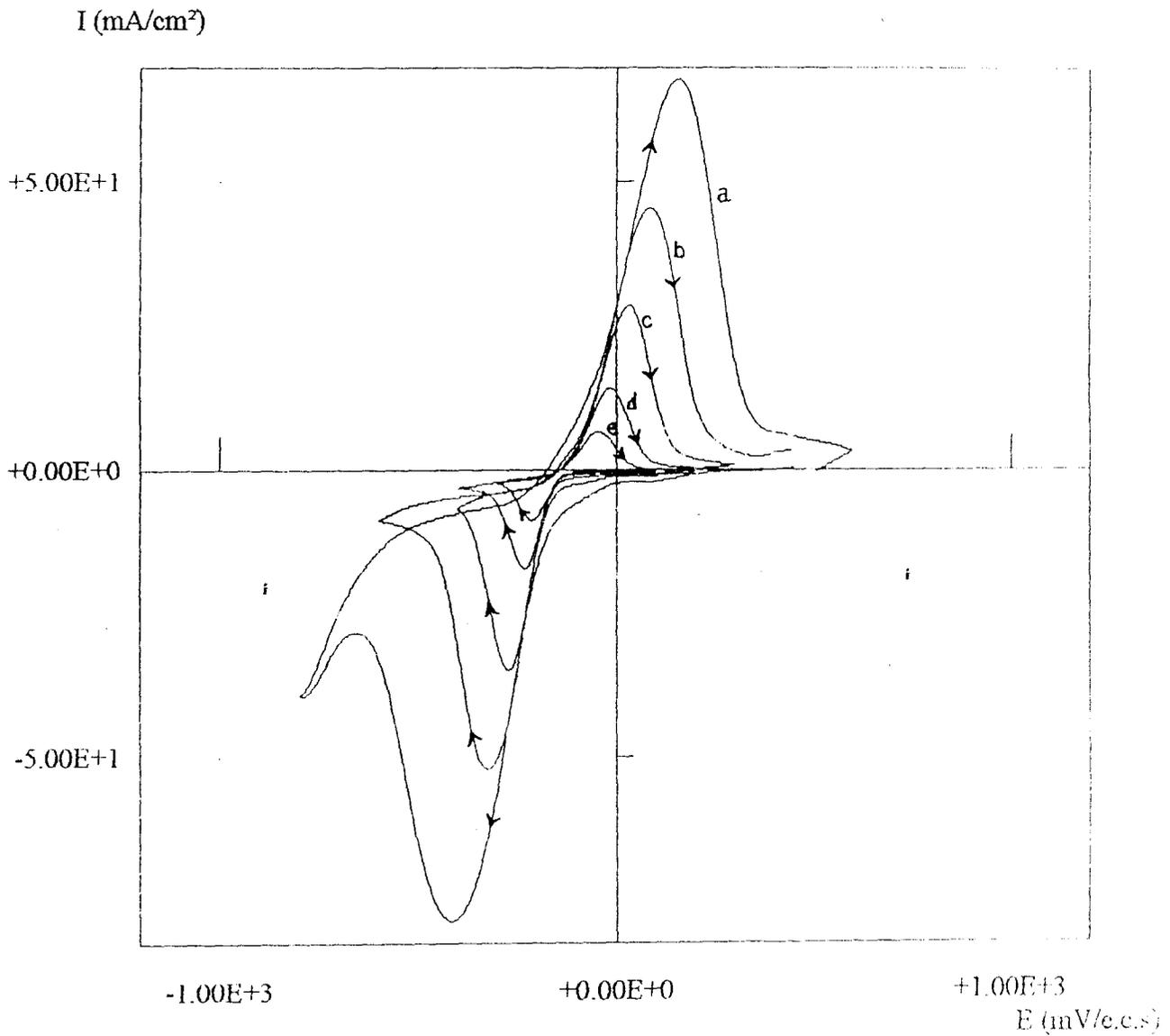


Figure 35: Courbes intensité-potentiel sur électrode d'hydroxyl anthraquinone (50%) dans H_2SO_4 4N; vitesses de balayage: a:2; b:1; c:0.5; d:0.1; e:0.05 mV/s.

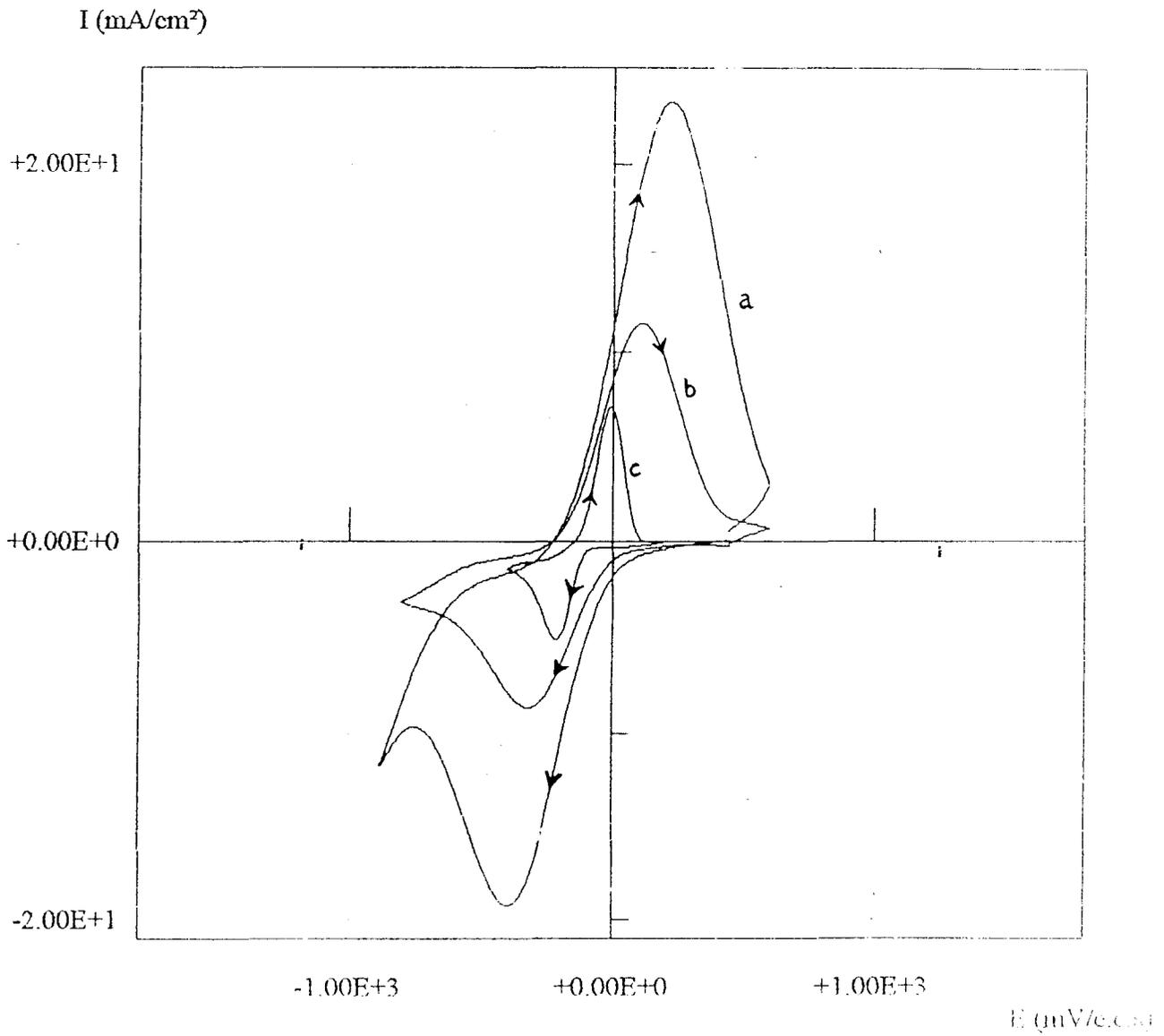


Figure 36 : Courbes intensité-potentiel sur électrode d'aminoanthraquinone (300 µm) dans H₂SO₄ 0.5N; vitesses de balayage: a:1; b:0.5; c:0.1 mV/s.

A partir des courbes obtenues nous avons calculé les valeurs approximatives des potentiels d'équilibre $E_{\text{éq}}$ des différents couples étudiés voir tableaux XX, XXI, XXII. Ces résultats expérimentaux sont comparables à ceux trouvés dans la littérature et justifient l'intérêt porté à ces couples pour leur utilisation comme matières actives d'électrodes négatives dans un générateur électrochimique secondaire. Nous constatons en outre qu'il existe une dissymétrie entre les pics d'oxydation et de réduction, ce phénomène disparaît aux fortes concentrations en acide. Ces résultats confirment ceux obtenus par KONE [42] et FALL [43].

Vitesse de balayage mV/s	E_p^{rd} mV/ecs	E_p^{ox} mV/ecs	$E_{\text{éq}} = \frac{E_p^{rd} + E_p^{ox}}{2}$
1.5	-720	480	-120
2.5	-800	560	-120
3.5	-920	640	-140
4	-1000	720	-140
4.5	-1100	830	-130

Tableau XX : Détermination du potentiel d'équilibre à partir des courbes voltampérométriques (Méthyl-2 anthraquinone)

Vitesse de balayage mV/s	E_p^{rd} mV/ecs	E_p^{ox} mV/ecs	$E_{\text{éq}} = \frac{E_p^{rd} + E_p^{ox}}{2}$
0.1	-320	40	-140
0.2	-360	80	-140
0.5	-440	100	-120
1	-480	200	-140
2	-600	340	-130

Tableau XXI : Détermination du potentiel d'équilibre à partir des courbes voltampérométriques (Amino-1 anthraquinone)

Vitesse de balayage mV/s	E_p^{rd} mV/ecs	E_p^{ox} mV/ecs	$E_{\text{éq}} = \frac{E_p^{rd} + E_p^{ox}}{2}$
0.1	-263	-97	-180
0.2	-283	-66	-174.5
0.5	-330	-18	-174
1	-380	36	-172
2	-465	123	-171

Tableau XXII : Détermination du potentiel d'équilibre à partir des courbes voltampérométriques (Hydroxy-1 anthraquinone)

V.4.1.1. Variation de l'intensité des pics avec la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage est représentée par les figures [37, 38, 39] qui montrent que i_p varie linéairement avec la vitesse et non pas avec la racine carrée de la vitesse (cas d'une cinétique de diffusion pure) voir figure (40). Cependant la linéarité des courbes $i_p = f(v^{1/2})$ dans le cas de l'anthraquinone (cf figure 25B) et ses dérivés (excepté l'hydroxy anthraquinone), laisse donc penser que le contrôle cinétique relatif à la réaction globale résulte à la fois de phénomènes d'adsorption et de diffusion (celle des protons). Dans le tableau XXII' ci-dessous nous avons fait un traitement statistique des relations $i_p = f(v)$ et $i_p = f(v^{1/2})$, données respectivement par les équations:

$$i_p = a \cdot v + a_0$$

$$\text{et } i_p = a' \cdot v^{1/2} + a'_0$$

avec a et a' les pentes, a_0 et a'_0 les ordonnées à l'origine des relations précédentes.

Composé	a	corrélation	a'	Corrélation
anthraquinone9-10	31,6	0,990	58,1	0,994
Méthyl-2 anthraquinone	32,0	0,992	58,5	0,993
Amino-1 anthraquinone	32,2	0,996	60,2	0,991
Hydroxy-1 anthraquinone	44,5	0,998	62,0	0,984

Tableau XXII': Traitement statistique des relations $i_p = f(v)$ et $i_p = f(v^{1/2})$

L'analyse de ces résultats montre d'une part, une nette variation du coefficient de corrélation pour le cas de Hydroxy-1 anthraquinone (0,998 à 0,984). D'autre part nous constatons une augmentation de la pente a (voir tableau ci-dessus). Par ailleurs des études réalisées sur des électrodes de même type [26] ont montré que le coefficient a est proportionnelle à la concentration de l'espèce adsorbée, c'est à dire au nombre de mole de matière active adsorbé à la surface des grains de carbone. On peut admettre à la suite de ces observations que la cinétique de la réaction est essentiellement contrôlée par les phénomènes d'adsorption pour les électrodes à base d'Hydroxy anthraquinone. Pour les autres composés on remarque que l'adsorption et la diffusion (des protons) jouent des rôles d'égale importance.

