

S  
N° d'ordre : 1769

50376  
1996  
131

50376  
1996  
131

THESE  
*présentée à*

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

*en Spectrochimie*

*par*

FREDERIC GAILLARD

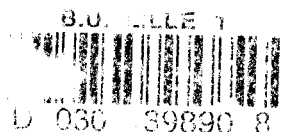
Ingénieur H.E.I



**Etude des mécanismes d'oxydoréduction du  
soufre et des polysulfures en solution par  
l'utilisation de méthodes  
spectroélectrochimiques résolues dans le temps**

*soutenue le 24 Juin 1996, devant la commission d'examen :*

Président : P. DHAMELINCOURT  
Rapporteurs : M. DELAMAR  
G. LE GUILLANTON  
Examineurs : C. DEGRAND  
J. P. LELIEUR  
E. LEVILLAIN



*à Marie,  
à mes parents,  
à Pierre Emmanuel, Marine et Hugo,  
à Virginie,*

*Pour votre amour, votre soutien et votre joie de vivre.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR-HEI, UPR 2631L du CNRS, dirigé par Monsieur Jacques CORSET) dans l'équipe de Chimie-Physique de l'école des Hautes Etudes Industrielles à Lille.*

*Je remercie Monsieur Jean-Pierre LELIEUR, Directeur de recherche au CNRS, de m'avoir accueilli dans son équipe et Monsieur le Professeur Paul DHAMELINCOURT d'avoir accepté de codiriger mon travail.*

*Je remercie toutes les personnes de la commission d'examen et plus particulièrement Messieurs Michel DELAMAR, Professeur à l'Université de Paris VII, et Georges LE GUILLANTON, Directeur de recherche au CNRS, ainsi que Madame Chantal DEGRAND, Directeur de recherche au CNRS, qui ont accepté de faire partie du jury.*

*Je remercie très chaleureusement Eric LEVILLAIN qui a suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt et de passion.*

*Je remercie mes ami(e)s du laboratoire (petit(e)s et grand(e)s) qui ont manifesté de l'intérêt (petit ou grand) pour ce travail.*

*Je remercie Marie-Claire et Paul DHAMELINCOURT pour l'aide qu'ils m'ont apportée en microspectrométrie Raman.*

*Je remercie Monsieur Michel VITTU, Directeur, ainsi que tout le personnel de l'école des Hautes Etudes Industrielles, pour le bon accueil qu'ils m'ont toujours réservé.*

*Je remercie Messieurs José BLANQUART et Pierre MANCINI pour leur participation à la réalisation des cellules spectroélectrochimiques.*

*Un grand merci également à l'équipe de reprographie des COM.ES qui a photocopié ce mémoire.*

*J'ai bénéficié pendant le déroulement de ma thèse d'une bourse de Doctorat pour Ingénieur cofinancée par le CNRS et la Région Nord-Pas de Calais, et d'une prolongation de bourse attribuée par l'école des Hautes Etudes Industrielles. Je les remercie tous de la confiance qu'ils m'ont accordée.*

## INTRODUCTION GENERALE

## CHAPITRE I

## TRAVAUX SPECTROELECTROCHIMIQUES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b><i>I. 1. INTRODUCTION</i></b>	<b>7</b>
<b><i>I. 2. SPECTROPHOTOMETRIE ET ELECTROCHIMIE : DES PHOTOMULTI- PLICATEURS AUX DETECTEURS MULTICANAUX</i></b>	<b>7</b>
<b><i>I. 2. 1. Les premiers travaux : utilisation d'électrodes optiquement transparentes</i></b>	<b>7</b>
<b><i>I. 2. 2. L'apparition des spectrophotomètres à balayage rapide</i></b>	<b>9</b>
<b><i>I. 2. 3. L'essor des détections multicanaux</i></b>	<b>11</b>
<b><i>I. 2. 4. Montages à fibres optiques : nouvelles perspectives</i></b>	<b>13</b>
<b><i>I. 2. 5. Expériences réalisées à températures variables</i></b>	<b>16</b>
<b><i>I. 3. COUPLAGE DE LA SPECTROMETRIE RAMAN A L'ELECTROCHIMIE</i></b>	<b>16</b>
<b><i>I. 4. CONCLUSION</i></b>	<b>18</b>
<b><i>I. 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i></b>	<b>19</b>

## CHAPITRE II

## METHODES EXPERIMENTALES

<b><i>II. 1. INTRODUCTION</i></b>	<b>25</b>
<b><i>II. 2. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE</i></b>	<b>25</b>
<b><i>II. 2. 1. Schéma synoptique du montage de spectroélectrochimie</i></b>	<b>25</b>
<b><i>II. 2. 2. La cellule</i></b>	<b>26</b>
<b><i>II. 2. 3. Spectrophotométrie à détection multicanale</i></b>	<b>27</b>
<b><i>2. 3. 1. Fonctionnement de la barrette de photodiodes en régime d'intégration</i></b>	<b>29</b>
<b><i>2. 3. 2. Paramètres à fixer lors de la réalisation d'une expérience</i></b>	<b>32</b>
<b><i>II. 2. 4. La source</i></b>	<b>32</b>



<b>II. 2. 5. Potentiostat</b>	<b>33</b>
<b>II. 3. SYNCHRONISATION DE L'ENREGISTREMENT DES SPECTRES AVEC LE VOLTAMMOGRAMME</b>	<b>33</b>
<b>II. 4. RELATIONS THEORIQUES ENTRE LA MESURE D'ABSORBANCE ET LA MESURE ELECTROCHIMIQUE</b>	<b>34</b>
<b>II. 4. 1. Cas général</b>	<b>34</b>
<b>II. 4. 2. Cas de la diffusion plane semi-infinie</b>	<b>36</b>
4. 2. 1. Principe de la voltampérométrie cyclique	37
4. 2. 2. Exemple du transfert réversible	37
4. 2. 3. Exemple d'un mécanisme EC	38
<b>II. 4. 3. Voltampérométrie cyclique en couche mince</b>	<b>41</b>
4. 3. 1. Principe de la voltampérométrie cyclique en couche mince	41
4. 3. 2. Exemple du transfert électronique infiniment rapide	43
<b>II. 5. TRAITEMENT DES DONNEES</b>	<b>44</b>
<b>II. 5. 1. Calcul des absorbances en fonction du temps</b>	<b>44</b>
<b>II. 5. 2. Calcul de la variation d'absorbance en fonction du temps</b>	<b>45</b>
<b>II. 6. TECHNIQUES DE SIMULATION</b>	<b>45</b>
<b>II. 7. CONCLUSION</b>	<b>47</b>
<b>II. 8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>47</b>

### CHAPITRE III

#### ETUDE SPECTROELECTROCHIMIQUE D'UN CAS SIMPLE : REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU METHYLVILOGENE DANS L'EAU

<b>III. 1. INTRODUCTION</b>	<b>51</b>
<b>III. 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>52</b>
<b>III. 3. PREPARATION DES SOLUTIONS DE METHYLVILOGENE</b>	<b>55</b>
<b>III. 4. MECANISME ELECTROCHIMIQUE DE LA REDUCTION DU METHYLVILOGENE</b>	<b>57</b>
<b>III. 5. RESULTATS EXPERIMENTAUX - ETUDE QUALITATIVE</b>	<b>59</b>



<b>III. 5. 1. Voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie d'une solution 1 mM</b>	<b>59</b>
<b>III. 5. 2. Voltampérométrie cyclique en couche mince d'une solution 20 mM</b>	<b>63</b>
<b>III. 6. RESULTATS EXPERIMENTAUX - ETUDE QUANTITATIVE</b>	<b>63</b>
<b>III. 6. 1. Voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie d'une solution 1 mM</b>	<b>63</b>
6. 1. 1. <i>Approximation du transfert réversible infiniment rapide</i>	63
6. 1. 2. <i>Calcul de <math>D_{Ox}^{1/2} \epsilon_R</math></i>	63
6. 1. 3. <i>Détermination de <math>\epsilon_{MV^+}</math></i>	67
<b>III. 6. 2. Voltampérométrie cyclique en couche mince d'une solution 20 mM</b>	<b>68</b>
6. 2. 1. <i>Etude du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage pour une distance électrode-fenêtre optique (<math>\ell</math>) fixée</i>	68
a) <i>Hypothèse du transfert électronique infiniment rapide</i>	68
b) <i>Calcul de <math>\epsilon_{(MV^+)_2}</math></i>	69
c) <i>Détermination de <math>\ell</math> (2<sup>ème</sup> méthode)</i>	70
6. 2. 2. <i>Etude en fonction de l'épaisseur <math>\ell</math> à vitesse de balayage fixée</i>	70
6. 2. 3. <i>Discussion</i>	71
<b>III. 7. CONCLUSION</b>	<b>72</b>
<b>III. 8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>72</b>

## CHAPITRE IV

### ETUDE SPECTROELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS LE DIMETHYLFORMAMIDE

<b>IV. 1. INTRODUCTION</b>	<b>79</b>
<b>IV. 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>80</b>
<b>IV. 2. 1. Etude spectroscopique des solutions de soufre et de polysulfures</b>	<b>80</b>
2. 1. 1. <i>Etude des solutions de soufre</i>	80
2. 1. 2. <i>Etude des solutions de polysulfures</i>	81



a) Caractéristiques des polysulfures	81
b) Les polysulfures de degré d'oxydation $-1/3$ : $S_6^{2-}$ et $S_3^-$	81
c) Mise en évidence de polysulfures moins réduits que $S_6^{2-}$ : étude des solutions $Li_2S_n$ -DMF avec $n > 6$	82
d) Identification d'un polysulfure plus réduit que $S_6^{2-}$ : $S_5^{2-}$ ou $S_4^{2-}$ ?	83
<b>IV. 2. 2. Etude électrochimique des solutions de soufre et de polysulfures</b>	<b>85</b>
2. 2. 1. <i>Nomenclature des vagues</i>	85
2. 2. 2. <i>Etude de la réduction électrochimique du soufre</i>	86
a) Résultats relatifs à $R_0$ : première vague de réduction	86
b) Résultats relatifs à $R_1$ : deuxième vague de réduction	89
2. 2. 3. <i>Etude de l'oxydoréduction des polysulfures</i>	90
2. 2. 4. <i>Etude spectroélectrochimique in-situ relative à la réduction du soufre</i>	91
2. 2. 5. <i>Conclusion de l'étude bibliographique</i>	91
<b>IV. 3 PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>92</b>
<b>IV. 3. 1. Préparation des solutions de soufre dans le DMF</b>	<b>93</b>
<b>IV. 3. 2. Préparation des solutions <math>Li_2S_6</math>-DMF</b>	<b>93</b>
<b>IV. 3. 3. Choix du spectre de référence en spectrophotométrie</b>	<b>94</b>
<b>IV. 3. 4. Couplage de la microspectrométrie Raman à l'électrochimie</b>	<b>94</b>
<b>IV. 4. ETUDE DE LA REDUCTION DU SOUFRE</b>	<b>96</b>
<b>IV. 4. 1. Expériences de voltampérométrie cyclique - Présentation des voltammogrammes pour les faibles surtensions</b>	<b>96</b>
<b>IV. 4. 2. Expériences de spectroélectrochimie résolues dans le temps</b>	<b>99</b>
4. 2. 1. <i>Observations relatives à <math>R_0</math> : réduction de <math>S_8</math> en <math>S_{8\ell}^{2-}</math></i>	99
4. 2. 2. <i>Observations relatives à <math>O_4</math> : oxydation de <math>S_{8\ell}^{2-}</math> en <math>S_8</math></i>	106
<b>IV. 4. 3. Simulations numériques</b>	<b>106</b>
4. 3. 1. <i>Résultats</i>	106



4. 3. 2. Discussion	107
<b>IV. 4. 4. Conclusion relative à la réduction électrochimique du soufre</b>	<b>114</b>
<b>IV. 5. ETUDE DES VAGUES <math>R_1</math>, <math>O_1</math>, <math>O_2</math> DES SOLUTIONS <math>Li_2S_6</math>-DMF</b>	<b>115</b>
<b>IV. 5. 1. Expériences en diffusion semi-infinie</b>	<b>115</b>
5. 1. 1. Voltampérométrie cyclique	115
5. 1. 2. Observations spectroélectrochimiques relatives à $R_1$ et $O_1$	118
a) Spectres d'absorption pendant le balayage sur $R_1$	119
b) Spectres d'absorption pendant le balayage sur $O_1$	119
c) Spectres d'absorption pendant le balayage sur $O_2$	121
5. 1. 3. Simulations numériques simplifiées des vagues $R_1/O_1$	121
<b>IV. 5. 2. Etude spectroélectrochimique de <math>Li_2S_6</math>-DMF en couche mince</b>	<b>127</b>
5. 2. 1. Etude de la vague $R_\alpha$	127
5. 2. 2. Etude spectroélectrochimique de $R_1/O_1$ en couche mince	130
a) Expériences de spectrophotométrie	130
b) Expériences de microspectrométrie Raman	135
5. 2. 3. Etude de l'oxydation $O_2$	137
a) Formation des espèces $S_3^-/S_6^{2-}$ à température ambiante	137
b) Expériences à basse température ( $-40^\circ C$ )	139
c) Discussion	141
<b>IV. 6. ETUDE DE LA VAGUE <math>R_p</math></b>	<b>144</b>
<b>IV. 6. 1. Voltampérométrie cyclique en couche mince</b>	<b>144</b>
<b>IV. 6. 2. Interprétation des résultats</b>	<b>149</b>
<b>IV. 6. 3. Conclusion</b>	<b>151</b>
<b>IV. 7. ETUDE DE L'OXYDATION <math>O_3/O_4</math></b>	<b>152</b>
<b>IV. 7. 1. Expériences de voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie</b>	<b>152</b>



---

IV. 7. 2. Etude spectroélectrochimique relative à $O_3/O_4$ en couche mince	153
IV. 7. 3. Discussion	156
<b>IV. 8. ETUDE DE L'OXYDATION <math>O_\gamma</math></b>	<b>159</b>
IV. 8. 1. Observations expérimentales	159
IV. 8. 2. Discussion	159
<b>IV. 9. SIMULATIONS NUMERIQUES</b>	<b>164</b>
IV. 9. 1. Simulations numériques de $R_1/O_1$ et $O_2$	164
IV. 9. 2. Ajustement du voltammogramme d'une solution $Li_2S_6$ -DMF à $0^\circ C$	169
<b>IV. 10. CONCLUSION</b>	<b>173</b>
<b>IV. 11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>175</b>

## CHAPITRE V

### ETUDE DE L'OXYDATION DES POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

<b>V. 1. INTRODUCTION</b>	<b>179</b>
<b>V. 2. ARTICLE PUBLIE DANS J. ELECTROANAL. CHEM.</b>	<b>180</b>
<b>V. 3. COMPLEMENTS D'INTERPRETATION</b>	<b>207</b>
<b>V. 4. CONCLUSION</b>	<b>208</b>

### CONCLUSION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

L'étude de la réduction électrochimique du soufre et le mécanisme de formation des ions polysulfures qui en résulte ont déjà fait l'objet de nombreuses publications. Ces travaux ont souvent été effectués à travers l'étude de solutions de soufre, et les questions relatives à l'oxydoréduction des polysulfures n'ont été qu'indirectement abordées par ce biais. Depuis quelques années, notre laboratoire développe des recherches pour déterminer les mécanismes d'oxydoréduction de ces espèces en solvant non aqueux. Les premiers travaux électrochimiques étaient alors guidés par les caractéristiques spectroscopiques (UV-visible, IR, Raman, RPE) des espèces présentes à l'équilibre. Ainsi, la coexistence de plusieurs polysulfures en solution complique les observations électrochimiques pour lesquelles les propositions de mécanismes ont souvent fait appel à l'existence d'intermédiaires réactionnels non identifiés.

L'objectif de cette thèse était donc de coupler des techniques électrochimiques à des techniques de spectroscopie résolues dans le temps, dans le but d'identifier les espèces générées électrochimiquement au voisinage d'une électrode de travail et d'obtenir des informations spectrales sur des intermédiaires réactionnels. La mise en oeuvre de ce type d'expériences devait nous permettre d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydoréduction du soufre et des polysulfures, en confirmant ou en infirmant les hypothèses antérieures.

Dans cette perspective, nous avons couplé la voltampérométrie cyclique avec deux techniques spectroscopiques : la spectrophotométrie visible et la microspectrométrie Raman. Pour le couplage électrochimie-spectrophotométrie, nous avons utilisé une détection multicanale (barrette de photodiodes intensifiée) qui permet d'acquérir, à une fréquence de 100 Hz, un nombre élevé de spectres d'absorption (2000). Pour cette expérience, la lumière est acheminée de la source vers la cellule au moyen de fibres optiques ; elle est ensuite réfléchiée sur l'électrode de travail et guidée par d'autres fibres vers le spectrophotomètre. L'analyse du spectre est réalisée pour des longueurs d'onde comprises entre 350 nm et 850 nm, ce qui limitait nos observations à la région visible et ne nous a donc pas permis de déterminer les caractéristiques UV des polysulfures. Pour le couplage entre la voltampérométrie cyclique et la microspectrométrie Raman, les spectres Raman sont

enregistrés à la cadence d'un spectre en 5 s. Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'électrode par l'intermédiaire d'un objectif de microscope. Toutefois, les polysulfures sont de mauvais diffuseurs Raman et malgré l'utilisation de différentes excitatrices, nous n'avons observé que les bandes de vibration du solvant et celles du polysulfure  $S_3^-$ . Suivre les variations de cette espèce au cours d'une rampe de potentiel s'est avéré utile parce qu'elle joue un rôle clé dans les mécanismes électrochimiques.

Nous avons alors conçu plusieurs modèles de cellules spectroélectrochimiques. Ces cellules ont permis de réaliser des expériences dans les conditions de diffusion plane semi-infinie et de couche mince grâce à l'utilisation d'une électrode de travail de géométrie parfaitement définie (disque plan). Ces cellules ont été mises au point pour effectuer des expériences de spectrophotométrie et de microspectrométrie Raman à différentes températures (jusqu'à  $-60^\circ\text{C}$ ) et différentes pressions. Comme les solutions de polysulfures sont très colorées et très absorbantes, l'observation de variations significatives d'absorbance pendant un balayage en potentiel a souvent nécessité l'utilisation de faibles chemins optiques et donc la réalisation de voltammogrammes dans les conditions de couche mince. L'ajustement du chemin optique était alors réalisé au moyen d'une vis micrométrique qui permettait de contrôler la distance entre l'électrode de travail et la fenêtre optique : ce travail a été l'occasion d'effectuer la première étude électrochimique des solutions considérées dans les conditions de couche mince et ce type d'expériences, couplé à la prise de spectres d'absorption, s'est révélé très fructueux pour identifier les mécanismes électrochimiques.

L'appareillage que nous avons mis en place (couplage électrochimie-spectrophotométrie) a été testé et validé par l'étude de la première réduction électrochimique du méthylviologène. Nous l'avons ensuite utilisé pour étudier les solutions de soufre et de polysulfures de lithium dans le DMF, mais aussi les solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide.

Les expériences de spectroélectrochimie ont permis de proposer des mécanismes électrochimiques qui ont été simulés en utilisant le logiciel commercial *DIGISIM 2* de chez *BAS*. Les voltammogrammes simulés sur la base des différents mécanismes ont été ajustés aux voltammogrammes expérimentaux. Un ajustement donné a été effectué en faisant intervenir simultanément les voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage, en balayage cathodique et en balayage anodique. Le bon accord entre les expériences et les résultats de la simulation ont permis de démontrer la cohérence de nos interprétations. Il s'agit du premier

travail utilisant les méthodes de simulations pour étudier les mécanismes d'oxydoréduction du soufre et des polysulfures.

Le *premier chapitre* est consacré à une étude bibliographique des différents travaux couplant les méthodes électrochimiques et les méthodes spectroscopiques. Il a pour but de situer notre méthode expérimentale qui sera présentée dans le *chapitre II*. Ce *deuxième chapitre* présentera aussi quelques rappels d'électrochimie, et établira les relations théoriques entre la mesure de l'absorbance et la mesure du courant. Le *chapitre III*, consacré à l'étude de la réduction du méthylviologène, a pour objectif de valider l'appareillage expérimental couplant la spectrophotométrie et la voltampérométrie cyclique. Nous nous sommes, en particulier, attaché à montrer que la synchronisation entre l'acquisition des spectres d'absorption et le balayage en potentiel est correcte, autrement dit, que le  $n^{\text{ième}}$  spectre est bien pris au potentiel escompté. Les travaux spectroélectrochimiques relatifs aux solutions de soufre et de polysulfures seront présentés dans le *chapitre IV*. Après une analyse bibliographique des travaux antérieurs, nous effectuerons l'étude de la réduction électrochimique du soufre en nous limitant à la première vague de réduction et à la vague d'oxydation observée en retour, mais dans une grande gamme de vitesses de balayage et de températures. Ces mesures spectroélectrochimiques nous ont permis de proposer un modèle pour la réduction électrochimique du soufre, validé par les méthodes de simulation et d'ajustement. Nous avons discuté l'ouverture du cycle  $S_8$ . Le soufre, solubilisé dans le DMF, reste en effet sous la forme du cycle  $S_8$ , mais les polysulfures, obtenus par réduction, ne sont pas cycliques. Nous montrons que le cycle s'ouvre après la première réduction. Nous aborderons ensuite la réduction des polysulfures, par l'étude des solutions  $Li_2S_6$ -DMF qui, à l'équilibre, ne contiennent que les polysulfures  $S_3^-$  et  $S_6^{2-}$ . Nous montrons, grâce aux méthodes de simulation, que le comportement de la première vague de réduction peut être interprété comme la seule réduction de l'espèce  $S_3^-$ , mais couplée à deux équations chimiques, dont la dissociation de  $S_6^{2-}$ . Nous abordons ensuite l'analyse de toutes les caractéristiques du voltammogramme en y associant les spectres d'absorption et les spectres Raman. Les différentes vagues observées sur le voltammogramme seront interprétées par un mécanisme qui sera, dans la mesure du possible, simulé. Enfin, l'ensemble de ces mécanismes sera repris pour simuler la totalité du voltammogramme.

Cet appareillage a également été utilisé pour étudier les solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac. Nos expériences ont été un complément très utile à des travaux



antérieurs effectués dans notre laboratoire. La synthèse de ces travaux a permis de proposer des mécanismes pour l'oxydation de certains polysulfures ( $S_4^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$ ) dans l'ammoniac. Ces travaux sont présentés dans le *chapitre V*, qui comporte principalement la publication correspondante.

Ces travaux ont, jusqu'à présent, fait l'objet de trois publications :

- *Visible time resolved spectroelectrochemistry : application to the study of the reduction of sulfur in dimethylformamide.*

F. Gaillard, E. Levillain

*J. Electroanal. Chem.*, 398, (1995), 77.

- *Electrochemical and spectroelectrochemical study of the oxydation of  $S_4^{2-}$  and  $S_6^{2-}$  ions in liquid ammonia.*

E. Levillain, F. Gaillard, A. Demortier, J.P. Lelieur

*J. Electroanal. Chem.*, 405, (1996), 85.

- *On the understanding of the reduction of  $S_8$  in dimethylformamide.*

E. Levillain, F. Gaillard, P. Leghié, A. Demortier, J.P. Lelieur

*A paraître dans J. Electroanal. Chem.*

<p>CHAPITRE I : TRAVAUX SPECTROELECTROCHIMIQUES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</p>
---

***I. 1. INTRODUCTION***

***I. 2. SPECTROPHOTOMETRIE ET ELECTROCHIMIE : DES PHOTOMULTIPLICATEURS AUX DETECTEURS MULTICANAUX***

***I. 2. 1. Les premiers travaux : utilisation d'électrodes optiquement transparentes (OTE - OTTLE)***

***I. 2. 2. L'apparition des spectrophotomètres à balayage rapide***

***I. 2. 3. L'essor des détections multicanales***

***I. 2. 4. Montages à fibres optiques : nouvelles perspectives***

***I. 2. 5. Expériences réalisées à températures variables***

***I. 3. COUPLAGE DE LA SPECTROMETRIE RAMAN A L'ELECTROCHIMIE***

***I. 4. CONCLUSION***

***I. 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***





---

## CHAPITRE I : TRAVAUX SPECTROELECTROCHIMIQUES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

### ***I. 1. INTRODUCTION***

Dans ce chapitre, nous nous proposons de resituer le montage expérimental que nous avons réalisé dans le cadre des travaux spectroélectrochimiques présentés dans la littérature. Depuis maintenant une trentaine d'années, plusieurs laboratoires ont développé des expériences couplant les techniques spectroscopiques et électrochimiques : le nombre élevé de publications parues depuis cette période en témoigne.

Les spectroscopies par transmission sont des techniques bien adaptées à la recherche d'intermédiaires réactionnels en solution [1]. Nous analyserons plus particulièrement, dans cette étude, les expériences couplant la spectrophotométrie à l'électrochimie. Nous verrons ainsi que l'électrochimie a indirectement bénéficié de progrès technologiques liés à des thèmes de recherche chers aux spectroscopistes (cinétiques chimiques, système de détection à faible niveau de lumière...). Nous présenterons d'abord les électrodes dites optiquement transparentes qui ont permis de démontrer l'intérêt de réaliser des expériences de spectroélectrochimie. Nous aborderons ensuite le développement de ces méthodes à travers les progrès technologiques des spectrophotomètres : de l'utilisation des détecteurs monocanaux aux barrettes de photodiodes. Nous reviendrons ensuite sur la réalisation d'expériences à basses températures et d'expériences couplant la spectrométrie Raman à l'électrochimie.

### ***I. 2. SPECTROPHOTOMETRIE ET ELECTROCHIMIE : DES PHOTOMULTIPLI- CATEURS AUX DETECTEURS MULTICANAUX***

#### **I. 2. 1. Les premiers travaux : utilisation d'électrodes optiquement transparentes (OTE - OTTLE)**

C'est en 1964, que *KUWANA et al.* [2] ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser une électrode optiquement transparente (OTE) pour l'observation in-situ d'espèces générées à l'électrode. Auparavant, *COPPER* [3] avait utilisé une électrode de ce type dans des expériences de potentiométrie, ainsi que *MANTELL et ZAROMB* [4] pour déposer de l'argent



sur du verre. L'électrode utilisée par *KUWANA* était constituée d'une surface de verre recouverte d'un film d'antimoine dopé à l'oxyde d'étain. Cette électrode, transparente dans la région 300 - 700 nm, était idéale pour observer des intermédiaires ou des produits de réactions électrochimiques absorbant dans la région UV - Visible. *KUWANA et al.* [2] réalisent alors des expériences de chronopotentiométrie sur la *o*-tolidine et observent les variations d'absorbance à une seule longueur d'onde (437 nm, maximum d'absorbance du produit d'oxydation de la *o*-tolidine).

Dans les années 70, *BLOUNT, KUWANA, STROJEK, WINOGRAD* [5-7] déterminent les valeurs de constantes cinétiques qui interviennent dans des mécanismes électrochimiques, en réalisant des expériences de chronoampérométrie sur des systèmes chimiques dont les mécanismes d'oxydoréduction sont établis. Ces études s'accompagnent alors de simulations numériques inspirées par les méthodes de *FELDBERG* [8]. La durée de l'échelon est généralement de l'ordre de quelques centaines de millisecondes. Des constantes de vitesse sont tout d'abord obtenues lors de l'étude de l'oxydation de l'*o*-tolidine (mécanisme EE) en suivant les variations d'absorbance à 437 nm [5]. D'autres constantes cinétiques sont ensuite déterminées pour des mécanismes catalytiques du 1<sup>er</sup> ou 2<sup>ème</sup> ordre sur le système ferricyanure-acide ascorbique en solution aqueuse [6-7]. En 1973, *LI et WILSON* [9] résument différents travaux qui présentent l'évolution d'absorbance mesurée durant une expérience de chronoampérométrie en fonction du temps, des paramètres électrochimiques ( $D$  : coefficient de diffusion ;  $k_f$  et  $k_b$  : constantes de vitesse des équilibres chimiques) et des paramètres spectroscopiques ( $\epsilon(\lambda)$  : coefficient d'extinction molaire ;  $A(\lambda)$  : absorbance). Ces relations sont données pour différents schémas de transfert électronique couplé à des réactions chimiques. Elles présentent l'intérêt d'exprimer simultanément les variations d'absorbance de toutes les espèces formées à l'électrode.

Actuellement, les OTE peuvent être utilisées dans un large domaine optique allant de l'UV à l'IR. Excepté les minigrilles qui sont formées d'un maillage métallique (Pt ou Au) [10-13], la plupart des OTE sont préparées en déposant un film de métal (électrode à film métallique : Pt ou Au) ou un oxyde dopé (électrode à film semi-conducteur : oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , ou d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) sur un substrat transparent (quartz ou verre). Des surfaces recouvertes par un film de germanium ou de carbone sont aussi utilisées en spectroscopie Infrarouge [14-18]. Ces OTE (électrode optiquement transparente) ou OTTLE (électrode optiquement transparente en couche mince) sont ainsi régulièrement employées dans la mise

en oeuvre d'expériences de spectroélectrochimie et ont permis de démontrer l'intérêt de coupler la spectrophotométrie aux techniques électrochimiques. Les limitations d'un tel couplage étaient imposées dans les années 70 par la spectrophotométrie monocanale qui ne permet, en effet, de suivre l'évolution d'une espèce qu'à une longueur d'onde donnée. Les études spectroélectrochimiques se limitent alors à des systèmes pour lesquels la bande d'absorption de (ou des) espèce(s) formée(s) à l'électrode est connue et elles ne permettent pas encore d'identifier des intermédiaires réactionnels. Actuellement, cette limitation n'existe plus puisqu'il est possible d'associer les OTE à une détection multicanale.

### I. 2. 2. L'apparition des spectrophotomètres à balayage rapide

L'utilisation des spectrophotomètres à balayage rapide a facilité la recherche des caractéristiques spectrales d'espèces générées à l'électrode. Bien que les précédents travaux se limitaient à suivre l'évolution de l'absorbance à une longueur d'onde, il est maintenant possible d'acquérir la totalité du spectre d'absorption sur des temps courts (< 1 s). En 1969, *STROJEK, GRUVER et KUWANA* [19] décrivent la réalisation d'un spectrophotomètre capable d'acquérir à une fréquence de 4 kHz des spectres d'absorption entre 370 et 700 nm. Ils détectent des changements d'absorbance de 0.02 unité d'absorbance avec une résolution de 2 nm pour une fréquence d'acquisition de 1 kHz. En 1972, *GRUVER et KUWANA* [20] utilisent ce montage pour étudier la réduction d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'acétonitrile (mécanismes de type EE et EEC). Ils précisent que, si les variations d'absorbance de l'espèce formée sont suffisamment importantes pour être détectées dans un intervalle de 1 à 10 ms, ils peuvent déterminer des constantes de vitesse de l'ordre de  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Ces déterminations s'effectuent à partir de l'étude de la variation d'absorbance en fonction du paramètre sans dimension  $\log(k_F C t)$  ( $k_F$  : constante de vitesse de la cinétique couplée au transfert électronique,  $C$  : concentration analytique de la solution). *WELLS* [21], plus tard, développe un instrument capable d'acquérir, dans le domaine 370 - 700 nm, un spectre d'absorption en 5 ms. Il augmente la sensibilité à  $10^{-5}$  unité d'absorbance en accumulant et moyennant les acquisitions. Il peut également suivre l'évolution d'une bande d'absorption à une longueur d'onde donnée, à un cadencement de 20  $\mu\text{s}$ . Il évalue les caractéristiques de son montage (sensibilité, dépendance de l'absorbance en fonction du temps) en étudiant la réduction du nitrobenzène dans le DMSO lors d'expériences de chronoampérométrie. Dès lors, de nombreuses expériences utiliseront cette technique spectrophotométrique dans la détermination de paramètres cinétiques [22-25].

Cette instrumentation reste couramment utilisée en spectroélectrochimie et son domaine d'application s'est diversifié. Récemment, des études spectroélectrochimiques ont été appliquées à l'étude de systèmes biologiques complexes. *DONG et al.* [26, 27] ont, par exemple, étudié l'oxydation de la biliverdine, produit intermédiaire du catabolisme de l'hématine en bilirubine chez les mammifères. Après avoir mis en évidence les bandes d'absorption du purpurine lors de l'oxydation de la biliverdine, ils déterminent son coefficient d'extinction molaire en utilisant les variations d'absorbance en fonction du temps [27]. Ils réalisent également des études sur les mécanismes d'oxydoréduction de molécules pharmaceutiques : ils proposent un mécanisme de réduction de la nitrofurazone [28] sur la base de l'évolution des spectres d'absorption au cours d'une rampe de potentiel. Dans un domaine différent, *SCHERSON et al.* [29] ont récemment décrit un montage expérimental original couplant la spectrophotométrie UV - Visible à balayage rapide à l'électrochimie sur électrode à disque tournant (RDE). Leur laboratoire développe des expériences de spectroscopie in-situ dans des conditions de convection forcée pour déterminer des mécanismes électrochimiques. Dans cet article, ils présentent la façon dont l'acquisition des spectres d'absorption est synchronisée à la rotation de l'électrode : ils s'assurent ainsi qu'une longueur d'onde donnée illumine bien la même surface de l'électrode lors de chaque rotation et éliminent de cette façon toutes les imperfections de réflexion au niveau de la RDE. Ils vérifient, en traçant l'absorbance en fonction de  $\omega^{-1/2}$  (où  $\omega$  est la vitesse de rotation de la RDE ( $\leq 400$  tr/mn)), que le coefficient d'extinction molaire du ferricyanure obtenu par l'oxydation du ferrocyanure est identique à celui calculé par les méthodes spectroscopiques habituelles. Cette méthode récemment publiée (1994) n'a pas fait l'objet d'autres publications.

Par rapport aux spectrophotomètres monocanaux classiques, les spectrophotomètres à balayage rapide offrent non seulement la possibilité d'observer des intermédiaires réactionnels mais aussi d'étudier leur cinétique électrochimique. Toutefois, la fréquence d'acquisition des spectres d'absorption n'est pas toujours compatible avec une bonne résolution spectrale ou un rapport signal sur bruit satisfaisant pour un domaine spectral donné. Une nouvelle étape est alors franchie avec le développement, dans les années 80, des détecteurs multicanaux (barrettes de photodiodes, barrettes de photodiodes intensifiées, CCD...). Elles permettent d'améliorer, à fréquence d'acquisition égale, la sensibilité, le rapport signal/bruit, dans un domaine spectral plus étendu.

### I. 2. 3. L'essor des détections multicanales

Les systèmes de détection multicanale permettent d'acquérir simultanément l'information lumineuse à toutes les longueurs d'onde et de réaliser des expériences en temps réel. Peu d'expériences couplant l'électrochimie à la spectroscopie multicanale ont été mises en oeuvre. En 1981, *KADISH et al.* [30-31] ont réalisé des expériences couplant la chronoampérométrie à la spectroscopie multicanale pour étudier les mécanismes d'oxydoréduction des métalloporphyrines. Ils travaillent dans des conditions de couche mince avec une électrode optiquement transparente (OTTLE) conçue sur le modèle de la cellule de *MURRAY* [9]. Le domaine spectral s'étend de 325 à 950 nm avec une résolution de 1.2 nm. Les spectres obtenus sont le résultat d'une moyenne de 100 accumulations pour des durées d'éclairement du détecteur de 5 ms. Ils étudient l'influence du ligand sur la complexation du cation et de l'anion formés par oxydation ou réduction du tétraporphyrine de zinc, en suivant l'évolution des spectres d'absorption au cours du temps. Auparavant, *MAMANTOV* [32] avait déjà réalisé des expériences de spectroélectrochimie dans des sels fondus en utilisant un détecteur Vidicon. *FULTZ et DURST* [33], en 1985, publient une étude comparative entre détecteur Vidicon et barrette de photodiodes (OMA II, Model 1412). Ils étudient la bande passante spectrale et la dispersion des détecteurs en mesurant respectivement, sur le spectre d'émission d'une lampe au mercure, la largeur des raies à mi-hauteur et le nombre de canaux entre deux raies d'émission. Ils réalisent cette série d'expériences pour différents types de réseau. Ils déterminent également leur dynamique à l'aide d'une solution de nitrate de cobalt et montrent que l'absorbance maximale mesurable avec la barrette de photodiodes est de 2. Ils soulignent que *TALMI* [34] a montré que le domaine de linéarité de réponse des photodiodes est valable jusqu'à un niveau d'absorbance de 4. *FULTZ et DURST* réalisent ensuite quelques expériences de spectroélectrochimie lors de l'étude de l'oxydation de la o-tolidine

D'autres travaux [35-41] font état d'expériences où des spectres d'absorption sont obtenus au cours d'une rampe de potentiel. La possibilité d'acquérir ces spectres sur des temps de l'ordre de quelques millisecondes facilite la recherche d'intermédiaires générés lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique en travaillant dans un plus large domaine de vitesses de balayage. Beaucoup de travaux de ce type [35-41] s'intéressent à des systèmes possédant des propriétés électrochromiques. *LACAZE et al.* [37] ont, par exemple, effectué des expériences de spectroélectrochimie pour étudier la réduction de certaines para et ortho-benzoquinones dans l'acétonitrile. Dans leurs expériences de voltampérométrie cyclique, la



vitesse est de 20 mV/s et ils enregistrent des spectres d'absorption à intervalles de 2,5 s (soit tous les 50 mV, sans préciser la durée d'acquisition de chaque spectre); ils utilisent un détecteur à barrette de photodiodes. Ils concluent qu'un film coloré se forme à l'électrode parce que l'absorbance augmente uniformément dans un large domaine spectral au cours du balayage. *YASUDA et SETO* [38] couplent également des expériences de voltampérométrie cyclique à une détection à barrette de photodiodes pour étudier la réduction d'un film de 2,4,5,7 tétranitro-9 fluorénone dans l'acétonitrile. Ils ne précisent pas la fréquence d'acquisition des spectres.

Dernièrement, *PARK et al.* [42] ont développé une expérience de spectroélectrochimie utilisant une détection CCD qui leur permet d'obtenir un spectre dans le domaine 290 - 800 nm en 25 ms. Ils réalisent, dans un premier temps, des expériences de chronoampérométrie et de voltampérométrie cyclique sur la réduction du méthylviologène dans le but d'étudier la réaction de recombinaison  $MV^0 + MV^{2+} \rightleftharpoons 2 MV^+$ . Ils étudient aussi le p-aminophénol (PAP) qui forme lors de son oxydation un radical instable avant de conduire à la quinonéimine stable en solution. Lors de ces expériences, ils ne détectent pas l'intermédiaire radicalaire. Chaque spectre est obtenu en 500 ms, ce qui correspond à une moyenne de 20 accumulations. Ils admettent que cette expérience ne leur permet pas d'effectuer des mesures rapides si le niveau d'absorbance des espèces générées à l'électrode est trop faible (étude du p-aminophénol) ou lorsque les vitesses de réaction sont trop rapides (étude du méthylviologène). Ils montrent, toutefois, que cette expérience est intéressante pour suivre en temps réel les variations d'absorbance au cours d'une expérience d'électrochimie en réalisant une étude in-situ de la réduction du dioxyde de soufre dans le diméthylsulfoxyde [43].

Des barrettes de photodiodes ont également été utilisées dans la détermination de profils de concentration à la surface d'une électrode. *Mc CREERY* [44] publie en 1985 une étude dans laquelle il détermine le profil de concentration du produit de l'oxydation de la trianisylamine (TAA) à la surface d'une électrode de platine lors d'une expérience de chronoampérométrie. Un faisceau lumineux est guidé par l'intermédiaire de lentilles optiques selon un axe parallèle à la surface de l'électrode. Une barrette de 1024 photodiodes est positionnée verticalement dans le plan image de telle sorte que chaque diode soit éclairée par un segment de ce même faisceau. Les caractéristiques du montage lui permettent d'obtenir des profils de concentration pour l'espèce considérée à une longueur d'onde donnée et pour des

distances allant de 5  $\mu\text{m}$  à 1.2 mm au plus (1.25  $\mu\text{m}/\text{canal} \times \text{numéro de la diode}$ ). Pour des distances inférieures à 5  $\mu\text{m}$ , l'auteur explique les différences entre expérience et théorie par des problèmes de diffraction de la lumière sur l'électrode. *Mc CREERY* observe, lors de l'oxydation du TAA à un potentiel donné, que pour des temps de l'ordre de 50 ms, l'épaisseur de la couche de diffusion est de 8  $\mu\text{m}$  ; il remarque que les phénomènes de convection se manifestent à des temps de l'ordre de 4 s. En 1994, *POSDORFER et al.* [45] utilisent des techniques similaires pour déterminer des coefficients de diffusion et des constantes de vitesse de transfert électronique lors de l'étude de l'oxydation du N, N, N', N' tétraméthylphénylènediamine dans l'acétonitrile. Ils déduisent ces valeurs à partir des courbes exprimant l'absorbance en fonction de la distance à l'électrode. Les différentes constantes sont évaluées en comparant les profils expérimentaux de la variation d'absorbance en fonction de la distance avec les profils obtenus par simulation numérique. Ils utilisent différentes formes d'électrode et présentent des acquisitions obtenues à une fréquence de 100 Hz pour des temps d'acquisition de 5 ms à une longueur d'onde donnée.

L'ensemble de ces résultats a montré l'intérêt des nouvelles technologies dans le domaine de la détection. Depuis quelques années, les progrès réalisés dans le développement des fibres optiques ont également permis d'élargir le champ d'application des expériences de spectroélectrochimie, et plus particulièrement, à des conditions expérimentales délicates (températures variables, expériences sous atmosphère inerte...).

#### **I. 2. 4. Montages à fibres optiques : nouvelles perspectives**

De nombreuses expériences de spectroélectrochimie utilisent des électrodes dites optiquement transparentes. Dans les montages traditionnels, la source, la cellule et le détecteur sont alignés et le faisceau lumineux est dirigé selon un axe perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail. En 1978, puis en 1979, *PLICHON et DE GUIBERT* [46-47] étudient, par spectroélectrochimie, la réduction de Pb(II), Ag(I), Ni(II), In(III), Rh(III) et l'oxydation de O(-II), I(-I), S(-II) dans des sels fondus ( $\text{PbCl}_2$  et  $\text{KCl}$ ) à des températures supérieures à 400°C, en utilisant une fibre optique pour acheminer la lumière de la source vers la solution. Cette fibre, protégée par un tube en pyrex, est plongée dans le bain de sels fondus alors qu'une seconde fibre, dans l'alignement de la première, guide la lumière transmise vers le photomultiplicateur. La longueur du trajet optique est ajustée au moyen d'une vis micrométrique qui règle le déplacement de la fibre immergée dans la solution. Ce montage est

en fait inspiré de travaux réalisés dès 1973 par *BAUER et al.* [48]. Par la suite, *BREWSTER et ANDERSON* [49] ont réalisé une cellule optiquement transparente (de type OTTLE) couplée à des fibres optiques qui lui sont solidaires. Cette cellule possède un chemin optique égal à 1 cm pour un volume inférieur à 25  $\mu\text{l}$ . Ils ont en effet constaté que, si plusieurs tentatives avaient été entreprises pour minimiser le volume des cellules, toutes ces tentatives présentaient des inconvénients : volume de plusieurs centaines de  $\mu\text{l}$ , trop faible chemin optique pour les OTTLE (100 - 300  $\mu\text{m}$ )... Plus tard, *HUSSEY et al.* [50-52] réalisent un montage en boîte à gants sous atmosphère neutre (azote) dans laquelle la cellule (OTE) est placée à l'abri des traces d'oxygène. Le faisceau lumineux est guidé jusqu'à la boîte à gants au moyen d'une fibre optique et recollecté, après transmission à travers la cellule, jusqu'au détecteur. Cette cellule a un chemin optique de 1 cm et les expériences sont réalisées dans des liquides ioniques de  $\text{AlCl}_3\text{-MeEtImCl}$  (Chlorure d'Aluminium-Chlorure de Méthyl-1 Ethylimidazole-3) à 40°C. L'expérience de *ONIKUBO et LIN* [41] utilisait aussi deux fibres optiques positionnées de part et d'autre de la cellule. *ICHIMURA et al.* [53] réalisent ensuite une expérience à l'aide d'une OTTLE dont l'électrode de travail est une grille de platine. La cellule est couplée à deux fibres optiques : la fibre est assemblée à la cellule pour travailler dans un large domaine de température (-50°C ; +50°C). Ils obtiennent ainsi, lors de l'oxydation de  $\text{Pb}_2(\text{mpyt})_4$  en  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{mpyt})_4$  à basse température (-10°C), le spectre d'absorption d'un complexe du palladium de degré d'oxydation (III), instable à température ambiante (25°C). Cette expérience a permis de caractériser pour la première fois l'espèce  $\text{Pb}_2^{\text{III}}$  par son spectre d'absorption.

La plupart des expériences citées ci-dessus utilisent des cellules de type OTE (électrode optiquement transparente) ou OTTLE et donc une spectroscopie par transmission. D'autres couplages ont utilisé l'électrode de travail pour réfléchir la lumière vers le détecteur. *SKULLY et Mc CREERY* [54] ont réalisé une cellule où le faisceau lumineux est réfléchi sur une électrode de carbone ou de platine avec un angle d'incidence  $\alpha$  très faible. Ils augmentent ainsi la valeur de l'absorbance d'un facteur égal à  $2/\sin \alpha$  par rapport aux valeurs obtenues avec des OTE ou OTTLE. Ils évaluent à 100, et même 200, la valeur de ce facteur multiplicatif. Ils réalisent des expériences sur différents systèmes électrochimiques : tout d'abord, ils appliquent cette expérience à l'oxydation du N, N, N', N' tétraméthyl-p-phénylmédiamine dihydrochlorure qui forme un radical bleu. Ce radical, dont le coefficient d'absorption molaire est de  $4200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , est stable durant quelques dizaines de secondes

dans l'eau ; la source d'excitation est un laser He/Ne de longueur d'onde 632,8 nm. Ils réalisent la même expérience sur l'oxydation du ferricyanure en ferrocyanure qui possède une bande d'absorption à 425 nm avec un coefficient d'extinction molaire de  $1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , puis sur l'oxydation de l'adrénaline (mécanisme de type ECC). Le produit de cette oxydation, la o-quinone est instable et possède à 400 nm un coefficient d'extinction molaire faible ( $\epsilon = 975 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). La durée de vie dans l'eau à pH = 5 de la o-quinone est de 0,7 s ; elle conduit à l'adrénochrome. Ils montrent que l'utilisation d'un tel montage permet d'observer cet intermédiaire sans accumuler les spectres, ce qui ne serait pas possible avec une cellule de type OTE en transmission. Aucune fibre optique n'est utilisée pour cette expérience : le faisceau lumineux est réfléchi sur l'électrode de travail ce qui rend le montage expérimental assez difficile à mettre en œuvre.

Plus tard, *PARK et al.* [55-56] réalisent un montage où la lumière est réfléchie en incidence normale sur l'électrode de travail. Ils utilisent une fibre optique multibrins en Y : la lumière est ainsi guidée par une partie de la fibre de la source vers la cellule avant d'être acheminée vers le détecteur après réflexion sur l'électrode. Le trajet optique est le double de celui qui serait obtenu avec une OTE ou OTTLE en transmission dans les mêmes conditions électrochimiques. Ils travaillent en condition de diffusion semi-infinie ou en couche mince en déplaçant la fibre optique par rapport à l'électrode fixe dans la cellule. Une étude spectroélectrochimique appliquée à la réduction du soufre [57] puis du dioxyde de soufre [43] a été réalisée avec ce montage expérimental.

En 1992, *SALBECK* [58] réalise une cellule de spectroélectrochimie sur le principe décrit par *PARK*. La cellule, équipée de fibres optiques, lui permet de réaliser des expériences dans un vaste domaine de températures dans les conditions de diffusion semi-infinie ou de couche mince. L'épaisseur du chemin optique n'est pas contrôlée par le déplacement de la fibre optique mais ajustée par le déplacement de l'électrode au moyen d'une vis micrométrique. L'utilisation d'une vis micrométrique pour contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion a été décrite pour la première fois par *HUBBARD et ANSON* [59] en 1964, pour des expériences d'électrochimie uniquement. *WERTZ et VESS* [60] développèrent cette utilisation en pilotant le déplacement micrométrique de l'électrode au moyen d'un moteur électrique ; ils réalisent des expériences d'électrochimie qu'ils couplent à la spectroscopie Infrarouge et Raman.

L'utilisation des fibres optiques a non seulement permis de travailler par réflexion mais aussi de réaliser plus facilement des expériences en fonction de la température. Nous présentons donc ci-dessous quelques travaux qui ont permis d'identifier des espèces chimiques instables en réalisant des expériences à différentes températures.

### I. 2. 5. Expériences réalisées à températures variables

Nous avons évoqué des expériences de spectroélectrochimie réalisées à basses températures : *SALBECK* [58] a conçu une cellule permettant de travailler jusqu'à  $-40^{\circ}\text{C}$ , *ICHIMURA* [53] a décrit une expérience où le domaine de températures variait de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $+50^{\circ}\text{C}$ .

Lors de l'étude des propriétés d'oxydoréduction des systèmes  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  et  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Re}_2\text{Cl}_9$ , *HEATH et al.* [61] ont mis en évidence à  $-85^{\circ}\text{C}$  les bandes d'absorption de quatre nouvelles espèces intermédiaires qui n'avaient pas été observées à température ambiante. Ils réaliseront le même type d'expériences en fonction de la température sur le système  $n(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{OS}_2\text{Cl}_8$  [62]. Ces expériences sont réalisées dans une OTTLE [62] montée dans un cryostat habituellement utilisé en RPE ou RMN et positionnée dans le compartiment échantillon du spectrophotomètre. *MANN et HILL* [63] réalisent également des expériences de spectroélectrochimie à différentes températures ( $+25^{\circ}\text{C}$  à  $-50^{\circ}\text{C}$ ) pour étudier les mécanismes d'oxydoréduction de complexes de rhodium (I) et d'indium (I). Ils déduisent, des lois thermodynamiques classiques et des variations de la concentration relative des espèces, les constantes de dismutation de  $\text{Rh}_2^{3+}$  ainsi que les variations d'enthalpie ( $\Delta H_{\text{dism}}$ ) et d'entropie ( $\Delta S_{\text{dism}}$ ) de cet équilibre. Citons aussi, les travaux de *BAVERLE et al.* [64] qui réalisent des expériences jusqu'à  $-73^{\circ}\text{C}$  en utilisant une cellule optiquement transparente de type ITO. Ils observent, en fonction de la température, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption pour différents états d'oxydation des polythiophènes.

### I. 3. COUPLAGE DE LA SPECTROMETRIE RAMAN A L'ELECTROCHIMIE

L'étude spectrophotométrique devient complexe lorsque plusieurs espèces sont générées à l'électrode parce que le profil des bandes d'absorption est large et occasionne des recouvrements de bandes. Les spectroscopies vibrationnelles peuvent alors s'avérer complémentaires des méthodes spectrophotométriques : les bandes de vibration sont

généralement étroites ce qui facilite l'observation des spectres des différentes espèces dans la couche de diffusion. Les techniques de spectrométrie Raman bénéficient également de l'avantage des détections multicanales et permettent de suivre plus aisément l'évolution des espèces dans la couche de diffusion. Ces couplages sont principalement utilisés pour caractériser des espèces adsorbées à une électrode et déterminer leur structure moléculaire [65-69]. Ils sont très peu utilisés pour étudier les phénomènes dans la couche de diffusion : l'intensité Raman du signal réfléchi par une espèce adsorbée étant beaucoup plus intense que le signal diffusé par la même espèce en solution [70]. En effet, *Mc CREERY* [70] précise que, pour des expériences couplant la chronoampérométrie à la spectrométrie Raman, si l'espèce formée est stable, l'intensité du signal Raman diffusé croît en  $t^{1/2}$  selon la relation :

$$I = 4 P_0 \beta N^b (Dt)^{1/2} S \frac{\Omega T Q}{\pi^{3/2} a^2} \quad (I. 1)$$

où les différents termes sont définis ainsi :  $I$  : intensité Raman diffusée (nombre de coups),  $P^0$  : puissance laser,  $\beta$  : section efficace de diffusion Raman ( $\text{cm}^2 \text{sr}^{-1} \text{molécule}^{-1}$ ),  $N^b$  : concentration analytique de la solution ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $\Omega$ ,  $T$ ,  $Q$  : paramètres caractéristiques du spectromètre ( $\Omega$  : angle solide de collection de la lumière diffusée,  $T$  : transmission du spectromètre,  $Q$  : efficacité quantique du détecteur),  $S$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),  $a$  : rayon du faisceau laser (cm). Les différents paramètres exprimés dans cette relation sont de nature différente : la puissance maximale  $P_0$  est imposée par le laser et ne doit pas être destructive vis-à-vis des espèces formées dans la couche de diffusion (échauffement...). La section efficace de diffusion Raman  $\beta$  varie selon les espèces (d'un facteur  $10^6$ ). Elle caractérise la facilité selon laquelle une espèce diffusera le rayonnement absorbé ; elle conditionne le rapport signal sur bruit et la sensibilité de l'expérience. La quantité  $N^b (Dt)^{1/2} S$  correspond au nombre d'espèces générées électrochimiquement et enfin le terme  $(\Omega T Q)$  dépend du spectromètre utilisé. L'intensité Raman diffusée, pour une monocouche formée à l'interface, est donnée par la relation :

$$I_{\text{surf}} = \frac{P_0 \beta N_{\text{surf}} \Omega T Q S}{\pi a^2} \quad (I. 2)$$

$N_{\text{surf}}$  : densité de surface des diffuseurs ( $\text{cm}^{-2}$ ). Dans ces conditions, il est possible d'augmenter la puissance laser et la valeur de  $\beta$  est généralement plus élevée à cause des interactions entre l'espèce adsorbée et le métal de l'électrode. En solution, la principale



difficulté est donc d'observer un signal Raman acceptable et il n'est, par conséquent, pas surprenant de constater que les expériences couplant la spectrométrie Raman et l'électrochimie se soient principalement développées pour caractériser des compositions de films solides formés à l'interface électrode - solution. Citons toutefois les travaux de *Mc CREERY et al.* [71] qui étudient l'oxydation de la dopamine en milieu HCl et HBr au moyen de la spectrométrie Raman résolue dans le temps et acquièrent des spectres à une fréquence de 20 Hz. L'attaque nucléophile de la o-quinone, produit d'oxydation de la dopamine, était connue (mécanisme ECE). Ils réalisent des expériences de chronoampérométrie (double échelon de potentiel) et déterminent les constantes cinétiques et d'équilibre du système en comparant les variations des intensités Raman aux simulations numériques. Ces simulations sont obtenues en sommant l'ensemble des concentrations des différents éléments  $\Delta x$  jusqu'à la surface de l'électrode.

*OZEKI et IRISH* [72-74] ont, par la suite, étudié le mécanisme de formation photoinduite de cristaux de triiodure de triéthylènediamine sous potentiel sur une électrode d'argent ; ils déterminent les profils de concentration des différentes espèces en solution lors de cette transformation au moyen de la microspectrométrie Raman confocale. La source lumineuse est un laser Argon (raie à 514.5 nm) ou un laser à colorant ayant une excitatrice à 633.1 nm. La détection se fait au moyen d'une barrette de 512 photodiodes

#### **I. 4. CONCLUSION**

Les techniques d'absorption, et notamment la spectrophotométrie, paraissent les mieux adaptées à l'étude spectroélectrochimique de phénomènes en solution. Sur le plan spectroscopique, il est nécessaire de réaliser un bon compromis entre la résolution, la fréquence d'acquisition et le niveau de signal lumineux : la détection multicanale rassemble au mieux ces conditions ce qui favorise la détection d'espèces à courte durée de vie. Peu de montages réunissent les avantages de travailler à basses températures et d'acquérir un nombre important de spectres d'absorption à une fréquence élevée. Dans le *chapitre II*, nous présentons l'expérience de spectroélectrochimie que nous avons réalisée : nous avons couplé une détection multicanale intensifiée à des expériences d'électrochimie pouvant être réalisées dans un large domaine de températures grâce à l'utilisation de fibres optiques.

**I. 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] H. Gerisher, *Faraday Discussion of the Chem. Soc.*, 56, (1973), 7.
- [2] T. Kuwana, R. K. Darlington, D. W. Leddy, *Anal. Chem.*, 36, (1964), 2023.
- [3] W. Copper, *Nature*, 194, (1962), 569.
- [4] J. Mantell, S. Zaromb, *J. Electrochem. Soc.*, 110, (1963), 1081.
- [5] T. Kuwana, J. W. Strojek, S. W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), 1353.
- [6] N. Winograd, H. N. Blount, T. Kuwana, *J. Phys. Chem.*, 73, (1969), 3456.
- [7] H. N. Blount, N. Winograd, T. Kuwana, *J. Phys. Chem.*, 74, (1970), 3231.
- [8] S. W. Feldberg, C. Auerbach, *Anal. Chem.*, 36, (1964), 505.
- [9] C. Y. Li, G. Wilson, *Anal. Chem.*, 45, (1973), 2370.
- [10] R. W. Murray, W. R. Heineman, G. W. Odom, *Anal. Chem.*, 39, (1967), 1666.
- [11] W. R. Heineman, J. N. Burnett, R. W. Murray, *Anal. Chem.*, 40, (1968), 1970.
- [12] T. P. Angelis, W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, 53, (1976), 594.
- [13] T. B. Jarbawi, M. T. Stankovich, *Anal. Chim. Acta*, 292, (1994), 71.
- [14] W. R. Heineman, J. N. Burnett, R. W. Murray, *Anal. Chem.*, 40, (1975), 1974.
- [15] T. Kuwana, W. R. Heineman, *Acc. Chem. Res.*, 9, (1976), 241.
- [16] A. T. Kuhn, *Techniques in Electrochemistry, Corrosion and Metal finishing*, Wiley, (1987), 251.
- [17] H. B. Mark Jr., B. S. Pons, *Anal. Chem.*, 38, (1966), 119.
- [18] R. D. Tallant, D. H. Evans, *Anal. Chem.*, 41, (1969), 835.
- [19] J. W. Strojek, G. A. Gruver, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 41, (1969), 481.
- [20] G. A. Gruver, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 36, (1972), 85.
- [21] E. E. Wells Jr., *Anal. Chem.*, 45, (1973), 2022.
- [22] R. Szentrimay, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 49, (1977), 1348.
- [23] J. L. Owens, G. Dryhurst, *J. Electroanal. Chem.*, 80, (1977), 171.
- [24] E. A. Blubaugh, A. M. Yacynych, W. R. Heineman, *Anal. Chem.*, 51, (1979), 561.
- [25] M. D. Porter, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 56, (1984), 529.
- [26] J. Niu, S. Dong, *Electroanalysis*, 5, (1993), 571.
- [27] J. Niu, S. Dong, *Electrochim. Acta*, (1993), 257.
- [28] J. H. Li, G. J. Cheng, S. J. Dong, *Chinese Chemical Letters*, 4, (1993), 1075.
- [29] Z. Wang, M. Zhao, D. A. Scherson, *Anal. Chem.*, 66, (1994), 1993.
- [30] K. M. Kadish, L. R. Shive, R. K. Rhodes, L. A. Bottomley, *Inorg. Chem.*, 20, (1981), 1274.
- [31] K. M. Kadish, R. K. Rhodes, *Inorg. Chem.*, 20, (1981), 2961.

- [32] G. Mamantov, V. E. Norvell, L. Klatt, *Energy Res. Abstr.*, 4, (1979), 3207.
- [33] M. L. Fultz, R. A. Durst, *Talanta*, 30, (1983), 933.
- [34] Y. Talmi, *Appl. Spectrosc.*, 36, (1982), 1.
- [35] C. A. Lundgren, R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, 27, (1988), 933.
- [36] E. M. Genies, M. Lapowski, *J. Electroanal. Chem.*, 220, (1987), 67.
- [37] A. Desbènes-Monvernay, P. C. Lacaze, A. Cherigui, *J. Electroanal. Chem.*, 260, (1989), 75.
- [38] A. Yasuda, J. Seto, *J. Electroanal. Chem.*, 278, (1990), 269.
- [39] E. M. Genies, M. Lapowski, *J. Electroanal. Chem.*, 284, (1990), 127.
- [40] K. Hyodo, M. Omae, *J. Electroanal. Chem.*, 292, (1990), 93.
- [41] T. Onikubo, R. J. Lin, M. Kaneko, *J. Electroanal. Chem.*, 361, (1993), 143.
- [42] S. I. Mho, S. N. Hoier, B. S. Kim, S. M. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 15, (1994), 739.
- [43] B. S. Kim, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 142, (1995), 26.
- [44] C. C. Jan, R. L. Mac Creery, T. Gamble, *Anal. Chem.*, 57, (1985), 1765.
- [45] J. Posdorfer, M. Olbrich Stock, R. N. Schindler, *Electrochim. Acta*, 39, (1994), 2005.
- [46] A. de Guibert, V. Plichon, *J. Electroanal. Chem.*, 90, (1978), 399.
- [47] A. de Guibert, V. Plichon, *J. Electroanal. Chem.*, 105, (1979), 143.
- [48] D. Bauer, C. Colin, M. Caude, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973), 942.
- [49] J. D. Brewster, J. L. Anderson, *Anal. Chem.*, 54, (1982), 2560.
- [50] E. H. Ward, C. L. Hussey, *Anal. Chem.*, 59, (1987), 213.
- [51] I. W. Sun, E. H. Ward, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, *Inorg. Chem.*, 26, (1987), 2140.
- [52] S. K. D. Strunbiger, I. W. Sun, W. E. Cleland Jr., C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 29, (1990), 993.
- [53] A. Ichimura, J. Naka, T. Kitagawa, *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 62, (1994), 489.
- [54] J. P. Skully, R. L. Mac Creery, *Anal. Chem.*, 52, (1980), 1885.
- [55] C. H. Pyun, S. M. Park, *Anal. Chem.*, 58, (1986), 251.
- [56] C. Zhang, S. M. Park, *Anal. Chem.*, 60, (1988), 1639.
- [57] B. S. Kim, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 140, (1993), 115.
- [58] J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.*, 340, (1992), 169.
- [59] A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 36, (1964), 723.
- [60] T. M. Vess, D. W. Wertz, *J. Electroanal. Chem.*, 313, (1991), 81.
- [61] G. A. Health, R. G. Raptis, *Inorg. Chem.*, 30, (1991), 4106.

- 
- [62] S. F. Gheller, G. A. Health, R. G. Raptis, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992), 7924.
- [63] M. G. Hill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, 30, (1991), 1431.
- [64] U. Segelbacher, N. S. Sariciftci, A. Grupp, P. Baverle, M. Mehring, *Synthetic Metals*, 55 - 57, (1993), 4728.
- [65] A.T. Bell, M.L. Hair, *Vibration Spectroscopy for adsorbed species* (ACS Symposium Series 137), Am. Chem. Soc., (1980).
- [66] A.T. Kuhn, J.A. Kostuch, *Techniques in Electrochemistry, Corrosion and metal Finishing*, Wiley, (1987), 237.
- [67] C. Gutiérrez, C. Melendres, *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry*, NATO ASI Series, 1988.
- [68] B. J. Palys, D. M. W. Van den Ham, C. Otto, *J. of Electroanal. Chem.*, 379, (1994), 89.
- [69] C. S. Choi, H. Tachikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (1990), 1757.
- [70] R. T. Packard, R. L. Mac Creery, *Anal. Chem.*, 61, (1989), 776A.
- [71] R. T. Packard, R. L. Mac Creery, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 6345.
- [72] T. Ozeki, D. Irish, *J. Phys. Chem.*, 280, (1990), 451.
- [73] T. Ozeki, D. Irish, *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 1302.
- [74] T. Ozeki, D. Irish, *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 1306.



## CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

### **II. 1. INTRODUCTION**

### **II. 2. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE**

#### **II. 2. 1. Schéma synoptique du montage de spectroélectrochimie**

#### **II. 2. 2. La cellule**

#### **II. 2. 3. Spectrophotométrie à détection multicanale**

2. 3. 1. *Fonctionnement de la barrette de photodiodes en régime d'intégration*

2. 3. 2. *Paramètres à fixer lors de la réalisation d'une expérience*

#### **II. 2. 4. La source**

#### **II. 2. 5. Potentiostat**

### **II. 3. SYNCHRONISATION DE L'ENREGISTREMENT DES SPECTRES AVEC LE VOLTAMMOGRAMME**

### **II. 4. RELATIONS THEORIQUES ENTRE LA MESURE D'ABSORBANCE ET LA MESURE ELECTROCHIMIQUE**

#### **II. 4. 1. Cas général**

#### **II. 4. 2. Cas de la diffusion plane semi-infinie**

4. 2. 1. *Principe de la voltampérométrie cyclique*

4. 2. 2. *Exemple du transfert réversible*

4. 2. 3. *Exemple d'un mécanisme EC*

#### **II. 4. 3. Voltampérométrie cyclique en couche mince**

4. 3. 1. *Principe de la voltampérométrie cyclique en couche mince*

4. 3. 2. *Exemple du transfert électronique infiniment rapide*

### **II. 5. TRAITEMENT DES DONNEES**

#### **II. 5. 1. Calcul des absorbances en fonction du temps**

#### **II. 5. 2. Calcul de la variation d'absorbance en fonction du temps**

### **II. 6. TECHNIQUES DE SIMULATION**

### **II. 7. CONCLUSION**

### **II. 8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**





---

## CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

---

### II. 1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les aspects expérimentaux du couplage spectroélectrochimique. Nous disposons au laboratoire d'un spectrophotomètre à détection multicanale EG&G - OMA 1460 et d'un appareillage électrochimique EG&G - PAR 273 qui nous a incité à réaliser un montage capable de suivre en temps réel les spectres d'absorption des espèces générées à une électrode au cours d'une perturbation électrique. Les considérations expérimentales relatives au couplage avec la spectroscopie Raman seront présentées dans le *chapitre IV*.

Dans un premier temps, nous présenterons les caractéristiques des appareils et leur principe de fonctionnement afin de préciser les orientations que nous avons suivies pour réaliser cette expérience. Dans un second temps, nous développerons les relations théoriques classiques qui relient la mesure électrochimique à la mesure spectroscopique : nous décrirons ces relations dans le cas du transfert électronique infiniment rapide pour des conditions de diffusion plane semi-infinie ou de couche mince. Nous présenterons les techniques électrochimiques et discuterons des facteurs influençant l'observation d'intermédiaires réactionnels sur la base d'un mécanisme EC dans les conditions de diffusion semi-infinie. Enfin, nous décrirons le traitement mathématique des données qui est nécessaire pour exploiter les résultats expérimentaux.

### II. 2. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

#### II. 2. 1. Schéma synoptique du montage de spectroélectrochimie

Le schéma de la *figure II. 1* présente l'expérience de spectroélectrochimie dans son aspect le plus général et les liens entre les différents éléments du montage. Nous allons en présenter successivement les différentes composantes : la cellule et la fibre optique, le spectrophotomètre à détection multicanale, le potentiostat, la source lumineuse.

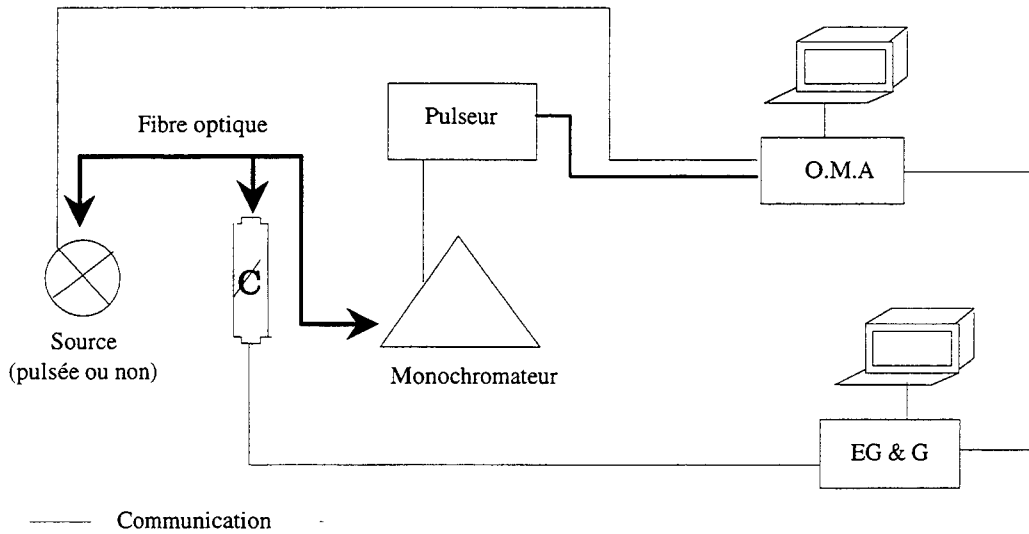


Fig. III. 1 : Schéma du montage de l'expérience de spectroélectrochimie.

### II. 2. 2. La cellule

Trois générations de cellule spectroélectrochimique ont été réalisées sur la base de celle décrite par VESS et WERTZ [1]. L'un de ces modèles est présenté sur la figure II. 2.

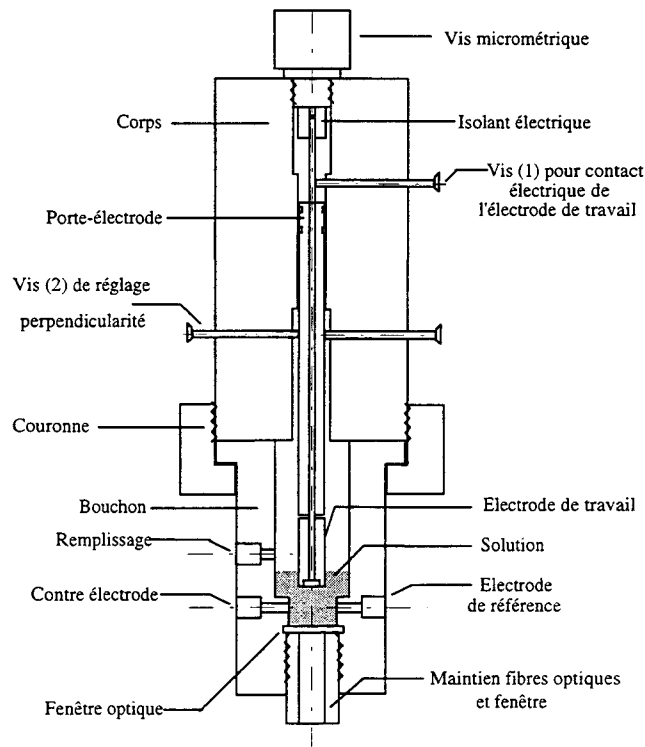


Fig. II. 2 : Schéma de la cellule de spectroélectrochimie (1<sup>ère</sup> modèle).

