

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR
□□□□□
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

□□□□□



D. E. A.
(Diplôme d'Etudes Approfondies)

**ETUDE COMPARATIVE DE
L'ANTHRAQUINONE 9-10 ET D'UN DE SES DERIVES,
LA METHYLE ANTHRAQUINONE, EN VUE DE LEUR UTILISATION
COMME MATIERE ACTIVE D'ELECTRODE NEGATIVE DANS UN
GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE SECONDAIRE**

MEMOIRE

PRESENTE LE 26 MARS 1993

PAR

Guédj DIONE

MEMBRES DU JURY

Président : M. Abdourahim NDIAYE

Examineurs : MM - Mansour KANE
- Mamadou DIOP SALL
- Mor Marième DIENG

ANNEE UNIVERSITAIRE 1992-1993

A MES PARENTS

Je saisis cette occasion pour vous exprimer toute ma reconnaissance pour tous les sacrifices, les conseils et la confiance que vous m'avez toujours accordés.

A MES FRERES, SOEURS ET AMIS

Je vous exprime ma profonde gratitude pour l'estime et la confiance que vous avez toujours eues à mon égard.

Je voudrait remercier tous mes camarades du laboratoire, mais aussi d'une façon particulière mes frères HAMAT SENE et DOMINIQUE NGOM qui m'ont diversement aidé et soutenu tout au long de ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Instrumentale de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar, sous la direction de monsieur Mor Marième Dieng Maître de Conférence.

Je tiens à exprimer à M.M. Dieng ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire, pour m'avoir initié à la recherche.

Que Monsieur Abdourahim NDIAYE qui a bien voulu accepter de présider mon jury de mémoire, veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Messieurs les examinateurs:

- Mansour KANE

- Mamadou Diop SALL

- M. M. DIENG

Pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et de participer à la commission d'examen.

GLOSSAIRE

AQ	- Anthraquinone
AQH ₂	- Anthraquinol
Cb	- Capacité faradique (coulomb)
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 courant nul
E _p	- Potentiel de pic
E°	- Potentiel normal
i	- Densité de courant (mA/cm ²)
λ	- Conductivité électronique des échantillons
u	- Capacité de rétention des échantillons
η	- surtension
ΔE	- Ecart de polarisation
γ ^{H⁺}	- Coefficient d'activité protonique des ions H ⁺
a _{H⁺}	- Activité protonique des ions H ⁺

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I PREPARATION DES ELECTRODES ET METHODES DE MESURE DES PROPRIETES PHYSIQUES ELECTROCHI MIQUES ET ENERGETIQUES</u>	5
I 1 <u>PREPARATION DES ELECTRODES</u>	
I 2 <u>PROPRIETES PHYSIQUES ET CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES</u>	6
I 2 1 Mesure de la conductivité	8
I 2 2 Détermination de la conductivité en courant alternatif	8
I 2 2 1 Généralités	
I 2 2 2 Méthode expérimentale de mesure	8
I 2 3 Mesure de la capacité de rétention électrolytique	10
I 2 3 1 Généralités	10
I 2 3 2 Méthode expérimentale de mesure	10
I 2 3 3 Conclusion	10
<u>CHAPITRE II METHODES ELECTROCHIMIQUES D'INVESTIGATION</u>	11
II 1 <u>RAPPEL DU PRINCIPE DES METHODES</u>	11
II 1 1 Méthode chronoampérométrique	11
II 1 2 Méthode chronopotentiométrique	13
II 1 3 Détermination expérimentale des caractéristiques électrochimiques et énergétiques des électrodes	13
II 1 3 1 Détermination des potentiels d'équilibre du système électro- chimique	13
II 1 3 2 Caractéristiques énergétiques des électrodes	14

	page (p)
<u>II 2 MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE</u>	p 14
II 2 1 Réalisation de l'électrode de travail	" 15
II 2 2 Appareillage de mesure	15
II 2 3 Etude du conducteur électronique	" 18
II 2 4 Réactions secondaires	18
<u>CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODE D'ANTHRAQUINONE</u> <u>9-10 A L'ETAT SOLIDE</u>	 p 20
<u>III 1 Caractéristiques électrochimiques théoriques</u> <u>du matériau</u>	 20
<u>III 2 Fonctionnement de l'électrode</u>	20
<u>III 3 Conductivité des électrodes</u>	21
III 3 1 Influence du pourcentage de téflon	21
III 3 2 Influence du pourcentage de matière active	 21
<u>III 4 rétention électrolytique</u>	25
III 4 1 Influence du conducteur électronique	25
III 4 2 Influence du pourcentage de matière active	 25
III 4 3 Conclusion	25
<u>III 5 Etude chronoampérométrique et</u> <u>chronopotentiométrique des électrodes</u> <u>d'anthraquinone à base de N.F</u>	 p 27
III 5 1 Etude chronoampérométrique de l'électrode	27
III 5 1 1 Aspect général et interprétation des courbes chronoampérométriques	 27

	page (n°)
<u>II 2 MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE</u>	p 14
II 2 1 Réalisation de l'électrode de travail	" 15
II 2 2 Appareillage de mesure	15
II 2 3 Etude du conducteur électronique	" 18
II 2 4 Réactions secondaires	18
<u>CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODE D'ANTHRAQUINONE</u> <u>9-10 A L'ETAT SOLIDE</u>	 p 20
<u>III 1 Caractéristiques électrochimiques théoriques</u> <u>du matériau</u>	 20
<u>III 2 Fonctionnement de l'électrode</u>	20
<u>III 3 Conductivité des électrodes</u>	21
III 3 1 Influence du pourcentage de téflon	21
III 3 2 Influence du pourcentage de matière active	21
<u>III 4 rétention électrolytique</u>	25
III 4 1 Influence du conducteur électronique	25
III 4 2 Influence du pourcentage de matière active	25
III 4 3 Conclusion	25
<u>III 5 Etude chronoampérométrique et</u> <u>chronopotentiométrique des électrodes</u> <u>d'anthraquinone à base de N.F</u>	 p 27
III 5 1 Etude chronoampérométrique de l'électrode	27
III 5 1 1 Aspect général et interprétation des courbes chronoampérométriques	27

	page
III 5 1 2 Etude des potentiels caractéristiques des pics	30
III 5 1 3 Détermination de la réversibilité et des capacités faradaïques du système électrochimique	30
III 5 2 Etude chronopotentiométrique de l'électrode d'anthraquinone dans le N.F	31
III 5 2 1 Conditions opératoires	31
III 5 2 2 Allure générale des courbes	31
III 5 2 3 Détermination des tensions caractéristiques du système	33
<u>III 6 DETERMINATION DE LA CAPACITE DE L'ELECTRODE D'ANTHRAQUINONE</u>	P 34
III 6 1 Influence du pourcentage de matière active	34
III 6 2 Influence du milieu électrolytique	37
III 6 3 Réversibilité des électrodes d'anthraquinone	37
III 6 4 Constitution des électrodes optimisées	40

CHAPITRE IV ETUDE DE L'ELECTRODE DE LA METHYLE ANTHRAQUINONE

<u>IV.1 CARACTERISTIQUE ELECTROCHIMIQUE DE LA MATIERE ACTIVE</u>	42
<u>IV 2 FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE</u>	42
<u>IV 3 ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE DES ELECTRODES</u>	43
IV 3 1 Influence du pourcentage de téflon	43

	page
IV 3 2 Influence du pourcentage de la matière active	p 45
<u>IV 4 RETENTION ELECTROLYTIQUE</u>	45
IV 4 1 Influence du pourcentage de matière active	50
IV 4 2 Conclusion	50
<u>IV 5 PROPRIETES ENERGETIQUES ET ELECTROCHIMIQUE DES ELECTRODES</u>	50
IV 5 1 Etude des propriétés électrochimiques par la chronoampérométrie	50
IV 5 1 1 Variation de l'intensité des pics vitesse de balayage	52
IV 5 1 2 Détermination du potentiel caractéristique du système électrochimique	55
<u>IV 6 ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE DE L'ELECTRODE DE METHYLE ANTHRAQUINONE</u>	55
IV 6 1 Détermination des capacités d'oxydo-réduction	55
IV 6 1 1 Influence du pourcentage de matière active	56
IV 6 1 2 Influence de l'acidité sur la capacité de réduction	56
IV 6 1 2A Détermination du potentiel d'équilibre E° du système	60
IV 6 1 2B détermination de la réversibilité	63
IV 6 1 3 Influence de la température	63
IV 6 1 4 Constitution de l'électrode optimisée	66
<u>CONCLUSION</u>	67

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 diffusé est le moteur électrique. Il tourne rond et n'émet aucune fumée. Par contre il faut lui fournir de l'énergie électrique.

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 (SO_2) 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'allonge.

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 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 régénérables, 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

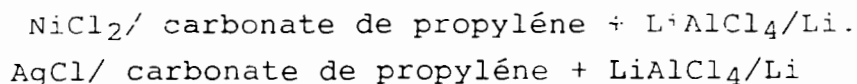
sous forme solide, à un électrolyte en présence duquel ces matériaux sont électroactifs.

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 plus énergétiques, pouvant constituer la matière active des électrodes. Le résultat de cette entreprise fut la mise au point en milieu acide des accumulateurs au plomb issus des travaux de PLANTE et FAURE et des accumulateurs à électrolyte alcalin de JUNGER et EDISON du type Nickel/Fer ou Nickel/cadmium. ANDRE réalisa les premiers générateurs à argent vers le début du siècle.

En effet, les limites théoriques des dispositifs utilisant un milieu électrolytique aqueux et des matières actives minérales sont connues, elles proviennent essentiellement du domaine d'électroactivité limité du solvant (eau).

Dans un deuxième temps l'étude des générateurs secondaires s'est attachée au choix de l'électrolyte pour en améliorer les performances. A titre d'exemple la société Ford s'est intéressée à la réalisation d'un accumulateur Sodium/ Soufre à électrolyte solide fonctionnant à haute température.

Il est alors apparu qu'il était possible d'améliorer les performances des accumulateurs en paliant leur domaine d'électroactivité restreint. Ainsi les recherches ont été récemment orientées vers les électrolytes organiques, ce qui aboutit aux cellules galvaniques du type :



Dans toutes ces orientations les composés organiques n'ont joué que le rôle d'électrolyte. Il est apparu également intéressant de prospecter les possibilités offertes par la chimie organique en tant que source de matière active d'élec-

trode. C'est ainsi que R. GLIKSMAN et CK. MOREHOUSE (2,3) ont exploré systématiquement le domaine des générateurs primaires. Pour les générateurs secondaires l'investigation a été restreinte. On peut citer les travaux de R. BUVET et al. (4) sur la polyaniline, ceux de H. ALT, H. BINDER, et collaborateurs (5) sur les dérivés benzoquinoniques.

Plus récemment GUILLOU et collaborateurs (6) ainsi que G. MATRICALI (7) ont procédé à une investigation systématique des matières organiques susceptibles de jouer le rôle de matière active d'électrode.

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 d'un de ses dérivés, la méthyle anthraquinone, 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.

CHAPITRE I

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

I 1 PREPARATION DES ELECTRODES

La réalisation des électrodes à pâte de carbone de générateurs électrochimiques secondaires fait appel à deux techniques:

- La technique "boue" et
- La technique "pastille" (4.7.8.9.10)

La technique "boue" consiste en 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 est toujours électrochimiquement inerte dans le domaine d'électroactivité de la matière active étudiée (6).

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 et en volume 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 (conducteur électronique) et d'un liant solide. Par compression, l'échantillon obtenu présente des caractéristiques physiques aisément maîtrisables et reproductibles.

Sa conductivité électronique et son imprégnation électrolytique sont contrôlables en modifiant la pression de pastillage (compactage).

Cette technique permet d'obtenir des pastilles (électrode de travail) dont la mise en oeuvre est aisée, seul est nécessaire un contact avec le collecteur l'autre face baignant dans l'électrolyte permet aussi l'imprégnation de la masse active.

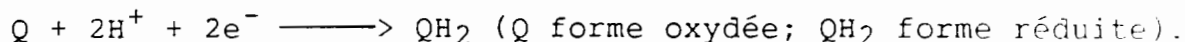
Les pastilles sont préparées à partir d'un mélange de matière active (Anthraquinone ou méthyle Anthraquinone), d'un conducteur électronique (noir de fumée ou noir d'acétylène) et d'une petite quantité de téflon servant de liant pour la tenue mécanique du mélange compressé.

Dans le tableau I-1 sont données les caractéristiques et origines des différents constituants qui sont, nous le précisons, dans un état finement divisé.

Le mélange à été homogénéisé au mortier dans des proportions variables le tout faisant 200 mg. Le compactage se fait sous 6 tonnes/cm² pendant plusieurs minutes dans un moule de type BECKMANN de 13 mm de diamètre (7).

I 2 PROPRIETES PHYSIQUES ET CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES

Les fonctions quinoniques solubles donnent toujours en milieu acide aqueux (11.12.13) une réaction globale de type:



On est en présence d'une réaction couplée faisant intervenir à la fois 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 lui adjoindre un conducteur électronique afin d'améliorer ses propriétés électriques; il apparaît ainsi nécessaire de définir les paramètres de constitution des électrodes (nature

Nom	symbole	Origine	Etat	Caractéristiques
Anthraquinone	A.Q	MERCK	Poudre	
Noir d'acétylène	N.A	RHONE POULENC	Poudre	Surface spécifique BET=58 m ² /g
Téflon		RHONE POULENC	Poudre	
Noir de fumée	N.F	LABOSI	Poudre	Surface Spécifique BET=22 m ² /g
Méthyle anthraquinone		ALDRICH CHEMIE	Poudre	

Tableau I 1 Origine et caractéristiques des matériaux cités

et proportion des différents constituants) permettant d'obtenir les rendements énergétiques les plus importants.

I 2 1 MESURE DE LA CONDUCTIVITE

D'une manière générale la conductivité d'une électrode de générateur est la somme de deux termes (7,8) définie par la relation: $\lambda_t = \lambda_e + \lambda_i$

λ_t conductivité totale

λ_e conductivité électronique

λ_i conductivité ionique

Dans le cas où aucune espèce ionique n'est présente dans l'échantillon. $\lambda_t = \lambda_e$

I 2 2 DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE EN COURANT ALTERNATIF

I 2 2 1 Généralités

Le principe général de mesure de conductivité consiste à appliquer une tension "U" aux bornes d'un 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:

$$\lambda = \frac{I \cdot e}{U \cdot s}$$

I 2 2 2 Méthode expérimentale de mesure

Nos échantillons décrits précédemment ont été introduits dans une cellule de conductivité à contact de mercure mise au point par L.T.YU et collaborateurs (4), mais simplifiée (figure 1).

Dans la méthode à courant alternatif les mesures ont été effectuées à une fréquence de 50 Hertz avec un conductimètre

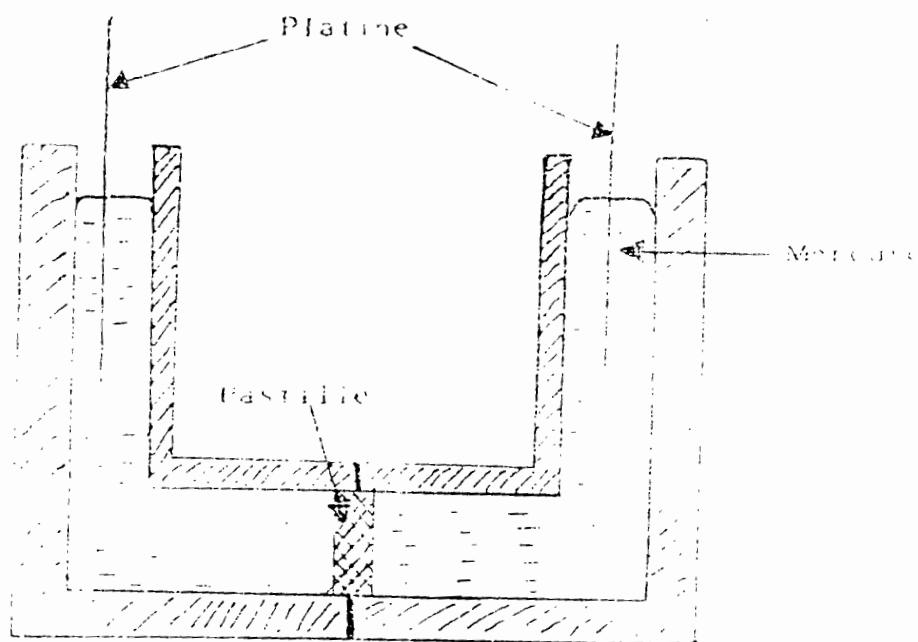


Figure 1 : Cellule de mesure de la conductivité des échantillons.

Tacussel du type C.D 6N

L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec une boîte de résistance A.O.I.P, l'appareil permet ainsi de lire la résistance "R" ; en mesurant l'épaisseur "e" et la surface apparente "s" de la pastille on obtient aisément la conductivité:

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

I 2 3 MESURE DE LA CAPACITE DE RETENTION ELECTROLYTIQUE

I 2 3 1 Généralités

C'est une grandeur aisément mesurable. Elle se définit par la quantité d'électrolyte retenue dans la pastille sèche de masse M_0 (en milligrammes).

I 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, l'échantillon est retiré et épongé sur ses deux faces par un papier filtre. On exprime aisément la porosité en milligrammes d'électrolyte retenu par gramme d'électrode sèche, par la relation

$$\mu = \frac{(M - M_0) \cdot 10^3}{M_0}$$

M masse de la pastille humide.

I 2 3 3 Conclusion

De ce qui précède il apparait nécessaire que la constitution de nos pastilles doive répondre à deux exigences: une bonne conductivité électronique et un bon apport protonique afin d'assurer une bonne conduction ionique dans l'électrode.

CAPITRE II

METHODES ELECTROCHIMIQUES D'INVESTIGATION

Les données électrochimiques nécessaires pour caractériser énergétiquement un matériau peuvent être obtenues à partir de la chronoampérométrie et de la chronopotentiométrie comme l'ont montré plusieurs études entreprises sur des composés organiques (5) (14).

L'électrode à pâte de carbone (E.P.C) est principalement utilisée pour l'étude électrochimique des composés électroactifs insolubles ou peu solubles dans l'électrolyte considéré.

II 1 RAPPEL DU PRINCIPE DES METHODES

II 1 1 METHODE CHRONOAMPEROMETRIQUE

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

On peut suivre les variations concomitantes de l'intensité qui sont traduites par des courbes intensité potentiel $i = f(E)$.