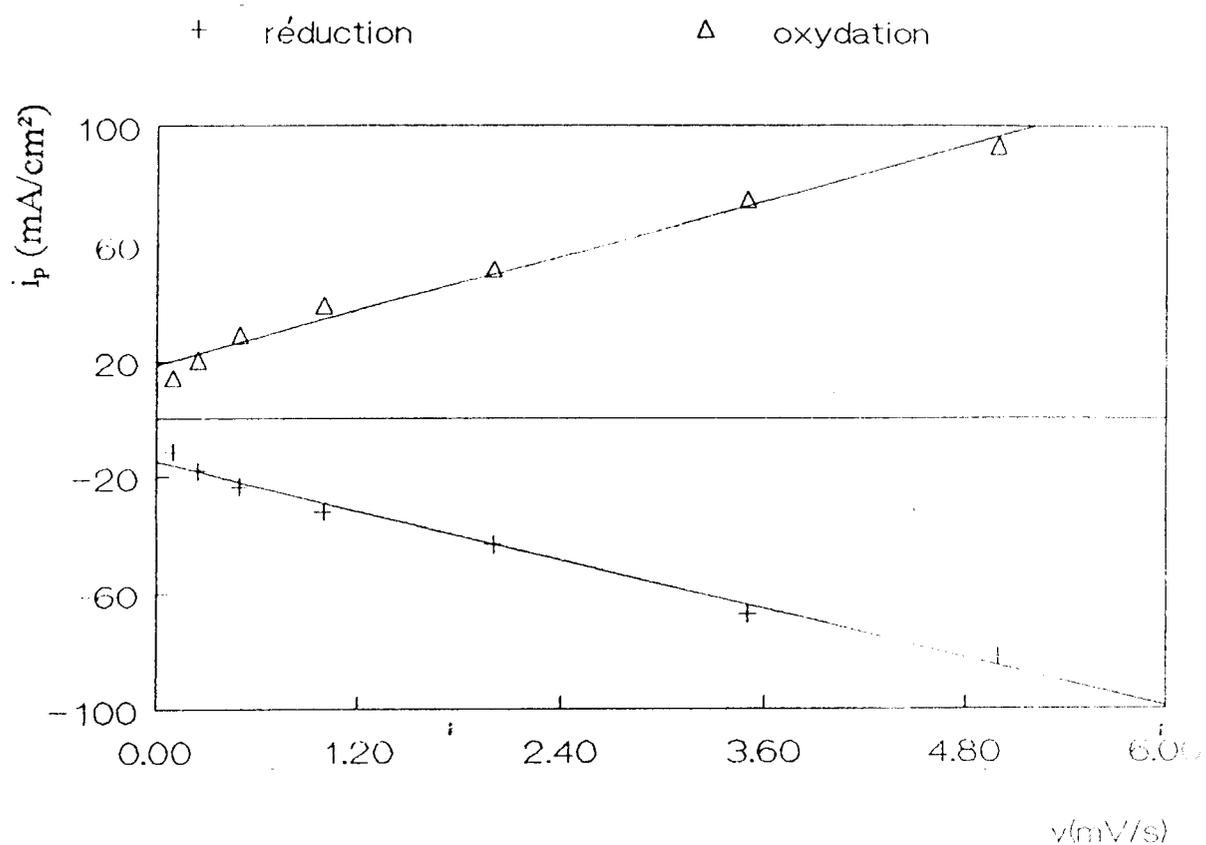


Figure 37: Variation de l'intensité de pic avec la vitesse de balayage v .
(résultats obtenus avec une électrode d'hydroxy1 anthraquinone 50% dans H_2SO_4 4N).

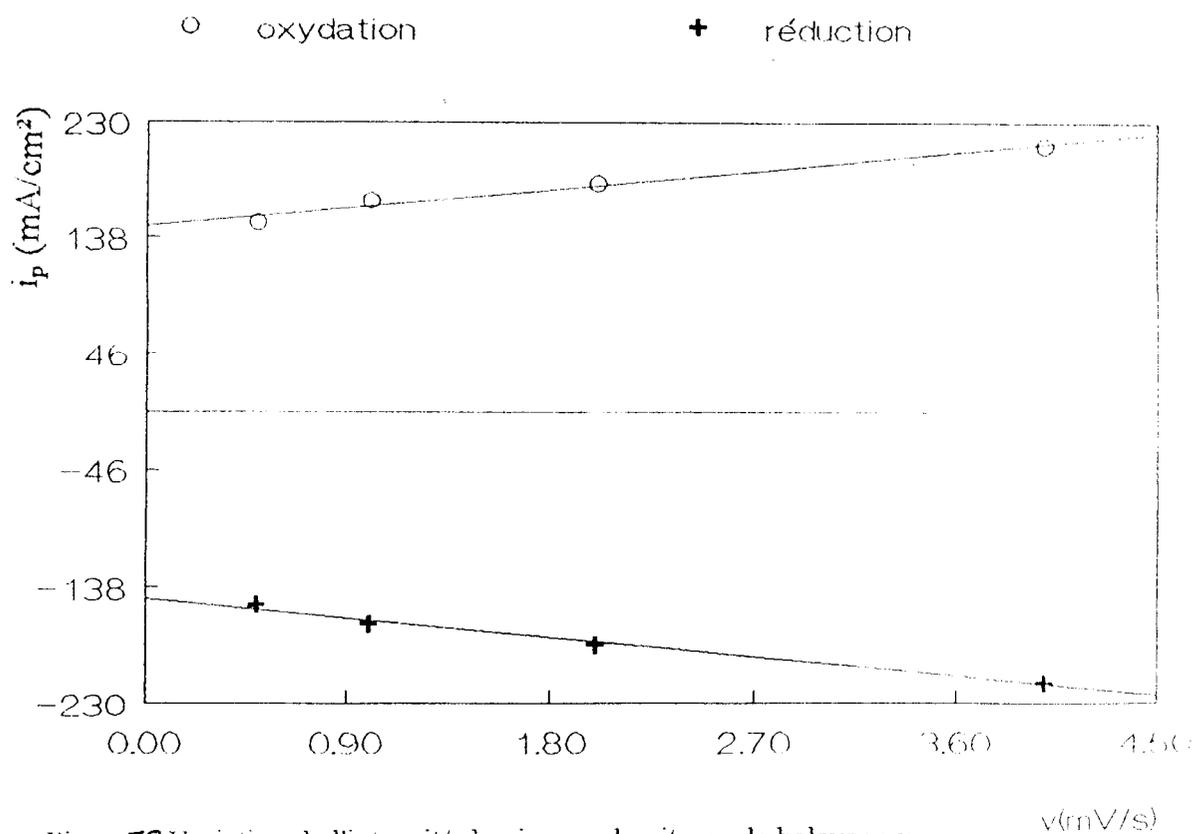


Figure 38: Variation de l'intensité de pic avec la vitesse de balayage v .
(résultats obtenus avec une électrode de méthyl2 anthraquinone 30% dans H_2SO_4 3N).

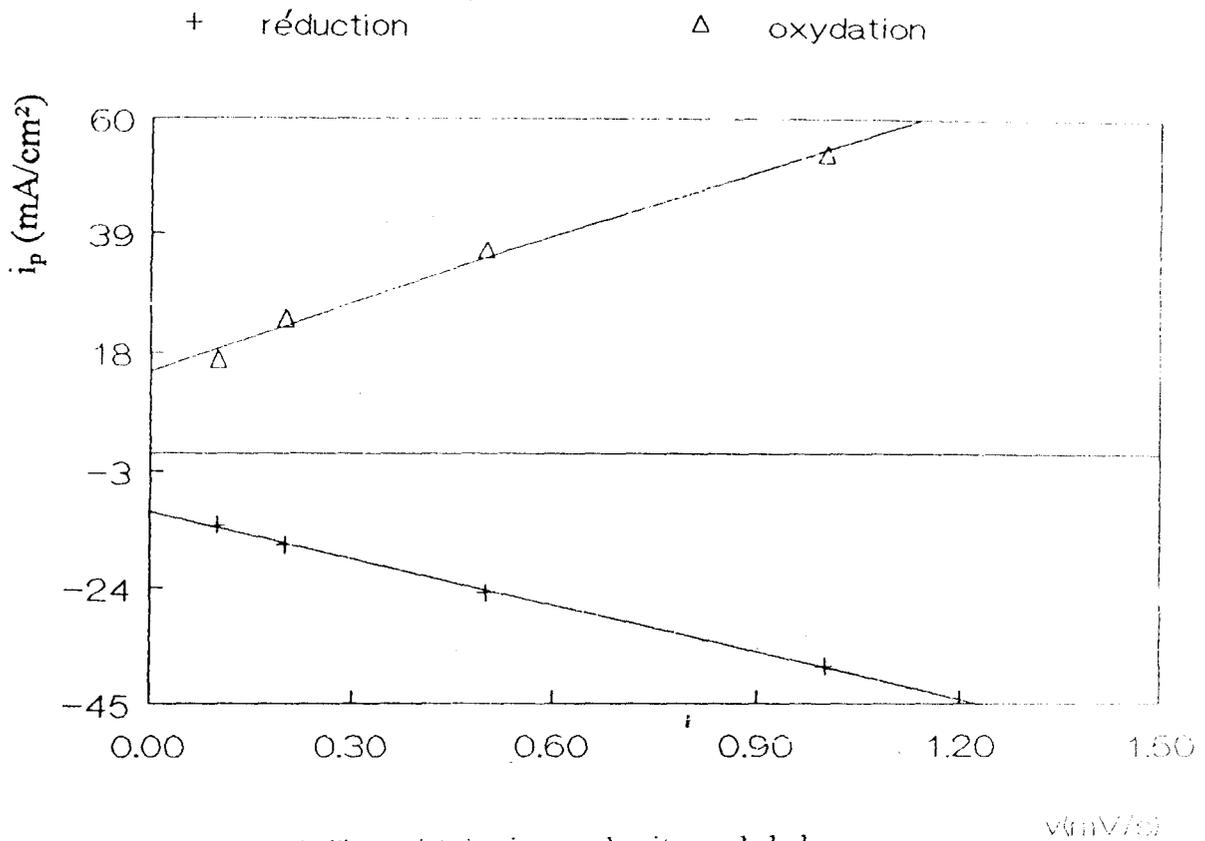


Figure 39: Variation de l'intensité de pic avec la vitesse de balayage v .