Ces cellules peuvent être utilisées dans les conditions de diffusion plane semi-infinie ou de couche mince grâce à l'utilisation d'une vis micrométrique qui permet de régler la distance entre la fenêtre d'observation fixe et l'électrode de travail mobile. La précision du déplacement varie selon la cellule de 10 à 25  $\mu\text{m}$ . Leur capacité varie de 10 ml à 40 ml. Les électrodes de travail utilisées sont des embouts Tacussel d'or ou de platine qui sont vissés sur un corps mobile déplacé au moyen de la vis micrométrique. Pour des raisons de commodité, l'électrode de quasi-référence et la contre-électrode sont deux tiges de tungstène. Les cellules sont en polyéthylène ou en Téflon ; ces matériaux sont chimiquement inertes vis à vis des solutions de soufre et de polysulfures et du solvant considéré. L'étanchéité des cellules, testée sur une ligne à vide, est assurée par la présence de joints toriques qui garantissent un vide de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  Torr. La gamme expérimentale des températures est comprise entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $+50^{\circ}\text{C}$ .

Le faisceau lumineux est acheminé de la source jusqu'à la cellule par l'intermédiaire d'une fibre optique. Cette fibre est composée de plusieurs brins : certains guident la lumière de la source vers la cellule alors que d'autres collectent la lumière réfléchie sur l'électrode de travail, et la canalisent vers le spectrophotomètre. La cellule a été réalisée pour permettre de changer la nature de la fenêtre optique et ainsi de l'utiliser en spectrophotométrie UV - Visible ou en spectrométrie Raman.

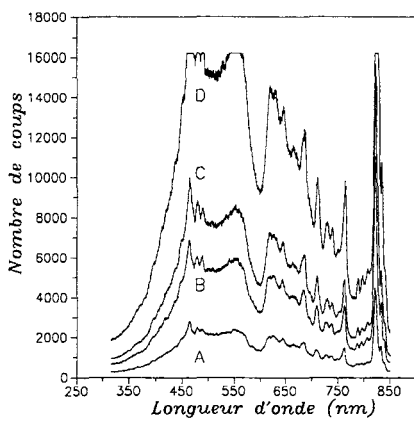
### II. 2. 3. Spectrophotométrie à détection multicanale

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est équipé d'un système de détection muticanal capable d'enregistrer simultanément l'ensemble des éléments spectraux qui composent le spectre. Les avantages d'une telle détection vis-à-vis de la détection monocanale se manifestent, pour un nombre  $N$  d'éléments spectraux, par :

- un gain de temps sur la durée d'enregistrement d'un spectre d'absorption,
- un gain de sensibilité d'un facteur  $N$ , pour une même durée d'acquisition du spectre d'absorption,
- un gain de facteur  $\sqrt{N}$  sur le rapport signal/bruit, pour la même durée d'enregistrement (avantage de *FELLGETT*).

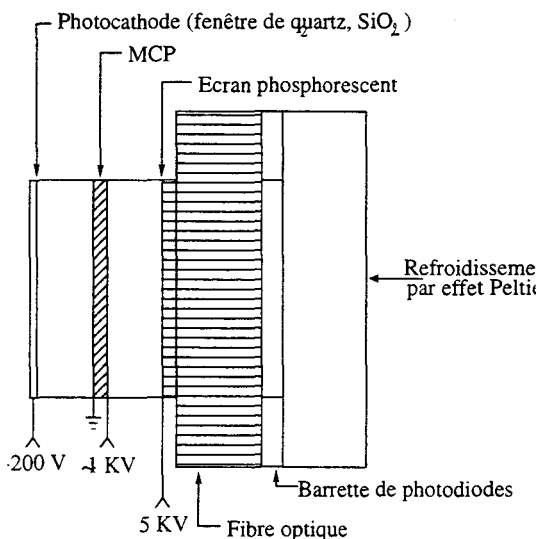
Le spectrophotomètre (Optical Multichannel Analyzer, OMA IV EG&G) est composé d'une fente d'entrée de 25  $\mu\text{m}$  vers laquelle la lumière, réfléchie sur l'électrode, est guidée par la fibre optique. Le signal est alors dispersé par un réseau gravé de 150 traits/mm, blazé dans

le bleu (450 – 500 nm) puis analysé par une barrette de 512 photodiodes au silicium (modèle 1421 de EG&G). Le domaine accessible en longueur d'onde s'étend de 350 à 850 nm. Chaque diode reçoit une intensité lumineuse ( $I$ ) qui est, après digitalisation du signal, retranscrit en « nombre de coups » : cette unité correspond à la quantité de photoélectrons qui atteignent la photodiode (1 coup  $\approx$  10 à 50 photons selon la longueur d'onde). Le signal global enregistré par le détecteur est représenté sur la *figure II. 3* qui exprime l'intensité lumineuse reçue par le détecteur en fonction de la longueur d'onde ( $I(\lambda)$ ). Enfin, la dynamique du détecteur est de 14 bits ( $2^{14}$  coups).



*Fig. II. 3 : Spectre de la source pour différents temps d'intégration en éclairage continu. Réflexion sur électrode de platine. Pas de solution entre l'électrode de travail et la fenêtre. A : 40 ms ; B : 100 ms ; C : 200 ms ; D : 400 ms.*

Afin d'étendre les possibilités de détection dans le domaine des faibles éclairagements, le signal dispersé est intensifié en couplant la barrette de photodiodes à un tube intensificateur d'images, selon le schéma suivant :



*Fig. II. 4 : Représentation schématique de l'ensemble tube intensificateur - barrette de photodiodes*



Ce tube intensificateur est composé de trois éléments actifs :

- Une photocathode semi-transparente qui convertit les photons incidents en photoélectrons. Les électrons sont alors accélérés sous une faible différence de potentiel de la photocathode vers une galette de microcanaux.
- La galette de microcanaux (MCP) assure la multiplication des photoélectrons par chocs et émissions secondaires contre les parois. Cette galette est constituée d'un grand nombre de microcanaux tubulaires et soumis à des différences de potentiels de l'ordre de 700 V entre l'entrée et la sortie de chaque microcanal.
- Enfin, un écran luminescent au phosphore garantit la conversion électron - photon et est couplé par l'intermédiaire d'une fibre optique à la barrette de photodiodes. La différence de potentiel entre l'écran au phosphore et la sortie des MCP est de 5 kV.

En règle générale, le gain photonique d'une galette varie de 300 à 800 selon la tension appliquée aux bornes des MCP. La présence d'un tube intensificateur d'images interdit donc d'éclairer la barrette de photodiodes de façon continue sur des temps longs (quelques secondes) sous peine de la saturer (*Fig. II. 3*). Un pulseur (modèle EG&G 1304) contrôle alors l'ouverture de ce tube et limite la durée d'éclairement de la barrette à des temps variant de 100 ns à 10 ms.

### 2. 3. 1. Fonctionnement de la barrette de photodiodes en régime d'intégration

Le cycle de fonctionnement de la barrette se compose d'une phase d'illumination appelée durée d'intégration et d'une phase de lecture séquentielle du contenu de chaque diode. La durée de la phase de lecture est fixe et égale à  $[17 \mu\text{s} + (512 \times 16) + 32 \mu\text{s}] \approx 8.2 \text{ ms}$  ; elle inclut les temps de pré-lecture de  $17 \mu\text{s}$  et un temps supplémentaire de  $32 \mu\text{s}$  ; chaque diode étant lue en  $16 \mu\text{s}$ . Ce temps (d'environ 10 ms) impose la fréquence maximale d'acquisition (100 Hz). A ces deux durées s'ajoute un troisième temps de  $250 \mu\text{s}$  (Overhead Time) fixe, correspondant globalement à un temps de "réflexion" de l'ordinateur (vérification d'un trigger interne...). L'ensemble de ces trois temps est appelé temps d'exposition et, fixer le temps d'exposition revient en fait à fixer la durée d'illumination de la barrette de photodiodes, à savoir le temps d'intégration.

La surface de la barrette se présente comme une alternance de diodes en silicium de type P et N. Chacune de ces zones est photosensible, de sorte qu'un signal lumineux absorbé par le silicium donne naissance à des paires électron-trou dans le semi-conducteur et entraîne

la décharge du condensateur associé à chaque photodiode. L'agitation thermique génère également des paires électrons-trous et contribue à la décharge de cette capacité en absence de signal lumineux. Ce « bruit d'obscurité » ( $I_N(\lambda)$ ) est limité en refroidissant la barrette par effet Peltier ( $-15^\circ\text{C}$ ); l'évacuation de la chaleur se faisant au moyen d'une circulation d'eau (Fig. II. 5).

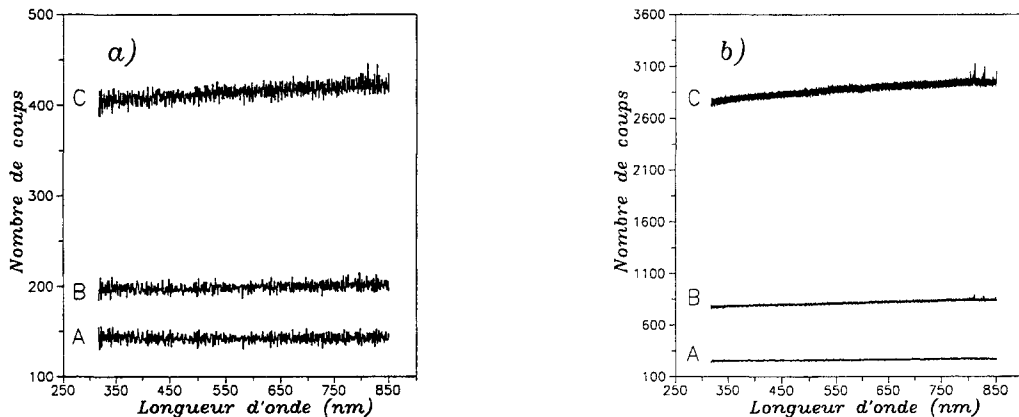


Fig. II. 5 : Refroidissement du détecteur par effet Peltier : effet de la température sur le bruit d'obscurité. A :  $-15^\circ\text{C}$  ; B :  $0^\circ\text{C}$  ; C :  $+15^\circ\text{C}$ . Temps d'exposition : a : 100 ms ; b : 1s.

Le courant électrique nécessaire à la recharge des condensateurs est proportionnel à la lumière reçue par les photodiodes correspondantes, ce qui se traduit par un nombre de coups  $I(\lambda)$ .

La barrette est illuminée pendant le temps d'intégration mais l'usage d'un pulseur réduit sa durée d'illumination jusqu'à une valeur égale à 100 ns. Ainsi, pour une durée d'exposition fixée à 100 ms et pour une durée d'ouverture de porte fixée à sa valeur maximum, soit 10 ms, la barrette intégrera "le courant d'obscurité" ( $I_N(\lambda)$ ) pendant 80 ms. Si ce temps d'exposition atteint 1 s, le courant sera intégré pendant 980 ms. Le signal utile  $I(\lambda)$  sera alors superposé à un courant d'obscurité intense (Fig. II. 6).

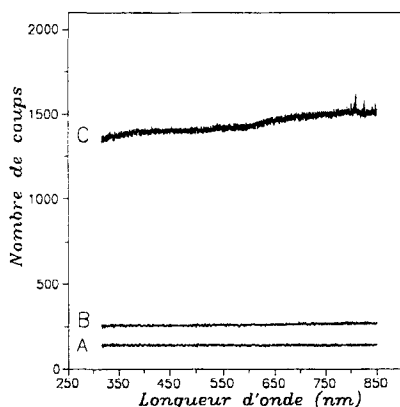


Fig. II. 6 : Bruit d'obscurité pour différents temps d'intégration. A : 100 ms ; B : 1 s ; C : 10 s. Détecteur refroidi par effet Peltier à  $-15^\circ\text{C}$ .

Le courant total  $I_D(\lambda)$  est donc composé du courant lié au système étudié et du courant d'obscurité  $I_N(\lambda)$ , soit :

$$I_D(\lambda) = I(\lambda) + I_N(\lambda) \quad (II. 1)$$

De même, pour le signal de référence (ou blanc) :

$$I_{0D}(\lambda) = I_0(\lambda) + I_N(\lambda) \quad (II. 2)$$

Or, l'expression de l'absorbance attribuable au système étudié doit être définie par :

$$A(\lambda) = \log [I_0(\lambda)/I(\lambda)] \quad (II. 3)$$

alors que le calcul de l'absorbance, qui ne tiendrait pas compte du courant d'obscurité, donnerait :

$$A'(\lambda) = \log [I_{0D}(\lambda)/I_D(\lambda)] \quad (II. 4)$$

$$= \log [(I_0+I_N)/(I+I_N)] \quad (II. 5)$$

Ainsi, pour corriger l'influence du courant d'obscurité sur la valeur de l'absorbance, il est nécessaire de soustraire la contribution du bruit d'obscurité  $I_N(\lambda)$  pour chaque acquisition. Les figures II. 7 montrent que les spectres  $I_0(\lambda)$  sont identiques après cette correction quel que soit le temps d'exposition et pour une même durée d'ouverture de la porte du tube intensificateur.

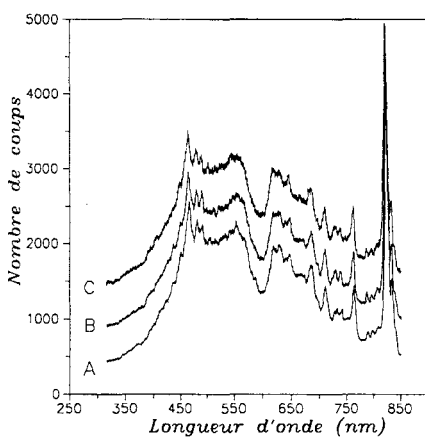


Fig. II. 7a

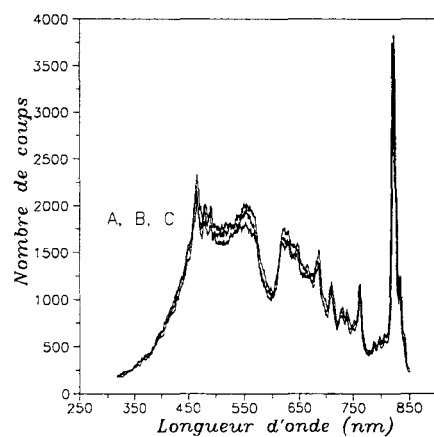


Fig. II. 7b

Spectres de la source pris avec (Fig. II. 7b) et sans correction (Fig. II. 7a) du bruit d'obscurité pour différents temps d'exposition. Ouverture du tube intensificateur fixée à 5 ms.  $T = 5^\circ\text{C}$ . A : 100 ms ; B : 500 ms ; C : 1 s.



Signalons enfin que la valeur maximale d'absorbance mesurable est supérieure à 2 unités d'absorbance. (cf. *FULTZ et DURTZ, TALMI, Chap. I*). La valeur minimale d'absorbance (c'est-à-dire supérieure à deux fois le niveau de bruit) est de l'ordre de 0.01 unité d'absorbance pour des longueurs d'onde supérieures à 350 nm.

### 2. 3. 2. Paramètres à fixer lors de la réalisation d'une expérience

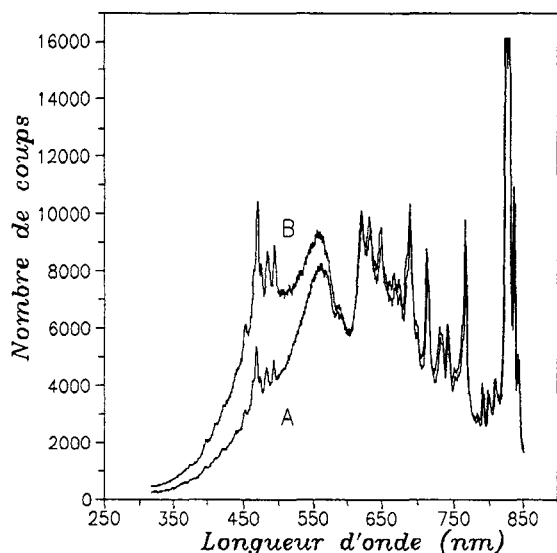
Le spectrophotomètre est piloté par le logiciel EG&G - OMA 2000. Les paramètres nécessaires à la réalisation d'une expérience sont le temps d'exposition, la durée d'ouverture du tube, le nombre d'acquisitions, le délai avant la prise du premier spectre ( $\Delta T_0$ ) et le délai entre l'acquisition de deux spectres successifs ( $\Delta T_1$ ). Dans son utilisation courante, il est possible de travailler avec l'un des 17 modes d'acquisition proposés par le logiciel. Chaque mode a sa particularité (déclenchement de l'acquisition par un trigger externe, accumulation des spectres...). Comme aucun d'entre eux ne permet de définir les délais  $\Delta T_0$  et  $\Delta T_1$ , nous avons créé notre propre mode d'acquisition. Ce mode a été défini pour acquérir séquentiellement les « spectres » à partir de l'initialisation de l'OMA et de l'utilisation spécifique des trois paramètres (I, J, K) définis par le logiciel de la façon suivante : le premier détermine le nombre de spectres (J) pris pendant la mesure ; le second, appelé Data scan (I) définit le nombre de spectres qui sont accumulés et enregistrés dans une même mémoire (J) ; enfin, le dernier paramètre correspond à une lecture puis à une remise à zéro de la barrette de photodiodes sans transférer les données acquises à l'ordinateur. Il est dénommé Ignored scan (K). Ces deux dernières grandeurs ont été utilisées pour imposer les deux délais  $\Delta T_0$  et  $\Delta T_1$  et par conséquent, chaque délai devient un multiple entier du temps d'exposition.

Il est important de noter que la configuration de la mémoire permet d'acquérir jusqu'à 2044 spectres lors d'une expérience.

### II. 2. 4. La source

Nous utilisons une source au xénon émettant dans l'UV - Visible, d'une puissance électrique maximale de 300 W. Son spectre d'émission, après passage à travers la fibre optique et réflexion de la lumière sur l'électrode de travail (d'or, de platine), est donné par la *figure II. 8* (détection OMA 1460). Les différences observées après réflexion sur or et sur platine rendent préférable le choix de l'électrode de platine, vis-à-vis de l'électrode d'or, plus

absorbante dans la région 350 - 550 nm. Nos expériences montrent également que le rapport signal sur bruit est en grande partie limité par les fluctuations rapides d'intensité de la source.



*Fig. II. 8 : Spectres de la source pris après réflexion sur or (A) et sur platine (B).*

### II. 2. 5. Potentiostat

Les expériences de voltampérométrie cyclique ou de chronoampérométrie sont réalisées à l'aide d'un potentiostat - galvanostat EG&G PAR 273. Nos expériences sont pilotées au moyen d'un logiciel de notre conception. Les balayages ou sauts de potentiel sont effectués à partir d'un potentiel initial qui peut être le potentiel d'équilibre ou un potentiel imposé. Les vitesses de balayage utilisées pour les expériences de voltampérométrie cyclique varient de 1 mV/s à 2 V/s. Une correction de la chute ohmique de la solution est appliquée, si nécessaire, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le principe et les équations de base de la voltampérométrie cyclique seront rappelés au § II. 4. 2 et au § II. 4. 3.

### II. 3. SYNCHRONISATION DE L'ENREGISTREMENT DES SPECTRES AVEC LE VOLTAMMOGRAMME

Pour synchroniser l'acquisition des spectres au cours de la rampe ou de l'échelon de potentiel, nous avons choisi de piloter l'OMA par le potentiostat. Pour cela, un signal électrique est émis par le potentiostat au début de chaque expérience afin d'activer le programme d'acquisition de l'OMA. Dès cet instant, l'OMA gère ses propres acquisitions de spectres par l'intermédiaire du mode décrit dans le *paragraphe 2. 3. 2*. Un programme de

notre conception permet de déterminer les valeurs optimales de I, J, K en fonction des paramètres de la rampe ou de l'échelon de potentiel. Il est alors possible de déclencher la prise de J spectres successifs à intervalles réguliers, après un certain temps d'attente. Un signal électrique unique garantit la synchronisation des deux expériences. La validité de cette procédure sera vérifiée au *Chapitre III*.

## **II. 4. RELATIONS THEORIQUES ENTRE LA MESURE DE L'ABSORBANCE ET LA MESURE ELECTROCHIMIQUE**

Dans ce paragraphe, nous établirons les relations théoriques qui lient les paramètres électrochimiques (vitesse de balayage en potentiel, épaisseur de la couche mince) aux caractéristiques optiques des espèces dans le cas simple d'un transfert électronique infiniment rapide pour des expériences couplant la spectrophotométrie à la voltampérométrie cyclique en diffusion plane semi-infinie et en couche mince. Les équations théoriques qui sont développées dans ce paragraphe seront confrontées aux résultats expérimentaux pour établir la validité de notre méthodologie : communication OMA IV - PAR 273, conditions de couche mince... Après ces vérifications expérimentales (*Chap. III*), nous pourrions prétendre que nos résultats sont valables et qu'ils peuvent être analysés par le formalisme mathématique décrit par les lois théoriques classiques de l'électrochimie. Les propositions de mécanismes électrochimiques pourront alors être vérifiées par des simulations numériques (logiciel de simulation *DIGISIM*). Cette vérification expérimentale sera réalisée sur un système chimique possédant les propriétés électrochimiques et spectroscopiques les mieux adaptées aux hypothèses faites (transfert réversible, espèces possédant une bande d'absorption dans le visible). Nous montrerons aussi, au moyen de cet exemple, la façon dont la spectroélectrochimie peut apporter des informations sur certaines caractéristiques physico-chimiques d'espèces générées à l'électrode. Nous discuterons également les problèmes liés à l'observation d'intermédiaires réactionnels dans le couplage des techniques spectroscopiques avec la voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie.

### **II. 4. 1. Cas général**

Soit un système redox décrit par  $Ox + n e^- \rightleftharpoons R$  où, initialement, l'espèce Ox est seule en solution. Avant le début du balayage, le spectre de cette espèce est  $A_{Ox}(\lambda, 0)$ . La

quantité de charge (Q) ayant traversé l'électrode s'exprime à chaque instant par la relation  $Q = n F N$ , où N correspond à la quantité d'espèces électrolysées et F la constante de Faraday.

Dans l'expérience de spectroélectrochimie décrite ci-dessus, le faisceau lumineux est orienté selon un axe perpendiculaire à la surface de l'électrode. Ainsi, pour une couche de solution d'épaisseur élémentaire dx et d'aire de section droite S, la variation élémentaire d'absorbance le long de dx s'exprime par la relation :

$$dA(\lambda, t) = 2 \varepsilon(\lambda) C(x, t) dx \quad (II. 6)$$

où le coefficient multiplicatif 2 prend en compte la réflexion sur l'électrode : l'épaisseur dx est traversée par la lumière incidente et par la lumière réfléchie ; C(x, t) représente la concentration de l'espèce Ox (ou de R) dans une couche d'épaisseur dx située à la distance x et à un instant t.

Si l'espèce R (ou Ox) est la seule espèce absorbant à la longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance globale de cette espèce s'écrit comme l'intégrale des variations élémentaires selon l'axe x :

$$A_R(\lambda, t) = \int_0^\ell dA_R = 2 \varepsilon_R \int_0^\ell C_R(x, t) dx \quad (II. 7)$$

ou :

$$A_{Ox}(\lambda, t) = \int_0^\ell dA_{Ox} = 2 \varepsilon_{Ox} \int_0^\ell C_{Ox}(x, t) dx \quad (II. 8)$$

Dans l'hypothèse d'un transfert électronique non couplé à une réaction chimique,  $\int_0^\ell C_R(x, t) dx$  correspond à la quantité totale d'espèces produites par unité de surface et par conséquent, la mesure électrochimique peut être reliée à la mesure spectrophotométrique par la relation :

$$\text{ou : } \left. \begin{aligned} A_R(\lambda, t) &= \frac{2 \cdot 1000 \varepsilon_R(\lambda)}{n F S} Q(t) \\ A_{Ox}(\lambda, 0) - A_{Ox}(\lambda, t) &= \frac{2 \cdot 1000}{n F S} \varepsilon_{Ox}(\lambda) Q(t) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} Q \text{ en C} \\ F \text{ en C.eq}^{-1} \\ S \text{ en cm}^2 \\ \varepsilon \text{ en M}^{-1}\text{cm}^{-1} \end{array} \quad (II. 9)$$

Le facteur 1000 prend en compte le fait que dans l'expression de l'absorbance, la concentration est exprimée en mol/l ou mol/dm<sup>3</sup> alors qu'elle est exprimée en mol/cm<sup>3</sup> en électrochimie.



Le tracé de l'absorbance  $A(t)$  en fonction de la charge permet donc de déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire de l'espèce réduite. De même, en dérivant l'expression II. 9, il est possible de relier la dérivée de l'absorbance par rapport au temps à l'intensité du courant suivant la relation :

$$\left( \frac{dA}{dt} \right)_t = \frac{2000 \epsilon_R}{n F S} i_t \quad \left. \begin{array}{l} i \text{ en A} \\ F \text{ en C. eq}^{-1} \\ S \text{ en cm}^2 \\ \epsilon \text{ en M}^{-1}\text{cm}^{-1} \end{array} \right\} \quad (II. 10)$$

Cette relation est, en particulier, valable au sommet des vagues de réduction ou d'oxydation, c'est à dire pour le courant de pic :

$$\left( \frac{dA}{dt} \right)_p = \frac{2000 \epsilon_R}{n F S} i_{pic} \quad (II. 11)$$

En pratique, la valeur expérimentale du courant peut s'écarter de la valeur théorique lorsque des phénomènes non faradiques (charge de la capacité de double couche, compensation de la chute ohmique) interviennent et lorsque la réduction d'espèces électroactives à des potentiels plus négatifs contribue aussi à la mesure. L'expression théorique de  $i_p$ , exprimée par l'équation II. 11, sera particularisée au cas du transfert électronique infiniment rapide par les équations II. 17 et II. 26. Elle permettra de relier la mesure spectrophotométrique aux paramètres de l'expérience d'électrochimie, sans faire appel à la valeur expérimentale du courant. La détermination de  $(dA / dt)$  permet alors de garantir la spécificité de la mesure à l'espèce R et ainsi de s'affranchir de tous ces phénomènes parasites. Ces relations permettent d'accéder au coefficient d'extinction molaire des espèces réduites ou oxydées. Nous verrons dans un prochain paragraphe que le calcul de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps  $(dA / dt)$  est rendu possible grâce à l'acquisition d'un grand nombre de spectres pendant le balayage en potentiel.

#### II. 4. 2. Cas de la diffusion semi-infinie

Nous rappelons brièvement, dans les trois paragraphes suivants, la méthodologie de la voltampérométrie cyclique, l'expression du courant dans le cas d'un transfert réversible et nous discuterons l'influence d'un mécanisme EC sur les mesures d'absorbance.

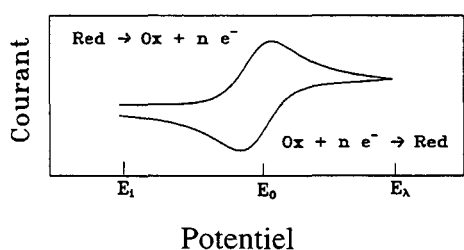
#### 4. 2. 1. Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail avec le temps selon un cycle décrit par :

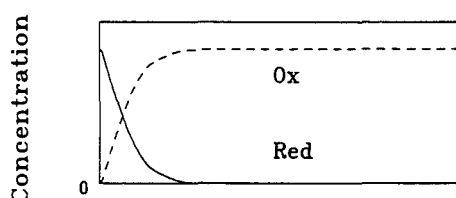
$$0 \leq t \leq t' \quad E = E_i + v t \quad (II. 12)$$

$$t \geq t' \quad E = E_i + v (2 t' - t) \quad (II. 13)$$

$E$  est le potentiel de l'électrode de travail,  $v$  la vitesse de balayage et  $t'$  le temps associé au potentiel d'inversion du sens de balayage. Dans le cas d'un système réversible ( $Ox + n e^- \rightleftharpoons R$  :  $E^0$  potentiel standard associé au couple  $Ox/R$ ) non perturbé par des réactions chimiques couplées, le courant traversant l'électrode pendant le balayage en potentiel est donné par la *figure II. 9* :



*Fig. II. 9 : Courbe intensité - potentiel (voltammogramme) obtenue lors d'un balayage cyclique de potentiel pour un transfert réversible.*



*Fig. II. 10 : Profil de concentration de l'espèce réduite et de l'espèce oxydée à l'électrode à la fin de la première partie du balayage de potentiel. ( $E_i \rightarrow E_i'$ ).*

La courbe intensité-potential (*Fig. II. 9*) est composée d'une partie caractéristique du transfert électronique lorsque  $E < E^0$ . Quand  $E > E^0$ , le courant se réduit à un courant de diffusion qui décroît avec le temps en  $(D_{Ox} t)^{-1/2}$ . Le profil de concentration à l'instant  $t'$  (ou au potentiel d'inversion du sens du balayage) est donné par la *figure II. 10*. Dans le cadre des expériences de spectroélectrochimie, la totalité des espèces rencontrées par le faisceau lumineux dans la solution fixe la valeur de l'absorbance. Elle résulte de la valeur définie, à l'instant  $t'$ , par le calcul de  $\int_0^\ell C_R(x, t) dx$  ou  $\int_0^\ell C_{Ox}(x, t') dx$  qui est mesurée par le détecteur.

#### 4. 2. 2. Exemple du transfert réversible

La résolution des lois de *FICK* par l'utilisation de la transformée de *LAPLACE* permet d'établir l'expression du courant  $i(t)$  :

$$i(t) = n F S C_{Ox}^* \left( \pi D_{Ox} \sigma \right)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad \text{avec } \sigma = \frac{n F}{R T} v \quad (II. 14)$$

$C_{Ox}^*$  et  $v$  sont respectivement la concentration analytique en espèce Ox de la solution et la vitesse de balayage du potentiel. L'expression  $\chi(\sigma t)$  a été obtenue de façon numérique (*NICHOLSON et SHAIN* [2]), par un développement en série (*SEVCIK* [3] et *REINMUTH* [4]), et analytiquement au moyen d'une intégrale calculée numériquement (*MATSUDA et AYABE* [5] puis *GOKHSTEIN* [6]). Cette fonction  $\sqrt{\pi} \cdot \chi(\sigma t)$  présente un maximum égal à 0.4463, ce qui permet d'exprimer la valeur du courant de pic à 25°C :

$$i_p = 0.4463 n F S C_{Ox}^* \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_{Ox}^{1/2} \left. \begin{array}{l} i_p \text{ en A} \\ S \text{ en cm}^2 \\ D_{Ox} \text{ en cm}^2 / s \\ C_{Ox}^* \text{ en mol / cm}^3 \\ v \text{ en V / s} \end{array} \right\} \quad (II. 15)$$

$$\text{ou encore : } i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} S D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} C_{Ox}^* \quad (II. 16)$$

En remplaçant cette expression de  $i_p$  dans la relation (II. 11) et en utilisant les unités suivantes pour les différents paramètres expérimentaux :  $\epsilon_R$  en  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ,  $D_{Ox}$  en  $cm^2/s$ ,  $C_{Ox}^*$  en mol/l, et  $v$  en mV/s, nous obtenons :

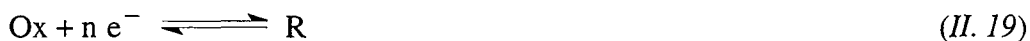
$$\left( \frac{dA}{dt} \right)_p = 2 \times 0.0881 \epsilon_R (\lambda) D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^* v^{1/2} n^{1/2} \quad (II. 17)$$

$$\text{ou encore : } \left( \frac{dA}{dE} \right)_p = 2 \times 0.0881 \epsilon_R (\lambda) D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^* v^{-1/2} n^{1/2} \quad (II. 18)$$

Ainsi, connaissant  $n$  et  $C_{Ox}^*$ , la variation linéaire de  $(dA/dE)_p$  en fonction de  $v^{-1/2}$  permet d'obtenir la valeur du produit  $D_{Ox}^{1/2} \epsilon_R$ .

#### 4. 2. 3. Exemple d'un mécanisme EC

Les courbes II. 11 représentent les variations de  $\int_0^{\xi} C_R(x, t) dx$  en fonction du potentiel pour différentes vitesses de balayage, dans le cadre d'un mécanisme EC :



Ces courbes sont présentées pour des valeurs de  $k_c$  respectivement égales à 10, 100 et  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

D'après ces simulations (*cf.* §. II. 6), l'observation d'une espèce intermédiaire est favorisée, selon la grandeur de la constante cinétique, dans une gamme de vitesses bien déterminée. Pour une valeur élevée de la constante cinétique, les vitesses de balayage élevées favoriseront la présence d'intermédiaires réactionnels parce que  $\int_0^{\delta} C_R(x, t) dx$  est maximale. Mais, l'épaisseur de la couche de diffusion et le nombre d'espèces générées à l'électrode, qui sont d'autant plus faibles que la vitesse de balayage du potentiel est élevée, rendent difficile l'observation d'intermédiaires par des méthodes spectroscopiques. Pour une vitesse de balayage donnée, il est donc nécessaire d'acquérir un grand nombre de spectres d'absorption à fréquence élevée pour encadrer au mieux le domaine de potentiel pour lequel l'absorbance de l'intermédiaire réactionnel est maximum. Ainsi, l'utilisation d'un tube intensificateur d'images permet d'obtenir les spectres d'absorption sans avoir recours aux accumulations et permet de travailler à la fréquence d'acquisition maximale. Il est alors possible de suivre les variations d'absorbance de ces espèces intermédiaires et de comparer l'évolution de  $A(t)$  à celle calculée par simulation numérique pour en déduire la valeur de la constante cinétique.

Pour des solutions colorées à l'équilibre, les bandes d'absorption des espèces présentes à l'équilibre peuvent rendre difficile la détermination des contributions d'espèces générées à l'électrode parce que leurs bandes d'absorption respectives se recouvrent. Cet effet est d'autant plus important que la vitesse de balayage du potentiel est élevée. Le recouvrement des différentes bandes d'absorption est alors à l'origine du glissement apparent de ces bandes et les maxima d'absorbance ne sont plus forcément significatifs. Dans cette perspective, la réalisation d'expériences en couche mince permet d'éliminer la contribution des espèces diffusant vers l'électrode (§. II. 4. 3) mais cette méthode impose de travailler dans un domaine de vitesses de balayage qui favorisent les cinétiques les plus lentes. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter quelques caractéristiques des expériences de voltampérométrie cyclique en couche mince.



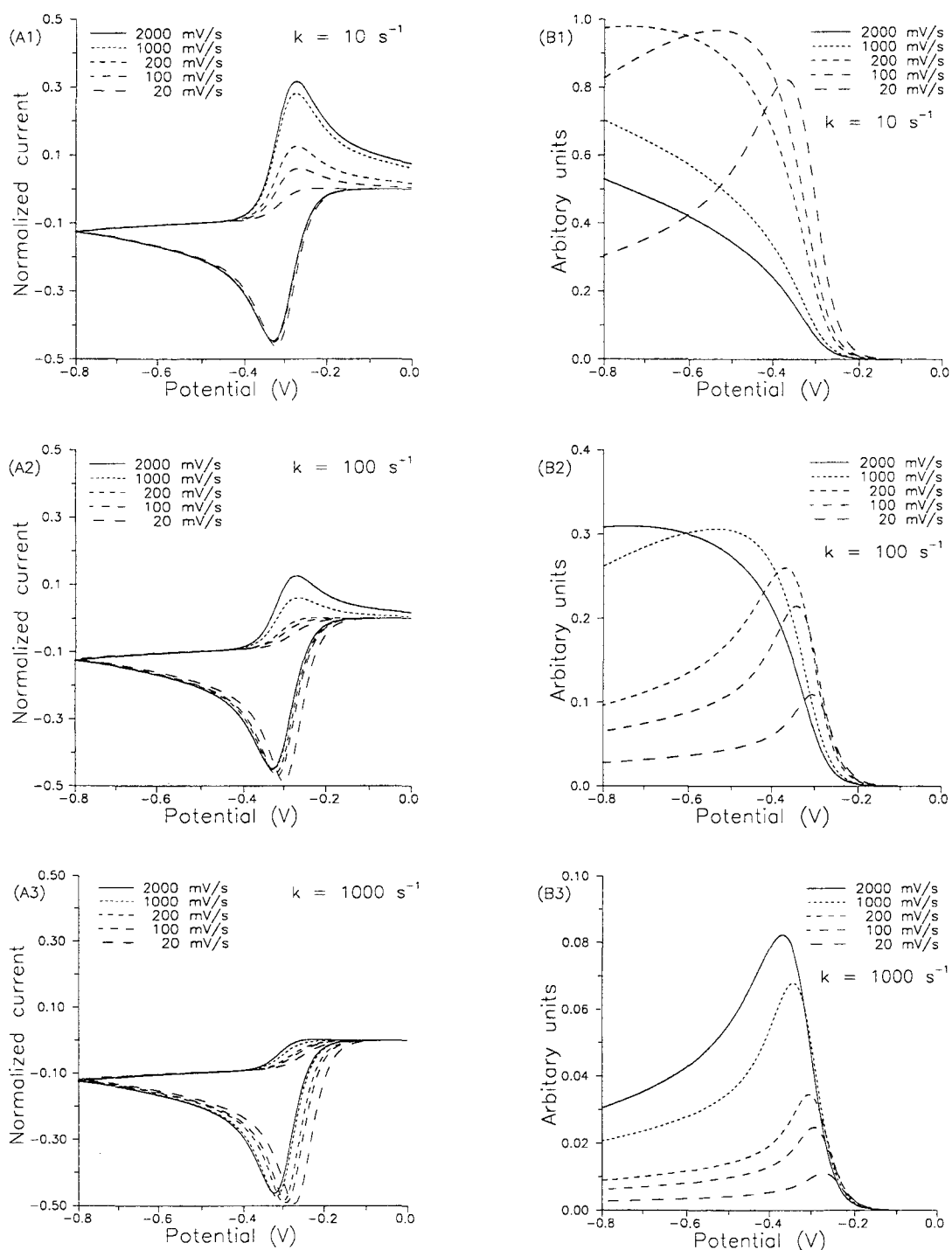


Fig. II. 11 : (A1), (A2) et (A3) représentent les voltammogrammes simulés, normalisés à  $v^{1/2}$  ( $v$  est la vitesse de balayage), d'un mécanisme EC. Nous avons utilisé la méthode implicite (FFID) décrite par RUDOLPH avec les paramètres suivants : saut de potentiel : 1 mV ; paramètre d'expansion  $\beta = 1$ . Le coefficient sans dimension  $D^*$  ( $D \Delta t / \Delta x^2$ ) est fixé à  $10^8$  et les constantes de vitesse  $k$  à 10, 100, 1000  $\text{s}^{-1}$ . Les figures (B1), (B2) et (B3) représentent l'intégrale de 0 à  $\ell$  de  $C_R$  en fonction du potentiel selon la direction de diffusion, à différentes vitesses de balayage (seulement pour le premier vertex).

### II. 4. 3. Voltampérométrie cyclique en couche mince

#### 4. 3. 1. Principe de la voltampérométrie cyclique en couche mince

La voltampérométrie cyclique en couche mince s'effectue sur un très petit volume de solution confiné contre la surface de l'électrode dans une couche d'épaisseur comprise entre 0 et 150  $\mu\text{m}$  environ (d'après *VESS & WERTZ* [1]). Tant que l'épaisseur  $\ell$  de la solution est inférieure à l'épaisseur de la couche de diffusion, pour une durée d'expérience donnée, le transfert de masse peut être négligé. A une plus petite échelle de temps, la diffusion doit être prise en compte. Pour un couple Ox/R suivant la loi de Nernst, *HUBBARD et ANSON* [7] ont montré que les concentrations de l'espèce oxydée et de l'espèce réduite au sein de la couche mince peuvent être considérées comme uniformes si la vitesse de balayage vérifie :

$$|v| \leq \frac{1}{2} \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\pi^2 D}{3\ell^2} \log\left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right) \quad (\text{II. 21})$$

$\varepsilon$  représente l'erreur relative que l'on peut tolérer sur la valeur de  $i_{\text{max}}$ .

Pour une valeur de  $\ell = 10 \mu\text{m}$ ,  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , à 298 K, si l'on tolère une erreur de 5 % sur le courant, alors nous obtenons une valeur de  $v \leq 20 \text{ mV/s}$ . Pour  $\varepsilon = 0.01$ , nous obtenons typiquement  $v \leq 5 \text{ mV/s}$ . Lorsque les conditions de couche mince sont satisfaites, les concentrations de l'espèce oxydée et de l'espèce réduite au sein de la couche mince sont données par :

$$C_{\text{Ox}} = C_{\text{Ox}}^{\circ} \left\{ \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(E^0 - E)\right]} \right\} \quad (\text{II. 22})$$

$$C_{\text{R}} = C_{\text{Ox}}^{\circ} \left\{ \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right]} \right\} \quad (\text{II. 23})$$

Les voltammogrammes obtenus lors d'un balayage cyclique du potentiel sont représentés pour des systèmes réversibles et irréversibles sur les *figures II. 12 à II. 14*. Indiquons finalement que la méthode de la voltampérométrie cyclique en couche mince a été introduite pour déterminer des paramètres cinétiques de réactions électrochimiques [7-9].

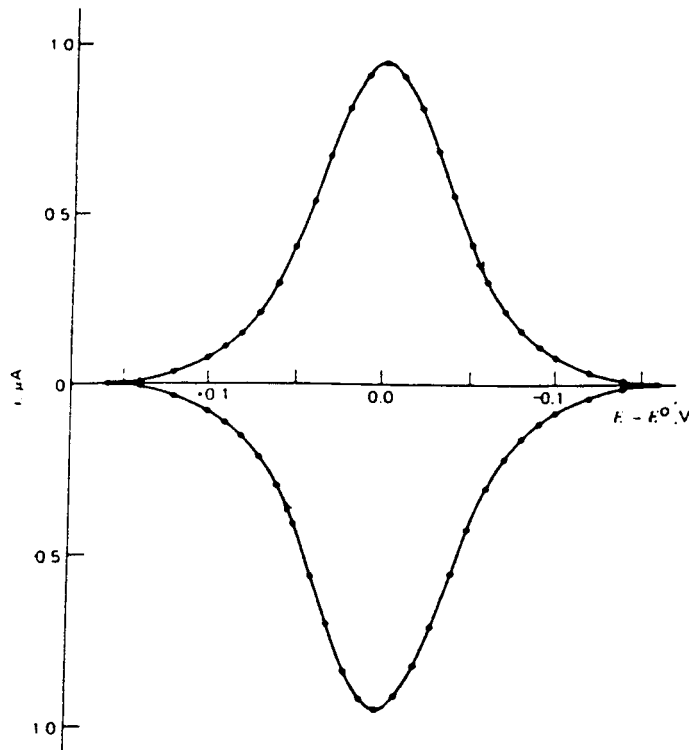


Fig. II. 12 : Courbe de voltampérométrie cyclique pour une réaction du type  $Ox + n e^- \rightarrow R$ . Paramètres expérimentaux :  $n = 1$  ;  $v = 1 \mu l$  ;  $v = 1 mV/s$  ;  $C_{Ox}^* = 10^{-3} M$  ;  $T = 298 K$  [8].

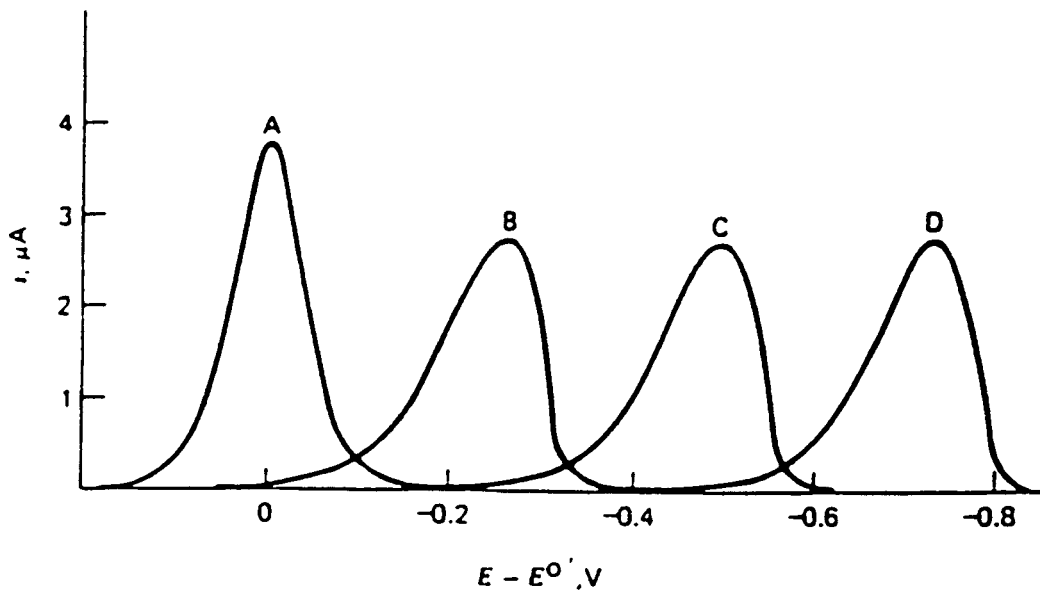


Fig. II. 13 : Partie cathodique de la courbe intensité - potentiel théorique dans le cas d'une réaction irréversible pour différentes valeurs de  $k^0$ . Courbe A : réaction réversible ; courbe B :  $k^0 = 10^{-6} cm/s$  ; courbe C :  $k^0 = 10^{-8} cm/s$  ; courbe D :  $k^0 = 10^{-10} cm/s$ . Les différents paramètres ont pour valeur :  $n = n_a = 1$  ;  $\alpha = 0,5$  ;  $v = 2 \mu l$  ;  $v = 2 mV/s$  ;  $C_{Ox}^* = 10^{-3} M$  ;  $A = 0,5 cm^2$  [9].

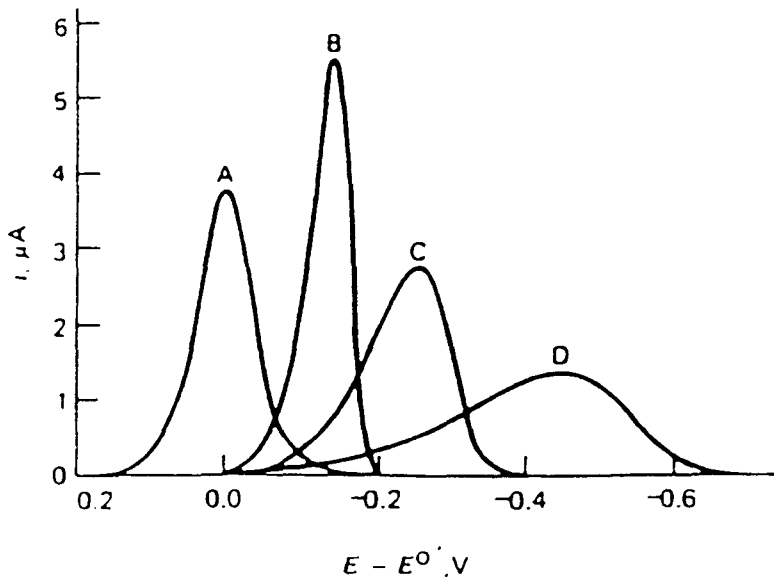


Fig. II. 14 : Courbe intensité - potentiel cathodique théorique dans le cas de systèmes irréversibles pour diverses valeurs de  $\alpha n_a$ . Courbe A : système réversible ; courbe B :  $\alpha n_a = 0,75$  ; courbe C :  $\alpha n_a = 0,5$  ; courbe D :  $\alpha n_a = 0,25$ . Les différents paramètres ont pour valeur :  $n = 1$  ;  $k^0 = 10^{-6} \text{ cm/s}$  ;  $v = 2 \mu\text{l}$  ;  $v = 2 \text{ mV/s}$  ;  $C_{Ox}^* = 10^{-3} \text{ M}$  ;  $A = 0,5 \text{ cm}^2$  [9].

#### 4. 3. 2. Exemple du transfert électronique infiniment rapide

L'expression du courant est donnée par :

$$i = \frac{n^2 F^2 v V C_{Ox}^*}{R T} \times \frac{\exp\left[\frac{n F}{R T} (E - E^0)\right]}{\left[1 + \exp\left(\frac{n F}{R T} (E - E^0)\right)\right]^2} \quad (\text{II. 24})$$

ce qui donne au maximum de pic :

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v V C_{Ox}^*}{4 R T} \left\{ \begin{array}{l} i_p \text{ en A} \\ n \\ F \text{ en C.eq}^{-1} \\ v \text{ en V/s} \\ V \text{ en cm}^3 \\ C_{Ox}^* \text{ en mol/cm}^3 \\ T \text{ en K} \\ R = 8.31 \text{ J/K} \end{array} \right. \quad (\text{II. 25})$$



En portant cette expression du courant de pic dans l'équation II. 11, et en notant que  $V/S = \ell$ , on obtient :

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_p = \frac{2000 n F}{4 R T} \ell \epsilon_R(\lambda) C_{Ox}^* v \quad (II. 26)$$

soit :

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_p = 19.48 n \ell \epsilon_R(\lambda) C_{Ox}^* v \quad \left. \begin{array}{l} \ell \text{ en cm} \\ C_{Ox}^* \text{ en mol/l} \\ v \text{ en V/s} \\ \epsilon_R(\lambda) \text{ en } M^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \quad (II. 27)$$

Cette relation montre que les variations de  $(dA/dt)_p$  en fonction de la vitesse de balayage  $v$  à une distance  $\ell$  donnée, ou de  $(dA/dt)_p$  en fonction de la distance  $\ell$  à une vitesse de balayage fixée doivent être linéaires. La pente de la droite  $(dA/dt)_p = f(\ell)$  doit permettre de calculer le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_R(\lambda)$  de l'espèce réduite. Nous utiliserons donc ces relations pour déterminer la valeur de  $\epsilon_R(\lambda)$  lors de l'étude de la réduction du méthylviologène dans l'eau (Chap. III).

## II. 5. TRAITEMENT DES DONNEES

Nous venons de présenter les caractéristiques de l'expérience de spectroélectrochimie. Les relations théoriques, développées dans le cas du transfert électronique infiniment rapide, ont permis de relier la mesure spectroscopique à la mesure électrochimique et de montrer qu'il pouvait être intéressant de comparer la valeur de l'absorbance, et les variations d'absorbance en fonction du temps, à la charge et au courant. Nous avons aussi précisé que 2044 spectres pouvaient être enregistrés durant une expérience d'électrochimie. Or, nous n'avons pas directement accès au spectre d'absorption de la solution mais à son spectre de transmission (soit  $I(\lambda)$ ). Il est donc nécessaire de convertir l'ensemble de ces acquisitions en absorbance suivant l'expression II. 3 :  $A(\lambda) = \text{Log} [I_0(\lambda)/I(\lambda)]$ .

### II. 5. 1. Calcul des absorbances en fonction du temps

Nous avons développé un programme pour calculer le spectre d'absorption  $A(\lambda)$  à partir du spectre de transmission  $I(\lambda)$ . Ce programme intègre l'ensemble des données relatives aux acquisitions (nombre de coups (unité OMA), potentiel, numéro du spectre, longueur

d'onde...) et calcule l'expression de l'absorbance selon la relation  $A = \text{Log}(I_0/I)$  à partir du « blanc » ( $I_0(\lambda)$ ) et des spectres enregistrés au potentiel  $E$  (ou à l'instant  $t$ ). Ce programme permet également de visualiser les spectres dans un repère ( $i, j, k$ ) associé aux trois dimensions ( $\lambda, E, A$ ), de suivre l'évolution de l'absorbance à une longueur d'onde donnée en fonction du potentiel (ou du temps), et de visualiser le  $i^{\text{ème}}$  spectre enregistré au potentiel  $E_i$ .

### II. 5. 2. Calcul de la variation d'absorbance en fonction du temps

L'acquisition d'un nombre important de spectres d'absorption (2044) à une fréquence élevée (100 Hz) nous permet de calculer ( $dA / dt$ ).

Ces spectres sont davantage « bruités » lorsque la distance électrode-fenêtre optique est de quelques microns (couche mince) ou que la vitesse de balayage est élevée : le signal (c'est à dire l'absorbance) est en effet d'autant plus petit que la quantité d'espèces générées à l'électrode et le chemin optique sont faibles. Il est alors indispensable de procéder à un lissage des spectres d'absorption avant de calculer la variation d'absorbance en fonction du temps. Selon les besoins, nous avons utilisé une méthode de type *SAVITSKY et GOLAY* [10] dans le cas d'un lissage à une dimension ou une méthode de type *RATZLAFF et JOHNSON* [11] pour des lissages en deux dimensions. Dans le mode de représentation défini ci-dessus, il est possible de visualiser l'évolution des dérivées à toutes les longueurs d'onde ou de sélectionner une seule d'entre elles.

## II. 6. TECHNIQUES DE SIMULATION

Les simulations présentées dans ce mémoire ont été réalisées au moyen du logiciel de simulation *DIGISIM 2* de *BAS*, commercialisé depuis 1994. Ce logiciel est basé sur les algorithmes développés par *FELDBERG* [12] et *RUDOLPH* [13, 14] et utilise la méthode implicite des différences finies (*FIFD* : fast implicit finite-difference). Cette méthode, appliquée à la résolution des lois de *FICK*, a été introduite par *FELDBERG* [15, 16] et consiste à considérer la solution comme un ensemble de volumes discrets. La concentration des espèces est constante dans un élément de volume, et varie d'un élément à l'autre. En diffusion plane semi-infinie, cette variation n'a lieu que dans la direction normale à l'électrode. La surface de l'électrode est placée au centre du premier élément et les autres éléments  $k$  sont situés à une distance  $x_k = (k-1) \Delta x$  de l'électrode. Le temps est aussi découpé en intervalles discrets de durée  $\Delta t$ . Pour tenir compte du profil de concentration à la surface de

l'électrode, *JOSLIN et PLETCHER* [17] ont proposé un découpage de l'espace en intervalles inégaux avec un pas variable en fonction de la distance à l'électrode. *FELDBERG* [18] a amélioré l'algorithme de *JOSLIN et PLETCHER* en imposant une variation exponentielle à la dimension de l'élément de cellule :

$$\Delta x_k = \Delta x \exp(\beta(k-1)) \quad 0 < \beta < 0.5 \quad (II. 29)$$

Ce découpage diminue le temps de calcul lors de la résolution numérique du système d'équations différentielles. *RUDOLPH* [19] a récemment développé une méthode basée sur l'utilisation des intervalles variables de *FELDBERG* en utilisant les équations de diffusion implicites. La méthode basée sur les équations de diffusion explicites était jusqu'alors utilisée mais elle ne permettait pas d'atteindre des cinétiques rapides. Dans la méthode implicite, la concentration de l'élément de volume  $k$  à l'instant  $t$  est définie par les concentrations des éléments de volume  $k-1$ ,  $k$  et  $k+1$  à l'instant  $t+\Delta t$ . La résolution de ces équations s'inspire indifféremment de l'algorithme de *LAASONEN* [20] ou de *CRANK - NICOLSON* [21] et utilise une version modifiée de la méthode du pivot de *GAUSS*. Nous présentons, ci-dessous, les relations de base de la méthode implicite dans le cadre du transfert quasi-réversible :



Les conditions aux limites sont données par les relations suivantes :

$$t = 0, x \geq 0 : C_{Ox} = C_{Ox}^*, C_R = C_R^* \quad (II. 31)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty : C_{Ox} = C_{Ox}^*, C_R = C_R^* \quad (II. 32)$$

$$t > 0, x = 0 : D_{Ox} \frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} = -D_R \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} = \frac{i}{nFS} \quad (II. 33)$$

$$i(t) = nFS (k_{hf} C_{Ox}(0,t) - k_{hb} C_R(0,t)) \quad (II. 34)$$

où  $D_{Ox}$  et  $D_R$  représentent les coefficients de diffusion des espèces  $Ox$  et  $R$ , et  $C_{Ox}^*$  et  $C_R^*$  la concentration analytique de ces espèces en solution. Les constantes de vitesse aller et retour sont :

$$k_{hf} = k_s^0 \exp\left[\frac{-\alpha F}{RT}(E - E^0)\right] \quad (II. 35)$$

$$k_{hb} = k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}(E - E^0)\right] \quad (II. 36)$$

$E$  correspond au potentiel de l'électrode et  $E^0$  au potentiel standard du couple Ox/R.

En supposant égaux les coefficients de diffusion des espèces Ox et R, le système d'équations reliant les concentrations ( $C'$ ) des espèces à l'instant  $t+\Delta t$ , à la concentration ( $C$ ) des espèces à l'instant  $t$  est :

$$1 \leq k \leq n : -D_{1k}^* C'_{Ox(k-1)} + D_{3k}^* C'_{Ox(k)} - D_{2k}^* C'_{Ox(k+1)} = C_{Ox(k)} \quad (II. 37)$$

$$1 \leq k \leq n : -D_{1k}^* C'_{R(k-1)} + D_{3k}^* C'_{R(k)} - D_{2k}^* C'_{R(k+1)} = C_{R(k)} \quad (II. 38)$$

Ces relations constituent les équations de base de la méthode implicite (FIFD). Les inconvénients de la méthode explicite sont, de cette façon, éliminés.

## II. 7. CONCLUSION

Nous venons de décrire l'expérience de spectroélectrochimie qui a été réalisée au laboratoire durant cette thèse. L'utilisation d'un spectrophotomètre à détection multicanale intensifiée nous permet d'acquérir jusqu'à 2044 spectres d'absorption à la fréquence maximale de 100 Hz lors d'une rampe de potentiel. Les caractéristiques expérimentales de ce montage rassemblent les meilleures conditions pour observer les espèces générées électrochimiquement. Avant d'appliquer cette expérience à l'étude des solutions de soufre et de polysulfures dans le diméthylformamide, nous avons estimé nécessaire de vérifier non seulement la synchronisation entre les appareils de mesures, mais aussi de nous assurer que la réponse spectroscopique est correctement liée à la mesure électrochimique en diffusion plane semi-infinie et en couche mince. Nous avons donc appliqué cette expérience à la réduction du méthylviologène qui avait déjà fait l'objet d'études spectroélectrochimiques. Ces travaux seront présentés dans le *chapitre III*.

## II. 8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. M. Vess, D. W. Wertz, *J. Electroanal. Chem.*, 313, (1991), 81.
- [2] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, (1964), 706.
- [3] A. Sevcik, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 13, (1948).

- 
- [4] W. H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, (1957), 6358.
- [5] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, 59, (1955), 494.
- [6] Y. P. Gokhstein, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 126, (1959), 598.
- [7] A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 38, (1966), 61.
- [8] A. T. Hubbard, F. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 4, (1970), 129.
- [9] A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, 22, (1969), 165.
- [10] A. Savitsky, M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, 36, (1964), 1627.
- [11] K. L. Katzlaff, J. T. Johnson, *Anal. Chem.*, 61, (1989), 1303.
- [12] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 127, (1981), 1.
- [13] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, 314, (1991), 13.
- [14] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, 338, (1992), 85.
- [15] S. W. Feldberg, *Electrochemistry, Calculations, Simulations and Instrumentation*, J. S. Matton, H. B. Mark, H. C. Mc Donald Ed., M. Dekker, N. Y., 2, (1972).
- [16] S. W. Feldberg, *Electroanal. Chem.*, A. J. Bard Ed., M. Dekker, N. Y., 3, (1969).
- [17] T. Joslin, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 49, (1974), 171.
- [18] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 127, (1981), 1.
- [19] M. Rudolph, *Physical Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, Ed I. Rubinstein., 1995.
- [20] P. Laasonen, *Acta Math.*, 81, (1949), 309.
- [21] J. Crank, P. Nicolson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 43, (1947), 50.



CHAPITRE III : ETUDE SPECTROELECTROCHIMIQUE D'UN  
CAS SIMPLE : REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU  
METHYLVILOGENE DANS L'EAU

**III. 1. INTRODUCTION**

**III. 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

**III. 3. PREPARATION DES SOLUTIONS DE METHYLVILOGENE**

**III. 4. MECANISME ELECTROCHIMIQUE DE LA REDUCTION DU  
METHYLVILOGENE**

**III. 5. RESULTATS EXPERIMENTAUX - ETUDE QUALITATIVE**

**III. 5. 1. Voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie d'une solution  
1 mM**

**III. 5. 2. Voltampérométrie cyclique en couche mince d'une solution 20 mM**

**III. 6. RESULTATS EXPERIMENTAUX - ETUDE QUANTITATIVE**

**III. 6. 1. Voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie d'une solution  
1 mM**

6. 1. 1. Approximation du transfert réversible infiniment rapide

6. 1. 2. Calcul de  $D_{Ox}^{1/2} \epsilon_R$

6. 1. 3. Détermination de  $\epsilon_{MV^+}$

**III. 6. 2. Voltampérométrie cyclique en couche mince d'une solution 20 mM**

6. 2. 1. Etude du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage pour  
une distance électrode-fenêtre optique ( $\ell$ ) fixée

a) Hypothèse du transfert électronique infiniment rapide

b) Calcul de  $\epsilon_{(MV^+)_2}$

c) Détermination de  $\ell$  (2<sup>ème</sup> méthode)

6. 2. 2. Etude en fonction de l'épaisseur  $\ell$  à vitesse de balayage fixée

6. 2. 3. Discussion

**III. 7. CONCLUSION**

**III. 8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**





---

## CHAPITRE III : ETUDE SPECTROELECTROCHIMIQUE D'UN CAS SIMPLE : REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU METHYLVILOGENE DANS L'EAU

---

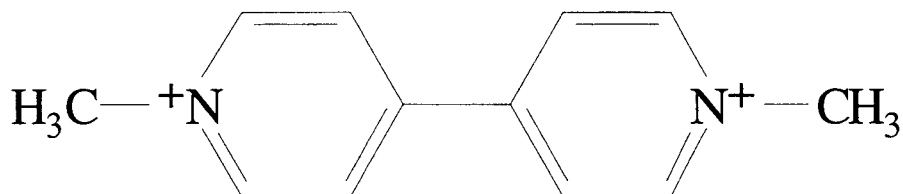
### III. 1. INTRODUCTION

Notre objectif est maintenant de montrer que les résultats expérimentaux obtenus au moyen de ce montage vérifient les relations classiques présentées dans le *chapitre II* et sont en accord avec les résultats déjà publiés. Nous avons donc cherché à étudier un système qui vérifie les hypothèses utilisées pour établir les équations développées dans le chapitre précédent. Le méthylviologène répond aux exigences des deux techniques. Sur le plan électrochimique, le transfert électronique associé à la première réduction est assimilable à un transfert infiniment rapide. Sur le plan spectroscopique,  $MV^{2+}$  est incolore en solution aqueuse, et il conduit après une première réduction, à une espèce fortement colorée absorbant dans le visible.

Nous présenterons, dans ce chapitre, les résultats spectroélectrochimiques relatifs à la réduction du méthylviologène pour des expériences réalisées dans les conditions électrochimiques de diffusion plane semi-infinie et de couche mince. Nous montrons, dans un premier temps, que l'acquisition des spectres d'absorption est bien synchronisée à l'expérience de voltampérométrie cyclique quelles que soient les conditions expérimentales (vitesses de balayage, conditions de diffusion semi-infinie ou de couche mince). Ce résultat a été obtenu en comparant la réponse électrochimique (charge ou courant) à la mesure spectroscopique (absorbance ou variation d'absorbance en fonction du temps). Dans un second temps, nous calculerons les coefficients d'extinction molaire des espèces en solution à partir des relations théoriques développées dans le *chapitre II*. Chaque expérience a été réalisée pour vérifier les relations liant  $(dA / dt)$  à  $i$ ,  $v$  et  $\ell$ . Les résultats expérimentaux de ce chapitre montrent que les spectres d'absorption sont bien enregistrés au potentiel souhaité et que les conditions de couche mince sont effectivement vérifiées. Par conséquent, nos mesures sont satisfaisantes et notre dispositif expérimental est validé.

### III. 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le méthylviologène est un dication de la famille des viologènes (N, N -4 -4' bipyridine disubstitué) de formule :



Ces molécules sont régulièrement utilisées en chimie et biochimie comme réactif de transfert électronique [1], réactif de conversion photochimique de la lumière solaire [2], comme herbicide [3] ou dans l'étude de système électrochromique [4].

La réduction électrochimique du méthylviologène présente deux transferts électroniques successifs :



Pour valider notre appareillage et notre méthodologie, il nous suffira d'étudier la première réduction.

En solution aqueuse,  $\text{MV}^+$  est en équilibre avec sa forme dimère  $(\text{MV}^+)_2$  [5]. Nous présentons (*Fig. III. 1*) les bandes d'absorption des différentes formes  $\text{MV}^{2+}$ ,  $\text{MV}^+$ ,  $\text{MV}^0$  dans l'éthanol [5].  $\text{MV}^+$  possède une bande d'absorption à 600 - 605 nm. Son coefficient d'extinction molaire est compris, suivant les auteurs, entre 10000 et 14000  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  [6-11]. Ces valeurs ont été obtenues indifféremment en titrant le méthylviologène par l'iode [7], par spectroélectrochimie [8] ou en générant photochimiquement  $\text{MV}^+$  [9].

L'espèce dimère  $(\text{MV}^+)_2$  possède une bande d'absorption à 530 - 550 nm. Elle est observée dès que la concentration de méthylviologène est supérieure à  $10^{-4}$  M [6]. Les ordres

de grandeur du coefficient d'extinction molaire varie, selon les auteurs, d'un facteur 10 (de 2500 [12] à 25000  $M^{-1} cm^{-1}$  [9]).

Les résultats publiés (*Tableau III. 1*) montrent la grande dispersion de la valeur des coefficients d'extinction molaire pour les espèces  $MV^+$  et  $(MV^+)_2$ . WATANABE et HONDA [6] attribuent cette dispersion à plusieurs sources d'erreurs : la teneur en eau du sel de méthylviologène ou à l'équilibre monomère-dimère. A cause de cet équilibre, les spectres d'absorption dépendent de la concentration. Il est alors important de signaler que, pour les travaux que nous présentons, les spectres d'absorption n'ont pas toujours fait l'objet de décomposition et que les résultats sont obtenus pour des conditions expérimentales très différentes (concentration initiale en méthylviologène, solvant, concentration en électrolyte support, pH...). Les études électrochimiques et spectroélectrochimiques par exemple sont réalisées en présence d'électrolyte support [6, 8, 11-14] qui impose la force ionique de la solution et modifie donc l'équilibre de dissociation de  $(MV^+)_2$ .

$MV^+$		$(MV^+)_2$		$K_D$	Milieu	Ref.
$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	cf. Eq. III. 5b		
605	10060					[7]
605	12500 $D \epsilon^{1/2} = 25$				Eau tamponnée pH = 7	[8]
605	$D \epsilon^{1/2} = 27.5$				Eau pH = 7 NaCl	[14]
606	13700				H <sub>2</sub> O	[6]
609	13800				CH <sub>3</sub> OH	
611	13800				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	
607	13900				CH <sub>3</sub> CN	
		545	2590		Eau, KCl	[12]
605	13700 (1)	510	25000 (2)		(1) HMPA (2) Glycol - Eau	[9]
600	14050	530	23750	643.5 (25°C)	Eau - Glycine	[10]
		550	8800	660 (21°C)	Eau, KCl	[13]

*Tableau III. 1: Paramètres physico-chimiques relatifs à l'équilibre entre  $MV^+$  et  $(MV^+)_2$  publiés dans la littérature :  $\lambda$ ,  $\epsilon$  et  $K_{Dimérisation}$*



L'existence d'une forme complexe  $MV^+(MV^{2+})$  a également été mise en évidence en solution aqueuse pour des concentrations initiales de méthylviologène supérieures à 50 mM [9].

Enfin, différents auteurs ont estimé la valeur du coefficient de diffusion de  $MV^{2+}$  dans l'eau. Les valeurs obtenues sont assez différentes : *ITO et KUWANA* [8] le calculent par chronoampérométrie à  $D = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ; *LEE et al.* [13] le déterminent à  $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (par chronoampérométrie à double échelon de potentiel) ; *BANCROFT et al.* [14] obtiennent  $D = 4.84 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (en déduisant cette valeur de la détermination de  $D \varepsilon^{1/2}$  obtenue par spectroélectrochimie).

Soulignons que l'espèce monomère est oxydée par le dioxygène en solution pour reformer du  $MV^{2+}$  [15-18]. Les solutions doivent donc être parfaitement dégazées.

Nous voyons que le couple  $MV^{2+}/MV^+$  a souvent été utilisé dans des études spectroélectrochimiques [5, 6, 8, 11-14, 19]. Il a été analysé, dans la plupart des travaux, en faisant l'hypothèse d'un transfert réversible infiniment rapide (*réf. ci-dessus*). Ceci n'est pas rigoureusement exact à cause du couplage de l'équilibre de dimérisation de  $MV^+$  à la réaction de transfert. Cette hypothèse permet toutefois d'utiliser les relations classiques liant l'expression de A à Q ou de  $(dA / dt)$  à  $i$  (*Chap. II*). Dans cette perspective, notre étude va nous amener à déterminer la dérivée de l'absorbance par rapport au temps  $(dA / dt)$  en diffusion semi-infinie et en couche mince. Cette méthode, que nous appelons voltabsorptométrie, s'inspire des travaux de *BANCROFT et al.* [14] et de *ZHANG et PARK* [12]. Leurs articles sont à l'origine des premières études de voltabsorptométrie en diffusion semi-infinie puis en couche mince. Nous montrons ci-dessous que nos résultats sont identiques à ceux publiés par *BANCROFT et al.* [14] mais que nous sommes en désaccord avec les résultats de *ZHANG et PARK* [12].