Nous avons opté pour la chronoampérométrie linéaire où la loi de variation du potentiel est donnée par une fonction du type: $E = E_i + V.t$

E étant le potentiel à l'instant t

E_i le potentiel initial

V la vitesse d'exploration des potentiels .

On obtient des courbes d'allure générale, représentée à la figure (2).

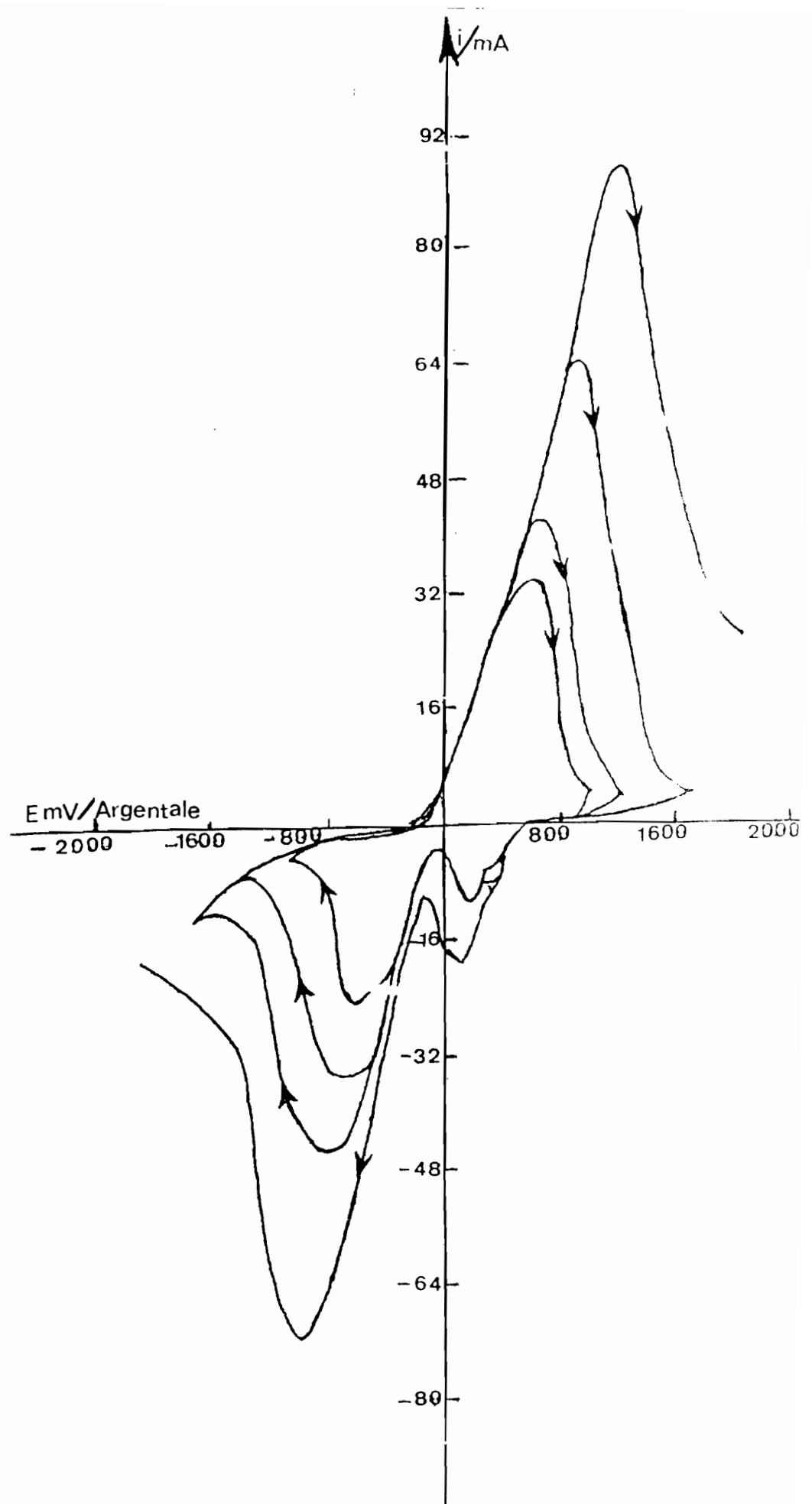


Figure (2) Allure générale des courbes chronoampérométriques

II 1 2 METHODE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE

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 dans un diagramme $E = f(Q)$, où Q représente la quantité d'électricité ayant servi à transformer électrochimiquement l'électrode.

II 1 3 DETERMINATION EXPERIMENTALE DES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES ET ENERGETIQUES DES ELECTRODES

II 1 3 1 Détermination des potentiels d'équilibre des systèmes électrochimiques

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

Ils ne peuvent alors être considérés comme des caractéristiques spécifiques du système étudié

Des études similaires aux nôtres (6,15) ont mis en évidence 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:

$E_{eq} = (E_p^{ox} + E_p^{red})/2$ où E_p^{ox} et E_p^{red} sont les potentiels des sommets des pics des courbes chronoampérométriques.

Cette valeur peut être obtenue par chronoampérométrie à faibles vitesses de balayage ou par chronopotentiométrie

méthode plus précise qui consiste à interrompre un cycle chronopotentiométrique et attendre la stabilisation du potentiel à $i = 0$, au cours d'une réduction ou d'une oxydation.

Soient E_0^{red} et E_0^{ox} les potentiels mesurés à $i = 0$ respectivement en réduction et en oxydation; la valeur moyenne $(E_0^{\text{red}} + E_0^{\text{ox}})/2$ est très voisine du potentiel d'équilibre E_{eq} et peut lui être assimilée aux incertitudes de mesures prés.

II 1 3 2 Caractéristiques énergétiques des électrodes

La détermination quantitative de la capacité faradaïque du système électrochimique peut être effectuée par intégration de la surface des pics d'oxydation et de réduction.

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 et de la réversibilité 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 $Q = it$, Q est exprimée en coulombs par gramme de matière active.

II 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: l'électrode de travail, l'électrode de référence à Argentale ($\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl } 3\text{M}$) et une contre électrode en fil de platine.

II 2 1 REALISATION DE L'ELECTRODE DE TRAVAIL ,

La cellule de mesure devant permettre un apport suffisant de protons et d'électrons au sein de l'électrode, sa constitution est inspirée de celle proposée par L.T.YU et collaborateurs (16).

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 qui joue le rôle de collecteur et la solution électrolytique (figure 3).

II 2 2 APPAREILS DE MESURE

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

-En chronoampérométrie la tension régulée variant linéairement avec le temps est obtenue par un potentiostat Tacussel de type PJT 120 associée à un pilote Tacussel type GSTP 4 pour le balayage linéaire du potentiel de l'électrode de travail. Une table traçante Seframe $[Y=f(X)]$ permet l'enregistrement simultané en tension et en intensité qui se traduisent par des courbes intensité-potentiel ($i=f(E)$).

En chronopotentiométrie nous avons utilisé un générateur de courant continu du type 225 Current Source et un multimètre DM 40.

Les montages électriques permettant l'investigation par voie chronoampérométrique et chronopotentiométrique sont présentés par les figures (4.5).

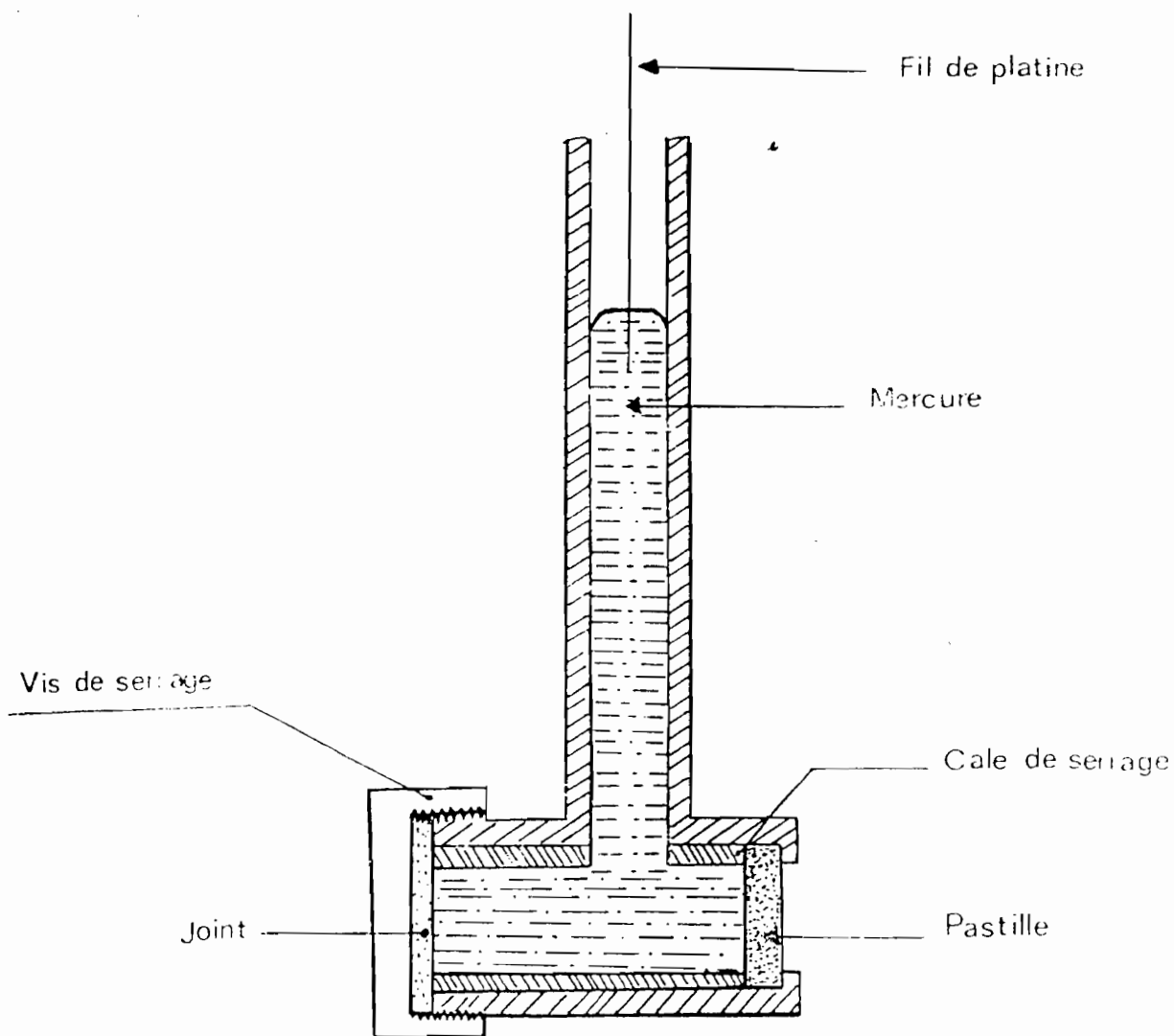
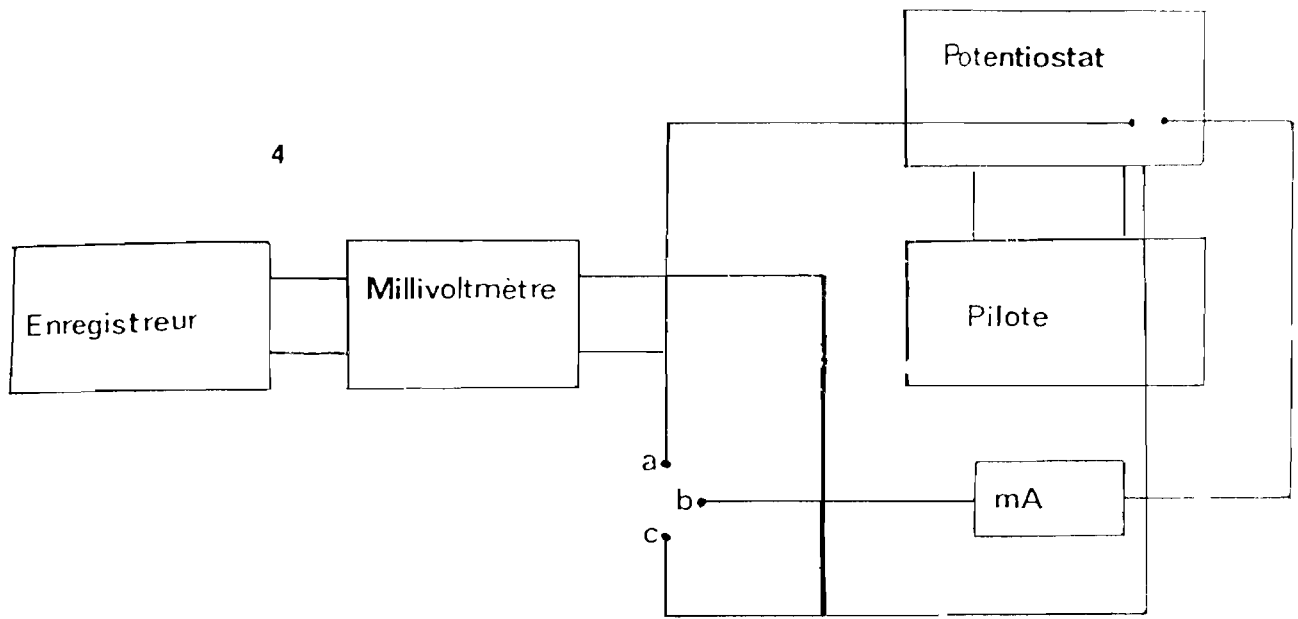
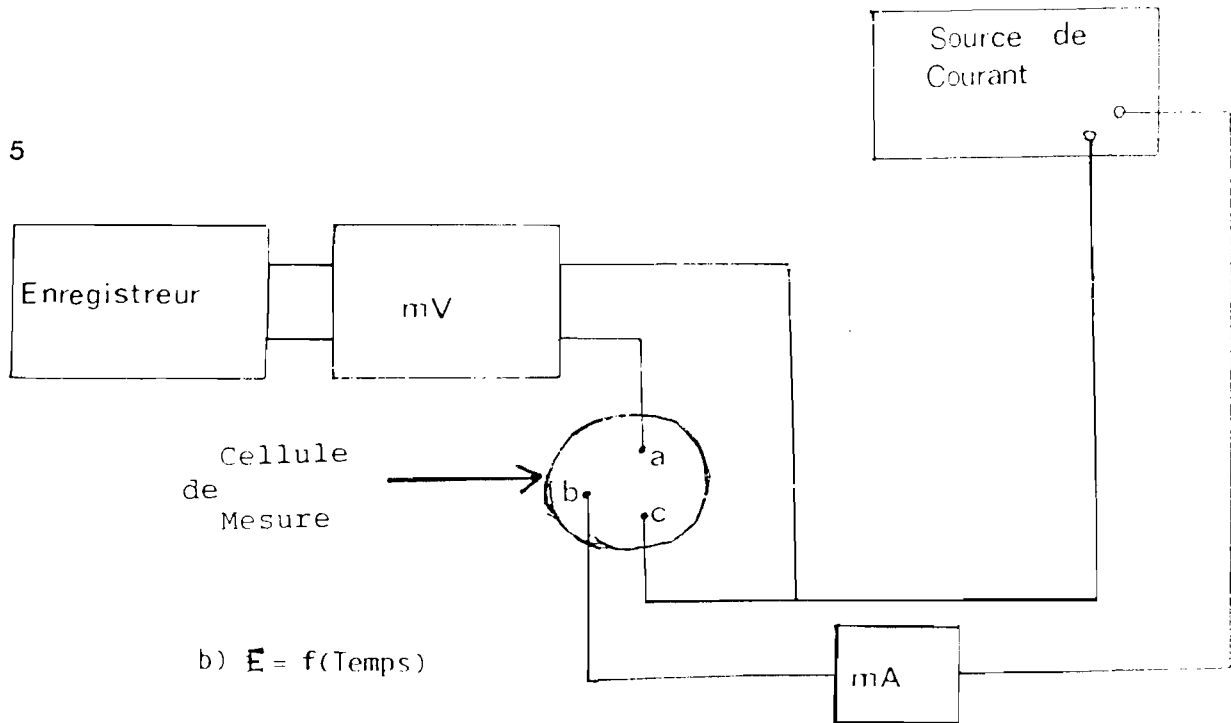


Figure .3 Cellule électrochimique de mesure.



a) $i = f(E)$



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

Figure 4 5 Montages électriques pour le tracé des courbes.

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

II 2 3 ETUDE DU CONDUCTEUR ELECTRONIQUE

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 (17.18.).

L'étude des caractéristiques électrochimiques du carbone choisi, en l'occurrence le NF est plus que nécessaire et permet à la limite de comprendre une interférence possible de ses caractéristiques électrochimiques avec celles des matériaux organiques étudiés.

La seule méthode utilisée est la chronoampérométrie. Il apparaît que le domaine d'électroactivité du solvant est de l'ordre de 1,5 volts, valeur recoupant les résultats déjà proposés pour des électrodes de même type (19).

II 2 4 REACTIONS SECONDAIRES

Le tracé des courbes chronoampérométriques dans une gamme de vitesses comprises entre 4 et 0,5 mv/s nous a permis de localiser des réactions d'oxydo-réduction mettant en jeu de faibles quantités d'électricité pour 90mg de NF (figure 6).

Il apparaît entre 400 et 600 mv des pics correspondant à des réactions réversibles. Des études entreprises sur des électrodes de même type ont attribué ces pics à la réaction d'oxydo réduction de l'oxygène adsorbé au niveau de l'électrode (20;21).