(résultats obtenus avec une électrode d'aminol anthraquinone 50% dans H_2SO_4 0.5M)

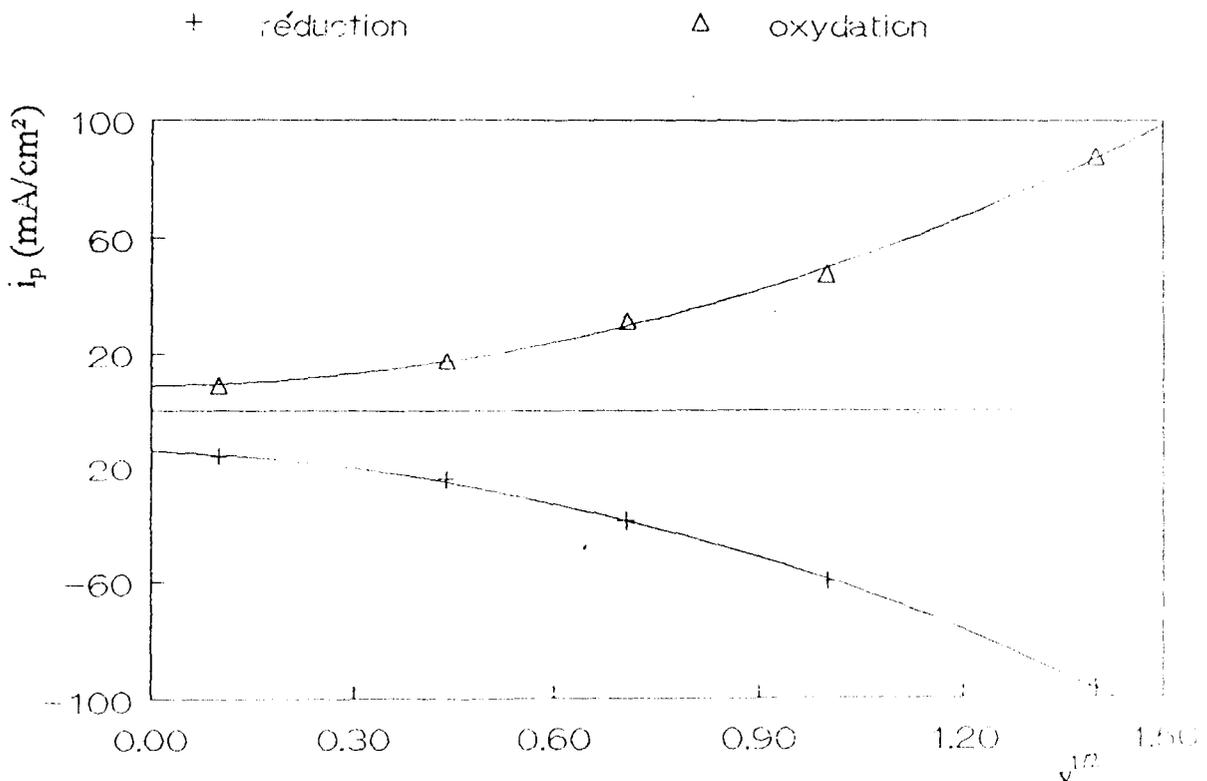


Figure 40: Variation de l'intensité de pic avec la racine carrée de la vitesse v .

(résultats obtenus avec une électrode d'hydroxyl anthraquinone 50% dans H_2SO_4 0.5M)

V.4.2 Etude par la chronopotentiométrie

Nous rappelons que cette méthode consiste à tracer le graphe du potentiel E pris par l'électrode de travail en fonction de la capacité d'oxydoréduction. Les processus électrochimiques ont lieu sous l'effet du passage d'un courant d'intensité constante. La fin de la transformation électrochimique est traduite par une brusque variation du potentiel; variation qui indique un changement de processus.

V. 4.3. Détermination des capacités d'oxydoréduction

Pour comparer les capacités effectives des électrodes nous effectuerons des cycles d'oxydoréduction au cours desquels les capacités de charge et de décharge seront mesurées.

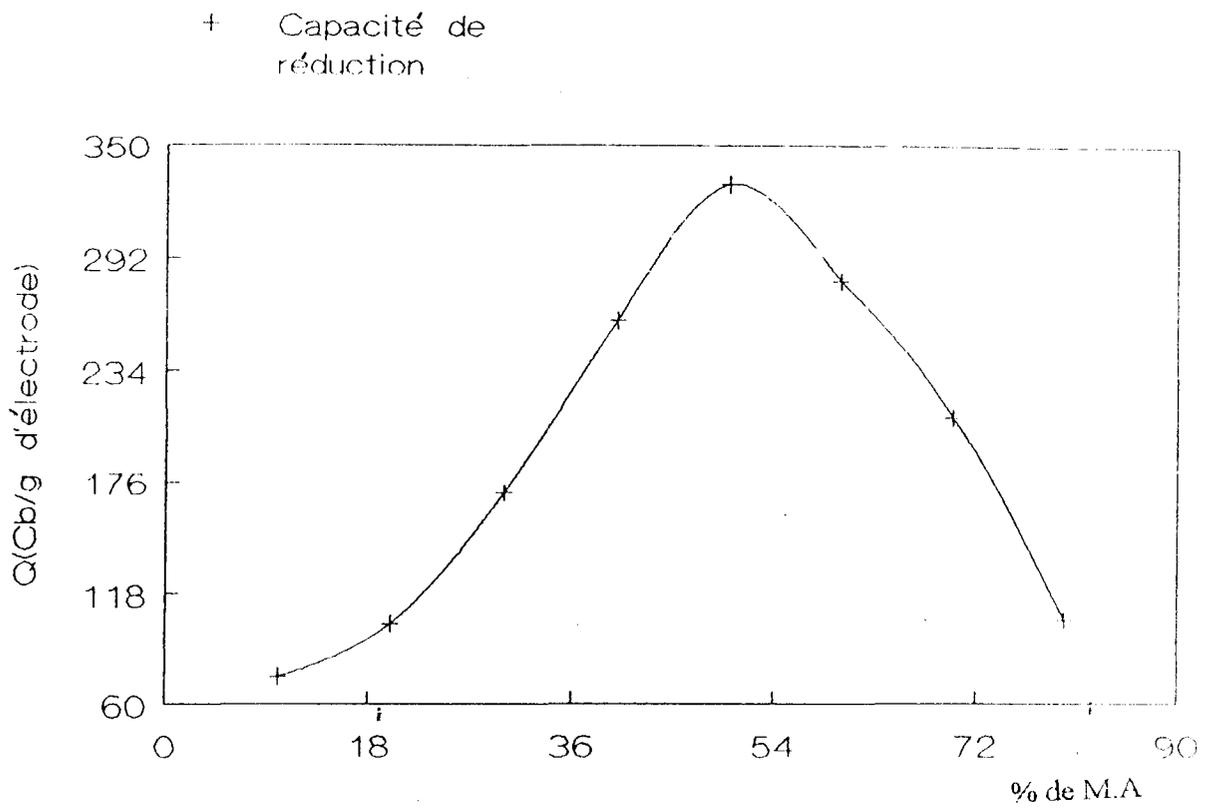
V. 4.3. 1. Influence du pourcentage de la matière active

La teneur en téflon étant maintenue nulle ou à 2% dans les pastilles, nous nous intéressons uniquement aux variations des proportions de matière active.

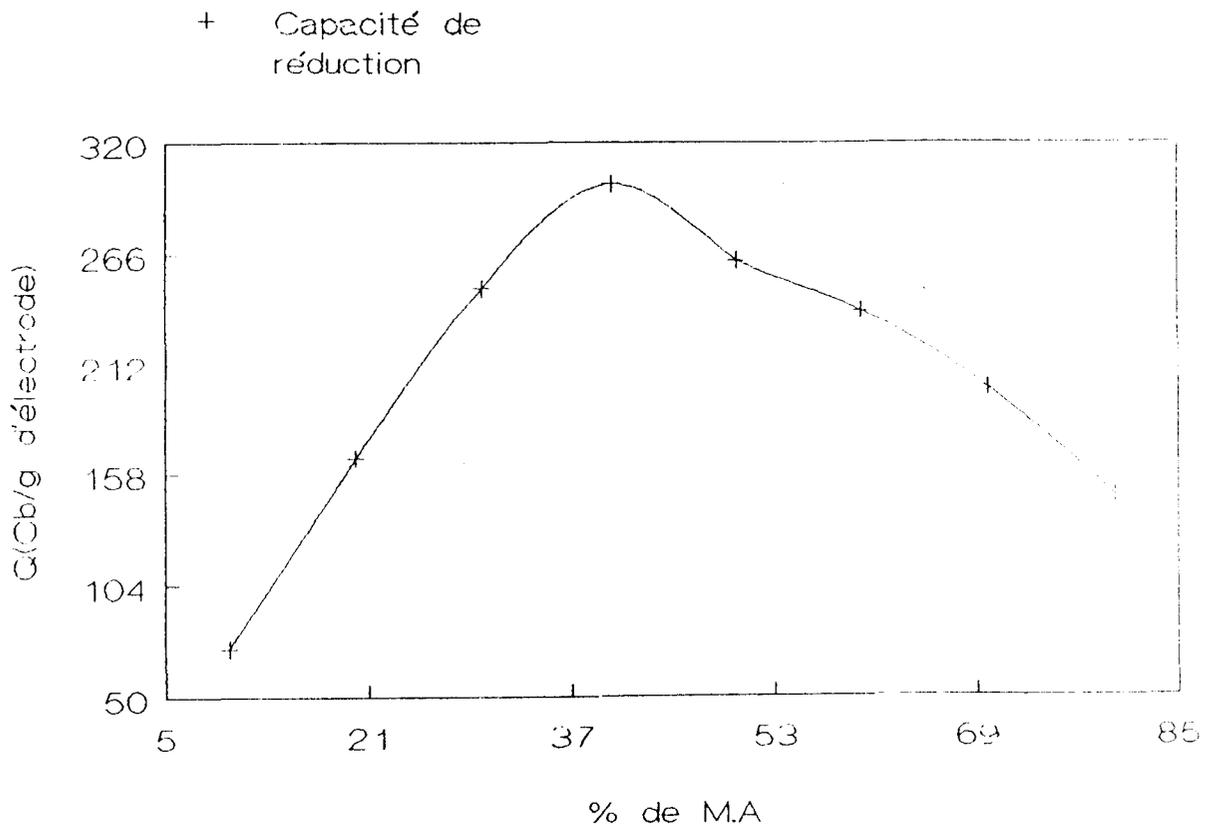
Les capacités enregistrées sont exprimées en Cb/g de matière active. On peut les exprimer aussi en Cb/g d'électrode.

Nous avons fait varier le pourcentage de matière active de 10 à 80%, les capacités obtenues sont représentées par les figures [41, 42, 43]. L'examen de ces dernières révèle d'une part que le taux de conversion diminue avec le pourcentage de matière active. D'autre part que la capacité par gramme d'électrode ou par gramme de matière active croît avec le pourcentage de matière active et passe par un maximum qui a lieu aux environs de 50% pour tous les dérivés étudiés. Il faut noter qu'à ces maxima, les proportions en conducteur électronique et en matière active sont presque égales dans la pastille.

Il s'avère nécessaire pour obtenir une capacité optimale d'utiliser des pastilles contenant environ 50% de matière active, au delà de ces limites la conductivité électronique et la capacité de rétention électrolytique ne sont plus à même d'assurer une bonne propagation de la réaction électrochimique.



Figures 41 et 42 : Variation de la capacité de réduction en fonction du pourcentage de matière active, courbes obtenues respectivement avec la méthyl 2 (ci-dessus) et l'hydroxy anthraquinone.