Signalons enfin que des systèmes redox intéressants comme le couple ferrocène / ferricium n'ont pas été retenus ici parce qu'ils n'étaient pas adaptés à une étude spectrophotométrique et que *SALBECK* [20] synthétise les molécules qui lui permettent d'évaluer les caractéristiques de son expérience. Ces molécules paraissent bien adaptées à des études spectroélectrochimiques de ce type (hypothèse du transfert infiniment rapide, bandes d'absorption dans le visible, pas de recouvrement de bandes...) mais ne sont pas disponibles commercialement.

### III. 3. PREPARATION DES SOLUTIONS DE METHYLVILOGENE

Les solutions de méthylviologène dans l'eau ont été préparées à partir du sel dichloré et dihydraté  $MVCl_2 \cdot H_2O$  (Aldrich 98%). L'électrolyte support utilisé est le chlorure de lithium LiCl (Labosi) en concentration cent fois supérieure à celle de l'espèce électroactive  $MV^{2+}$ .

Les voltammogrammes (Fig. III. 2) montrent l'influence du dioxygène dissous dans la solution sur la réduction de  $MV^{2+}$ .  $MV^+$  peut réagir avec  $O_2$  [18] selon la réaction III. 3c parce que dans l'eau, le potentiel standard du couple  $O_2/O_2^-$  (-0.4 V vs SCE) [21] est plus élevé que le potentiel standard du couple  $MV^{2+}/MV^+$  (-0.688 V vs SCE) [8].

La réaction III. 3c est une réaction dite « thermodynamiquement superflue » (TSR) [22]. Dans le cas de la réduction du méthylviologène en présence d'oxygène, le mécanisme électrochimique est donné par les équations :



où les paramètres thermodynamiques ( $E_1^0, E_2^0, K$ ) de ces réactions sont reliés par la relation :

$$K = \exp \left[ \frac{F}{R T} (E_1^0 - E_2^0) \right] \quad (III. 4)$$

La constante d'équilibre calculée à partir des valeurs de  $E_1^0$  et  $E_2^0$  donne  $K \geq 7 \cdot 10^5$  et l'équilibre est fortement déplacé vers  $MV^{2+}$ .

Pour simuler numériquement le mécanisme de réduction de  $MV^{2+}$  en présence d'oxygène, la réaction III. 3c doit impérativement être prise en compte parce qu'elle intervient cinétiquement : une TSR peut en effet avoir une influence très important sur la dynamique électrochimique et donc sur la réponse en courant. L'observation de la prévalence est indiscutablement liée à la présence de l'oxygène dissous, mais son interprétation peut être abordée de deux manières différentes. Cette prévalence peut simplement traduire la réduction électrochimique de l'oxygène (Eq. III. 3b), mais peut aussi être une conséquence du mécanisme catalytique décrit par les équations III. 3a et III. 3c car la constante de vitesse aller de l'équilibre III. 3c est élevée [17]. RUDOLPH a en effet montré que la simulation d'un

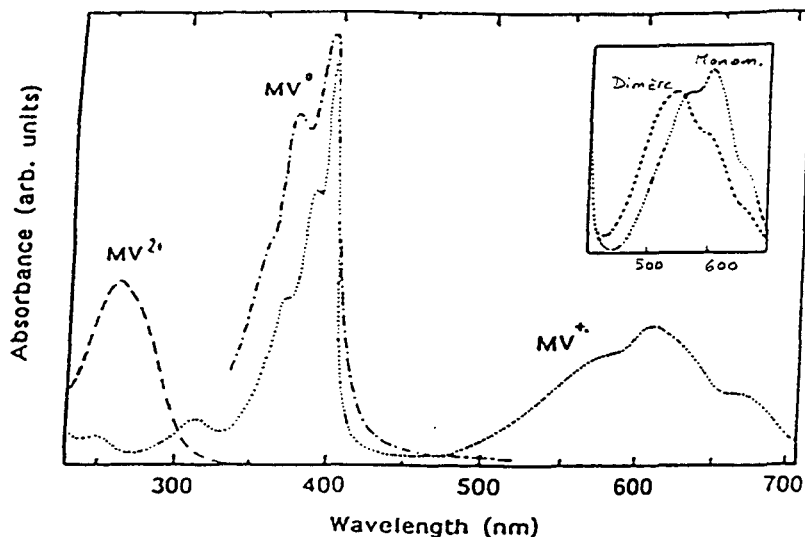


Fig. III. 1 : spectres d'absorption des espèces  $MV^{2+}$ ,  $MV^+$ ,  $(MV^+)_2$ .

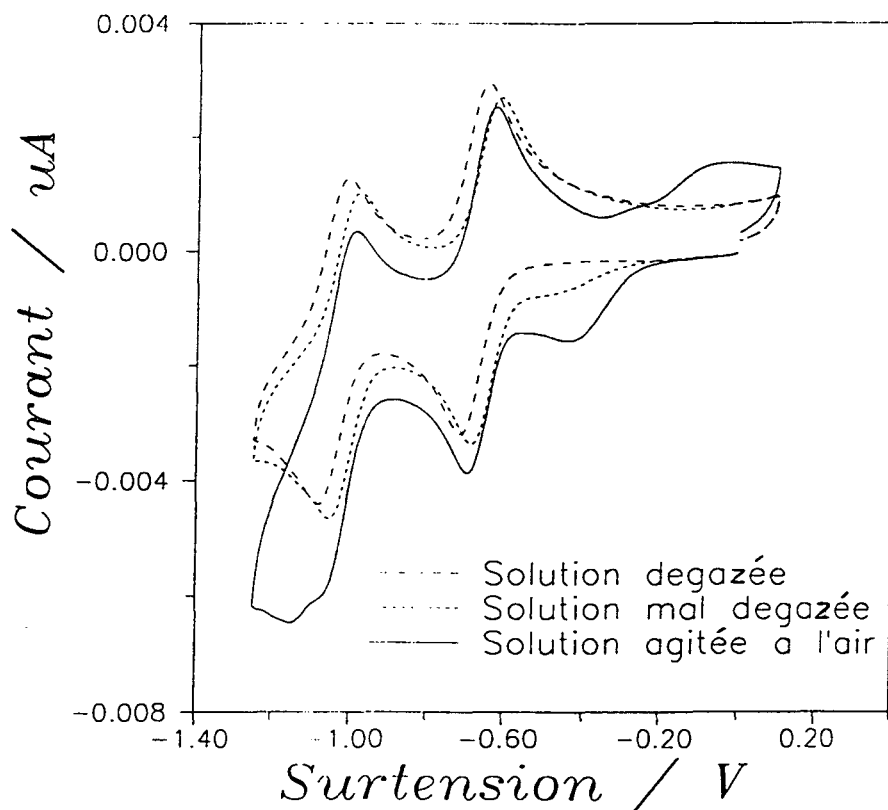


Fig. III. 2 : influence de l'oxygène dissous sur la forme du voltammogramme. Expériences réalisées en diffusion semi-infinie sur une solution de méthylviologène à température ambiante ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ).

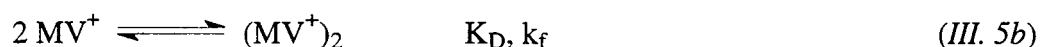
Note : la présence de dioxygène en solution fait apparaître une « prévague » sur le voltammogramme ; son intensité est d'autant plus importante que la concentration en oxygène est élevée.

mécanisme de ce genre peut conduire à l'observation de deux vagues successives [22]. Par conséquent, il est indispensable d'éliminer toute trace d'oxygène dissout.

Les expériences dont nous présentons les résultats sont réalisées sur une électrode de platine de 5 mm de diamètre. L'électrode de référence et la contre-électrode sont des tiges de tungstène de 2 mm de diamètre. Un anneau en platine a également été utilisé comme contre-électrode sur deux de nos cellules afin de garantir une meilleure répartition des lignes de courant.

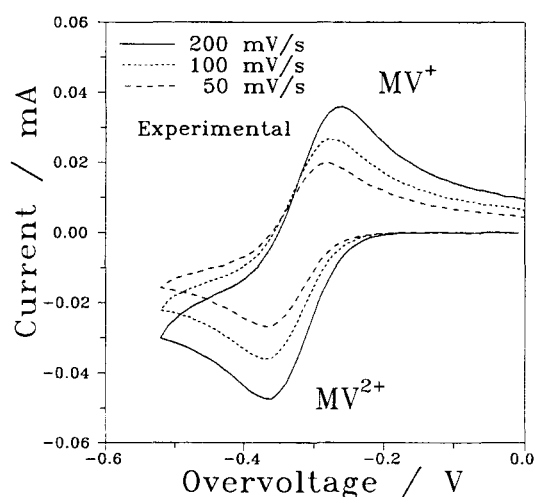
### III. 4. MECANISME ELECTROCHIMIQUE DE LA REDUCTION DU METHYLVILOGENE

Le mécanisme électrochimique mis en jeu lors de la première réduction du méthylviologène est décrit, en l'absence de dioxygène, par les équations suivantes :

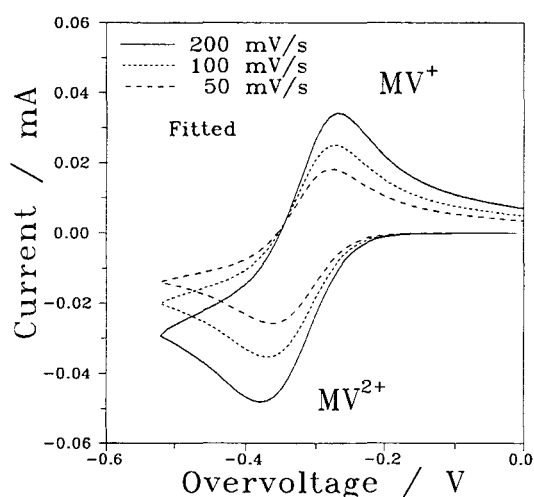


Des expériences de voltampérométrie cyclique ont été réalisées en diffusion semi-infinie sur plusieurs solutions aqueuses de méthylviologène de concentration 1 mM. Les voltammogrammes expérimentaux, simulés selon ce mécanisme, ont été ajustés au moyen du logiciel de simulation *DIGISIM 2* de *BAS* d'après le mécanisme EC ci-dessus (*Fig. III. 3*). Les paramètres électrochimiques sont donnés dans le *tableau III. 2*. La constante de vitesse  $k_f$  de l'équation *III. 5b* montre que l'équilibre de dimérisation est rapide. Nous avons donc considéré que cet équilibre était établi à tout instant et avons simulé le mécanisme précédent sur la base d'un mécanisme E. Les voltammogrammes obtenus sont en bon accord avec les voltammogrammes expérimentaux (*Fig. III. 3*). Nous pouvons donc admettre, en première approximation, que le mécanisme de réduction du méthylviologène est un mécanisme de type E.

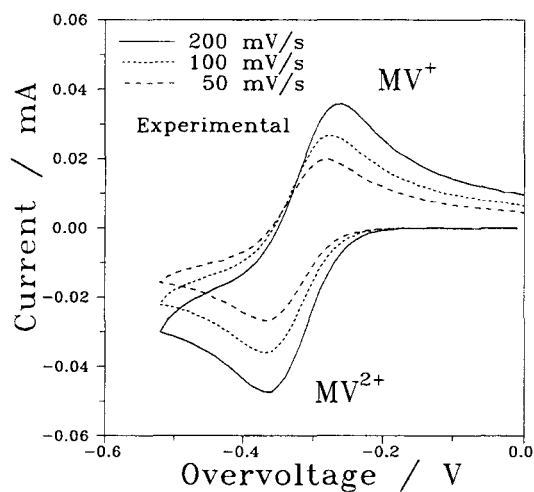
Dans le cadre d'une étude spectroélectrochimique quantitative, il est nécessaire de travailler dans des conditions expérimentales qui nous permettront de négliger la concentration de  $MV^{+}$  devant celle de  $(MV^{+})_2$  et réciproquement. Nous avons estimé que ces conditions étaient raisonnablement satisfaisantes pour des concentrations de 1 mM et de 20 mM.



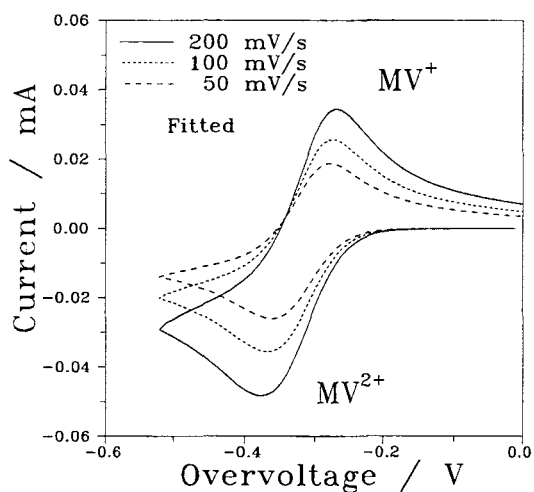
A : voltammogramme expérimental



voltammogramme ajusté dans le cadre d'un mécanisme EC (Eq. III. 5a et b)



B : voltammogramme expérimental



voltammogramme ajusté dans le cadre d'un mécanisme E (Eq. III. 5a)

Fig. III. 3 : voltammogrammes expérimentaux et ajustés pour des expériences réalisées en diffusion semi-infinie sur une solution de méthylviologène (1 mM) à température ambiante.

Mécanisme E (Eq. III. 5a)		Mécanisme EC (Eq. III. 5a et b)	
Eq. III. 5a		Eq. III. 5a	Eq. III. 5b
$E^0 = -0.32 \text{ V}$		$E^0 = -0.32 \text{ V}$	$K_{\text{éq1}} = 222 \text{ M}^1$
$\alpha = 0.39$		$\alpha = 0.37$	$k_{\text{f1}} = 4835 \text{ s}^{-1}$
$k^0 = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$		$k^0 = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$	
$D_{\text{Ox}} = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$		$D_{\text{Ox}} = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	

Tab. III. 2 : paramètres ajustés des voltammogrammes expérimentaux dans le cadre d'un mécanisme E (Fig. III. 3b) et EC (Fig. III. 3a).



Nous avons ainsi réalisé des expériences de spectroélectrochimie sur une solution de méthylviologène 1 mM en diffusion plane semi-infinie. Dans ces conditions (voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie et solution diluée), la concentration des espèces formées lors de la réduction est faible dans la couche de diffusion et nous pouvons supposer que la concentration de  $(MV^+)_2$  est négligeable devant  $MV^+$ .

Par contre, l'existence de  $(MV^+)_2$  est favorisée lors de la réduction en couche mince, lorsque la solution est concentrée (20 mM).

Dans ces conditions, nous considérerons qu'en spectrophotométrie, l'absorbance à 535 nm ou à 605 nm n'est due qu'à une seule espèce,  $(MV^+)_2$  ou  $MV^+$  respectivement. Ces approximations causent cependant une légère erreur sur la détermination des paramètres physico-chimiques qui seront déterminés dans la seconde partie de ce chapitre.

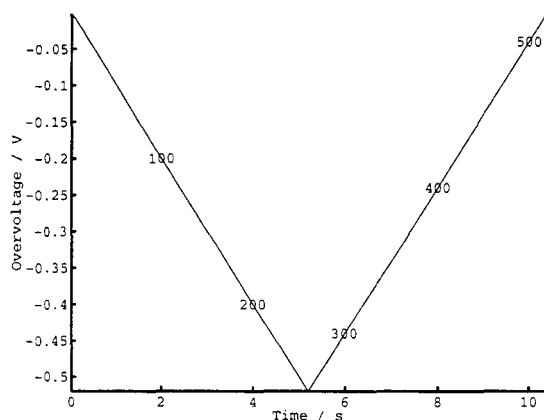
### III. 5. RESULTATS EXPERIMENTAUX - ETUDE QUALITATIVE

#### III. 5. 1. Voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie d'une solution 1 mM

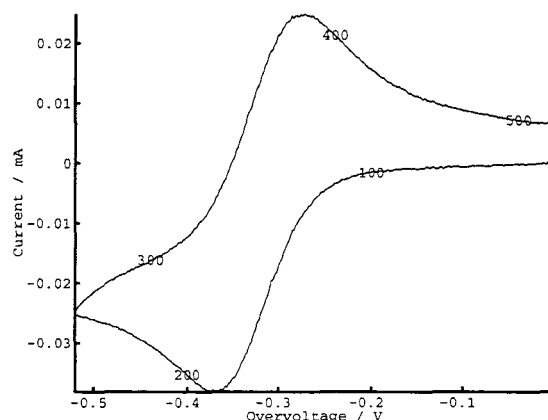
Une bande d'absorption située à 600 - 605 nm apparaît dès le début du balayage en potentiel sur la première vague de réduction du méthylviologène. Cette bande est attribuée à l'espèce  $MV^+$  (Fig. III. 4). La synchronisation entre la mesure spectroscopique et la mesure électrochimique est vérifiée en s'assurant que l'absorbance de  $MV^+$  à 602 nm est à tout instant proportionnelle à la charge, quels que soient les délais  $\Delta T_0$  et  $\Delta T_1$  et la vitesse de balayage en potentiel.

Les figures III. 5 présentent quatre expériences effectuées à la même vitesse de balayage, pour des délais fixés « arbitrairement ». Nous constatons sur ces figures que, quels que soient  $\Delta T_0$  et  $\Delta T_1$ , les variations de A sont tout à fait similaires à celles de Q. Ceci montre que les spectres sont bien pris aux instants prévus.

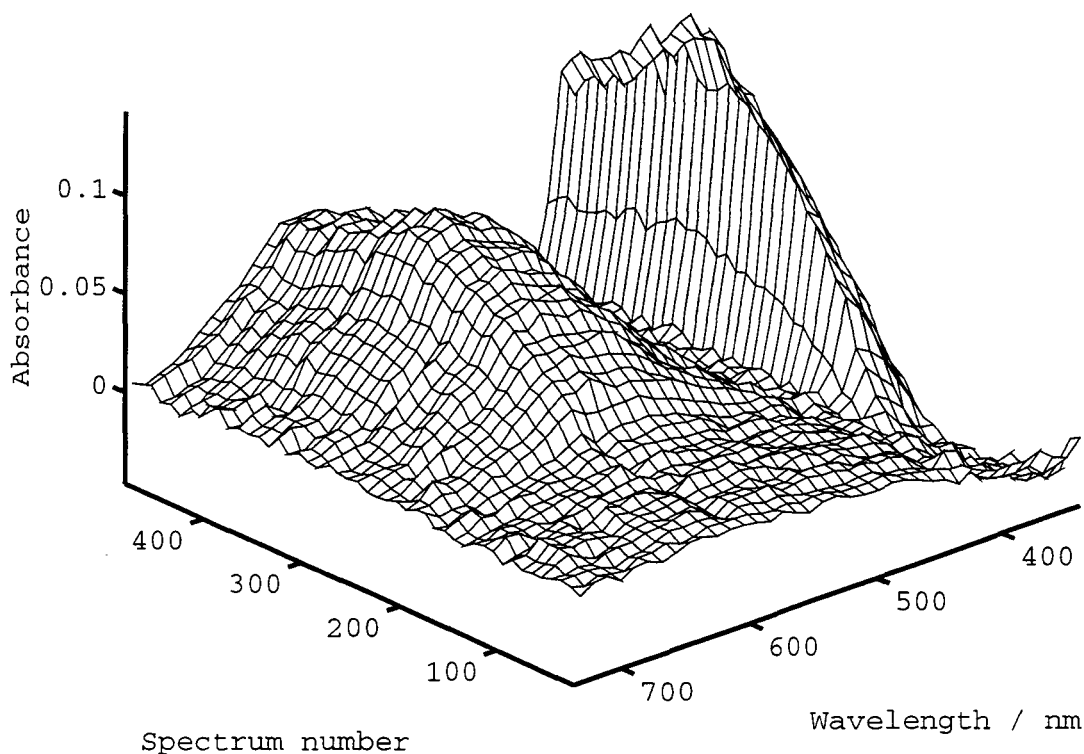
Des expériences identiques ont été réalisées à différentes vitesses de balayage (Fig. III. 6). Le grand nombre de spectres enregistrés pendant ce balayage en potentiel permet de calculer  $(dA / dt)$  et de comparer cette quantité au courant. Nous montrons de cette manière que les variations d'absorbance en fonction du temps à 600 nm sont identiques au voltammogramme expérimental. L'ensemble de ces résultats permet d'affirmer que le  $i^{\text{ème}}$  spectre d'absorption est bien enregistré au potentiel  $E_i$  dans un vaste domaine de vitesses.



A : rampe de potentiel :  $E = f(t)$

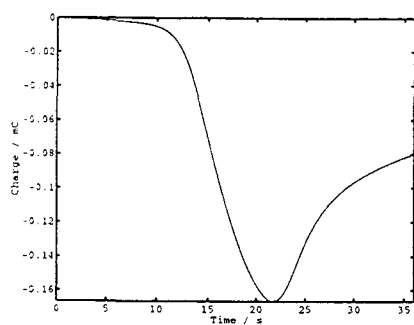


B : voltammogramme expérimental : première vague de réduction du méthylviologène

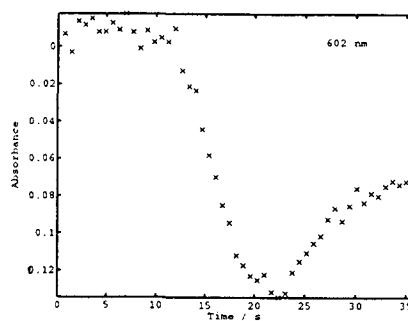


C : représentation tridimensionnelle des spectres d'absorption enregistrés au cours de la rampe de potentiel

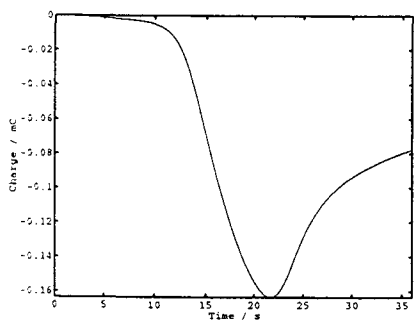
Fig. III. 4 : expérience de spectroélectrochimie réalisée dans les conditions de diffusion semi-infinie (100 mV/s) sur une solution de méthylviologène de concentration 1 mM à température ambiante. Apparition de la bande d'absorption de  $MV^+$  à 602 nm dès le début de la réduction de  $MV^{2+}$ .



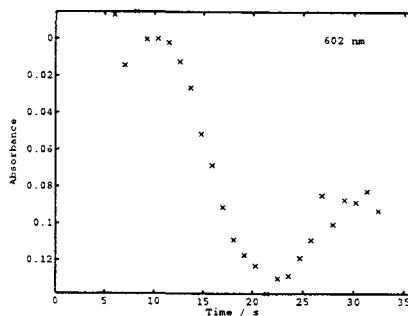
A :  $Q = f(t)$



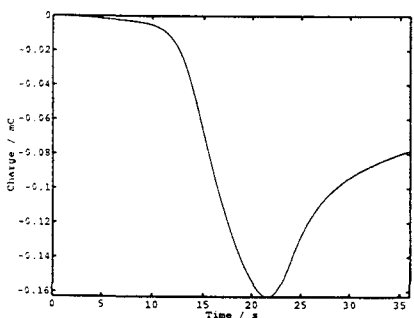
$A_{602 \text{ nm}} = f(t) : \Delta T_0 = 700 \text{ ms}, \Delta T_1 = 600 \text{ ms}$



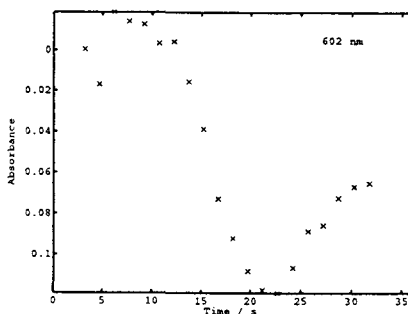
B :  $Q = f(t)$



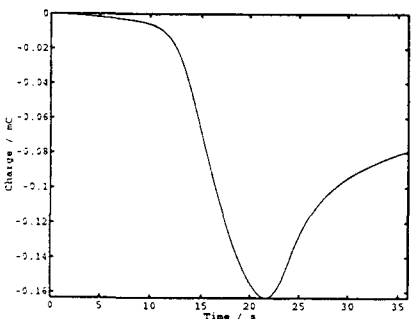
$A_{602 \text{ nm}} = f(t) : \Delta T_0 = 6 \text{ s}, \Delta T_1 = 1 \text{ s}$



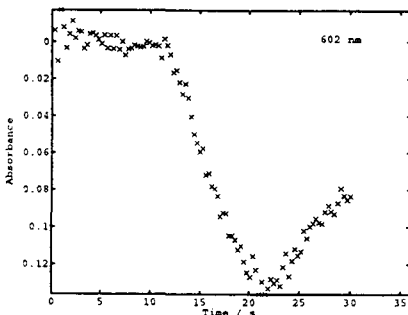
C :  $Q = f(t)$



$A_{602 \text{ nm}} = f(t) : \Delta T_0 = 3.2 \text{ s}, \Delta T_1 = 1.4 \text{ s}$

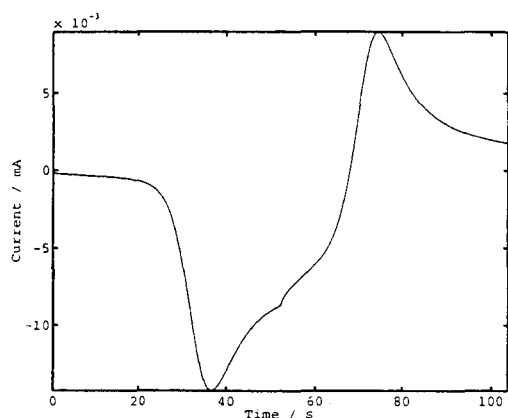


D :  $Q = f(t)$

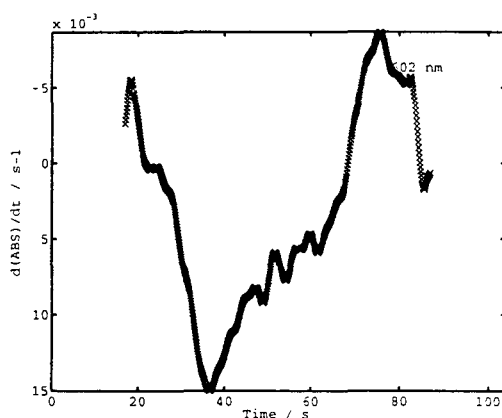


$A_{602 \text{ nm}} = f(t) : \Delta T_0 = 300 \text{ ms}, \Delta T_1 = 200 \text{ ms}$

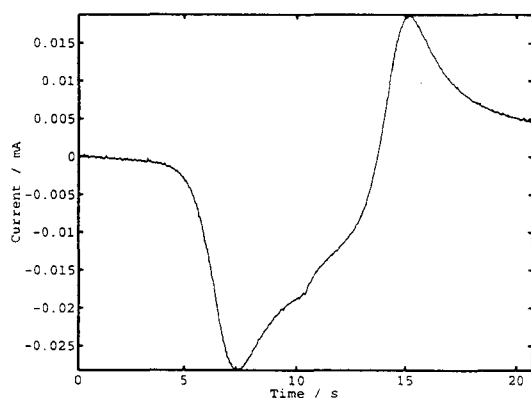
Fig. III. 5 : comparaison de la variation de la charge en fonction du temps à la variation d'absorbance en fonction du temps pour différentes valeurs de délais  $\Delta T_0$ ,  $\Delta T_1$ . Expériences réalisées en diffusion semi-infinie ( $v = 25 \text{ mV/s}$ ). Vérification de la synchronisation entre le balayage en potentiel et la mesure d'absorbance.



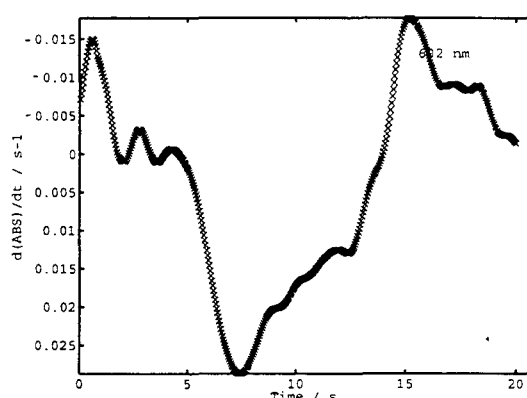
A :  $i = f(t)$ ,  $v = 10$  mV/s



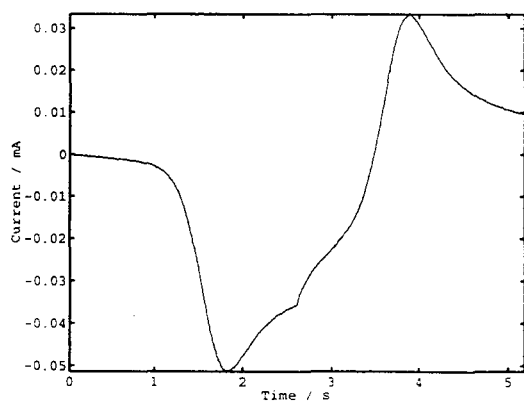
$(dA/dt) = f(t)$  à 602 nm,  $\Delta T_0 = 17$  s,  $\Delta T_1 = 100$  ms



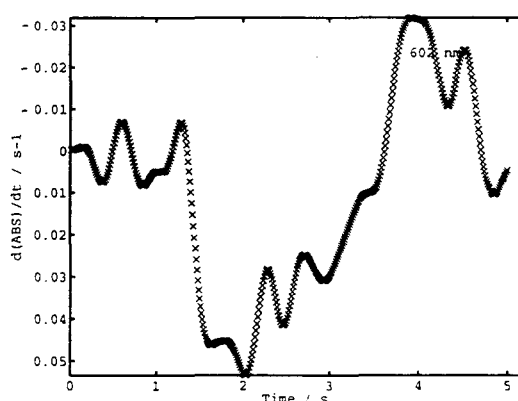
B :  $i = f(t)$ ,  $v = 50$  mV/s



$(dA/dt) = f(t)$  à 602 nm,  $\Delta T_0 = 40$  ms,  $\Delta T_1 = 40$  ms



C :  $i = f(t)$ ,  $v = 200$  mV/s



$(dA/dt) = f(t)$  à 602 nm,  $\Delta T_0 = 10$  ms,  $\Delta T_1 = 10$  ms

Fig. III. 6 : comparaison entre la variation de l'intensité du courant en fonction du temps à la variation de la dérivée de l'absorbance à 602 nm en fonction du temps pour des expériences de spectroélectrochimie réalisées en diffusion semi-infinie. Influence de la vitesse de balayage : vérification de la synchronisation et de la relation entre mesure spectrophotométrique et électrochimique.

Note : la courbe  $(dA/dt)$  (Fig. C) présente de fortes irrégularités à cause des faibles niveaux d'absorbance.

En conclusion, à l'échelle de temps de nos mesures c'est-à-dire pour une fréquence de 100 Hz, la synchronisation est satisfaisante entre la mesure de courant et la mesure d'absorbance.

### III. 5. 2. Voltampérométrie cyclique en couche mince d'une solution 20 mM

A cette concentration, la réduction du méthylviologène conduit à la formation de  $(MV^+)_2$  absorbant à 530 - 535 nm (*Fig. III. 7*).

La *figure III. 8* présente les voltammogrammes et les variations d'absorbance à 530 nm en fonction du temps pour des expériences réalisées en couche mince à différentes vitesses de balayage. Le maximum d'absorbance passe par un palier pour des potentiels compris entre le potentiel de réduction de  $MV^{2+}$  et le potentiel d'oxydation de  $MV^+$  et ce maximum est constant quelle que soit la vitesse de balayage. Par conséquent, la totalité des espèces  $MV^{2+}$ , initialement présentes à l'équilibre, a été électrolysée dans la couche mince. Nous pouvons donc en conclure que les conditions de couche mince sont satisfaites.

Sur les *figures III. 9*, l'expression de  $(dA / dt)$  à 530 nm est comparée à la valeur du courant : ces figures montrent que  $(dA / dt)$  présente les mêmes variations que l'intensité du courant de pic. Ces résultats obtenus en couche mince montrent que la réponse électrochimique est directement liée à la mesure spectroscopique.

## III. 6. RESULTATS EXPERIMENTAUX - ETUDE QUANTITATIVE

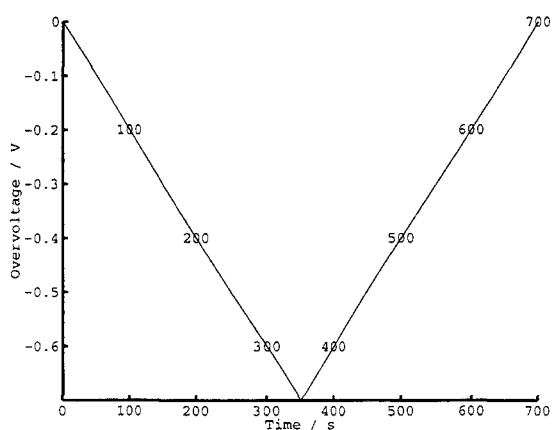
### III. 6. 1. Voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie d'une solution 1 mM

#### 6. 1. 1. Approximation du transfert réversible infiniment rapide

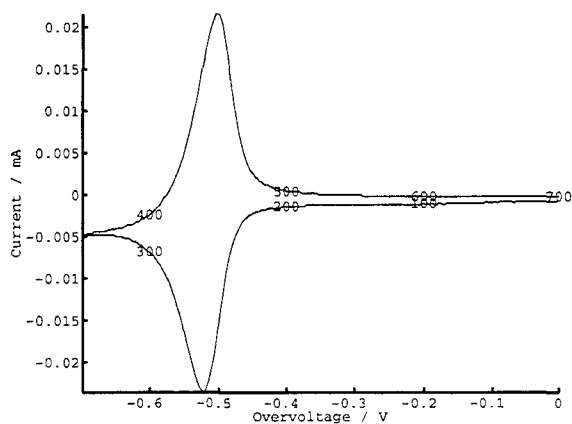
La *figure III. 10* présente les variations de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ , pour des vitesses comprises entre 25 mV/s et 1000 mV/s. Nous vérifions que  $i_p$  varie linéairement en fonction de  $v^{1/2}$  (*Fig. III. 10*) : nous pouvons donc nous placer dans l'approximation du transfert réversible infiniment rapide et utiliser l'équation II. 18.

#### 6. 1. 2. Calcul de $D_{Ox}^{1/2} \epsilon_R$

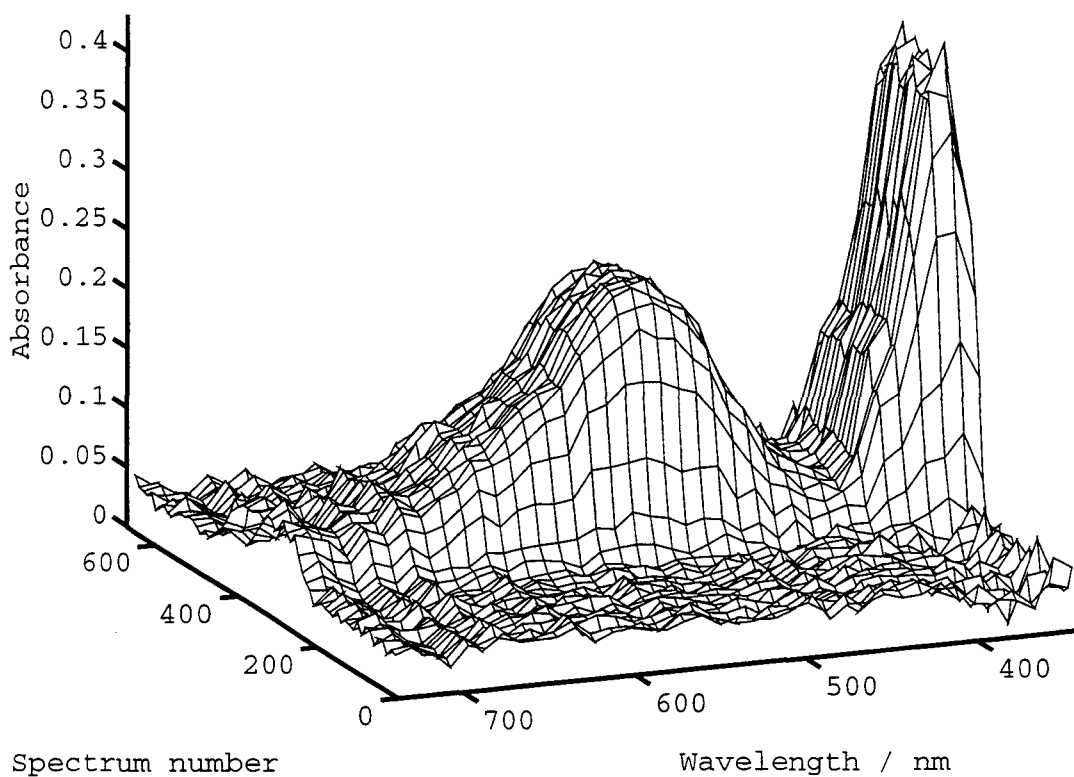
Dans ces conditions  $(dA / dE)_p$  vérifie l'équation :



A : rampe de potentiel :  $E = f(t)$



B : voltammogramme expérimental : première vague de réduction du méthylviologène



C : représentation tridimensionnelle des spectres d'absorption enregistrés au cours de la rampe de potentiel

Fig. III. 7 : expérience de spectroélectrochimie réalisée dans les conditions de couche mince (2 mV/s, 40  $\mu\text{m}$ ) sur une solution de méthylviologène de concentration 20 mM à température ambiante. Apparition de la bande d'absorption de  $(\text{MV}^+)_2$  à 530 nm dès le début de la réduction de  $\text{MV}^{2+}$ .



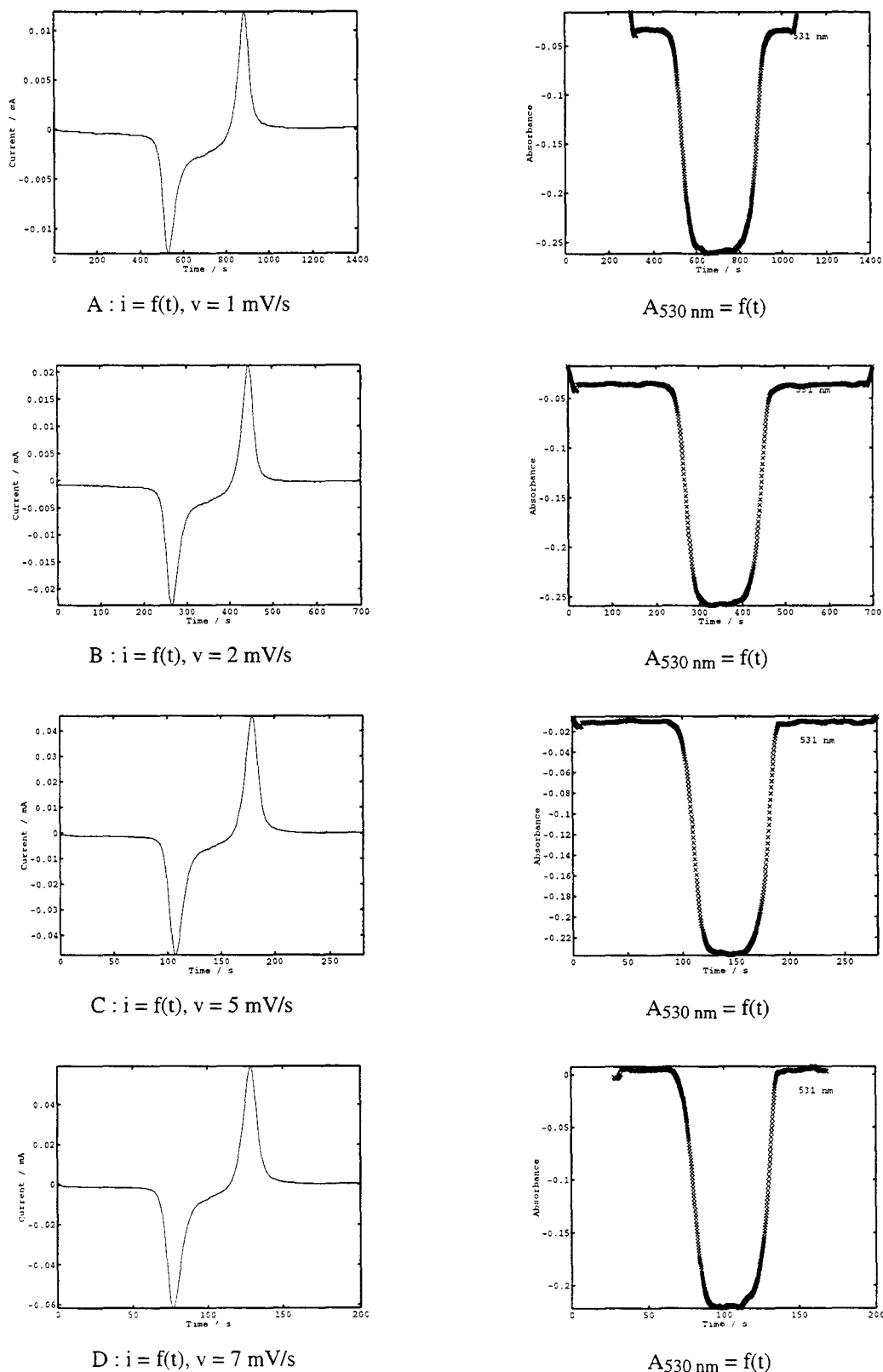
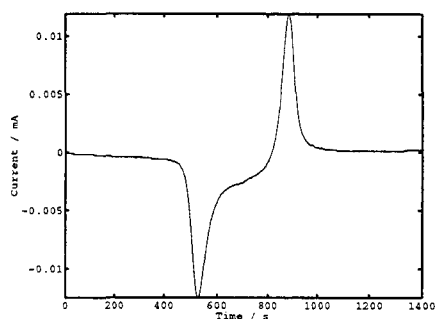
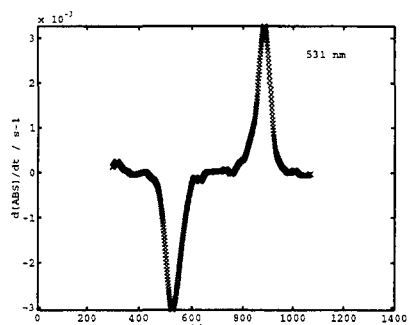


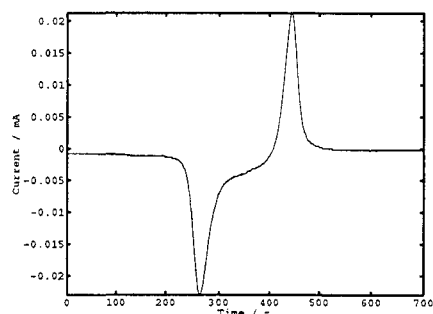
Fig. III. 8 : variation de l'absorbance à 530 nm en fonction du temps. Le maximum d'absorbance passe par un palier entre la réduction de  $MV^{2+}$  et l'oxydation de  $MV^+$ .



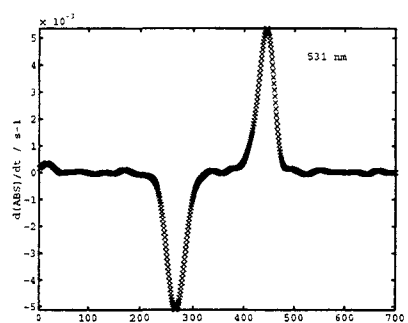
A :  $i = f(t)$ ,  $v = 1$  mV/s



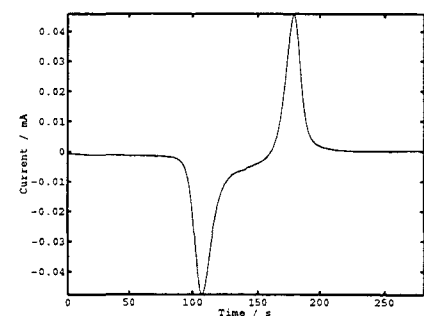
( $dA / dt$ ) à 530 nm



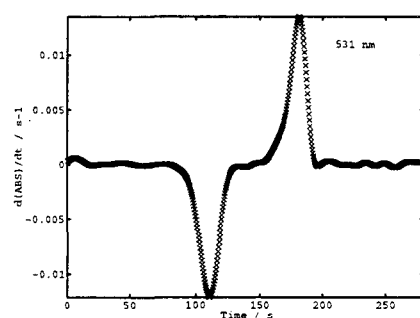
B :  $i = f(t)$ ,  $v = 2$  mV/s



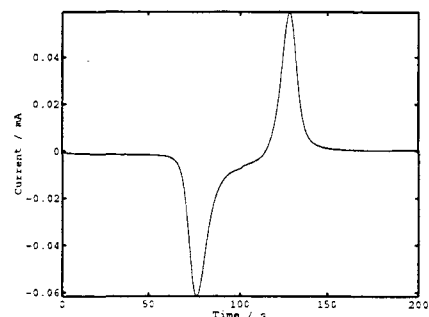
( $dA / dt$ ) à 530 nm



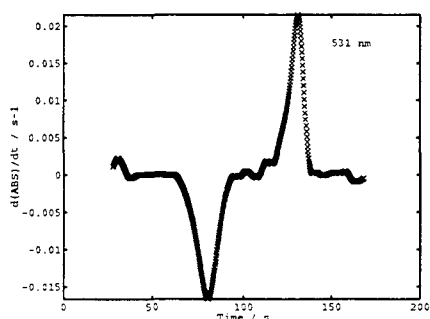
C :  $i = f(t)$ ,  $v = 5$  mV/s



( $dA / dt$ ) à 530 nm



D :  $i = f(t)$ ,  $v = 7$  mV/s



( $dA / dt$ ) à 530 nm

Fig. III. 9 : comparaison entre  $i = f(t)$  et ( $dA / dt$ ) à 530 nm. Vérification de la synchronisation et de la relation entre la mesure spectrophotométrique et électrochimique.

$$\left(\frac{dA}{dE}\right)_p = 2 \times 0.0881 \times \epsilon_R(\lambda) D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^* \nu^{-1/2} n^{1/2} \quad (III. 6)$$

Le tracé de  $(dA/dE)_p$  en fonction de  $\nu^{-1/2}$  permet d'obtenir la valeur du produit  $D_{Ox}^{1/2} \epsilon_R$ . Ce tracé est représenté *figure III. 11* et est, conformément à la relation théorique précédente, linéaire. L'équation de cette droite, obtenue par un calcul de régression linéaire, est :

$$\left[\frac{dA}{dE}\right]_{602 \text{ mm}} = 4.80 \times 10^{-3} \nu^{-1/2} - 8.7 \times 10^{-5} \quad (III. 7)$$

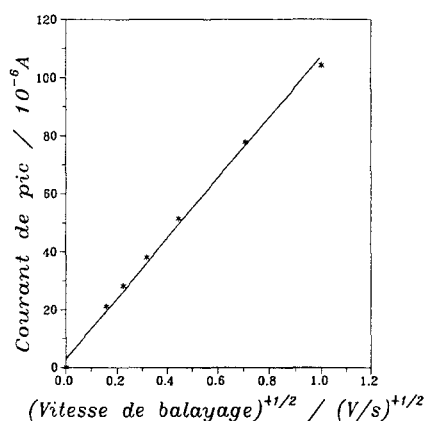


Fig. III. 10 : tracé de  $i_p$  en fonction de  $\nu^{1/2}$ . Vérification de l'hypothèse du transfert réversible infiniment rapide.

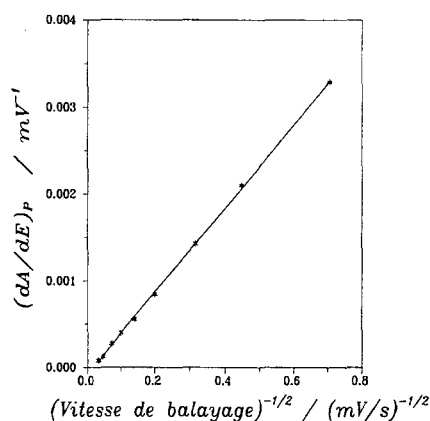


Fig. III. 11 : tracé de  $(dA/dE)_p$  en fonction de  $\nu^{-1/2}$ . Détermination du produit  $D^{1/2} \epsilon_R$ .

Ainsi, pour une concentration analytique  $C_{Ox}^*$  égale à  $10^{-3}$  M et  $n = 1$ , nous trouvons :

$$D_{Ox}^{1/2} \epsilon_R = 27.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1/2} \quad (III. 8)$$

### 6. 1. 3. Détermination de $\epsilon_{MV^+}$

La valeur du coefficient de diffusion calculée par la simulation numérique des voltammogrammes et leur ajustement aux voltammogrammes expérimentaux, aussi bien pour l'approximation d'un mécanisme E ou d'un mécanisme EC, est de  $5.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Cette simulation a été effectuée en faisant l'hypothèse  $D_{Ox} = D_R$ . Nous obtenons, à partir de cette valeur :  $\epsilon_{MV^+} = 11300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Si nous adoptons une autre méthode de détermination de  $D_{Ox}$  en calculant la pente de la droite exprimant  $i_p$  en fonction de  $\nu^{1/2}$  (*Fig. III. 10*), nous obtenons  $D_{Ox} = 3.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , ce qui conduit à  $\epsilon_{MV^+} = 13770 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Ces valeurs sont proches de celles que l'on peut trouver dans la littérature et qui ont été présentées dans le *tableau III. 1*.

### III. 6. 2. Voltampérométrie cyclique en couche mince d'une solution 20 mM

La concentration très élevée de la solution et le caractère rapide de l'équilibre de dimérisation nous autorisent à écrire que :

$$C_{(MV^+)_2} = 1/2 C_{(MV^+)} \quad (III. 9)$$

Par conséquent, l'expression II. 9 de l'absorbance en fonction de la charge s'écrit :

$$A_R = \frac{1000 \epsilon_R(\lambda)}{n F S} Q \quad (III. 10)$$

L'expression II. 10 de  $(dA / dt)_p$ , particularisée aux conditions de couche mince en II. 27 s'écrit alors :

$$\left( \frac{dA}{dt} \right)_p = 9.74 n \ell \epsilon_R(\lambda) C_{Ox}^* v \quad (III. 11)$$

où  $\ell$ ,  $C_{Ox}^*$ ,  $v$ ,  $\epsilon_R(\lambda)$  ont les mêmes unités que pour l'équation II. 27.

Les variations de  $(dA / dt)_p$  en fonction de la vitesse de balayage à une distance  $\ell$  donnée ou de  $(dA / dt)_p$  en fonction de la distance à une vitesse de balayage fixée sont linéaires. La pente de la droite  $(dA / dt)_p = f(\ell)$  permet de calculer directement le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_R(\lambda)$  de l'espèce  $(MV^+)_2$ . Nous vérifierons également que le tracé de  $(dA / dt)_p$  en fonction de  $i_p$  est linéaire parce que seule l'espèce électroactive est responsable de la valeur du courant de pic. Nous montrerons que la pente donne, pour le coefficient d'extinction molaire, une valeur en bon accord avec le calcul précédent  $(dA / dt)_p = f(\ell)$ .

Nous nous proposons de déterminer, dans les paragraphes suivants, les valeurs du coefficient d'extinction molaire de  $(MV^+)_2$  et l'épaisseur de la couche mince en étudiant les variations de  $(dA / dt)_p$  en fonction de  $i_p$ ,  $v$  ou  $\ell$ .

#### 6. 2. 1. Etude du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage pour une distance électrode-fenêtre optique ( $\ell$ ) fixée

##### a) Hypothèse du transfert électronique infiniment rapide

L'hypothèse du transfert électronique infiniment rapide est vérifiée, d'après l'équation II. 25, par le tracé de  $i = f(v)$ . Ce tracé (Fig. III. 12) montre que la variation du courant en fonction de la vitesse de balayage en potentiel est linéaire : les relations théoriques développées dans le chapitre précédent pourront donc être utilisées pour déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire de la forme dimère. Un calcul de régression linéaire donne l'équation de la droite suivante :

$$i_p = 8.0 \times 10^{-3} v - 5.9 \times 10^{-6} \quad (\text{III. 12})$$

Il permet de calculer l'épaisseur  $\ell$  de la couche mince. D'après l'équation II. 25 et la valeur de la pente de cette droite, nous obtenons, pour un diamètre d'électrode de 5 mm (soit  $S_{\text{élect}} = 0.196 \text{ cm}^2$ ), une valeur de  $\ell$  égale à  $21.8 \mu\text{m}$ . Cette valeur doit être comparée à celle que nous calculerons à partir de la pente de la courbe expérimentale  $(dA/dt) = f(v)$  (connaissant  $\epsilon_R$ ). Nous verrons ci-dessous (cf. c) que les valeurs obtenues sont très proches ( $21.8 \mu\text{m}$  et  $22.1 \mu\text{m}$ )

#### b) Calcul de $\epsilon_{(MV^+)_2}$

Le calcul de  $\epsilon_R$  est déduit dans cette série d'expériences des variations de  $(dA/dt)$  en fonction de  $i_p$ . Ce tracé est représenté sur la figure III. 13.

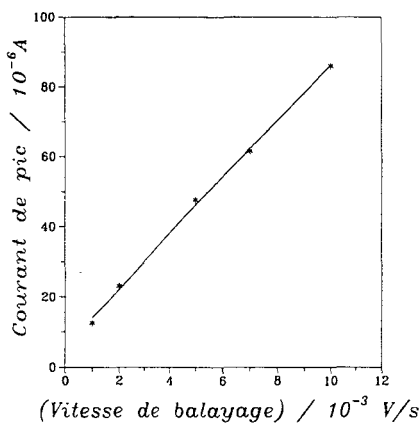


Fig. III. 12 : tracé de  $i_p$  en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. Vérification de l'hypothèse du transfert réversible.

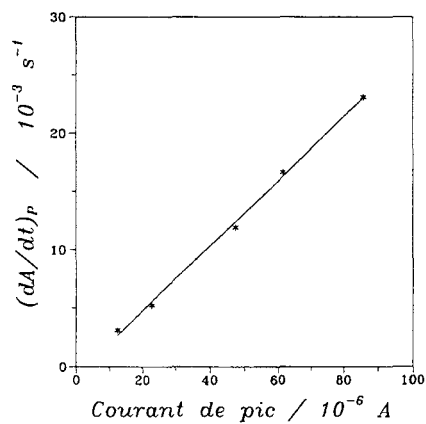


Fig. III. 13 : tracé de  $(dA/dt)_p$  en fonction de  $i_p$ . Détermination de la valeur du coefficient d'extinction molaire de la forme dimère  $(MV^+)_2$ .

L'équation de la droite obtenue par régression linéaire est :

$$\left(\frac{dA_R}{dt}\right)_p = 277.5 i_p + 8.2 \times 10^{-4} \quad (\text{III. 13})$$

Ce calcul nous donne (Eq. II. 10) la valeur de  $\epsilon$  :  $\epsilon_R = 5250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur sera confirmée par une autre méthode au *paragraphe 6. 2. 2.*

c) Détermination de  $\ell$  (2<sup>ème</sup> méthode)

Enfin, nous vérifions que  $(dA / dt)_p$  varie linéairement en fonction de  $v$  (Fig. III. 14). Cette droite a pour équation :

$$\left(\frac{dA_R}{dt}\right)_p = 2.2 v + 8.0 \times 10^{-4} \quad (\text{III. 14})$$

De l'équation III. 10 et de la valeur de la pente, nous déduisons une valeur de  $\ell$  égale à  $22.1 \mu\text{m}$ . Ce résultat est en bon accord avec la valeur ( $21.8 \mu\text{m}$ ) obtenue au *paragraphe 6. 2. 1. a.*

#### 6. 2. 2. Etude en fonction de l'épaisseur $\ell$ à vitesse de balayage fixée

L'équation présentée au *paragraphe III. 5. 2* décrit la relation existant, dans le cas d'un transfert électronique infiniment rapide, entre  $(dA / dt)$  et  $\ell$ . Cette équation correspond à l'équation d'une droite dont la pente est directement proportionnelle au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_R$ . Dans la perspective de démontrer la cohérence de nos résultats par différentes méthodes, nous avons réalisé une série d'expériences où la variable est la distance  $\ell$ . Pour l'ensemble des expériences présentées dans ce paragraphe, la distance  $\ell$  est choisie par rapport à une valeur fixée arbitrairement à zéro sur le vernier de la vis micrométrique et qui nous garantit de travailler dans des conditions de couche mince. Cette origine arbitraire ne correspond pas à une distance électrode-fenêtre optique exactement nulle. Pour chaque expérience, les incréments relatifs à ce zéro sont des multiples de  $20 \mu\text{m}$ .

La *figure III. 15* représente le tracé de  $(dA / dt)$  en fonction de  $\ell$ . L'équation donnée par un calcul de régression linéaire est :

$$\left(\frac{dA_R}{dt}\right)_\lambda = 2.02 \ell - 1.2 \times 10^{-3} \quad (\text{III. 15})$$



Nous déduisons de la pente, la valeur du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_R$  de la forme dimère. Nous obtenons  $\epsilon_R = 5200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec celle obtenue pour la première série d'expériences (§ 5. 2. 1. b).

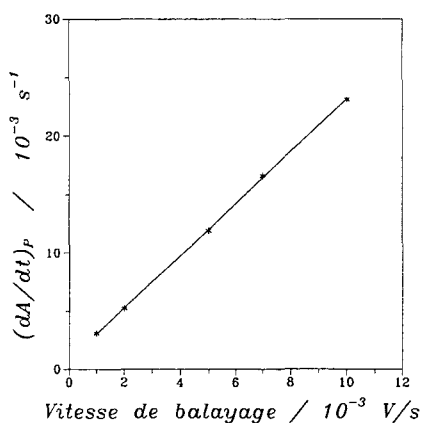


Fig. III. 14 : tracé de  $(dA/dt)_p$  en fonction de la vitesse de balayage du potentiel : détermination de l'épaisseur  $\ell$  de la couche mince.

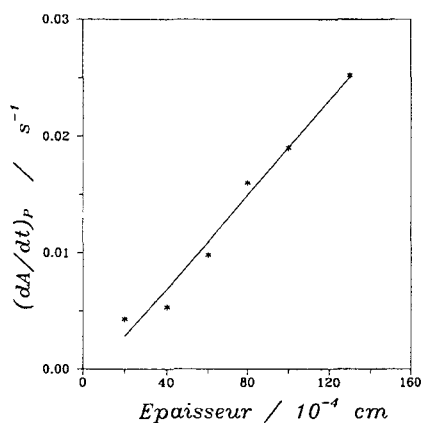


Fig. III. 15 : tracé de  $(dA/dt)_p$  en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Calcul du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_R$  de la forme dimère  $(MV^+)_2$ .

### 6. 2. 3. Discussion

La valeur du coefficient d'extinction molaire que nous avons déterminée est différente de la valeur calculée par ZHANG et PARK [12]. Or, la relation qu'ils utilisent (Eq. III. 10) ne tient pas compte, comme nous nous sommes efforcé de le montrer, du fait que deux espèces  $MV^{2+}$  conduisent après réduction à la formation d'une seule espèce  $(MV^+)_2$ .

D'autre part, LEE et al. [13] réalisent des expériences de chronoampérométrie sur des solutions aqueuses de méthylviologène de même concentration (20 mM) en diffusion semi-infinie. Ils obtiennent un coefficient d'extinction molaire de  $8800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et calculent cette valeur après avoir déterminé le coefficient de diffusion  $D$  ( $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) par chronoampérométrie à double échelon de potentiel. Nous pensons que dans leurs conditions expérimentales, l'équilibre monomère-dimère doit être pris en compte : le maximum d'absorbance à 530 nm ne correspond plus à l'unique contribution de l'espèce  $(MV^+)_2$  et une décomposition des spectres d'absorption doit être envisagée. La relation de « COTTRELL » reliant l'absorbance à  $t^{1/2}$  ne peut donc être utilisée.

Par contre, nous n'expliquons pas la différence d'un facteur 10 avec certains travaux de la littérature [9, 10].

### III. 7. CONCLUSION

Les expériences présentées dans ce chapitre, réalisées aussi bien dans des conditions de diffusion semi-infinie qu'en couche mince, sur des solutions de méthylviologène dans l'eau (1 mM et 20 mM) permettent de valider de façon très satisfaisante l'expérience de spectroélectrochimie et de conclure au fonctionnement satisfaisant de la cellule. La validation est effectuée aussi bien sur le plan de la synchronisation de la mesure électrochimique et de la mesure spectrophotométrique qu'au niveau des grandeurs expérimentales.

Notre montage expérimental ainsi que les méthodes d'exploitation des données sont donc validés par l'étude d'un cas simple. Nous pouvons maintenant étudier un système plus complexe : nous présentons, dans le *chapitre IV*, l'étude spectroélectrochimique des solutions de soufre et de polysulfures dans le DMF.

### III. 8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.*, 10, (1981), 49.
- [2] M. Grätzel, *Energy Resources through photochemistry and catalysis*, Academic press, New York, 1983.
- [3] L. A. Summers, *Bipyridium Herbicides*, Academic press, New York, 1980.
- [4] G. G. Barna, J. G. Fish, *J. Electrochem. Soc.*, 128, (1981), 1290.
- [5] J. Mizuguchi, H. Karfunkel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97, (1993), 1466.
- [6] T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.*, 86, (1982), 2617.
- [7] E. M. Kosower, J. L. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, (1964), 5524.
- [8] M. Ito, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 32, (1971), 415.
- [9] M. Wolszczak, C. Stradowski, *Radiat. Phys. Chem.*, 33, (1989), 355.
- [10] K. Komers, *J. Chem. Research (S)*, (1994), 293.
- [11] T. B. Jarbawi, M. T. Stankovich, *Anal. Chim. Acta*, 292, (1994), 71.
- [12] C. Zhang, S. M. Park, *Anal. Chem.*, 60, (1988), 1639.
- [13] C. Lee, C. Kim, M. S. Moon, J. W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 15, (1994), 909.
- [14] E. E. Bancroft, J. S. Sidwell, H. N. Blount, *Anal. Chem.*, 53, (1981), 1390.
- [15] P. B. Sweetser, *Anal. Chem.*, 39, (1967), 979.

- [16] R. E. Leest, *J. Electroanal. Chem.*, 43, (1973), 251.
- [17] F. Rauwel, D. Thévenot, *J. Electroanal. Chem.*, 75, (1977), 579.
- [18] C. P. Andrieux, P. Hapiot, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 189, (1985), 121.
- [19] S. Mho, S. N. Hoier, B. Kim, S. M. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 15, (1994), 739.
- [20] J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.*, 340, (1992), 169.
- [21] D. T Sawyer, J. S. Valentine, *Acc. Chem. Res.*, 14, (1981), 393.
- [22] M. Rudolph, *Physical Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, Ed I. Rubinstein, 1995.



CHAPITRE IV : ETUDE SPECTROELECTROCHIMIQUE DES  
SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS LE  
DIMETHYLFORMAMIDE

**IV. 1. INTRODUCTION**

**IV. 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

**IV. 2. 1. Etude spectroscopique des solutions de soufre et de polysulfures**

2. 1. 1. *Etude des solutions de soufre*

2. 1. 2. *Etude des solutions de polysulfures*

a) Caractéristiques des polysulfures

b) Les polysulfures de degré d'oxydation  $-1/3$  :  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$

c) Mise en évidence de polysulfures moins réduits que  $S_6^{2-}$  : étude des solutions  $Li_2S_n$  avec  $n > 6$

d) Identification d'un polysulfure plus réduit que  $S_6^{2-}$  :  $S_5^{2-}$  ou  $S_4^{2-}$  ?

**IV. 2. 2. Etude électrochimique des solutions de soufre et de polysulfures**

2. 2. 1. *Nomenclature des vagues*

2. 2. 2. *Etude de la réduction électrochimique du soufre*

a) Résultats relatifs à  $R_0$  : première vague de réduction

b) Résultats relatifs à  $R_1$  : deuxième vague de réduction

2. 2. 3. *Etude de l'oxydoréduction des polysulfures*

2. 2. 4. *Etude spectroélectrochimique in-situ relative à la réduction du soufre*

2. 2. 5. *Conclusion de l'étude bibliographique*

**IV. 3 PARTIE EXPERIMENTALE**

**IV. 3. 1. Préparation des solutions de soufre dans le DMF**

**IV. 3. 2. Préparation des solutions  $Li_2S_6$ -DMF**

**IV. 3. 3. Choix du spectre de référence en spectrophotométrie**

**IV. 3. 4. Couplage de la microspectrométrie Raman à l'électrochimie**



#### **IV. 4. ETUDE DE LA REDUCTION DU SOUFRE**

##### **IV. 4. 1. Expériences de voltampérométrie cyclique - Présentation des voltammogrammes pour les faibles surtensions**

##### **IV. 4. 2. Expériences de spectroélectrochimie résolues dans le temps**

4. 2. 1. Observations relatives à  $R_0$  : réduction de  $S_8$  en  $S_{8\ell}^{2-}$

4. 2. 2. Observations relatives à  $O_4$  : oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  en  $S_8$

##### **IV. 4. 3. Simulations numériques**

4. 3. 1. Résultats

4. 3. 2. Discussion

##### **IV. 4. 4. Conclusion relative à la réduction électrochimique du soufre**

#### **IV. 5. ETUDE DES VAGUES $R_1$ , $O_1$ , $O_2$ DES SOLUTIONS $Li_2S_6$ -DMF**

##### **IV. 5. 1. Expériences en diffusion semi-infinie**

5. 1. 1. Voltampérométrie cyclique

5. 1. 2. Observations spectroélectrochimiques relatives à  $R_1$  et  $O_1$

a) Spectres d'absorption pendant le balayage sur  $R_1$

b) Spectres d'absorption pendant le balayage sur  $O_1$

c) Spectres d'absorption pendant le balayage sur  $O_2$

5. 1. 3. Simulations numériques simplifiées des vagues  $R_1/O_1$

##### **IV. 5. 2. Etude spectroélectrochimique de $Li_2S_6$ -DMF en couche mince**

5. 2. 1. Etude de la vague  $R_\alpha$

5. 2. 2. Etude spectroélectrochimique de  $R_1/O_1$  en couche mince

a) Expériences de spectrophotométrie

b) Expériences de microspectrométrie Raman

5. 2. 3. Etude de l'oxydation  $O_2$

a) Formation des espèces  $S_3^-/S_6^{2-}$  à température ambiante



b) Expériences à basse température ( $-40^{\circ}\text{C}$ )

c) Discussion

#### **IV. 6. ETUDE DE LA VAGUE $R_p$**

**IV. 6. 1. Voltampérométrie cyclique en couche mince**

**IV. 6. 2. Interprétation des résultats**

**IV. 6. 3. Conclusion**

#### **IV. 7. ETUDE DE L'OXYDATION $O_3/O_4$**

**IV. 7. 1. Expériences de voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie**

**IV. 7. 2. Etude spectroélectrochimique relative à  $O_3/O_4$  en couche mince**

**IV. 7. 3. Discussion**

#### **IV. 8. ETUDE DE L'OXYDATION $O_\gamma$**

**IV. 8. 1. Observations expérimentales**

**IV. 8. 2. Discussion**

#### **IV. 9. SIMULATIONS NUMERIQUES**

**IV. 9. 1. Simulations numériques de  $R_1/O_1$  et  $O_2$**

**IV. 9. 2. Ajustement du voltammogramme d'une solution  $Li_2S_6$ -DMF à  $0^{\circ}\text{C}$**

#### **IV. 10. CONCLUSION**

#### **IV. 11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**





---

## CHAPITRE IV : ETUDE SPECTROELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS LE DIMETHYLFORMAMIDE

---

### IV. 1. INTRODUCTION

Notre laboratoire étudie depuis plusieurs années les solutions de soufre et de polysulfures de lithium en solvants non aqueux. Plusieurs thèses et publications leur ont été consacrées. Les premières études spectroscopiques puis électrochimiques ont tout d'abord été réalisées dans l'ammoniac liquide avant d'être effectuées dans des solvants organiques (DMF, DMSO). Cette classe de solvants solubilise le soufre sous forme cyclique alors que l'ammoniac le dismute pour former les espèces  $S_4N^-$  et  $S_6^{2-}/S_3^-$  à l'équilibre.

*LEGHIE* a étudié, pour la première fois au laboratoire, ces solutions dans le DMF. L'objectif de sa thèse fut d'identifier et de caractériser les polysulfures dans les solutions à l'équilibre par différentes techniques spectroscopiques (UV-Visible, Infrarouge, RPE ou Raman). Il a aussi étudié leurs mécanismes d'oxydoréduction par voltampérométrie cyclique et a proposé l'existence d'intermédiaires réactionnels comme  $S_{8c}^{2-}$ ,  $S_6^{3-}$  ... Notre expérience de spectroélectrochimie a été réalisée dans le but d'identifier ces intermédiaires et ainsi, de donner une base plus solide aux mécanismes d'oxydoréduction des polysulfures en solution. Ce quatrième chapitre sera donc consacré à cette étude.