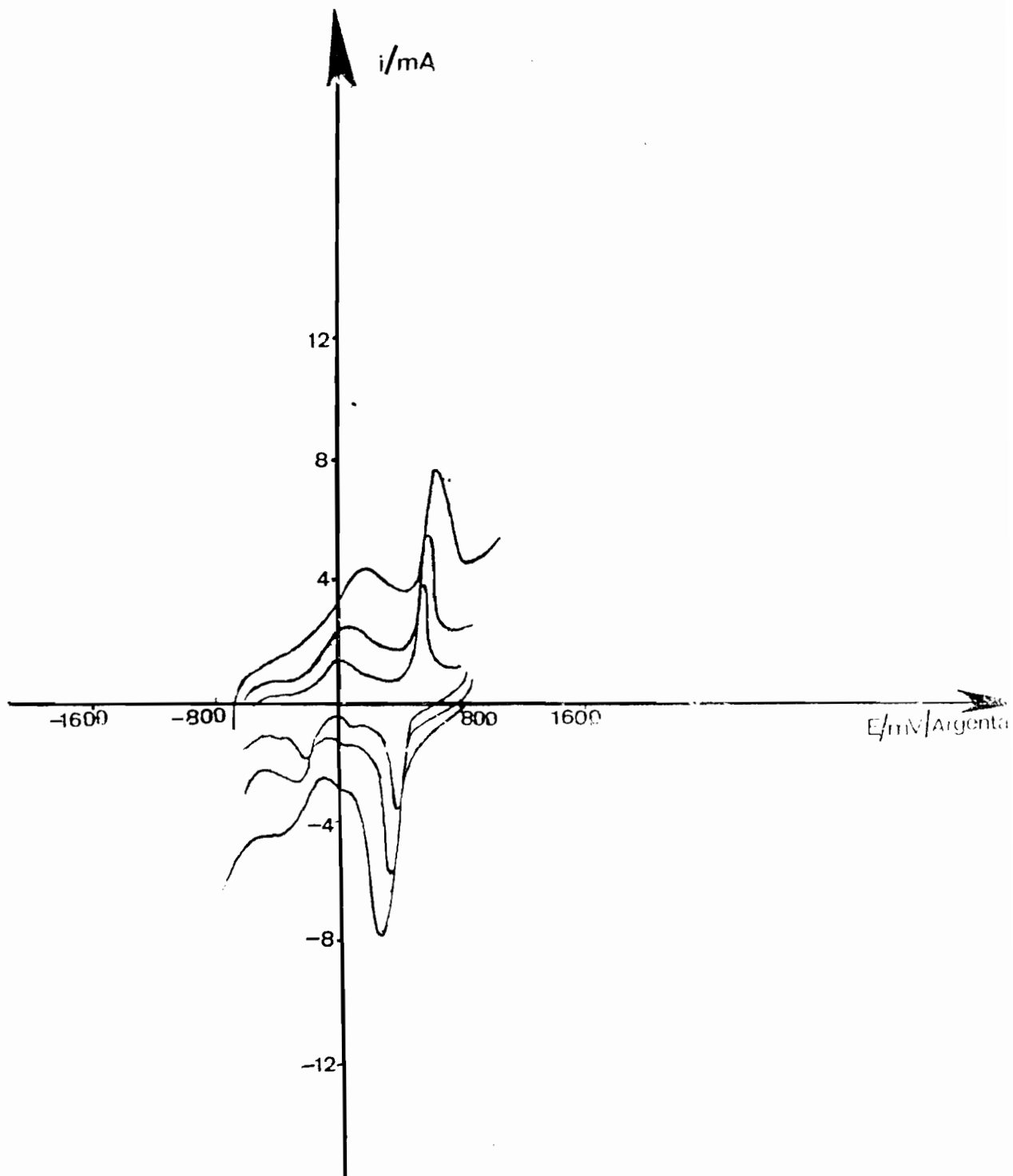


Figure (6)
 Etude chronopotentiométrique du Noir de fumée
 composition: 90 mg de N.F et 10mg de téflon.
 Vitesses de balayage a(4mV/s); b(2mV/s); c(1mV/s)

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ELECTRODE D'ANTHRAQUINONE 9.10 A L'ETAT SOLIDE

Après avoir rappelé les propriétés électrochimiques théoriques du matériau, nous essayerons de préciser le fonctionnement de l'électrode dans le générateur et les caractéristiques physiques et énergétiques de l'électrode en fonction des paramètres de constitution et de conditionnement.

Nous proposerons enfin l'optimisation de l'électrode d'anthraquinone aussi bien sur le plan constitution (nature et proportion des différents constituants) que sur le plan conditionnement (concentration de l'électrolyte et température).

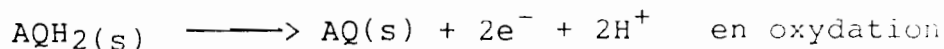
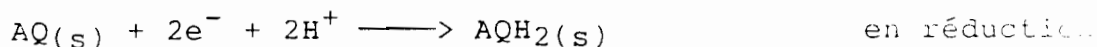
III-1 CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES THEORIQUES DU MATERIAU

Des études précédemment faites ont montré que quelles que soit le pH, le couple anthraquinone / anthraquinol a une solubilité très inférieure à 10 mg/litre, soit $4,8 \cdot 10^{-5}$ mol/l (ce qui est une bonne insolubilité requise) (22).

Le calcul des capacités théoriques conduit à une valeur de 927 Cbs/g M.A pour un mécanisme biélectronique (7).

III 2 FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE

D'une manière générale, on peut considérer que le mécanisme réactionnel des quinones est largement connu en électrochimie (23;24;25). 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 porosité; facteurs pouvant influencer sur les propriétés énergétiques des électrodes.

III 3 CONDUCTIVITE DES ELECTRODES

Nous objectif a été de choisir parmi les deux carbonés dont nous disposions (tableau I-1) celui qui associé à l'antraquinone permettra d'obtenir des échantillons présentant une bonne conductivité électronique.

III 3.2 INFLUENCE DU POURCENTAGE DE TEFLON

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 et de 300 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 est de l'ordre de 2%, valeur au dessous de laquelle nous ne descendrons pas pour l'antraquinone.

III 3.3 INFLUENCE DU POURCENTAGE DE MATIERE ACTIVE

La conductivité de l'antraquinone étant très faible (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.

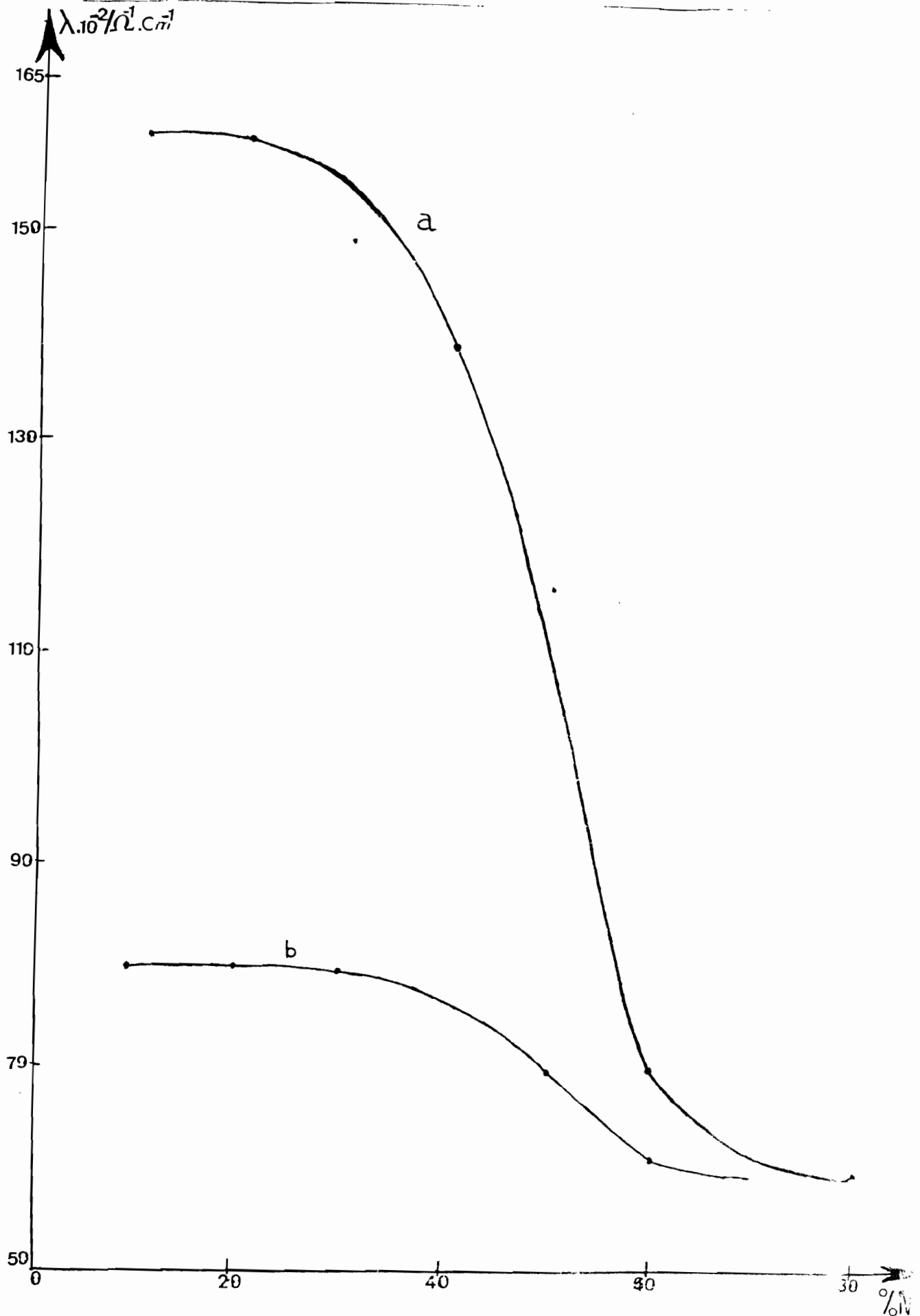
Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés par la figure (7). Les conductivités les plus élevées sont obtenues avec le noir de fumée (N.F), confirmant ainsi des études similaires récentes (26) tableaux(III 1;III 2)

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

f

FIGURE 7

Influence du pourcentage de matière active sur la conductivité électronique des électrodes d'AQ a (noir de fumée); b (noir d'acétylène).



%detè- flon	masse pastille	èpaisseur (mm)	résistance en Ω	$(\cdot 10^2)$ ($\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$)
10		1	0,1	170
20		1,6	0,1	160
30		1,5	0,1	150
40		1,4	0,1	140
50		1,4	1,12	116,66
60		1,4	0,2	70
70		1,3	0,2	61,6
80		1,2	0,2	60

Tableau III 1
Influence du pourcentage de matière active sur la
conductivité électronique avec le N.F

% de téflon	masse pastille	épaisseur (mm)	résistance (Ω)	$\times 10^2$ (cm ⁻¹ Ω^{-1} l)
10		1,6	0,2	85
20		1,6	0,2	80
30		1,6	0,2	80
40		1,4	0,2	70
50		1,4	0,2	70
60		1,3	0,2	61,6
70		1,3	0,2	61.6
80		1,2	0,5	40

Tableau III 2 Influence du pourcentage de matière active sur la conductivité électronique avec le N.A

active.

III 4 RETENTION ELECTROLYTIQUE

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

III 4.1 INFLUENCE DU CONDUCTEUR ELECTRONIQUE

Les mesures ont été effectuées sur des pastilles de 200 mg contenant 2% de téflon. La capacité de rétention électrolytique dépend généralement de la nature du carbone (27;28). Les valeurs obtenues sont pratiquement les mêmes pour les deux conducteurs. On constate en effet que la différence de surface spécifique entre le N.A (58 m²/g) et le N.F (22 m²/g); n'est pas un facteur déterminant sur la porosité des électrodes d'anthraquinone. Ce phénomène peut être lié à la granulométrie et à la forme des grains de ces conducteurs.

III 4.2 INFLUENCE DU POURCENTAGE DE LA MATIERE ACTIVE

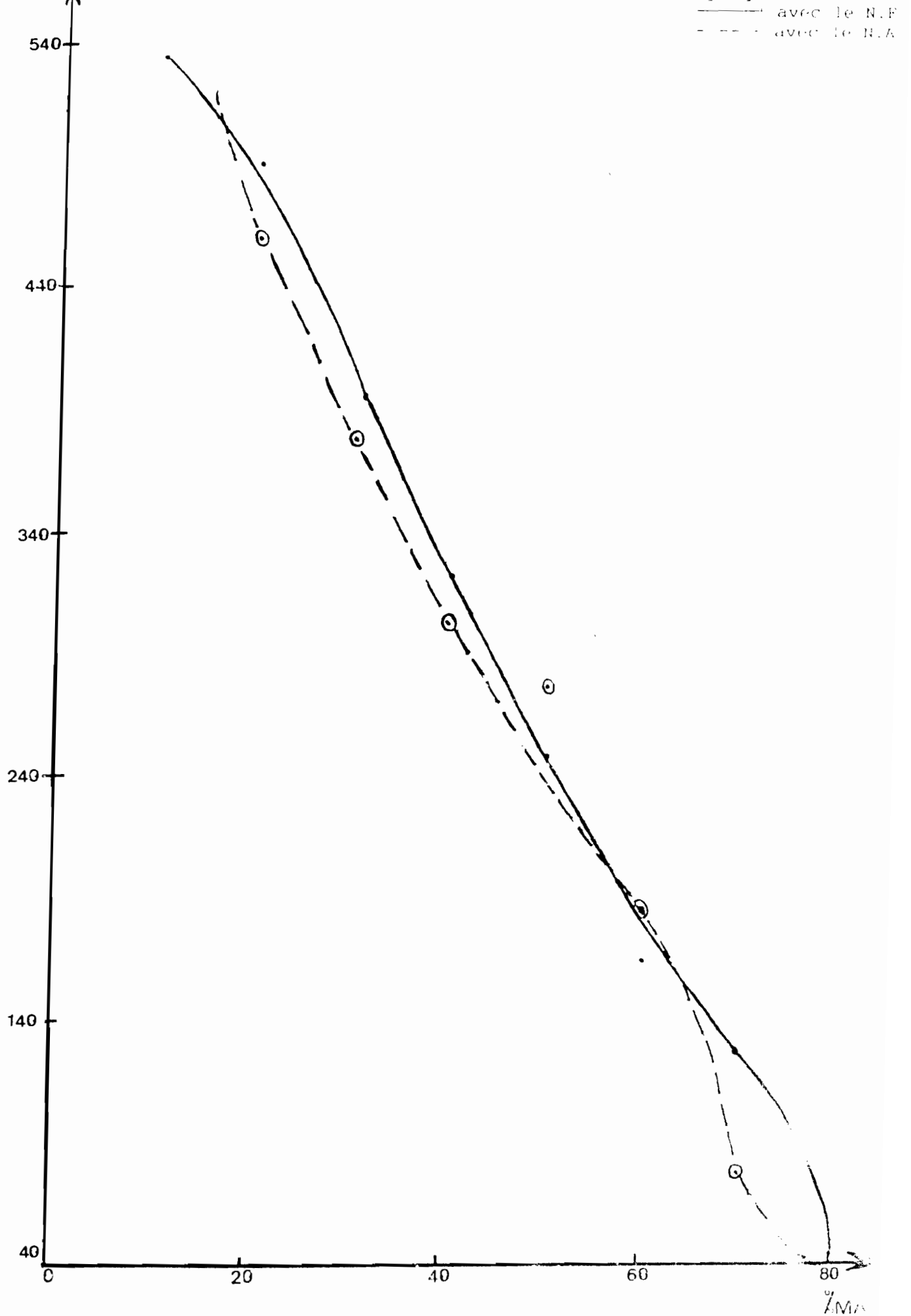
Cette expérience a été menée simultanément avec celle décrite précédemment. En étudiant l'influence du conducteur électronique nous avons fait varier la proportion de matière active dans nos échantillons de 10 à 80%.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure (8) et confirment les observations faites sur ce matériau à savoir que la conductivité électronique diminue avec le pourcentage de matière active (4).

III 4.3 CONCLUSION

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

Figure(8). Influence du pourcentage de matière active sur la rétention électrolytique



III 5 ETUDE CHRONOAMPEROMETRIQUE ET CHRONOPOTENTIOMETRIQUE DES ELECTRODES D'ANTHRAQUINONE (AQ) A BASE DE N.F

III 5.1 ETUDE CHRONOAMPEROMETRIQUE DE L'ELECTRODE (AQ).

On déterminera le potentiel, la réversibilité, ainsi que la capacité faradaïque du matériau.