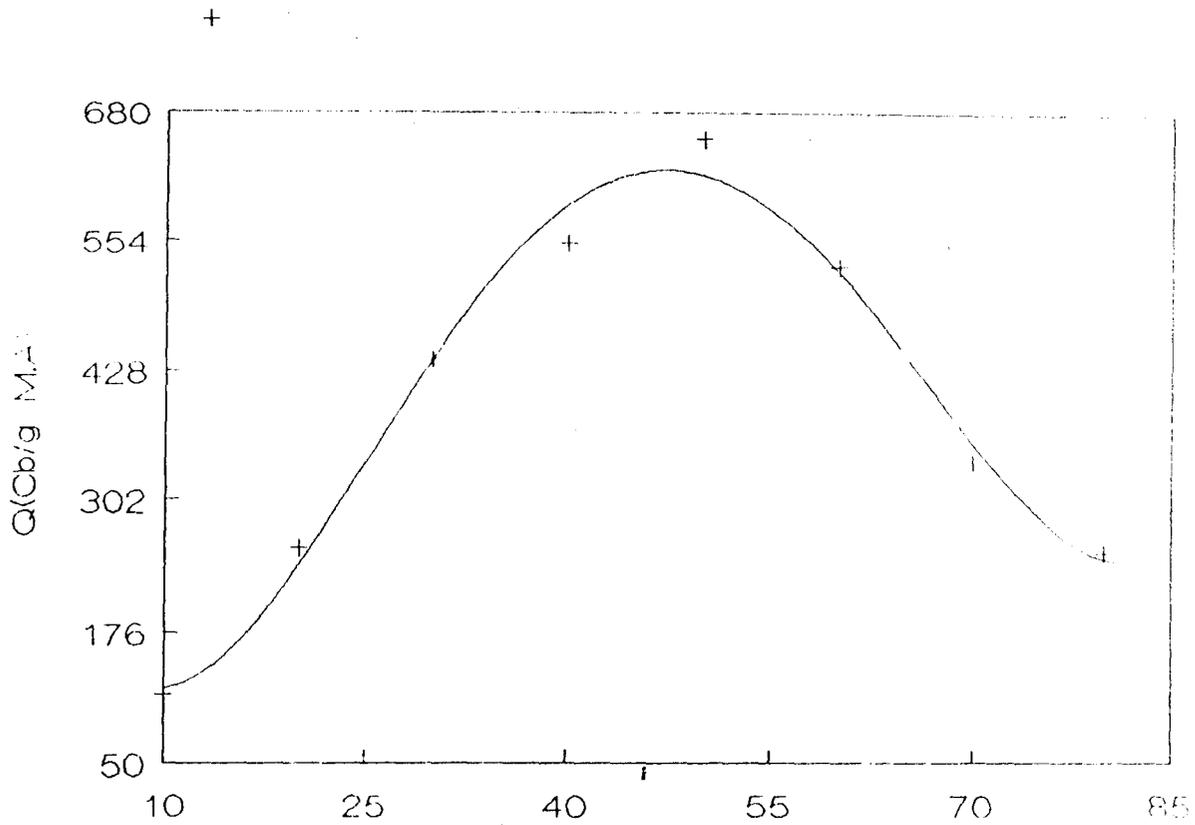
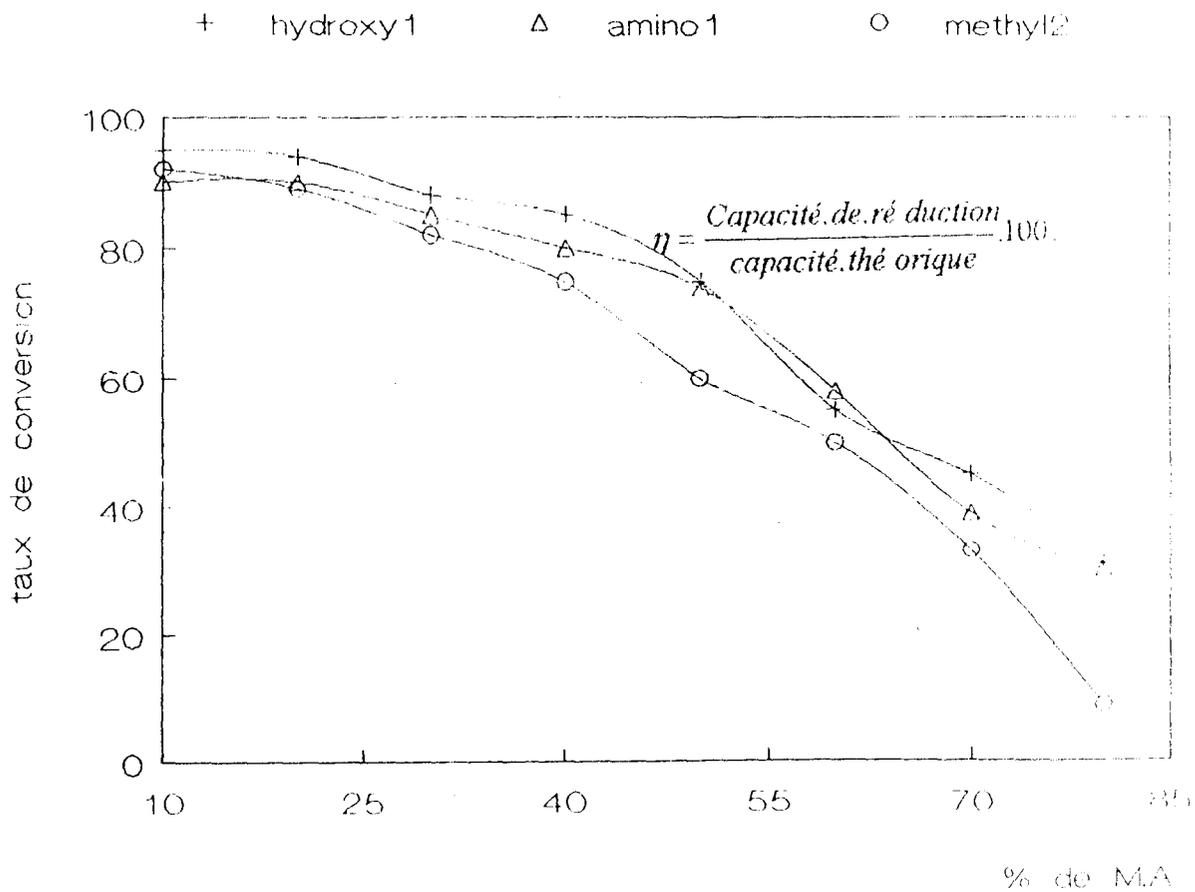


Figure 43: Variation de la capacité de réduction en fonction du pourcentage de matière active, étude effectuée sur des électrodes d'aminol anthraquinone, dans un milieu acide sulfurique (H_2SO_4 2N).



taux de conversion η en fonction du pourcentage de matière active

V.4.3. 2 Influence de l'acidité sur la capacité de réduction

Les mesures sont effectuées sur des électrodes contenant 50% de matière active. Les résultats expérimentaux, figures [44, 45, 46] montrent que la capacité faradique de réduction augmente avec la concentration et passe par un maximum qui a lieu vers 1.5 M.

Cette augmentation de la capacité en fonction de la concentration est tout à fait prévisible au regard de l'apport protonique de plus en plus important au sein de l'électrode; et l'apparition des maxima s'explique toujours par la variation du coefficient d'activité qui présente un minimum au environ de 1.5 M pour H_2SO_4 , mais aussi au film qui se développe sur les électrodes à base de méthyl-2 anthraquinone; freinant progressivement tout apport protonique au sein de l'électrode. Le maximum est observé autours de 1.5 N.

Pour la diamino 1-4 anthraquinone, on observe que la capacité diminue avec la concentration. Ce phénomène semble être lié à une solubilisation progressive de ce produit aux fortes concentrations d'acide. figure [47].

V 4. 3. 3 Détermination des potentiels d'équilibre

Les réactions électrochimiques des systèmes étudiés faisant toujours intervenir des ions H^+ de l'électrolyte. corrélativement, les tensions prises par les électrodes correspondantes dépendent du pH du milieu et du rapport des activités des formes oxydée AQ_2 et réduite AQH_2 .

La tension prise par l'électrode est donnée par la relation de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{R.T}{2.F} \cdot \ln \frac{a_{AQ_2}}{a_{AQH_2}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

A intensité nulle et à la température de 25.°C, la tension E devient $E_{i=0}$. Cette grandeur est déterminée à plusieurs degrés d'avancement de la réaction électrochimique et semble être

indépendante de $\ln \frac{a_{AQ_2}}{a_{AQH_2}}$. On peut l'exprimer dans ces conditions sous la forme:

$$E_{i=0} = E_0 - 0,06 \cdot pH$$

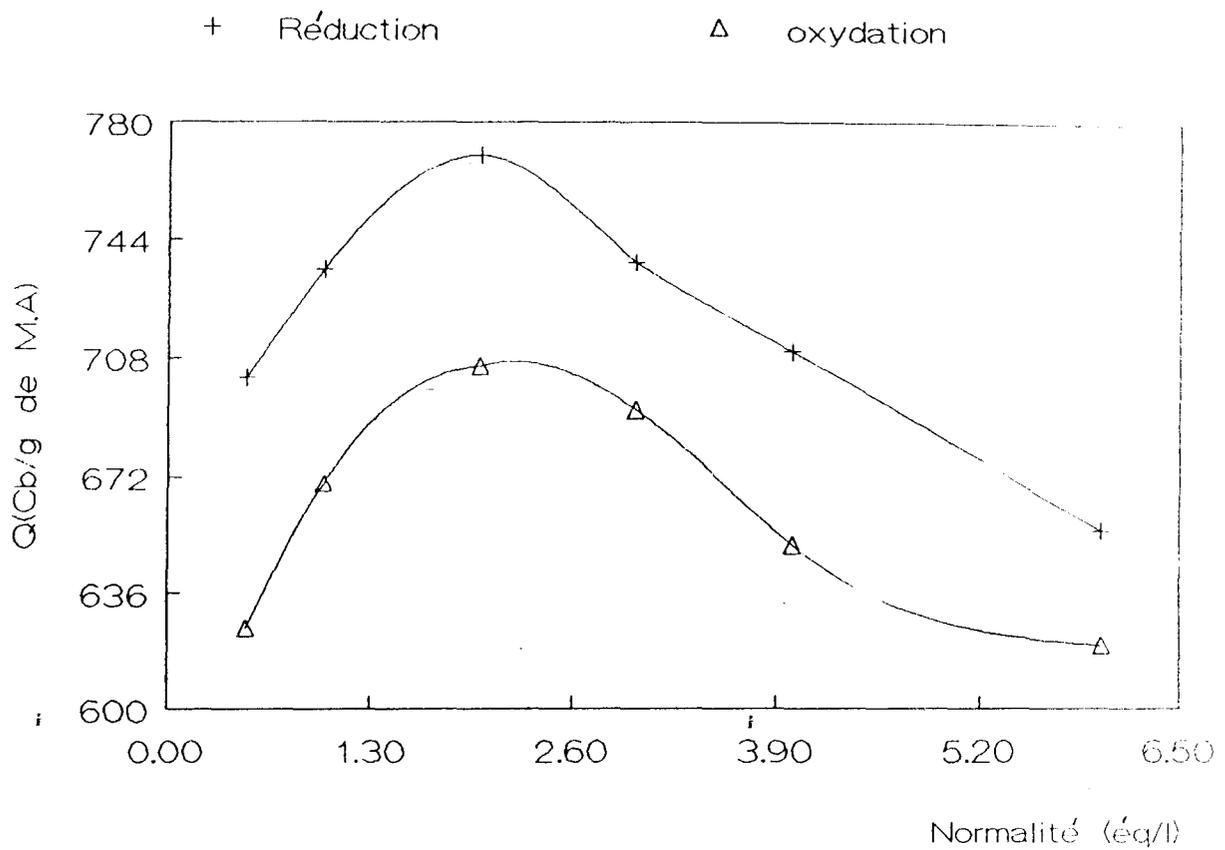


Figure 44: Influence de la concentration du milieu électrolytique sur les capacités de charge et de décharge des électrodes de méthyl2 anthraquinone.