Il est établi que la réduction électrochimique du soufre se produit en deux étapes. La première vague correspond à la réduction du soufre  $S_8$  et conduit aux polysulfures  $S_8^{2-}$  et  $S_6^{2-}/S_3^-$ . Dans sa thèse, *LEGHIE* a montré que le mécanisme de réduction électrochimique du soufre devait tenir compte du passage d'une forme cyclique ( $S_8$ ) à une forme linéaire ( $S_8^{2-}$ ). Nous avons donc réexaminé l'ensemble de ces interprétations à travers l'étude spectroélectrochimique des solutions  $S_8$ -DMF afin de déterminer à quel stade de la réduction se produit l'ouverture du cycle. La deuxième étape de réduction est plus controversée : elle a été attribuée à la réduction de  $S_8^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$ . Pour interpréter cette seconde étape, nous avons choisi d'étudier les solutions  $Li_2S_6$ -DMF parce que les polysulfures  $S_6^{2-}/S_3^-$  y sont les seules espèces présentes à l'équilibre. Cette étude spectroélectrochimique nous aidera à comprendre plus généralement les mécanismes d'oxydoréduction des polysulfures en solution.

Après un rappel bibliographique, nous présenterons et interpréterons nos observations

électrochimiques et spectroélectrochimiques. Nous comparerons ensuite les voltammogrammes expérimentaux aux voltammogrammes simulés. Dans cette perspective, chaque paragraphe sera consacré à l'étude détaillée d'une vague de réduction ou d'oxydation. Nous montrerons alors que les polysulfures radicalaires  $S_n^-$  sont réduits en solution alors que les polysulfures  $S_n^{2-}$  s'oxydent. Toutes les interprétations que nous proposerons se basent sur des principes de mécanisme simple. Il n'est par conséquent pas nécessaire d'envisager un ensemble de cinétiques complexes pour expliquer le mode de réarrangement des intermédiaires réactionnels. En effet, ces mécanismes sont implicitement requis par les équilibres de dissociation, de dismutation et le potentiel des différents couples redox.

## IV. 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### IV. 2. 1. Etude spectroscopique des solutions de soufre et de polysulfures

Nous présentons dans ce paragraphe les travaux de nature spectroscopique (spectrophotométrie, Raman, IR, RPE) relatifs aux solutions de soufre et de polysulfures dans des solvants organiques. L'étude bibliographique des solutions dans l'ammoniac liquide sera abordée dans le cadre du *chapitre V* parce que le soufre y est solubilisé en présentant une dismutation.

#### 2. 1. 1. Etude des solutions de soufre

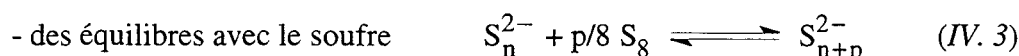
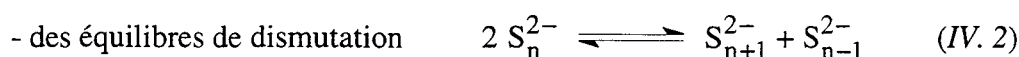
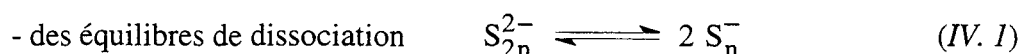
A l'état solide, la nature cyclique du soufre est bien connue [1]. On admet qu'il passe en solution sous forme cyclique dans les solvants usuels [1-2] : la vibration caractéristique du cycle à  $470\text{ cm}^{-1}$  [3] a été observée par spectrométrie Raman dans le sulfure de carbone  $CS_2$  qui solubilise le soufre en grande quantité. Par contre, cette caractéristique n'est pas mise en évidence dans le DMF parce que le soufre y est peu soluble (solubilité  $\leq 5\text{mM}$ ). L'existence de molécules  $S_x$  ( $x \neq 8$ ) en équilibre avec  $S_8$  a également été envisagée :  $S_2$  dans  $CS_2$  [2],  $S_6$  et  $S_7$  dans l'acétonitrile, le méthanol et le DMSO [4]. Ces molécules existeraient en faible concentration ( $< 1\%$ ) et leur stabilité dépendrait du caractère polaire du solvant. Les bandes d'absorption des solutions de soufre ont été caractérisées par *STEUDEL* dans le méthanol et le méthylcyclohexane [5], puis par *LEGHIE* dans le DMF [6a]. Seules, des bandes attribuées au cycle  $S_8$  ont été identifiées : elles se situent dans l'UV (260 - 290 nm).

## 2. 1. 2. Etude des solutions de polysulfures

### a) Caractéristiques des polysulfures

Les polysulfures sont des formes réduites du soufre. Ils sont composés de  $n$  atomes de soufre et possèdent un degré d'oxydation égal à  $-2/n$  ou  $-1/n$ . Ils sont notés  $S_n^{2-}$  ou  $S_n^-$  (radical).

Différentes réactions sont responsables de l'existence simultanée de plusieurs polysulfures dans les solutions à l'équilibre. On distingue :



Notons que cette dernière réaction est également une dismutation.

Les solutions de polysulfures de lithium sont notées  $Li_2S_n$ -solvant. Le coefficient  $n$  caractérise la stoechiométrie de la solution. Chaque polysulfure  $S_n^{2-}$  a une concentration maximale pour la stoechiométrie  $n$  correspondante, excepté pour le polysulfure de degré supérieur. De nombreux travaux spectrophotométriques ont été entrepris pour caractériser les espèces présentes en solution [6-8], parce que ces solutions sont fortement colorées.

On peut admettre que les polysulfures usuels  $S_n^{2-}$  ( $n \leq 8$ ) [9] ou  $S_m^-$  ( $m \leq 5$ ) [10] sont linéaires : les travaux théoriques de *SAHALUB et al.* [9] montrent que la structure la plus stable des polysulfures  $S_3^{2-}$ ,  $S_4^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_8^{2-}$  est de type chaîne. *HUNSICKER et al.* [10] montrent, par des expériences de bombardement électronique sur des clusters de soufre et à l'aide de calculs théoriques, que la structure la plus stable des polysulfures radicalaires  $S_m^-$  (où  $m \leq 5$ ) est une structure de type chaîne, que les polysulfures  $S_6^-$  et  $S_7^-$  ont une structure de type chaîne ou cyclique et que les polysulfures  $S_8^-$  et  $S_9^-$  sont cycliques.

### b) Les polysulfures de degré d'oxydation $-1/3$ : $S_6^{2-}$ et $S_3^-$

Le radical  $S_3^-$  est le polysulfure le plus facilement mis en évidence dans les solutions de type  $Li_2S_n$  (pour  $n > 1$ ) [5-7]. Il a été identifié par de nombreuses techniques spectroscopiques dans différents solvants (DMF, HMPA, DMSO...). Dans le DMF [6a], il est caractérisé par une bande d'absorption visible à 617 nm, une vibration IR à  $571 \text{ cm}^{-1}$

(élongation antisymétrique), une vibration Raman à  $535\text{ cm}^{-1}$  (élongation symétrique) et un signal RPE intense à  $g = 2.029$ .  $S_3^-$  est en équilibre avec son dimère  $S_6^{2-}$ .

Des études spectrophotométriques [6a, b] réalisées sur des solutions  $Li_2S_6$ -DMF ont montré que les espèces  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  absorbent respectivement à 480 nm, 350 nm, 292 nm et 265 nm pour la première, et 617 nm et 275 nm pour la seconde. L'équilibre de dissociation  $S_6^{2-}/S_3^-$  dépend de la température et de la concentration des solutions : aux basses températures et fortes concentrations, la forme dimère est majoritaire alors que les hautes températures et faibles concentrations favorisent l'espèce monomère. *LEGHIE* [6a, b] a également montré que le maximum d'absorbance de  $S_6^{2-}$  à 480 nm se déplace vers les plus courtes longueurs d'onde lorsque la température décroît : cette observation est attribuée au changement de conformation de la molécule.

Enfin, l'équilibre dépend de la force ionique de la solution [6a] : la présence d'un électrolyte support déplace l'équilibre de dissociation vers la forme dimère.

L'observation de  $S_3^-$  dans toutes les solutions  $Li_2S_n$ -DMF [6a] (sauf dans la solution  $Li_2S$ -DMF) conduit inévitablement à la conclusion que tous les polysulfures, à l'exception de  $S_6^{2-}$ , sont au moins partiellement dismutés. Par contre, l'étude des spectres d'absorption des solutions  $Li_2S_6$ -DMF, en fonction de la concentration et de la température, n'a pas permis de mettre en évidence une éventuelle dismutation de  $S_6^{2-}$  [6a]. Nous verrons cependant que les techniques électrochimiques indiquent une très faible dismutation de  $S_6^{2-}$  et que cette dismutation a de fortes conséquences sur les voltammogrammes.

Nous allons, maintenant, faire le point sur l'existence, dans le DMF, de polysulfures autres que  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$ .

c) Mise en évidence de polysulfures moins réduits que  $S_6^{2-}$  : étude des solutions  $Li_2S_n$  avec  $n > 6$

*RAUH* [7] a étudié des solutions de différente stoechiométrie ( $n = 4$  à 100) dans différents solvants (DMSO, DMF). Hormis l'espèce  $S_3^-$ , il observe, dans le DMSO, une bande d'absorption large dont le maximum se déplace de 420 à 492 nm lorsque  $n$  varie de 4 à 8, et il propose que  $S_8^{2-}$  soit le polysulfure de degré supérieur dans ce solvant. *SEEL* [8] confirmera le déplacement de ce massif de 450 nm à 505 nm dans le DMF ( $4 < n < 16$ ) et attribue cette bande à  $S_8^{2-}$ . Il met en évidence dans les solutions gelées de  $Na_2S_n$ -HMPA (77 K) un signal



RPE qu'il attribue à  $S_4^-$  [8]. Récemment, *LEGHIE* [6a] observe le déplacement de ce massif (de 490 nm à 515 nm environ) et met en évidence, par résonance paramagnétique électronique, l'existence en solution d'un deuxième radical de concentration nettement inférieure à celle de  $S_3^-$ . La variation de l'aire du signal RPE de ce radical en fonction de la stoechiométrie le conduit à identifier cette espèce comme étant  $S_4^-$  et à conclure que deux polysulfures  $S_8^{2-}$  et  $S_{10}^{2-}$  sont présents à l'équilibre. Toutefois, aucune identification directe de  $S_{10}^{2-}$  n'a pu être obtenue. Cette interprétation constitue la première proposition de l'existence d'un polysulfure moins réduit que  $S_8^{2-}$ .

Des auteurs [11-15] ont étudié les spectres d'absorption de solutions de soufre dans différents solvants (DMF, DMSO...) après électrolyse. Aucun d'entre eux ne suggère l'existence de deux polysulfures moins réduits que  $S_6^{2-}$ . Lors d'une électrolyse à potentiel contrôlé, ces auteurs montrent que l'espèce produite pendant la réduction du soufre possède une bande située entre 450 - 505 nm (*Tableau IV. 1*) : ils s'accordent tous pour attribuer cette espèce à  $S_8^{2-}$ .

On peut donc admettre que deux polysulfures moins réduits que  $S_6^{2-}$  existent :  $S_8^{2-}$  et  $S_4^-$  ;  $S_8^{2-}$  est identifié par une bande d'absorption située vers 500 nm et  $S_4^-$  par son signal RPE. Ils sont en équilibre :  $S_4^-$  résulte de la dissociation partielle de  $S_8^{2-}$  ; sa concentration est très faible puisque la constante d'équilibre de dissociation de  $S_8^{2-}$  est estimée à  $10^{-9}$  [6c].

d) Identification d'un polysulfure plus réduit que  $S_6^{2-}$  :  $S_5^{2-}$  ou  $S_4^{2-}$  ?

*LEGHIE* [6a] a décomposé les spectres d'absorption des solutions de polysulfures dans le DMF, de stoechiométrie inférieure à 6. Ces spectres présentent non seulement les bandes caractéristiques des espèces  $S_6^{2-}/S_3^-$  mais également la bande d'un polysulfure à 430 nm. Ce polysulfure est fortement dismuté dans le DMF et bien que son existence ne fasse aucun doute dans les solutions à l'équilibre, son identification n'est pas évidente. *LEGHIE* a proposé d'attribuer ce polysulfure à  $S_5^{2-}$  mais aucune confirmation complémentaire n'a été faite.

Des études électrochimiques [11-14] ont montré, qu'à des potentiels très inférieurs à celui de la réduction du soufre, une espèce possédant la même bande d'absorption (420 nm - 430 nm) est générée à l'électrode : leurs auteurs l'attribuent par contre au polysulfure  $S_4^{2-}$ .

<i>Auteurs / Solvant</i>	<i>Polysulfures</i>	<i>Longueur d'onde</i>	$\epsilon (M^{-1} cm^{-1})$	<i>Conditions</i>
<b>SEEL [8] dans le DMF</b>	$S_8^{2-}$ $S_3^-$ $S_6^{2-}$	500 nm 617 nm 460 nm	? 4850 ?	Solutions $Li_2S_n$ à l'équilibre
<b>LEGHIE [6a] dans le DMF</b>	$S_{10}^{2-}$ $S_8^{2-}$ $S_3^-$ $S_6^{2-}$ $S_5^{2-}$	515 nm / 432 nm 468, 406, 369, 351 617 nm 475, 410, 355 (nm) 432, 383, 332 (nm)	? ? 4115 3240, 3950, 3555 ?	Solutions $Li_2S_n$ à l'équilibre
<b>SAWYER et al. [11] dans le DMSO</b>	$S_8^{2-}$ $S_3^-$ $S_6^{2-}$ $S_4^{2-}$	492 nm 618 nm 475 nm 420 nm	4000 4450 3800 900	Solutions de soufre électrolysées
<b>BADOZ et al. [12] dans le DMSO</b>	$S_8^{2-}$ $S_3^-$ $S_6^{2-}$ $S_4^{2-}$	490 nm / 355 618 nm ? 430 nm	4500 / 9700 200 ? 2000	Solutions de soufre électrolysées
<b>BADOZ et al. [12] dans le DMF</b>	$S_8^{2-}$ $S_3^-$ $S_6^{2-}$ $S_4^{2-}$	505 nm / 360 618 nm ? ?	? ? ? ?	Solutions de soufre électrolysées
<b>HOJO et al. [13] dans l'Acétonitrile</b>	$S_8^{2-}$ $S_3^-$ $S_6^{2-}$ $S_4^{2-}$	480 nm / 350 nm 613 nm / 270 nm 450 nm / 340 nm 400 nm / 330 nm	4400 / 10000 3900 / ? 3100 / 11000 1000 / 4200	Solutions de soufre électrolysées

<b>PARIS et al. [15] dans le DMA</b>	$S_8^{2-}$	518 nm / 365 nm	4100 / 7800	Solutions de soufre électrolysées
	$S_3^-$	618 nm	3800	
	$S_6^{2-}$	450 - 460 nm	?	

Tableau IV. 1 : bandes d'absorption des polysulfures dans différents solvants et leur attribution.

## IV. 2. 2. Etude électrochimique des solutions de soufre et de polysulfures

### 2. 2. 1. Nomenclature des vagues

Nous allons examiner les travaux antérieurs relatifs à la réduction du soufre et à l'oxydoréduction des polysulfures. Pour faciliter la compréhension de cette étude, nous présentons ci-dessous la nomenclature des vagues d'oxydoréduction associées au voltammogramme d'une solution  $S_8$ -DMF et  $Li_2S_6$ -DMF. Cette nomenclature sera utilisée dans la suite de ce chapitre

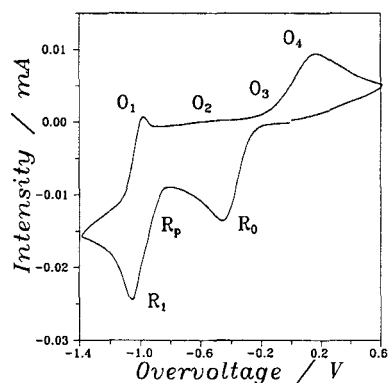


Fig. IV. 1 : Présentation des vagues d'oxydoréduction rencontrées pour une solution  $S_8$ -DMF en diffusion semi-infinie : départ cathodique,  $25^\circ C$ ,  $C_0 = 1 \text{ mM}$ , électrode de platine ( $\varnothing = 2 \text{ mm}$ ).

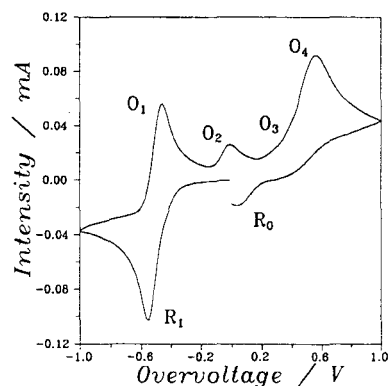


Fig. IV. 2a

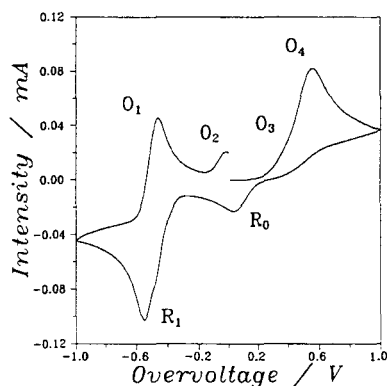


Fig. IV. 2b

Fig. IV. 2 : présentation des vagues d'oxydoréduction rencontrées en départ cathodique (Fig. IV. 2a) et en départ anodique (Fig. IV. 2b) pour une solution  $Li_7S_6$ -DMF, (10mM) en diffusion semi-infinie :  $25^\circ C$ , électrode de platine ( $\varnothing = 2 \text{ mm}$ ).

### 2. 2. 2. Etude de la réduction électrochimique du soufre

Les voltammogrammes d'une solution de soufre dans les solvants organiques (DMF, DMSO...) présentent deux vagues de réduction principales que nous nommerons  $R_0$  et  $R_1$ . La deuxième vague  $R_1$  est systématiquement précédée d'une pré vague  $R_p$  (Fig. IV. 1). La première partie de cette section concernera la réduction électrochimique du soufre. Nous distinguerons tout d'abord les résultats relatifs à la première réduction  $R_0$ , puis nous présenterons les différentes hypothèses qui ont été proposées pour interpréter la deuxième vague de réduction ( $R_1$ ) et la pré vague ( $R_p$ ) qui lui est associée.

#### a) Résultats relatifs à $R_0$ : première vague de réduction

Les premières études relatives à la réduction électrochimique du soufre en solvant organique (DMSO) ont débuté en 1970 avec les travaux de *MERRIT et SAWYER* [16]. Ces auteurs ont alors utilisé des techniques électrochimiques classiques (chronopotentiométrie, voltampérométrie cyclique, coulométrie) pour étudier la réduction électrochimique du soufre et la spectrophotométrie pour étudier des solutions électrolysées de soufre. Ils ont interprété leurs premiers résultats de la manière suivante : le soufre cyclique se réduit à un électron pour conduire à l'espèce  $S_8^-$  en équilibre avec son dimère  $(S_8^-)_2$  : ils pensaient avoir mis en évidence  $S_8^-$  par des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) sur les solutions électrolysées et avoir identifié sa réduction à un potentiel plus négatif que celui du soufre  $S_8$  (vague  $R_0$ ). Plus tard, *BONNATERRE et CAUQUIS* [17] ont montré par coulométrie que le soufre se réduit à deux électrons et conduit à la formation de  $S_8^{2-}$ . Ils attribuent alors la bande d'absorption qu'ils observent vers 500 nm au polysulfure  $S_8^{2-}$  et montrent que le spectre de la solution électrolysée présente aussi un maximum à 618 nm. Ils proposent l'équilibre de dismutation suivant :



et attribuent la bande à 618 nm à  $S_6^{2-}$ . Nous savons maintenant que cette bande d'absorption doit être attribuée au radical  $S_3^-$  résultant de la dissociation de  $S_6^{2-}$ .

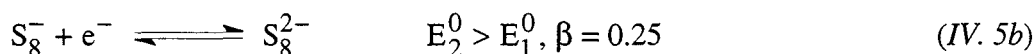
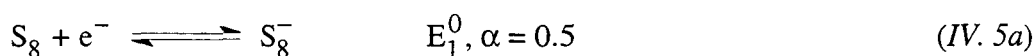
En 1973, *SAWYER* [11] reconsidère l'interprétation de ses premiers résultats et admet que la réduction du soufre se fait à deux électrons pour conduire à  $S_8^{2-}$ .

Beaucoup d'auteurs se rallieront à cette idée : *BADOZ et al.* [12] en 1974, *HOJO* [13] en 1980, *PARIS* [15] en 1981, ou encore *YAMIN et al.* [18] en 1985. Leurs études

électrochimiques étaient principalement effectuées en convection forcée (électrode à disque tournant) [12, 13, 15] et les solutions électrolysées de soufre étaient étudiées par spectrophotométrie [12-15]. YAMIN [18] compléta cette interprétation en proposant que la réduction  $R_0$  corresponde aussi à la réduction des polysulfures  $S_n^{2-}$  où  $n > 6$ .

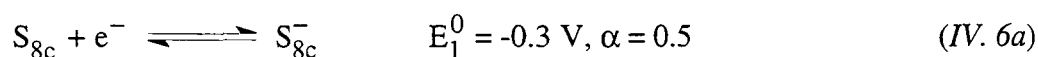
En 1985, BARANSKI *et al.* [19] montrent par chronoampérométrie sur ultramicroélectrodes que la réduction du soufre dans le DMSO se fait par un transfert à deux électrons, ce qui constitue une confirmation des interprétations antérieures.

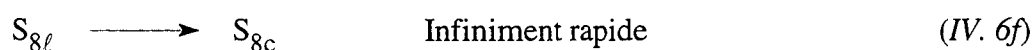
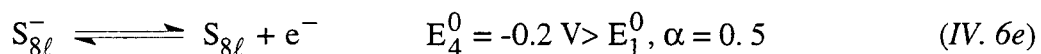
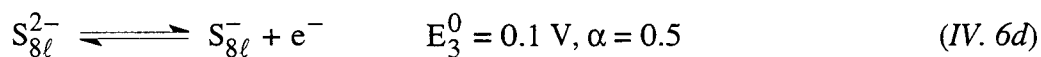
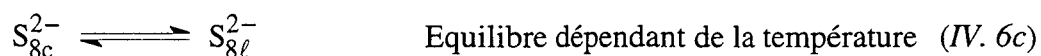
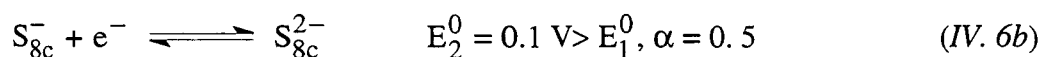
En 1988, NAI-XIAN *et HI-XIANG* [20-21] proposent d'expliquer le mécanisme de la réduction du soufre par le modèle ci-dessous (Eq. IV. 5) :



où  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les coefficients de transfert électronique. Ils valident ce modèle, à 25°C, par une simulation numérique. Cette proposition repose sur le fait que les potentiels des vagues de réduction et d'oxydation du soufre sont fortement séparés (>500 mV). Ils remarquent alors que la simulation est en bon accord avec les voltammogrammes expérimentaux et utilisent ce modèle pour déterminer les coefficients de diffusion des espèces et les constantes de vitesse des équilibres. Toutefois, dans cette simulation, les auteurs ne considèrent à aucun moment, le passage d'une espèce cyclique ( $S_{8c}$ ) à une forme linéaire ( $(S_8^{2-})_l$ ). Cependant, le principe de *FRANCK - CONDON* indique que les réactifs et les produits ont la même configuration nucléaire à l'instant du transfert électronique et ne peuvent donc pas changer de conformation pendant le transfert [22]. Le non-respect de ce principe montre que le mécanisme proposé par *NAI-XIAN et HI-XIANG* ne peut être satisfaisant. L'intérêt de leur modèle réside dans la proposition que la seconde réduction a lieu à un potentiel supérieur à celui de la première réduction et est donc plus « facile ». Il constitue aussi la première simulation numérique de la réduction du soufre.

Dans son mémoire de thèse, *LEGHIE* [6a] réétudiera ce mécanisme en tenant compte de la cinétique d'ouverture du cycle  $S_{8c}$ . Il propose :





Il affirme que la cinétique d'ouverture du cycle dépend de la température et considère que l'espèce cyclique  $S_{8c}^{2-}$  est stabilisée à basse température. Cette simulation ne tient pas compte des « réactions thermodynamiquement superflues » (TSR) dont l'influence cinétique peut être importante [23]. De plus, l'existence des TSR, imposées par les transferts électroniques (IV. 6b et IV. 6d) et (IV. 6a et IV. 6e) est incompatible avec l'existence de la réaction totale, infiniment rapide IV. 6f. En effet, les oxydoréductions IV. 6b et IV. 6d conduisent à la réaction thermodynamique  $S_{8c}^- + S_{8l}^{2-} \rightleftharpoons S_{8l}^- + S_{8c}^{2-}$  de constante d'équilibre  $K_{\text{éq}} = 1$ . De même, les oxydoréductions IV. 6a et IV. 6e conduisent à la réaction thermodynamique  $S_{8c}^- + S_{8l} \rightleftharpoons S_{8l}^- + S_{8c}$  de constante d'équilibre  $K_{\text{éq}} = 50$ . Ces deux TSR montrent que la réaction IV. 6f ne peut pas être totale parce que  $S_{8c}^{2-}$  est en équilibre avec  $S_{8l}^{2-}$ . LEGHIE [6a] remarque également que sa simulation numérique rend compte des variations de l'intensité des vagues d'oxydoréduction mais que la variation des potentiels des vagues est trop faible par rapport à celles des voltammogrammes expérimentaux.

Récemment (1995), PARIS et BOSSER [24] ont émis l'hypothèse de l'existence d'un équilibre entre la forme cyclique  $S_8$  et l'espèce linéaire  $S_2$ . Bien que la molécule  $S_2$  n'ait pas été identifiée à l'équilibre dans une solution de soufre, ils considèrent que cette espèce est réductible selon le mécanisme :



Ce mécanisme n'a fait l'objet d'aucune simulation numérique. Il s'agit d'une hypothèse très

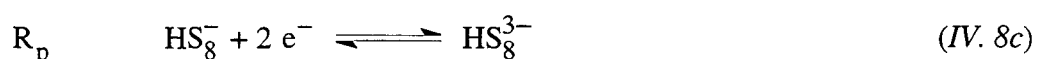
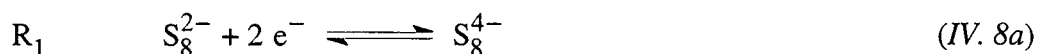


originale mais dont la base expérimentale est faible.

L'ensemble de ces travaux, hormis ceux de *YAMIN et al.* [18] et de *BOSSER et PARIS* [24], conduit à admettre que la première réduction ( $R_0$ ) correspond à la réduction du soufre ( $S_{8c}$ ) pour former l'espèce linéaire  $S_8^{2-}$ . Comme les premières études de simulation ne nous paraissent pas satisfaisantes, nous avons réexaminé le mécanisme de la réduction électrochimique du soufre par spectroélectrochimie et par des simulations numériques que nous avons ajustées aux résultats expérimentaux.

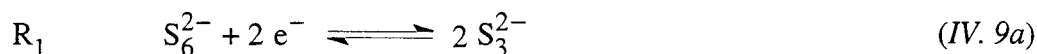
#### b) Résultats relatifs à $R_1$ : deuxième vague de réduction

Cette réduction fut d'abord attribuée à la réduction de l'espèce  $S_8^-$  [16]. Très vite, cette idée fut abandonnée au profit de la réduction de  $S_8^{2-}$  à deux électrons [11] : l'espèce  $S_8^{4-}$  alors formée se décomposant en  $2 S_4^{2-}$  dont l'oxydation serait observée en retour de balayage anodique (vague  $O_2$ ). Leurs auteurs attribuèrent la pré vague  $R_p$  à la réduction de l'espèce protonée  $HS_8^-$  à deux électrons :



En 1980, *HOJO* propose un mécanisme semblable [13].

En 1976, *BADOZ et al.* [12] suggèrent que la vague  $R_1$  corresponde à la réduction de  $S_6^{2-}$ , produit lors de la dismutation de  $S_8^{2-}$  (Eq. IV. 4). Ils réalisent des expériences de voltampérométrie cyclique sur électrode tournante et de spectrophotométrie sur des solutions électrolysées. Ce sont les premiers auteurs à attribuer la vague  $R_1$  à la réduction de  $S_6^{2-}$  :

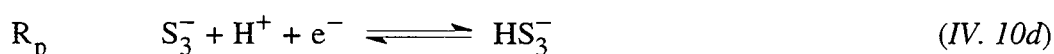
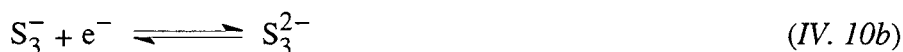
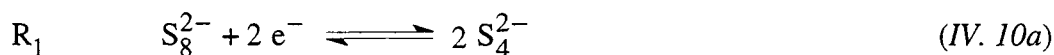


$R_p$  attribuée à des impuretés acides

Cette idée sera reprise par *YAMIN* en 1985 [18].

A ces deux groupes d'auteurs [11-13 et 12, 18], vient s'ajouter une troisième interprétation. *PARIS et PLICHON* [15] considèrent que  $R_1$  est la réduction simultanée de  $S_3^-$

et  $S_8^{2-}$  respectivement à un et deux électrons pour former  $S_3^{2-}$  et  $2 S_4^{2-}$ . Ils attribuent la réduction de la pré vague à la réduction de  $S_3^-$  en présence de proton (provenant d'impuretés acides) :



*KIM et PARK* [14], en 1993, reprennent la même interprétation. Ces auteurs sont les premiers à réaliser des expériences de spectroélectrochimie in-situ sur des solutions de soufre dans le DMSO mais ils n'utilisent pas la spectrophotométrie multicanale. Ils aboutissent à la conclusion que les espèces  $S_8^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  sont réduites lors de cette deuxième réduction. Ils affirment que le DMSO qu'ils utilisent est propre et dépourvu de traces d'eau parce qu'ils n'observent pas la pré vague  $R_p$ . Mais au regard du voltammogramme qu'ils publient [14], la pré vague est réellement présente bien que son intensité soit très faible.

### 2. 2. 3. Etude de l'oxydoréduction des polysulfures

Peu de travaux ont été consacrés directement à l'étude électrochimique de solutions de polysulfures : la plupart des auteurs se sont intéressés au mécanisme de réduction des polysulfures à travers la réduction électrochimique des solutions de soufre. *YAMIN* [18] a entrepris ce type de travaux dans le THF pour des solutions de stoechiométrie supérieure à 6. Il conclut que la réduction  $R_0$  correspond à la réduction du soufre mais aussi à la réduction à deux électrons de tous les polysulfures  $S_n^{2-}$  ( $6 < n < 12$ ). Il attribue, dans un premier temps, la vague  $R_1$  à la réduction de  $S_6^{2-}$  en  $S_4^{2-}$  [18]. Il reviendra sur cette hypothèse et propose [25] que  $S_6^{2-}$  se réduise en  $S_5^{2-}$  selon la réaction globale :



A des potentiels inférieurs à cette réduction,  $S_5^{2-}$  serait alors réduit pour former des espèces insolubles ( $Li_2S_2$  ou  $Li_2S$ ) qui précipitent à l'électrode.

*LEGHIE* [6a] étend l'étude électrochimique des solutions de polysulfures à toutes les stoechiométries  $n$ . Il associe à chaque vague  $R_1$ ,  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3/O_4$  (...) un mécanisme

électrochimique. Il propose que les espèces  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  sont simultanément réduites en  $R_1$ . Il se base sur les résultats des expériences de voltampérométrie cyclique réalisées en fonction de la température sur des solutions  $Li_2S_6$ -DMF : il considère que ces deux espèces se réduisent au même potentiel parce qu'il observe systématiquement la vague de réduction  $R_1$  quelles que soient la vitesse de balayage et la température. Il attribue, d'autre part, à  $O_1$  l'oxydation simultanée de  $S_3^{2-}$  et  $S_6^{3-}$  formés respectivement lors de la réduction de  $S_3^-$  et  $S_6^{2-}$ , à  $O_2$  l'oxydation de  $S_4^{2-}$  puis à  $O_3/O_4$  les oxydations respectives de  $S_6^{2-}$  en  $S_8^{2-}$  et de  $S_8^{2-}$  et  $S_{10}^{2-}$  en  $S_{8c}$ . *LEGHIE* montre, par toute une série d'observations expérimentales, que la pré vague  $R_p$  n'est pas liée à la présence d'impuretés, mais qu'elle fait partie du mécanisme de réduction des polysulfures. Aucune simulation numérique n'a cependant été effectuée dans le but de valider les modèles proposés

En étudiant des solutions électrolysées de soufre, *DELAMAR et MARCHON* [26] ont suggéré que  $S_6^{2-}$  s'oxyde en  $S_8$ , puis *PARIS et BOSSER* [24] ont montré que  $S_8^{2-}$  est généré au cours de cette oxydation.

#### 2. 2. 4. Etude spectroélectrochimique in-situ relative à la réduction du soufre

Récemment, *KIM et PARK* [14] ont réalisé des expériences de spectroélectrochimie in-situ sur des solutions de soufre dans le DMSO. Leur montage expérimental est comparable à celui que nous avons décrit (cf. Chap. II). Ils réalisent des expériences de chronoampérométrie en couche mince à différents potentiels et enregistrent, au cours de l'électrolyse, des spectres d'absorption, parfois 35 mn après l'imposition du potentiel. Ils concluent que tous les polysulfures  $S_8^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$ ,  $S_4^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$  et  $S_3^-$  sont générés lors de la première réduction  $R_0$ , et que les espèces  $S_8^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  sont réduites sur  $R_1$ . Ils affirment également observer une nouvelle bande d'absorption à 700 nm qu'ils attribuent à  $S_4^-$ . Ce sont les seuls auteurs qui osent émettre cette hypothèse. Nos résultats montreront que plusieurs de ces affirmations doivent être contredites.

#### 2. 2. 5. Conclusion de l'étude bibliographique

Nous voyons, à travers cette analyse bibliographique, que l'étude de la réduction du soufre a toujours constitué un sujet très controversé. La réduction à deux électrons a même été remise en cause très récemment par les travaux de *PARIS et BOSSER*. La vague de réduction  $R_1$  qui suit celle du soufre cyclique (vague  $R_0$ ) fait, elle aussi, l'objet d'interprétations

contradictoires. Ainsi, depuis vingt cinq ans, des questions importantes relatives aux mécanismes d'oxydoréduction de ces solutions restent posées : l'ouverture de l'anneau constitué des 8 atomes de soufre a rarement été abordée au travers des simulations numériques. La formation des espèces  $S_6^{2-}/S_3^-$  à partir de  $S_8^{2-}$  n'a été considérée qu'à travers l'équilibre global de dismutation de  $S_8^{2-}$  en  $S_6^{2-}$  et  $S_8$ , et la réduction  $R_1$  présente encore des incertitudes quant à son attribution (cf. *PARK et KIM*). Excepté pour *LEGHIE* [6a], la prévalence est toujours associée à des impuretés acides.

Nous nous proposons donc de réexaminer les mécanismes de réduction relatives aux vagues  $R_0$  et  $R_1$  au moyen d'expériences de spectroélectrochimie et de simulations numériques. Pour cela, nous avons principalement étudié les solutions  $S_8$ -DMF et  $Li_2S_6$ -DMF.

Le degré d'oxydation du soufre dans une solution  $S_8$ -DMF est égal à zéro et sa réduction (vague  $R_0$ ) génère des polysulfures : l'étude spectroélectrochimique des solutions  $S_8$ -DMF doit donc permettre de comprendre le mécanisme de réduction du soufre cyclique et le processus de formation des différents polysulfures. Les solutions  $Li_2S_6$ -DMF sont les plus simples : elles ne contiennent que deux polysulfures  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  et leur réduction conduit à la vague  $R_1$ . L'analyse de cette vague doit donc être effectuée à partir des solutions  $Li_2S_6$ -DMF.

Durant cette étude spectroélectrochimique, nous avons réalisé des expériences en diffusion semi-infinie et en couche mince. Ces travaux constituent la première étude électrochimique des solutions de soufre et de polysulfures dans les conditions de couche mince. Nous verrons alors que les voltammogrammes obtenus dans ces deux conditions de diffusion présentent des différences importantes.

### **IV. 3. PARTIE EXPERIMENTALE**

Les conditions expérimentales (cellule, électrodes...) ont été décrites dans le *chapitre II*. Nous présenterons donc, uniquement, les méthodes de préparation des solutions. Nous aborderons alors les difficultés expérimentales qu'il faut résoudre pour mener à bien les expériences de spectroélectrochimie lorsque les solutions sont fortement colorées à l'équilibre. Les voltammogrammes expérimentaux qui seront comparés aux voltammogrammes simulés ont été réalisés sur une solution  $S_8$ -DMF de concentration initiale 2 mM dans une cellule d'électrochimie classique. L'électrode de travail est une électrode de

platine d'un diamètre de 2 mm. La contre-électrode et l'électrode de quasi-référence sont toujours des tiges de tungstène d'un diamètre de 2 mm. Nous avons utilisé le potentiel d'oxydoréduction du couple ferrocène / ferricinium (inerte chimiquement et électrochimiquement vis à vis du soufre et des polysulfures) comme référence interne du potentiel. Cette procédure est préconisée par la convention IUPAC [27, 28] dans le cas d'expériences réalisées dans un solvant non aqueux (en fonction de la température). La concentration initiale en ferrocène est de 2,5 mM et tous les potentiels sont donnés par rapport au potentiel d'oxydoréduction de ce couple.

#### IV. 3. 1. Préparation des solutions de soufre dans le DMF

Ces solutions sont préparées en solubilisant du soufre solide (Fluka 99,999 %) dans le diméthylformamide. L'électrolyte support utilisé est le TEAP (Tétraéthyl Ammonium Perchlorate-Aldrich 99,9 %) et sa concentration est au moins 50 fois supérieure à celle de la molécule S<sub>8</sub>. Cet électrolyte support est non électroactif et inerte pour les solutions étudiées.

Les préparations (pesées, remplissage...) sont réalisées sous atmosphère d'argon, dans une boîte à gants équipée d'un épurateur d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau.

#### IV. 3. 2. Préparation des solutions Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-DMF

La littérature [7] mentionne globalement trois méthodes de préparation : la première consiste à faire réagir en quantité stoechiométrique l'alcalin (Na, Li) sur le soufre dans le solvant. Ceci n'est pas possible dans le DMF qui est réduit par le lithium. Une deuxième méthode consiste à réduire le soufre par le sulfure de lithium Li<sub>2</sub>S selon la réaction :



Il est enfin possible de préparer des polysulfures par réduction électrochimique du soufre. Cette procédure ne permet pas un contrôle facile de la stoechiométrie et de la concentration.

Le sulfure de lithium que nous avons utilisé a été préparé en réduisant le soufre par le lithium dans l'ammoniac liquide. Le sulfure Li<sub>2</sub>S est alors obtenu en évaporant l'ammoniac sous vide et en séchant le résidu à une température de l'ordre de 500°C. Il est ensuite mélangé au soufre suivant l'équation IV. 12 pour réaliser une stoechiométrie Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub> contrôlée. Il est repris par un volume déterminé de solvant et la quantité nécessaire d'électrolyte support.

### IV. 3. 3. Choix du spectre de référence en spectrophotométrie

Les solutions  $S_8$ -DMF ne sont pas absorbantes dans le domaine 310 nm - 850 nm : le spectre de référence nécessaire au calcul de l'absorbance sera donc le spectre de la solution à l'équilibre.

Dans le cas des solutions  $Li_2S_6$ -DMF, la détermination du spectre de référence est différente parce que ces solutions sont très colorées. Nous pouvons déterminer ce spectre de deux façons différentes : la première consiste à plaquer l'électrode de travail contre la fenêtre optique pour éliminer la solution colorée. Cette technique offre un inconvénient car l'électrode peut être rayée au contact de la fenêtre. La seconde méthode est spécifique au système étudié : en effet, il est possible, en couche mince, de décolorer la solution par oxydation des polysulfures en soufre et ainsi d'obtenir le spectre de référence qui est celui d'une solution de soufre à l'équilibre. Nous avons utilisé cette technique parce qu'elle offre l'avantage de ne pas modifier le chemin optique en couche mince.

### IV. 3. 4. Couplage de la microspectrométrie Raman à l'électrochimie

Nous avons réalisé des expériences de spectroélectrochimie couplant la microspectrométrie Raman à la voltampérométrie cyclique sur des solutions  $S_8$ -DMF de concentration 5 mM et  $Li_2S_6$ -DMF de concentration 10 mM. Les résultats que nous présentons ont été obtenus au moyen du spectromètre LABRAM de DILOR équipé d'une microsonde et d'un détecteur CCD. La microsonde permet, par l'intermédiaire d'un objectif de microscope, de focaliser le faisceau laser à la surface de l'électrode de travail et d'observer, dans un volume donné, le signal diffusé par les espèces générées au cours de la rampe de potentiel. Dans cette perspective, la cellule est positionnée horizontalement face à cet objectif. Le potentiostat et la cellule ont été décrits dans le *chapitre II*.

Le domaine spectral que nous avons exploré est compris entre 180 et 1100  $cm^{-1}$ . La fréquence d'acquisition est fixée en fonction de l'intensité du signal diffusé par la solution à l'équilibre et non par l'instrument de mesure. Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant, nous avons imposé des temps d'intégration de 5 s. Cette durée réduit le nombre de spectres qu'il est possible d'acquérir pendant un cycle en potentiel et limite le domaine de vitesse de balayage du potentiel. En règle générale, ce nombre est compris entre 75 et 150 spectres selon l'expérience. La synchronisation entre le balayage du potentiel et la prise des spectres Raman est réalisée manuellement.

Avant d'effectuer des expériences sous potentiel, nous avons réalisé des spectres Raman de solutions de soufre et de polysulfures à l'équilibre, pour différentes stoechiométries. Pour cela, nous avons utilisé différentes excitatrices qui permettaient de travailler dans des conditions de résonance : verte (514.5 nm) et bleue (478 nm) d'un laser à Argon et rouge (632.8 nm) d'un laser He/Ne. Les deux premières excitatrices (verte et bleue) ont donné des spectres très bruyants et peu intenses : des échauffements locaux ont été observés. L'excitatrice rouge, qui est la moins énergétique, a permis d'obtenir des spectres peu bruyants avec de faibles puissances laser (2 mW). Nous avons donc choisi cette excitatrice pour mettre en oeuvre les expériences de spectroélectrochimie. Dans ces conditions, hormis les vibrations du solvant (660, 405, 355, 317  $\text{cm}^{-1}$ ), seules les vibrations Raman caractéristiques du polysulfure  $\text{S}_3^-$  ont pu être observées : la vibration angulaire S-S-S à 235  $\text{cm}^{-1}$ , la vibration d'élongation symétrique à 535  $\text{cm}^{-1}$ , son harmonique à 1070  $\text{cm}^{-1}$  et une combinaison à 770  $\text{cm}^{-1}$  des vibrations à 235 et 535  $\text{cm}^{-1}$ . Aucune vibration attribuable à un polysulfure différent de  $\text{S}_3^-$  n'a été observée.



#### IV. 4. ETUDE DE LA REDUCTION DU SOUFRE

Nous montrons dans cette section que la réduction du soufre cyclique conduit sur la première vague de réduction  $R_0$  à la formation du polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$  stable mais faiblement dismuté. Cette observation est déduite des expériences de spectroélectrochimie et permet de proposer un mécanisme simple que nous simulerons. Nous interprétons cette réduction par un mécanisme de type ECE où l'ouverture du cycle intervient après le premier transfert électronique. Il prend en compte le caractère cyclique du soufre  $S_{8c}$  et le caractère linéaire du polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$ . Le mécanisme a été simulé et ajusté dans un large domaine de températures ( $-40^\circ\text{C}$  à  $+40^\circ\text{C}$ ) et de vitesses de balayage (50 à 2000 mV/s). La qualité de cet ajustement valide le mécanisme proposé.

##### IV. 4. 1. Expériences de voltampérométrie cyclique - Présentation des voltammogrammes pour les faibles surtensions.

La *figure IV. 3* présente les voltammogrammes d'une solution  $S_8$ -DMF de concentration 2 mM réalisés en diffusion semi-infinie dans un large domaine de température ( $-40^\circ\text{C}$  à  $+40^\circ\text{C}$ ) et de vitesses de balayage (50 à 2000 mV/s). Pour le domaine de potentiel étudié, les voltammogrammes sont caractérisés par une vague de réduction  $R_0$  et une vague d'oxydation  $O_4$ . Le potentiel et l'intensité de ces vagues évoluent fortement avec la vitesse de balayage, quelle que soit la température (*Fig. IV. 3*). La vague d'oxydation ( $O_4$ ) se situe à plusieurs centaines de mV de  $R_0$  à basse température et l'écart en potentiel de ces deux vagues est d'autant plus élevé que la température est basse. Même en couche mince, l'écart en potentiel entre les vagues  $R_0$  et  $O_4$  est important (*Fig. IV. 4*), et par conséquent, cet effet ne peut pas être attribuée à un transfert électronique lent. Si cela était le cas, l'espèce réduite en  $R_0$  et celle oxydée en  $O_4$  appartiendraient au même couple redox et l'écart en potentiel de ces deux vagues serait faible en couche mince et non de plusieurs centaines de mV.  $R_0$  et  $O_4$  ne sont donc pas les vagues d'oxydoréduction d'un même couple redox mais des oxydoréductions indépendantes et irréversibles.

*SMITH et al.* [29] ont observé la même influence de la température sur le potentiel des vagues lors de l'étude de la réduction du cyclooctatétraène (COT) dans l'ammoniac liquide. Ils expliquent cette variation par le changement de conformation que prend le COT réduit : le COT possède une structure cyclique tridimensionnelle et se réduit en une molécule cyclique plane ( $\text{COT}^-$ ). A basse température, l'agitation thermique est réduite et il est nécessaire

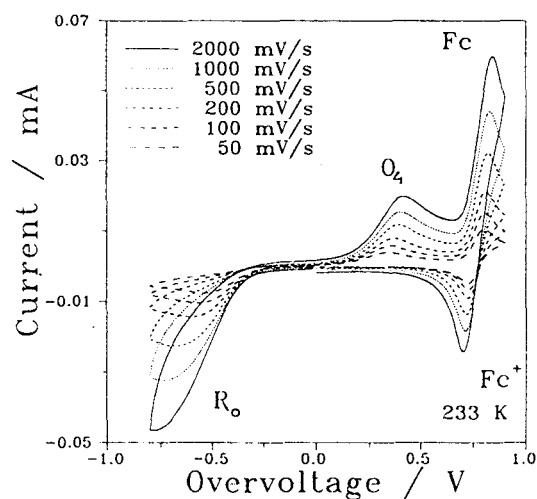
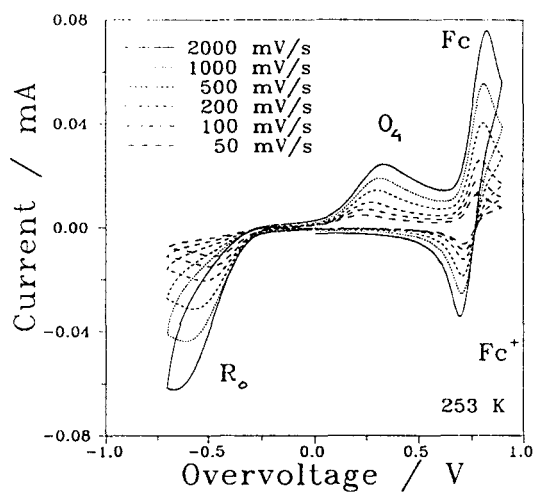
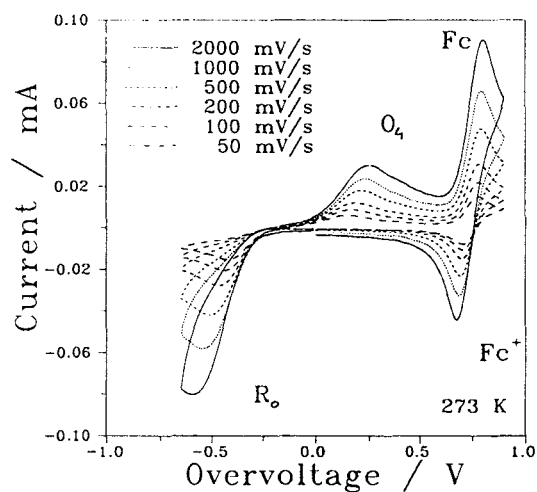
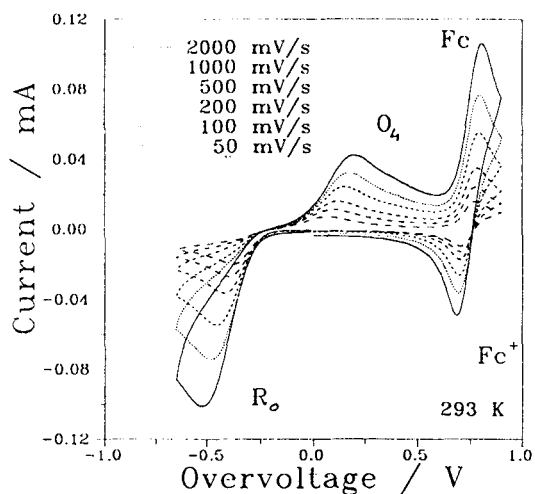
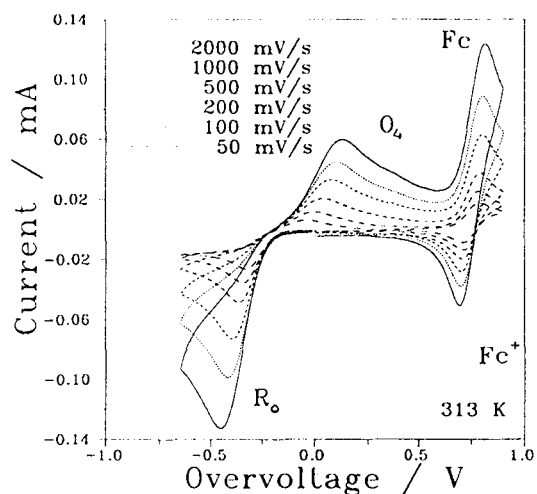


Fig. IV. 3 : voltammogrammes expérimentaux d'une solution  $S_8$ -DMF (2 mM). Expériences réalisées dans des conditions de diffusion semi-infinie sur électrode de platine ( $\Phi = 2$  mm). Influence de la vitesse de balayage à différentes températures sur les vagues  $R_0/O_4$ . Départ cathodique. Concentration en ferrocène : 2.5 M.

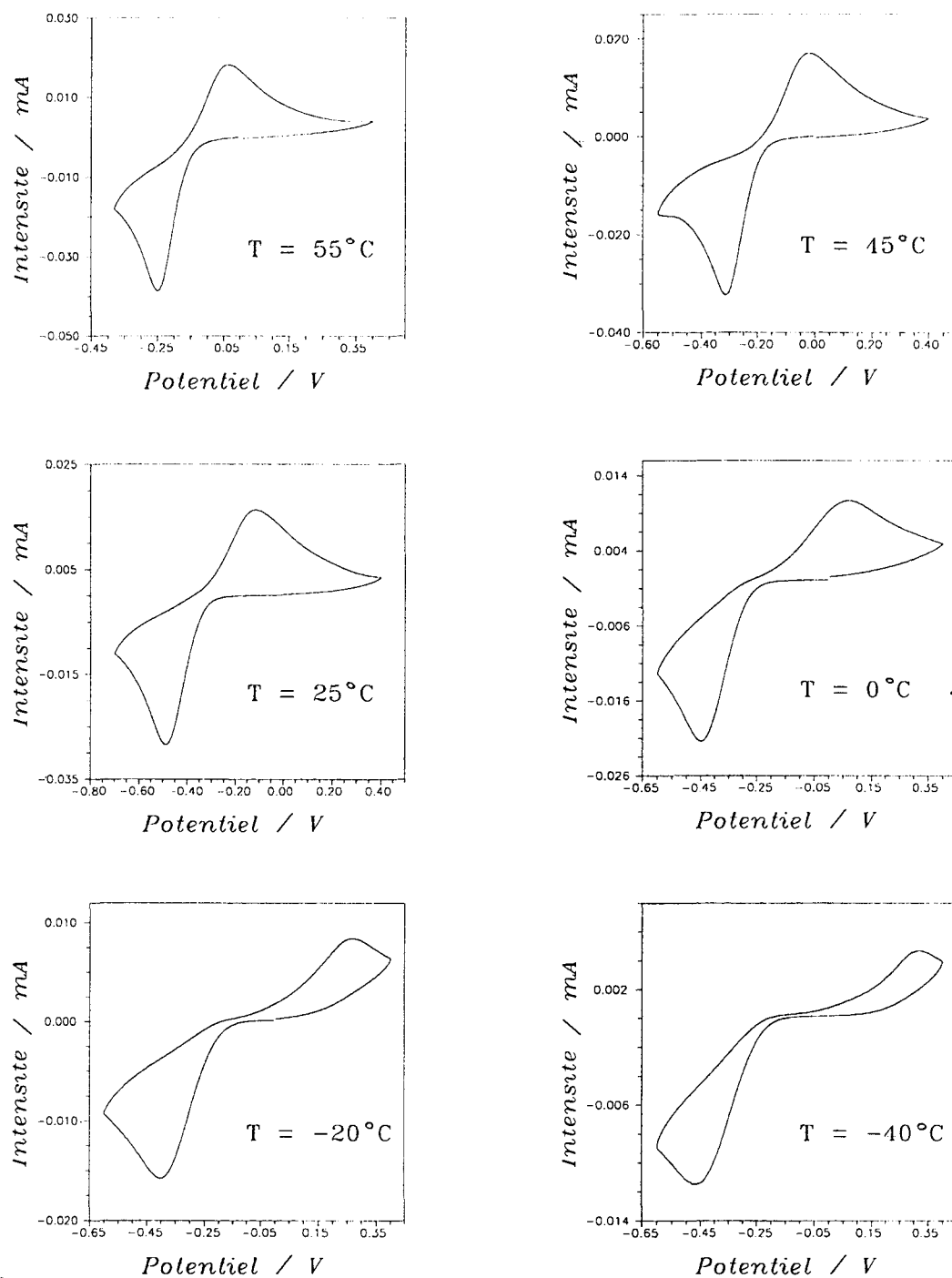


Fig. IV. 4 : voltammogrammes expérimentaux d'une solution  $S_8$ -DMF (1 mM). Expériences réalisées dans des conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 200 \mu\text{m}$ ) sur électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ ). Influence de la température sur l'écart en potentiel des vagues  $R_0/O_4$ .

d'apporter davantage d'énergie "pour aplatir" le cycle. Cette interprétation a été confirmée par simulation numérique [29]. La similitude de ces observations expérimentales suggère donc que dans le cas du soufre, comme dans celui du COT, la réduction est plus difficile à basses températures.

Le modèle de la réduction électrochimique du soufre doit donc nécessairement prendre en considération le passage de la forme cyclique à la forme linéaire (ouverture du cycle  $S_8$ ).

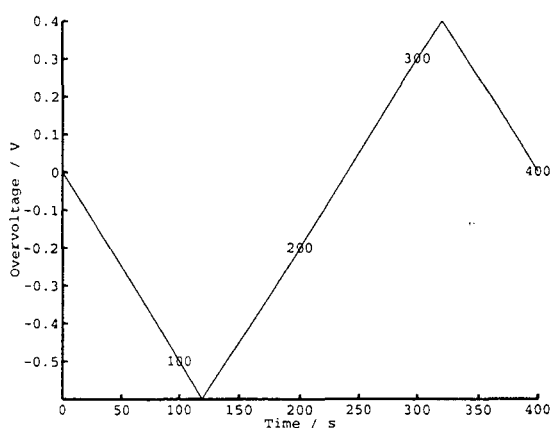
#### IV. 4. 2. Expériences de spectroélectrochimie résolues dans le temps

Nous présentons ci-dessous nos expériences de spectroélectrochimie résolues dans le temps, à différentes températures, dans des conditions de couche mince. Ces résultats ont été obtenus sur des solutions  $S_8$ -DMF de concentration 2,5 mM lors de la réduction  $R_0$  et de l'oxydation  $O_4$ .

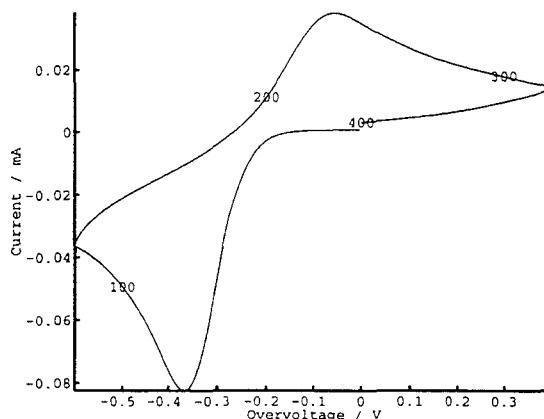
##### 4. 2. 1. Observations relatives à $R_0$ : réduction de $S_8$ en $S_{8\ell}^{2-}$

Les figures IV. 5 et IV. 6 présentent les spectres d'absorption obtenus lors de la réduction du soufre pour une solution de concentration 2,5 mM à 20°C et 0°C. Dès le début du balayage sur  $R_0$ , deux bandes d'absorption, dont les maxima se situent respectivement à 360 et 500 nm, apparaissent. Leur absorbance augmente simultanément, dans les mêmes proportions, tout au long de la réduction  $R_0$  (Fig. IV. 5e, f et IV. 6f). La variation de la charge est tout à fait similaire à celle de l'absorbance à 500 nm (Fig. IV. 7). Cette variation montre que la bande d'absorption à 500 nm résulte de la réduction du soufre et que cette espèce est stable. D'après les travaux antérieurs [5-7, 11-15, 17], il est légitime d'attribuer cette bande à l'espèce  $S_8^{2-}$ . L'interprétation de la réduction de  $S_8$ , qui est cyclique, en  $S_{8\ell}^{2-}$ , qui est linéaire, doit donc obligatoirement prendre en compte le changement de conformation de  $S_8$  après sa réduction.

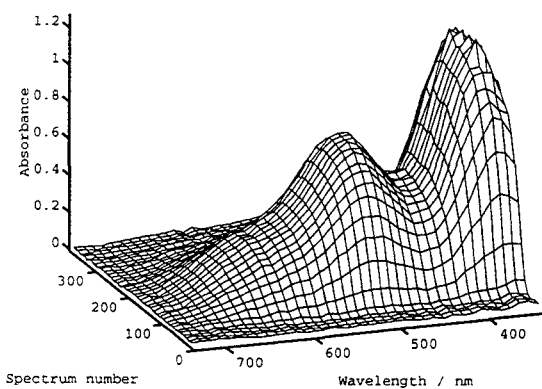
A la température ambiante, cette bande d'absorption présente un épaulement vers 600 nm (Fig. IV. 5d) qui apparaît dès l'apparition du courant cathodique. A plus basse température (0°C), cette contribution devient négligeable (Fig. IV. 6d). Afin d'identifier cette contribution, nous présentons les spectres Raman enregistrés au cours de la réduction  $R_0$  (Fig. IV. 8). A l'équilibre, seules les vibrations du DMF sont observées. Dès le début du balayage sur  $R_0$ , les vibrations de  $S_3^-$  ( $235\text{ cm}^{-1}$ ,  $535\text{ cm}^{-1}$  et leurs harmoniques) apparaissent (Fig. IV. 8d, e, f). Simultanément, la ligne de base des spectres Raman augmente par



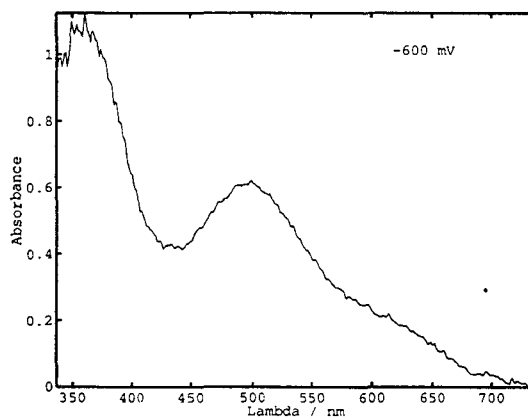
A : rampe de potentiel



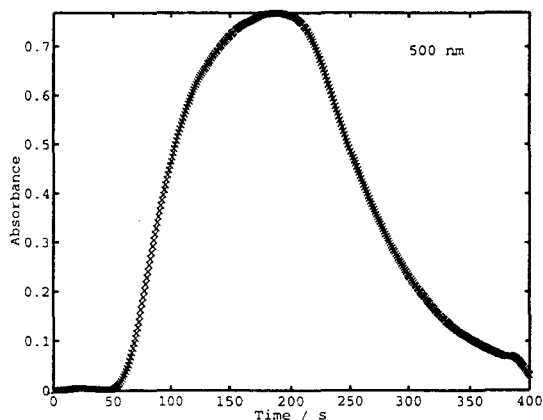
B : voltammogramme expérimental,  $i = f(E)$



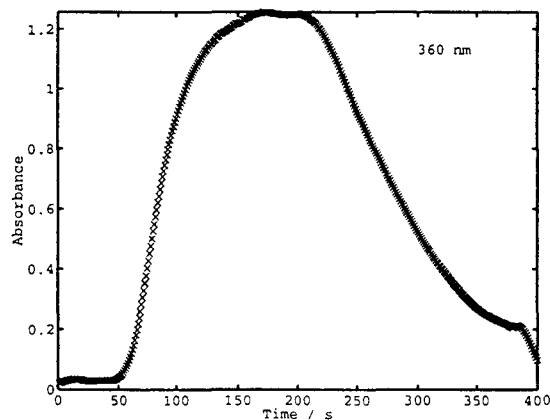
C : représentation 3D des spectres d'absorption



D : 120<sup>ème</sup> spectre,  $E = -600 \text{ mV}$

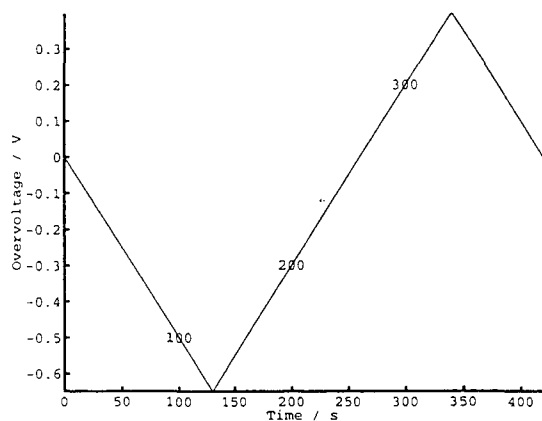


E : Variation de A à 500 nm en fonction du temps

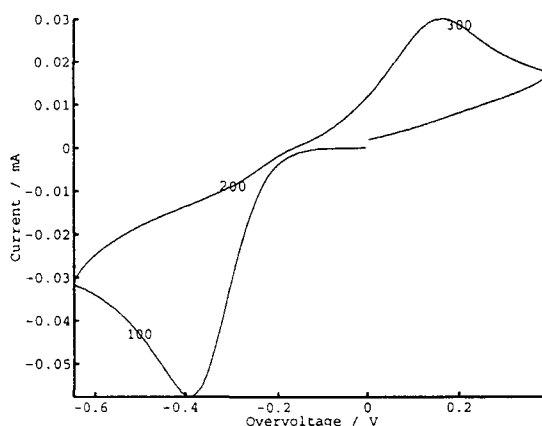


F : Variation de A à 360 nm en fonction du temps

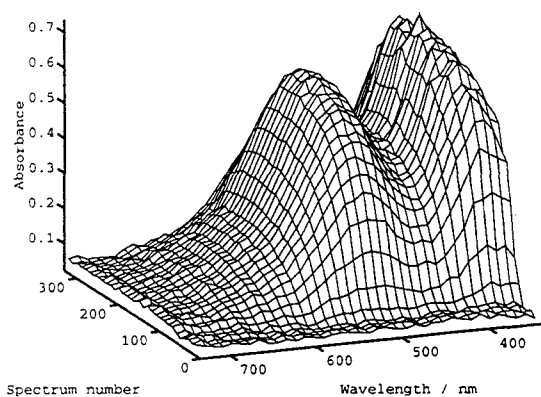
Fig. IV. 5 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $S_8$ -DMF (2.5 mM) dans des conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 200 \mu\text{m}$ ), à température ambiante. (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ ) ;  $ET = 100 \text{ ms}$  ;  $PW = 5 \text{ ms}$ ).



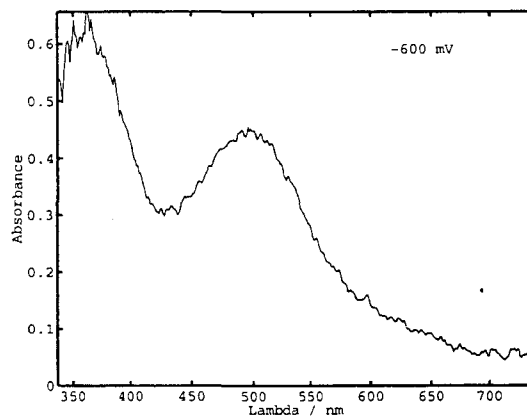
A : rampe de potentiel



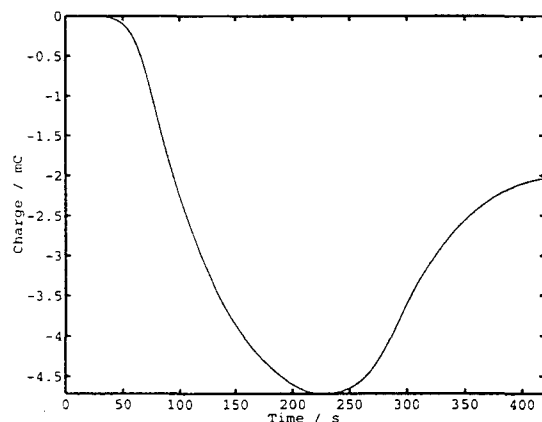
B : voltammogramme expérimental,  $i = f(E)$



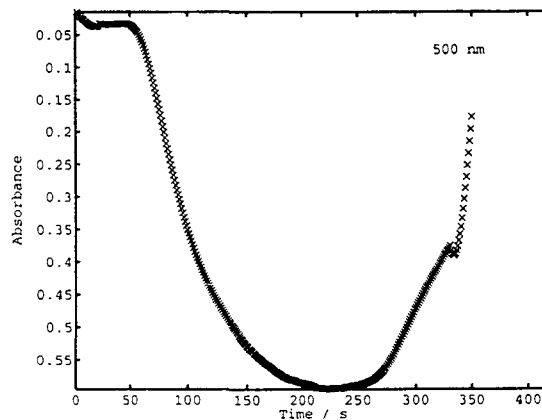
C : représentation 3D des spectres d'absorption



D : 120<sup>ème</sup> spectre, E = -600 mV

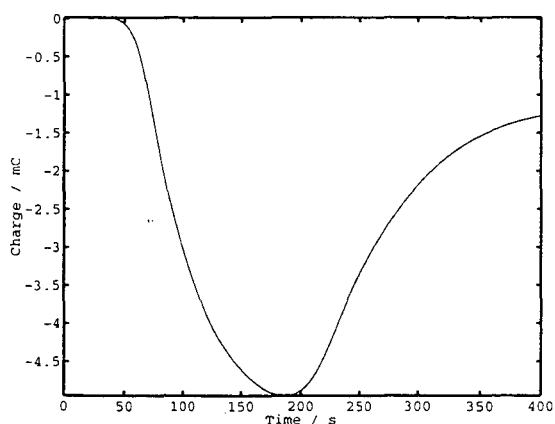


E : variation de la charge en fonction du temps

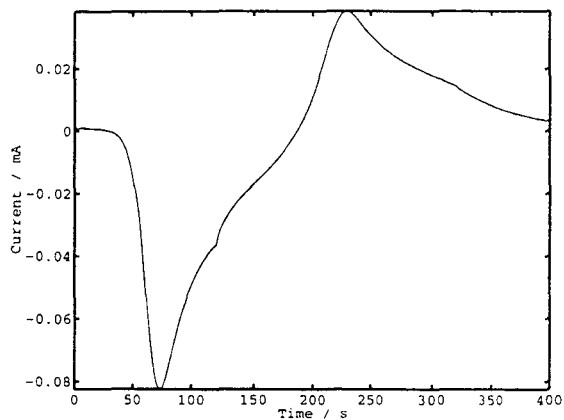


F : variation de A à 500 nm en fonction du temps

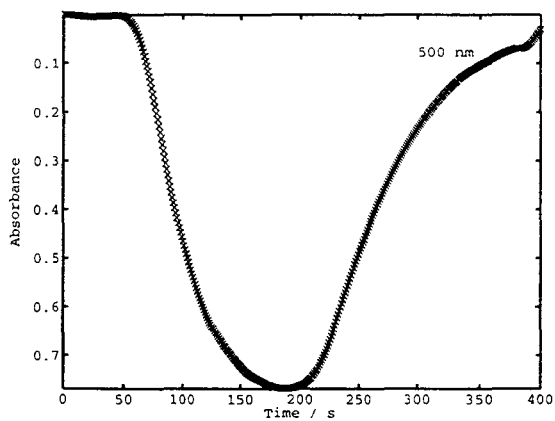
Fig. IV. 6 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $S_8$ -DMF (2.5 mM) dans des conditions de couche mince ( $v = 5$  mV/s -  $\ell = 200$   $\mu$ m), à  $T = 0^\circ$ C. (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm) ; ET = 100 ms ; PW = 5 ms).