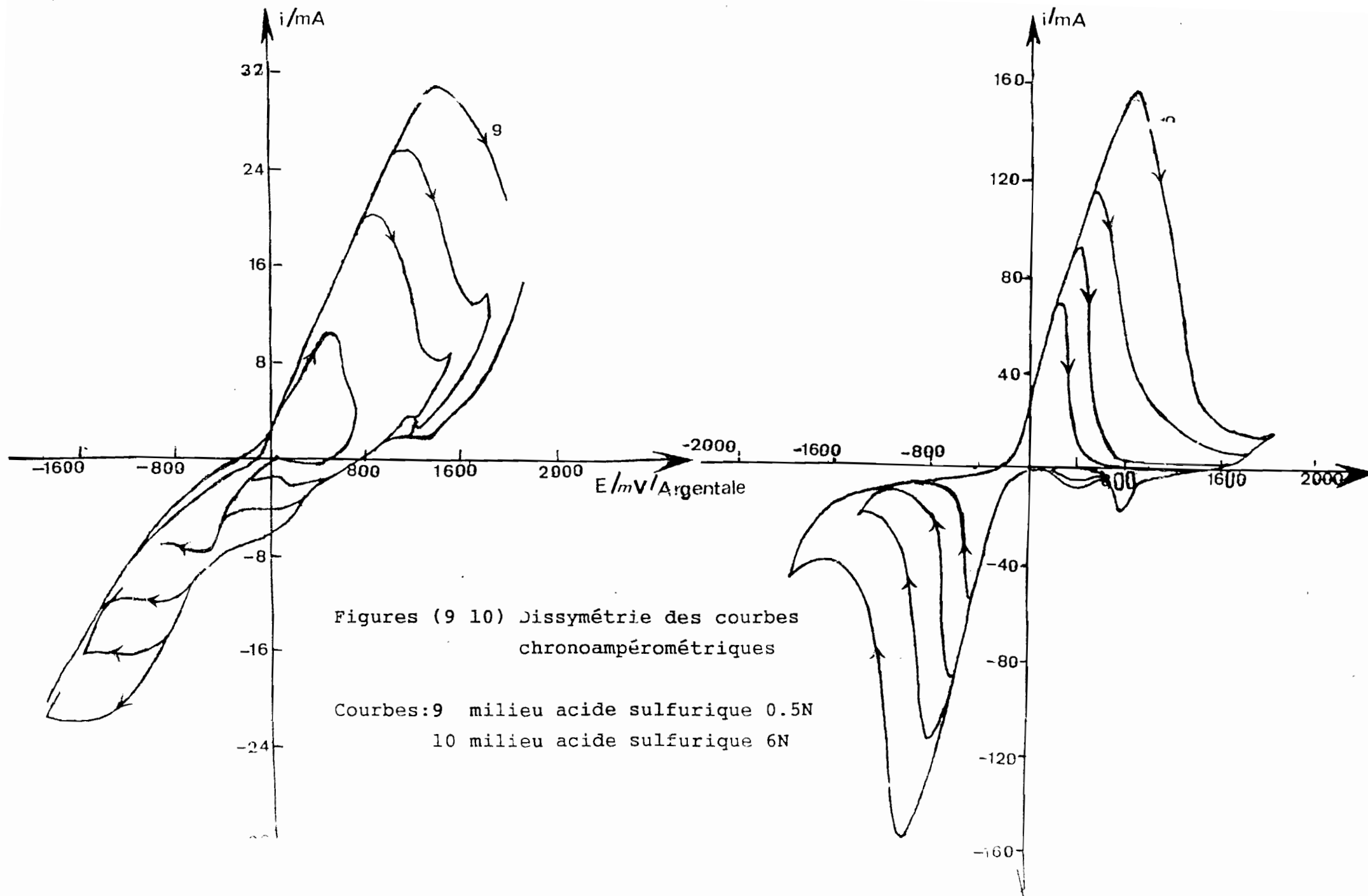
III 5 1 1 Aspect générale et interprétation des courbes chronoampérométriques

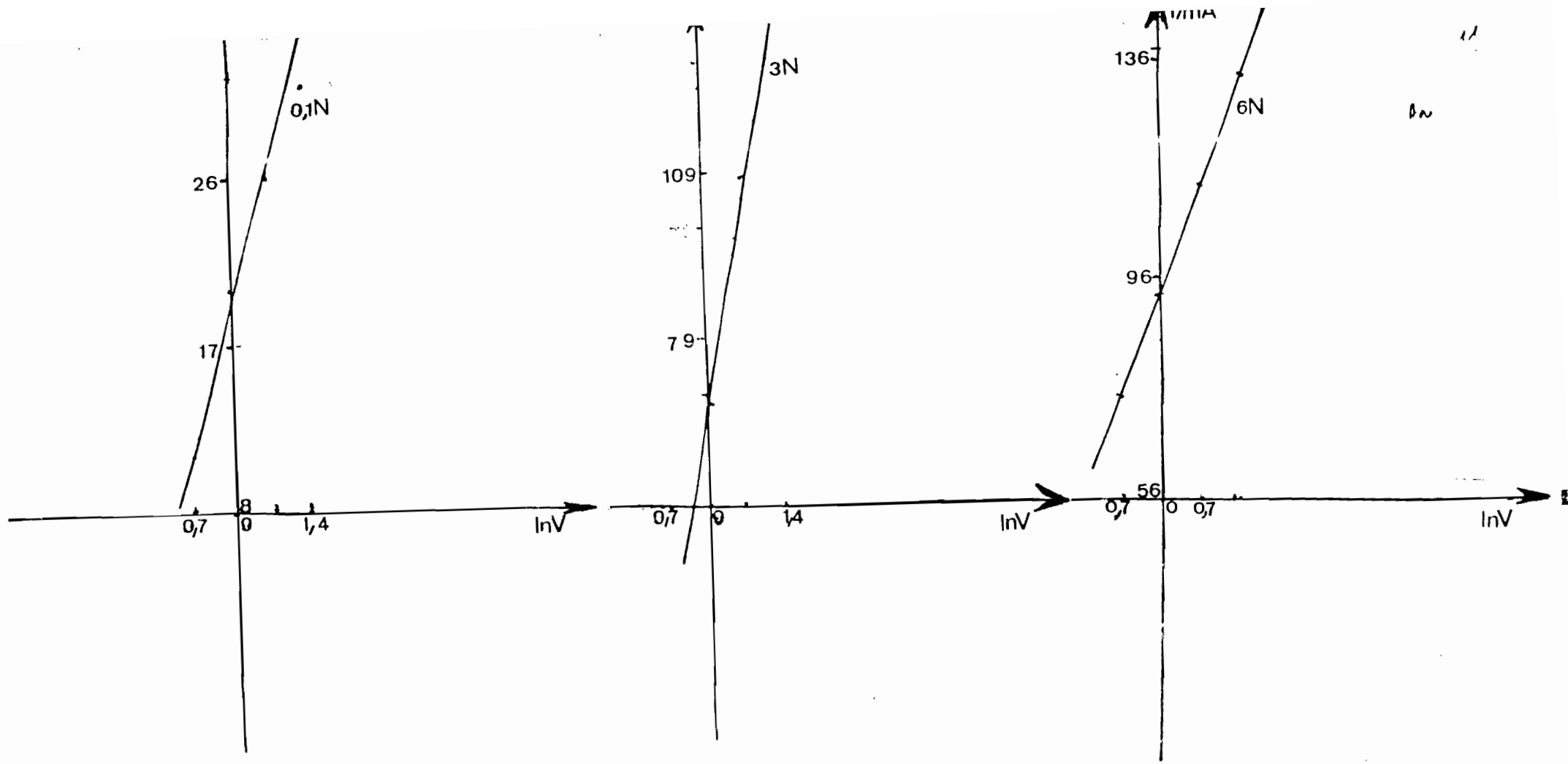
Les tracés des courbes ont été effectués à des vitesses de balayage comprises entre 0,5 et 4 mV/s. Cette gamme se situe dans un domaine où les courants résiduels et les réactions secondaires sont négligeables. Les électrodes contenant 60 mg de matière active dans du N.F sont conditionnées en milieu acide sulfurique de pH variable.

En effet dans notre cas, où plusieurs processus peuvent se dérouler successivement ou simultanément au sein de l'électrode, le tracé des courbes $i = f(E)$ permet de mettre ces processus en évidence. Les courbes correspondantes appelées courbes voltammétriques (où chaque processus se traduit, s'il est suffisamment rapide par rapport à la vitesse de balayage en tension), par un pic d'intensité donnée en fonction de la vitesse de balayage. Ces maximas d'intensité sont obtenus lorsque la vitesse d'apport des espèces électroactives par diffusion à l'électrode compense celle de la transformation électrochimique (29).

En faisant varier la normalité de 0,1 à 6N nous avons mis en évidence l'existence des pics d'intensité jusqu'à des concentrations élevées.

On constate qu'en valeur absolue, l'intensité des pics de réduction est inférieure à celle des pics obtenus en oxydation. Ce phénomène semble être lié à une limitation d'ordre ionique. Ce qui entraîne une dissymétrie des courbes, d'autant plus marquée quand l'acidité du milieu électrolytique est plus faible (Figure 10).





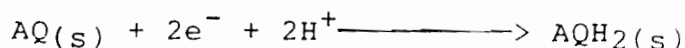
réd

Figure (11) Variation de l'intensité I_p en fonction de la vitesse (V) de balayage dans des milieux électrolytiques variables

Nous avons vérifié que l'intensité des pics de réduction suit la loi $I_p^{\text{red}} = k \cdot \text{Log} \cdot V$, où V est la vitesse de balayage (fig 11). Ce résultat est en accord avec les auteurs (21) pour lesquels $i_p = AV^n$

III 5 1 2 Etude des potentiels caractéristiques des pics

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



$AQ(s)$ et $AQH_2(s)$ symbolisent les formes oxydée et réduite de l'antraquinone.

L'équation de Nernst donnant la tension à intensité nulle est sous la forme :

$$E_{i=0} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} * \ln \frac{a_{AQ}}{a_{AQH_2}} + \frac{RT}{F} * \ln a_{H^+}$$

a_{AQ} et a_{AQH_2} représentent les activités respectives des formes oxydée et réduite. Elles sont constantes et peu différentes de l'unité (7) d'où l'équation précédente reformulée : $E_{i=0} = E^{\circ} + RT/F \text{ Log } a_{H^+}$ E° est le potentiel standard (pH = 0)

On détermine la tension d'équilibre E° , en repérant sur les cycles chronoampérométriques les valeurs obtenues à la traversée de l'axe des tensions. Nous parvenons à trouver en milieu acide 1 et 6N les valeurs respectives de -167 et -167 mV/ECS, valeurs confirmant les résultats de certains auteurs (7).

III 5 1 3 Détermination de la réversibilité et des capacités faradiques du système électrochimique

La détermination des capacités et de la réversibilité électrochimique peut être effectuée par intégration des pics (30;31;32).

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; conséquence d'une bonne réversibilité surtout pour les fortes concentrations du milieu électrolytique; phénomène dû à un apport protonique suffisant.

Une mesure plus précise de la capacité et de la réversibilité sera envisagée dans l'étude chronopotentiométrique.

I 5 2 Etude chronopotentiométrique de l'électrode d'anthraquinone dans le N.F

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

III 5 2 1 Conditions opératoires

La technique utilisée est celle dite pastille, les électrodes ainsi préparées avec l'anthraquinone, le N.F, et 2% de téflon, ont été conditionnées en milieu acide connu.

III 5 2 2 Allure générale des courbes

La méthode consiste à suivre les variations de 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 (fig 12) 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 électrochimiques 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.

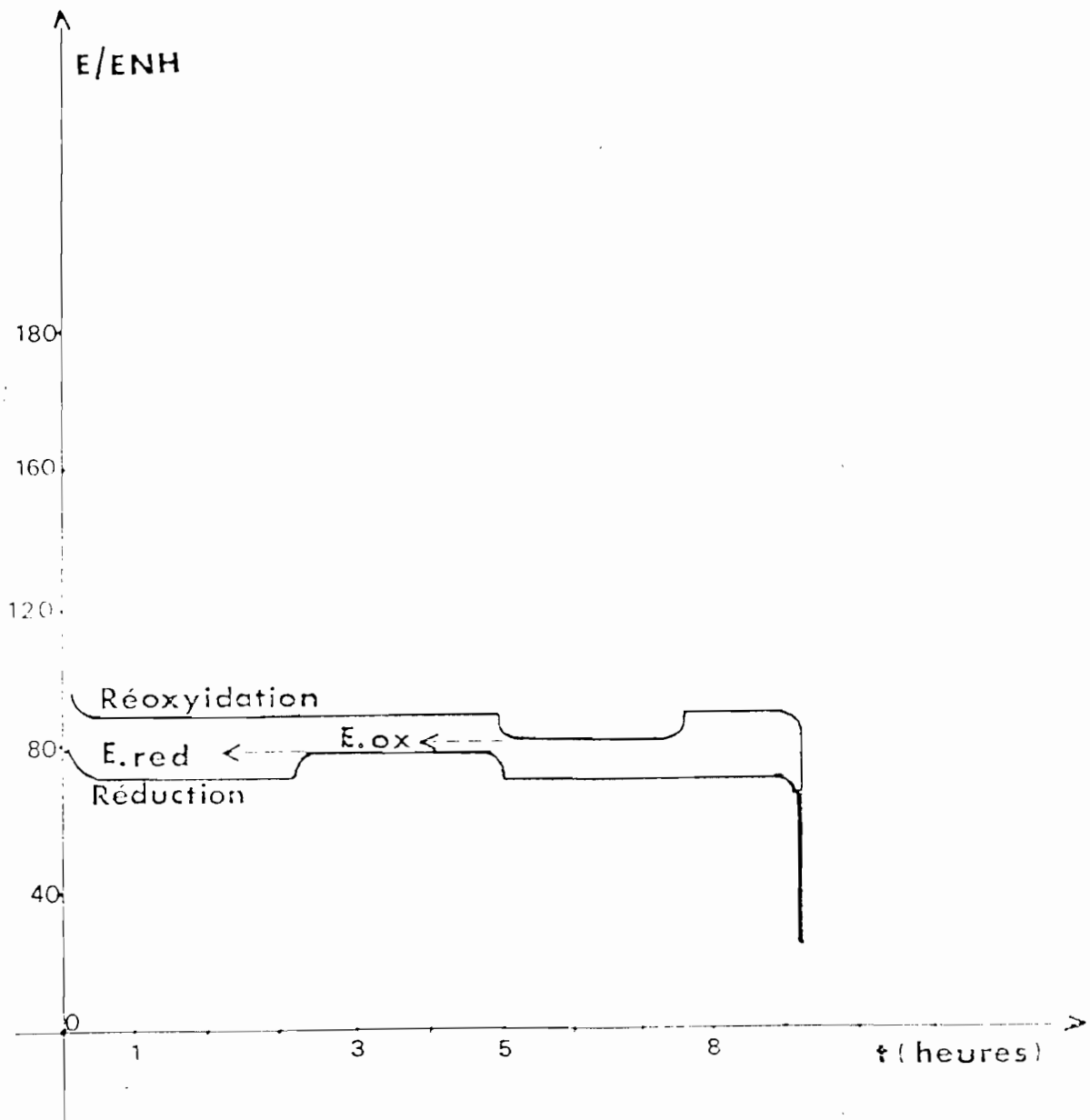


Fig. 12 : Allure générale des courbes chronopotentiométrique

III 5 2 3 Détermination des tensions caractéristiques du système

Lorsque l'électrode est traversée par un courant anodique ou cathodique, les potentiels E_{Ox} et E_{Red} se déduisent du potentiel d'équilibre du système par la relation $E_{Ox} = E^0 + \eta_{Ox}$, $E_{Red} = E^0 - \eta_{Red}$. où η_{Ox} et η_{Red} désignent les valeurs absolues des surtensions en oxydation et 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 peuvent être décomposées en plusieurs termes (33).

$$\eta = \eta_o + \eta_a + \eta_c \quad \text{où } \eta_o \text{ polarisation ohmique}$$

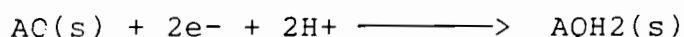
$$\eta_a \text{ polarisation d'activation}$$

$$\eta_c \text{ polarisation de concentration}$$

$\eta_o = Ri$ où R est la résistance de l'électrode et i l'intensité du courant la traversant.

R est de l'ordre du ohm et i est égale à 1 mA ; η_o est alors de l'ordre de 1 mV.

Si le système donne lieu à la réaction suivante



L'équation de NERNST simplifiée dans ces conditions donne

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{F} \log a_{H^+}$$

$E_{i=0}$ est une grandeur facilement accessible et ne dépend plus des différentes polarisations qui demeurent négligeables quand $i = 0$. Elle est liée seulement au pH du milieu électrolytique.

Nous l'obtenons en laissant le potentiel de l'électrode se stabiliser à intensité nulle pendant plusieurs heures à la suite d'une réduction ou d'une oxydation partielle.

A température ambiante l'équation devient :

$$E_{i=0} = E^0 - 0,06.PH ; E^0 \text{ est le potentiel normal}$$

III 5 2 3 Détermination des tensions caractéristiques du système

Lorsque l'électrode est traversée par un courant anodique ou cathodique, les potentiels E_{ox} et E_{red} se déduisent du potentiel d'équilibre du système par la relation $E_{ox} = E^0 + \eta_{ox}$, $E_{red} = E^0 - \eta_{red}$. où η_{ox} et η_{red} désignent les valeurs absolues des surtensions en oxydation et 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 peuvent être décomposées en plusieurs termes (33).

$$\eta = \eta_o + \eta_a + \eta_c \quad \text{où } \eta_o \text{ polarisation ohmique}$$

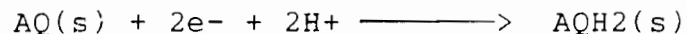
$$\eta_a \text{ polarisation d'activation}$$

$$\eta_c \text{ polarisation de concentration}$$

$\eta_o = Ri$ où R est la résistance de l'électrode et i l'intensité du courant la traversant.

R est de l'ordre du ohm et i est égale à 1 mA ; η_o est alors de l'ordre de 1 mV.

Si le système donne lieu à la réaction suivante



L'équation de NERNST simplifiée dans ces conditions donne

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{F} \log a_{H^+}$$

$E_{i=0}$ est une grandeur facilement accessible et ne dépend plus des différentes polarisations qui demeurent négligeables quand $i = 0$. Elle est liée seulement au pH du milieu électrolytique.

Nous l'obtenons en laissant le potentiel de l'électrode se stabiliser à intensité nulle pendant plusieurs heures à la suite d'une réduction ou d'une oxydation partielle.

A température ambiante l'équation devient :

$$E_{i=0} = E^0 - 0,06 \cdot \text{pH} ; E^0 \text{ est le potentiel normal}$$

caractéristique du système électrochimique. Nous avons trouvé une valeur E^0 de l'ordre de -113 mV/ECS (Figure 13).

Rappelons que $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ où $[\text{H}^+]$ est la concentration protonique de la solution et γ_{\pm} le coefficient d'activité moyen dans une solution d'acide sulfurique de normalité donnée .

III 6 DETERMINATION DE LA CAPACITE DE L'ELECTRODE D'ANTHRAQUINONE

Les courbes chronopotentiométriques $E = f(Q)$ enregistrées, permettent une mesure plus précise de la capacité faradaïque que les courbes chronoampérométriques $i = f(E)$.