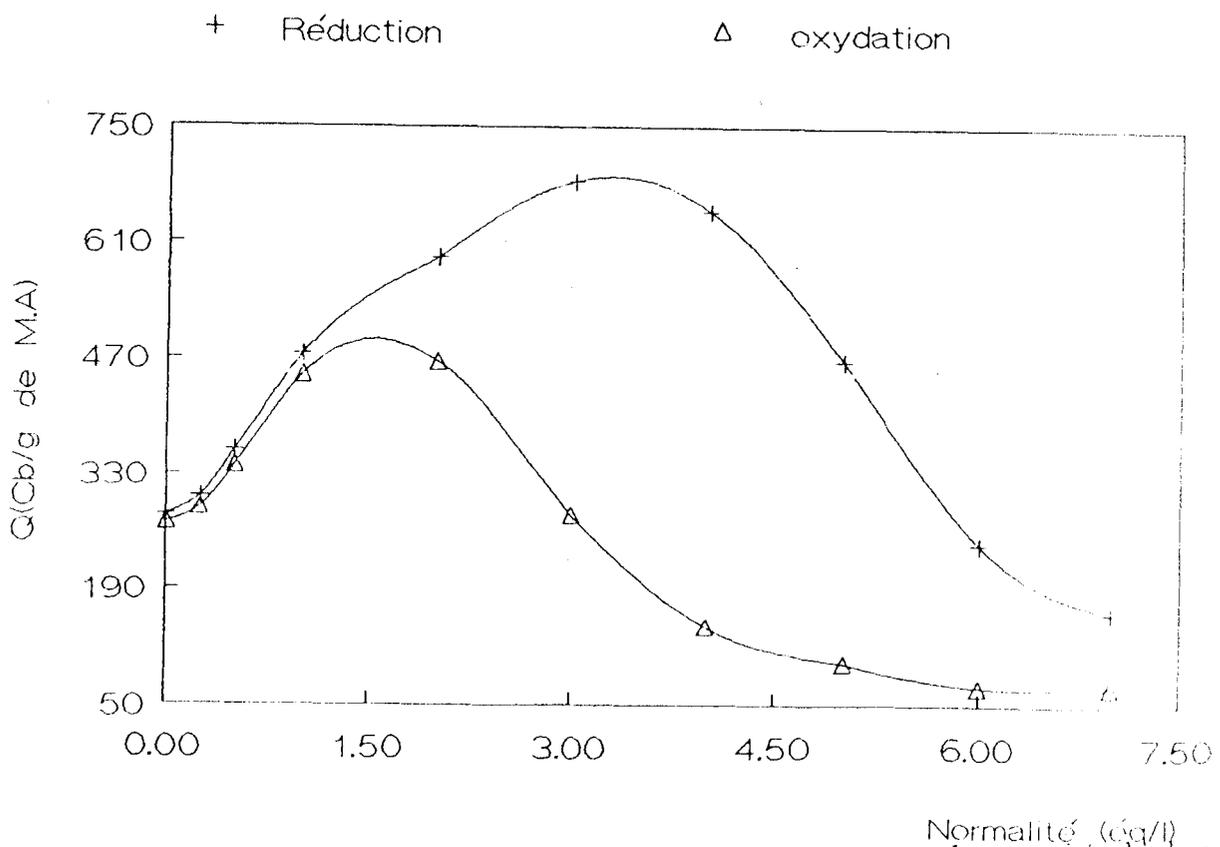


Figure 45: Influence de la concentration du milieu électrolytique sur les capacités de charge et de décharge des électrodes de méthyl2 anthraquinone.

+ Réduction

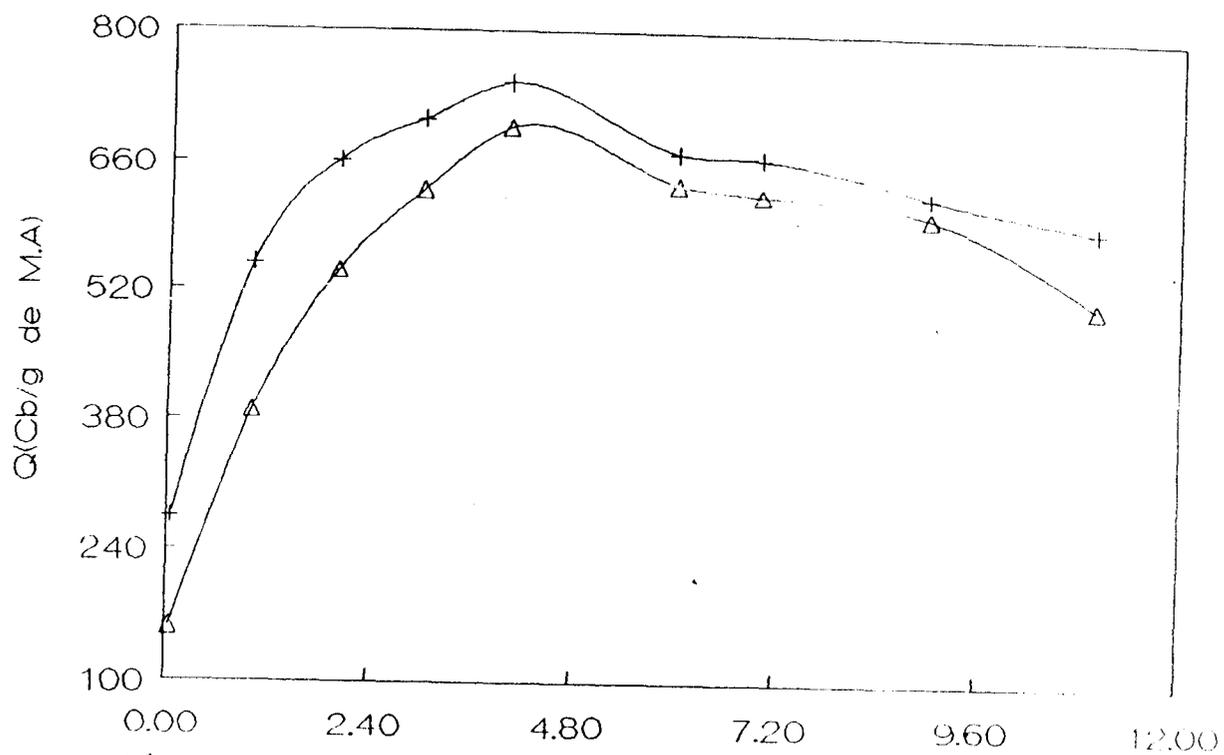
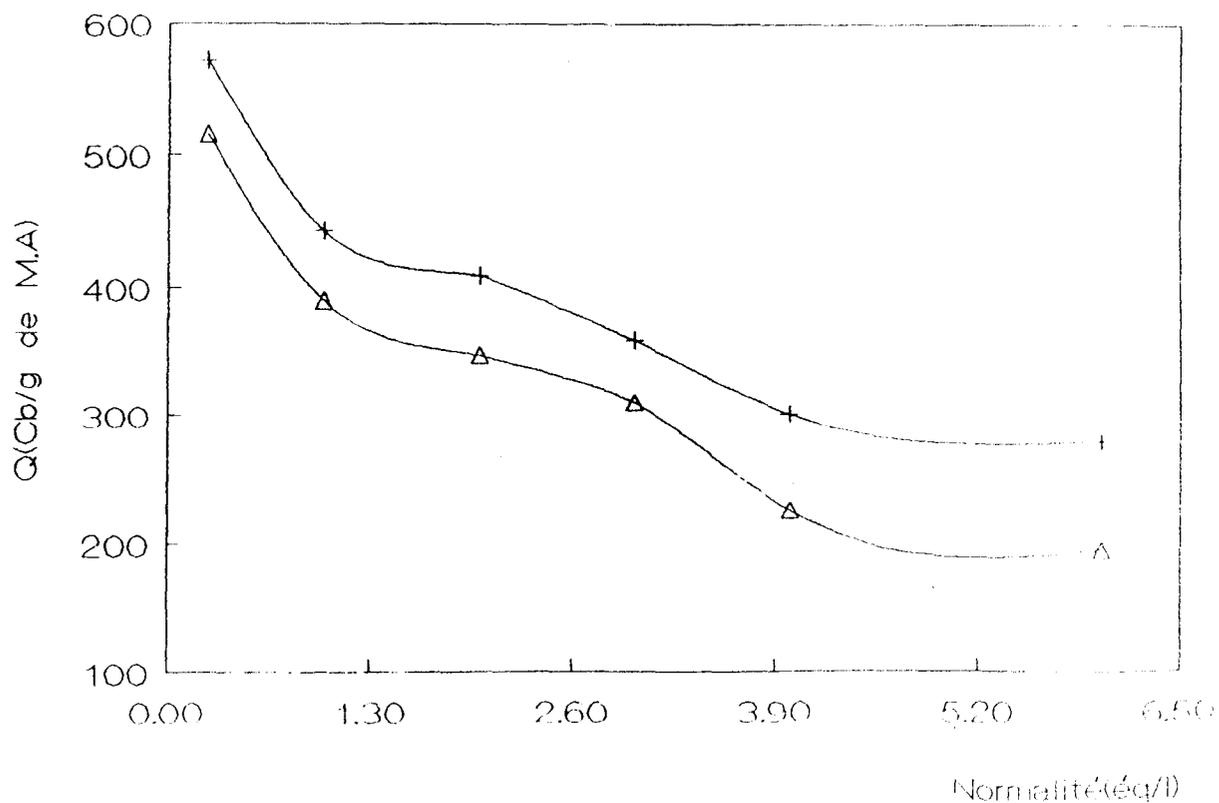
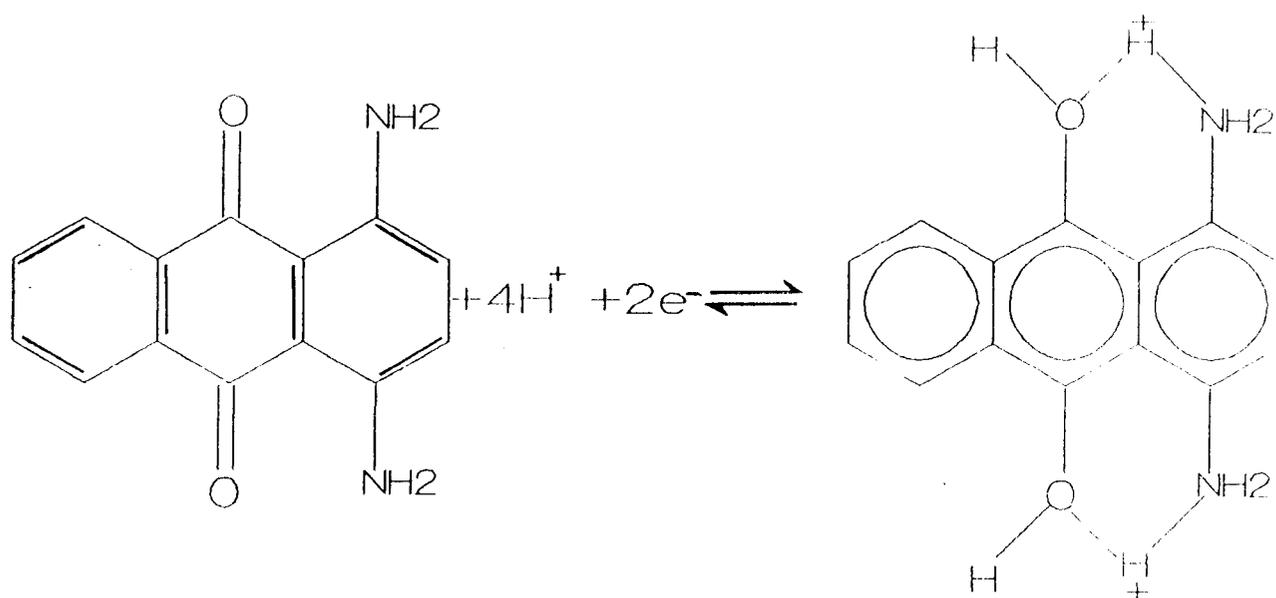
 Δ Oxydation

Figure 46 et 47 : Influence de la concentration du milieu électrolytique sur les capacités de charge et de décharge des électrodes d'aminol (ci dessus) et anthraquinone (figure ci-dessous).