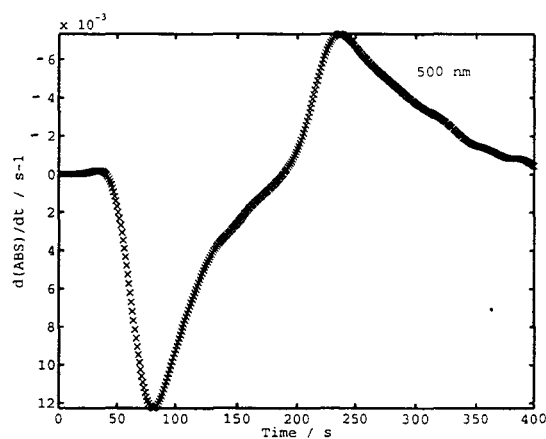
A : variation de la charge en fonction du temps



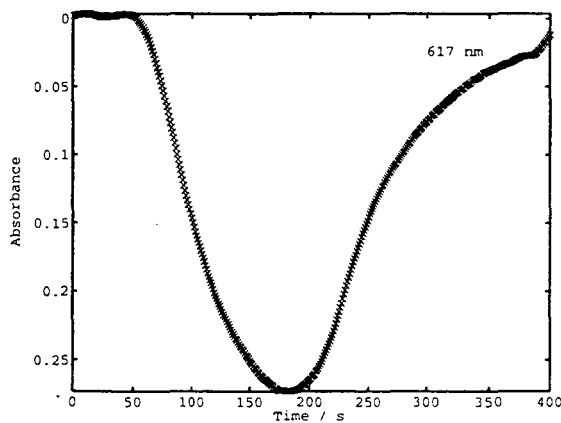
B : variation du courant en fonction du temps



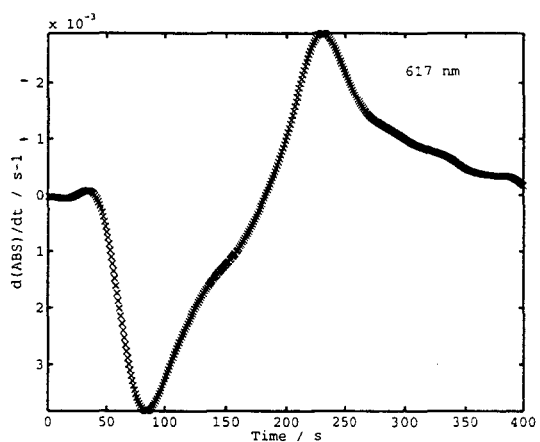
C : variation de l'absorbance à 500 nm en fonction du temps



D : variation de la dérivée de l'absorbance à 498 nm en fonction du temps



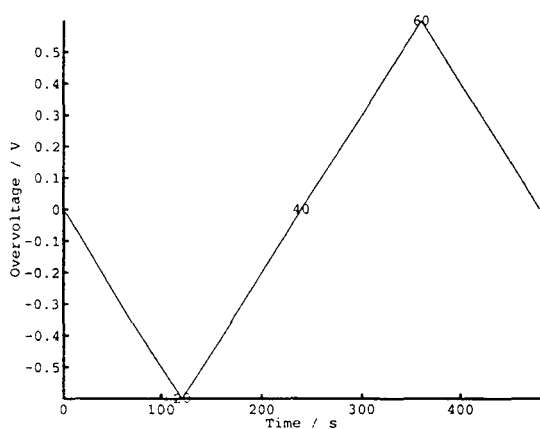
E : variation de l'absorbance à 617 nm en fonction du temps



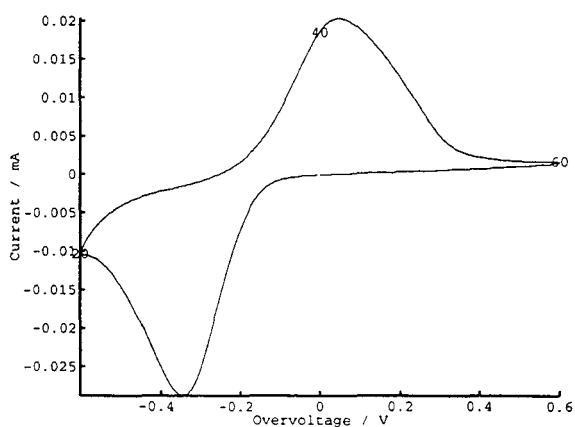
F : variation de la dérivée de l'absorbance à 617 nm en fonction du temps

Fig. IV. 7 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $S_8$ -DMF (2.5 mM) dans des conditions de couche mince ( $v = 5$  mV/s -  $\ell = 200$   $\mu$ m), à température ambiante. (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm) ;  $ET = 100$  ms ;  $PW = 5$  ms).

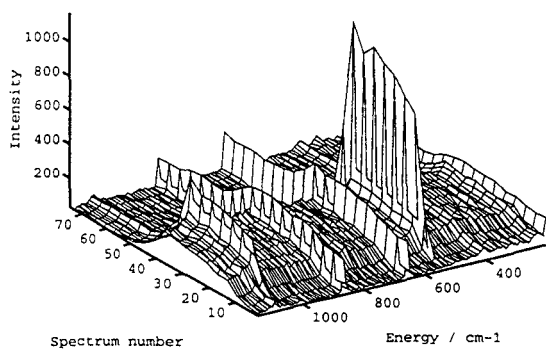




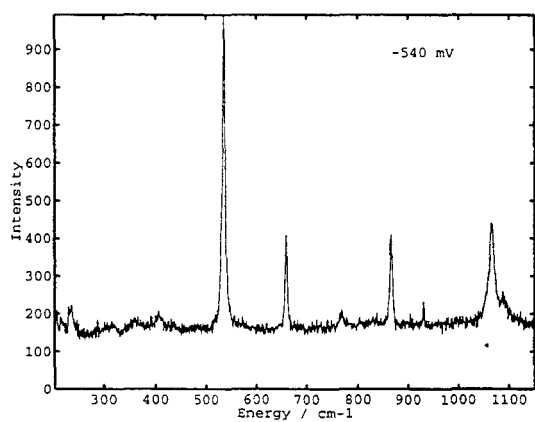
A : rampe de potentiel  $E = f(t)$



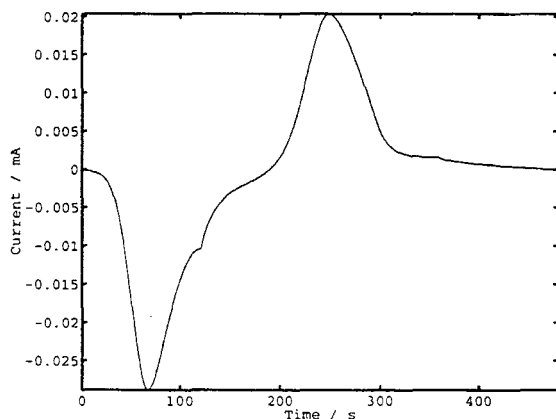
B : voltammogramme expérimental  $i = f(E)$



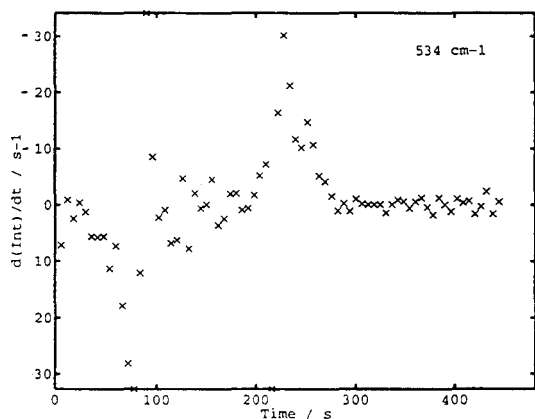
C : représentation 3D des spectres Raman



D : spectre Raman enregistré à -540 mV (22<sup>ème</sup> C)



E : représentation de  $i = f(t)$



F : représentation de  $(dI/dt)$  à  $535 \text{ cm}^{-1}$

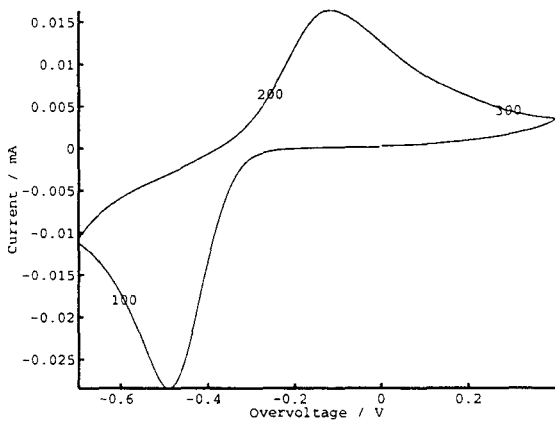
Fig. IV. 8 : expérience de spectroélectrochimie (voltampérométrie cyclique - microspectrométrie Raman) réalisée sur une solution  $S_8$ -DMF (5 mM) dans des conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 200 \mu\text{m}$ ), à température ambiante. (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ )). La figure F représente la dérivée de l'intensité de la bande de vibration à  $535 \text{ cm}^{-1}$  par rapport au temps, après soustraction de la fluorescence.

fluorescence (*Fig. IV. 8c*) : nous verrons à travers l'étude de l'oxydation des polysulfures  $S_3^-/S_6^{2-}$  (*cf. §. IV. 7*) que cette fluorescence est due au radical  $S_3^-$ . Nous pouvons déjà attribuer l'épaule observé sur le spectre d'absorption à la contribution de la bande de  $S_3^-$  à 617 nm.

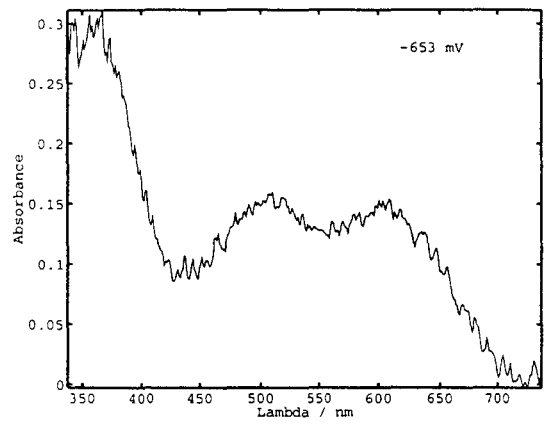
Nous ne pouvons toutefois admettre que la dismutation de  $S_{8\ell}^{2-}$  est faible, sur la simple observation des valeurs d'absorbance, sans comparer les ordres de grandeur des coefficients d'extinction molaire de  $S_3^-$  et  $S_{8\ell}^{2-}$ . Le paragraphe suivant a pour objectif d'évaluer, par spectroélectrochimie, la valeur du coefficient d'extinction de  $S_{8\ell}^{2-}$  et ainsi de conclure sur la dismutation de ce polysulfure.

Les *figures IV. 9* présentent les expériences réalisées dans les mêmes conditions expérimentales pour une concentration initiale de soufre de 1 mM. L'influence de la température a pu être observée jusqu'à  $-40^\circ\text{C}$ . A température ambiante, la contribution de  $S_3^-$  (617 nm) aux spectres d'absorption enregistrés sur  $R_0$  n'est pas négligeable devant celle de  $S_{8\ell}^{2-}$ . Elle disparaît au profit de la contribution de  $S_{8\ell}^{2-}$  lorsque la température décroît (*Fig. IV. 9*). A très basse température ( $-40^\circ\text{C}$ ), les absorbances à 500 et 360 nm augmentent de façon analogue et la longueur d'onde des maxima d'absorbance ne varie pas au cours du balayage (*figure non montrée*). L'effet observé à basse température nous permet de conclure que  $S_{8\ell}^{2-}$  n'est pas dismuté lors de la réduction. La variation d'absorbance à 500 nm en fonction de la charge (ou de  $dA/dt$  en fonction de  $i$ ) le confirme. Nous avons ainsi déterminé le coefficient d'extinction molaire de  $S_{8\ell}^{2-}$  en utilisant les expériences de spectroélectrochimie réalisées à  $-40^\circ\text{C}$ . Sa valeur peut être estimée par la pente de la droite exprimant ( $dA/dt$ ) en fonction de  $i$  en approximant le mécanisme de réduction à un transfert électronique uniquement (*Eq. 10, Chap. II*) c'est-à-dire en négligeant la dismutation de  $S_{8\ell}^{2-}$ . Ce calcul a été réalisé en couche mince pour deux distances électrode-fenêtre optique (25  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ ,  $v = 5$  mV/s). La valeur de  $n$  (nombre d'électrons échangés) a été fixée à 2. Nous obtenons respectivement  $\mathcal{E} = 3760 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $\mathcal{E} = 3900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  qui sont à comparer aux valeurs de la littérature (4000 et 4500  $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [11, 12]).

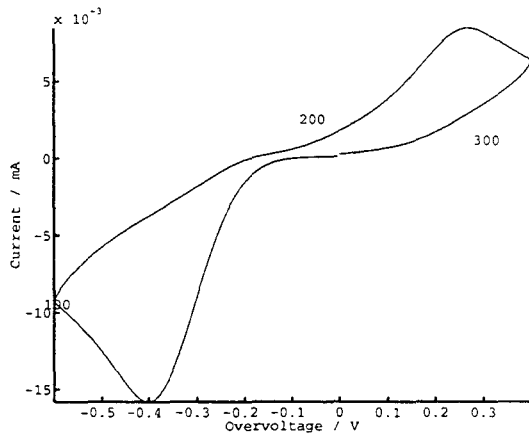
Pour des solutions  $S_8$ -DMF de concentration initiale 2,5 mM, nous constatons que l'absorbance de  $S_{8\ell}^{2-}$  est supérieure à celle de  $S_3^-$  (*Fig. IV. 5, IV. 6*). LEGHIE [6a, b] a déterminé le coefficient d'extinction molaire de  $S_3^-$  et l'a trouvé égal à  $4115 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Comme les coefficients d'extinction molaire des espèces  $S_{8\ell}^{2-}$  et  $S_3^-$  sont du même ordre de grandeur (*cf. ci-dessus*), nous pouvons conclure que  $S_{8\ell}^{2-}$ , formé lors de cette réduction, est



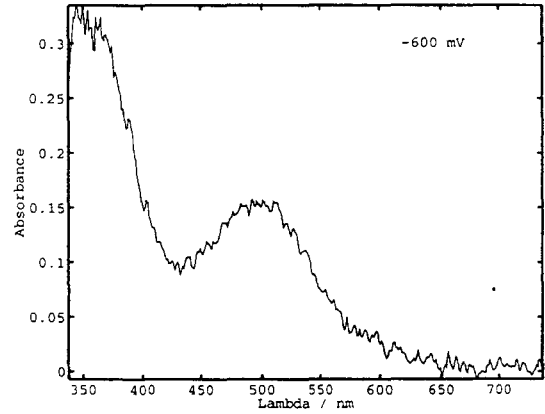
A : T = 25°C



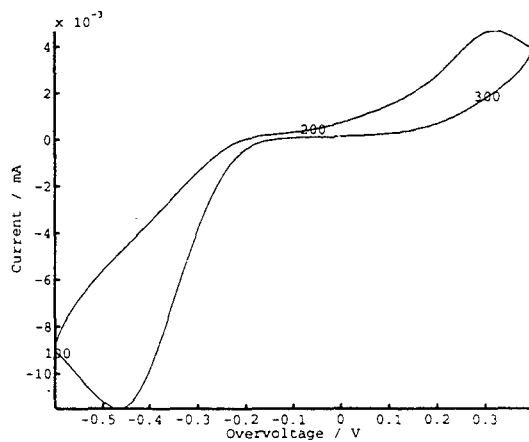
spectre enregistré à -650 mV



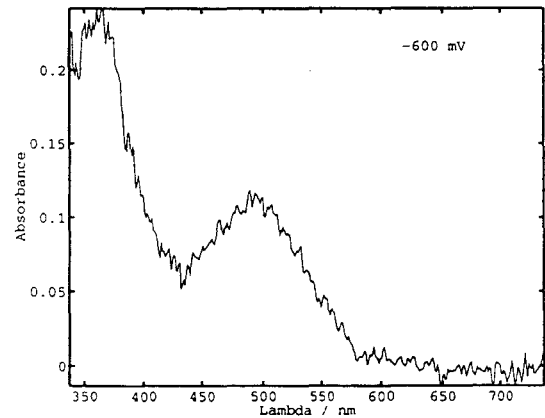
B : T = -20°C



spectre enregistré à -600 mV



C : T = -40°C



spectre enregistré à -600 mV

Fig. IV. 9 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $S_8$ -DMF (1 mM) dans des conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 200 \mu\text{m}$ ), à différentes températures. (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ );  $ET = 100 \text{ ms}$ ;  $PW = 5 \text{ ms}$ ).

faiblement dismuté en  $S_8$  et  $S_3^-/S_6^{2-}$ , et que cette dismutation est d'autant plus faible que la température décroît.

#### 4. 2. 2. Observations relatives à $O_4$ : oxydation de $S_{8\ell}^{2-}$ en $S_8$

La principale conclusion du paragraphe précédent montre que l'espèce  $S_{8\ell}^{2-}$  est majoritaire dans la couche de diffusion après  $R_0$ . Dès le début du balayage en potentiel sur  $O_4$ , les contributions de  $S_{8\ell}^{2-}$  et  $S_3^-$  décroissent de façon analogue (Fig. IV. 5, IV. 6 et IV. 7) et la solution se décolore pour revenir à son état d'équilibre : nous pouvons en conclure que la vague  $O_4$  conduit à la formation de soufre. A basse température ( $-40^\circ\text{C}$ ), pendant le balayage de  $O_4$ , l'absorbance à 500 nm décroît et varie comme la charge (la variation d'absorbance varie comme le courant) (figure non montrée).

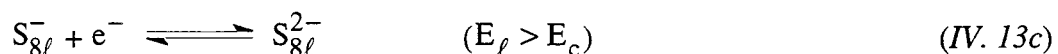
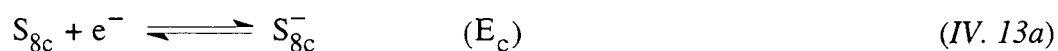
La similitude des variations cinétiques sur  $R_0$  et  $O_4$  à toutes les températures et vitesses de balayage étudiées nous permet d'exclure que  $O_4$  soit l'oxydation d'une espèce minoritaire en solution. Nous concluons que la vague  $O_4$  est l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  en soufre  $S_{8c}$ . Ceci est admis par différents auteurs mais nous donnons à ce résultat une base expérimentale sûre.

Nos résultats confirment donc que  $R_0$  est la réduction de  $S_{8c}$  en  $S_{8\ell}^{2-}$ , que  $O_4$  est l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  en  $S_{8c}$  et que  $S_{8c}$  et  $S_{8\ell}^{2-}$  ne forment pas un couple redox. Nous avons, par conséquent, réexaminé le mécanisme de la réduction électrochimique du soufre en proposant un mécanisme qui prend en compte l'étape cinétique d'ouverture du cycle et en négligeant la dismutation de  $S_{8\ell}^{2-}$ . Ce mécanisme sera simulé et ajusté aux voltammogrammes expérimentaux dans un large domaine de températures et de vitesses de balayage. Nous discuterons enfin son choix et les résultats obtenus.

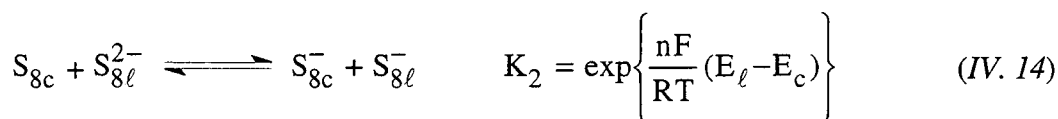
### IV. 4. 3. Simulations numériques

#### 4. 3. 1. Résultats

Nous avons réalisé nos simulations sur la base du modèle suivant :



où les indices  $c$  et  $\ell$  caractérisent une conformation cyclique ou linéaire des espèces mises en jeu. Comme les transferts électroniques ne sont pas infiniment rapides, il faut également tenir compte de la cinétique de la réaction thermodynamique composée des deux transferts électroniques [23] :



Ce modèle tient compte de l'étape d'ouverture du cycle. Le mécanisme a été simulé et ajusté à tous les voltammogrammes expérimentaux. La simulation a été réalisée au moyen du logiciel *DIGISIM 2 de BAS*, basé sur l'algorithme de *FELDBERG* [30] et de *RUDOLPH* [31, 32] qui utilise la méthode des différences finies (*cf. chap. II*). Des premiers essais de simulation nous ont permis de constater que les coefficients de diffusion des espèces soufrées et des espèces  $Fc/Fc^+$  étaient peu différents. Un coefficient de diffusion moyen a donc été utilisé :  $D_S$  pour les espèces soufrées et  $D_{Fc}$  pour les espèces  $Fc/Fc^+$ . Cette hypothèse induit, sur la détermination des paramètres de l'ajustement, une erreur qu'il est difficile d'estimer.

Une autre limite dans l'ajustement des mécanismes électrochimiques est due à une mauvaise compensation de la chute ohmique et à une mauvaise estimation de la capacité de double couche. Une compensation insuffisante de la résistance de solution entraîne une erreur significative sur la valeur du coefficient de transfert électronique qui est alors sous-estimée [33]. La capacité de double couche est responsable de l'existence d'un décalage du courant parce que  $i$  dépend du produit  $C_{dc} v$ . Nous l'avons donc estimée avant l'ajustement des voltammogrammes expérimentaux à partir de la relation classique reliant la vitesse de balayage du potentiel au courant capacitif [22].

Tous les paramètres ont été ajustés (*Tab. IV. 2*) et les voltammogrammes ajustés sont représentés *figure IV. 10*. Ils sont à comparer aux voltammogrammes expérimentaux de la *figure IV. 3*. La très bonne similitude entre les voltammogrammes ajustés (*Fig. IV. 10*) et les voltammogrammes expérimentaux (*Fig. IV. 3*), dans tout le domaine de température et de vitesse de balayage, permet de conclure que le mécanisme proposé est valide.

#### 4. 3. 2. Discussion

L'écart entre les potentiels des couples  $S_{8c}/S_{8c}^-$  et  $S_{8\ell}^-/S_{8\ell}^{2-}$  augmente quand la température décroît. Le potentiel du couple  $S_8/S_{8c}^-$  est d'autant plus négatif, par rapport au

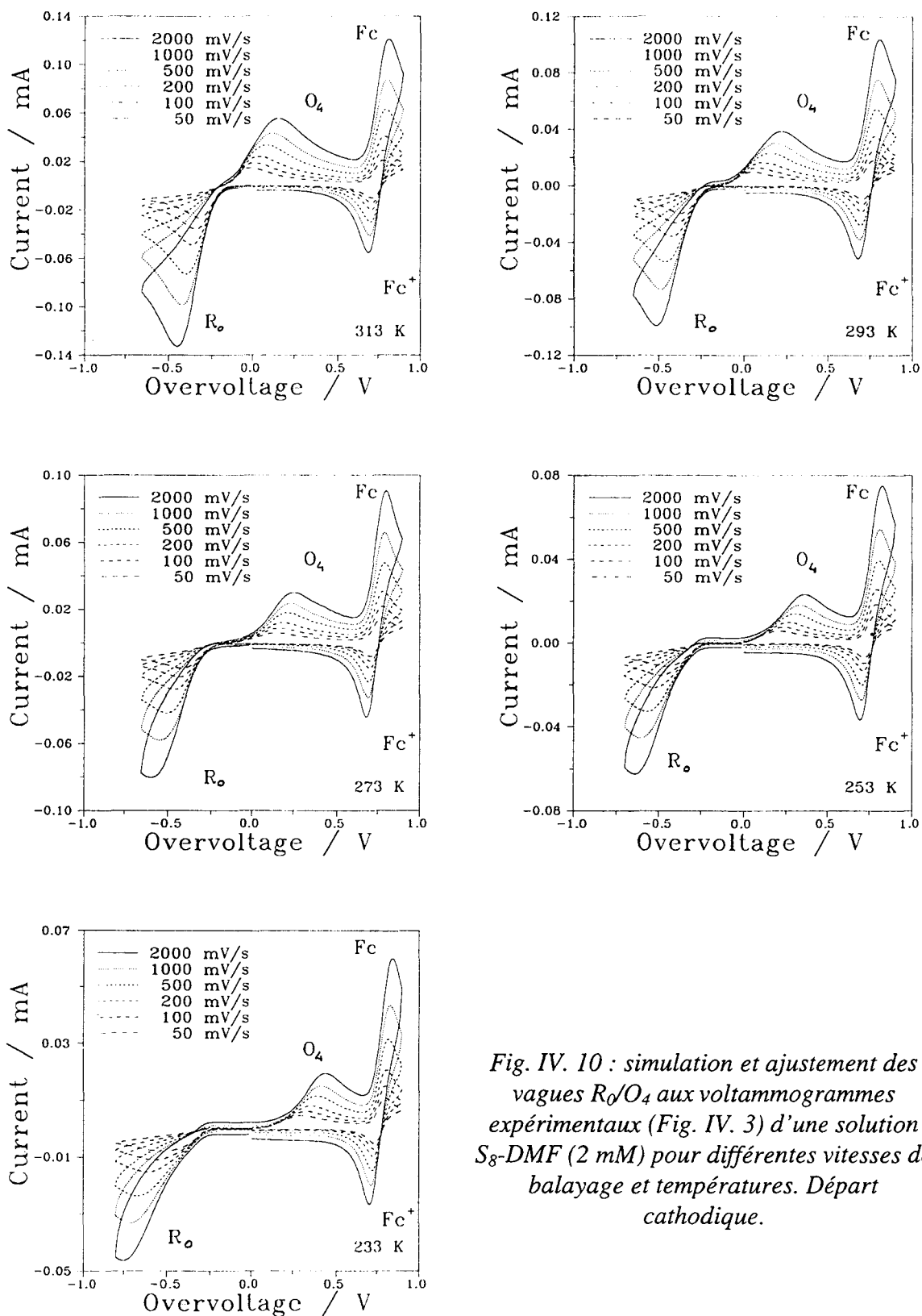


Fig. IV. 10 : simulation et ajustement des vagues  $R_0/O_4$  aux voltammogrammes expérimentaux (Fig. IV. 3) d'une solution  $S_8$ -DMF (2 mM) pour différentes vitesses de balayage et températures. Départ cathodique.

T	$S_{8c} + e^- \rightleftharpoons S_{8c}^-$			$S_{8\ell}^- + e^- \rightleftharpoons S_{8\ell}^{2-}$			$Fc^+ + e^- \rightleftharpoons Fc$		
(K)	$E_c$ (mV)	$\alpha_c$	$k_c^0$ ( $10^{-2} \text{ cm/s}$ )	$E_\ell$ (mV)	$\alpha_\ell$	$k_\ell^0$ ( $10^{-2} \text{ cm/s}$ )	$E_{Fc}$ (mV)	$\alpha_{Fc}$	$k_{Fc}^0$ ( $10^{-2} \text{ cm/s}$ )
233	-1161	0.178	0.08	-551	0.720	0.08	0	$0.527 \pm 0.002$	0.51
243	-1136	0.204	0.10	-594	0.732	0.09	0	$0.527 \pm 0.002$	0.68
253	-1123	0.240	0.13	-611	0.729	0.14	0	$0.527 \pm 0.002$	0.88
263	-1109	0.264	0.18	-637	0.727	0.18	0	$0.527 \pm 0.002$	1.10
273	-1089	0.301	0.21	-656	0.721	0.24	0	$0.527 \pm 0.002$	1.36
283	-1083	0.327	0.37	-676	0.706	0.30	0	$0.527 \pm 0.002$	1.58
293	-1077	0.348	0.39	-702	0.700	0.37	0	$0.527 \pm 0.002$	1.82
303	-1063	0.381	0.52	-731	0.717	0.49	0	$0.527 \pm 0.002$	2.08
313	-1056	0.402	0.71	-753	0.732	0.61	0	$0.527 \pm 0.002$	2.34

Tab. IV. 2 : paramètres ajustés d'une solution  $S_8$ -DMF (2 mM) à différentes températures pour le mécanisme ECE décrit par les équations IV. 13.

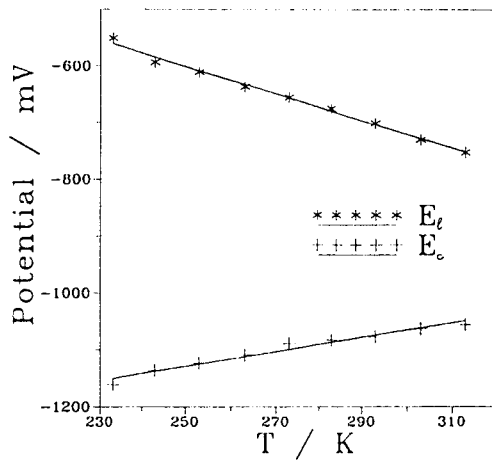


T	$D_S$	$D_{Fc}$	$S_{8c}^- \Leftrightarrow S_{8\ell}^-$		$S_{8c}^- + S_{8\ell}^- \Leftrightarrow S_{8c} + S_{8\ell}^{2-}$	
			with $K_1 = \frac{[S_{8\ell}^-]}{[S_{8c}^-]} = \frac{k_{f_1}}{k_{b_1}}$		with $K_2 = \frac{[S_{8c}][S_{8\ell}^{2-}]}{[S_{8c}^-][S_{8\ell}^-]} = \frac{k_{f_2}}{k_{b_2}} = e^{\left\{\frac{F}{RT}(E_t - E_c)\right\}}$	
(K)	$(10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{ s})$	$(10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{ s})$	$K_1$	$k_{f_1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln(K_2)$	$\ln(k_{f_2}) \text{ (ln (s}^{-1}\text{))}$
233	0.31	0.36	0.60	546	30.42	-13.06
243	0.41	0.48	0.41	400	25.90	-13.75
253	0.50	0.60	0.37	302	23.38	-8.88
263	0.63	0.74	0.21	272	20.82	-11.67
273	0.78	0.90	0.45	215	18.40	-13.06
283	0.94	1.06	0.33	227	16.69	-19.67
293	1.17	1.26	0.42	212	14.88	-13.44
303	1.47	1.47	0.49	194	12.71	-12.62
313	1.80	1.73	0.44	231	11.25	-12.61

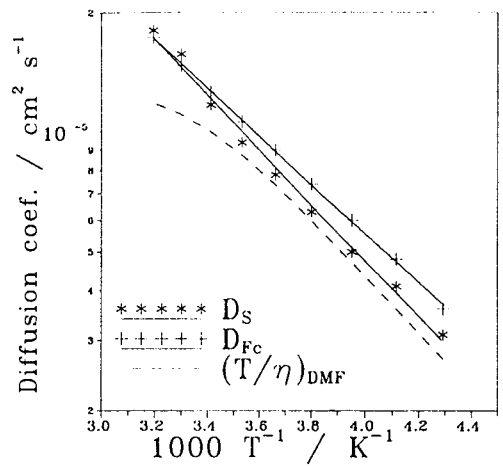
Tab. IV. 3 : paramètres cinétiques ajustés d'une solution  $S_8$ -DMF (2 mM) à différentes températures.

Paramètres	A	B (J mol <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélation
$k_c^0$ (cm / s)	$1.4 \pm 0.4$ cm / s	$-242 \pm 12$	0.991
$k_\ell^0$ (cm / s)	$0.9 \pm 0.2$ cm / s	$-229 \pm 7$	0.996
$k_{Fc}^0$ (cm / s)	$0.72 \pm 0.14$ cm / s	$-167 \pm 5$	0.997
$D_S$ (cm <sup>2</sup> / s)	$-5.9 \pm 0.2$ cm <sup>2</sup> / s	$-192 \pm 6$	0.996
$D_{Fc}$ (cm <sup>2</sup> / s)	$-6.48 \pm 0.05$ cm <sup>2</sup> / s	$-169 \pm 2$	0.998
$k_{f_1}$ (s <sup>-1</sup> )	$2.6 \pm 0.6$ s <sup>-1</sup>	$+99 \pm 18$	0.904
$K_2$	$-5.2 \pm 0.2$	$2029 \pm 59$	0.997

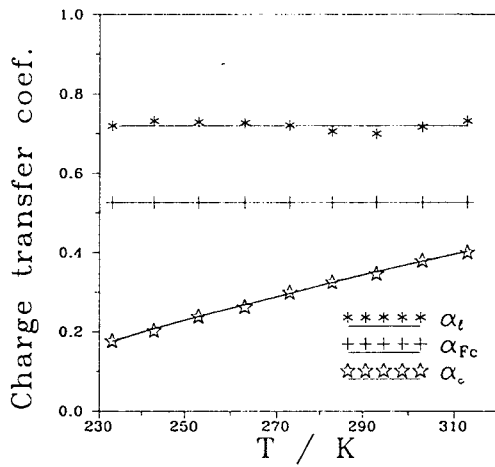
Tab. IV. 4 : Estimation des énergies d'activation (A) et du facteur (B) définis suivant la relation d'Arrhenius ( $A \exp (B/RT)$ ) pour les différents paramètres ajustés précédemment (tableaux IV. 2 et IV. 3).



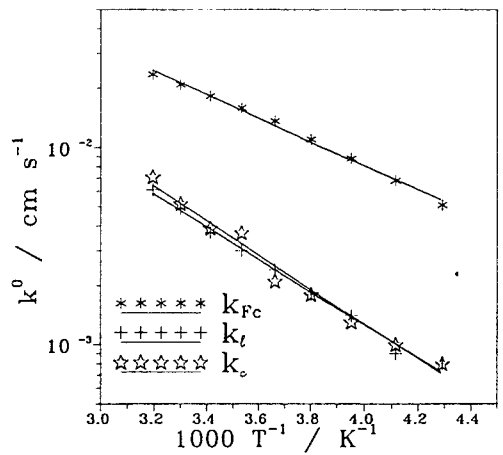
(A)



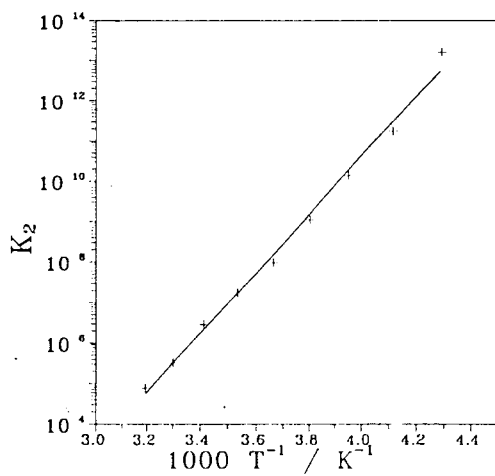
(B)



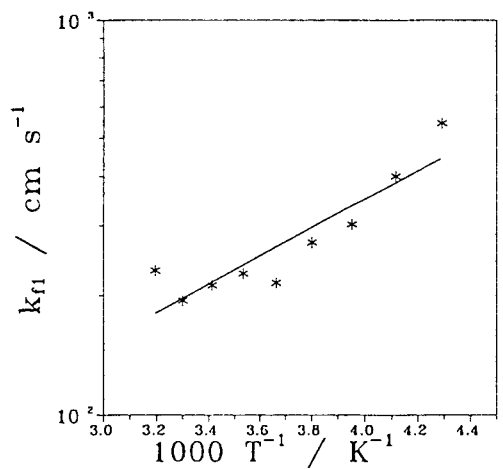
(C)



(D)



(E)



(F)

Fig. IV. 11 : variations en fonction de  $T$  (ou de  $1/T$ ) des paramètres résultant des simulations et ajustements aux voltammogrammes expérimentaux.

potentiel du couple ferrocène / ferricinium, que la température diminue. De même, le potentiel du couple  $S_{8\ell}^-/S_{8\ell}^{2-}$  est d'autant plus positif que la température diminue (Fig. IV. 11). Nous en concluons que la réduction de  $S_{8c}$  et l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  sont plus difficiles aux basses températures.

Comme le prévoient les lois classiques de l'électrochimie, les constantes de transfert électronique  $k_i$  et les coefficients de diffusion moyen  $D_S$  et  $D_{Fc}$  décroissent lorsque la température diminue (Fig. IV 11). Ces paramètres évoluent suivant une loi de type Arrhenius :  $A \exp (B/RT)$ . Le tableau IV. 3 donne les valeurs des énergies d'activation (B), des facteurs de fréquence des constantes de transfert électronique (A) et des coefficients de diffusion moyen  $D_S$  et  $D_{Fc}$ . L'influence de la température sur le coefficient de diffusion est liée à la viscosité  $\eta$  du DMF et à la température absolue T, d'après la relation de Stokes-Einstein :  $(D \eta/T) = c^{ste}$ . La figure IV. 11 montre que les variations des coefficients de diffusion moyen en fonction de  $1/T$  varient comme le rapport  $T/\eta$ . La valeur expérimentale de  $T/\eta$  a été normalisée à  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 293 K pour faciliter cette comparaison. Notons aussi que la variation avec la température des constantes de transfert électronique est faible.

Les ajustements donnent une valeur du coefficient de transfert de charge du couple ferrocène / ferricinium proche de 0,5. Cette valeur est « classique » et comparable aux estimations de la littérature [27, 28, 33]. Le coefficient de transfert de charge du couple  $S_{8\ell}^-/S_{8\ell}^{2-}$  est proche de 0,7. Après des premiers essais, et parce que leurs valeurs variaient peu avec la température, nous avons imposé pour ces quantités les valeurs 0,527 et 0,71 respectivement. Dans ces conditions, le coefficient de transfert de charge du couple  $S_{8c}/S_{8c}^-$  augmente de 0.2 à 0.4 lorsque la température varie de  $-40^\circ\text{C}$  à  $+40^\circ\text{C}$ . Cette variation pourrait être corrélée avec les variations de la conformation du soufre lorsque la température diminue et traduire la plus grande difficulté d'ouvrir le cycle quand la température décroît. Toutefois, les variations éventuelles de conformation du cycle  $S_{8c}$  en solution n'ont pas été mises en évidence expérimentalement, à notre connaissance.

Dans le mécanisme que nous proposons, le principe de *FRANCK - CONDON* est respecté et la constante d'équilibre de  $S_{8c}^-/S_{8\ell}^-$  ( $K_1$ ) varie peu avec la température. Enfin, les cinétiques de deux réactions couplées suivent une loi de type Arrhenius (Fig. IV. 11). Les valeurs relatives des potentiels d'oxydoréduction des couples mis en jeu imposent que les espèces  $S_{8c}^-$  et  $S_{8\ell}^-$  se réarrangent rapidement au voisinage de l'électrode de travail. Il est donc

difficilement envisageable de détecter leurs signatures spectroscopiques par une technique spectroélectrochimique.

#### IV. 4. 4. Conclusion relative à la réduction électrochimique du soufre

Les travaux présentés ci-dessus ont permis d'aboutir à une proposition cohérente de mécanisme de réduction du soufre et de déterminer les paramètres chimiques des différents équilibres. Ce mécanisme fait l'approximation que  $S_{8\ell}^{2-}$  n'est pas dismuté. Cette approximation n'aurait en aucun cas pu être faite sans nos expériences de spectroélectrochimie. La réduction du soufre en  $R_0$  trouve ici une interprétation satisfaisante. Le deuxième point sur lequel nous avons longuement discuté dans ce début de chapitre concerne la deuxième réduction  $R_1$  : nous proposons maintenant d'étudier cette réduction à travers l'étude des solutions de type  $Li_2S_6$ -DMF.

#### IV. 5. ETUDE DES VAGUES $R_1$ , $O_1$ , $O_2$ DES SOLUTIONS $Li_2S_6$ -DMF

Dans les solutions  $S_8$ -DMF, la vague  $R_1$  est consécutive à la réduction du soufre  $S_8$  ( $R_0$ ). La vague  $R_1$  est, par contre, la première réduction observée en départ cathodique dans une solution  $Li_2S_6$ -DMF (Fig. IV. 2). Nous avons, par conséquent, déterminé les caractéristiques électrochimiques de la vague  $R_1$  par l'étude des solutions  $Li_2S_6$ -DMF parce que les études spectroscopiques antérieures [6] ont montré que  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  sont, à l'équilibre, les seuls polysulfures dans ces solutions.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus par voltampérométrie classique c'est-à-dire sans la mesure simultanée de spectres d'absorption. Nous montrerons, dans une première approximation, que  $R_1$  peut être décrit par un mécanisme de type CEC : le transfert électronique (E) est assuré par le couple redox  $S_3^-/S_3^{2-}$  et les cinétiques couplées à ce transfert sont la dissociation de  $S_6^{2-}$  et le réarrangement de  $S_3^{2-}$  avec les polysulfures  $S_6^{2-}/S_3^-$ . Ce mécanisme sera confirmé par simulation. Ensuite, nous discuterons les résultats de spectroélectrochimie associés aux vagues  $R_1$  et  $O_1$  en diffusion semi-infinie puis en couche mince. Nous montrerons que des différences importantes sont observées selon le mode de diffusion : en couche mince,  $R_1$  n'est pas la seule vague de réduction observée en départ cathodique, elle est accompagnée d'une pré vague  $R_\alpha$  et d'une post vague  $R_\beta$ . Nous discuterons ces différences et nous interpréterons  $R_\alpha$  et  $R_\beta$  comme une conséquence de la dismutation de polysulfures.

Dans un second temps (§. 5. 2. 3), nous présenterons les observations spectroélectrochimiques relatives à la vague d'oxydation  $O_2$  réalisées principalement en couche mince : le balayage en potentiel sur  $O_2$  conduit, à température ambiante, à la formation des espèces  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  et stabilise, à basse température, un intermédiaire que nous identifions comme étant  $S_8^{2-}$ .

##### IV. 5. 1. Expériences en diffusion semi-infinie

###### 5. 1. 1. Voltampérométrie cyclique

La figure IV. 12 présente les voltammogrammes d'une solution  $Li_2S_6$ -DMF obtenus pour différentes vitesses de balayage (50 - 2000 mV/s) et différentes températures (entre  $-60^\circ\text{C}$  et  $+20^\circ\text{C}$ ). Cette figure montre que  $R_1$  est réversible à toute vitesse et toute température (l'oxydation conjuguée de  $R_1$  est symbolisée par  $O_1$ ) et que l'écart en potentiel

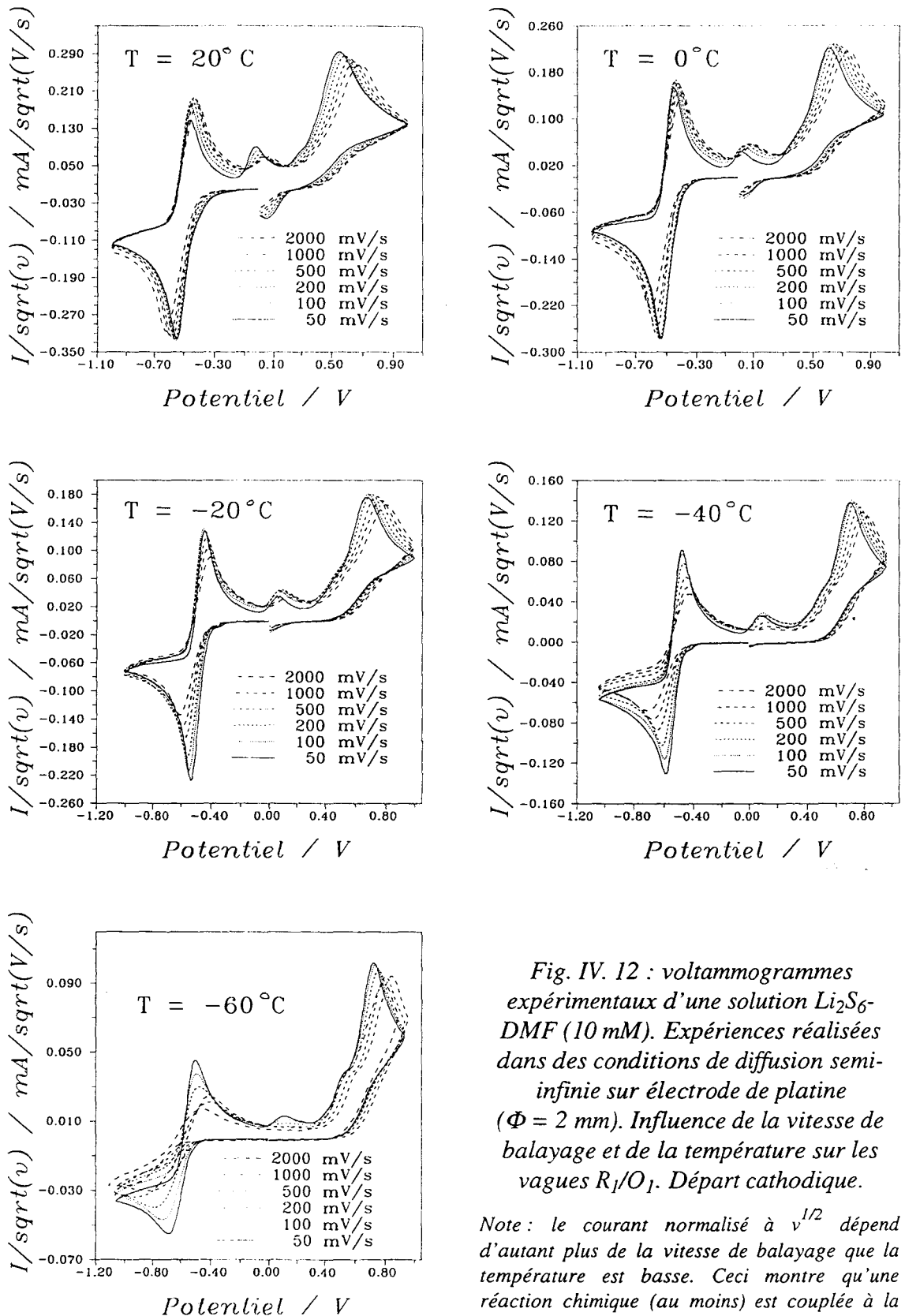


Fig. IV. 12 : voltammogrammes expérimentaux d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (10 mM). Expériences réalisées dans des conditions de diffusion semi-infinie sur électrode de platine ( $\Phi = 2 \text{ mm}$ ). Influence de la vitesse de balayage et de la température sur les vagues  $R_1/O_1$ . Départ cathodique.

Note: le courant normalisé à  $v^{1/2}$  dépend d'autant plus de la vitesse de balayage que la température est basse. Ceci montre qu'une réaction chimique (au moins) est couplée à la réaction de transfert.



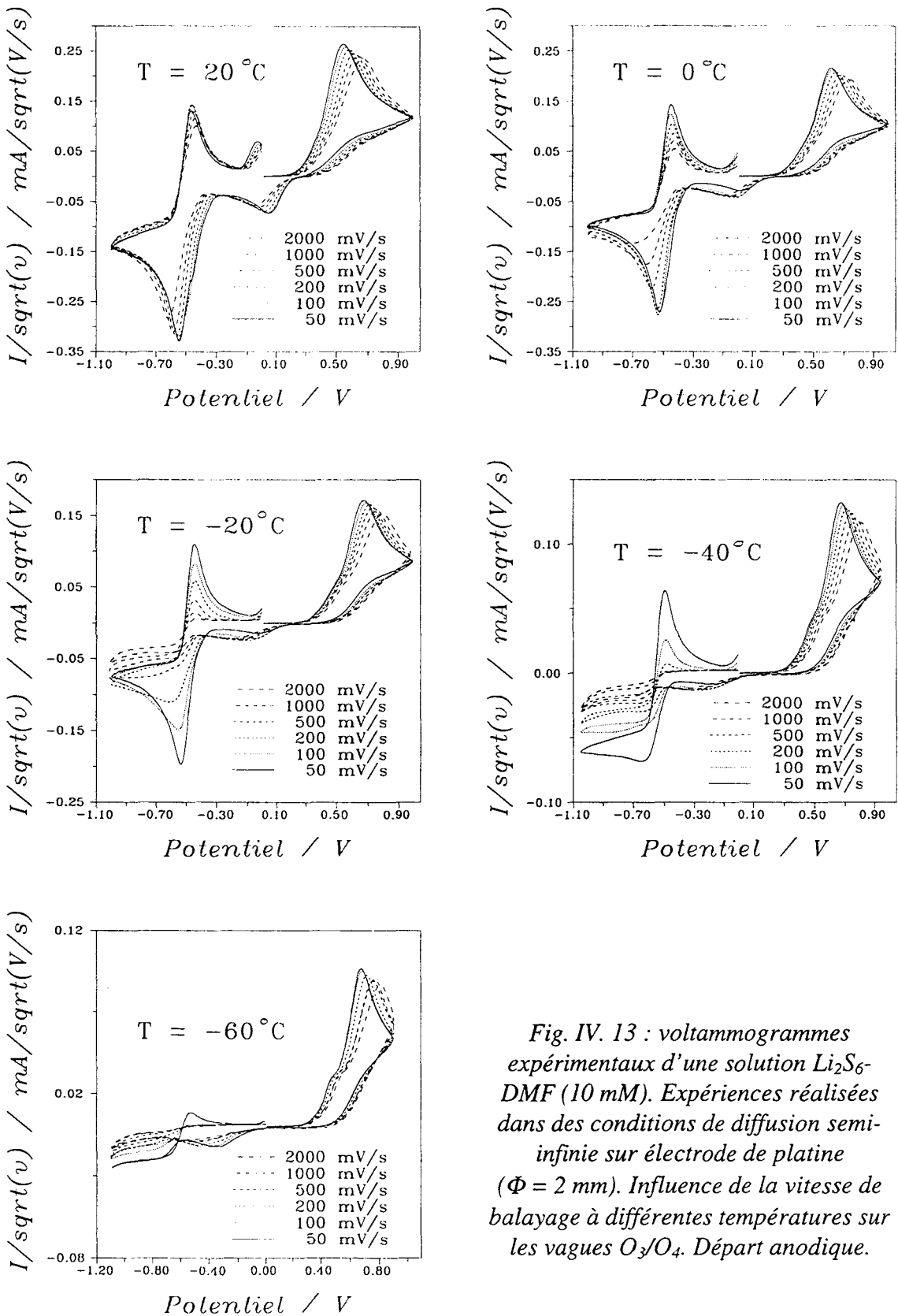


Fig. IV. 13 : voltammogrammes expérimentaux d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (10 mM). Expériences réalisées dans des conditions de diffusion semi-infinie sur électrode de platine ( $\Phi = 2 \text{ mm}$ ). Influence de la vitesse de balayage à différentes températures sur les vagues  $\text{O}_3/\text{O}_4$ . Départ anodique.

entre ces deux vagues est inférieur à 150 mV. A haute température, ce système semble simple et parfaitement réversible parce que l'intensité du courant, normalisée à la racine carrée de la vitesse, est pratiquement indépendante de  $v$ . Par contre, à basse température, les variations des intensités des vagues avec la vitesse de balayage suggèrent l'existence de réactions chimiques couplées au transfert de charge.

Comme  $R_1$  est la première vague observée en départ cathodique, cette vague ne peut être attribuée qu'à la réduction d'un polysulfure présent à l'équilibre en solution :  $S_6^{2-}$  ou  $S_3^-$ . Comme l'équilibre de dissociation de  $S_6^{2-}$  favorise la forme monomère à haute température ( $S_3^-$ ), nous attribuons donc  $R_1$  à la réduction de  $S_3^-$  ; le couple redox mis en jeu est donc  $S_3^-/S_3^{2-}$  :



et  $O_1$  est l'oxydation de  $S_3^{2-}$ . Il est raisonnable d'associer l'effet cinétique observé à basse température à l'influence de l'équilibre de dissociation de  $S_6^{2-}$ , parce que ce polysulfure est favorisé à basse température :



Nous montrerons au *paragraphe 5. 1. 3* que la simulation du mécanisme formé des *équations IV. 15 et IV. 16* constitue la base du modèle qui décrit les caractéristiques de  $R_1$  et  $O_1$ . Il faut toutefois tenir compte qu'à des potentiels supérieurs à celui de  $O_1$ , une vague  $O_2$  est observée en retour de balayage cathodique. Cette vague n'est jamais observée en départ anodique direct dans un large domaine de température et de vitesse (*Fig. IV. 13*). Un polysulfure, autre que  $S_3^-$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_3^{2-}$ , est donc produit lors de la réduction de  $S_3^-$ . Ce polysulfure ne peut être qu'une conséquence de la vague  $R_1$ . Nous allons montrer dans le *paragraphe ci-dessous* qu'il est caractérisé par une bande d'absorption située vers 430 nm.

### 5. 1. 2. Observations spectroélectrochimiques relatives à $R_1$ et $O_1$

A l'équilibre, les solutions  $Li_2S_6$ -DMF sont fortement absorbantes. Nous avons donc été contraint de réaliser des expériences de spectroélectrochimie pour une distance électrode-fenêtre optique faible. Pour une concentration initiale de 5 mM, cette distance devait être inférieure à environ 400  $\mu m$ .

a) Spectres d'absorption pendant le balayage sur R<sub>1</sub>

Nous présentons *figure IV. 14* les spectres d'absorption d'une solution Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-DMF de concentration 5 mM à différentes températures. Nous observons les bandes caractéristiques de S<sub>3</sub><sup>-</sup> à 617 nm et de S<sub>6</sub><sup>2-</sup> à 480 nm ainsi que l'influence de la température sur l'équilibre monomère-dimère.

Nous allons montrer, par ces expériences, que la vague R<sub>1</sub> fait apparaître un polysulfure autre que S<sub>6</sub><sup>2-</sup> et S<sub>3</sub><sup>-</sup>, qui est caractérisé par une bande d'absorption à 430 nm.

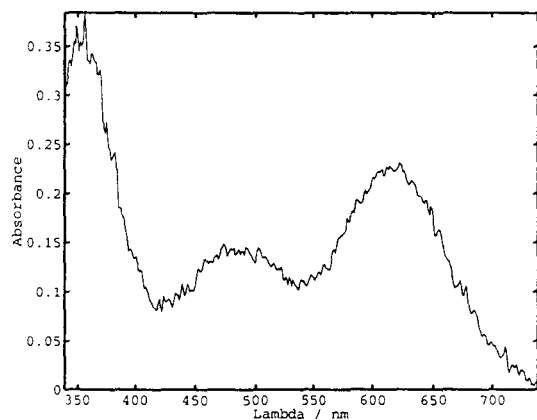
Dès le début du balayage sur R<sub>1</sub>, l'absorbance à 617 nm décroît et la longueur d'onde du maximum située initialement à 480 nm (S<sub>6</sub><sup>2-</sup>) se déplace vers les plus courtes longueurs d'onde : nous présentons (*Fig. IV. 15 et IV. 16*) le spectre d'absorption enregistré après R<sub>1</sub> pour des vitesses de balayage de 200 mV/s et 50 mV/s ; à ces potentiels, les contributions de S<sub>3</sub><sup>-</sup> et S<sub>6</sub><sup>2-</sup> au spectre global sont importantes (*Fig. IV. 15c et IV. 16c*) et les variations d'absorbance sont beaucoup trop faibles pour mettre en évidence le spectre d'absorption de nouveaux polysulfures. Il faut alors réaliser des expériences à faible vitesse de balayage pour identifier de nouvelles bandes d'absorption. Ainsi, à 10 mV/s, on observe une bande dont le maximum se situe entre 420 et 435 nm et qui caractérise un polysulfure plus réduit que S<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>3</sub><sup>-</sup> produit sur R<sub>1</sub> (*Fig. IV. 17*).

Aucune bande n'est apparue dans le domaine 650-850 nm pendant cette réduction.

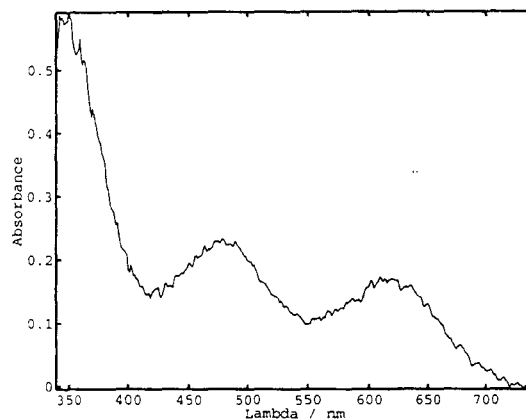
b) Spectres d'absorption pendant le balayage sur O<sub>1</sub>

Nous montrons, dans ce paragraphe, par l'étude de l'influence de la vitesse de balayage, que S<sub>3</sub><sup>-</sup> est généré puis disparaît sur O<sub>1</sub> pour former le polysulfure absorbant à 430 nm. Ces observations confirment que O<sub>1</sub> est l'oxydation de S<sub>3</sub><sup>2-</sup> mais sous-entendent qu'une cinétique chimique est couplée au transfert électronique. Cette cinétique fait probablement intervenir les espèces S<sub>3</sub><sup>-</sup> et S<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

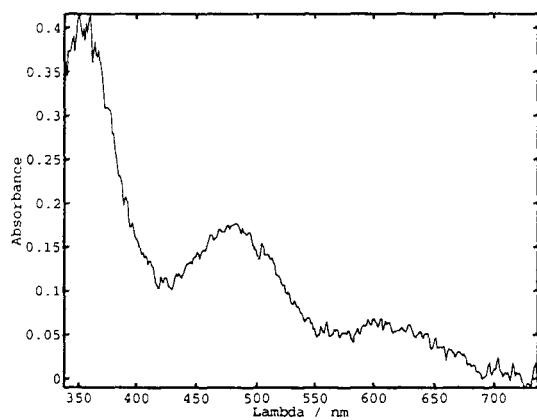
Nous présentons (*Fig. IV. 15 à 17*) l'influence de la vitesse de balayage (200 mV/s, 50 mV/s, 10 mV/s) sur la variation d'absorbance de S<sub>3</sub><sup>-</sup> à 617 nm lors du balayage en potentiel sur O<sub>1</sub>. Nous nous sommes essentiellement intéressé aux variations de S<sub>3</sub><sup>-</sup> à 617 nm parce qu'aux longueurs d'onde comprises entre 350 et 480 nm, le massif d'absorption situé à 470 nm recouvre plusieurs bandes, ce qui le rend difficilement exploitable.



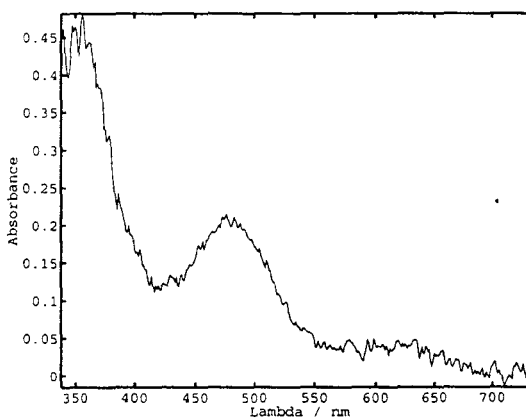
T = 25°C



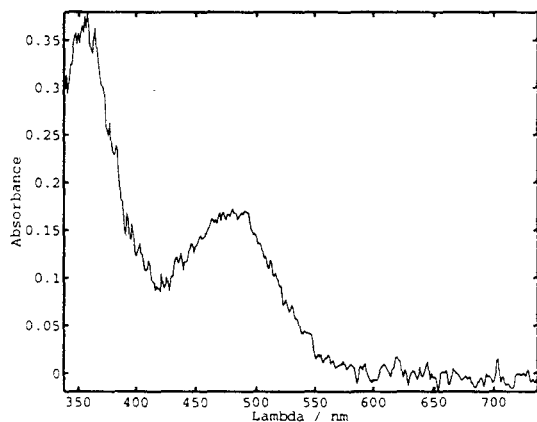
T = 0°C



T = -20°C



T = -40°C



T = -60°C

Fig. IV. 14 : spectres d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (5 mM) à l'équilibre en présence d'électrolyte support (TEAP 0.25 M) (enregistrement sur OMA 1460). Influence de la température sur l'équilibre entre  $\text{S}_6^{2-}$  (480 nm) et  $\text{S}_3^-$  (617 nm) pour un chemin optique de 200  $\mu\text{m}$  ( $\ell = 100 \mu\text{m}$ ).

Pour une vitesse de balayage supérieure ou égale à 100 mV/s, l'absorbance de  $S_3^-$  (617 nm) augmente sur  $O_1$  (Fig. IV. 15e, f). Cette observation suggère donc que  $O_1$  correspond à l'oxydation de  $S_3^{2-}$  en  $S_3^-$ .

A 50 mV/s, le massif situé à 470 nm se décale vers les plus courtes longueurs d'onde et l'absorbance à 617 nm reste pratiquement stable sur  $O_1$  (Fig. IV. 16e, f).

A 10 mV/s, la diminution d'absorbance de  $S_3^-$  sur  $O_1$  s'accompagne d'une légère augmentation à 430 nm (Fig. IV. 17e, f).

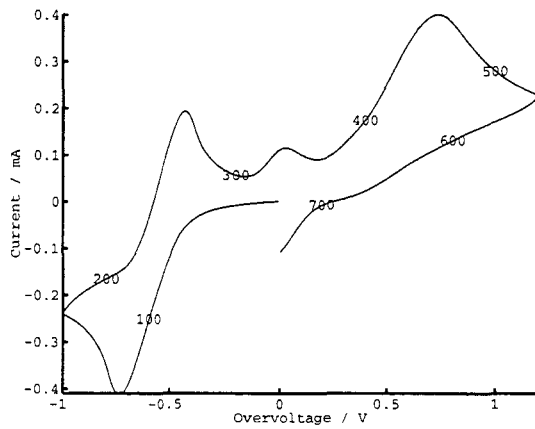
L'influence de la vitesse de balayage sur la variation de  $S_3^-$  pendant le balayage sur  $O_1$  indique donc que  $O_1$  est bien l'oxydation de  $S_3^{2-}$  en  $S_3^-$ , mais elle montre aussi que  $S_3^-$  est consommée pour produire l'espèce qui absorbe à 430 nm : une cinétique chimique est donc couplée au transfert électronique. La bande d'absorption à 430 nm ne peut donc pas appartenir au polysulfure  $S_3^{2-}$  parce que sa disparition serait observée à toute vitesse de balayage et parce que son absorbance suggère que la concentration de l'espèce n'est pas négligeable en solution alors que l'intensité de la vague d'oxydation  $O_1$  est faible.

### c) Spectres d'absorption pendant le balayage sur $O_2$

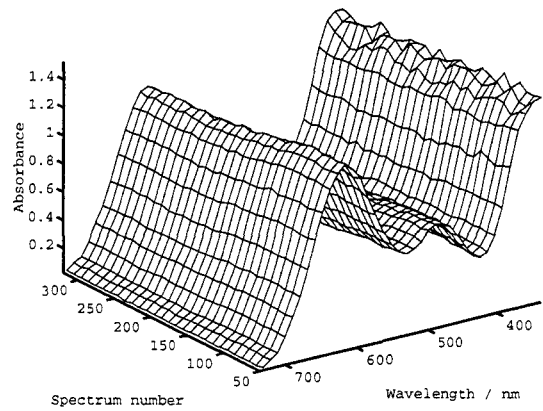
Nous ne décrivons pas les variations d'absorbance relatives à la vague  $O_2$  pour les expériences réalisées en diffusion semi-infinie car le spectre d'absorption enregistré avant  $O_2$  est composé de plusieurs contributions dont les maxima ne sont pas bien définis (cf. ci-dessus). Nous présenterons les résultats obtenus dans le cadre des expériences en couche mince (cf. §. 5. 2. 3).

#### 5. 1. 3. Simulations numériques simplifiées des vagues $R_1/O_1$

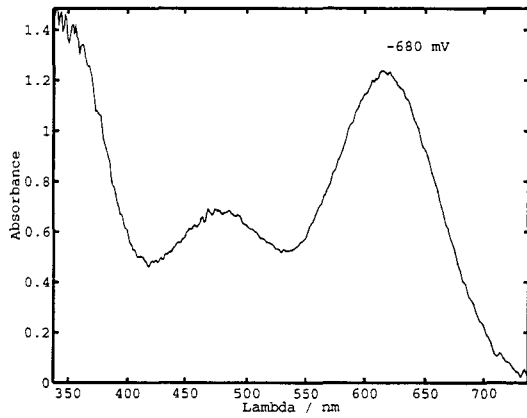
L'objectif de ce paragraphe est de procéder à une première interprétation des vagues  $R_1/O_1$  pour expliquer l'effet de vitesse observé sur la variation de ces vagues. Cette simulation sera réalisée en fonction de la vitesse à  $-40^\circ\text{C}$ , parce que l'effet cinétique est alors clairement mis en évidence sur la variation du courant  $R_1$  normalisé à  $v^{1/2}$ . Dans cette section, nous allons montrer que la cinétique de dissociation de  $S_6^{2-}$  en  $S_3^-$  est responsable de l'effet de vitesse observé sur  $R_1$ .



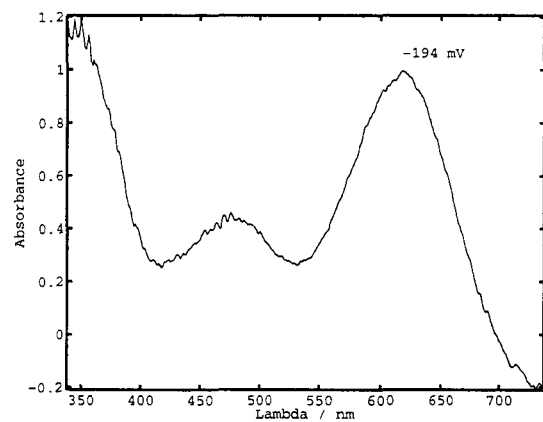
A : voltammogramme expérimental :  $i = f(E)$



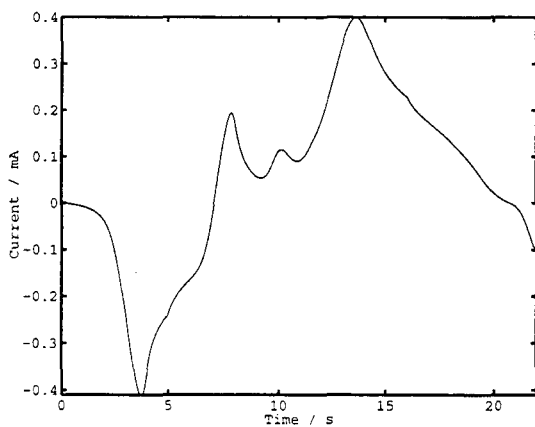
B : représentation 3D des sp. enregistrés sur  $R_1/O_1$



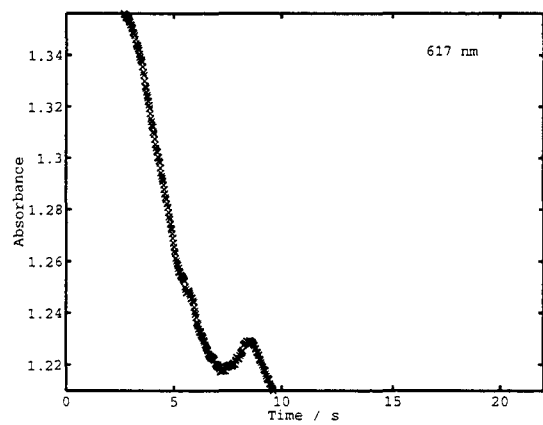
C : sp. enregistré en fin de réduction :  $\sim 220^{\text{ème}}$  sp.



D : sp. enregistré au-delà de  $O_1$  :  $\sim 300^{\text{ème}}$  spectre

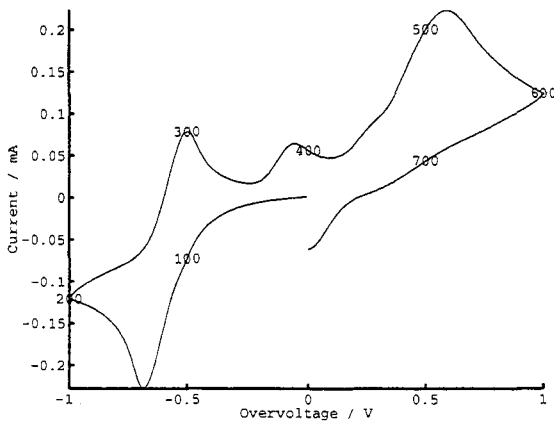


E : représentation de  $i = f(t)$

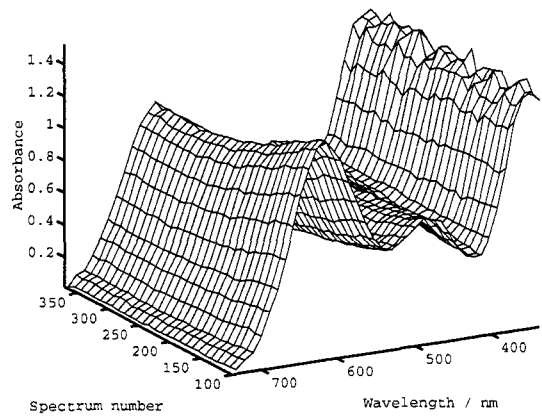


F : variation de l'absorbance à 617 nm en fonction du temps sur  $R_1/O_1$

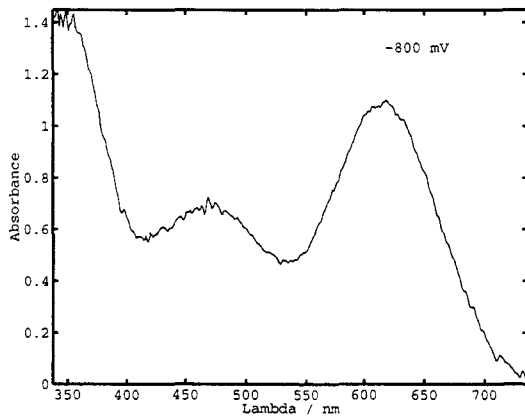
Fig. IV. 15 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de diffusion semi-infinie ( $v = 200$  mV/s -  $\ell = 400$   $\mu$ m) à température ambiante. (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm) ;  $ET = 30$  ms ;  $PW = 5$  ms)



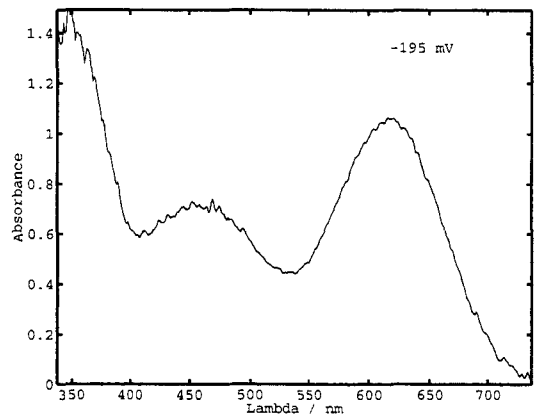
A : voltammogramme expérimental :  $i = f(E)$



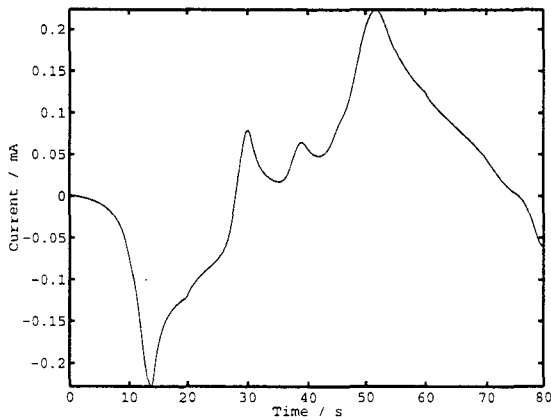
B : représentation 3D des sp. enregistrés sur  $R_1/O_1$



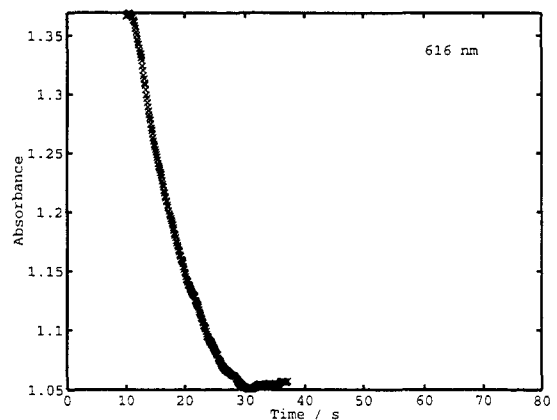
C : sp. enregistré en fin de réduction :  $\sim 240^{\text{ème}}$  sp.