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

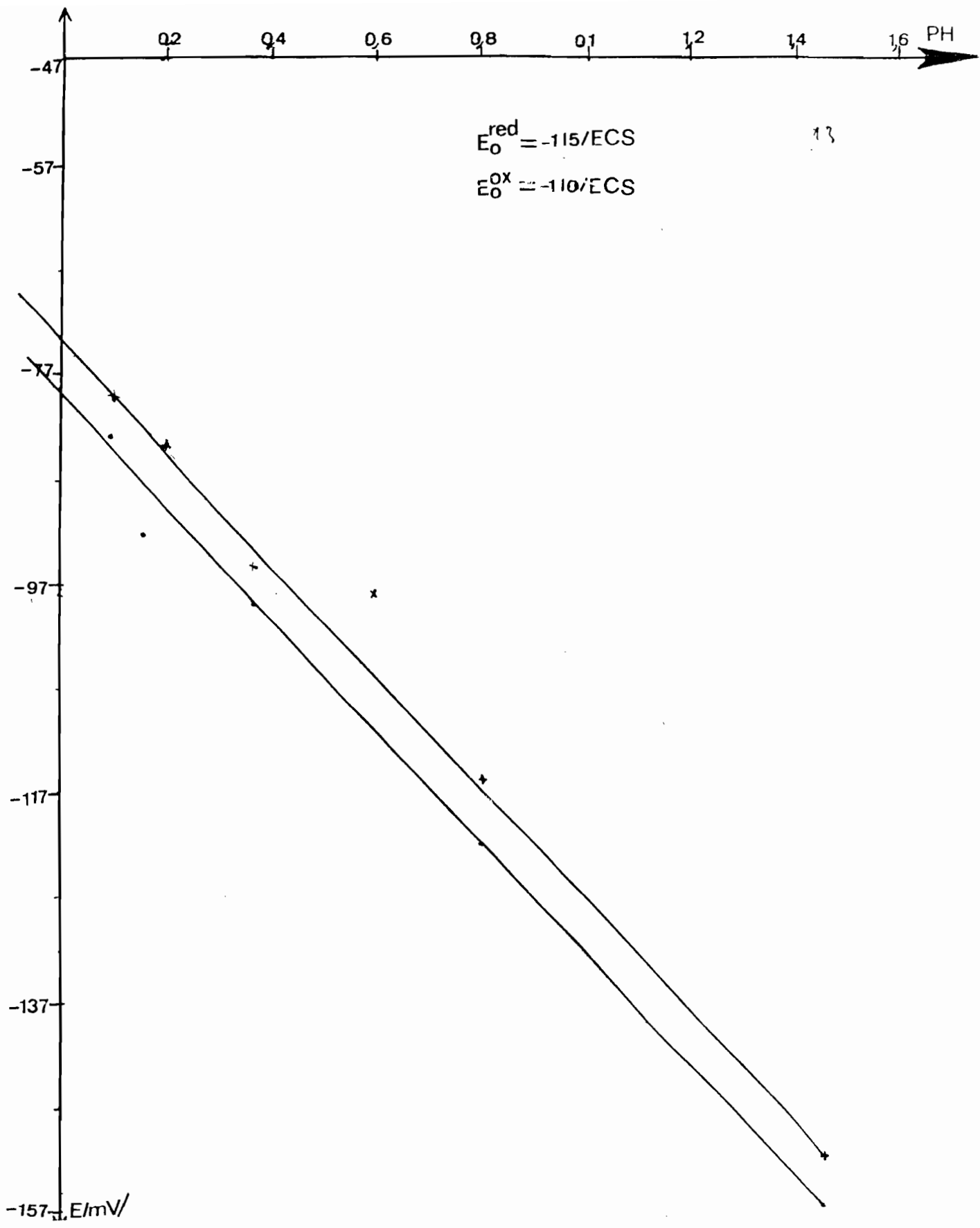
L'influence sur la capacité de réduction de l'anthraquinone, des différents paramètres de constitution et de conditionnement fait l'objet de l'étude suivante.

III 6 1 INFLUENCE DU POURCENTAGE DE MATIERE ACTIVE

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

Les résultats représentés par la figure (14) montrent que la capacité (en coulombs) augmente avec le pourcentage de matière active et passe par un maximum qui a lieu autour de 70% de M.A. La valeur ainsi trouvée confirme exactement celle obtenue par d'autres auteurs (26).

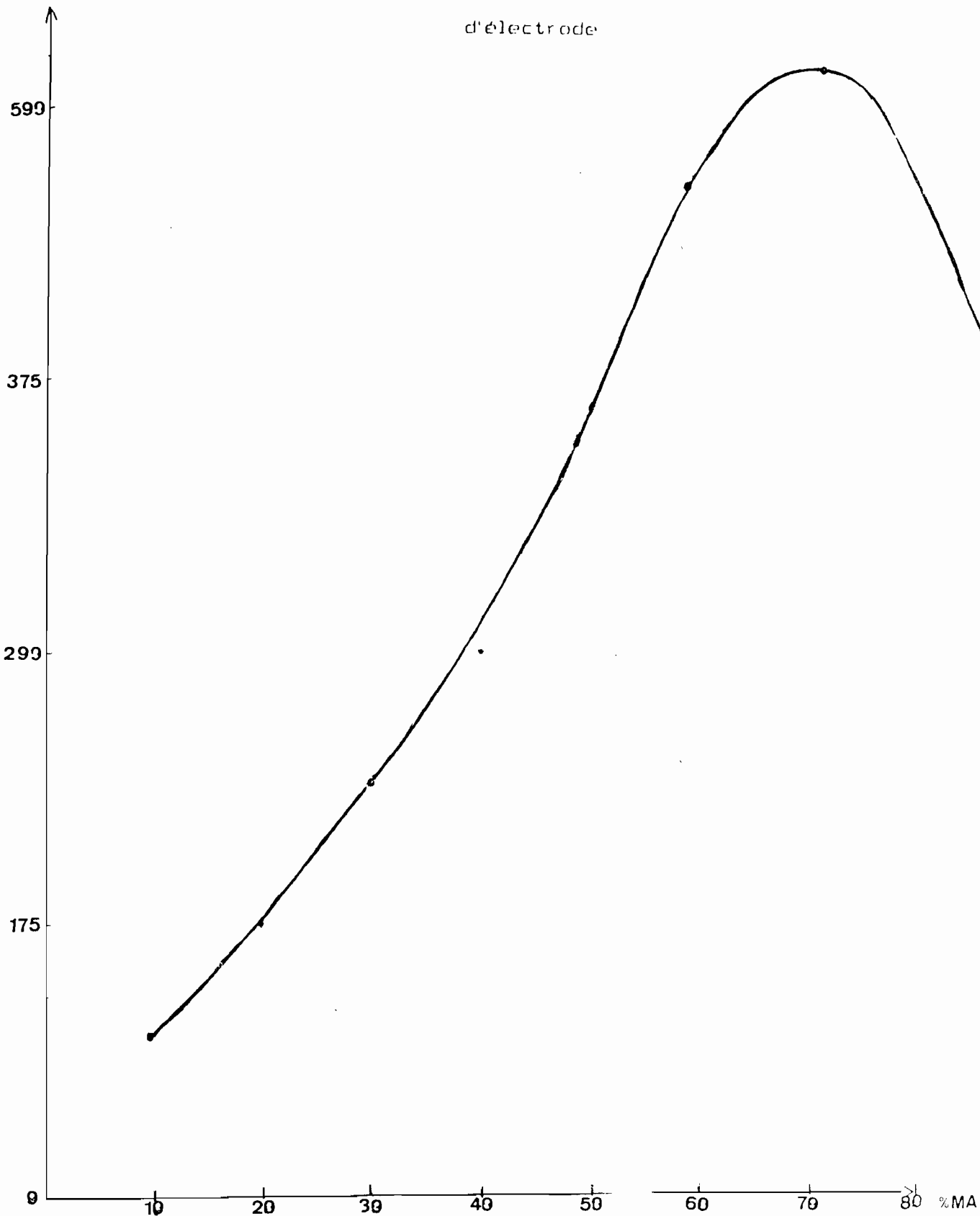
La présence d'un maximum peut être interprétée par la diminution de la conductivité électronique (figure 7) et de la capacité de rétention électrolytique (figure 8) lorsque le pourcentage de matière active augmente. Ces résultats indiquent qu'au delà de 70% de matière active, les conductivités ionique et électronique deviennent insuffisantes pour une bonne



Figure(13) Détermination du potentiel E° des électrodes d'AQ

Capacité de réduction en (libecoulomb)/g

d'électrode



Figure(14) Influence du pourcentage de matière sur la capacité de réduction.

propagation de la réaction électrochimique.

III 6 2 INFLUENCE DU MILIEU ELECTROLYTIQUE

Les tracés effectués en milieu électrolytique d'acidité variable, sur électrode de noir de fumée figure (15) ont mis en évidence une augmentation de la capacité faradique avec la concentration de l'électrolyte. Nos mesures sont effectuées avec des pastilles de 200 mg contenant 70% de matière active 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 III.3) montrent que la capacité enregistrée en réduction passe par un maximum qui a lieu vers 3N (26). On note d'autre part que les capacités enregistrées en réoxydation sont assez voisines de celles obtenues en réduction.

Ces variations et ce maximum s'expliquent par l'augmentation de la viscosité, par la diminution du coefficient d'activité protonique $\gamma_{(H^+)}$ qui présente un minimum autour de 1,5M.

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 (34;35).

III 6 3 REVERSIBILITE DES ELECTRODES D'ANTHRAQUINONE

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

En effet avec une intensité imposée de 1 mA 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 III.3).

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

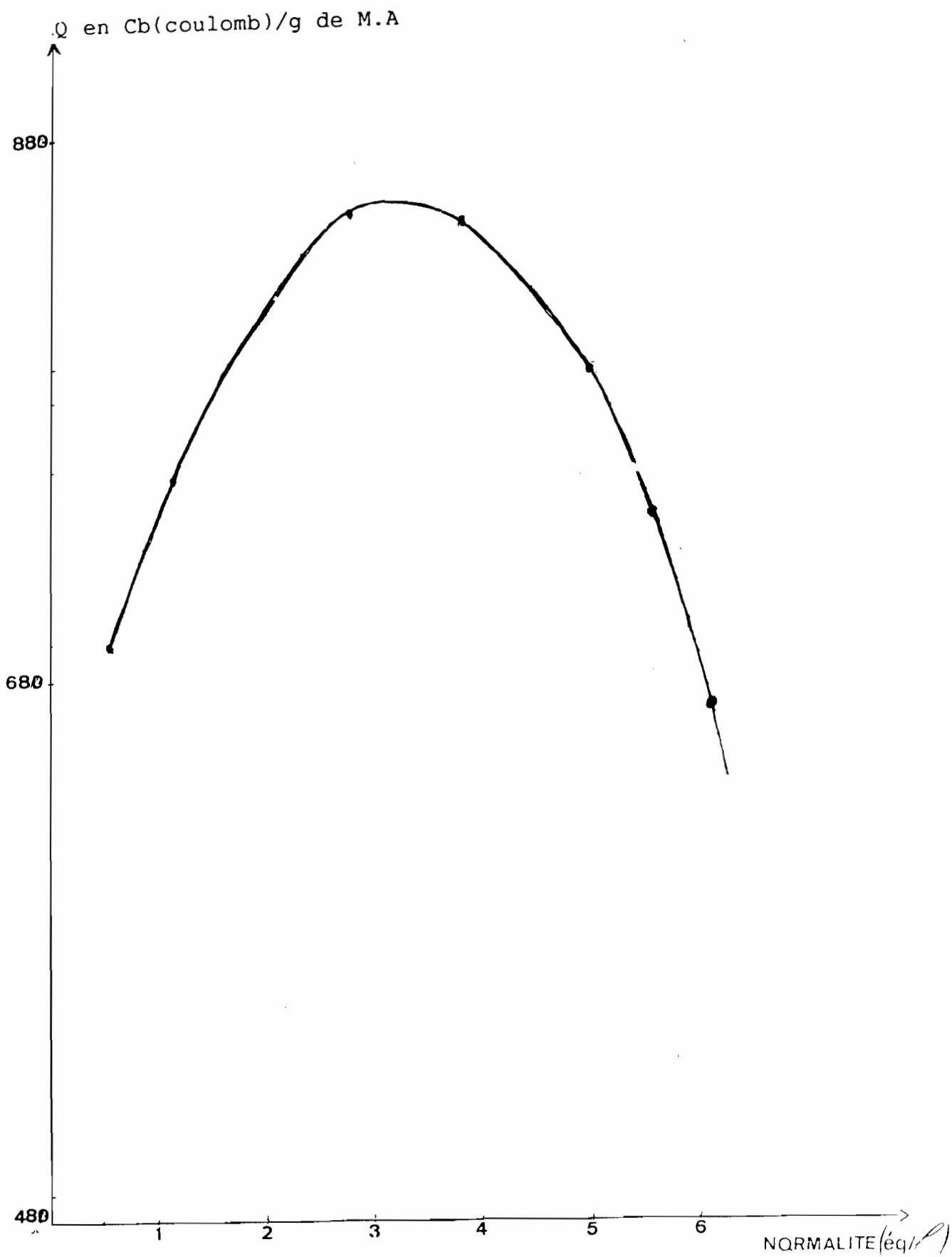


Figure 15 A-Influence de la concentration du milieu électrolytique sur les capacités de réduction.

Tableau III 3 A-Influence de la concentration du milieu électrolytique sur les capacités d'oxydo-réduction.

B-détermination de la réversibilité C_{ox}/C_{red} des électrodes d'AQ

Normalité en éq/l	Capacité de réduction	Capacité de réoxydation	$\frac{Cap.ox.100}{Cap.red}$
0.1	680.7	460.0	68 %
1	758.2	623.0	82 %
2	784.5	664.1	82.5 %
3	854.5	709.4	83 %
4	850.0	582.7	68 %
5	796.7	476.8	61 %
6	490.0	303.1	61 %

les capacités sont exprimées en Cb(coulomb)/g de M.A

potentiel de l'électrode de travail à intensité nulle .

Les résultats obtenus en milieu acide variable sont présentés au tableau(III.4), ces résultats trouvés indiquent que la valeur de ΔE décroît avec l'acidité croissante et confirment ainsi des résultats antérieurs (7).

L'influence de la température sur la capacité a été étudiée par d'autres auteurs, ils indiquent que la capacité de réduction augmente avec la température.

III 6 4 CONSTITUTION DES ELECTRODES OPTIMISEES

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

Du point de vue conductivité électronique le N.F présente de meilleures dispositions que le N A bien qu'ayant une rétention électrolytique voisine de celle de 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 matière active, 28% de NF 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.

concentration équivalent H^+/l	(H^+)	PH	Red $E_{i=0}$	Oxy $E_{i=0}$	Oxy $E_{i=0^-}$	Red $E_{i=0}$
0.1	0.354	1.79	-154	-152	5	
1	0.162	1.11	-120	-116	4	
2	0.137	0.88	-101	-98	3	
3	0.131	0.67	-99	-96	3	
4	0.132	0.60	-92	-90	2	
5	0.141	0.40	-83	-80	3	
6	0.184	0.37	-68	-65	3	

Tableau: III 4 influence de l'acidité sur les valeurs des potentiels à intensité nulle déterminées à partir des courbes chronopotentiométriques

CHAPITRE IV

ETUDE DEL'ELECTRODE DE LA METHYLE ANTHRAQUINONE

Le matériau anodique le plus énergétique répertorié est l'antraquinone 9-10. Ce composé peu soluble en milieu acide peut donc constituer sans aucune transformation préalable l'anode d'un générateur secondaire.

Il demeure cependant intéressant de vérifier si par substitution, il est possible d'accroître ses possibilités énergétiques. Ainsi, nous envisageons dans ce chapitre l'étude comparative de la méthyle anthraquinone et de l'antraquinone. L'augmentation de masse (moléculaire) apporté par le groupement méthyl (CH₃) devrait entraîner pour la méthyle anthraquinone un abaissement du potentiel rédox, abaissement dû à l'effet inductif donneur I⁺ du radical méthyl (CH₃).

La démarche utilisée pour l'étude de ce matériau est identique à celle qui a servi pour l'antraquinone 9-10.

Nous rappelons les caractéristiques électrochimiques théoriques de la matière active, le fonctionnement de l'électrode dans un élément d'accumulateur; avant de déterminer les caractéristiques physiques et énergétiques de nos électrodes. Nous étudierons enfin les critères de reproductibilité et les facteurs nécessaires pour l'obtention d'une électrode optimisée.

IV 1 CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES DE LA MATIERE ACTIVE

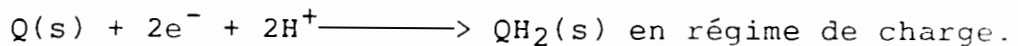
Des études entreprises précédemment (7) ont montré que le couple méthyle anthraquinone/méthyle anthraquinol₉₋₁₀ à une solubilité très faible de l'ordre de $4,5 \cdot 10^{-5}$ mole/l. Les potentiels rédox mesurés en milieu H₂SO₄ une fois normale varient entre -181,5 et -157,5 mV/ECS, valeurs trouvées dans la bibliographie (36) et qui justifient l'intérêt porté à ce couple comme électrode négative dans un élément d'accumulateur.

La capacité théorique de la méthyle anthraquinone dans une

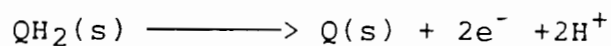
réaction couplée à deux électrons est de 864,5Cb/g de matière active. (37;38).

IV 2 FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE

Comme nous l'avons précisé précédemment, l'électrode devant jouer le rôle d'électrode négative dans l'accumulateur, elle doit être le siège d'une réaction du type:



En réoxydation (décharge) la réaction correspondante est:



Ayant défini le fonctionnement de l'électrode dans l'accumulateur, nous étudions ensuite les propriétés physiques des électrodes à base de méthyle anthraquinone afin de retenir le meilleur conducteur électronique capable de délivrer des performances énergétiques élevées.

IV 3 ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE DES ELECTRODES A BASE DE METHYLE ANTHRAQUINONE

A partir des deux conducteurs électroniques étudiés (NF et NA) avec l'antraquinone, nous cherchons lequel présente avec la méthyle anthraquinone de meilleures dispositions au point de vue conductivité.

IV 3 1 INFLUENCE DU POURCENTAGE DE TEFLON

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

Nous avons travaillé avec des échantillons de 200 mg contenant des masses égales en matière active et en conducteur électronique.

On a fait varier la proportion de téflon de 10% à 0% de la masse de la pastille. Les tableaux (IV.1) et (IV.2)

Tableau M1 Détermination du minimum de téflon
(Avec le N.A)

% de téflon	masse des pastilles (mg)	épaisseur (mm)	résistances (r) (Ω)	conductivité $\lambda 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
10	187,6mg.	1,5	1,8	8,33
5	194,3 mg	1,4	1,3	10,76
4	195,4 mg	1,4	1,2	11,66
2	195,8 mg	1,4	1,1	12,50

Tableau M2 Détermination du minimum
de téflon (avec N.F)

% de téflon	masse pastille mg)	épaisseur (mm)	résistance (Ω)	conductivité $\lambda 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
10	194.6	1.4	1.2	11.6
5	194.5	1.4	1.1	12.7
4	197.8	1.4	1.0	14.0
2	184.5	1.4	0.8	17.5
0	193.5	1.4	0.6	23.0

représentent les valeurs trouvées avec le N.F et le NA. Ces résultats expérimentaux montrent que la conductivité électronique croît quand le pourcentage de téflon diminue. Ce qui confirme nos prévisions. En effet le téflon étant un matériau organique sa conductivité est presque nulle.

IV 3 2 INFLUENCE DU POURCENTAGE DE MATIERE ACTIVE

La conductivité de la méthyle anthraquinone étant très faible, pour un pourcentage de téflon de 0% et pour une quantité de conducteur électronique donnée, un accroissement de la matière active devrait provoquer un gain énergétique sensible. Seulement, il en résulterait une limitation de la conductivité; facteur important dans la transformation électrochimique.