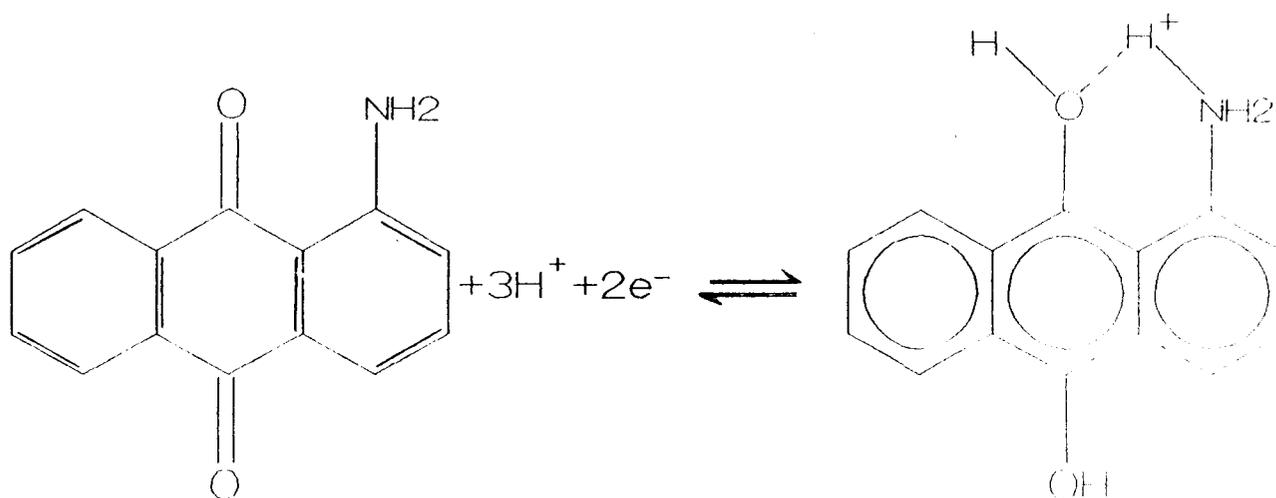
+ Réduction

 Δ Oxydation



Schémas réactionnels des dérivés aminés en milieu acide sulfurique
(A: Diamino 1-4, B: Amino-1 anthraquinone).

La formation des groupements NH_3^+ est à l'origine de la solubilisation de ces produits dans le milieu électrolytique



Le tracé de la droite $E_{i=0}$ en fonction du pH donne le potentiel d'équilibre du système, E_0 , est l'ordonnée à l'origine de l'équation précédente. Dans les tableaux XXIII, XXIV, XXV, XXVI sont représentées les valeurs obtenues à différents pH.

Normalité éq/l	pH	$E_{i=0}^{rd}$ (mV/ecs)	$E_{i=0}^{ox}$ (mV/ecs)
0.25	1.34	-197	-194
1	0.80	-168	-165
2	0.60	-158	-156
3	0.54	-150	-149
4	0.26	-130	-129
5	0.02	-119	-118

Tableau XXIII : Variation de $E_{i=0}$ en fonction du pH du milieu (méthyle-2 anthraquinone)

Normalité éq/l	pH	$E_{i=0}^{rd}$ (mv/ecs)	$E_{i=0}^{ox}$ (mv/ecs)
0.09	1.60	-266	-261
0.36	1.17	-235	-232
1	0.85	-225	-219
1.35	0.61	-207	-203
1.72	0.51	-200	-196
3.12	0.23	-185	-182

Tableau XXIV : Influence du pH sur la valeur de $E_{i=0}$ (Hydroxy-1)

Normalité éq/l	pH	$E_{i=0}^{rd}$ (mv/ecs)	$E_{i=0}^{ox}$ (mv/ecs)
0.1	1.61	-239	-230
0.75	0.95	-198	-195
2	0.60	-161	-158
3	0.31	-160	-156
4	0.27	-157	-155
5	0.02	-153	-154

Tableau XXV : Influence du pH sur la valeur du potentiel à intensité nulle (Amino-1)

Normalité éq/l	pH	$E_{i=0}^{rd}$ (mV/ecs)	$E_{i=0}^{ox}$ (mV/ecs)
0.25	1.31	-101	-99
1	0.75	-60	-57
2	0.60	-24	-23
3	0.51	-6	-2
4	0.27	28	29
5	0.02	47	47

Tableau XXVI : Influence du pH sur la valeur du potentiel à intensité nulle (diamino 1-4)

A partir des deux droites $E_{i=0}^{rd} = f(pH)$ et $E_{i=0}^{ox} = f(pH)$, on peut déterminer E_0 pour chacun des couples étudiés. Les valeurs trouvées sont données par les figures [48, 49, 50, 51] et représentées dans le tableau XXVII. Ces résultats expérimentaux confirment en grande partie nos prévisions quant à l'abaissement du potentiel lié aux effets inductif ou mésomère du groupement substituant.

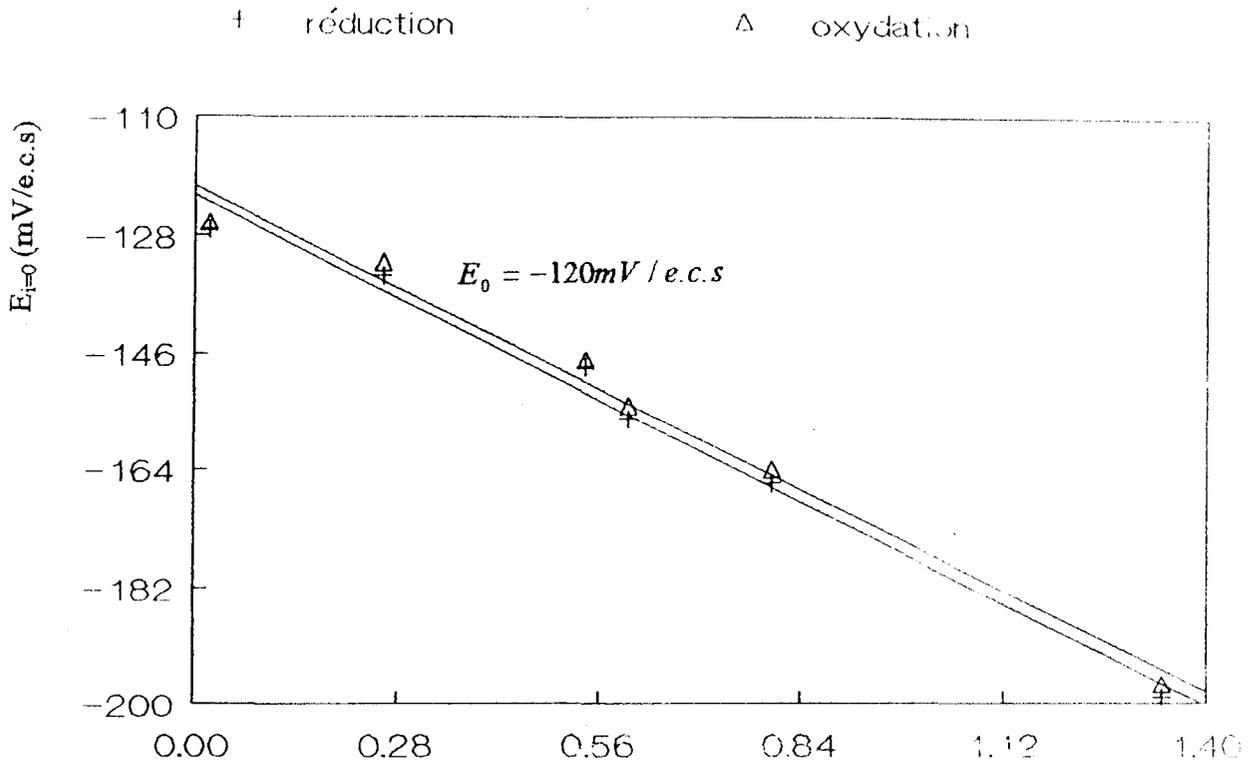


Figure 48 : Détermination du potentiel d'équilibre (normal) E_0 de la méthyl2 anthraquinone. ^{pH}

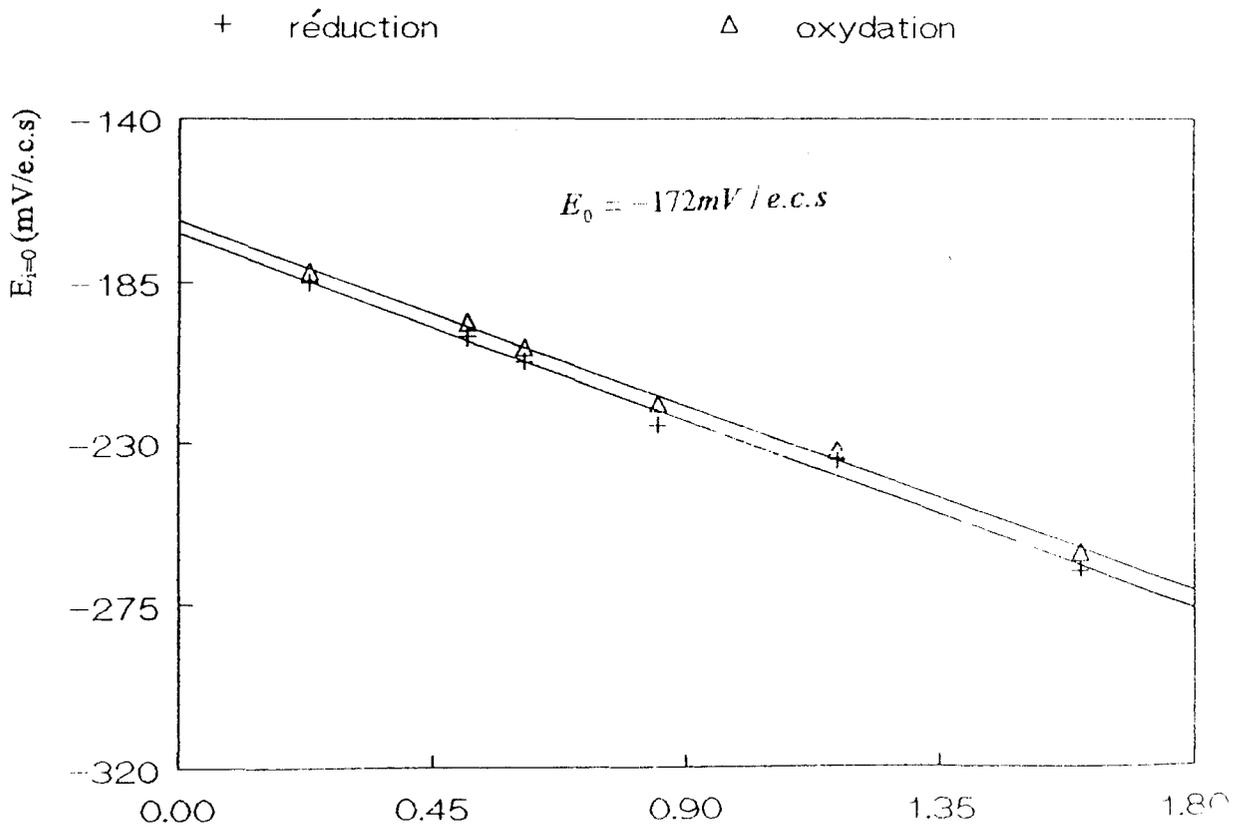


Figure 49 : Détermination du potentiel d'équilibre (normal) E_0 de l'hydroxyl anthraquinone. ^{pH}

V. 5 CONCLUSION SUR L'ETUDE COMPARATIVE

Des études préalables [7, 15] ont montré que les couples étudiés étaient susceptibles de constituer la matière active d'électrodes négatives de générateur électrochimique. Le but de ce travail a été de faire l'étude comparative des couples précédemment cités. Cette étude a surtout eu pour but de voir l'effet de la substitution sur les caractéristiques physiques et énergétiques de l'électrode d'anthraquinone. Pour réaliser ce travail nous avons étudié systématiquement les propriétés physiques et énergétiques de chacune de ces électrodes en fonction, d'une part, des paramètres de constitution (nature et proportions des différents constituants) et d'autre part des paramètres de conditionnement (acidité du milieu électrolytique). Le tableau XXVII donne toutes les valeurs optimales en fonction des paramètres cités ci-dessus.