D : sp. enregistré au-delà de  $O_1$  :  $\sim 360^{\text{ème}}$  spectre

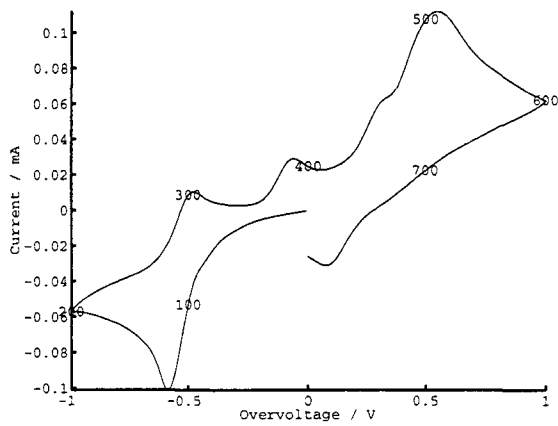


E : représentation de  $i = f(t)$

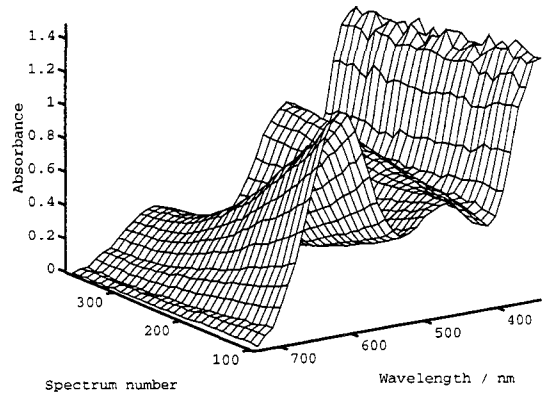


F : variation de l'absorbance à 617 nm en fonction du temps sur  $R_1/O_1$

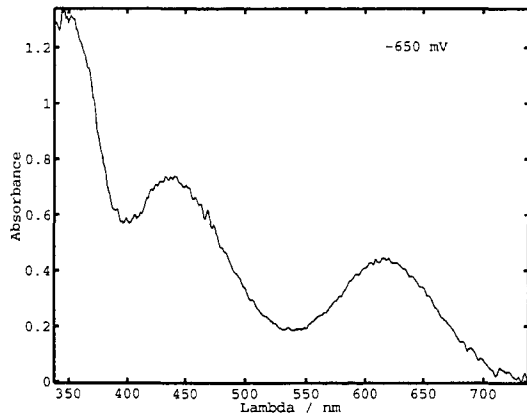
Fig. IV. 16 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de diffusion semi-infinie ( $v = 50$  mV/s -  $l = 400$   $\mu$ m) à température ambiante. (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm) ;  $ET = 100$  ms ;  $PW = 5$  ms)



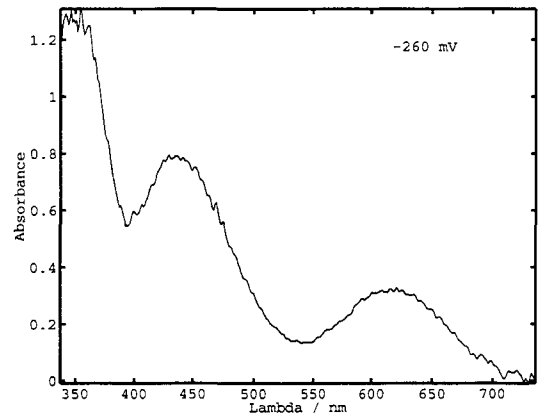
A : voltammogramme expérimental :  $i = f(E)$



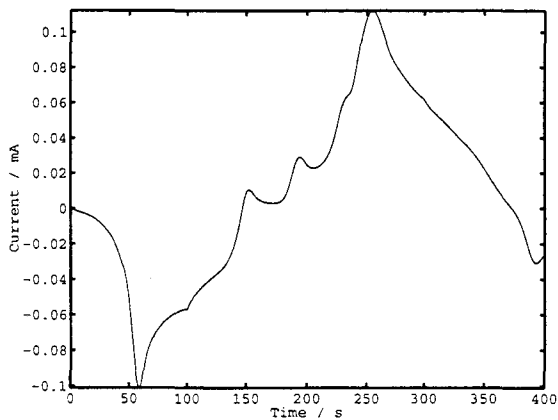
B : représentation 3D des sp. enregistrés sur  $R_1/O_1$



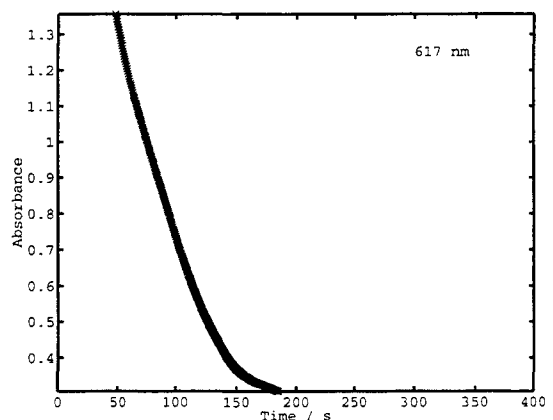
C : sp. enregistré en fin de réduction :  $\sim 270^{\text{ème}}$  sp.



D : sp. enregistré au-delà de  $O_1$  :  $\sim 330^{\text{ème}}$  spectre



E : représentation de  $i = f(t)$



F : variation de l'absorbance à 617 nm en fonction du temps sur  $R_1/O_1$

Fig. IV. 17 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de diffusion semi-infinie ( $v = 10 \text{ mV/s}$  -  $l = 400 \mu\text{m}$ ) à température ambiante. (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ );  $ET = 100 \text{ ms}$ ;  $PW = 5 \text{ ms}$ )

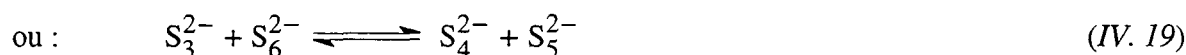


Nous venons de voir que l'existence de la vague  $O_2$  implique la formation d'un polysulfure (autre que  $S_3^-$ ,  $S_6^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$ ) résultant de la dismutation ou d'un réarrangement de  $S_3^{2-}$ . Deux processus peuvent donc être à l'origine de ce polysulfure :

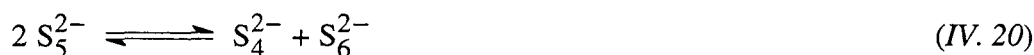
- La dismutation de  $S_3^{2-}$  peut s'écrire simplement selon la réaction :



- Le réarrangement éventuel de  $S_3^{2-}$  doit être imaginé avec les espèces en solution c'est-à-dire avec les polysulfures  $S_6^{2-}/S_3^-$ , et il peut s'exprimer de deux façons :



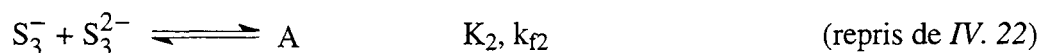
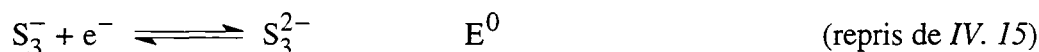
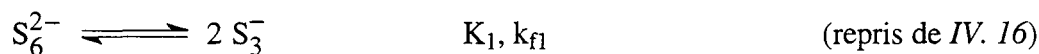
Ces deux types de réaction peuvent être considérés comme une combinaison des réactions de dismutation suivantes, en tenant compte pour la première, de la dissociation de  $S_6^{2-}$  :



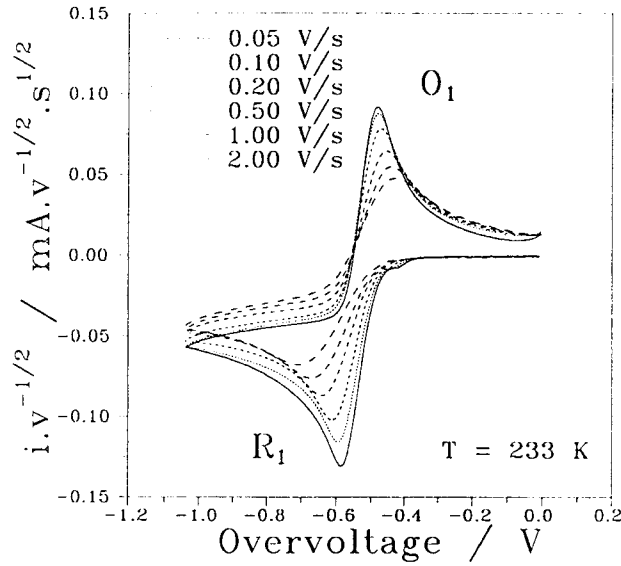
Par conséquent, nous écrivons le processus de réarrangement de  $S_3^{2-}$  sous la forme :



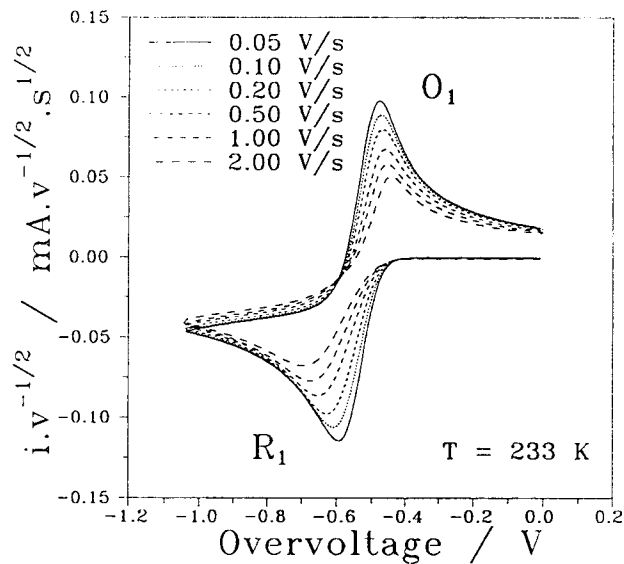
et proposons donc de simuler le mécanisme CEC suivant :



Les résultats de ces premières simulations sont comparés aux voltammogrammes expérimentaux (Fig. IV. 18) à  $-40^\circ\text{C}$  et pour différentes vitesses de balayage (50 - 2000 mV/s). Les paramètres électrochimiques ajustés sont  $E^0 = -0.5 \text{ V}$  ;  $\alpha = 0.4$  et  $k^0 = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ . Les constantes d'équilibre et de vitesse pour les deux réactions couplées sont respectivement  $K_1 = 8.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ ,  $k_{f1} = 52 \text{ s}^{-1}$  et  $K_2 = 647 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_{f2} = 8560 \text{ s}^{-1}$ .



A : Voltammogramme expérimental



B : Voltammogramme ajusté

Fig. IV. 18 : simulation du mécanisme CEC décrit par les équations IV. 16, IV. 15, IV. 22 d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (10 mM) en diffusion semi-infinie à  $-40^\circ\text{C}$ . Les paramètres ajustés sont :

- réaction chimique 1 (IV. 16) :  $K_{\text{éq}1} = 8.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$  ;  $k_{f1} = 52.5 \text{ s}^{-1}$
- transfert électronique (IV. 15) :  $E^0 = -0.5 \text{ V}$  ;  $\alpha = 0.37$  ;  $k^0 = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$
- réaction chimique 2 (IV. 22) :  $K_{\text{éq}2} = 646.9 \text{ M}^{-1}$  ;  $k_{f2} = 8560.6 \text{ s}^{-1}$

Les coefficients de diffusion des espèces sont fixés à  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

La grandeur de la constante d'équilibre calculée lors de cet ajustement est cohérente avec l'observation expérimentale. Elle indique, en effet, que  $S_6^{2-}$  est majoritaire à cette température. L'équilibre  $S_6^{2-}/S_3^-$  est responsable de l'effet de vitesse observé sur l'intensité de la vague  $R_1$  à basse température parce que la constante de vitesse aller de cet équilibre ( $S_6^{2-}$  vers  $S_3^-$ ) est faible : en effet, la cinétique de dissociation de  $S_6^{2-}$  est d'autant plus perturbée que la vitesse de balayage est lente et par conséquent le courant de réduction de  $S_3^-$  normalisé à  $v^{1/2}$  est plus important aux faibles vitesses.

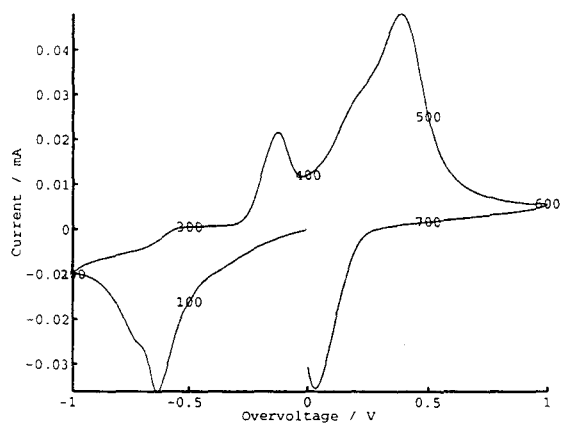
#### IV. 5. 2. Etude spectroélectrochimique de $Li_2S_6$ -DMF en couche mince

Nous présentons ci-dessous les résultats de l'étude des solutions  $Li_2S_6$ -DMF dans les conditions de couche mince. Il s'agit de la première étude d'une solution de polysulfure dans ces conditions de diffusion. Pour une solution  $Li_2S_6$ , en condition de diffusion semi-infinie, le balayage cathodique conduit d'abord à l'observation de la vague  $R_1$ . Par contre, en condition de couche mince, la vague  $R_1$  est précédée d'une vague que nous appellerons  $R_\alpha$  et elle est suivie d'une vague que nous appellerons  $R_\beta$  (Fig. IV. 19a). Les vagues  $R_\alpha$  et  $R_\beta$  sont en partie masquées par  $R_1$ . Nous présentons ci-dessous les caractéristiques de  $R_\alpha$ , celles de  $R_\beta$  seront présentées au paragraphe suivant.

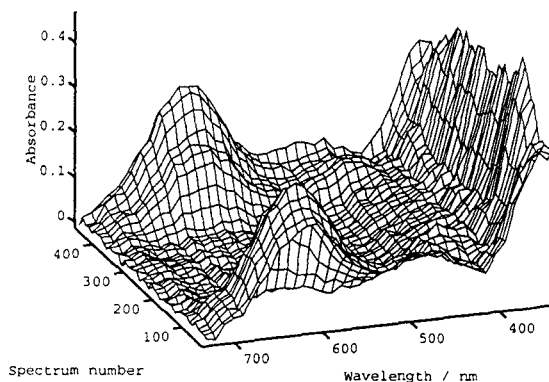
##### 5. 2. 1. Etude de la vague $R_\alpha$

La vague  $R_\alpha$  n'est observée qu'en couche mince à température ambiante. Elle est d'autant mieux définie que la vitesse de balayage est plus faible. Son intensité décroît et son potentiel se déplace vers celui de la vague  $R_1$  quand la température diminue. Lors d'un balayage cathodique sur  $R_\alpha$ , nous observons systématiquement une augmentation de l'absorbance à 617 nm (Fig. IV. 19e, f). Cette augmentation est importante à 25°C puisqu'elle correspond à un accroissement d'absorbance de 0.05 par rapport à l'absorbance de  $S_3^-$  à l'équilibre (Fig. IV. 19f). A plus basse température (-40 °C), cette augmentation est observée mais elle est très faible ( $\Delta A = 0.005$ ) (Fig. IV. 20f).

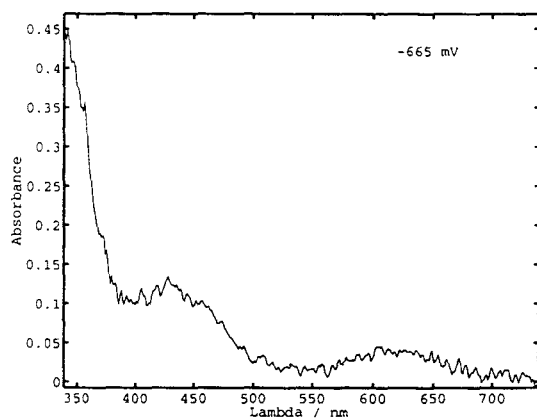
Nous n'interpréterons pas  $R_\alpha$  dans ce paragraphe en terme de mécanisme électrochimique, mais nous admettons, dès à présent, que cette vague est une conséquence de la dismutation de  $S_6^{2-}$  en solution. Cette dismutation n'a jamais été mise en évidence par des techniques spectrophotométriques dans une solution  $Li_2S_6$ -DMF à l'équilibre. Nous la mettrons en évidence à la fin de ce paragraphe. Nous verrons (cf. §. IV. 6) que cette vague  $R_\alpha$



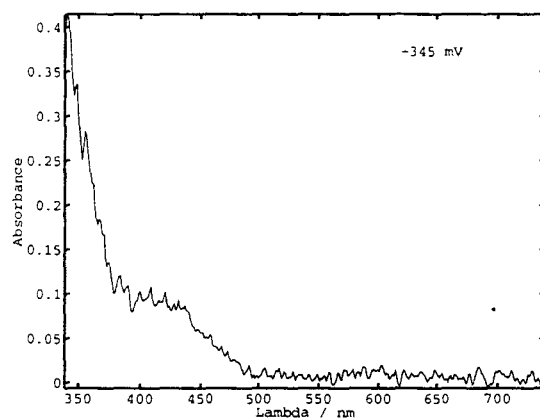
A : voltammogramme expérimental :  $i = f(E)$



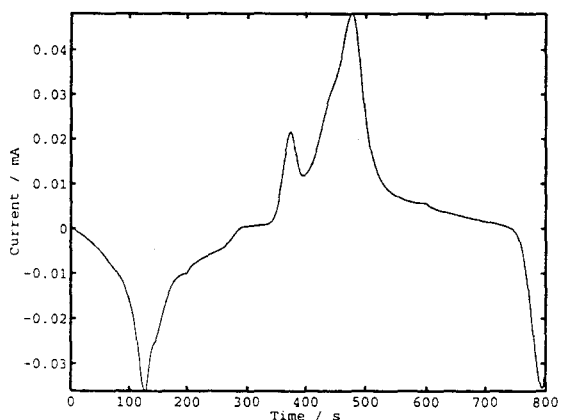
B : représentation 3D des sp. enregistrés sur  $R_1/O_1$



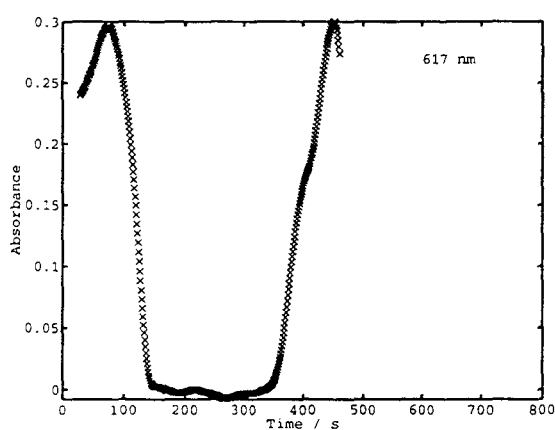
C : sp. enregistré en fin de réduction :  $\sim 135^{\text{ème}}$  sp.



D : sp. enregistré à un potentiel supérieur à celui de  $O_1$  :  $\sim 336^{\text{ème}}$  spectre

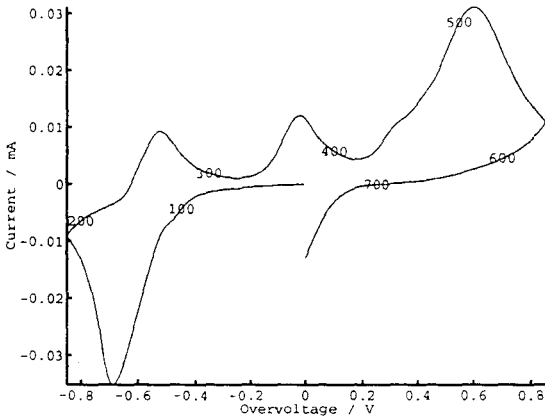


E : représentation de  $i = f(t)$

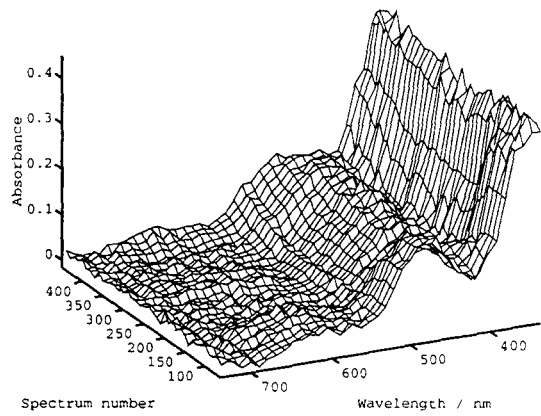


F : variation de l'absorbance à 617 nm en fonction du temps sur  $R_1/O_1$

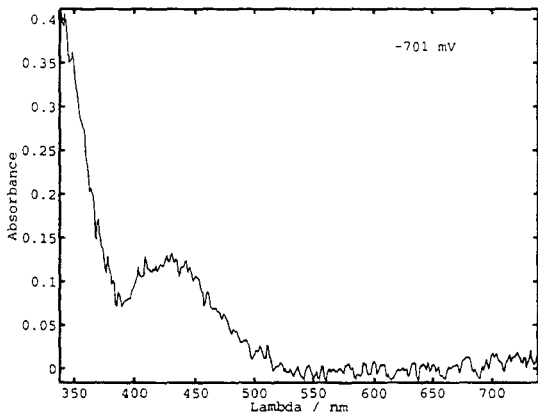
Fig. IV. 19 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 100 \mu\text{m}$ ) à température ambiante (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ );  $ET = 100 \text{ ms}$ ;  $PW = 5 \text{ ms}$ )



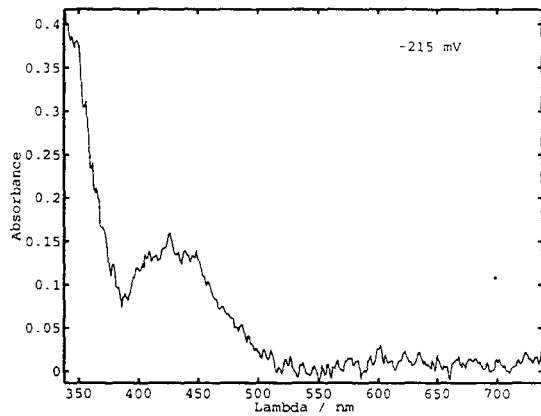
A : voltammogramme expérimental :  $i = f(E)$



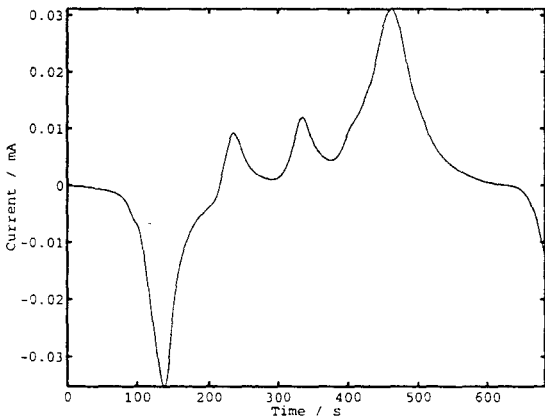
B : représentation 3D des sp. enregistrés sur  $R_1/O_1$



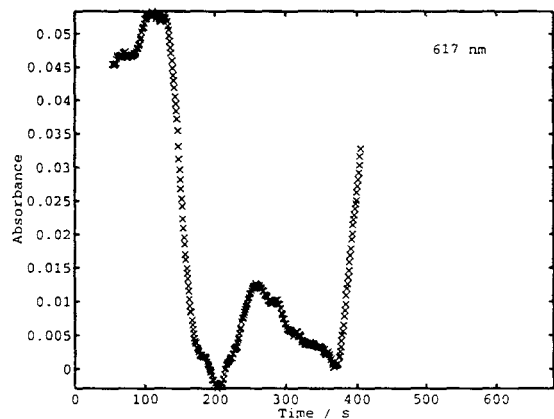
C : sp. enregistré en fin de réduction :  $\sim 220^{\text{ème}}$  sp.



D : sp. enregistré au delà de  $O_1$  :  $\sim 330^{\text{ème}}$  spectre



E : représentation de  $i = f(t)$



F : variation de l'absorbance à 617 nm en fonction du temps sur  $R_1/O_1$

Fig. IV. 20 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 100 \mu\text{m}$ ) à  $T = -40^\circ\text{C}$ . (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ );  $ET = 100 \text{ ms}$ ;  $PW = 5 \text{ ms}$ )

a les mêmes caractéristiques et la même interprétation que la pré vague  $R_p$  observée dans les solutions  $S_8$ -DMF. LEGHIE [6a] a montré que cette pré vague a une signification intrinsèque et qu'elle n'est pas due à des impuretés. Nous présenterons (cf. §. IV. 6) un mécanisme qui clarifie l'origine de  $R_p$  et donc de  $R_\alpha$ .

### 5. 2. 2. Etude spectroélectrochimique de $R_1/O_1$ en couche mince

#### a) Expériences de spectrophotométrie

Nous présentons les résultats de l'étude d'une solution  $Li_2S_6$ -DMF de concentration 5 mM, pour une distance électrode-fenêtre optique de 100  $\mu m$ , à différentes températures et vitesses de balayage. Les expériences de spectroélectrochimie n'apportent pas d'informations fondamentalement nouvelles sur  $R_1$ . Elles vont toutefois permettre de déterminer de façon rigoureuse la longueur d'onde de la nouvelle bande d'absorption (cf. 5. 1. 2) et de clarifier les différences observées sur les voltammogrammes entre les conditions de diffusion semi-infinie et de couche mince par l'étude de la variation des spectres d'absorption.

Quelles que soient la vitesse et la température, l'absorbance à 617 nm ( $S_3^-$ ) décroît sur  $R_1$  et la longueur du massif situé à 480 nm se déplace vers les plus courtes longueurs d'onde (*figure non montrée*).

Nous présentons maintenant les observations relatives à  $R_\beta$  : nous proposons que cette vague n'est pas attribuable à la réduction électrochimique d'un polysulfure comme  $S_3^{2-}$ ,  $S_4^{2-}$  ou  $S_5^{2-}$  mais à la réduction de  $S_3^-$  issu de la dismutation de ces polysulfures.

A température ambiante, pour les faibles vitesses de balayage ( $\leq 10$  mV/s), une nouvelle vague  $R_\beta$  apparaît à des potentiels plus négatifs que  $R_1$  et la vague  $O_1$  n'est plus observée (*Fig. IV. 19a*). Pour les potentiels compris entre celui de la vague  $R_\beta$  et celui du pic de la vague  $R_1$ , la quasi-totalité des espèces  $S_3^-/S_6^{2-}$  présentes à l'équilibre a disparu et le spectre d'absorption est composé d'une bande dont le maximum est situé à 430 nm (*Fig. IV. 19c*). L'absorbance à 430 nm décroît dès le début du balayage sur  $R_\beta$ , et un front d'absorbance à 330 nm reste observé à des potentiels inférieurs à  $R_\beta$  (*Fig. IV. 19d*).

A basse température,  $R_\beta$  disparaît (*Fig. IV. 21*) mais la bande à 430 nm est toujours observée (*Fig. IV. 20c*) :  $R_\beta$  ne peut donc être attribuée à la réduction de l'espèce absorbant à 430 nm. L'influence de la distance électrode-fenêtre optique confirme aussi cette interprétation : lorsque la distance augmente, la vague  $R_\beta$  disparaît (*Fig. IV. 22*). Or, nous

avons montré que l'espèce absorbant à 430 nm est formée au cours de la réduction  $R_1$  et diffuse alors au sein de la solution (cf. § IV. 5. 1, Fig. IV. 17). Si cette espèce était réduite en  $R_\beta$ , sa vague de réduction serait observée à toute épaisseur ce qui n'est pas le cas (Fig. IV. 22).

Notons également que les vagues  $O_1$  et  $O_2$  sont observées en diffusion semi-infinie à toutes vitesses et températures et par conséquent les polysulfures s'oxydant à ces potentiels sont présents dans la couche de diffusion. La vague  $R_\beta$  ne peut donc être attribuée à la réduction de ces polysulfures car elle devrait alors être observée en diffusion semi-infinie.

Il est donc difficile d'interpréter  $R_\beta$  comme la réduction électrochimique d'un polysulfure. Nous pensons que cette postvague correspond à la « réduction retardée » de  $S_3^-$  qui est une conséquence des différentes dismutations des polysulfures formés sur  $R_1$ . Nous en donnons l'explication suivante : lors du balayage en potentiel sur  $R_1$ , des polysulfures plus réduits que  $S_3^-/S_6^{2-}$  sont générées dans la couche mince. Or, leur dismutation, qui a été mise en évidence dans des solutions  $Li_2S_n$ -DMF ( $n < 6$ ) à l'équilibre [6], conduit de nouveau à la formation de  $S_3^-/S_6^{2-}$ . Aussi, quand la concentration de  $S_3^-$  (présent à l'équilibre) devient faible en solution, ces équilibres de dismutation constituent une « nouvelle source d'approvisionnement en  $S_3^-$  », réductible à ces potentiels. Ces équilibres seront alors naturellement déplacés en faveur de  $S_3^-$  et du polysulfure plus réduit associé à cette dismutation. Dans cette hypothèse, la plupart des polysulfures plus réduits que  $S_3^-$  disparaîtront sur  $R_\beta$ , ce qui peut expliquer la diminution d'absorbance à 430 nm dès le balayage sur cette vague et l'observation d'un front d'absorbance à 350 nm à des potentiels inférieurs à celui de  $R_\beta$ .

Nous présentons ci-dessous les résultats relatifs à  $O_1$  pour différentes températures. Les conclusions auxquelles nous parvenons renforcent les interprétations faites en diffusion semi-infinie. Ils confirment aussi que la bande à 430 nm ne peut être attribuée au polysulfure  $S_3^{2-}$ .

A température ambiante et pour des faibles vitesses de balayage, les spectres d'absorption ne varient pas sur  $O_1$  (retour de balayage cathodique après  $R_\beta$ ) (figure non montrée). Aux plus hautes vitesses de balayage,  $O_1$  réapparaît et  $R_\beta$  a disparu (Fig. IV. 23). Les absorbances de  $S_3^-$  et de  $S_6^{2-}$  diminuent toujours sur  $R_1$  mais l'absorbance de  $S_3^-$  augmente de nouveau sur  $O_1$  (Fig. IV. 23). Nous déduisons donc de ces résultats les mêmes conclusions qu'en diffusion semi-infinie : à faible vitesse,  $S_3^-$  résultant de l'oxydation de  $S_3^{2-}$

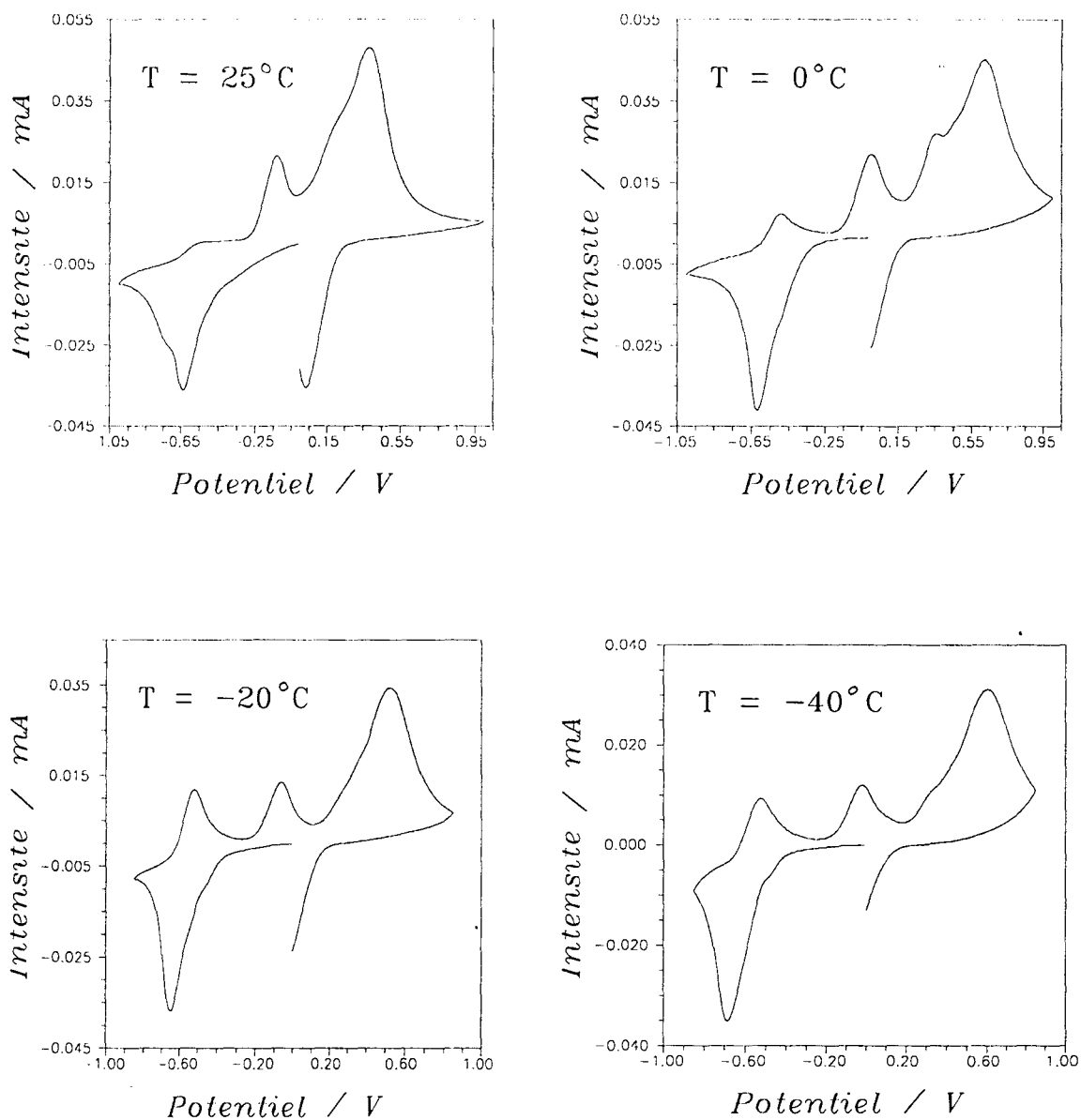


Fig. IV. 21 : voltammogrammes expérimentaux d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (5 mM) réalisés dans des conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 100 \mu\text{m}$ ) sur électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ ). Influence de la température sur les vagues  $R_1$ ,  $O_1$ ,  $R_\alpha$ ,  $R_\beta$

Note : la vague  $R_\alpha$  est observée à toute température ; la vague  $R_\beta$  n'est plus observée à basse température ; la vague  $O_1$  est mieux observée à basse température.



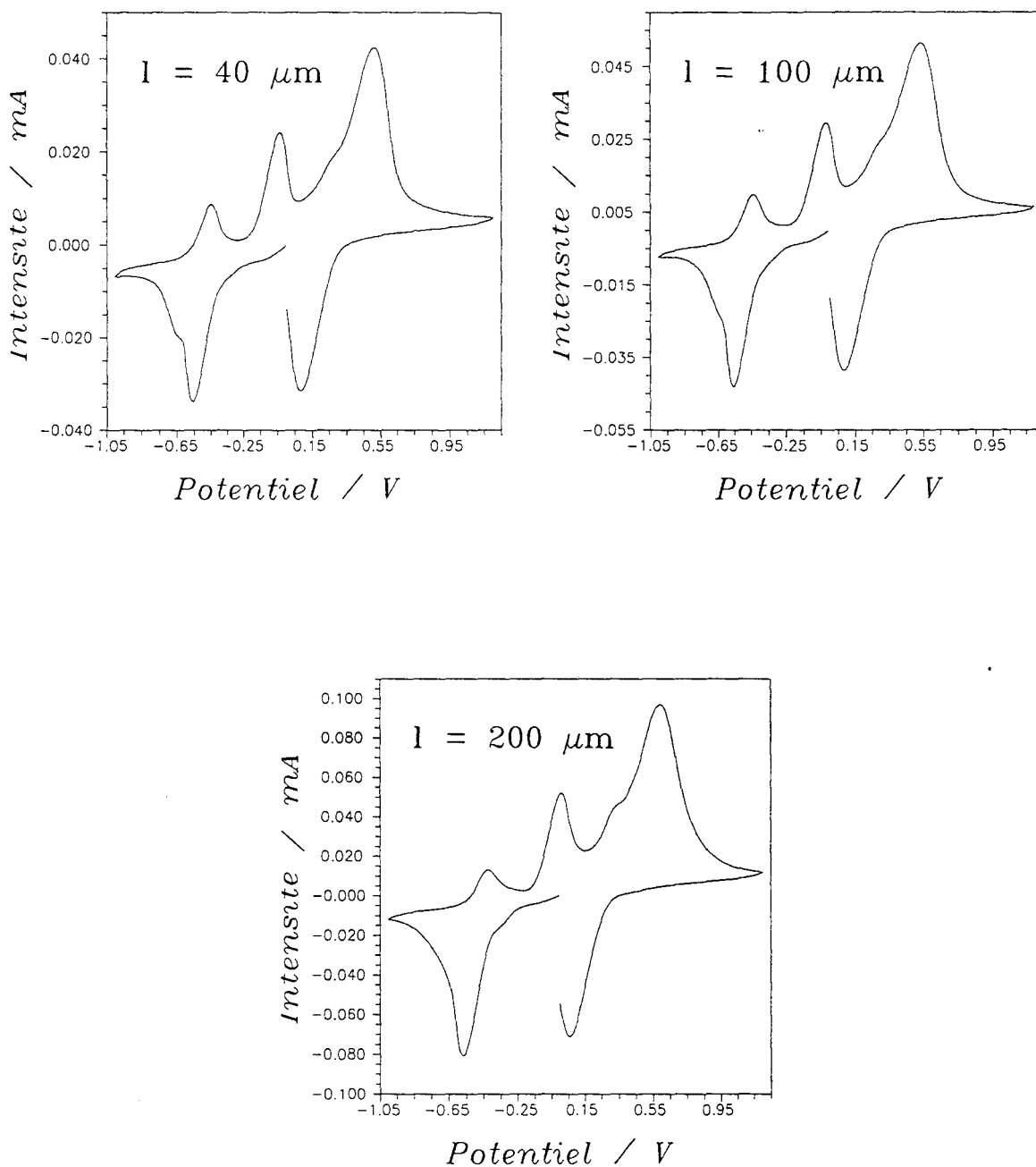
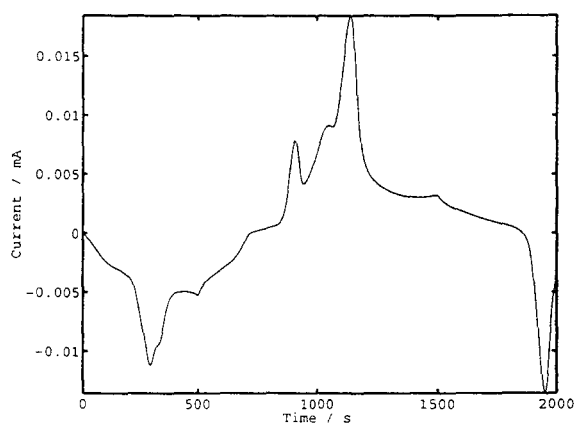
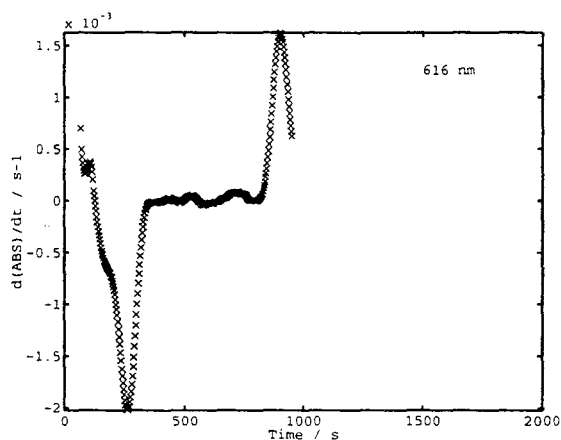


Fig. IV. 22 : influence de la distance  $\ell$  sur la vague  $R_\beta$  pour une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (10 mM). Expériences réalisées dans des conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ) sur électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ ).

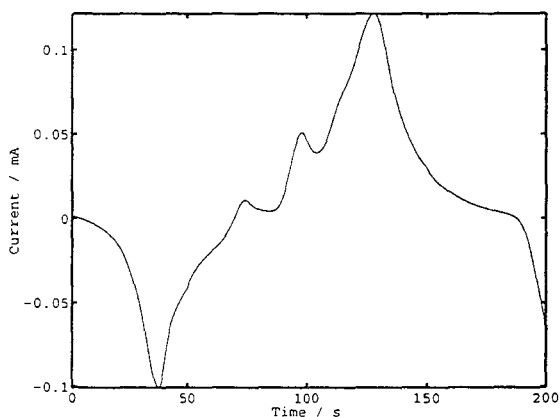
Note : Ces trois figures montrent que la vague  $R_\beta$  est d'autant plus apparente que la distance  $\ell$  est faible.



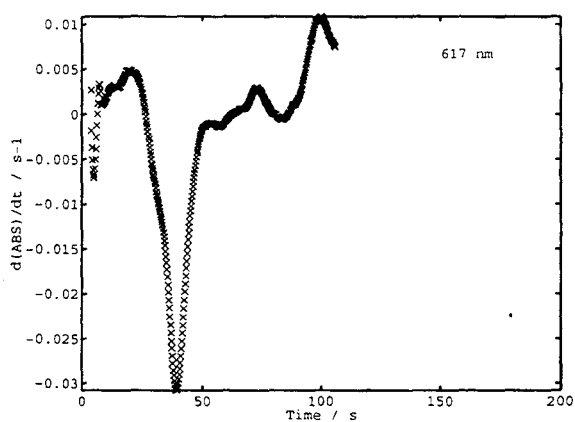
A : représentation  $i = f(t)$ ,  $v = 2$  mV/s



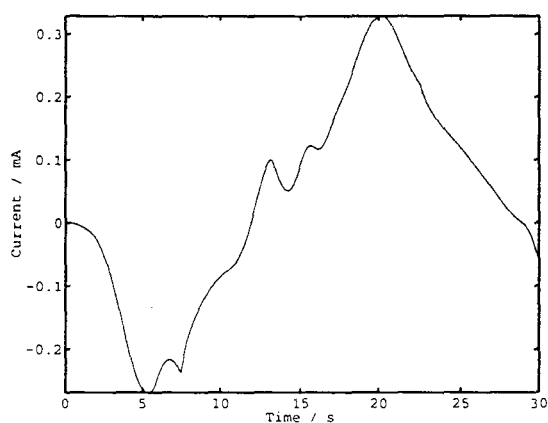
calcul de  $(dA/dt)$  à 617 nm



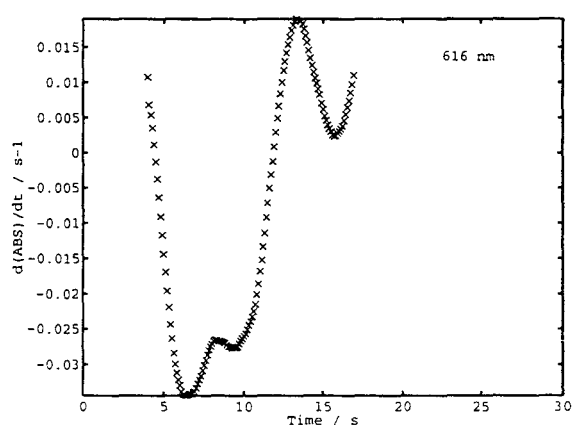
B : représentation  $i = f(t)$ ,  $v = 20$  mV/s



calcul de  $(dA/dt)$  à 617 nm



C : représentation  $i = f(t)$ ,  $v = 200$  mV/s



calcul de  $(dA/dt)$  à 617 nm

Fig. IV. 23 : expériences de spectroélectrochimie réalisées sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de couche mince ( $v = 5$  mV/s -  $\ell = 100 \mu m$ ) à température ambiante (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm)). Etude de la variation de l'absorbance de  $S_3^-$  sur  $R_1/O_1$ .

Note : ces figures montrent que la vague  $O_1$  est d'autant plus intense que la vitesse est élevée. Plus  $O_1$  est intense, plus l'augmentation de  $S_3^-$  pendant le balayage sur cette vague est forte.

se réarrange à l'électrode et sa bande d'absorption n'est pas observée sur  $O_1$ . A plus haute vitesse, le polysulfure  $S_3^-$  peut être observé parce qu'il n'a pas le temps de se réarranger.

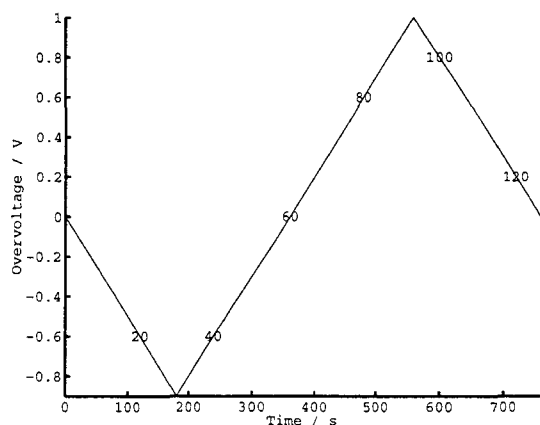
A basse température ( $-40^\circ\text{C}$ ), la bande d'absorption à 430 nm est présente avant le balayage sur la vague  $O_1$  (Fig. IV. 20c) qui est de nouveau observée pour les basses températures (Fig. IV. 21). Son absorbance varie peu sur  $O_1$  (Fig. IV. 20c, d) : cette bande d'absorption ne peut donc être attribuée à  $S_3^{2-}$ . Nous montrerons que cette bande disparaît pendant le balayage sur  $O_2$  et nous verrons que la vague  $O_2$  et la bande à 430 nm doivent être attribuées à  $S_4^{2-}$ .

Le front d'absorbance à 350 nm (Fig. IV. 19c, d), qui est observé à température ambiante après  $R_p$ , ne peut être attribué à  $S_3^{2-}$  parce que la vague  $O_1$  n'est pas observée en retour de balayage cathodique. Nous pensons qu'il caractérise le polysulfure plus réduit que  $S_3^{2-}$  formé dans la couche mince. Seuls  $S^{2-}$  et  $S_2^{2-}$  sont plus réduits que  $S_3^{2-}$  et peuvent donc être caractérisés par cette « absorbance ». Leur présence dépendra inévitablement des cinétiques de dismutation et de la vitesse de balayage. Pour exprimer plus concrètement les raisonnements que nous développerons au §. 5. 2. 3c, et parce que  $\text{Li}_2\text{S}$  est très faiblement soluble dans le DMF, nous présenterons nos arguments avec l'hypothèse que ce polysulfure est  $S_2^{2-}$ . A basse température ( $-40^\circ\text{C}$ ), rien ne permet d'affirmer que ce polysulfure est présent dans la couche mince après  $R_1$  parce qu'il est difficile de distinguer la contribution UV de  $S_4^{2-}$  de celle de  $S_2^{2-}$  dans le front d'absorbance vers 350 nm. Comme  $S_2^{2-}$  est produit par la dismutation de  $S_3^{2-}$  et comme la réversibilité de la vague  $R_1$  (vague  $O_1$ ) est observée à  $-40^\circ\text{C}$ , nous considérerons que, si ce polysulfure est formé, il est présent en très faible concentration dans la couche mince.

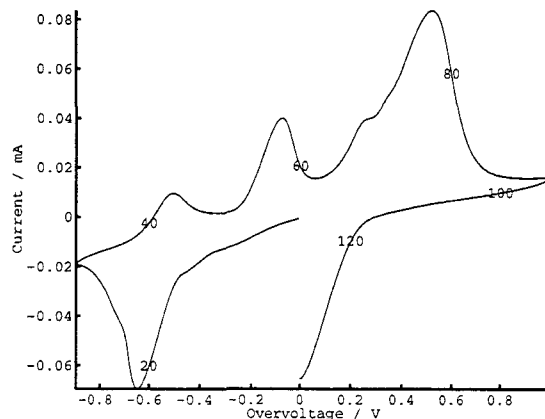
#### b) Expériences de microspectrométrie Raman

Nous présentons (Fig. IV. 24) une expérience couplant la voltampérométrie cyclique en couche mince à la microspectrométrie Raman pour une solution de concentration 10 mM. A l'équilibre, le spectre Raman de la solution est composé des vibrations caractéristiques de  $S_3^-$  ( $235\text{ cm}^{-1}$ ,  $535\text{ cm}^{-1}$ ,  $770\text{ cm}^{-1}$ ,  $1070\text{ cm}^{-1}$ ) et de celles du DMF ( $660\text{ cm}^{-1}$ ,  $865\text{ cm}^{-1}$ ).

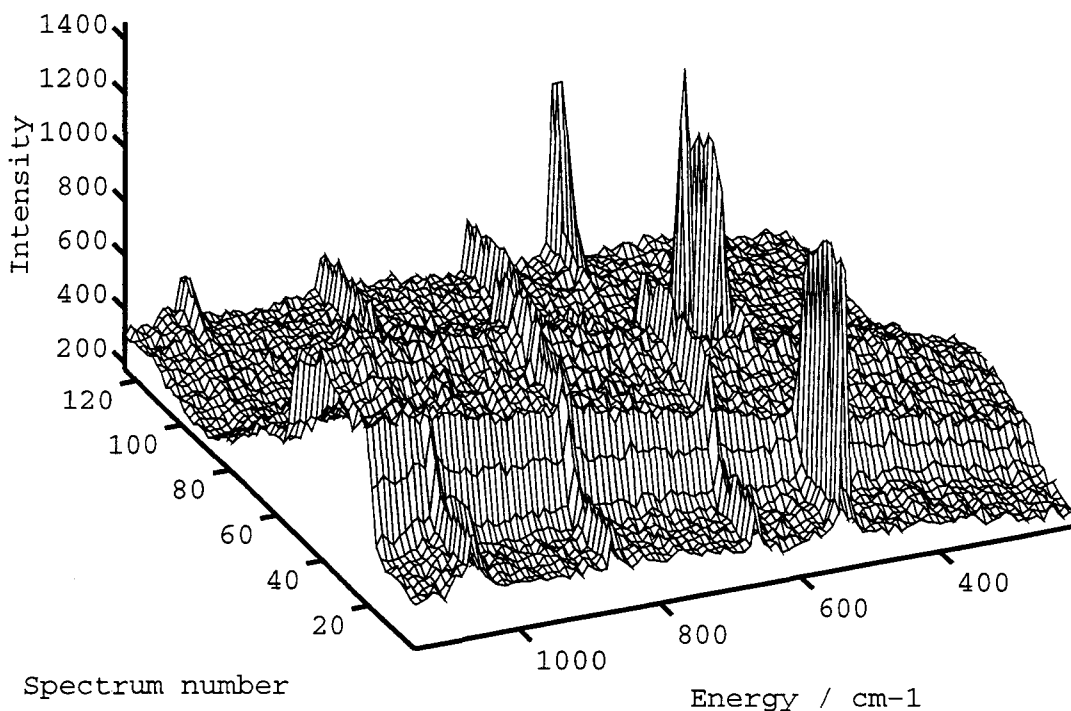
Dès le début du balayage sur  $R_1$ , les vibrations de  $S_3^-$  diminuent et disparaissent complètement en fin de réduction. Simultanément, un front de fluorescence apparaît (Fig. IV. 24). Or, nous avons montré, en spectrophotométrie, qu'à un potentiel inférieur à celui de la réduction de  $S_3^-$ , une espèce possédant une bande d'absorption à 430 nm est stable



A : rampe de potentiel



B : voltammogramme expérimental



C : représentation 3D des spectres Raman enregistrés au cours de la rampe de potentiel

Fig. IV. 24 : expérience de spectroélectrochimie (voltampérométrie cyclique - microspectrométrie Raman) réalisée sur une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (10 mM) dans les conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 200 \mu\text{m}$ ) à température ambiante (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ ))

Note : l'analyse de ces spectres Raman montre que la concentration de  $\text{S}_3^-$  décroît pendant le balayage sur  $\text{R}_1$  puis augmente pendant  $\text{O}_1$ , et qu'une fluorescence apparaît vers le 20<sup>ème</sup> spectre. Elle a disparu avec le 65<sup>ème</sup> spectre c'est-à-dire après la vague  $\text{O}_2$ . Elle est due au polysulfure  $\text{S}_4^{2-}$ , qui résulte de la réaction de  $\text{S}_3^-$  avec  $\text{S}_3^-$ .

en solution. Nous en déduisons donc que cette espèce est responsable de la fluorescence observée en spectroscopie Raman.

En retour de balayage cathodique, la vibration à  $535\text{ cm}^{-1}$  réapparaît sur  $O_1$  mais son intensité est très faible (*Fig. IV. 24*).  $S_3^-$  est donc formé sur cette vague. Ceci confirme l'attribution de  $O_1$  à l'oxydation de  $S_3^{2-}$ .

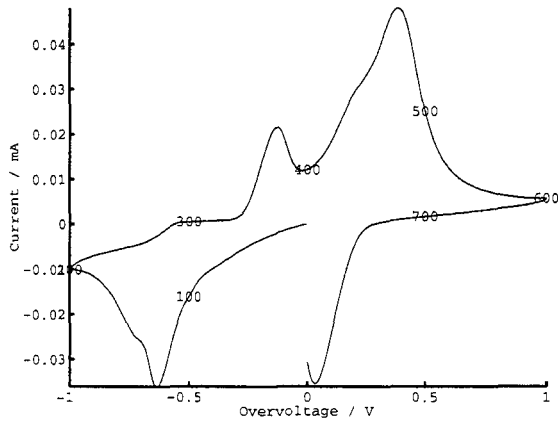
### 5. 2. 3 Etude de l'oxydation $O_2$

#### a) Formation des espèces $S_3^-/S_6^{2-}$ à température ambiante

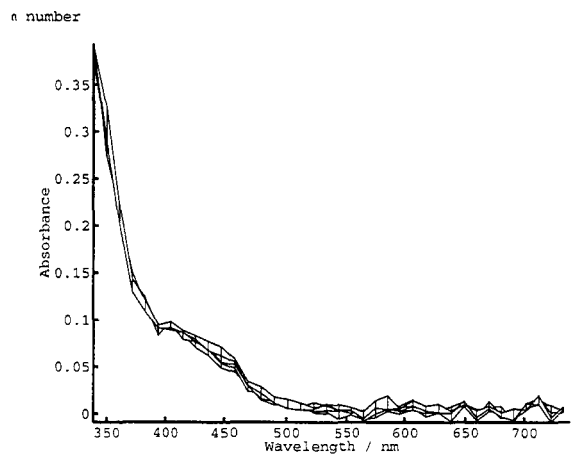
Nous montrons, dans ce paragraphe, que l'oxydation  $O_2$  conduit à la formation de  $S_6^{2-}/S_3^-$ . Nous présentons (*Fig. IV. 25*) les voltammogrammes obtenus en couche mince ( $100\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ mV/s}$ ) pour des expériences réalisées à température ambiante durant le balayage sur  $O_2$ . Nous avons vu, dans les paragraphes précédents, que la réduction de  $S_3^-$  en  $R_1$  produit  $S_3^{2-}$ , dont l'évolution (par réaction entre  $S_3^{2-}$  et  $S_3^-$ , *Eq. IV. 18*) conduit à la formation de  $S_4^{2-}$ . Nous rappelons que, dans les conditions expérimentales énoncées ci-dessus, la vague  $O_1$  n'est pas observée et aucune variation d'absorbance n'est mise en évidence sur l'ensemble du domaine spectral entre la fin du balayage sur  $R_1$  et le début du balayage sur  $O_2$  (ce qui est cohérent avec la non-observation de  $O_1$ ).

Dès le début du balayage sur  $O_2$ , la bande caractéristique de  $S_3^-$  à  $617\text{ nm}$  apparaît (*Fig. IV. 25c*). La bande située à environ  $430\text{ nm}$  se décale vers des longueurs d'onde plus élevées et se stabilise, en fin d'oxydation  $O_2$ , à  $445\text{ nm}$ . Son absorbance croît légèrement durant le balayage. Nous interprétons le glissement de cette bande par la formation de  $S_6^{2-}$  qui possède en effet une bande à  $475\text{ nm}$ .

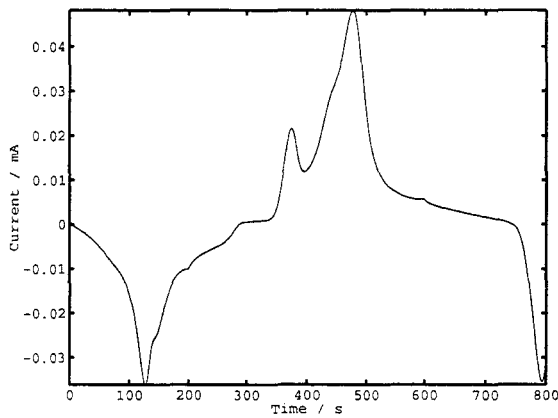
La *figure IV. 24* présente les spectres Raman enregistrés au cours du balayage en potentiel sur  $O_2$  lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique sur une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF de concentration  $10\text{ mM}$  en condition de couche mince. Dès l'apparition du courant d'oxydation  $O_2$ , la vibration Raman à  $535\text{ cm}^{-1}$ , qui était apparue avec une très faible intensité sur  $O_1$ , augmente brusquement et la fluorescence disparaît. Cette observation confirme les expériences de spectrophotométrie : les polysulfures  $S_6^{2-}/S_3^-$  sont produits lors du balayage en potentiel sur  $O_2$  et l'espèce absorbant à  $430\text{ nm}$ , responsable de la fluorescence, disparaît. La disparition de la fluorescence est aussi observée à vitesse de balayage plus élevée ( $20\text{ mV/s}$ ) ce qui suggère que l'espèce fluorescente s'oxyde en  $O_2$ .



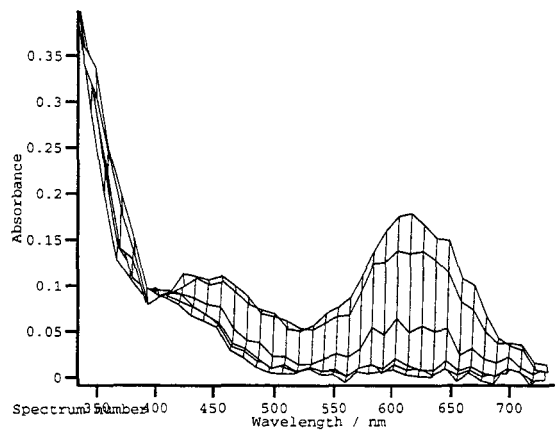
A : voltammogramme expérimental  $i = f(E)$



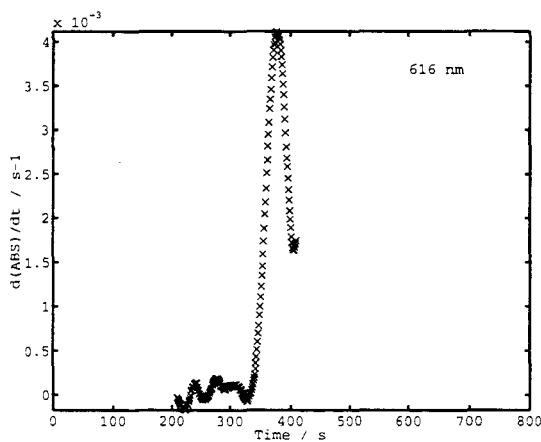
B : spectres d'absorption sur  $O_1$  du 210 au 330<sup>ème</sup> spectre (1 spectre sur 10 est représenté)



C : représentation de  $i = f(t)$



D : spectres d'absorption sur  $O_2$  du 310 au 410<sup>ème</sup> spectre (1 spectre sur 10 est représenté)



E : variation de  $(dA/dt)$  à 617 nm sur  $O_1$  et  $O_2$ . Calcul effectué après soustraction du 310<sup>ème</sup> sp.

Fig. IV. 25 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de couche mince ( $v = 5$  mV/s -  $\ell = 100$   $\mu$ m) à température ambiante (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm) ; ET = 100 ms ; PW = 5 ms).

Les seules caractéristiques spectroscopiques observées en spectrophotométrie et microspectrométrie Raman sur  $R_1/O_1$  sont attribuées au même polysulfure. Nous avons également remarqué que  $O_2$  est d'autant plus intense que la vitesse de balayage est lente (*cf. expériences en couche mince et diffusion semi-infinie*) et que cette condition favorise la formation de la bande à 430 nm. De plus, la bande à 430 nm et la fluorescence observée en Raman disparaissent pendant le balayage sur  $O_2$ . Nous en concluons donc que  $O_2$  est l'oxydation du polysulfure qui est caractérisé par la bande d'absorption à 430 nm et qui est une espèce fluorescente. Or, la vague  $O_2$  a toujours été attribuée, dans les travaux électrochimiques antérieurs, à l'oxydation de  $S_4^{2-}$  [6, 11, 12, 15]. Par conséquent, l'attribution à  $S_4^{2-}$  de la bande à 430 nm et de la fluorescence associée à l'espèce oxydée sur  $O_2$  est cohérente avec ces interprétations.

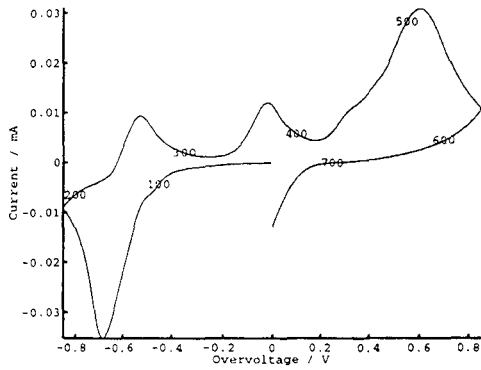
#### b) Expériences à basses températures ( $-40^\circ\text{C}$ )

Nous montrons dans cette section qu'un polysulfure différent de  $S_6^{2-}/S_3^-$  est formé sur  $O_2$ . Nous présentons les expériences réalisées en couche mince à  $-40^\circ\text{C}$  (*Fig. IV. 26*). Nous rappelons qu'à basse température, la vague  $O_1$  est à nouveau observée en retour de balayage cathodique après  $R_1$  mais les spectres d'absorption enregistrés pendant cette oxydation ne présentent pas de variations importantes : l'absorbance de  $S_3^-$  (617 nm) croît légèrement puis disparaît (*Fig. IV. 20 et IV. 26*).

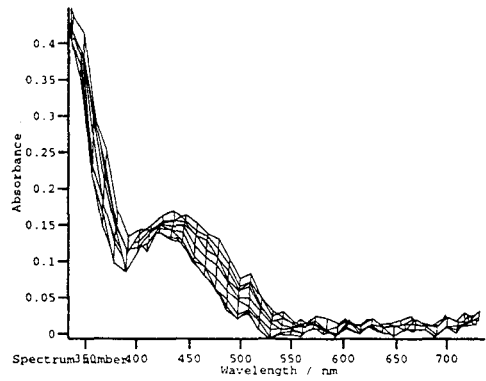
Par contre, dès le début du balayage sur la vague  $O_2$ , l'absorbance de  $S_3^-$  reste stable et la bande située à 430 nm, ainsi que sa contribution UV, se décalent vers les longueurs d'onde plus élevées (*Fig. IV. 20f et IV. 26*). Les variations dans la région UV sont difficilement exploitables parce qu'un front d'absorbance important masque les absorbances et parce que le rapport Signal/Bruit est plus faible dans cette région du spectre. Toutefois, l'apparition d'une bande d'absorption entre 350 - 400 nm doit être prise en compte.

Notons toutefois que les faibles variations d'absorbance sur  $O_2$  à  $-40^\circ\text{C}$  laissent supposer qu'au delà de cette oxydation, la contribution de la bande à 430 nm à l'enveloppe du spectre n'est pas négligeable.

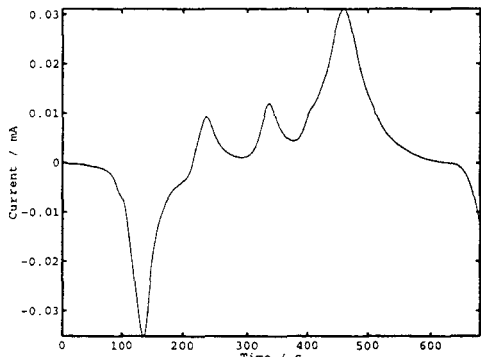
Nous avons montré (*cf. 5. 2. 3. a*), qu'à température ambiante, les polysulfures  $S_6^{2-}/S_3^-$  sont formés sur  $O_2$ . Par continuité, nous pourrions admettre qu'à  $-40^\circ\text{C}$  le déplacement de la



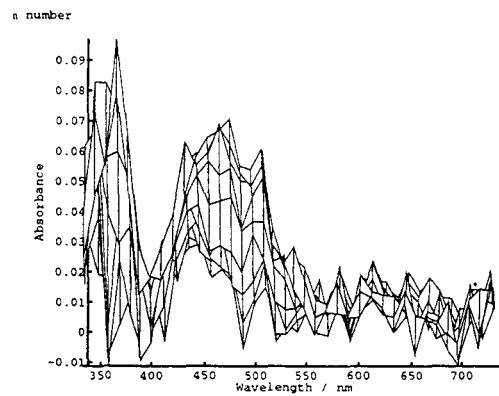
A : voltammogramme expérimental  $i = f(E)$



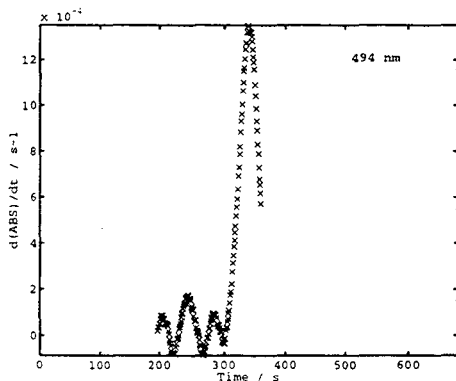
B : spectres d'absorption sur  $O_2$  du 310 au 410<sup>ème</sup> sp.   
 spectre



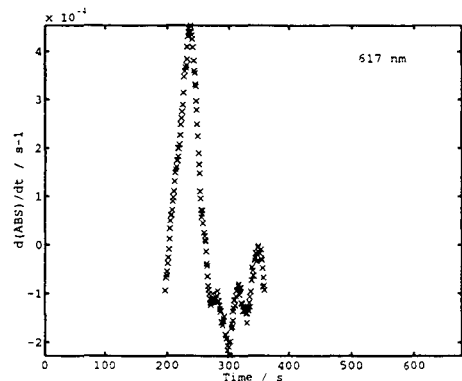
C : représentation de  $i = f(t)$



D : spectres d'absorption sur  $O_2$  du 310 au 410<sup>ème</sup> sp.   
 après soustraction du 310<sup>ème</sup> sp.



E : variation de  $(dA/dt)$  à 495 nm sur  $O_1$  et  $O_2$ .   
 Calcul effectué après soustraction du 310<sup>ème</sup> sp.



F : variation de  $(dA/dt)$  à 617 nm sur  $O_1$  et  $O_2$ .   
 Calcul effectué après soustraction du 310<sup>ème</sup> sp.

Fig. IV. 26 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $l = 100 \mu\text{m}$ ) à  $-40^\circ\text{C}$  (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ );  $ET = 100 \text{ ms}$ ;  $PW = 5 \text{ ms}$ ).



bande à 430 nm est une conséquence du déplacement de l'équilibre de dissociation de  $S_3^-$  vers  $S_6^{2-}$ . Cependant, cette interprétation n'est pas satisfaisante parce que :

- la dimérisation de  $S_3^-$  à  $-40^\circ\text{C}$  n'est pas totale puisque sa bande d'absorption est observée à l'équilibre (Fig. IV. 14).
- à  $-40^\circ\text{C}$ , la formation de  $S_6^{2-}$  n'est pas compatible avec les variations d'absorbance de  $S_3^-$  sur  $O_2$ . En effet, même si nous considérons que les constantes cinétiques de l'équilibre de dissociation sont faibles, il serait surprenant d'observer, pour une même vitesse de balayage, l'absorbance de  $S_3^-$  à 617 nm apparaître sur  $O_1$  et pas sur  $O_2$ .