Dans les tableaux (IV.3) et (IV.4) sont représentées les valeurs obtenues quand on fait varier le pourcentage de M.A. de 10% à 80% de la masse des pastilles.

On constate d'une manière générale que la conductivité électronique diminue avec le pourcentage de M.A. d'une part. D'autre part les échantillons à base de N.F. présentent une meilleure conductivité électronique que ceux avec N.A.(figure 17).

IV 4 RETENTION ELECTROLYTIQUE

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

Nous avons utilisé pour mener cette étude, des pastilles de 200 mg contenant 0% de téflon. Les résultats trouvés (tableaux IV.5 et IV.6) varient de 10 à 449,1 mg d'électrolyte/g d'électrode pour les deux conducteurs. Comme

Conducteur électronique: N.A

%de "M.A"	masse pastille (mg)	épaisseur (mm)	résis- tance Ω	conduc- tivité ^λ (10 ²) Ω^{-1} cm ⁻¹
10%	193,4	1,5	0,4	37,5
20%	194,5	1,5	0,4	37,5
30%	194	1,5	0,6	25
40%	195,9	1,4	0,8	16,47
50%	192,8	1,4	1,2	11,66
60%	190	1,3	1,3	10
70%	160	1	1,5	6,66
80%	181,1	1,2	1,4	8;57

Tableau (IV 3) Influence du pourcentage de la matière active sur la conductivité électronique des électrodes

Conducteur électronique: N.F

%de "M.A"	masse pastille en(mg)	épaisseur en(mm)	résis- tance (Ω)	conduc- tivité ($\frac{10^2}{\Omega \text{ cm}}$)
20%	290	2,3	0,1	191,16
30%	292,2	2,1	0,15	140
40%	290	1,9	0,15	126,66
50%	292,2	1,9	0,2	86,36
60%	285	1,8	0,25	72
70%	292,8	1,7	0,3	56,62
80%	291,3	1,7	0,35	48,57

Tableau (IV 4) Influence du pourcentage de M.A.
sur la conductivité électronique

N.F (conducteur électrolytique)

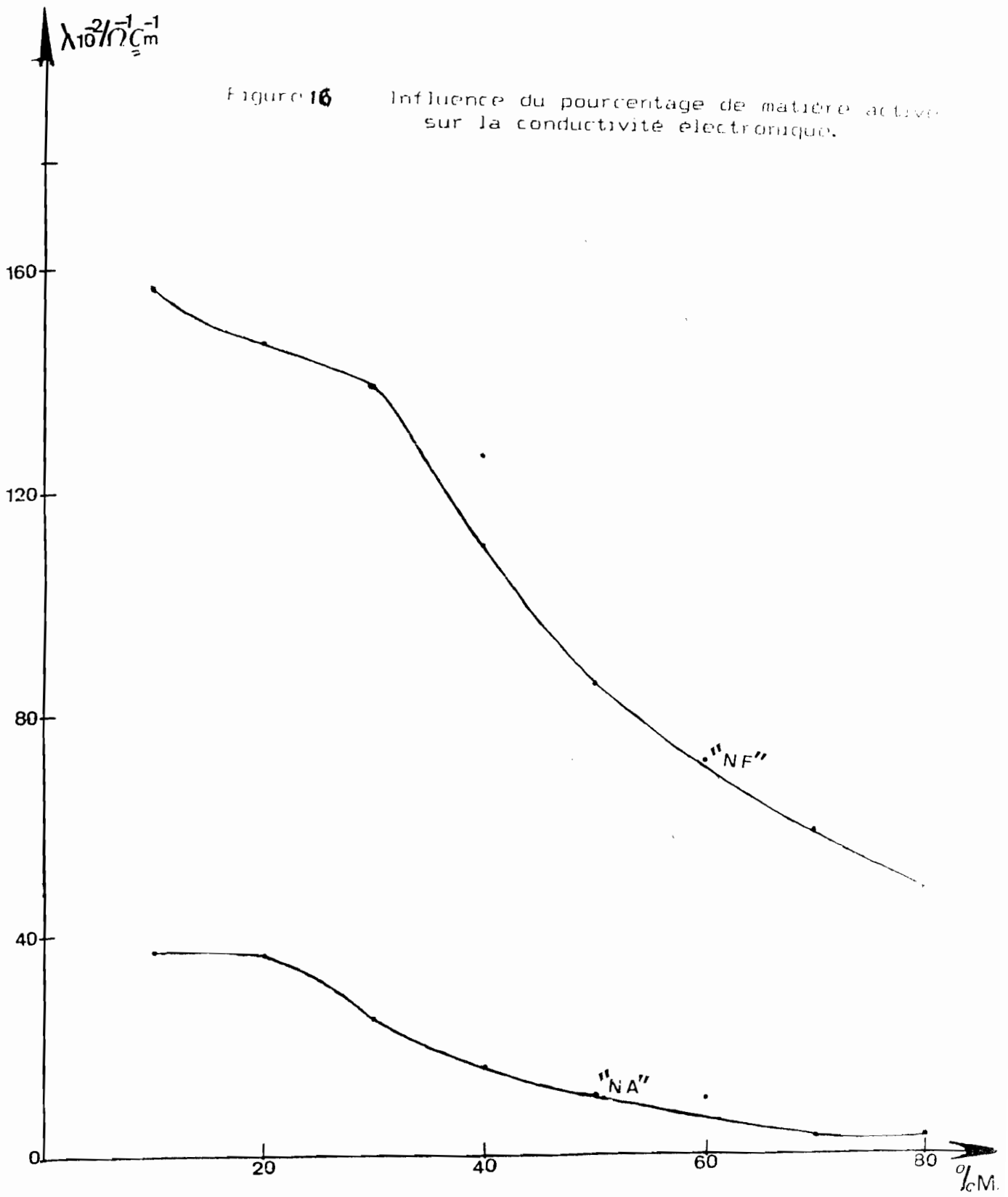
% de M.A	masse pastille sèche M_0 (mg)	masse pastille humide M (mg)	$\frac{M-M_0}{M_0} \cdot 10^3$
10	284,3	412	449,1
20	300	388,6	295,3
30	288,7	327,8	135,4
40	298	334,7	109,7
50	292,1	321,1	99,3
60	285,1	299,2	49,4
70	293,4	302,8	32,4
80	291,9	294,7	9,6

Tableau IV 5 Influence du pourcentage de M.A sur la capacité de rétention électrolytique

N.A (conducteur électronique)

% de M.A	M_0 masse pastille sèche (mg)	M masse pastille humide (mg)	$\frac{M-M_0}{M_0} \cdot 10^3$ (mg/g)
15	192,9	252,2	333,33
25	194,8	244	252,56
35	192,7	218,5	133,88
55	193,4	206,8	64,8
75	186,3	185,3	12,68
85	183,4	185,3	10,35

Tableau IV 6 Influence du pourcentage de M.A sur la capacité de rétention électrolytique



dans le cas de l'antraquinone la surface spécifique ne semble pas déterminer la rétention électrolytique pour ces deux carbones.

Cependant les valeurs trouvées pour l'antraquinone restent supérieures à celles obtenues pour la méthyle anthraquinone, ce qui semble être lié à la structure cristalline de la méthyle anthraquinone par rapport à l'antraquinone.

IV 4 2 INFLUENCE DU POURCENTAGE DE LA M.A

Les essais ont été réalisés sur des pastilles de 200 mg contenant 0% de téflon et dans lesquelles la proportion de M.A. varie de 10% à 80% (figure 17).

La capacité de rétention décroît très rapidement quand le pourcentage de M.A. augmente. Ce qui confirme des observations faites quant à la faible mouillabilité du matériau étudié (7).

IV 4 3 CONCLUSION

L'analyse des résultats montre que le noir de fumé présente de meilleures dispositions du point de vue conductivité et capacité de rétention électrolytique. Son utilisation comme conducteur électronique sera surtout envisagé dans l'étude des propriétés énergétiques de nos électrodes.

IV 5 PROPRIETES ENERGETIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES ELECTRODES

Les grandeurs électrochimiques et énergétiques des composés organiques à l'état solide demeurent respectivement le potentiel électrochimique, la capacité oxydo-réductrice et la réversibilité.

IV 5 1 ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES PAR LA CHRONOAMPEROMETRIE

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

L'allure des courbes rappelle celle des courbes obtenues avec l'antraquinone. Elles s'apparentent à des courbes

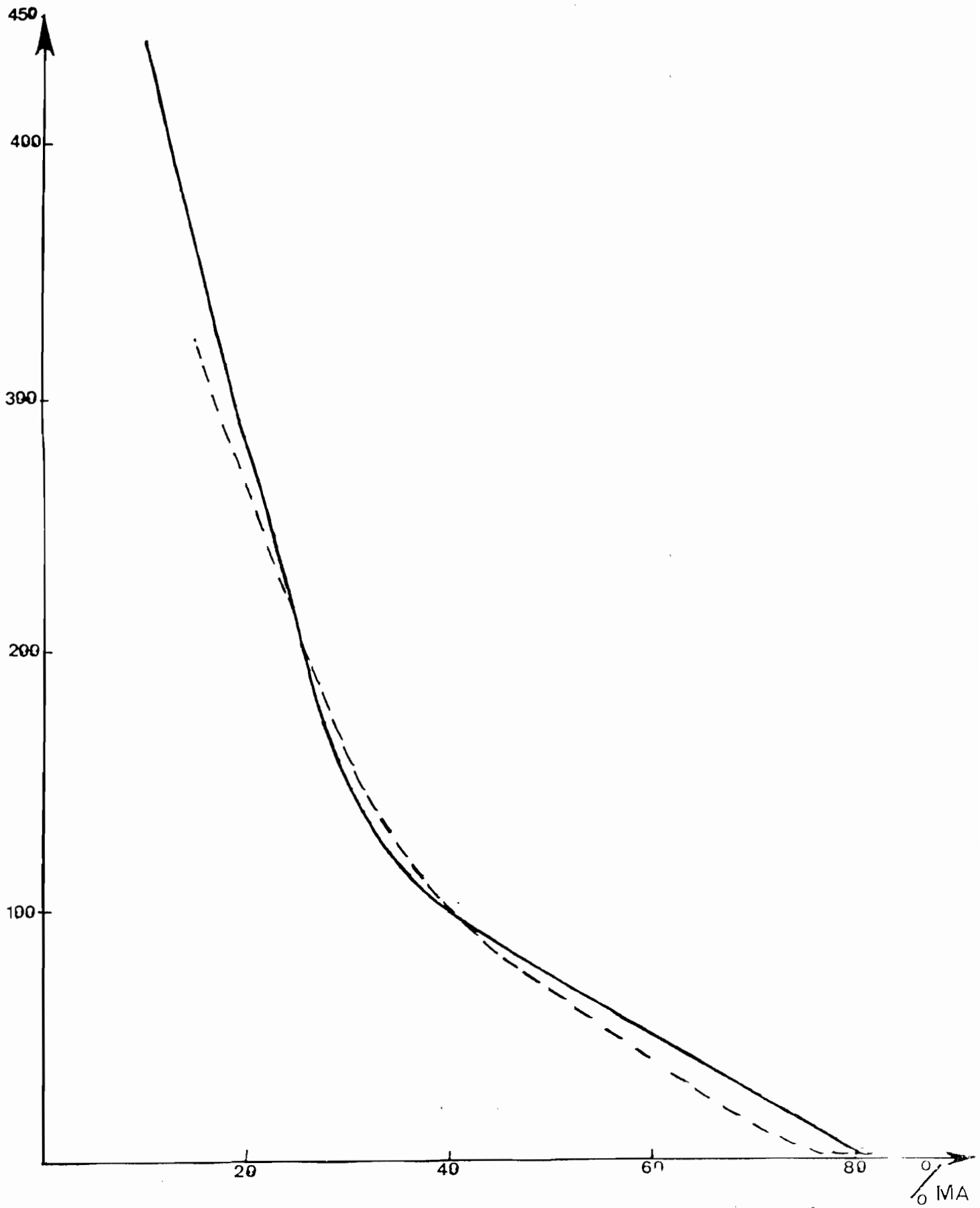


figure 17 Influence du pourcentage de matière active sur la capacité de rétention électrolytique

— avec le N.F.
 - - - avec le N.A.

obtenues lors de réactions électrochimiques dans lesquelles la substance électroactive est adsorbée à la surface de l'électrode de travail (39), où à une électrode en couche mince (40).

La comparaison de nos courbes expérimentales (obtenues avec des échantillons contenant 30% de M.A. dans H₂SO₄ 1,5M et à des vitesses de balayage comprises entre 0,5 et 4 mV/s) avec les courbes théoriques (équation 1) ; montre une compatibilité acceptable.

En première approximation , on peut considérer que l'expression mathématique des courbes est donnée par l'équation suivante:

$$i = i_R + i_p \frac{\exp(E - E^\circ)/2nF/RT}{[1 + \exp(E - E^\circ)/2nF/RT]} \quad (1)$$

Cette équation est établie par plusieurs auteurs (38;39) où i_R est le courant résiduel, faible dans la gamme de vitesse utilisée.

IV 5 1 2 Variation de l'intensité des pics avec la vitesse de balayage

Dans l'équation 1, i_p correspond à l'intensité des pics de réduction ou d'oxydation. L'influence de la vitesse de balayage est représentée par la figure (18) , qui montre que i_p est liée à la vitesse par la relation $i_p = K \cdot \ln(V)$; K est une constante pour une acidité donnée.

Pour une électrode contenant uniquement 30% de M.A., et 70% de N.F.

Nous constatons qu'il existe une dissymétrie entre les pics d'oxydation et de réduction, celle ci est d'autant plus importante que la concentration du milieu électrolytique est faible (Figure 19).

Ce résultat confirme ceux déjà obtenus par KONE(41) et FALL(42) sur des matériaux simulaires

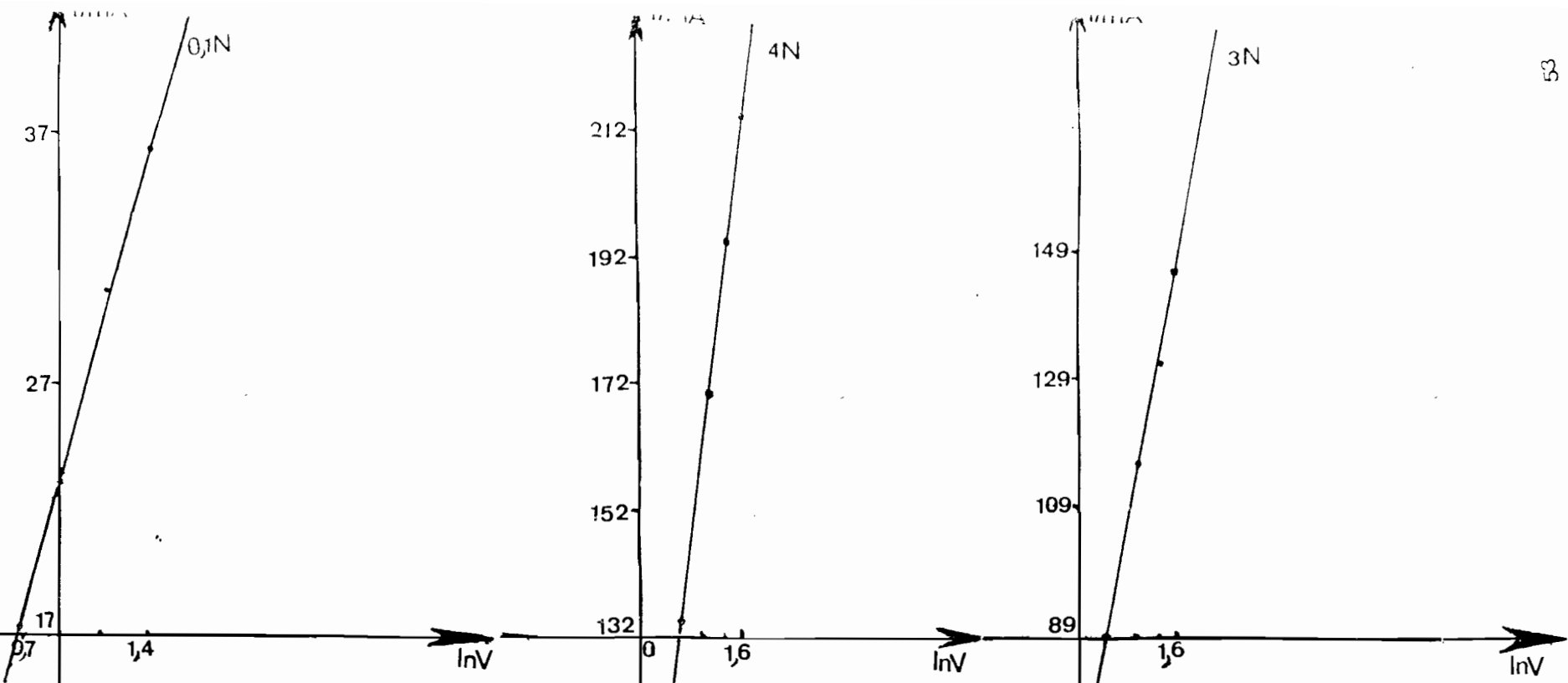
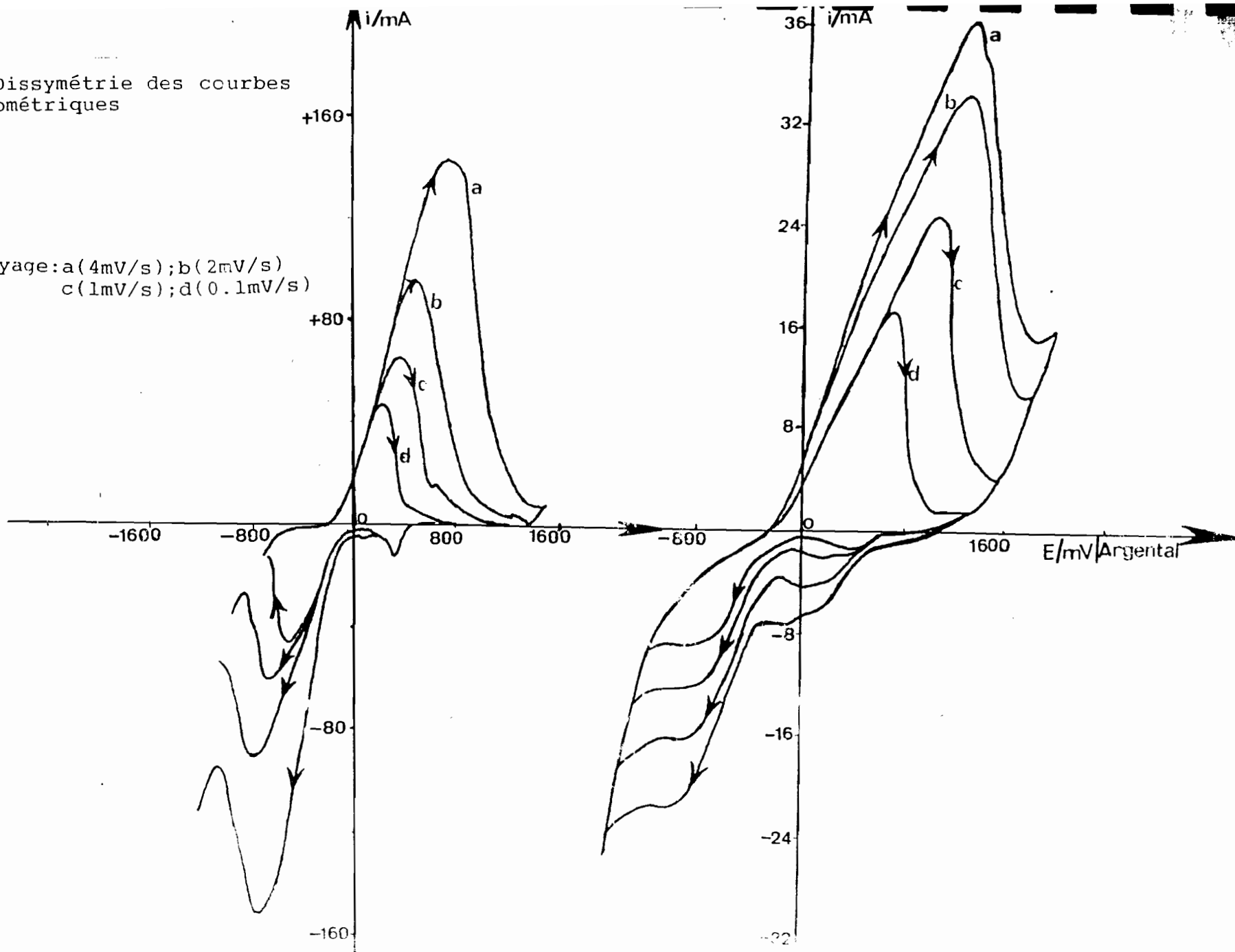