Nous rappelons que la substitution a pour inconvénient d'accroître la masse molaire moléculaire et donc de diminuer la puissance massique. Cette influence négative pourra être compensée par les variations du potentiel dues aux effets mésomère ou inductif des substituants.

nom du composé	conditions expérimentales		capacité de réduction (C _a) (Cb/gMA)	potentiel d'équilibre (mV/ecs)
	% MA	normalité		
anthraquinone	70	3N	854	-110
méthyle-2 anthraquinone	50	3N	770	-120
amino-1 anthraquinone	50	3N	709	-143
hydroxy-1 anthraquinone	50	3N	580	-172
diamino 1-4 anthraquinone	50	0.25N	572	+ 50

Tableau XXVII: Propriétés électrochimiques et énergétiques des matériaux

A partir des équations V.5.1, V.5.2, V.5.3 (voir page suivante) et des valeurs expérimentales représentées dans le tableau XXVII nous calculons les rapports $\left[\frac{\Delta E}{\Delta M} \right]_{th}$,

$\left[\frac{\Delta E}{\Delta M} \right]_{exp}$ et les puissances massiques de tous les couples ainsi étudiés voir tableau XXVIII.

Nous rappelons que la puissance massique théorique d'un matériau anodique est donnée par la relation:

$$P = \frac{28600.2 \cdot (1.23 - E_a)}{M_a}$$

V. 5.1

La puissance expérimentale est aussi donnée par l'équation suivante:

$$P' = \frac{(1.23 - E_a) \cdot C_a}{3.6}, \quad \text{V.5.2}$$

E_a , M_a et C_a désignent respectivement le potentiel, la masse molaire moléculaire et la capacité faradique expérimentale du matériau anodique.

composé	$\left[\frac{\Delta E}{\Delta M} \right]_a$	$\left[\frac{\Delta E}{\Delta M} \right]_{exp}$	puissance théorique (w.h./ kg)	puissance expérimental e (w.h./ kg)	f.è.m. (volts)	ΔM (g/mol)	ΔE (mV)
méthyl-2- anthraquinone	-4	-0.71	242.6	195.6	0.905	14	-10
amino-1- anthraquinone	-4	-2.20	280.1	182.5	0.928	15	-33
hydroxy-1- anthraquinone	-4	-3.65	283.9	154.2	0.957	16	-62
diamino-1,4- anthraquinone	-4	+5.33	210.5	45.3	0.755	30	160
anthraquinone			282.1	212.0	0.895		

Tableau XXVIII: Résumé et comparaison des caractéristiques électrochimiques des matériaux

$-\left[\frac{\Delta E}{\Delta M} \right]_{th}$ est la valeur théorique minimale du rapport de la variation de potentiel sur la variation de masse molaire moléculaire, nécessaire pour que la puissance massique soit conservée à l'issue de la substitution. celle-ci est obtenue à partir de l'équation suivante:

$$-\left[\frac{\Delta E}{\Delta M} \right]_{th} = \frac{P'_{anth}}{57.2}, \quad \text{V.5.3}$$

P'_{anth} est la puissance massique expérimentale de l'anthraquinone voir tableau précédent

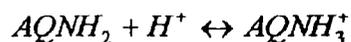
$-\left[\frac{\Delta E}{\Delta M} \right]_{exp}$ est la valeur expérimentale trouvée.

Au vu des résultats expérimentaux obtenus, on remarque que la substitution influe sensiblement sur le potentiel d'équilibre des composés anthraquinoniques, ces résultats obtenus confirment en bonne partie nos prévisions. Nous notons qu'aucun dérivé anthraquinonique ne peut remplacer l'anthraquinone au point de vue énergétique (Les puissances massiques

obtenues étant toutes inférieures à celle de l'anthraquinone). Seul le dérivé hydroxylé présente un abaissement comparable à la valeur théorique.

Ces résultats montrent aussi que l'abaissement de potentiel suit l'ordre:

$|\Delta E|_{\text{Hydroxy-1 anthraquinone}} > |\Delta E|_{\text{Amino-1 anthraquinone}} > |\Delta E|_{\text{Méthyle-2 anthraquinone}}$. Quand on sait que l'effet mésomère des substituants évolue dans le sens $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{CH}_3$, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux. Les abaissements observés peuvent être expliqués par les effets mésomère ou inductif des groupements. Le caractère basique du groupement NH_2 peut induire des réactions d'acido-basique de type:



où $\text{AQN}H_3^+ / \text{AQN}H_2$ représente le couple acido-basique formé à partir de l' amino anthraquinone.

Ainsi la formation d'un groupement mésomère attracteur NH_3^+ peut expliquer les observations faites précédemment. On observe d'ailleurs une coloration (due à une solubilisation du composé) du milieu électrolytique durant les expériences, celle-ci devient plus sensible avec la Diamino 1-4 anthraquinone.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'ensemble des résultats obtenus, permet de faire une évaluation sur les méthodes utilisées dans ce travail.

Sur le plan théorique, ce travail nous a permis de confirmer une des principales hypothèses que nous nous sommes posées; à savoir, que les effets inductifs et mésomères pouvaient influencer d'une manière sensible sur le potentiel d'équilibre des dérivés de l'anthraquinone. Par conséquent, cette méthode peut être envisagée pour évaluer ces effets cités.

Les résultats obtenus sur la relation entre la densité de courant de pic et la vitesse de balayage ont permis de montrer que les phénomènes d'adsorption jouent un très grand rôle dans la cinétique des réactions électrochimiques. Cependant l'utilisation d'autres méthodes électrochimiques plus fines, peut nous permettre d'accéder à d'autres grandeurs très importantes.

Cependant, à la faveur des investigations en cours et grâce aux perspectives que nous venons d'énoncer, nous espérons parvenir à une amélioration sensible des possibilités énergétiques de l'anthraquinone. Les composés tel que la méthyle- 2 et l'hydroxy 1 anthraquinone permettent beaucoup d'espoir. La très grande stabilité électrochimique et l'absence totale de téflon dans les pastilles font de la méthyle- anthraquinone une matière active de premier choix pour l'obtention d'électrode à bas potentiel d'équilibre. Des expériences sur la méthyl 1 ou la diméthyl 1-4 pourraient éventuellement augmenter l'abaissement de potentiel observé. Le dérivé hydroxylé quant à lui donne un abaissement de potentiel très sensible par rapport à l'anthraquinone. Il serait très important de vérifier si par substitution sur le groupement OH il ne serait pas possible d'améliorer la réversibilité de l'hydroxy anthraquinone. Cette option est sérieusement envisageable et donnerait probablement de très bons résultats.



1 1 INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LA PUISSANCE MASSIQUE D'UN MATERIAU

1 1 1 Capacité d'oxydoréduction

La capacité d'oxydoréduction d'un matériau de masse molaire moléculaire M est donnée par la relation de faraday:

$$Q = \frac{n.m.96500}{M}$$

Q est exprimée en coulomb, n le nombre d'électrons échangé pour une mole de produit qui réagit et m la masse réelle de produit utilisé

1 1 2 Puissance massique d'un générateur électrochimique

La puissance d'un générateur électrochimique est généralement exprimée en wattheure par Kg [41].

Soit ΔE la tension aux bornes du générateur, $\Delta E = E_c - E_a$ avec E_c le potentiel de la cathode et E_a le potentiel de l'anode. Par définition

$$P = \Delta E . i . t \text{ et } i = \frac{Q}{t};$$

P est exprimée en watt.seconde.

$$\text{d'où } P = \Delta E . Q$$

Q étant la capacité faradique, nous pouvons l'exprimer en coulomb Cb/Kg de matière active. cela revient à diviser l'équation 2.0 par la masse m en kg. Nous obtenons l'équation suivante:

$$Q = \frac{1000.96500}{(M_a + M_c) / n}, 2.1$$

M_a et M_c étant respectivement les masses molaires moléculaires de l'anode et de la cathode.

Exprimons maintenant la puissance P en wathheure par Kg, pour cela exprimons Q en en

$$P = \frac{1000.96500. \Delta E}{3600(\overline{M}_a + \overline{M}_c)}; \quad 2.2,$$

\overline{M}_a et \overline{M}_c désignent respectivement les équivalents grammes de l'anode et de la cathode.

donc $P = \Delta E.C$, avec

$$C = \frac{1000.96500}{3600(\overline{M}_a + \overline{M}_c)}; \quad \text{et} \quad 2.3$$

C est la capacité faradique en A.h/Kg et peut être mise sous la forme

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c}; \quad \text{avec}$$

$$\frac{1}{C_a} = \frac{\overline{M}_a}{26800} \quad 2.4 \text{ et}$$

$$\frac{1}{C_c} = \frac{\overline{M}_c}{26800} \quad 2.5.$$

Des travaux précédents ont montré [7, 12], que, pour les matériaux anodiques, la puissance massique peut être exprimée par rapport à une électrode virtuelle à eau de masse molaire moléculaire nulle prise comme cathode.

Soit E_c le potentiel de cette électrode et E_a le potentiel de l'anode.

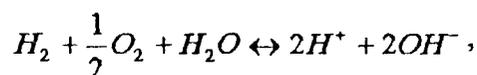
la puissance théorique d'un matériau anodique devient dans ces conditions:

$$P = \Delta E.C_a$$

AN:

$$P = \frac{28600(1.23 - E_a)}{M_a} \quad 2.6$$

$E_c = 1.23V$ est la valeur de cet électrode virtuelle. elle est obtenue à partir de l'équation globale de la réaction suivante:



$$\Delta E = 1.23 - E_a \quad 2.7$$

Les potentiels tant du système que de la matière active, variant avec le pH du milieu, nous convenons de faire les calculs à $pH = 0$. Les résultats obtenus sont valables qu'en pH inférieur à 7 du fait que les systèmes font intervenir un rapport proton électron égal à 1 [7, 12, 41].

La conservation ou l'augmentation de la puissance massique par rapport à celle de l'anthraquinone à l'issue de la substitution n'est possible que si $dP \geq 0$. C'est à dire:

$$d(\Delta E \cdot C_a) \geq 0 ; \text{ ou } C_a \cdot d(\Delta E) + \Delta E \cdot dC_a \geq 0 \Rightarrow C_a \cdot d(\Delta E) \geq -\Delta E \cdot dC_a \quad 2.8$$

$$d(\Delta E) \geq -P \frac{dC_a}{C_a^2} = Pd\left(\frac{1}{C_a}\right) \quad 2.9$$

Pour les matériaux anodiques (2.7) donne:

$$d(\Delta E) = -dE_a$$

d'où

$$|dE_a| \geq Pd\left(\frac{1}{C_a}\right) \cdot$$

Remplaçons l'opérateur de la différentielle (d) par Δ , nous obtenons:

$$\Delta E_a \leq -P \cdot \frac{\overline{\Delta M_a}}{28600}$$

ΔE_a étant toujours négatif (matériau anodique) et $\overline{\Delta M_a}$ positif, nous devons écrire:

$$|\Delta E_a| \geq P \cdot \frac{\overline{\Delta M_a}}{28600} \quad 2.10$$

1 1 3 Application aux matériaux étudiés.

Les effets mésomère ou inductif donneurs des dérivés étudiés devant entraîner un abaissement de potentiel par rapport à celui de l'anthraquinone, nous pouvons calculer le

rapport $\frac{\Delta E}{\Delta M_a}$, ce dernier terme exprime la valeur du rapport minimum pour que la puissance

massique de l'anthraquinone soit conservée à l'issue de la substitution.



2 1 VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DANS LE CAS OU LA SUBSTANCE ELECTROACTIVE EST ADSORBEE SUR LA SURFACE DE L'ELECTRODE

2 1 1 Principe

Les courbes voltampérométriques, pour la réaction à l'électrode

$AQ + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow AQH_2$, peuvent être modifiées de façon significative par l'adsorption de AQ ou de AQH₂. L'étude de ces phénomènes est plus compliquée que lorsque des espèces dissoutes sont seules mise en jeu; car le traitement mathématique de tels phénomènes doit inclure des hypothèses sur le degré d'adsorption atteint avant le début de l'expérience, sur la vitesse de transfert d'électrons pour l'espèce adsorbée comparée à celle dissoute.

Ainsi l'adsorption peut être considérée en électrochimie classique comme une gêne, elle peut être évitée dans ce cas en modifiant la nature du solvant et la concentration des espèces électroactives.