Nous proposons (cf. c) que le déplacement de la bande à 430 nm est dû, en partie, à l'apparition d'un polysulfure qui absorbe à une longueur d'onde proche de celle de  $S_6^{2-}$ , qui possède une contribution UV vers 350 - 400 nm, qui est plus oxydé que  $S_4^{2-}$  et qui est favorisé à basse température. Nous proposerons donc ci-dessous que le polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$  peut être formé à cette température ( $-40^\circ\text{C}$ ) sur  $O_2$ .

#### c) Discussion

Nous venons de rappeler que  $O_2$  est l'oxydation de  $S_4^{2-}$ .

Les expériences RPE [6c] ont montré que le radical  $S_4^-$  est présent dans les solutions ( $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-DMF}$  ( $n > 6$ )) et qu'il est en équilibre avec  $S_{8\ell}^{2-}$  :



Par conséquent, l'existence du radical  $S_4^-$  conduit naturellement à interpréter l'oxydation de  $S_4^{2-}$  comme une oxydation monoélectronique :

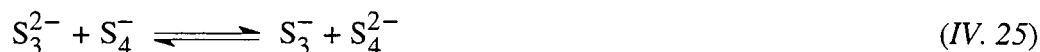


Comme l'estimation de la constante de dissociation de  $S_{8\ell}^{2-}$  ( $10^{-9}$  M [6c]) montre que  $S_{8\ell}^{2-}$  est très faiblement dissocié, il est normal d'envisager la dimérisation de  $S_4^-$  en  $S_{8\ell}^{2-}$  comme une cinétique couplée à l'oxydation de  $S_4^{2-}$ . Nous pouvons donc considérer que l'espèce formée sur  $O_2$  à basse température est le polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$  parce qu'il possède les caractéristiques que nous avons énumérées ci-dessus.

A température ambiante, nous observons essentiellement sur  $O_2$  les contributions des polysulfures de degré d'oxydation  $-1/3$  (Fig. IV. 25) :  $S_{8\ell}^{2-}$  doit donc se réarranger rapidement

pour former  $S_6^{2-}/S_3^-$ . Nous allons démontrer que ce mode de réarrangement ne peut être qu'une conséquence de la dismutation de  $S_6^{2-}$ .

Les potentiels des couples  $S_3^-/S_3^{2-}$  ( $R_1$ ) et  $S_4^-/S_4^{2-}$  ( $O_2$ ) imposent la réaction thermodynamique :



Cette réaction est déplacée vers  $S_3^-$  et  $S_4^{2-}$  parce que le potentiel du couple  $S_4^-/S_4^{2-}$  est supérieur à celui de  $S_3^-/S_3^{2-}$ . D'après les équations IV. 16 et IV. 23, la réaction IV. 25 peut également s'exprimer sous la forme :



Nous savons également que la réaction de réarrangement de  $S_3^{2-}$  avec  $S_3^-$  s'écrit :



et qu'elle peut être interprétée comme une conséquence des réactions de dismutation de  $S_4^{2-}$  et  $S_5^{2-}$  (IV. 20 et IV. 21). La combinaison linéaire des équations IV. 26 et IV. 18 permet d'aboutir à la réaction :

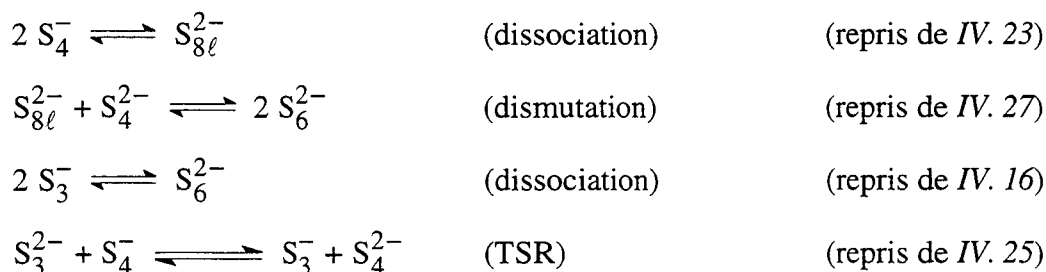


qui traduit la dismutation du polysulfure  $S_6^{2-}$ .

Cet équilibre de dismutation est donc une conséquence inévitable des équilibres de dismutation et de dissociation des polysulfures, et de la valeur des potentiels d'oxydoréduction des couples  $S_4^-/S_4^{2-}$  et  $S_3^-/S_3^{2-}$ . L'équilibre de dismutation de  $S_6^{2-}$  doit donc être pris en compte.

Comme la dismutation de  $S_6^{2-}$  n'a jamais été mise en évidence dans les solutions  $Li_2S_6$ -DMF à l'équilibre, l'équilibre IV. 27 est donc fortement déplacé vers le polysulfure  $S_6^{2-}$ . Par conséquent, la formation de  $S_{8\ell}^{2-}$  sur  $O_2$  ne peut conduire qu'à la formation de  $S_3^-/S_3^{2-}$  par réaction avec  $S_4^{2-}$ . Les observations spectroélectrochimiques sur  $O_2$  peuvent alors être expliquées par le modèle suivant :





Ce mécanisme ne tient pas compte de la formation du polysulfure très réduit qui est généré sur  $R_1$  et dont l'existence a été favorisée lors du balayage en potentiel sur  $R_\beta$  à température ambiante. Son rôle dans les équilibres de dismutation doit nécessairement intervenir en couche mince. Rappelons que la vague  $R_\beta$  a été attribuée à la réduction de  $S_3^-$  qui provient de la dismutation des différents polysulfures. Cette dismutation est responsable de la formation d'un polysulfure plus réduit que  $S_3^{2-}$  dont l'existence est favorisée à température ambiante. Il est difficile d'évaluer l'influence d'un tel polysulfure sur le mécanisme associé à la vague  $O_2$ . Néanmoins, la formation en concentration importante de  $S_3^-/S_6^{2-}$  sur  $O_2$  peut être catalysée par la présence de ce polysulfure dans la couche mince selon des réactions du type :



Ces réactions auraient un effet catalytique sur le mécanisme et favoriseraient la formation des polysulfures  $S_3^-/S_6^{2-}$  dans la couche mince alors que, progressivement, la concentration de  $S_2^{2-}$  diminuerait.

La base du mécanisme que nous avons proposé est constituée des équations IV. 23 à IV. 29. Toutefois, dans le cadre de l'ajustement du voltammogramme expérimental d'une solution  $Li_2S_6$ -DMF en diffusion semi-infinie (cf. IV. 9), l'existence du polysulfure plus réduit que  $S_3^{2-}$  et donc son influence sur le mécanisme (réactions IV. 28 et IV. 29), pourront, en première approximation, être négligées.

#### IV. 6. ETUDE DE LA VAGUE $R_p$

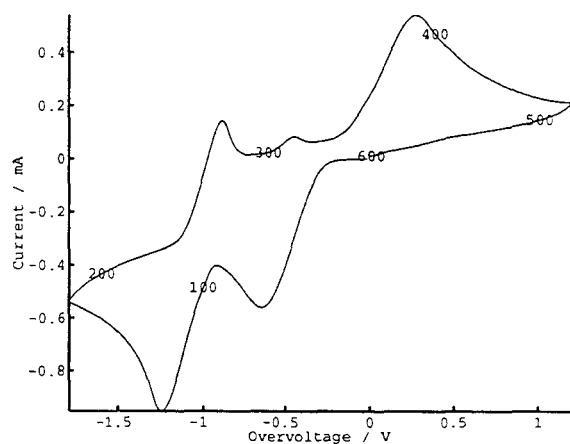
Longtemps, la vague  $R_p$  observée entre  $R_0$  et  $R_1$  sur les voltammogrammes d'une solution  $S_8$ -DMF a été attribuée à la réduction d'impuretés acides dans le solvant. Nos observations spectroélectrochimiques (cf. IV. 6. 1) montrent que cette vague doit être interprétée différemment. Nous présenterons, dans ce paragraphe, les raisons pour lesquelles nous réfutons l'interprétation antérieure. Nous montrerons que la majorité des espèces de degré d'oxydation  $-1/3$  est produite lors du balayage en potentiel sur  $R_p$ . Nous attribuerons enfin  $R_p$  à l'effet d'un mécanisme catalytique du second ordre induit par le potentiel des couples  $S_3^-/S_3^{2-}$  et  $S_4^-/S_4^{2-}$ . Nous montrerons ainsi que les observations relatives à la vague  $R_\alpha$ , observées en couche mince dans les solutions  $Li_2S_6$ -DMF, sont similaires à celles observées dans les solutions  $S_8$ -DMF et que la vague  $R_p$  dans  $S_8$ -DMF est donc identique à la vague  $R_\alpha$  dans  $Li_2S_6$ -DMF. Nous présenterons essentiellement les résultats des expériences en couche mince. En effet, pour des expériences réalisées dans les conditions de diffusion plane semi-infinie, les variations d'absorbance observées sur  $R_p$  sont masquées par le spectre d'absorption de  $S_{8\ell}^{2-}$  qui diffuse au sein de la solution (Fig. IV. 27). La vague  $R_p$  est mieux résolue en couche mince.

##### IV. 6. 1. Voltampérométrie cyclique en couche mince

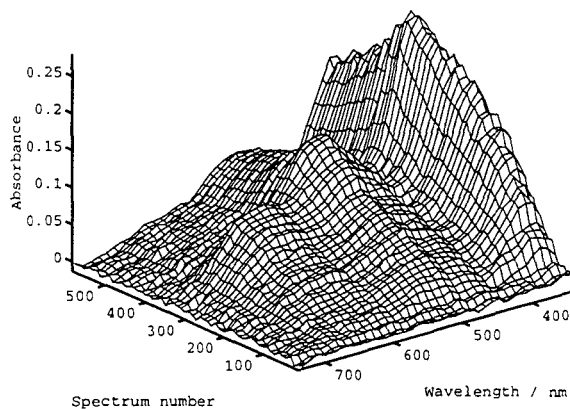
La figure IV. 28 présente les expériences de spectroélectrochimie réalisées en couche mince sur une solution  $S_8$ -DMF (2,5 mM) à température ambiante pour un balayage en potentiel sur les vagues  $R_0$ ,  $R_p$  et  $O_3/O_4$  (cf. §. IV. 7 pour l'identification de  $O_3$ ). Cette expérience est à comparer à celle réalisée dans les mêmes conditions sur les vagues  $R_0$  et  $O_4$  (Fig. IV. 5).

Nous avons montré que les bandes caractéristiques de  $S_{8\ell}^{2-}$  à 500 nm et de  $S_3^-$  à 617 nm apparaissent lors du balayage en potentiel sur  $R_0$  (cf. §. IV. 4). Nous avons alors conclu que  $R_0$  est la réduction du soufre  $S_{8c}$ , que  $O_4$  est l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  et que ce polysulfure est faiblement dismuté.

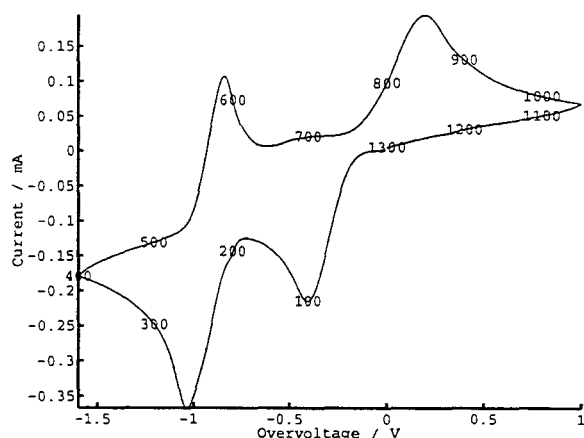
Dès le début du balayage en potentiel sur  $R_p$  (-625 mV), on observe une augmentation importante de l'absorbance de  $S_3^-$  (617 nm) (Fig. IV. 28c). L'absorbance à 500 nm décroît simultanément et le maximum de cette bande se déplace vers les plus courtes



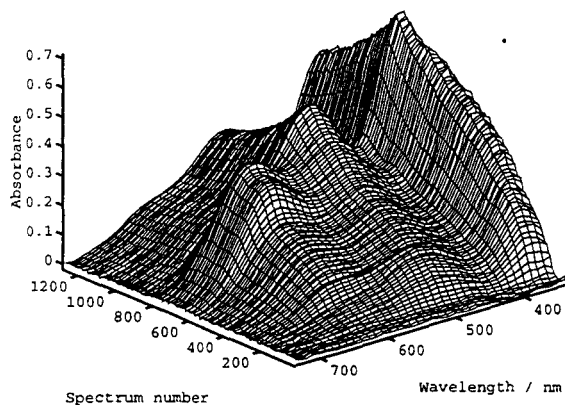
A :  $i = f(E)$ ,  $v = 1000 \text{ mV/s}$



représentation 3D des spectres d'absorption.  
 $\Delta T_0 = 10 \text{ ms}$ ,  $\Delta T_1 = 10 \text{ ms}$ .



B :  $i = f(E)$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$



représentation 3D des spectres d'absorption.  
 $\Delta T_0 = 40 \text{ ms}$ ,  $\Delta T_1 = 40 \text{ ms}$ .

Fig. IV. 27 : expériences de spectroélectrochimie réalisées sur une solution  $S_8$ -DMF (2.5 mM) dans des conditions de diffusion semi-infinie à température ambiante. (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ )).

Note :  $S_8^{2-}$ , formé sur la vague  $R_0$ , diffuse au sein de la solution au cours du balayage en potentiel. Ses bandes d'absorption à 360 nm et 500 nm masquent les contributions des autres polysulfures. Les variations d'absorbance et le calcul de  $(dA/dt)$  à 617 nm sont cohérentes avec l'ensemble des observations que nous présentons dans la section IV. 6.

longueurs d'onde. Ce déplacement n'est pas apparent sur la *figure IV. 28c*, mais un examen détaillé, et non présenté, des spectres, indique que ce maximum se déplace de 500 nm à 475 nm environ : ce déplacement est dû à la formation de  $S_6^{2-}$  en équilibre avec  $S_3^-$ . Nous avons représenté les variations de  $(dA / dt)$  à 500 nm et à 617 nm en fonction du temps (*Fig. IV. 28e, f*) ainsi que les variations de  $A_{617nm}$  en fonction du temps (*Fig. IV. 29a*) : le point d'inflexion observé sur la *figure IV. 29a* à  $-625$  mV (85<sup>ème</sup> spectre) est significatif de la production brutale de  $S_3^-$  sur  $R_p$ .

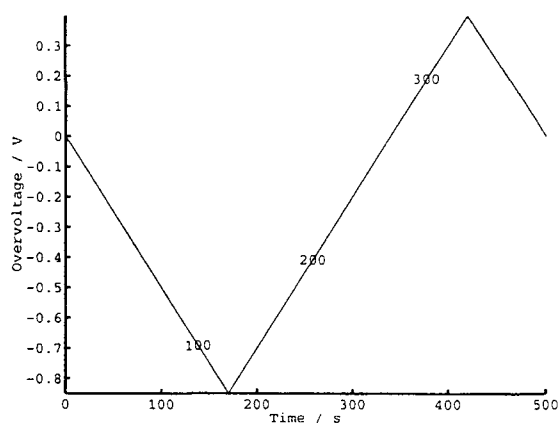
Cette observation montre, de façon indiscutable, que les polysulfures  $S_3^-/S_6^{2-}$  sont majoritairement produits lors du balayage sur  $R_p$  : en effet, si dans une autre expérience (*Fig. IV. 5*), le potentiel est inversé à  $-600$  mV, c'est-à-dire avant la vague  $R_p$ , l'absorbance à 617 nm n'évolue pas durant toute la durée du retour de balayage cathodique ( $A_{617nm} < 0.3$  pour des expériences réalisées à  $v = 5$  mV/s,  $\ell = 200$   $\mu$ m, (*Fig. IV. 7e*)). Par contre, le balayage sur  $R_p$ , qui débute à  $-625$  mV, soit 5 s après le potentiel d'inversion de la première expérience, exalte considérablement l'absorbance à 617 nm de  $S_3^-$  ( $A_{617nm} \sim 1.2 \gg 0.3$  pour des expériences effectuées à  $v = 5$  mV/s,  $\ell = 200$   $\mu$ m, *Fig. IV. 29a*).

L'influence de la vitesse de balayage sur les variations d'absorbance de  $S_3^-$  (5 mV/s, 10 mV/s et 50 mV/s) confirme cette observation : une variation brutale d'absorbance est systématiquement observée dès le début du balayage en potentiel sur  $R_p$  (*Fig. IV. 29*). L'augmentation d'absorbance à 617 nm est toujours mise en évidence sur la *figure IV. 29* par la présence d'un point d'inflexion sur les variations de  $A_{617nm} = f(t)$  dès le début du balayage sur  $R_p$ . Les polysulfures  $S_3^-/S_6^{2-}$  sont donc principalement produits sur cette vague.

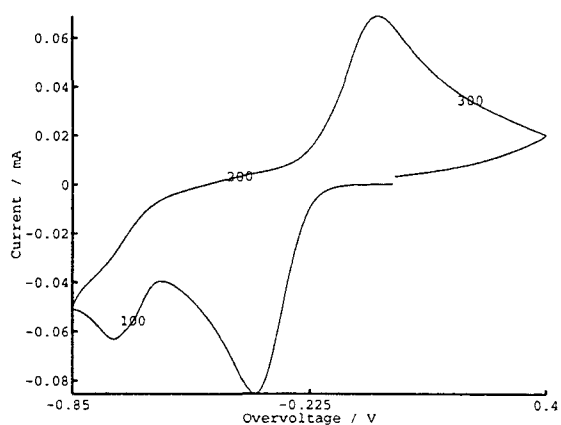
Aucune oxydation n'est observée en retour de balayage cathodique avant la vague  $O_3$  (*cf. IV. 7*) et le spectre d'absorption enregistré à des potentiels inférieurs à celui de  $R_p$  ne varie pas jusqu'à cette oxydation (*Fig. IV. 29*). Le spectre est alors composé de bandes d'absorption dont les maxima sont situés à 475 nm et 617 nm. Ces longueurs d'onde sont très proches de celles observées sur le spectre d'une solution  $Li_2S_6$ -DMF à l'équilibre.

Les observations sont pratiquement identiques à 0°C : l'apparition de l'absorbance à 617 nm se fait dès le passage sur  $R_p$ . Une observation expérimentale importante est que la vague  $R_p$  se déplace avec la température ; son potentiel devient plus négatif et elle apparaît de plus en plus comme un épaulement de  $R_1$  lorsque la température décroît.

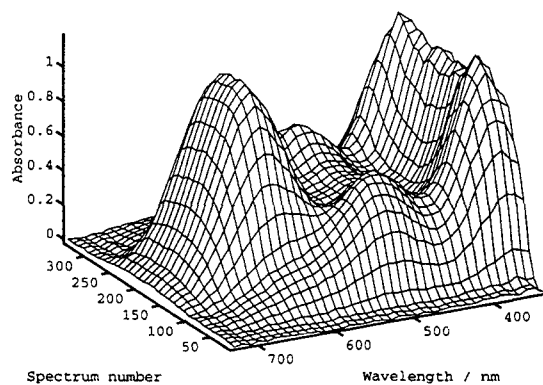
Le polysulfure  $S_3^-$  qui est réduit en  $R_1$  est donc majoritairement formé sur  $R_p$ .



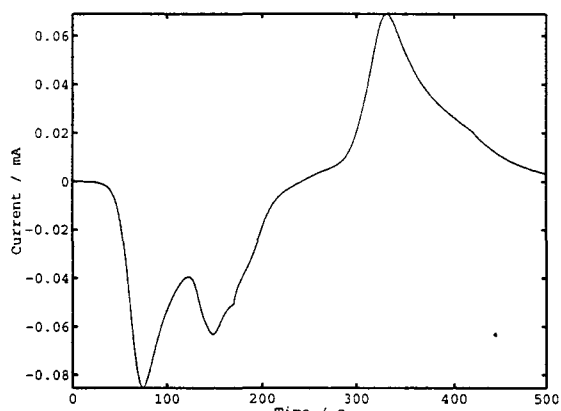
A : rampe de potentiel



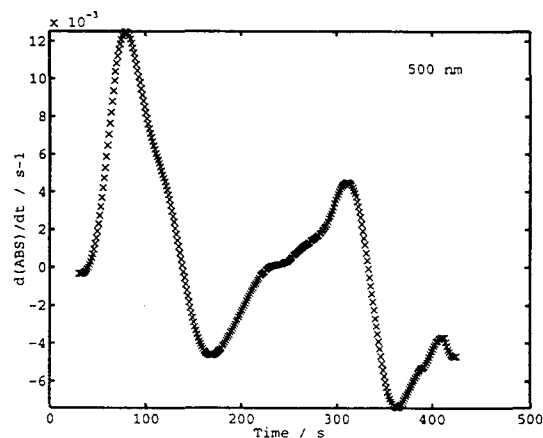
B : voltammogramme expérimental



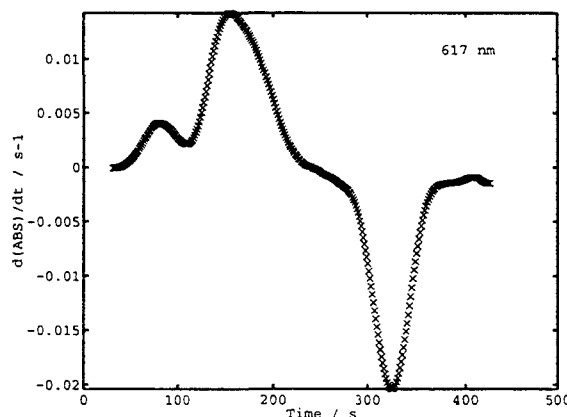
C : représentation 3D des spectres d'absorption



D : représentation de  $i = f(t)$



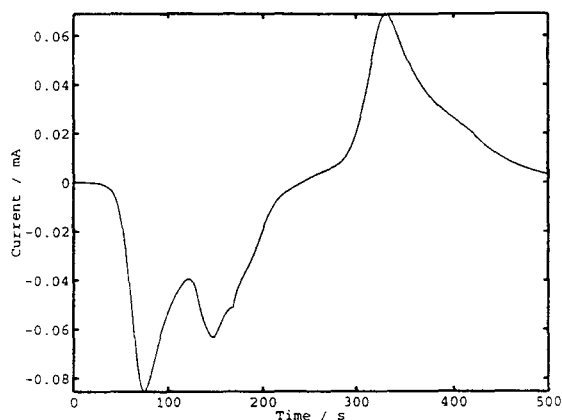
E : variation de  $(dA/dt)$  à 500 nm



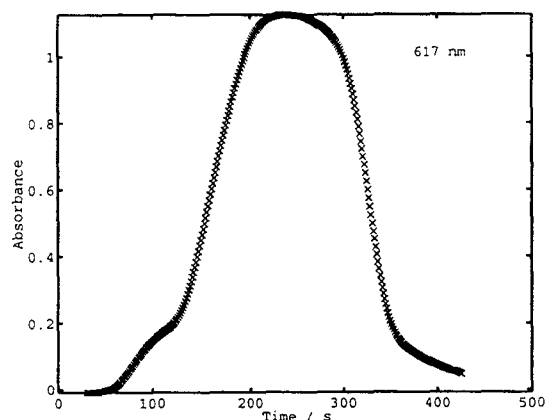
F : variation de  $(dA/dt)$  à 617 nm

Fig. IV. 28 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $S_8$ -DMF (2.5 mM) dans des conditions de couche mince ( $v = 5$  mV/s -  $\ell = 200$   $\mu$ m) à température ambiante. (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm) ;  $ET = 100$  ms ;  $PW = 5$  ms).

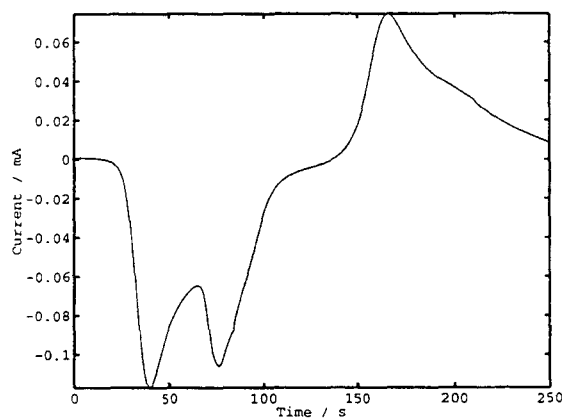
Note : les figures E et F montrent que la vague  $R_p$  donne lieu à une forte décroissance de l'absorbance de  $S_{8\ell}^{2-}$  à 500 nm et à une forte augmentation de l'absorbance de  $S_3^-$  à 617 nm.



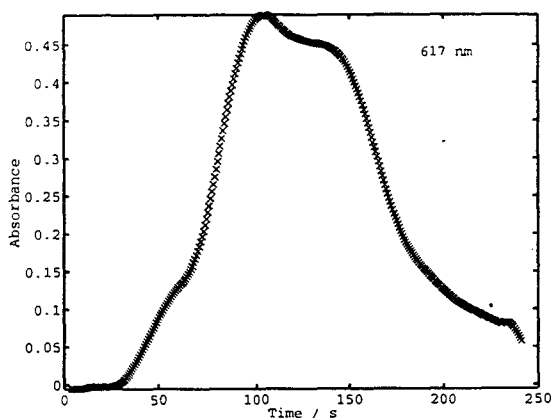
A : représentation de  $i = f(t)$ ,  $v = 5 \text{ mV/s}$



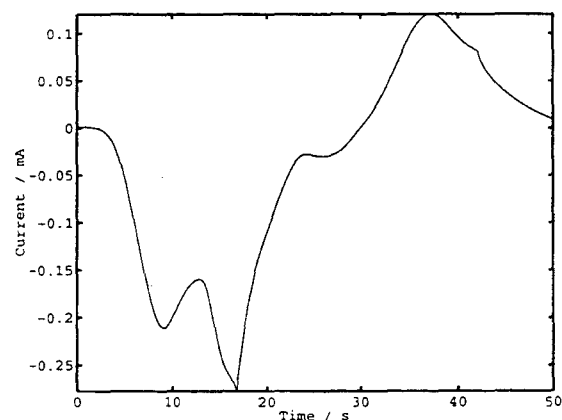
variation de l'absorbance à 617 nm



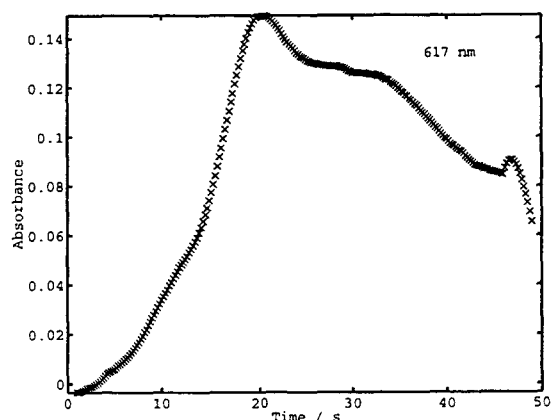
B : représentation de  $i = f(t)$ ,  $v = 10 \text{ mV/s}$



variation de l'absorbance à 617 nm



C : représentation de  $i = f(t)$ ,  $v = 50 \text{ mV/s}$



variation de l'absorbance à 617 nm

Fig. IV. 29 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $S_8$ -DMF (2.5 mM) dans des conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 200 \mu\text{m}$ ) à température ambiante. (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ );  $ET = 100 \text{ ms}$ ;  $PW = 5 \text{ ms}$ ).

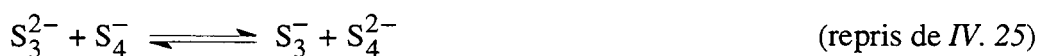
Note : ces expériences montrent, pour différentes vitesses de balayage, que l'augmentation rapide de l'absorbance à 617 nm se produit toujours dès le balayage sur la vague  $R_p$ .



## IV. 6. 2. Interprétation des résultats

Nous savons qu'aux potentiels légèrement inférieurs au potentiel de  $R_0$ , pour une concentration en soufre supérieure à 2 mM, l'espèce  $S_{8\ell}^{2-}$  est faiblement dismutée en solution. A des potentiels plus négatifs que celui de  $R_p$ , la vague de réduction  $R_1$  est observée et correspond à la réduction de  $S_3^-$  en  $S_3^{2-}$  (cf. IV. 5). Il était donc nécessaire de lever la contradiction apparente entre le fait que la dismutation de  $S_{8\ell}^{2-}$  est faible et que  $R_1$  est observée à toute vitesse de balayage dans un large domaine de température. Les expériences que nous venons de présenter lèvent cette contradiction : les polysulfures  $S_3^-/S_6^{2-}$  apparaissent essentiellement pendant le balayage sur la vague  $R_p$ .  $R_p$  ne peut donc pas être attribuée à la réduction d'impuretés acides.

Nous pouvons alors envisager que  $S_{8\ell}^{2-}$  soit réduit en  $R_p$  et que le mécanisme de réduction de  $S_{8\ell}^{2-}$  soit responsable de la formation de  $S_3^-/S_6^{2-}$ . En effet, l'absorbance de  $S_{8\ell}^{2-}$  décroît dès le balayage en potentiel sur  $R_p$  et la concentration de  $S_3^-/S_6^{2-}$  croît simultanément. Cependant, l'intensité du courant de pic de la vague  $R_p$ , observée sur les voltammogrammes en couche mince, est assez faible par rapport à la concentration de  $S_{8\ell}^{2-}$  formée lors de la réduction du soufre. Or, l'interprétation de  $R_p$  doit d'abord prendre en compte l'écart en potentiel des couples  $S_3^-/S_3^{2-}$  et  $S_4^-/S_4^{2-}$  c'est à dire la *réaction thermodynamique IV. 25* :



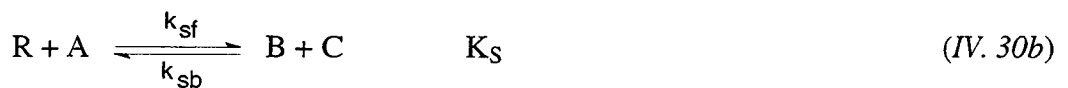
Ainsi, lorsque le potentiel se rapproche de celui de  $R_1$ , le polysulfure  $S_3^-$  formé par la dismutation de  $S_{8\ell}^{2-}$  est réduit en  $S_3^{2-}$  qui réagit selon la *réaction IV. 25* avec ce même polysulfure ( $S_{8\ell}^{2-}$ ) présent dans la couche de diffusion. Compte tenu de l'équilibre entre  $S_4^-$  et  $S_{8\ell}^{2-}$  (Eq. IV. 23), le polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$  est consommé et les espèces de degré d'oxydation  $-1/3$  sont formées sur  $R_p$ . Le mécanisme que nous proposons s'écrit alors :



et l'espèce électroactive  $S_3^-$  est régénérée selon une réaction catalytique du second ordre. Cette équation revient, en fait, à considérer la réduction de  $S_4^-$  en  $S_4^{2-}$  (Eq. IV. 18). Toutefois, ce mécanisme fait non seulement apparaître le polysulfure  $S_3^-/S_6^{2-}$  mais également l'espèce  $S_4^{2-}$  qui est, d'après le potentiel de la vague  $O_2$ , stable en solution. Or, en retour de balayage cathodique, la vague d'oxydation  $O_2$  n'est pas observée lorsque le potentiel est inversé après

$R_p$  (Fig. IV. 29a-c) et, le spectre d'absorption enregistré à un potentiel supérieur à celui de  $R_p$  est proche du spectre d'absorption d'une solution  $Li_2S_6$ -DMF à l'équilibre. Cette observation s'explique par l'influence de la réaction entre  $S_{8\ell}^{2-}$  et  $S_4^{2-}$  (Eq. IV. 27) qui, comme nous l'avons vu dans l'analyse de la vague  $O_2$ , est très efficace pour former  $S_3^-/S_6^{2-}$  à la température ambiante. La formation de  $S_4^{2-}$  (Eq. IV. 25) et la réaction entre  $S_{8\ell}^{2-}$  et  $S_4^{2-}$  conduisent donc à la formation de  $S_3^-$  et  $S_6^{2-}$  pendant le balayage sur  $R_p$ .

L'analogie que nous proposons maintenant avec le mécanisme simulé en diffusion semi-infinie par *RUDOLPH* [23], a pour seul objectif de montrer qu'un tel modèle peut être responsable de l'existence de deux vagues sur la courbe de polarisation c'est à dire les vagues  $R_1$  et  $R_p$  des voltammogrammes étudiés. *RUDOLPH* simule le mécanisme catalytique du second ordre suivant :



Ce mécanisme correspond, dans nos solutions, à :



Les paramètres sans dimension nécessaires à cette simulation sont :

$$K_S = \frac{k_{sf}}{k_{sb}} \quad (IV. 31)$$

$$k_{sf}^* = \frac{k_{sf} a^* R T}{v F} \quad (IV. 32)$$

où  $a^*$  et  $v$  représentent respectivement la concentration analytique de A et la vitesse de balayage. Ainsi, selon les ordres de grandeur du paramètre  $k_{sf}^*$ , les voltammogrammes simulés font apparaître deux vagues [23]. L'écart en potentiel entre ces vagues est d'autant plus important que  $k_{sf}^*$  est grand ce qui correspond, tous paramètres égaux, à des valeurs élevées de température ou à des vitesses de balayage faibles. Nous avons montré dans nos

expériences que la pré vague est d'autant mieux résolue que la température est élevée (*figure non montrée*) et que la vitesse de balayage est faible. Bien que nos expériences soient réalisées en couche mince (conditions qui permettent d'exploiter au mieux les résultats spectroélectrochimiques relatifs à  $R_p$ ), nos observations sont en accord avec les simulations du modèle de *RUDOLPH* [23].

### IV. 6. 3. Conclusion

Nous concluons donc que la pré vague n'est pas attribuable à des impuretés acides. Nous ne l'attribuons pas non plus à la réduction électrochimique du polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$  mais à la conséquence d'un mécanisme catalytique du second ordre imposé par la valeur des potentiels des couples  $S_3^-/S_3^{2-}$  et  $S_4^-/S_4^{2-}$  et parce que la dismutation (*cf.* §. IV. 4) et la dissociation (*Eq. IV. 27*) de  $S_8^{2-}$  en solution sont faibles.

#### IV. 7. ETUDE DE L'OXYDATION $O_3/O_4$

L'étude des solutions  $S_8$ -DMF nous a permis de montrer que la réduction électrochimique du soufre est responsable de la formation des polysulfures  $S_{8\ell}^{2-}$  et  $S_6^{2-}/S_3^-$  (vague  $R_0$ ). L'étude des solutions  $Li_2S_6$ -DMF, en départ cathodique, nous a permis d'identifier la réduction de  $S_3^-$  (vague  $R_1$ ) et les oxydations de  $S_3^{2-}$  (vague  $O_1$ ) et  $S_4^{2-}$  (vague  $O_2$ ). Dans ce paragraphe, nous allons étudier les solutions  $Li_2S_6$ -DMF en départ anodique. Nous allons montrer que la première vague d'oxydation (vague  $O_3$ ) correspond à l'oxydation de  $S_6^{2-}$ . Cette oxydation conduit au polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$  qui s'oxyde ensuite (vague  $O_4$ ) pour former le soufre  $S_{8c}$  dont la réduction ( $R_0$ ) est observée en retour de balayage anodique. Ce paragraphe nous permettra ainsi de comprendre comment l'oxydation successive des polysulfures peut conduire à la formation de soufre cyclique.

##### IV. 7. 1. Expériences de voltampérométrie cyclique en diffusion semi-infinie

Les figures IV. 13 présentent l'influence de la vitesse de balayage et de la température sur les voltammogrammes normalisés à  $v^{1/2}$  d'une solution  $Li_2S_6$ -DMF, de concentration 10 mM, en départ anodique. Ces voltammogrammes présentent systématiquement un massif d'oxydation composé de deux vagues qui sont d'autant mieux résolues que la vitesse de balayage est faible et que la température est basse. Nous les symboliserons dès à présent par  $O_3/O_4$ . En retour de balayage anodique, après  $O_3/O_4$ , une réduction (symbolisée par  $R_0$ ) est observée à plusieurs centaines de mV du massif et l'écart en potentiel entre les vagues  $R_0$  et  $O_4$  augmente lorsque la température diminue ( $\Delta E \sim 400$  mV à température ambiante).

Les vagues  $O_3/O_4$  ne sont pas réversibles et l'intensité de ces vagues, normalisées à  $v^{1/2}$ , est quasiment indépendante de la vitesse de balayage et de la température (Fig. IV. 13). Les transferts électroniques sont donc couplés à des réactions chimiques rapides.

Comme  $O_3$  est la première vague observée en départ anodique, quelles que soient la vitesse de balayage et la température,  $O_3$  est l'oxydation d'un polysulfure présent à l'équilibre en solution :  $S_6^{2-}$  ou  $S_3^-$ .

Les expériences de voltampérométrie cyclique, réalisées à  $-60^\circ\text{C}$ , montrent que le comportement cinétique de la vague  $O_3$  (Fig. IV. 13) est très différent de celui de la vague  $R_1$  observée en départ cathodique (Fig. IV. 12), bien que  $R_1$  soit attribuable à  $S_3^-$  et  $O_3$  à  $S_6^{2-}$  ou  $S_3^-$  : en effet, l'intensité du courant de la vague  $R_1$  est deux fois plus importante à 50 mV/s

qu'à 2000 mV/s alors que celle de la vague  $O_3$  est, par contre, quasi-constante. La non-observation de fortes variations du courant avec la vitesse sur  $O_3$  nous conduit à ne pas attribuer cette vague à l'oxydation de  $S_3^-$  mais plutôt à celle de  $S_6^{2-}$ . En effet, nous avons montré lors de la réduction de  $S_3^-$  à  $-60^\circ\text{C}$  que la cinétique de dissociation de  $S_6^{2-}$  en  $S_3^-$  explique l'effet de vitesse observé sur  $R_1$ . Par conséquent, cette réaction ne peut être prise en compte sur  $O_3$  et nous devons attribuer  $O_3$  à l'oxydation de  $S_6^{2-}$ . Ainsi, la cinétique de dimérisation de  $S_3^-$  en  $S_6^{2-}$  est prépondérante devant la réaction de dissociation de  $S_6^{2-}$  (réaction inverse).

Les variations des vagues  $R_0$  et  $O_4$  avec la température et la vitesse de balayage ainsi que la similitude des voltammogrammes des solutions  $S_8$ -DMF (*Fig. IV. 3*) avec ceux des solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF permettent d'attribuer  $O_4$  à l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  et  $R_0$  à la réduction de  $S_{8c}$ . Les expériences de spectroélectrochimie confirmeront cette attribution et permettront de proposer un mécanisme d'oxydation de  $S_6^{2-}$ .

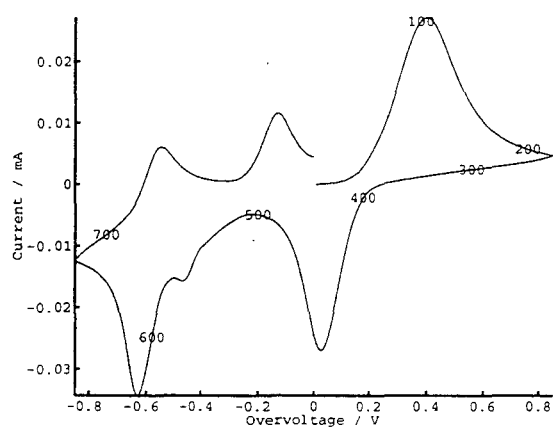
#### IV. 7. 2. Etude spectroélectrochimique relative à $O_3/O_4$ en couche mince

Nous présentons ici essentiellement les résultats de voltampérométrie cyclique en couche mince. Les résultats des expériences en diffusion semi-infinie montrent les mêmes effets mais les variations d'absorbance sont, dans ce cas, davantage masquées par l'absorbance globale de la solution.

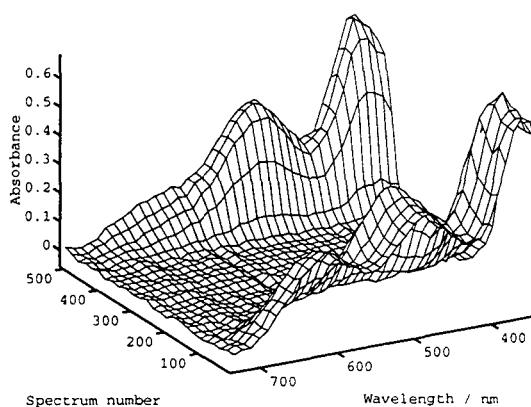
Les expériences de spectrophotométrie ont été réalisées sur une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF de concentration 5 mM et les expériences de microspectrométrie Raman sur une solution de concentration 10 mM.

Nous exploitons, dans un premier temps, les résultats de spectrophotométrie relatifs aux vagues  $O_3$ ,  $O_4$  et  $R_0$ . Nous présentons l'évolution des spectres d'absorption enregistrés au cours du balayage en potentiel sur ces vagues à différentes vitesses (*Fig. IV. 30 et IV. 31*) et différentes températures (*Fig. IV. 30 et IV. 31*).

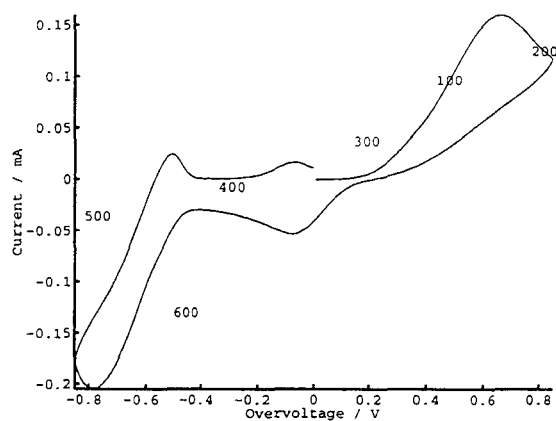
La bande d'absorption de  $S_3^-$  décroît dès le début du balayage sur  $O_3$ , à toute température et toute vitesse de balayage, alors que la bande d'absorption à 480 nm ( $S_6^{2-}$ ) se décale vers les longueurs d'onde plus élevées (*Fig. IV. 30 et IV. 31*). A faible vitesse, au début du balayage sur  $O_4$ , les bandes d'absorption caractéristiques de  $S_6^{2-}/S_3^-$  ont disparu et seules les bandes de  $S_{8\ell}^{2-}$  à 360 et 500 nm (*Fig. IV. 30a et IV. 31a*) sont observées.



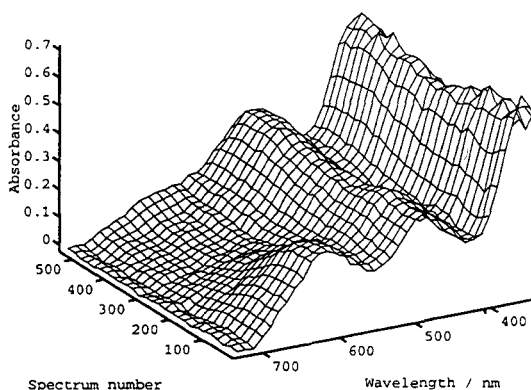
A :  $i = f(E)$ , 2 mV/s



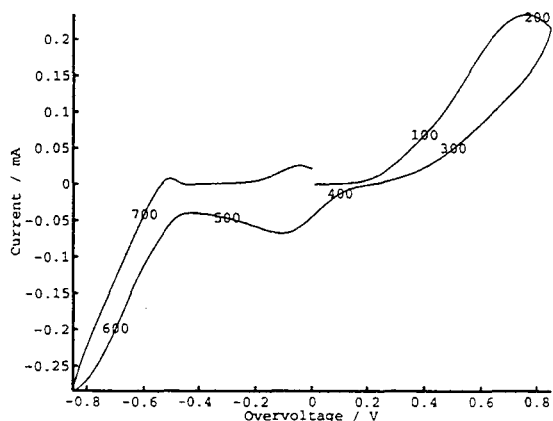
représentation des spectres sur  $O_3$ ,  $O_4$  et  $R_0$



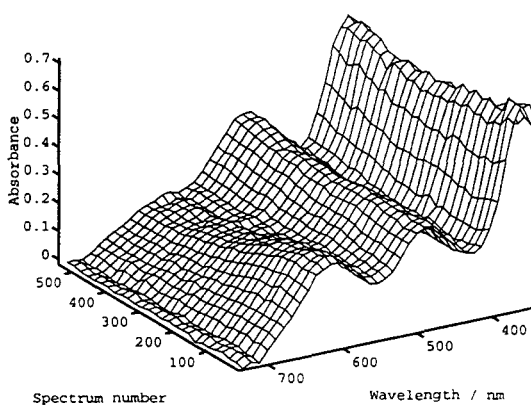
B :  $i = f(E)$ , 80 mV/s



représentation des spectres sur  $O_3$ ,  $O_4$  et  $R_0$



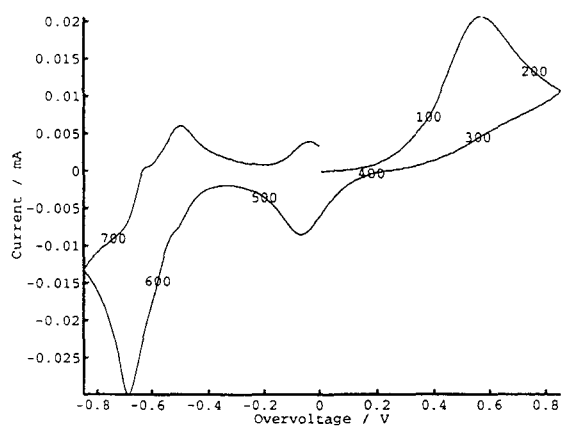
C :  $i = f(E)$ , 200 mV/s



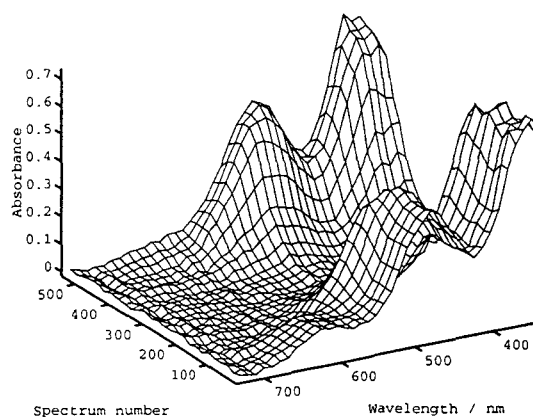
représentation des spectres sur  $O_3$ ,  $O_4$  et  $R_0$

Fig. IV. 30 : expériences de spectroélectrochimie réalisées sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de couche mince à  $0^\circ C$ . Etude de l'influence de la vitesse sur la variation des spectres d'absorption, départ anodique (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm) ;  $ET = 100$  ms ;  $PW = 5$  ms).

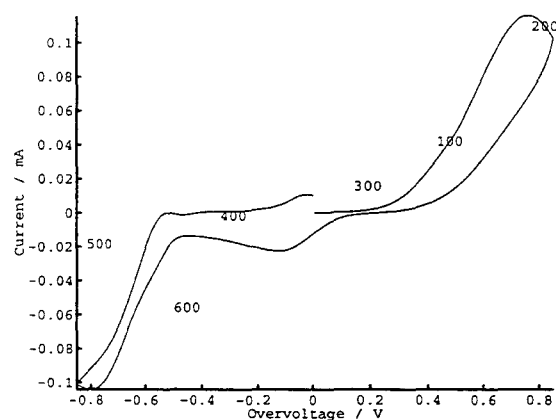
Note : dès le début du balayage sur  $O_3$ , l'absorbance de  $S_3^-$  diminue et la bande de  $S_6^{2-}$  se déplace vers les longueurs d'onde plus élevées : le polysulfure  $S_8^{2-}$  est formé sur  $O_3$ .



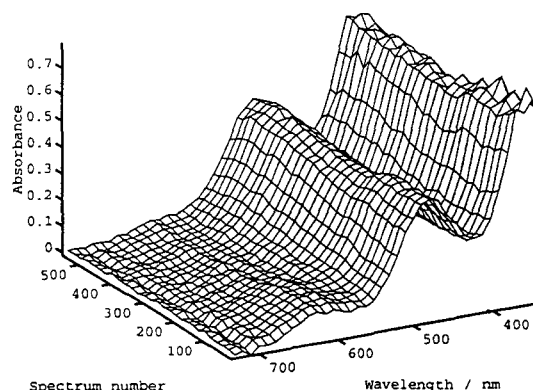
A :  $i = f(E)$ , 2 mV/s



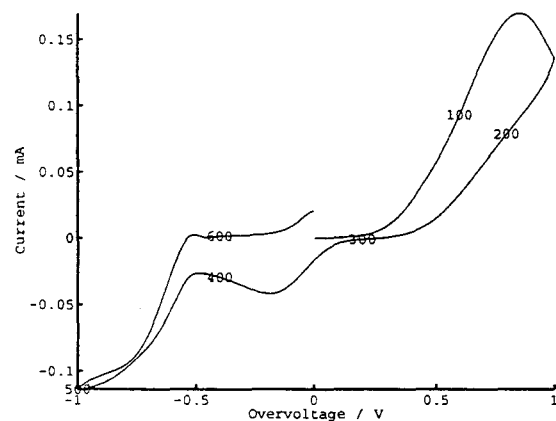
représentation des spectres sur  $O_3$ ,  $O_4$  et  $R_0$



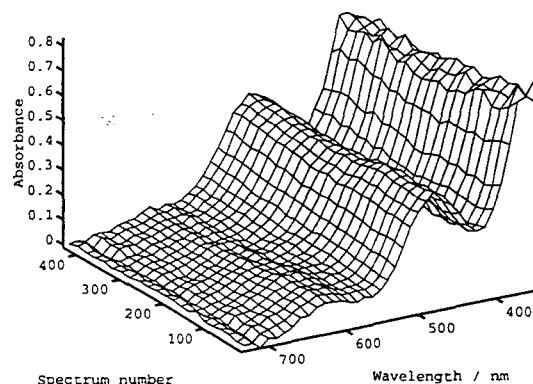
B :  $i = f(E)$ , 80 mV/s



représentation des spectres sur  $O_3$ ,  $O_4$  et  $R_0$



C :  $i = f(E)$ , 200 mV/s



représentation des spectres sur  $O_3$ ,  $O_4$  et  $R_0$

Fig. IV. 31 : expériences de spectroélectrochimie réalisées sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de couche mince à  $-40^\circ C$ . Etude de l'influence de la vitesse sur la variation des spectres d'absorption en départ anodique (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm) ;  $ET = 100$  ms ;  $PW = 5$  ms).

Note : dès le début du balayage sur  $O_3$ , l'absorbance de  $S_3^-$  diminue et la bande de  $S_6^{2-}$  se déplace vers les longueurs d'onde plus élevées : le polysulfure  $S_8^{2-}$  est formé sur  $O_3$ .

Lors du balayage sur  $O_4$ , les bandes d'absorption de  $S_{8\ell}^{2-}$  disparaissent et la solution se décolore totalement. En retour de balayage anodique, les bandes d'absorption caractéristiques de  $S_{8\ell}^{2-}$  et l'épaule de  $S_3^-$  à 617 nm réapparaissent sur  $R_0$  : ceci confirme bien que  $R_0$  est la réduction de  $S_{8c}$  (Fig. IV. 30a et IV. 31a).

Les expériences de spectroélectrochimie couplées à la microspectrométrie Raman montrent qu'à l'équilibre, les seules vibrations observées sont celles du DMF et du polysulfure  $S_3^-$ . Dès le début du balayage sur  $O_3$ , l'intensité des bandes caractéristiques de  $S_3^-$  diminue (Fig. IV. 32) et simultanément le niveau général des spectres décroît ce qui montre que l'un des polysulfures présents à l'équilibre ( $S_3^-$  ou  $S_6^{2-}$ ) est fluorescent : nous attribuons cette propriété à  $S_3^-$  parce que la longueur d'onde de l'excitatrice laser (632.8 nm) est proche de la longueur d'onde du maximum d'absorbance de  $S_3^-$  (617 nm). Sur  $O_4$ , aucune vibration autre que celles du DMF n'est observée. En retour de balayage anodique, les bandes de  $S_3^-$  et la fluorescence réapparaissent (cf. §. IV. 4) sur  $R_0$ .

Les résultats de spectroélectrochimie montrent donc que  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  sont consommés sur la vague  $O_3$  pour conduire à la formation du polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$ . La décoloration de la solution sur  $O_4$  confirme l'attribution de cette vague à l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  en  $S_{8c}$ . Ces observations sont identiques à celles réalisées sur les vagues  $R_0$  et  $O_4$  d'une solution  $S_8$ -DMF.

### IV. 7. 3. Discussion

Le mécanisme d'oxydation du polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$  ( $O_4$ ) en  $S_{8c}$  a déjà été discuté et nous ne reviendrons donc pas sur son interprétation (cf. IV. 4).

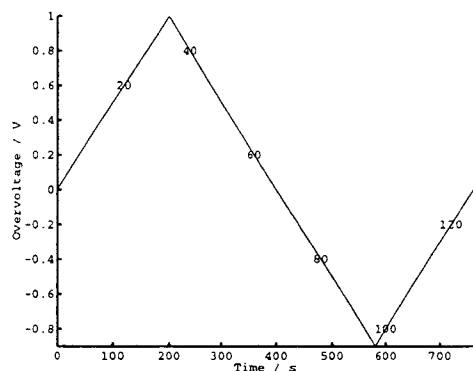
Nous allons maintenant montrer que la formation de  $S_{8\ell}^{2-}$  à partir de l'oxydation de  $S_6^{2-}$  est inévitable. Jusqu'à présent, l'interprétation des oxydations ( $S_3^{2-}$  et  $S_4^{2-}$ ) a fait intervenir des transferts monoélectroniques. Nous avons donc estimé qu'il est probable que cette oxydation se fait à un électron selon la réaction :



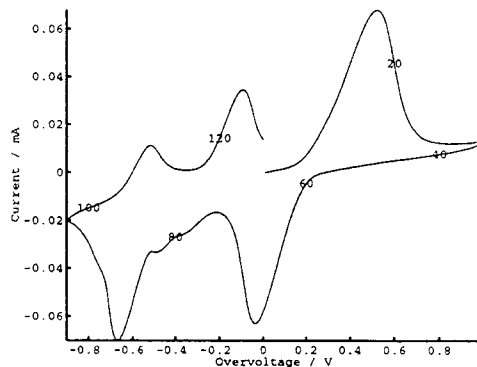
La non-réversibilité de  $O_3$  signifie que le polysulfure  $S_6^-$  se réarrange rapidement en solution pour conduire à  $S_{8\ell}^{2-}$ .

Nous avons montré que  $O_2$  est l'oxydation de  $S_4^{2-}$  selon :

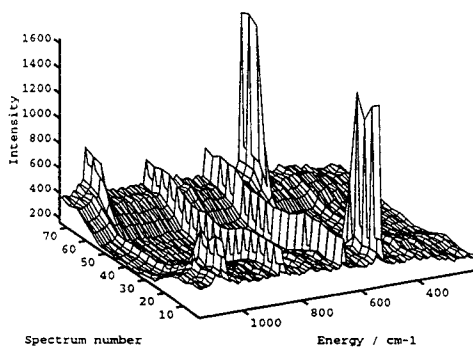




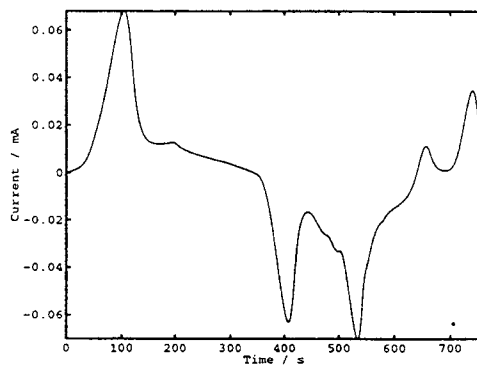
A : rampe de potentiel



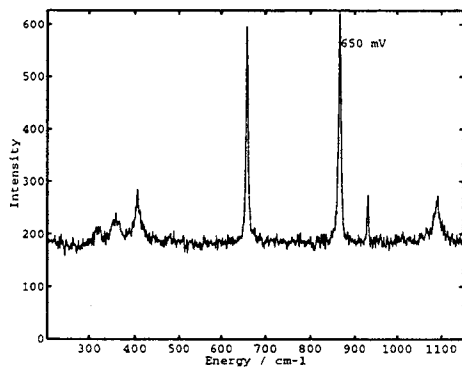
B : voltammogramme expérimental



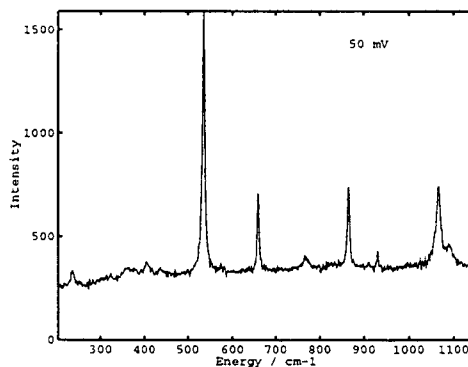
C : représentation des spectres sur  $O_3$ ,  $O_4$  et  $R_0$



D : représentation  $i = f(t)$



E : représentation du 45<sup>ème</sup> spectre



F : représentation du 65<sup>ème</sup> spectre

Fig. IV. 32 : expérience de spectroélectrochimie (voltampérométrie cyclique - microspectrométrie Raman) réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (10 mM) dans les conditions de couche mince ( $v = 5$  mV/s -  $\ell = 200$   $\mu$ m) à température ambiante (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm)).

Note : ces figures montrent qu'après  $O_3/O_4$ , la bande de  $S_3^-$  à  $535$   $cm^{-1}$  a disparu ; elle réapparaît dès le début du balayage sur  $R_0$ .



Lors de l'étude du mécanisme de la réduction du soufre, nous avons montré que  $O_4$  est l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  selon :



Les réactions thermodynamiques des couples  $S_{8\ell}^-/S_{8\ell}^{2-}$ ,  $S_6^-/S_6^{2-}$  et  $S_4^-/S_4^{2-}$  s'expriment alors suivant [23, 30-32, 34] :



La combinaison des équations ci-dessus et de la réaction de dismutation de  $S_6^{2-}$  (IV. 27) conduit à la réaction :



Cette réaction exprime globalement le réarrangement de  $S_6^-$  au voisinage de l'électrode. Comme l'équilibre de dissociation de  $S_{8\ell}^{2-}/S_4^-$  est fortement déplacé vers  $S_{8\ell}^{2-}$  et, comme  $S_{8\ell}^-$  conduit à ces potentiels à la formation de  $S_{8\ell}^{2-}$ , le réarrangement de  $S_6^-$  aboutit inévitablement à  $S_{8\ell}^{2-}$  (Eq. IV. 36). Il n'est donc pas nécessaire d'envisager un autre mode de réarrangement pour  $S_6^-$  parce que les réactions thermodynamiques du système imposent celui que nous proposons.

## IV. 8. ETUDE DE L'OXYDATION $O_\gamma$

### IV. 8. 1. Observations expérimentales

Une vague d'oxydation  $O_\gamma$  est présente en retour de balayage cathodique (après  $R_1$ ) entre la vague d'oxydation  $O_2$  et la vague  $O_3$  (Fig. IV. 33, IV. 34) mais n'est jamais observée en départ anodique direct.

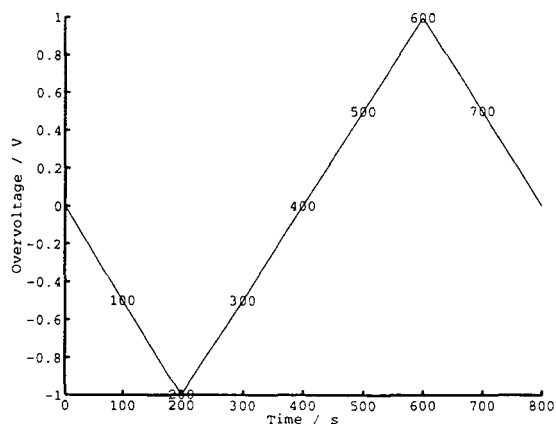
Son intensité est très faible en diffusion semi-infinie et elle est considérablement exaltée en couche mince (c'est à dire à faible vitesse de balayage). Cependant, dans les mêmes conditions de vitesse (en couche mince, Fig. IV. 21), son intensité diminue lorsque la température décroît. Ces caractéristiques montrent que les conditions expérimentales optimales pour observer  $O_\gamma$  sont les mêmes que pour observer  $R_\beta$  (couche mince, faible vitesse, température ambiante).

Les expériences de spectroélectrochimie montrent que, quelle que soit la température (+20 à -40°C), le balayage sur  $O_\gamma$  est responsable de l'augmentation brutale de l'absorbance de  $S_3^-$  à 617 nm (Fig. IV. 33c-f, IV. 34c-f). Les comportements spectroélectrochimiques sur  $O_3$  et sur  $O_\gamma$  sont donc opposés : sur  $O_3$ ,  $S_3^-$  disparaît alors que sur  $O_\gamma$  son absorbance augmente.

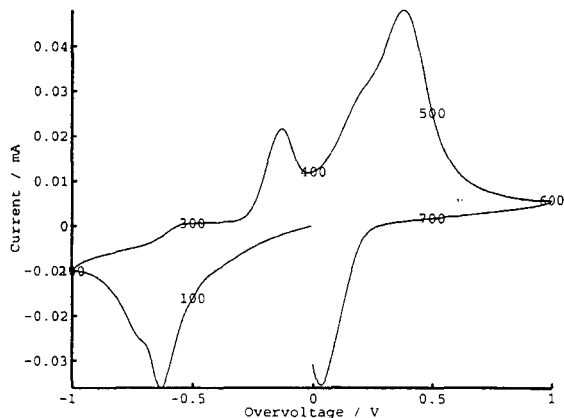
### IV. 8. 2. Discussion

D'après l'ensemble des propositions faites préalablement (cf. §. IV. 5), l'existence de la vague  $O_\gamma$  est surprenante : en effet, nos observations spectroélectrochimiques en couche mince montrent que la vague  $O_2$  est principalement responsable de la formation des espèces de degré d'oxydation -1/3 à température ambiante et de  $S_{8\ell}^{2-}$  à basse température. Aucune signature spectroscopique différente de celles de  $S_3^-$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_{8\ell}^{2-}$  n'a été mise en évidence lors de ce balayage. De plus, les seules caractéristiques spectrophotométriques et vibrationnelles différentes de celles de ces polysulfures, qui ont été identifiées avant  $O_2$ , sont attribuées à  $S_4^{2-}$ , qui s'oxyde sur  $O_2$ , et à un polysulfure plus réduit que  $S_3^{2-}$ , qui est majoritairement formé à température ambiante après  $R_\beta$  (cf. §. IV. 5). Il est alors peu vraisemblable d'attribuer  $O_\gamma$  à l'oxydation d'un polysulfure formé sur  $O_2$ .

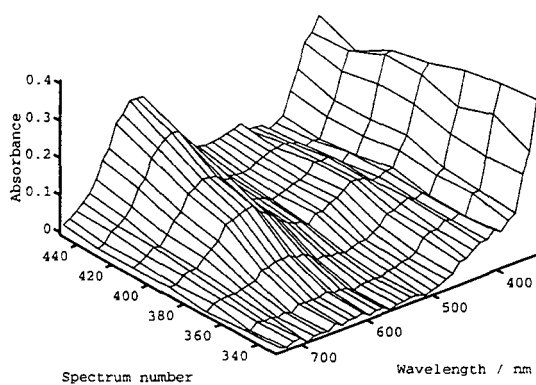
Rappelons qu'à température ambiante,  $O_1$  n'est pas observée en couche mince et que les spectres d'absorption ne varient pas sur  $O_1$  : le polysulfure  $S_3^{2-}$  n'est donc pas présent



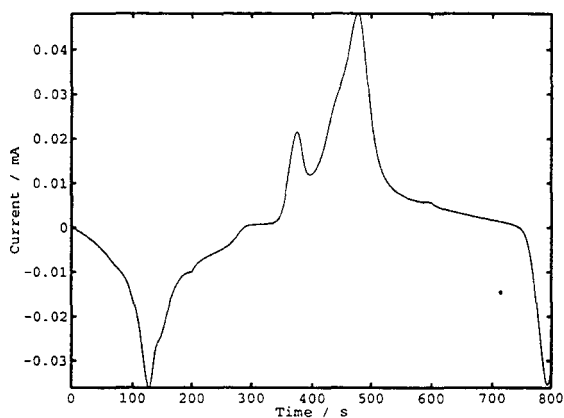
A : rampe de potentiel



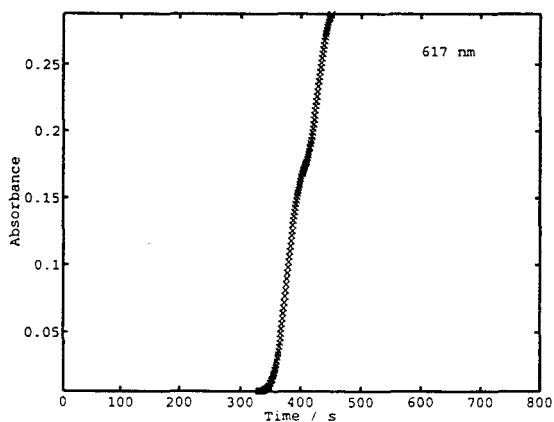
B : voltammogramme expérimental



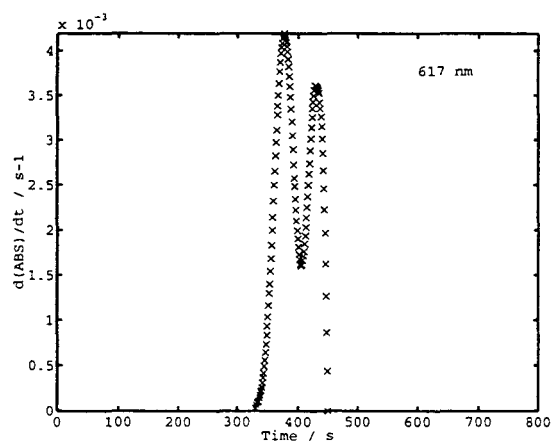
C : spectres enregistrés sur  $O_2$  et  $O_\gamma$



D :  $i = f(t)$

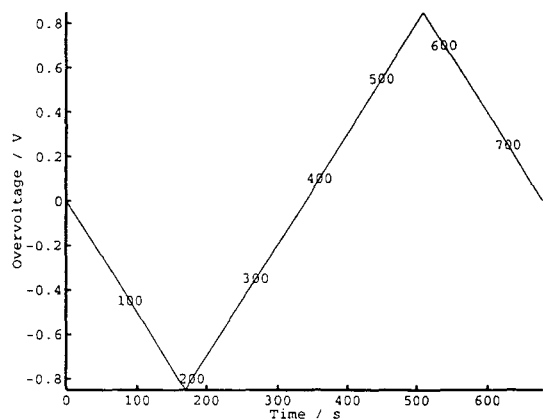


E : variation de A à 617 nm sur  $O_2$  et  $O_\gamma$

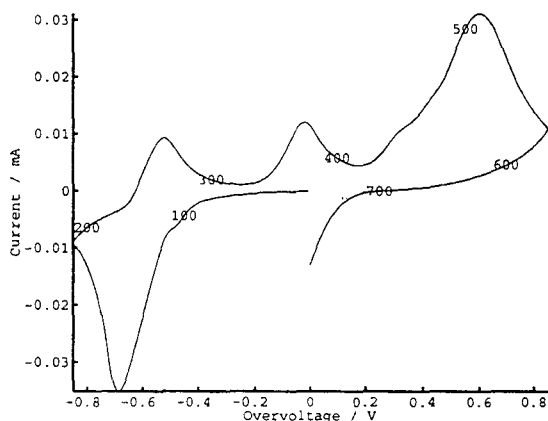


F : variation de  $dA/dt$  à 617 nm sur  $O_2$  et  $O_\gamma$

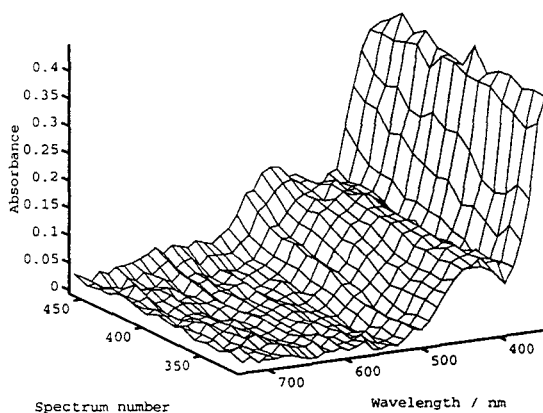
Fig. IV. 33 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de couche mince ( $v = 5 \text{ mV/s}$  -  $\ell = 100 \mu\text{m}$ ) à température ambiante (électrode de platine ( $\Phi = 5 \text{ mm}$ );  $ET = 100 \text{ ms}$ ;  $PW = 5 \text{ ms}$ ).