Figure 18 Variation de I_p^{red} en fonction de la vitesse de balayage

Figure 19 Dissymétrie des courbes
chronoampérométriques

Vitesses de balayage: a(4mV/s); b(2mV/s)
c(1mV/s); d(0.1mV/s)



IV 5 1 2 Détermination du potentiel caractéristique du système électrochimique

En vue des applications possibles de la technique que nous décrivons ici, il est nécessaire de préciser le mécanisme de la réaction électrochimique qui a lieu; réaction couplée du type: $Q(s) + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow QH_2(s)$.

Le potentiel E_0 caractéristique du système étudié est approximativement égal à la demi somme des potentiels d'oxydation et de réduction à intensité nulle ($E_{i=0}^{ox}$ et $E_{i=0}^{red}$) pour un conditionnement donné.

Nous obtenons par cette méthode à l'aide de la figure 1: un potentiel E_0 de l'électrode compris entre les valeurs de - 122 et - 127 mV/ECS en milieu sulfurique 3M.

IV 6 ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE DE L'ELECTRODE DE LA METHYLE ANTHRAQUINONE

Nous rappelons que cette méthode consiste à tracer le graphe du potentiel E pris par l'électrode de travail en fonction de son taux de conversion Q exprimé en coulomb par gramme de M.A.; 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 variation brusque du potentiel; variation qui indique un changement de processus électrochimique.

IV 6 1 DETERMINATION DES CAPACITES D'OXYDO-REDUCTION

Le couple méthyle anthraquinone / méthyle anthraquinol devant jouer le rôle de matière active d'électrode négative, il est commercialisé sous sa forme oxydée prête à subir une décharge.

Pour comparer les capacités effectives d'électrode à base de méthyle anthraquinone nous effectuerons des cycles d'oxydo-réduction au cours desquelles les capacités de charge et de décharge seront mesurées.

IV 6 1 1 Influence du pourcentage de M.A.

La teneur en téflon étant nulle dans la pastille, nous nous intéresserons uniquement aux variations des proportions de M.A.

Les capacités enregistrées sont exprimées en Cb/g de M.A. pour mettre en évidence le taux de conversion des processus électrochimiques par rapport à la capacité théorique. Nous avons choisi aussi de les représenter en Cb/g d'électrode.

En faisant varier la proportion de M.A. de 10% à 80%, les capacités obtenues avec le N.F sont représentées par les figures (20;21).

L'examen de ces dernières révèle d'une part que le taux de conversion diminue avec le pourcentage de matière active.

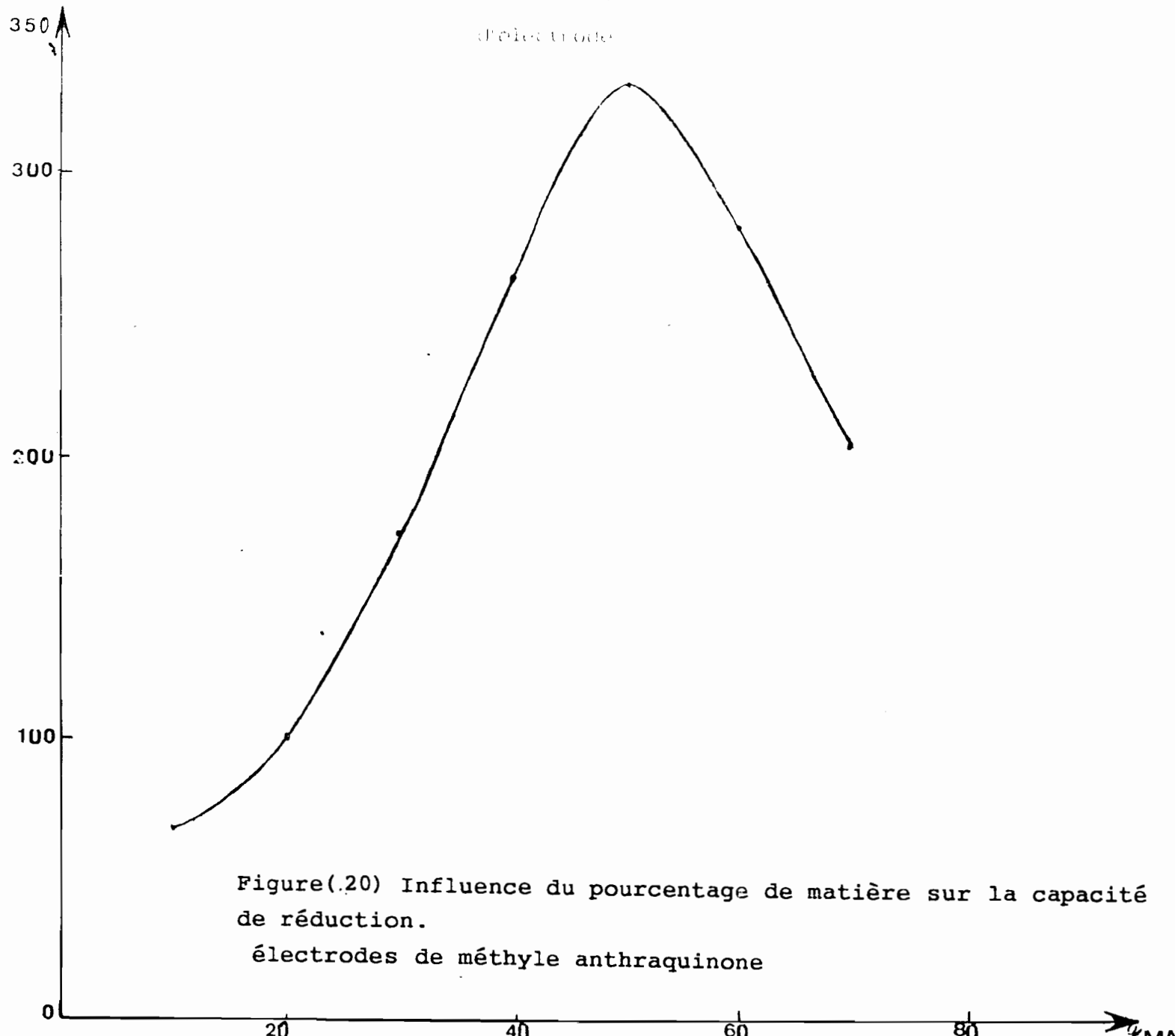
D'autre part que la capacité par gramme d'électrode croît avec le pourcentage de M.A. dans l'électrode et passe par un maximum qui a lieu autour de 50% de M.A. Ces derniers résultats corroborent ceux obtenus avec l'antraquinone.

IL s'avère nécessaire pour obtenir une capacité optimale d'utiliser des pastilles contenant 50% de M.A. et 50% de N.F, au delà de ces limites la conductivité électronique et la rétention électrolytique ne favorisent plus une bonne propagation de la réaction électrochimique.

IV 6 1 2 Influence de l'acidité sur la capacité de réduction

Les mesures effectuées sur des électrodes contenant 50% de M.A., 50% de N.F et sur d'autres contenant 20% de M.A (figure 22) ont mis en évidence que la capacité faradaïque de réduction augmente avec la concentration et passe par un maximum qui a lieu entre de 0,5M et 1M.

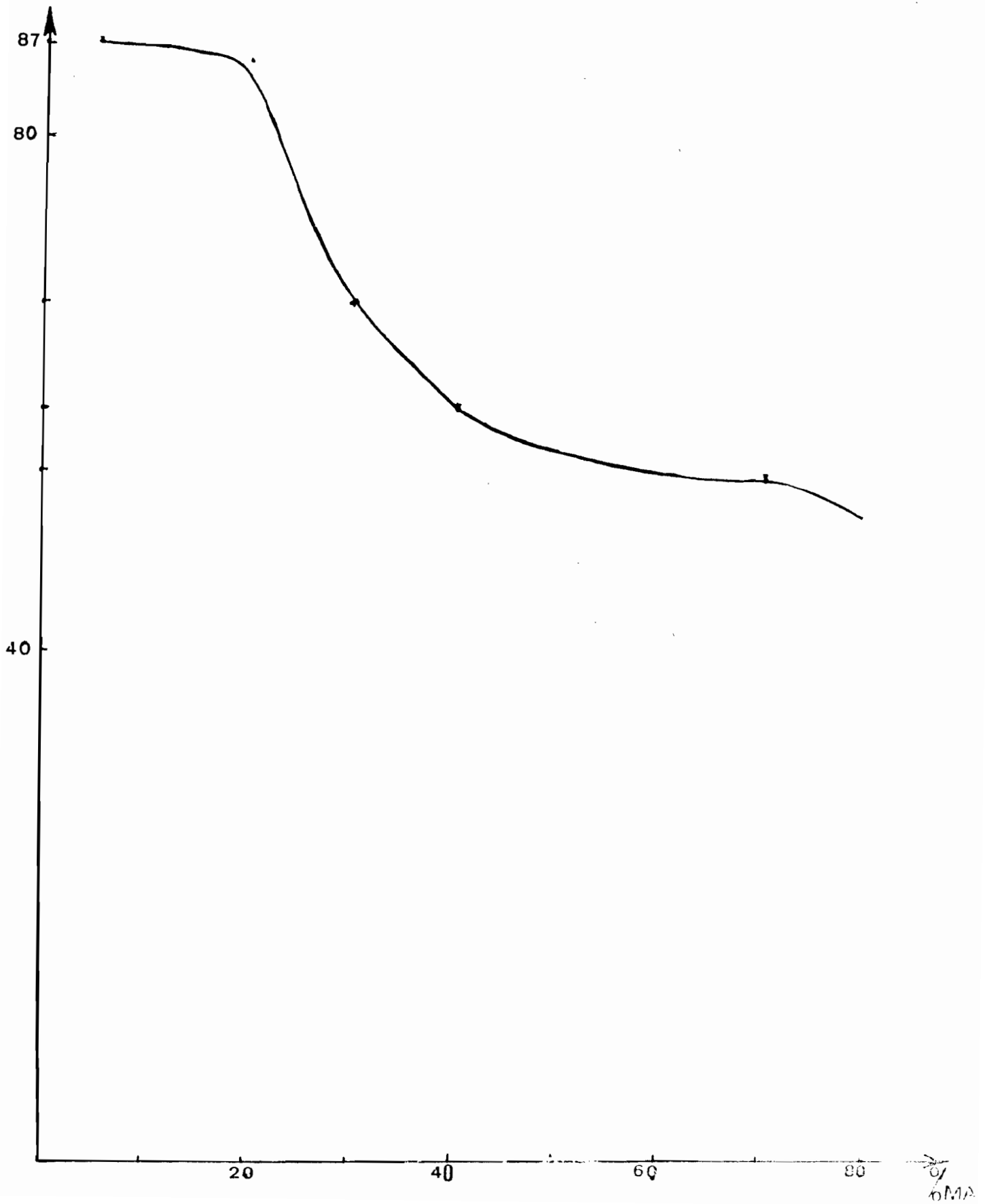
Certes l'augmentation de la capacité en fonction du pH est prévisible en regard de l'apport protonique de plus en plus suffisant; ainsi l'apparition de ce maximum s'explique par la



Figure(.20) Influence du pourcentage de matière sur la capacité de réduction.

électrodes de méthyle anthraquinone

Figure 21 Taux de conversion (Cap réd/Cap théorique)
en fonction du pourcentage de M A



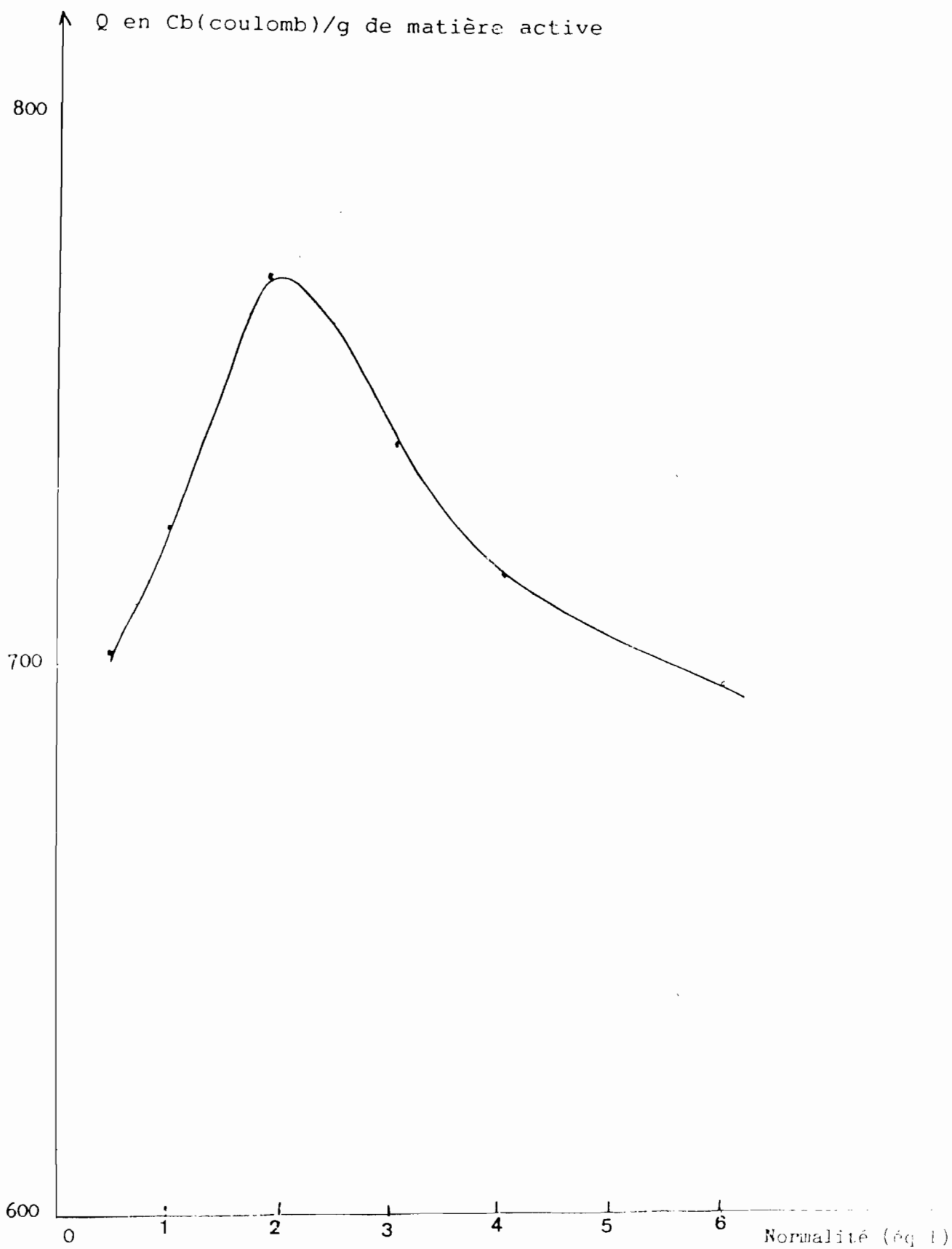


Figure 22 Influence du milieu électrolytique sur la capacité de réduction des électrodes de méthyle anthraquinone composition (50% de M.A;50% deNF

variation du coefficient d'activité qui présente un minimum autour de 1M (43) et d'autre part au film qui se développe sur les électrodes de travail; freinant progressivement tout apport protonique au sein de l'électrode. Toutefois ce phénomène ne nous a pas empêché d'obtenir de forts taux de conversion de la M.A.