Cependant l'adsorption des espèces est nécessaire au transfert rapide des électrons dans le cas de l'électrochimie des substances organiques tel que les quinones et les protéines et de certaines substances de type minérale exemple l'oxygène moléculaire (O₂). Elle permet d'expliquer quantitativement les processus se déroulant au niveau de l'électrode.

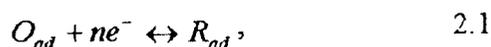
L'idée de base repose surtout sur l'adsorption spontanée des composés à noyau aromatique à la surface des électrodes poreuses (carbone, en milieu aqueux) et non poreuses. Ce phénomène a été observé par beaucoup d'auteurs [42,43], au cours de travaux antérieurs. Le principe consiste à incorporer une substance électroactive (quinone), dans une électrode à pâte de carbone méthode pastille), l'électrode est ensuite conditionnée en milieu acide aqueux pendant au moins 24 heures, pour augmenter le degré de recouvrement de la substance sur les grains de carbone.

2.2 Théorie

Des études sur la voltampérométrie cyclique de réactions réversibles (où les espèces électroactives sont adsorbées à la surface de l'électrode) ont été largement relatées [28; 44; 45;]

Un bref rappel théorique sur l'analyse mathématique des courbes voltampérométriques est présenté dans cet annexe.

Considérons une réaction où le transfert d'électrons se fait en une seule étape et où l'espèce électroactive O est fortement adsorbée à la surface de l'électrode.



où O_{ad} et R_{ad} désignent respectivement les formes oxydée et réduite de la substance électroactive.

On définit la concentration totale par unité de surface Γ_t par :

$$\Gamma_t = \Gamma_O + \Gamma_R;$$

(Γ_O et Γ_R sont respectivement les concentration surfaciques de O et R). On admettra que Γ_t est constant au cours des mesures. En voltampérométrie cyclique le potentiel varie linéairement avec le temps suivant une loi du type:

$$E = E_i + v.t;$$

E_i est le potentiel initial imposé et v la vitesse de balayage. Le courant faradique (oxydation) est aussi défini par la relation:

$$i = nFA \frac{d\Gamma_O}{dt}. \quad 2.2$$

F et A étant respectivement la constante de faraday et la surface active de l'électrode.

2. 2. 1 Cas d'une réaction totalement réversible

L'équation de nernst relative aux activités surfaciques γ_{O} et γ_{R} est donnée par la relation:

$$\frac{\gamma_O}{\gamma_R} = \exp \frac{n.F}{R.T} (E - E_0) \quad 2.3$$

avec E est le potentiel pris par l'électrode de travail et E_0 désigne le potentiel d'équilibre du système.

$$\Gamma_O = b_O \cdot \gamma_O \quad \text{et} \quad \Gamma_R = b_R \cdot \gamma_R$$

d'où

$$\frac{\Gamma_O}{\Gamma_R} = \frac{b_O}{b_R} \cdot \exp \frac{n.F}{R.T} (E - E_0), \quad 2.4$$

b_O et b_R sont des facteurs qui dépendent des paramètres d'interaction a_{ij} définis par Frumkin d'après Kenji Kano et coll [28].

En combinant les équations 2.2 et 2.4 on obtient l'équation du courant i en fonction du potentiel qui est de la forme:

$$i = n^2 \cdot F^2 \cdot v \cdot A \cdot \Gamma_t \frac{b_O / b_R \cdot \exp \frac{n.F}{R.T} (E - E_0)}{\left[1 + \frac{b_O}{b_R} \exp \frac{n.F}{R.T} (E - E_0) \right]^2} \quad 2.5$$

La figure 1 (page 95) donne l'allure de la courbe $i = f(E)$.

Le courant i atteint sa valeur maximale i_p ($\frac{di}{dE} = 0$) pour $E = E_0$. Pour des réactions réversibles,

$E_0 = E_p$ (E_p est le potentiel de pic).

Dans ces conditions,

$$i_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot \Gamma_t \cdot v}{1 + \frac{b_R}{b_O}} \quad 2.6$$

Cette dernière relation montre que i_p est proportionnelle à la vitesse de balayage v .

Dans le cas de réactions quasi réversibles (où le potentiel de pic de réduction est différent de celui d'oxydation), le potentiel d'équilibre E_0 est égale à:

$$\frac{E_p^{rd} + E_p^{ox}}{2} \quad 2.7$$

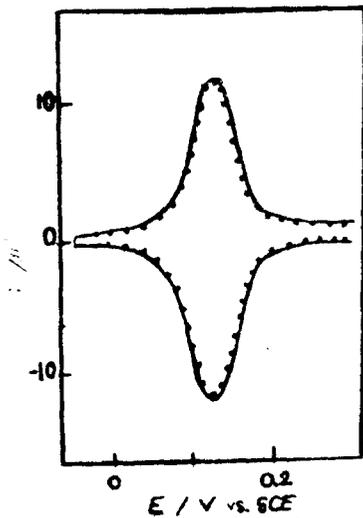


Figure 1: courbes voltampérométriques de la parabenzquinone à 5 mV/s
 . courbe expérimentale:— Courbe théorique tracée à partir de l'équation 2.5; pour un mécanisme biélectronique en une seule étape $A(\text{surface d'électrode})=0.126\text{cm}^2$.

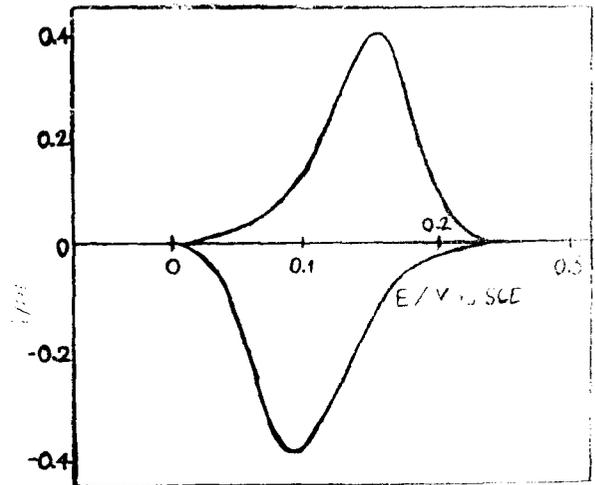


Figure 2: courbe expérimentale obtenue sur une même électrode à $v=20\text{mV/s}$. On remarque que la dépendance du potentiel de pic à la vitesse v est due à l'augmentation de celle-ci

Références bibliographiques

- 1- Science et Vie n° 868; Janvier 1990, p 94.
- (2-3)- Glicksmann R.; Morehouse CK.; J. of Electrochem., Soc. (1957) 104, 464; (1958) 105, 299; (1959) 106 288, 741.
- 4- Yu, L.T.; Borredon, M.S.; Jozefowicz ; Delorgay G. et R. Buvet, J Polymer Sc. (1967) 16, 2931.
- 5- Alt H.; Binder H.;Khohling A. and Sandstede G, J Electrochem Soc (1971) 12, 1950.
- 6- Matricali G.; Dieng M.; Dufeu J.F.; Guillou M., CR. Acad. Sc. Paris, (1977) C 301.
- 7- Matricali G.; Thèse de Docteur ingénieur (1974), paris VI.
- 8- Charles J. Pouchert dans The ALDRICH Library of Infrared Spectra, vol 2, P 785, 787, 789.
- 9- Gribos, L. A.; Zubkova, O. B.; Sigarev, A. A. (S-Kh). Akad. m. Timyazeva, Russia. Zh. Strukt. Khim., (1993) 34 (1), 169-78.
- 10- Grasseli J. G.; Ritchey W.M., Atlas of spectral data and physical constants for organic compounds, vol II, CRC Press.
- 11- Shang-Yuan Tsai; Sheng-Chu Kuo, And Shan-Yang Lin, J. of Pharmaceutical Science, (1993) 82(12), 1250.
- 12- Kergreis A.; Thèse de Docteur ès Science (1973), Univ.,Paris VI.
- 13- El. Ouadseri M.; Vittori. O., Electrochim. Acta, (1986) 31 1335.
- 14- Adams R.N., In Electrochemistry at solid electrodes, Marcel Dekker, INC., New York; 1972, P 365.
- 15- Dieng M. M., Thèse de Docteur d'ingénieur Univ., Paris XII (1978)
- 16- Alt H.; Binder H.; Kohling A.; and Sandstede G., Electrochimica Acta, (1972) 17, 873.
- 17- Gallochet Ph.; Thèse de Docteur ès Sciences, Univ. Paris VI (1973)
- 18- Cristofini F.; De Surville R.; Jozefowicz M.; Yu L.T.; Buvet R, CR. Acad. Sc. Paris, (1969) C 268.
- 19- Bauer D.; Gallochet Ph.M., Electrochim. Acta, (1974) 19, 597.
- 20- Milazzo G., Electrochimie, tome II, 1969.
- 21- Sihvonen V., Z. Elektrochem. (1957) 44 (9), 659
- 22- Wagner C., Z. Elektrochem. (1956) 4.
- 23- Klimber J.; Conway B.E.; Angerstein Kozłowska J., J. Electroanal. Chem. (1977) 75, 45.

- 24- Vallot R; Ndiaye A.; Burmoni A.; Jakubowicz C. et Yu L.T., CR. Acad. Sci., Hebdo série (1979) C 288, 69
- 25- Robert Rosset; Claude Colin et Moussa Zidoune, CR. Acad. Sci. Paris (1993) t. 317, Série II, p.1033-1038.
- 26- Matricali G.; Kergreis A.; Auclair B.; Guillou M.; CR. Acad. Sci; Paris (1974) C.829.
- 27- Vetter K.J.; Z. Naturforschung (1952) 7a, 328, (1953) 8a, 825.
- 28- Kano Kenji; Uno Bunji, Anal. Chem. (1993) 65 (8), 1088-93.
- 29- Malal Touré, Thèse de Doctorat Ingénieur, Univ. Cheikh Anta Diop Dakar, 1995.
- 30- Dieng M.M.; Matricali G.; Dufeu J.F.; Guillou M., CR. Acad. Sci. Paris (1977) C 553 et C 607.
- 31- Delahay, New instrumental methods in Electrochemistry (1954).
- 32- Koné A.; Dieng M.M.; Aaron J.J., Analisis (1990) 18, 544.
- 33- Dione G.; Guène M.; Touré M. and Dieng M.M., Bull. Chem. Soc. Ethiop. 1995, 9 (2), 119-124.
- 34- Bard A.J.; Faulkner L.R., dans Electrochimie: Principe, méthode et applications, Masson 1983, Vol 1, P 585.
- 35- Matsuda H.; Aoki K.; Tokuda K.J., Electroanal. Chem. (1987) 1, 217.
- 36- Laviron E.; Bard A.J, In electroanalytical chemistry, ed. Marcel Dekker: New York 1982 vol 12, p53-57.
- 37- Vallot R.; Ndiaye A.; Bermoni A.; Jakubowicz M.; Yu L. T., Electrochimica Acta, (1979) 25, 1501-1512.
- 38- Laviron E.; J. Electrochemistry Chem., (1974) 52, 395.
- 39- Modou Fall, Thèse de Doctorat d' Ingénieur, Univ. Cheikh Anta Diop, Dakar, 1992.
- 40- Makhtar Guène, Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle, Univ. Cheikh Anta Diop, Dakar, 1995.
- 41- Kergreis A.; Auclair B.; et Guillou M., Rev. Génér. Electricité (1975) 84 (4), 256.
- 42- Faulkner L.R.; News C & E (1984) 27, 28.
- 43- Robert J.; Forster and Larry R. Faulkner, Langmuir (1995) 11 1014-1023.
- 44- Gerischer H.; Scherson D.A., J. Electroanal. Chem. (1985) 183 33.

45-Laviron E., In *Electroanalytical Chemistry*; Bard A. J.; Marcel Dekker: New York, 1982; Vol. 12, pp53-157.