IV 6 1 2 A Détermination du potentiel d'équilibre E° du système

Le système électrochimique considéré au paragraphe IV 5 1-2 AQ(s)/AQH₂(s) fait intervenir des ions H⁺ de l'électrolyte. Corrélativement, sa tension dépend du pH du milieu et du rapport des activités de AQ(s) et AQH₂, tension qui s'exprime par:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{AQ(s)}}{a_{AQH_2(s)}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Les activités des formes oxydée et réduite sont sensiblement constantes et peu différentes de l'unité(1). La tension E prend une valeur E_{i=0} à intensité nulle, donnée par

$$E_{i=0} = E^{\circ} - 0,06.PH \quad (A)$$

Le tracé de la droite E_{i=0} en fonction du PH donne le potentiel caractéristique du système E° qui est l'ordonnée à l'origine de l'équation (A). Dans le tableau(IV.7) sont représentées les valeurs de E_{i=0} à différentes valeurs du pH. A partir du deux droites E_{i=0}^{ox} et E_{i=0}^{red} en fonction du pH, nous avons trouvé un potentiel E° de la méthyle anthraquinone compris entre - 115 mV et -120 mV / ECS figure (23) . Ces valeurs confirment nos prévisions quant à l'abaissement de potentiel attendu, abaissement lié à l'effet inductif donneur du groupement méthylique.

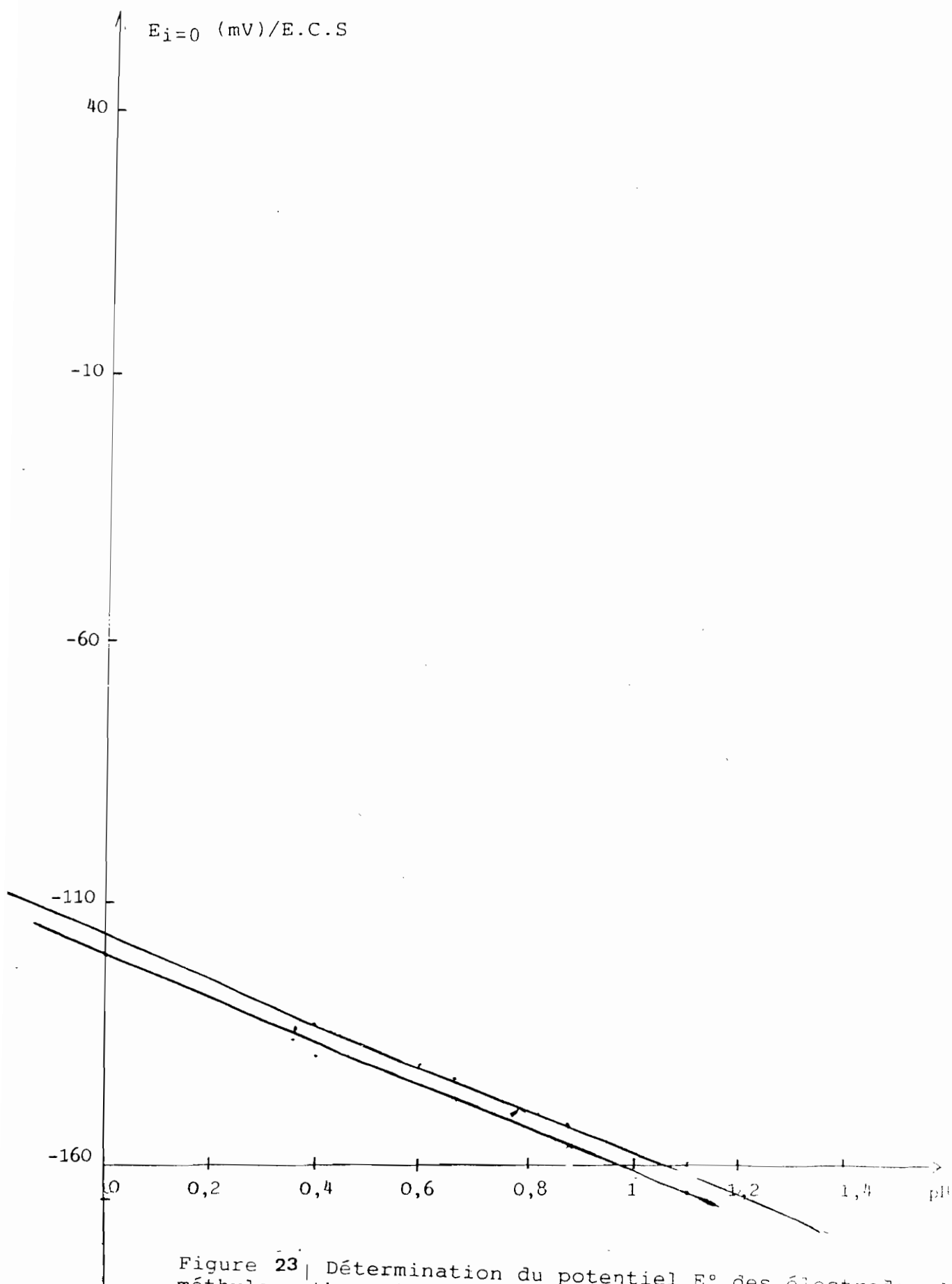


Figure 23 | Détermination du potentiel E° des électrodes de méthyle anthraquinone

E (mV)/E.C.S

Concentrat° Equivalent H ⁺ /l	(H ⁺)	PH (mV)	Red E _{i=0} (mV)	Ox E _{i=0} (mV)
0.1	0.354	1.76	-180	-177
1	0.162	1.11	-165	-162
2	0.137	0.88	-156	-151
3	0.131	0.67	-145	-142
4	0.132	0.60	-142	-140
5	0.141	0.40	-140	-139
6	0.184	0.37	-135	-134

Tableau (IV 7) Influence de l'acidité sur les valeurs des potentiels à intensité nulle

IV 6 1 2 B Détermination de la réversibilité

La réversibilité apparente de la réaction électrochimique est caractérisée par l'étude du rendement (en charge-décharge) et de la différence de potentiel ΔE mesurée entre la charge et la décharge de l'électrode de travail.

*** Rendement en charge-décharge.**

C'est le rapport de la capacité de réoxydation sur la capacité de réduction.

Les expériences ont été réalisées pour différentes proportions de la matière active allant de 10 % à 80 %, avec le N.F. comme conducteur électronique.

Les résultats obtenus pour ces échantillons au cours des cycles d'oxydo-réduction sont présentés dans le tableau (IV.8) et permettent de constater que le rendement augmente avec l'augmentation de la teneur en matière active.

IV 6 1 3 Influence de la température

L'influence de la température sur la capacité de réduction a été étudiée avec des pastilles contenant 50 % de M.A. et 50 % de N.F., dans un milieu acide 1,5M. En faisant varier la température de 35° à 70°C comme l'indique le tableau (IV.9).

On observe conformément à ce qu'on avait observé avec l'antraquinone, que la capacité augmente avec la température.

Il faut noter cependant qu'au delà de 50° C le rendement en charge-décharge est très faible et reste inférieure à 50 %. Ce fait peut être interprété par l'augmentation de la solubilité avec la température.

% de M.A	C _{Ox} (Cb/gél)	C _{réd} (Cb/gél)	(C _{Ox} /C _{réd})*100
10	69,2	40,4	58
20	149,4	97,0	64
30	173,2	114,2	65
40	204,9	148,9	72
50	329,5	244,3	74
60	278,7	241,6	86
70	205,9	188,5	91
80	63,5	62,4	98

Tableau (IV.8) Rendement en charge - décharge
(Capacité de réoxydation/Capacité de réduction)

Température en °C	capacité(Cb/g de M.A) Réd	Capacité(Cb/g de M.A) oxyd
35	622,9	481,22
40	730	560,4
50	796,8	559,9
60	800	514,9

Tableau (IV 9) Influence de la température sur la capacité
d'oxydo-réduction
Electrodes de méthyle anthraquinone
dans H₂SO₄ 1,5M

IV 6 1 4 Constitution de l'électrode optimisée

L'étude des propriétés physiques nous a permis de retenir le N.F comme conducteur électronique dans nos électrodes.

Ces dernières présenteront des caractéristiques énergétiques optimales pour des proportions de 50% de matière active 50% de noir de fumée et conditionnées dans un milieu H_2SO_4 normale à 50°C.

CONCLUSION

Des études préalables (4) ont montré que les couples anthraquinone/ anthraquinol et méthyle anthraquinone/méthyle anthraquinol étaient susceptibles de constituer la matière active d'électrodes négatives de générateur électrochimique.

Le but du 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 structure (nature et proportion des différents constituants) et d'autre part des paramètres de conditionnement (acidité du milieu électrolytique et température de fonctionnement).

Pour les deux couples organiques étudiés, il apparaît que les électrodes possédant les meilleures propriétés sont celles obtenues sous la pression de mise en forme de 6 tonnes par cm² (26) avec la composition suivante:

70% de M.A; 28% de N.F; 2% de téflon pour l'anthraquinone.

50% de M.A; 50% de N.F pour la méthyle anthraquinone.

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 dues à l'effet inductif donneur I⁺ du groupement méthylé (CH₃).

Des études précédentes (26) ont montré (dans le cas de l'anthraquinone) qu'une augmentation de masse molaire de $\Delta M = 14$ g nécessite un abaissement de potentiel de -76 mV pour compenser la baisse de la capacité massique.

Dans le cadre du présent travail nous avons obtenu d'une part, pour l'anthraquinone des capacités faradiques élevées de l'ordre de 854,5 Cb/g de matière active (voir Tableau (III,3)), ces valeurs restent cependant supérieures à celles obtenues avec la méthyle anthraquinone sur électrode optimisée (770, Cb/g de matière active).

Ce résultat expérimental confirme nos prévisions à savoir que l'antraquinone 9-10 est le matériau anodique le plus énergétique répertorié.

D'autre part nous avons vérifié que la substitution joue un rôle sur la valeur du potentiel rédox des électrodes. Les effets de la substitution bien que confirmant nos prévisions, ne permettent pas d'obtenir des puissances massiques supérieures à celles obtenues pour l'antraquinone (GUILLOU et al.). Cet effet est d'ailleurs peu marqué sur l'antraquinone 9-10 étudié:

$E^\circ(\text{méthyle anthraquinone}) = -117\text{mV/ECS}$ et

$E^\circ(\text{antraquinone}) = -113\text{ mV/E.C.S}$, soit une variation de potentiel $\Delta E = -4\text{ mV}$, valeur très inférieure à -76 mV prévue théoriquement.

*****REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*****

- 1 Science et Vie N° 868 janvier (1990) P 94

- (2 à 3) R. GLICKSMANN. CK. MOREHOUSE
J of Electrochem soc
104, 464 1957 (1958) 105,299; 106,288,741. (1959)

- 4 L.T.YU; M.S. BORREDON. JOZEFOWICZ.G DELORGEY ET R.
BUVET; J.Polymer Sc, 16, 2931 1967.

- 5 H.ALT- H. BINDER -A.KOHLING et G.SANDSTEDE
J Electro.Chem. Soc, 12, 1950 (1971)

- 6 G.MATRICALI; M. DIENG; J.F.DUFEU; M.GUILLOU,
CR. Acad. Sc. Paris ; C 301 (1977)

- 7 G. MATRICALI. Thèse de docteur ingénieur (1974) Univ
Paris VI

- 8 A.KERGREIS, Thèse de docteur ès Sciences (1973), Univ
Paris VI

- 9 M. MAGRIELOUARDSERI; O. VITTORI, Electrochimica Acta,
31, 1335 (1986).

- 10 R.N.ADAMS, Electrochemistry at solid electrodes; Marcel
DEKKER; Inc, new; York; P.365 (1969)

- 11 J. CONANT et L.FIESER J of Amer Chem. Soc 46 1857
(1924)

- 12 L.JEFTIC et G. MANNING J of Electroanalyt Chem and
Inter Electrochem. 26 (2-3) 195. (1970)

- 13 H. FURMAN et K. STONE J of Amer Chem Soc. 70 3055
(1949)

- 14 H ALT -H. BINDER -A.KOHLING et G.SANDSTEDE
Electro. chimica. Acta, 17, 873 (1972).
- 15 G. GALLOCHET, Thèse de docteur ès Sciences (1973)
Univ paris VI
- 16 F. CRISTOFINI; R. DE SURVILLE; M. JOZEFOWICZ;
L.T.YU; R.BUVET, CR. Acad. Sc. Paris, C 268 (1969)
- 17 G. MILAZZO
Electrochimie (1969)
- 18 V. SIHVONEN
Ztschr. Elektrochem, 44 (9) 659
- 19 C. WAGNER
Z. Elektrochem 4 (1956)
- 20 J. KLIMBER, B.E CONWAY et H.ANGERSTEIN-KOZLOWSKA
J electroanal. chem. 75, 45 (1977).
- 21 R. VALLOT, A. NDIAYE, A. BURMONI, C. JAKUBOWICZ et
L.T.YU, CR, Acad. Sci. hebdo Série. C 288,69 (1979).
- 22 G. MATRICALI; A. KERGREIS; B. AUCLAIR; M. GUILLOU,
CR. Acad. Sc; Paris . C 829. (1974)
- 23 K. J. VETTER, Z Naturforschung 7a, 328 (1952);8a, 823
(1953)
- 24 L. JEFTIC And G. MANNING, J electroanal. chem. 26, 195
(1970).
- 25 J. K. DOHRMANN and K. J. VETTER, Ber, Bunsenges
phys. chem. 73, 1068 (1969).
- 26 M. M. DIENG Thèse de docteur ingénieur (1978) Univ
Paris XII

- (27 et 28) M. DIENG; G. MATRICALI; J. F. DUFEU; M. GUILLOU
CR. Acad Sc. Paris C 553 et C 607 (1977)
- 29 DELAHAY New Instrumental methody in electro
chemistry (1954)
- 30 R. VALLOT; A. NDIAYE; A. BERMONT; C. JAKUBBOWICZ;
L.T.YU, Electrochimica Acta, 25, 1501-1512
- 31 D. BAUER, M. PH.GALLOCHET Electrochimica Acta,
19, 597 (1974).
- 32 E. LAVIRON; J Electroanal.chem, 52, 395 (1974)
- 33 R. N. ADAMS; Electrochemitry at solid electrodes,
MARCEL. DEKKER; Inc, new york, p. 365, (1969)
- 34 J. M. HALE et R. PARSONS, Trans Faraday Soc 59, 1429
(1963)
R. N. ADAMS, Electrochemistry at solid electrodes, New
York, p 365 (1969)
- 35 M. EIGEN; Angew chem, 3 (1961), 1
J. electroanal. chem 26, 195, 200 (1970)
- 36 A. KERGREIS, B.AUCLAIR et M.GUILLOU
-256/R.G.E, Tome 84, N°4 (1975)
- 37 F. C. ANSON et A. T. HUBBARD, Analyt.chem.38, 58 (1966)
- 38 E. LAVIRON, Bull Soc.chem 1, 3717 (1967)
- 39 S. SRINNIVASAN et E.GILEADI, Electrochim.Acta 11, 321
(1966)
- 40 F. C. ANSON, analyt.chem.33, 1498 (1961)

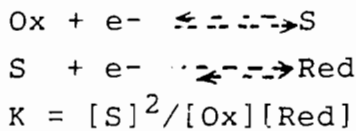
- 41 **ABDOULAYE KONE** Thèse de docteur 3^e Cycle Univ. CHEICK ANTA DIOP Dakar (1991)

- 43 **MODOU FALL** Thèse de docteur Ingénieur Univ. CHEIKH ANTA DIOP Dakar (1991)

- 44 **MODOU FALL** Article sous presse

Annexe 1

Calcul de l'équation des courbes $i = f(E)$ sur une électrode en couche mince dans le cas d'un schéma réactionnel du type



En effet il y a identité entre les conditions de bilan de matière et de décharge en voltampérométrie sur électrode de couche mince et sur électrode ayant adsorbé des composés électroactifs .

Il a été montré dans ces deux cas (38 49) que l'équation des courbes est de la forme:

$$i = A \cdot \frac{\exp(E - E^\circ)nF/RT}{[1 + \exp(E - E^\circ)nF/RT]^2}$$

Cependant les calculs fait par D.BAUER et M.PH . GAILLOCHET ont montré que les courbes obtenues sur électrode à pâte de carbone sont traduites par l'équation suivante:

$$i = i_R + i_p \frac{\exp[E - E^\circ]nF/RT}{[1 + \exp[E - E^\circ]nF/RT]} \quad (1)$$

i_R est le courant résiduel

i_p intensité du courant de pic ; $i_p = K \cdot \ln V$

V vitesse de balayage, K constante = $K(PH)$

E° le potentiel normal de l'électrode

Annexe 2

Influence de la substitution sur la puissance massique

La puissance massique d'un générateur en Wh/Kg est donnée par:

$$P = \frac{(E_C - E_a).1000}{3600.(M_a - M_C)} * 96500$$

E_a et E_c étant les potentiels anodique et cathodique des électrodes du générateur exprimés en volts, M_a et M_c les équivalents grammes de matériaux anodiques et cathodiques.

Afin d'établir les possibilités énergétiques de chaque matériau individuellement, nous avons convenu d'envisager un générateur fictif utilisant le matériau à étudier comme première électrode et une électrode antagoniste virtuelle de masse moléculaire nulle et dont le potentiel électrochimique serait celui de l'eau comme seconde électrode, le milieu électrolytique étant normal en acide sulfurique. dans ces conditions, les puissances théoriques des générateurs fictifs décrits ci-dessus sont données par:

$$P_a = \frac{26800(1,23 - E_a)}{M_a}$$

pour les matériaux cathodiques par:

$$P_c = \frac{26000.E_C}{M_C}$$

D'une manière générale on peut exprimer la puissance massique d'un générateur par la relation:

$$P = \Delta E.C$$

ΔE est la différence de potentiel entre les deux électrodes,

$$C = \frac{26800}{M_a + M_C}$$

La conservation ou l'accroissement de la puissance massique impose que $dP \geq 0$, donc que $C d(\Delta E) \geq - E.C$

c'est à dire $d(\Delta E) \geq -P \frac{dC}{C^2}$

$d(\Delta E) \geq + P.d(1/C)$

Si l'on exprime maintenant l'influence des substituants sur la puissance massique des matériaux anodiques exprimée à l'aide du générateur fictif précédemment décrit, on obtient pour le matériau anodique :

$$dE_a \leq \frac{P}{26800} * dM_a$$

Application: dans le cas de l'antraquinone 9-10 et d'un de ses dérivés la méthyle anthraquinone

$dM_a = 7 \text{ g/mol}$

Puissance massique de l'antraquinone 9-10: $P_a = 277,2 \text{ Wh/Kg}$

$dE_a = -76 \text{ mV}$