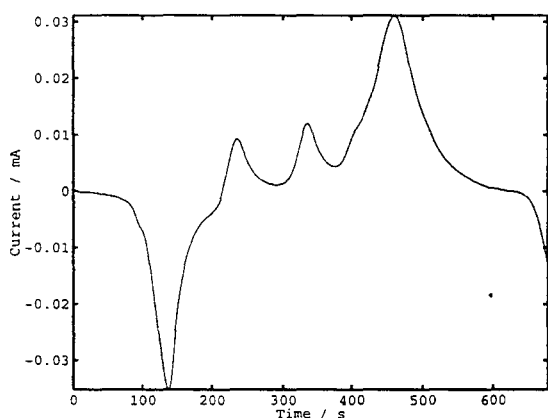
A : rampe de potentiel



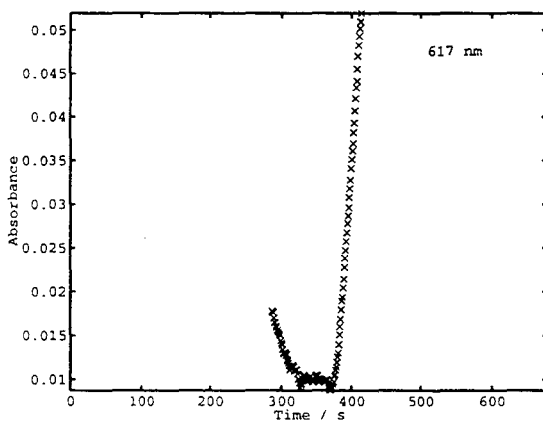
B : voltammogramme expérimental



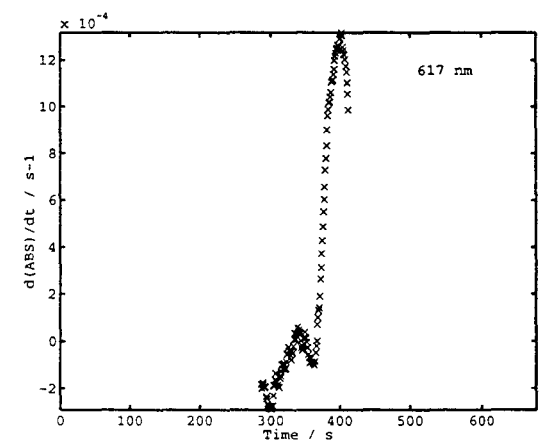
C : spectres enregistrés sur  $O_2$  et  $O_7$



D :  $i = f(t)$



E : variation de A à 617 nm sur  $O_2$  et  $O_7$



F : variation de  $dA/dt$  à 617 nm sur  $O_2$  et  $O_7$

Fig. IV. 34 : expérience de spectroélectrochimie réalisée sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF (5 mM) dans les conditions de couche mince ( $v = 5$  mV/s -  $\ell = 100$   $\mu$ m) à  $-40^\circ$ C (électrode de platine ( $\Phi = 5$  mm) ;  $ET = 100$  ms ;  $PW = 5$  ms).

dans la couche mince. Or, nous savons, qu'à cette température, la vague  $R_\beta$ , située à des potentiels inférieurs au potentiel de réduction de  $R_1$ , est responsable de la formation, par dismutation, d'au moins un polysulfure plus réduit que  $S_3^{2-}$  : nous l'avons attribué à  $S_2^{2-}$  qui est caractérisé par le front d'absorbance UV vers 350 nm. En retour de balayage cathodique (jusqu'au potentiel d'oxydation de  $O_2$ ), ce polysulfure est présent dans la couche de diffusion parce que le front d'absorbance à 350 nm n'évolue pas lors de ce balayage. La concentration de  $S_2^{2-}$  est d'autant plus élevée que la vitesse de balayage est faible ou que la température est élevée (c'est-à-dire lorsque  $O_\gamma$  est le plus intense) et nous constatons que la vague  $O_\gamma$  est la plus intense dans les mêmes conditions.

Nous proposons que cette oxydation  $O_\gamma$  est une conséquence de la formation du polysulfure plus réduit que  $S_3^{2-}$ . Deux hypothèses, qui ne sont pas contradictoires, mais complémentaires, sont envisageables. Ces hypothèses sont basées sur des conditions initiales différentes.

- La première interprétation est la suivante : nous avons proposé, au *paragraphe IV. 5*, que la formation de  $S_6^{2-}/S_3^-$  sur  $O_2$  pouvait être favorisée à température ambiante par la réaction :



Autrement dit, l'oxydation de  $S_4^{2-}$  conduit, à l'ambiante, à la formation de  $S_6^{2-}/S_3^-$  qui, par réaction avec  $S_2^{2-}$ , reforme  $S_4^{2-}$ . Dans cette perspective, le balayage en potentiel sur  $O_2$  contribue à la diminution de la concentration de  $S_2^{2-}$  et  $O_\gamma$  serait « l'oxydation retardée » de  $S_4^{2-}$  formée catalytiquement sur  $O_2$ .  $S_4^{2-}$  subsisterait alors dans la couche mince après  $O_2$  mais ne serait plus « renouvelée » suivant la *réaction IV. 28*. Cette hypothèse implique que les bandes d'absorption de  $S_4^{2-}$  soient encore observées lors du balayage sur  $O_2$ . Cependant, la bande de  $S_6^{2-}$  formée sur  $O_2$  peut masquer les éventuelles contributions de  $S_4^{2-}$  et il est alors difficile de distinguer les contributions de  $S_4^{2-}$  au spectre d'absorption enregistré après  $O_2$ . Cette première hypothèse doit donc être retenue.

- La seconde proposition que nous faisons suggère que le polysulfure  $S_2^{2-}$  n'ait pas totalement disparu sur  $O_2$ . Cette hypothèse peut raisonnablement être envisagée. Les expériences de spectroélectrochimie ont montré que, lorsque le polysulfure  $S_6^{2-}$ , produit sur  $O_2$ , s'oxyde en  $O_3$ ,  $S_{8\ell}^{2-}$  est formé. Ce polysulfure peu réduit (degré d'oxydation = -1/4) doit facilement réagir avec une espèce très réduite présente en solution. Il est donc possible d'imaginer que la réaction entre  $S_{8\ell}^{2-}$  et  $S_2^{2-}$  conduit à  $S_6^{2-}/S_3^-$  parce qu'à ces potentiels (potentiels supérieurs au

potentiel d'oxydation  $O_2$ ) les espèces stables en solution sont les polysulfures de degré d'oxydation  $-1/3$ . Le dédoublement  $O_\gamma/O_3$  peut alors s'expliquer par l'influence des cinétiques chimiques couplées au transfert électronique (mécanisme de type catalytique du second ordre [23]). Ainsi :



$S_6^-$  conduit à la formation de  $S_{8\ell}^{2-}$  (cf. §. IV. 7)



$S_4^{2-}$  va, soit s'oxyder à ces potentiels, soit réagir avec  $S_{8\ell}^{2-}$  pour redonner  $S_6^{2-}/S_3^-$  selon la réaction :



Ces deux interprétations expliquent l'existence de la vague  $O_\gamma$ , observable sur le voltammogramme, et la formation de  $S_6^{2-}/S_3^-$ , observable sur les spectres d'absorption. Nous retenons donc l'hypothèse selon laquelle  $O_\gamma$  est la conséquence d'une cinétique chimique qui fait intervenir l'existence d'un polysulfure très réduit ( $S_2^{2-}$ ). Ceci implique donc que  $S_2^{2-}$  soit non oxydable et que les espèces très réduites issues de la dismutation de  $S_3^{2-}$  disparaissent par réaction chimique avec des espèces peu réduites.

## IV. 9. SIMULATIONS NUMERIQUES

Nous venons de présenter les observations spectroélectrochimiques relatives aux vagues  $R_0$ ,  $R_1/O_1$ ,  $R_\alpha$ ,  $R_\beta$ ,  $R_p$ ,  $O_2$ ,  $O_3/O_4$  et les interprétations que nous en proposons.

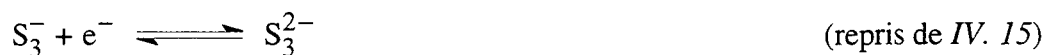
L'objectif de cette section est de confronter nos interprétations aux simulations numériques. Nos ajustements seront réalisés sur les voltammogrammes obtenus en diffusion semi-infinie. Il est, en effet, peu concevable, d'envisager directement l'ajustement des voltammogrammes expérimentaux en couche mince parce que ces conditions nécessitent de prendre en compte les cinétiques les plus lentes. Cependant, il est possible, après un ajustement obtenu en diffusion semi-infinie, de recalculer le voltammogramme avec les mêmes paramètres mais dans les conditions de couche mince.

Dans un premier temps (*cf.* §. IV. 9. 1), nous présentons les ajustements des voltammogrammes expérimentaux pour les vagues  $R_1/O_1$  et  $O_2$ , sur la base du mécanisme proposé dans le *paragraphe IV. 4 (Eq. IV. 15, 16 et IV. 23 à 27)*. Nous considérerons que le polysulfure  $S_3^{2-}$  n'est pas dismuté en solution (*cf.* §. IV. 9. 1). Nous montrons que le passage aux simulations en couche mince confirme l'observation de la vague  $R_\alpha$ , au pied de  $R_1$ .

Dans un second temps (*cf.* §. IV. 9. 2), nous allons simuler les différents mécanismes que nous avons proposés. Cette simulation et cet ajustement seront réalisés sur une solution  $Li_2S_6$ -DMF de concentration 10 mM à plusieurs vitesses de balayage (50 mV/s à 2000 mV/s) en départ cathodique et anodique mais ne sera validé qu'à 0°C parce que le nombre élevé de paramètres (> 40) à ajuster impose des temps de calcul prohibitifs (1 itération en 5 heures).

### IV. 9. 1. Simulation numérique de $R_1/O_1$ et $O_2$

Nous avons montré (§. IV. 5) que les observations relatives à  $R_1/O_1$  et  $O_2$  peuvent être interprétées par les équations :







Nous avons donc entrepris d'ajuster les voltammogrammes expérimentaux sur la base des 6 équations présentées ci-dessus mais n'avons pas pris en compte la dismutation de  $S_3^{2-}$  selon :



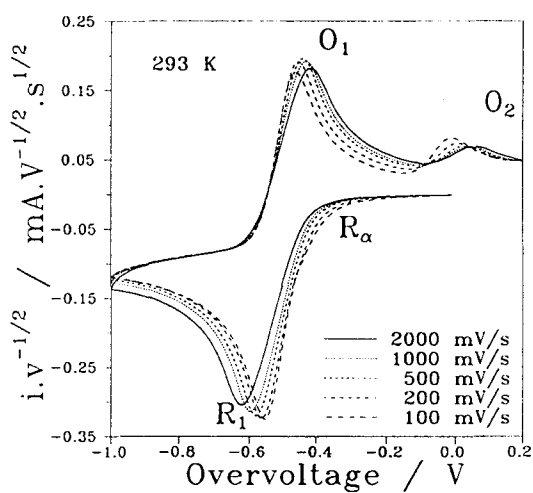
Cette équation a été utilisée pour expliquer une observation propre à la couche mince, c'est à dire la vague  $R_\beta$  (cf. §. IV. 5. 2). Le balayage en potentiel sur cette vague est responsable de la formation d'un polysulfure très réduit dont l'influence a été discutée auparavant (cf. §. IV. 5 et IV. 8). Cette dismutation est certainement lente et peut être négligée dans des conditions de diffusion semi-infinie.

Les figures IV. 35a, b comparent les résultats des ajustements aux voltammogrammes expérimentaux. Dans cette simulation, les coefficients de diffusion de chaque espèce ont été fixés à la même valeur pour chaque température. Par contre, les coefficients de transfert de charge ( $\alpha$ ) et le potentiel de  $S_4^-/S_4^{2-}$  ont été respectivement imposés à 0.5 et à 0 mV quelle que soit la température.

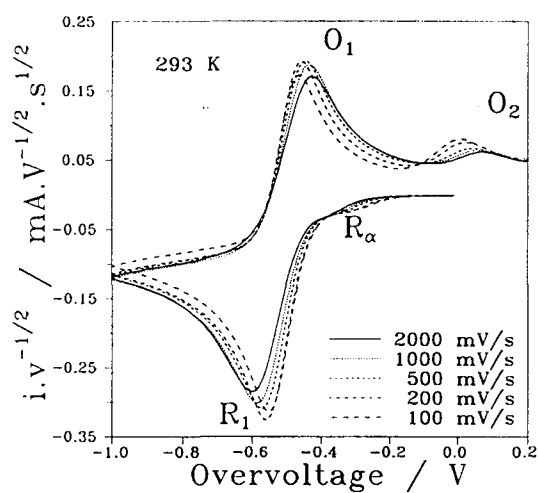
La constante d'équilibre de la réaction IV. 16 obtenue au moyen de cet ajustement est estimée à  $3 \cdot 10^{-2} M^{-1}$  (20°C) et est à comparer à la valeur déterminée par LEGHIE ( $4.2 \cdot 10^{-2} M^{-1}$ ) [6a, b], à la température ambiante, pour les solutions  $Li_2S_6$ -DMF, en absence d'électrolyte support. Les valeurs obtenues aux autres températures sont respectivement égales à  $7 \cdot 10^{-3} M^{-1}$  (0°C),  $1.4 \cdot 10^{-3} M^{-1}$  (-20°C) et  $2 \cdot 10^{-4} M^{-1}$  (-40°C).

De même, la constante d'équilibre entre  $S_{8\ell}^{2-}/S_4^-$  est ajustée à  $7.4 \cdot 10^{-9} M^{-1}$  à 20°C alors que LEGHIE et al. [6c] l'estiment à  $10^{-9} M^{-1}$  à la température ambiante. Enfin, la constante de dismutation de  $S_6^{2-}$  à 20°C (Eq. IV. 27) est de  $10^{-3}$  ce qui montre que  $S_6^{2-}$  est faiblement dismutée.

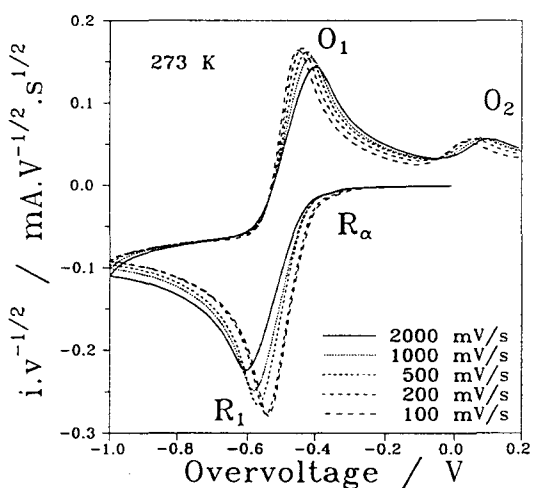
Nous avons alors envisagé de simuler, à partir des paramètres fixés par cet ajustement, les voltammogrammes en couche mince (Fig. IV. 36). La pré vague ( $R_\alpha$ ) est clairement mise en évidence sur les voltammogrammes simulés et son intensité diminue lorsque la température décroît. Cet effet confirme bien nos observations expérimentales. Le logiciel de simulation DIGISIM permet de visualiser les profils de concentration de chacune des espèces en solution. Cette option montre que les polysulfures  $S_3^-/S_6^{2-}$  sont produits sur la pré vague  $R_\alpha$  (figure non



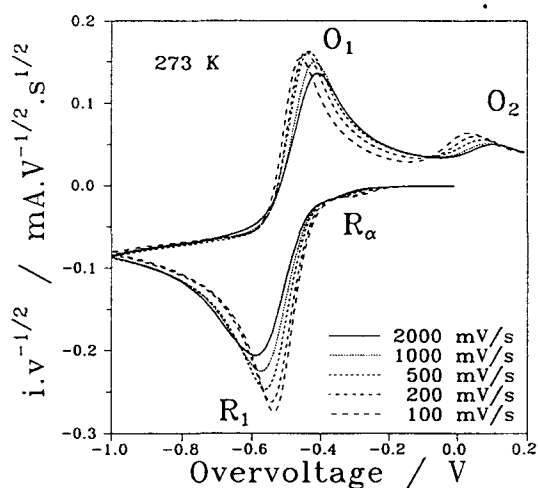
A : voltammogrammes expérimentaux



voltammogrammes ajustés

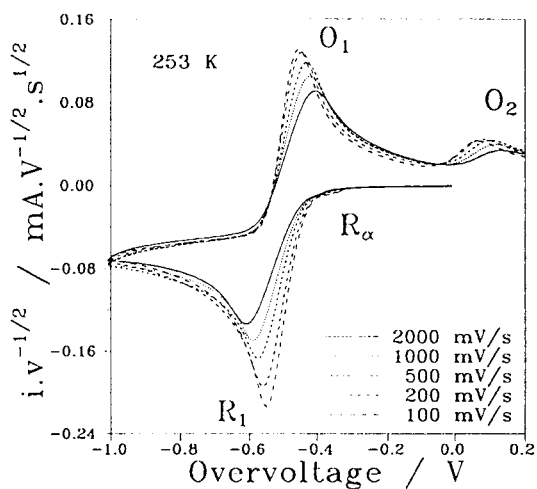


B : voltammogrammes expérimentaux

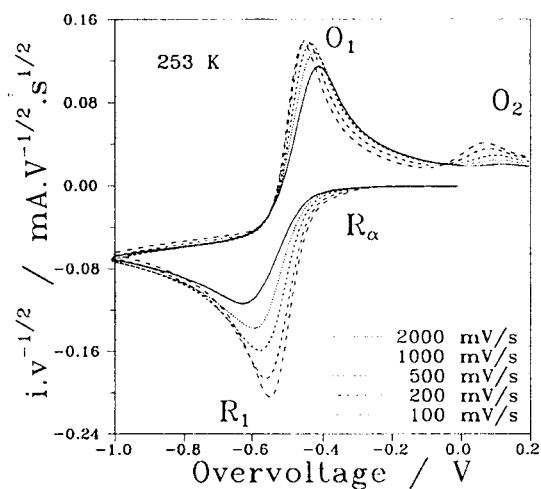


voltammogrammes ajustés

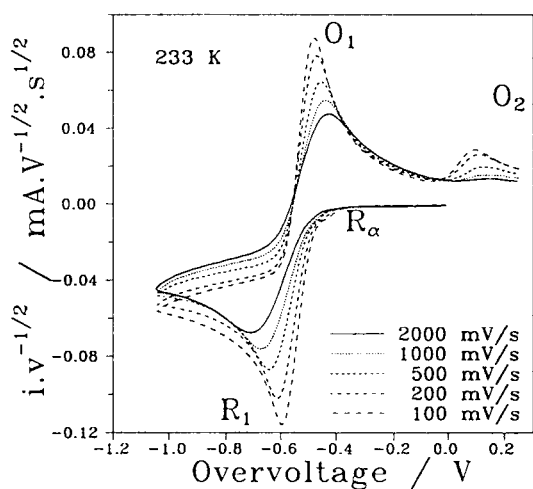
Fig. IV. 35a : voltammogrammes expérimentaux réalisés en diffusion semi-infinie sur une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (10 mM, électrode de platine (2 mm)) et les voltammogrammes ajustés correspondants. Etude réalisée à différentes températures (20°C et 0°C).



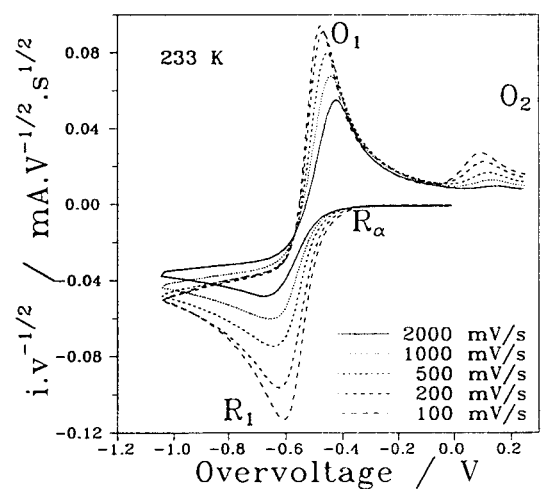
C : voltammogrammes expérimentaux



voltammogrammes ajustés



D : voltammogrammes expérimentaux



voltammogrammes ajustés

Fig. IV. 35b : voltammogrammes expérimentaux réalisés en diffusion semi-infinie sur une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (10 mM, électrode de platine (2 mm)) et les voltammogrammes ajustés correspondants. Etude réalisée à différentes températures ( $-20^\circ\text{C}$  à  $-40^\circ\text{C}$ ).

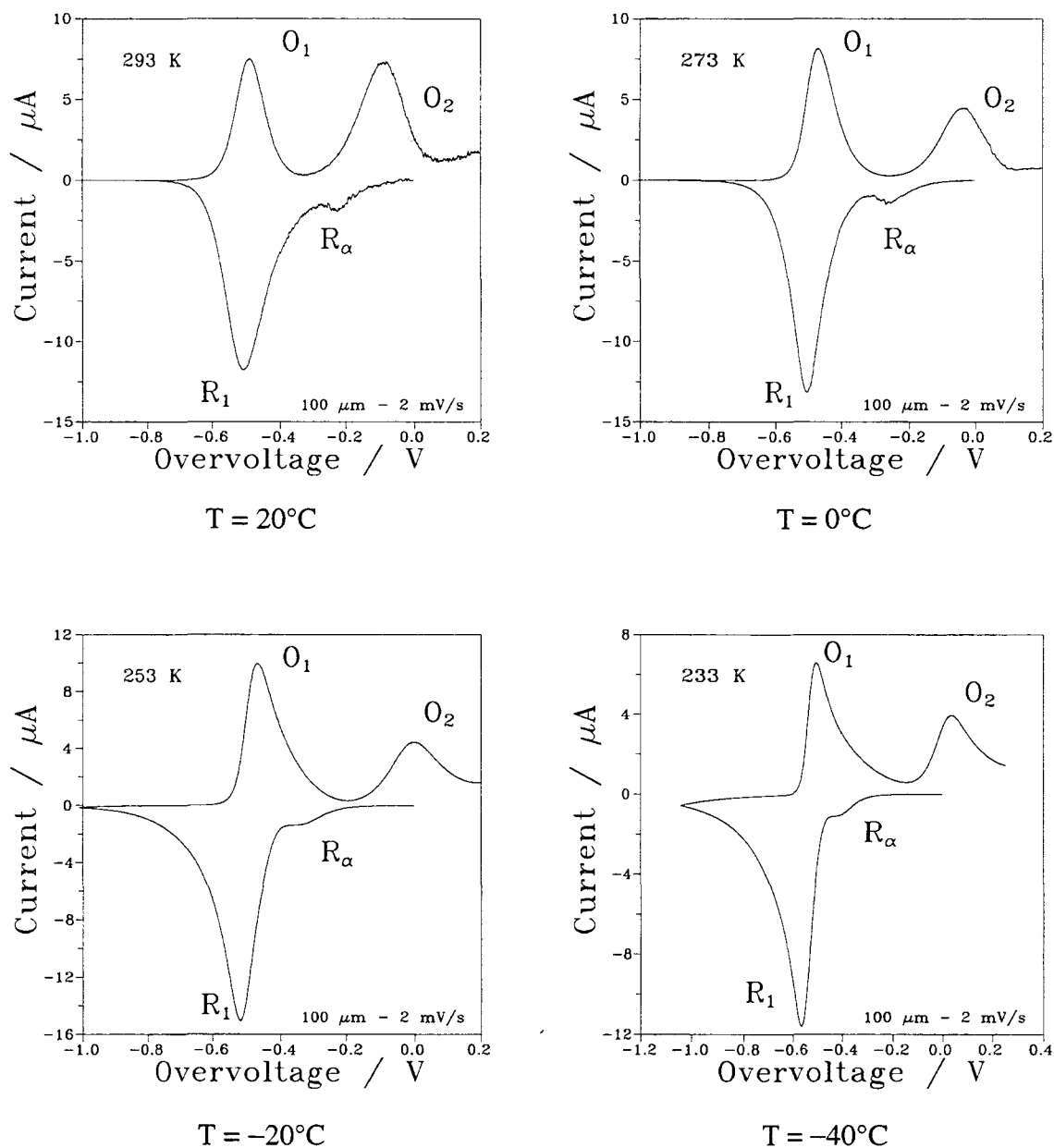


Fig. IV. 36 : voltammogrammes simulés et ajustés en diffusion semi-infinie et recalculés ensuite en couche mince pour une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (10 mM). Etude réalisée à différentes températures ( $20^\circ\text{C}$  à  $-40^\circ\text{C}$ ) dans les conditions suivantes :  $\ell = 100 \mu\text{m}$ ,  $\nu = 2 \text{ mV/s}$ .

Note : ces figures mettent clairement en évidence l'exaltation de la pré vague  $\text{R}_\alpha$  (ou  $\text{R}_p$ ) en départ cathodique (cf. Fig. IV. 21). La visualisation des profils de concentrations au moyen de DIGISIM met en évidence la formation des polysulfures  $\text{S}_6^{2-}$  et  $\text{S}_3^-$  lors du balayage sur cette vague.

montrée) comme les expériences de spectroélectrochimie nous l'ont montré. Ces observations valident indiscutablement les interprétations que nous avons proposées sur cette partie du voltammogramme.

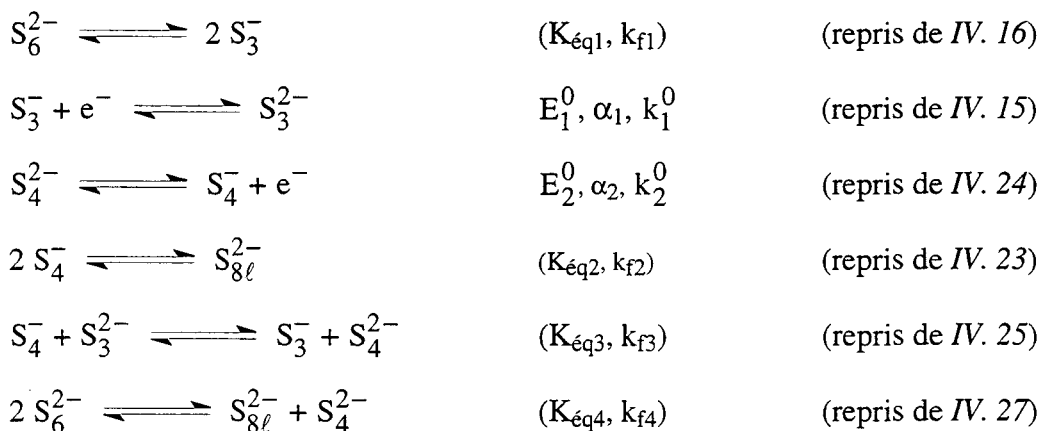
Par contre, la réversibilité de  $R_1$  est toujours observée à travers la vague  $O_1$ . Elle constitue une limite à notre modèle et peut, pour l'instant être qualitativement interprétée par l'influence de la dismutation des polysulfures, et notamment celle de  $S_3^{2-}$  qui n'a pas été prise en compte dans le modèle.

Nous allons maintenant présenter le résultat de la simulation globale du voltammogramme d'une solution  $Li_2S_6$ -DMF.

#### IV. 9. 2. Ajustement du voltammogramme d'une solution $Li_2S_6$ -DMF à 0°C

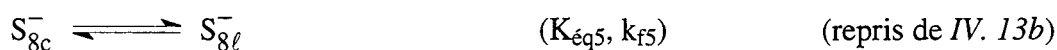
Cette étude reprend l'ensemble des mécanismes que nous avons présentés dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous rappelons les réactions chimiques et électrochimiques que nous avons pris en compte dans cette ajustement.

Nous venons de présenter le modèle qui rendait le plus justement compte des vagues  $R_1/O_1$  et  $O_2$ . Nous avons proposé :



La réduction du soufre (vague  $R_0$ ) a été examinée au *paragraphe IV. 3*. Nous avons montré que sa réduction conduit au polysulfure  $S_{8\ell}^{2-}$  qui est faiblement dismuté en  $S_6^{2-}/S_3^-$ . Une simulation numérique a été réalisée en négligeant cet équilibre de dismutation et nous avons proposé le mécanisme suivant :



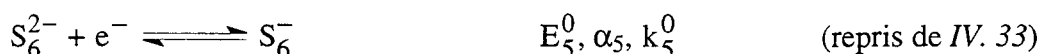


La vague  $R_\beta$ , observée en couche mince uniquement, est une conséquence de la dismutation des polysulfures plus réduits que  $S_6^{2-}/S_3^-$ . La non-réversibilité de  $R_1$  manifeste la dismutation de  $S_3^{2-}$  :



Toutefois, cette dismutation n'influence pas les résultats en diffusion semi-infinie et ne sera pas prise en compte dans cette simulation.

La vague  $O_3$  est l'oxydation monoélectronique de  $S_6^{2-}$  suivant :

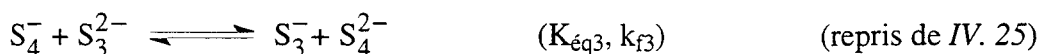
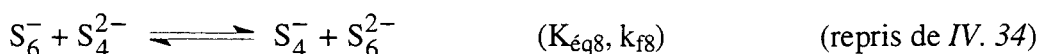
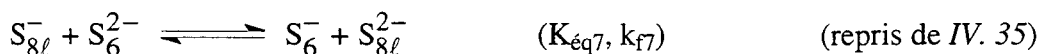
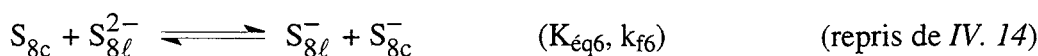


$S_6^-$  se réarrange ensuite rapidement en solution pour conduire à la formation de  $S_{8\ell}^{2-}$  comme nous l'avons vu au *paragraphe IV. 7*.

Ces interprétations impliquent l'existence de cinq couples redox dont le potentiel varie ainsi, d'après les observations expérimentales, confirmées par les ajustements :

$$E^\circ(S_{8\ell}^-/S_{8\ell}^{2-}) > E^\circ(S_6^-/S_6^{2-}) > E^\circ(S_{8c}^-/S_{8c}^{2-}) > E^\circ(S_4^-/S_4^{2-}) > E^\circ(S_3^-/S_3^{2-})$$

Ces potentiels imposent l'existence de quatre réactions thermodynamiques dont nous devons tenir compte. Ces réactions sont les suivantes :

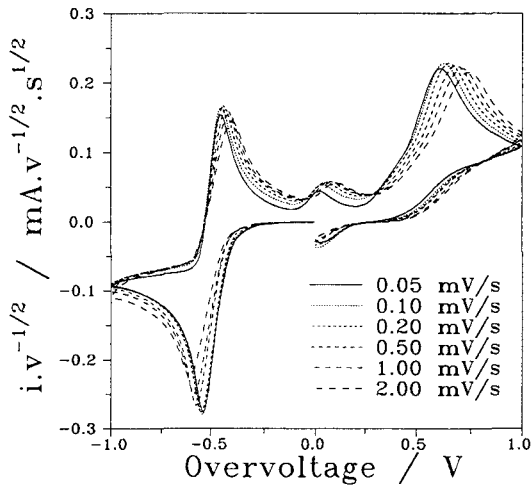


Ces réactions (ou les combinaisons linéaires de ces réactions) permettent de comprendre le mode de réarrangement de  $S_6^-$  en  $S_{8\ell}^{2-}$  et l'existence de la pré vague  $R_p$  : le mode de réarrangement de  $S_6^-$  en  $S_{8\ell}^{2-}$  sur  $O_3$  est ainsi déduit de la réaction  $2 S_6^- \rightleftharpoons S_4^- + S_{8\ell}^{2-}$ . Il est imposé par le potentiel des couples  $S_{8\ell}^-/S_{8\ell}^{2-}$ ,  $S_6^-/S_6^{2-}$  et  $S_4^-/S_4^{2-}$ .  $R_p$  est d'autre part

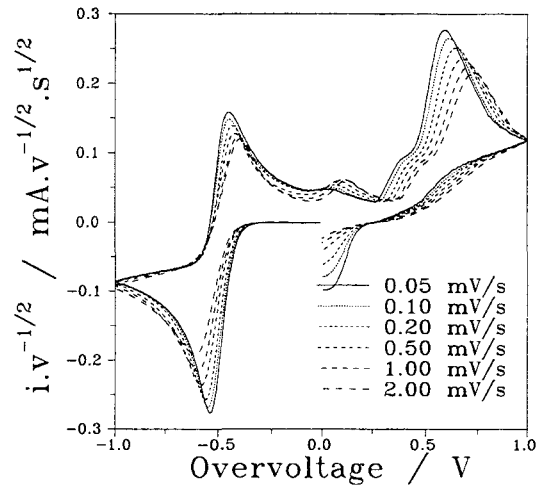
attribué à l'effet d'un mécanisme catalytique du second ordre imposé par le potentiel des couples redox de  $S_4^-/S_4^{2-}$  et  $S_3^-/S_3^{2-}$  qui fait intervenir l'équation IV. 25.

Il est important de noter que tous les travaux antérieurs expriment la dismutation globale de  $S_{8\ell}^{2-}$ , selon :  $S_{8\ell}^{2-} \rightleftharpoons S_6^{2-} + 1/4 S_8$ . Dans notre étude, nous ne faisons pas appel à cette équation puisqu'elle est imposée par la combinaison linéaire des équations (IV. 13a à c, IV. 14, IV. 33, IV 35). De même, la plupart des réactions développées dans les articles antérieurs se déduisent par combinaison linéaire des équations développées ci-dessus qui ne font intervenir que les dismutations, les dissociations et les réactions thermodynamiques imposées par le potentiel des couples redox.

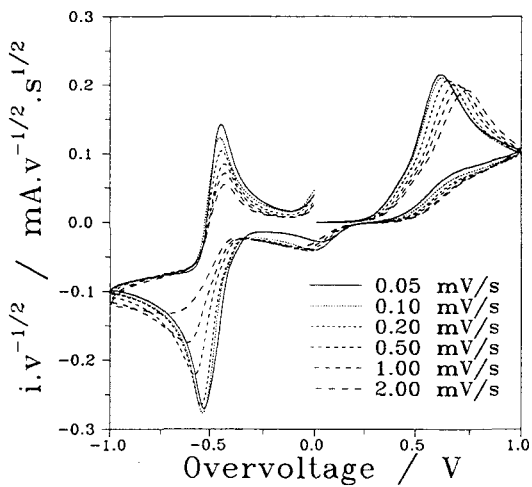
L'ajustement du voltammogramme des solutions  $Li_2S_6$ -DMF qui est comparé au voltammogramme expérimental (Fig. IV. 37) utilise les équations rappelées dans ce paragraphe. Seule, la valeur du coefficient de transfert électronique a été imposée à 0.005 cm/s. Tous les paramètres  $E_i^0$ ,  $\alpha_i$ ,  $k_i^0$ ,  $K_{\text{éqi}}$ ,  $k_{fi}$ ,  $D_i$  sont ajustés au cours de la simulation. Il est remarquable de retrouver les variations du courant en fonction de la vitesse de balayage pour les premières vagues rencontrées en départ anodique et cathodique. Les constantes d'équilibre des couples  $S_3^-/S_6^{2-}$  et  $S_4^-/S_{8\ell}^{2-}$  sont respectivement égales à  $7.4 \cdot 10^{-3}$  et  $2.5 \cdot 10^{-13} M^{-1}$  (à 0°C). et restent du même ordre de grandeur que celles calculées au paragraphe IV. 9. 1 et celles proposées par LEGHIE. Nous ne discuterons pas en détail les autres paramètres qui ont été jusqu'à présent ajustés. Les coefficients de diffusion se trouvent dans l'ensemble compris  $2 \cdot 10^{-6}$  et  $5 \cdot 10^{-5} cm^2/s$  ce qui correspond à des grandeurs raisonnables.



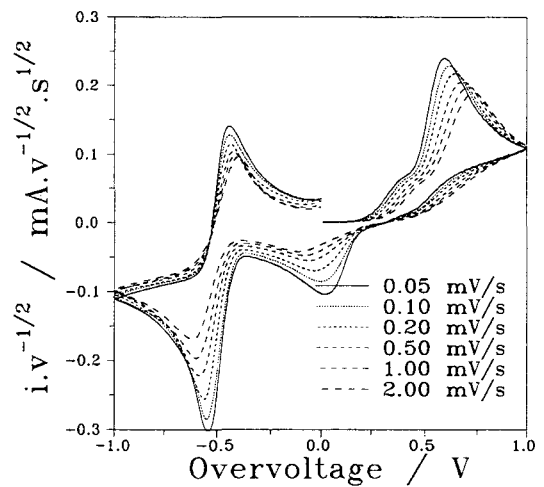
A : voltammogramme expérimental en départ cathodique



voltammogramme simulé en départ cathodique



B : voltammogramme expérimental en départ anodique



voltammogramme simulé en départ anodique

Fig. IV. 37 : ajustement du voltammogramme complet d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6$ -DMF (10 mM) à  $0^\circ\text{C}$  sur la base des équations rappelées dans le §. IV. 9. 2. Expériences réalisées en diffusion semi-infinie en fonction de la vitesse de balayage (électrode de platine (2 mm)).



#### IV. 10. CONCLUSION

Les mécanismes d'oxydoréduction que nous proposons dans ce chapitre permettent de donner une interprétation globale cohérente des vagues observées sur les voltammogrammes des solutions  $S_8$ -DMF et  $Li_2S_6$ -DMF.

Le mécanisme de réduction électrochimique du soufre a été ajusté et validé dans un large domaine de température et de vitesse de balayage. Cette simulation a été réalisée en négligeant la dismutation de  $S_{8\ell}^{2-}$  parce que les expériences de spectroélectrochimie montrent que cette dismutation est faible dans le domaine de concentration et de température étudié.

L'étude des solutions  $Li_2S_6$ -DMF montre que seul le polysulfure  $S_3^-$  se réduit en  $R_1$ . Une simulation numérique a permis de clarifier l'influence de la vitesse observée sur la vague de réduction à basse température. Cet effet a été attribué à la cinétique de dissociation de  $S_6^{2-}$  en  $S_3^-$ .

Nous avons identifié les différentes vagues d'oxydation ( $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  et  $O_4$ ) et caractérisé les polysulfures formés sur chacune d'entre elles : ces oxydations mettent en jeu les couples  $S_n^-/S_n^{2-}$  où les polysulfures  $S_n^{2-}$  sont oxydables et les radicaux  $S_n^-$  sont réductibles. Nous avons vu que les oxydations ( $O_2$ ,  $O_3$  et  $O_4$ ) sont, contrairement à  $O_1$ , irréversibles et par conséquent le mode de réarrangement de  $S_n^-$  sur ces vagues est rapide. Nous avons fait appel à des mécanismes simples qui font toujours intervenir les réactions caractéristiques des polysulfures (dismutation et dissociation). Ces résultats permettent alors d'expliquer simplement le processus de formation du soufre cyclique à partir de l'oxydation successive de chaque polysulfure.

Les expériences de spectroélectrochimie ont également été indispensables pour interpréter la pré vague observée sur les voltammogrammes d'une solution  $S_8$ -DMF. Cette pré vague est une conséquence de la réaction thermodynamique imposée par la position du potentiel des couples  $S_3^-/S_3^{2-}$  et  $S_4^-/S_4^{2-}$ .

Nous avons également montré que les voltammogrammes obtenus en couche mince présentent des différences importantes vis à vis des résultats de diffusion semi-infinie. Des nouvelles vagues d'oxydoréduction sont en effet mises en évidence en couche mince dans des conditions de température et de vitesse déterminées ( $R_\alpha$ ,  $R_p$ ,  $R_\beta$ ,  $O_\gamma$ ). Les expériences de spectroélectrochimie nous ont permis de suivre les variations des spectres d'absorption sur ces

vagues et d'apporter des interprétations qualitatives :  $R_{\beta}$  et  $O_{\gamma}$  ont ainsi été attribuées à des effets cinétiques et  $R_{\alpha}$  a pu être identifié à la pré vague  $R_p$  des solutions  $S_8$ -DMF.

Enfin, l'ajustement du mécanisme global au voltammogramme expérimental d'une solution  $Li_2S_6$ -DMF en départ cathodique et en départ anodique valide l'ensemble des propositions que nous avons faites. C'est la première fois qu'une telle étude est réalisée pour unifier la totalité des mécanismes d'oxydoréduction du soufre et des polysulfures en solvant non aqueux.

## IV. 11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. A. Ozin, *J. Chem. Soc., A*, (1969), 116.
- [2] C. Courty, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 273, (1971), 193.
- [3] D. W. Scott, J. P. Mc Cullough, *J. Mol. Spectr.*, 13, (1964), 313.
- [4] B. Meyer, *Sulfur, Energy and Environment*, Elsevier Amsterdam, (1977).
- [5] R. Steudel, D. Jensen, P. Göbel, P. Hugo, *Ber. Bunsengens. Phys. Chem.*, 92, (1988), 118.
- [6a] P. Leghié, *Thèse de doctorat*, n°1384, Lille, 1994.
- b P. Leghié, E Levillain, A. Lorriaux, J. P. Lelieur, à paraître dans *New J. Chem.*
- c E Levillain, P. Leghié, N Gobeltz, J. P. Lelieur, soumis pour publication.
- [7] R. D. Rauh, F. J. Shuker, J. M. Marston, S. B. Brummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, (1977), 1761.
- [8] F. Seel, H. Güttler, G. Simon, A. Wieckowski, *Pure and Appl. Chem.*, 49, (1977), 45.
- [9] D. R. Salahub, A. E. Foti, V. H. Smith Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, (1978), 7847.
- [10] S. Hunsicker, R. O. Jones, G. Ganteför, *J. Chem. Phys.*, 102, (1995), 5917.
- [11] R. P. Martin, W. H. Doub, J. L. Roberts, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 12, (1973), 1921.
- [12] J. Badoz-Lambling, R. Bonnaterre, G. Cauquis, G. Demange, *Electrochim. Acta*, 21, (1976), 119.
- [13] T. Fujinaja, T. Kuwamoto, S. Okazaki, M. Hojo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, (1980), 2851.
- [14] B. S. Kim, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 140, (1993), 115.
- [15] J. Paris, V. Plichon, *Electrochim. Acta*, 26, (1981), 1823.
- [16] M. W. Merritt, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 9, (1970), 211.
- [17] R. P. Bonnaterre, G. Cauquis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213, (1972).
- [18] H. Yamin, J. Penciner, A. Gorenshtein, M. Elan, E. Peled, *J. Power Sources*, 14, (1985), 129.
- [19] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, C. M. Gilbert, *Anal. Chem.*, 57, (1985), 166.
- [20] X. Nai-Xian, H. Yi-Xiang, *Acta Chim. Sinica*, 46, (1988), 631.
- [21] X. Nai-Xian, H. Yi-Xiang, *Acta Chim. Sinica*, 47, (1989), 227.
- [22] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*, Masson (Ed.), Paris, 1983.
- [23] M. Rudolph, *Physical Electrochemistry*, Principles, Methods and Applications, Ed I. Rubinstein., 1995.
- [24] G. Bossier, J. Paris, *New J. Chem.*, 19, (1995), 391.

- [25] Yamin, A. Gorenshstein, J. Penciner, Y. Sternberg, E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, 135, (1988), 1045.
- [26] M. Delamar, J. C. Marchon, *J. Electroanal. Chem.*, 63, (1975), 351.
- [27] M. G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, 56, (1984), 461.
- [28] M. G. Gritzner, J. Kuta, *Electrochim. Acta*, 29, (1984), 869.
- [29] W. H. Smith, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 76, (1977), 19.
- [30] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 127, (1981), 1.
- [31] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, 314, (1991), 13.
- [32] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, 338, (1992), 85.
- [33] J. H. Simpson, H. Y. Carr, *Phys. Rev. 2nd Ser.*, (1958), 1201.
- [34] D. H. Evans, *Chem. Rev.*, 90, (1990), 739.

CHAPITRE V : ETUDE DE L'OXYDATION DES POLYSULFURES  
DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

---

---

*V. 1. INTRODUCTION*

*V. 2. ARTICLE PUBLIE DANS J. ELECTROANAL. CHEM.*

*V. 3. COMPLEMENTS D'INTERPRETATION*

*V. 4. CONCLUSION*





---

## CHAPITRE V : ETUDE DE L'OXYDATION DES POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

---

### V. 1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons la publication parue dans *J. Electroanal. Chem.* intitulée : « *Electrochemical and spectroelectrochemical study of the oxidation of  $S_4^{2-}$  and  $S_6^{2-}$  ions in liquid ammonia* ». Aucune étude spectroélectrochimique n'avait jusqu'à présent été réalisée dans l'ammoniac liquide. Cet article ouvre donc la perspective d'étendre les expériences de spectroélectrochimie à des conditions expérimentales délicates (pression modérée, basses températures, atmosphère inerte).

L'ammoniac liquide est un solvant très particulier du soufre : la solubilisation réversible du soufre dans l'ammoniac liquide s'effectue par un mécanisme de dismutation redox alors qu'il se solubilise en conservant la structure cyclique de  $S_8$  dans le diméthylformamide. Des formes oxydées du soufre ( $S_4N^-$ ,  $S_3N^-$ ) et des formes réduites ( $S_6^{2-}$ ,  $S_3^-$ ) sont ainsi présentes dans une solution  $S_8-NH_3$  à l'équilibre.

Dès la mise en place de notre appareillage de spectroélectrochimie, nous l'avons utilisé pour étudier des solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac liquide. Ces solutions avaient déjà été étudiées dans notre laboratoire par des méthodes électrochimiques classiques. Dans sa thèse, *LEVILLAIN* (Thèse n° 928, Lille, 1992) a examiné les mécanismes d'oxydoréduction des ions polysulfures dans l'ammoniac en utilisant la voltampérométrie cyclique et la méthode des impédances électrochimiques. Il a identifié les vagues d'oxydoréduction et proposé pour chacune d'elles un mécanisme basé sur un transfert monoélectronique couplé à des réactions chimiques. Il montre que l'oxydation des polysulfures conduit à la formation de  $S_8$  dont la réduction est observée parce que sa solubilisation est lente. Toutefois, dans son travail, l'interprétation de l'oxydation des polysulfures s'est révélée difficile et n'avait pas été publiée. Nous avons donc voulu approfondir la compréhension de l'oxydation des polysulfures par la réalisation d'expériences de spectroélectrochimie et nous présentons nos résultats dans cette publication.

Nous montrons que l'oxydation de  $S_4^{2-}$  ( $O_2$ ) conduit à la formation des polysulfures de degré d'oxydation  $-1/3$  et nous proposons que l'oxydation de  $S_6^{2-}$  ( $O_3$ ) est responsable de

la formation de  $S_8^{2-}$ , bien que, à l'équilibre,  $S_6^{2-}$  est le polysulfure le moins réduit qui puisse exister dans l'ammoniac. Les études réalisées à différentes vitesses de balayage et différentes températures mettent en évidence la formation de soufre solide et le processus de solubilisation de  $S_8$  pour donner  $S_4N^-$ .

A travers cette étude, nous illustrons aussi la discussion présentée dans le *chapitre II* sur l'influence de la vitesse de balayage sur l'observation d'intermédiaires réactionnels. Nous verrons en effet que l'influence de la vitesse sur la variation des spectres d'absorption à  $-40^\circ\text{C}$  permet de mettre en évidence la formation de l'intermédiaire insoluble  $S_8$  à haute vitesse de balayage ( $\geq 50$  mV/s) et d'identifier son produit de dismutation  $S_4N^-$  à faible vitesse ( $\leq 10$  mV/s). Ces résultats sont confirmés à  $-20^\circ\text{C}$  et  $-60^\circ\text{C}$  : les basses températures ( $-60^\circ\text{C}$ ) stabilisent l'intermédiaire  $S_8$  quelle que soit la vitesse alors que le spectre d'absorption de  $S_4N^-$  est observé à  $-20^\circ\text{C}$  dans un plus large domaine de vitesse ( $\leq 100$  mV/s).

Dans ce chapitre, nous incorporons donc la publication parue dans *J. Electroanal. Chem.* (1996). Dans la conclusion, nous reviendrons sur les mécanismes électrochimiques qui ont été proposés dans cet article, pour préciser certaines interprétations.

## V. 2. ARTICLE PUBLIE DANS J. ELECTROANAL. CHEM.



# ELECTROCHEMICAL AND SPECTROELECTROCHEMICAL STUDY OF THE OXIDATION OF $S_4^{2-}$ AND $S_6^{2-}$ IONS IN LIQUID AMMONIA

E. Levillain, F. Gaillard, A. Demortier, J.P. Lelieur

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UPR 2631 CNRS)

Hautes Etudes Industrielles (HEI) 13 rue de Toul - 59046 Lille Cedex (France)

---

## **Abstract**

*The redox properties of polysulfide anions in non aqueous solvents were previously analyzed only as a by-product of the reduction of sulfur in non aqueous solvents and for instance, no direct study of the oxidation of these polysulfides has been investigated. The electrochemical study of solutions of lithium polysulfides ( $Li_2S_n$ ) or ammonium polysulfides ( $(NH_4)_2 S_n$ ) in liquid ammonia allows to study specifically the oxidation of  $S_4^{2-}$  and  $S_6^{2-}$  ions. This study has been conducted by using cyclic voltammetric experiments and, for the first time in liquid ammonia, time resolved spectroelectrochemical measurements coupling cyclic voltammetric and absorption spectra recording. These experiments have been performed versus concentration, temperature and the stoichiometry  $n$  of the solutions in order to determine the oxidation mechanisms.*

*It is shown that the oxidation of  $S_4^{2-}$  leads to the  $S_6^{2-}$  and  $S_3^-$  polysulfides. The oxidation of  $S_6^{2-}$  gives  $S_8^{2-}$ , unstable in liquid ammonia. However, the lifetime of  $S_8^{2-}$  allows to show that it can be oxidized into  $S_8$ , soluble in liquid ammonia. It is also shown that the solubilization process of  $S_8$  in liquid ammonia is slow enough to allow the observation of the reduction of  $S_8$ . The reduction wave of  $S_8$  has the characteristics associated with an insoluble species. The spectroelectrochemical experiments also display the solubilization process of sulfur ( $S_8$ ) in liquid ammonia and give evidence of the formation of  $S_4N^-$ , species resulting from this solubilization. The oxidation processes of polysulfides  $S_4^{2-}$  and  $S_6^{2-}$  are discussed.*

---

*A paraître au JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY*

## INTRODUCTION

Several studies have been dealing with the redox properties of sulfur and polysulfides in some non aqueous solvents (DMF, DMSO, Acetonitrile and THF) [1-12]. In most of these studies, the main objective was the understanding of the electrochemical reduction of sulfur, and the redox properties of polysulfides were analyzed as a by-product of the reduction of sulfur. No general results or considerations have been deduced about the redox characteristics of polysulfide anions.

In the physical chemistry of sulfur and polysulfides, liquid ammonia plays a special role : (i) liquid ammonia is the only solvent in which sulfur is solubilized via a reversible redox disproportionation process giving highly colored solutions because of species such as  $S_4N^-$  and  $S_3^-$  absorbing at 580 and 617 nm respectively [13] ; (ii) in liquid ammonia, the synthesis of alkaline polysulfides and ammonium polysulfides is easy, and their stoichiometry and concentration are easily controlled [13]. We have previously investigated sulfur and polysulfide solutions in liquid ammonia, using spectroscopic techniques [13]. This led to the determination of the nature of the species present in these solutions at the equilibrium state. Indeed, the dissociation and disproportionation reactions of a polysulfide ion  $S_n^{2-}$  (formal oxidation number =  $-2/n$ ) lead usually to the coexistence in solution of several polysulfide ions with different oxidation number.

The spectroscopic identification of polysulfide anions stabilized in liquid ammonia allowed the interpretation of the electrochemical reduction reactions in this solvent. Jehoulet et al. [14,15] investigated first the electrochemical behavior of  $Li_2S_4^-$  and  $(NH_4)_2S_4-NH_3$  solutions near the equilibrium potential, using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). These studies have been extended to  $Li_2S_n^-$  and  $(NH_4)_2S_n-NH_3$  solutions using EIS [16]. Recently, the reduction of  $S_6^{2-}$  and  $S_3^-$  and the oxidation of  $S_3^{2-}$  have been investigated through the CV study of  $Li_2S_6-NH_3$  solutions [17]. It was then shown that the reduction of  $S_3^-$  and  $S_6^{2-}$  occurs via monoelectronic processes coupled to homogeneous chemical reactions, as confirmed by numerical simulations [17].

The purpose of the present paper is to describe and interpret the electrochemical oxidation reactions of polysulfide ions in  $\text{Li}_2\text{S}_n$ - and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$  solutions, by using CV experiments in a wide experimental domain : stoichiometry, concentration and temperature. We shall be mainly dealing with the oxidation of  $\text{S}_4^{2-}$  and  $\text{S}_6^{2-}$ . This study has been made possible because : (i)  $\text{S}_4^{2-}$  is stable and only weakly disproportionated in  $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$  solutions [13] ; its relative concentration is highest in  $n=4$  solution, (ii)  $\text{S}_6^{2-}$ , very stable, is the least reduced polysulfide in liquid ammonia and (iii)  $\text{S}_5^{2-}$  cannot be studied because it has never been identified in this solvent, as a consequence of its complete disproportionation. It is the first study of the oxidation of  $\text{S}_4^{2-}$  and  $\text{S}_6^{2-}$  in a non aqueous solvent for a positive initial scan potential.

We also report spectroelectrochemical experiments coupling cyclic voltammetric experiments and the recording of absorption spectra in real time. This will be referred to as CV-AS. This is the first report of spectroelectrochemical experiments performed in liquid ammonia.

## EXPERIMENTAL

The  $\text{Li}_2\text{S}_n$ - and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$  solutions have been prepared as previously described [13]. Lithium nitrate ( $\text{LiNO}_3$ , Fluka 99,5 %), dried under vacuum at about  $100^\circ\text{C}$ , has been used as supporting electrolyte. Its concentration was always close to 1.8 M. The CV set-up, and the electrochemical cell used for the study of ammonia solutions have been described in previous papers [17]. The working electrode was a gold disk of 2 mm diameter. Tungsten rods ( $\text{Ø}=2\text{mm}$ ), chemically and electrochemically inert in liquid ammonia, were used as counter-electrode and as quasi-reference electrode. This use of a pseudo-reference electrode makes the realization of the electrochemical cell easier, and allows to run experiments under low pressure or under moderate pressure, according to the temperature of the cell. However, with this quasi-reference electrode, the potential waves are measured relatively to the equilibrium potential of the solution. The set-up used for the spectroelectrochemical experiments has been described recently [19]. These experiments have been performed in thin layer diffusion conditions, i. e. for a distance between the working electrode and

the optical window of the order of 200  $\mu\text{m}$ . This distance was chosen because the absorbance of these solutions is very high. However, the potential scan rate was selected between 5 and 100 mV/s.

The CV study of these solutions has been performed between  $-80$  and  $20^\circ\text{C}$ . The concentration of the solutions is chosen between 1 and 36 mM. For an easier description of the voltammograms, the redox waves have been named in the following way:  $R_1$  is the reduction wave of  $S_3^-$ ;  $O_1$  is the oxidation wave of  $S_3^{2-}$ . These symbols have been used previously [17]. For a positive initial scan potential (Figs. 1-2), three oxidation waves can be observed and are named  $O_2$ ,  $O_3$  and  $O_4$ . After a positive initial scan, a reduction wave named  $R_0$  is observed at a potential larger than that of  $R_1$ .

## RESULTS

The voltammograms of  $\text{Li}_2\text{S}_n^-$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n - \text{NH}_3$  solutions, for an initial scan in the positive direction from the equilibrium potential, display the same oxidation waves, but their intensity strongly depends on the stoichiometry  $n$  of the solutions, on the potential scan rate and on the temperature of the solution. The experimental voltammograms are not dependent on the acidity of these solutions, i.e. they are quite similar for lithium and ammonium solutions. All the results and the discussions of the present paper deal with neutral solutions ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ) as well as acidic solutions ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ). The observed voltammograms (Figs. 1-2) are composed of three oxidations waves ( $O_2$ ,  $O_3$  and  $O_4$ ) and of the reduction wave  $R_0$ . The oxidation waves  $O_2$ ,  $O_3$ , and  $O_4$  are all irreversible, whatever the temperature or the scan rate. We shall first describe the characteristics of the  $O_2$  wave, which will be assigned to the oxidation of  $S_4^{2-}$ . The mechanism of this oxidation will be discussed before the analysis of the  $O_3$ ,  $O_4$  and  $R_0$  waves.

### *THE $O_2$ WAVE IS THE OXIDATION OF $S_4^{2-}$*

The  $O_2$  wave is the first wave observed in the initial positive direction for all the investigated solutions but its intensity is maximum, and much larger, for  $\text{Li}_2\text{S}_4 - \text{NH}_3$  (Fig. 1). The spectroscopic studies (absorption, Raman and ESR spectra) have shown that  $S_4^{2-}$  is the major polysulfide species in

$\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  solutions, because  $\text{S}_4^{2-}$  is only weakly disproportionated in these neutral solutions [14]. Consequently,  $\text{O}_2$  must be assigned to the oxidation of  $\text{S}_4^{2-}$ . The characteristics of this wave are the following :

(i)  $\text{O}_2$  is irreversible at all temperatures and for all scan rates (Fig. 5).

(ii) It is observed that the  $\text{R}_1$  wave is enhanced in the reverse scan following the observation of  $\text{O}_2$  (Fig. 3), by comparison to the intensity of  $\text{R}_1$  observed for an initial scan in the negative direction. This enhancement of  $\text{R}_1$  means that the oxidation of  $\text{S}_4^{2-}$  leads to the formation of  $\text{S}_6^{2-}$ , which is in equilibrium with  $\text{S}_3^-$  following :



(iii) The  $\text{O}_3 / \text{O}_4$  waves are always observed at a potential more positive than that of  $\text{O}_2$  in the positive direction of the initial scan (Fig. 4).

(iiii) The intensity of  $\text{O}_2$ , in the reverse scan following  $\text{R}_1$  in the negative direction of the scan, is enhanced by comparison to the intensity of  $\text{O}_2$  observed in the positive direction of the initial scan.

During the spectroelectrochemical experiments with scan rates between 5 and 100 mV/s, the absorption spectra recorded through the scan of the  $\text{O}_2$  wave at  $-40^\circ\text{C}$  (Fig. 5) show that the absorption band near 415 nm, assigned to  $\text{S}_4^{2-}$  [13], shifts towards higher wavelengths, up to about 435 nm near the maximum of an absorption band of  $\text{S}_6^{2-}$  recorded in the same experimental conditions. At higher temperatures, the absorbance increases also at 610 nm. This is assigned to  $\text{S}_3^-$  [13] resulting from the dissociation equilibrium between  $\text{S}_3^-$  and  $\text{S}_6^{2-}$  (Eq. 1).

These experimental observations lead to the conclusion that the oxidation of  $\text{S}_4^{2-}$  gives rapidly the  $\text{S}_3^-$  and  $\text{S}_6^{2-}$  polysulfides.

***THE  $\text{O}_3$  WAVE IS THE OXIDATION OF  $\text{S}_6^{2-}$***

The  $O_3$  wave is the first intense wave observed in  $Li_2S_6-NH_3$  solutions for an initial scan in the positive direction (Fig. 6). It must be noted that a very weak  $O_2$  wave is observed in these solutions, indicating a very weak disproportionation of  $S_6^{2-}$ , which allows to consider that, in  $Li_2S_6$  solutions,  $S_6^{2-}$  and  $S_3^-$  can be practically considered as the only polysulfides in solution. The  $O_3$  wave must therefore be assigned to the oxidation of  $S_6^{2-}$ . It could be thought that  $O_3$  wave could be assigned to the oxidation of  $S_3^-$ , leading to  $S_3$  and therefore to  $S_8$  or  $S_{n,am}$  [The species  $S_{n,am}$ , different from  $S_8$ , is the stable form of sulfur at the zero state of oxidation in liquid ammonia. In  $S_{n,am}$ , the n subscript is the number of sulfur atom in this species, but the value of n has not yet been clarified. The am subscript indicates the interaction of this species with the solvent]. It will be shown in the discussion section that the hypothesis of this oxidation must be dropped. The experimental observations are the following :

(1) The  $O_3$  wave is irreversible, for all temperatures and scan rates (Fig. 6).

(2) The  $O_3$  wave is observed for all temperatures, down to  $-80^\circ C$  (Fig. 6), and must therefore be assigned to the oxidation of  $S_6^{2-}$ , because at  $-80^\circ C$ , the concentration of  $S_3^-$ , can be considered as negligible [17]. It should be noted that the kinetic constant for the dimerisation of  $S_3^-$  is high [17]. Consequently, the oxidation of  $S_6^{2-}$ , at room temperature, will lead the concentration of  $S_3^-$  towards zero near the electrode, as a consequence of the shift of the dissociation equilibrium (Eq. 1). This explain that there is no experimental indication of an oxidation of  $S_3^-$  occurring at a potential distinct from that of  $S_6^{2-}$ .

Several spectroelectrochemical experiments have been performed at temperatures between  $-60^\circ C$  and  $+15^\circ C$ , and for various scan rates. The following experimental observations have been made in relation with the potential scan through  $O_3$ .

(1) The maximum of the absorption band located at 435 nm shifts towards 465 nm (an absorption band appears near 375 nm simultaneously), and its absorbance increases continuously

when scanning through  $O_3$ , for all investigated temperatures. This effect can be observed for scan rates up to  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figs. 7-8). For higher scan rates, the signal to noise ratio is too weak.

(2) For temperatures above  $-20^\circ \text{ C}$  (spectra not shown), an increase of the absorbance at  $610 \text{ nm}$  assigned to  $S_3^-$ , is observed during high scan rates through  $O_3$ , but for slow scan rates, this increase is followed by the disappearance of this band.

The assignment of the absorption band located near  $465 \text{ nm}$  must be discussed. Dubois et al. [13] have shown that, during the solubilization of  $S_8$  in liquid ammonia,  $S_3N^-$  absorbs at  $465 \text{ nm}$ . This could lead us to assign this band to  $S_3N^-$ , which would originate as discussed below, from the solubilization of sulfur resulting from the oxidation of polysulfides. However, the  $S_3N^-$  species should be observed together with  $S_4N^-$  absorbing near  $580 \text{ nm}$  [13]. In our experiments, the absorption spectra do not display the presence of  $S_4N^-$  and this hypothesis must be dropped. Furthermore, it seems also quite unlikely to oxidize  $S_6^{2-}$  into  $S_3N^-$ . The band located near  $465 \text{ nm}$  must therefore be assigned to a polysulfide, which cannot be a polysulfide observed in the equilibrium state of these solutions. The wavelength of the maximum of the visible absorption band of  $S_n^{2-}$  increases with  $n$  [13]. By extrapolation of the variation of the wavelength of the maximum with  $n$  (fig. 9) [18], this band is assigned to  $S_8^{2-}$ . It is clear that  $S_8^{2-}$  cannot be observed in liquid ammonia in the equilibrium state of solutions [13], but its lifetime as a transient species allows its observation during the oxidation of  $S_6^{2-}$ .

#### *CHARACTERISTICS OF WAVES $O_4$ AND $R_0$*

The observation of  $O_4$  is always associated with that of  $O_3$ , with a strong overlap. The  $O_4$  wave has two electrochemically important characteristics :

(i) At room temperature, the shape of  $O_4$  is typical of a solution process and leads, in the reverse scan to observe the reduction wave  $R_0$  (Fig. 6).

(ii) At low temperature ( $213 \text{ K}$ ), the shape of  $O_4$  becomes triangular when the potential scan rate decreases (Fig. 6). The  $R_0$  wave is then observed at potentials lower than for room temperature

experiments, and its profile suggests that one is dealing with the reduction of an insoluble species (Fig. 6), or with the blocking of the electrode. Consequently, the oxidation wave  $O_4$  leads to a species either insoluble or slowly soluble in liquid ammonia.

In order to have a broad experimental basis to interpret  $O_4$ , spectroelectrochemical experiments have been performed during the potential scan through  $O_4$  in a wide range of temperatures and potential scan rates. The experimental observations are strongly temperature dependent and can be summarized in three essential points :

(i) At  $-60^\circ\text{C}$ , in the potential scan range between 5 and  $100\text{ mVs}^{-1}$  for which satisfactory absorption spectra can be recorded, the absorbance level increases in the whole spectral domain (375-850 nm) as soon as the potential is scanned through  $O_4$  (Fig. 10). This offset masks most of the absorption bands. Several works [20-22], mainly related to the formation of a film, have shown that when an electrode is covered by a film or an insoluble chemical species, the average absorbance level increases in a wide wavelength range. These observations are quite similar to ours. It must also be said that this average absorbance level decreases during the scan through  $R_0$ , i.e. in the reverse scan.

(ii) At  $-40^\circ\text{C}$ , similar experiments show that for low scan rates ( $\sim 10\text{ mVs}^{-1}$ ), the absorption band near 460 nm decreases and shifts towards smaller wavelengths (420 nm) while a new intense absorption band appears at 580 nm (Fig. 11) which must be assigned to  $S_4N^-$ , as indicated above. At  $-40^\circ\text{C}$ , the increase of the absorbance level is not observed during the scan through  $O_4$  for scan rates of the order of  $10\text{ mVs}^{-1}$ , but such an increase can be detected for scan rates of  $50\text{ mVs}^{-1}$  or higher (Fig. 12).

(iii) At  $-20^\circ\text{C}$ , similar observations are made for low scan rates (5 to  $50\text{ mVs}^{-1}$ ). The scan through  $O_4$  leads to a fast decrease of the absorption band located at 460 nm which shifts towards smaller wavelengths ( $\sim 430\text{ nm}$ ), and simultaneously a band appears at 580 nm (Fig. 8). The general increase of the absorbance level can be detected for a scan rate of  $100\text{ mVs}^{-1}$  or above.



## DISCUSSION

Sulfur is highly soluble in liquid ammonia although the solubilization process is very slow, even at room temperature [13]. The solubilization is a redox disproportionation process which is described by the following equations :



where n is the number of sulfur atoms in the species.

It must be recalled that in the equilibrium state of these solutions a large fraction of sulfur remains in the zero oxidation number state under a form noted  $S_{n,am}$ , different from  $S_8$ .

This solubilization leads to an oxidized form of sulfur,  $S_4N^-$ , absorbing at 580 nm with an extinction coefficient of  $16000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Another oxidized form of sulfur,  $S_3N^-$  in equilibrium with  $S_4N^-$ , absorbing at 465 nm with an extinction coefficient of  $6500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  has been identified in the equilibrium state of these solutions, in concentration much lower than that of  $S_4N^-$  [13].

The experimental observations relative to the oxidation wave  $O_4$  lead to the conclusion that cyclic sulfur  $S_8$  is the product of the oxidation process of  $S_8^{2-}$ . The reduction wave  $R_0$  is the reduction wave of  $S_8$ . The assignment of  $R_0$  to the reduction of  $S_8$  is also supported by the strong similarity of  $R_0$  with the reduction of  $S_8$  in non aqueous solvents such as DMF [7]. The  $O_4$  wave is therefore the oxidation of  $S_8^{2-}$  leading to  $S_8$ . The observation of the wave  $R_0$  and of the absorption band of  $S_4N^-$  show that there is a kinetic competition between the solubilization of  $S_8$  and the potential scan rate. We shall not discuss in the present paper the oxidation mechanism of  $S_8^{2-}$  to  $S_8$ , which involves the transformation of a linear species into an insoluble species.

As a consequence of the observed non reversibility of the  $O_2$  and  $O_3$  waves, it can be concluded that the species resulting from the oxidation of  $S_4^{2-}$  and of  $S_6^{2-}$  respectively decompose very rapidly, or reacts with  $S_4^{2-}$  or  $S_6^{2-}$  which are the major species diffusing towards the electrode.

First of all, we discard the hypothesis that  $O_2$  or  $O_3$  waves could be a two electron oxidation. This mechanism would lead to the formation of  $S_4$  or  $S_6$  which should be transformed into  $S_8$  or  $S_{n, am}$  and this process would lead to the observation of  $S_4N^-$  at high temperature and low scan rates. These species are not observed during the scans through  $O_2$  and  $O_3$ . This argument can also be used to discard the possible monoelectronic oxidation of  $S_3^-$  through the  $O_3$  wave.

Since these arguments defavor a bielectronic oxidation mechanism of  $S_4^{2-}$ , we shall now consider a monoelectronic process :

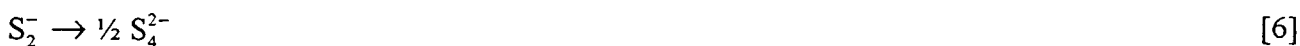


Following this oxidation, several mechanisms can be considered to lead to  $S_6^{2-}$  and  $S_3^-$ . First of all, the experimental data do not suggest that  $S_4^-$  could react with  $S_4^{2-}$ . If that would be the case, the intensity of the  $O_2$  wave should decrease when the potential scan rate decreases and such a variation is not experimentally observed. Several reactions can be considered following the formation of  $S_4^-$  :

(i) The  $S_4^-$  radical is unstable and decomposes following :



$S_2^-$ , never identified in liquid ammonia, could dimerize to give  $S_4^{2-}$  :



With this hypothesis,  $S_6^{2-}$  can result from the reaction of  $S_4^{2-}$  with  $S_2$  :



Such a reaction results from the diffusion of  $S_2$  from the electrode and of the diffusion of  $S_4^{2-}$  towards the electrode.

(ii) Another mechanism could be based on the dimerization of  $S_4^-$  :



followed by the reaction between the diffusing species  $S_8^{2-}$  and  $S_4^{2-}$  :



The  $S_8^{2-}$  ion of Eq. 8 could also disproportionate following :



It has been shown above that the experimental data suggest that  $S_8^{2-}$  is observed in liquid ammonia as a transient species. However, this species has not been observed through  $O_2$  wave. Therefore, we are led to the conclusion that the production of  $S_6^{2-}$  during the scan through  $O_2$  wave comes from the oxidation of  $S_4^{2-}$  by the reaction of  $S_8^{2-}$  with  $S_4^{2-}$  (Eq. 9), and/or from the reaction of  $S_2$  with  $S_4^{2-}$  (Eq. 7).

Similarly to the oxidation of  $S_4^{2-}$  (wave  $O_2$ ), it can be argued that the oxidation of  $S_6^{2-}$  is not a bielectronic process. We shall only consider a monoelectronic process :



As mentioned above, the equilibrium between  $S_6^{2-}$  and  $S_3^-$  does not influence the intensity of  $O_3$  because  $S_3^-$  increases the amount of  $S_6^{2-}$  which can be oxidized through the shift of the equilibrium.

The spectroelectrochemical experiments suggest that the oxidation of  $S_6^{2-}$  gives  $S_8^{2-}$ . This can be interpreted in several ways. Let us first assume that  $S_6^-$  is an unstable species which decomposes rapidly. A « symmetric » decomposition of  $S_6^-$  into  $S_3^-$  and  $S_3$  is unlikely because this would lead to  $S_8$  or  $S_{n,am}$  and to observe the wave  $R_0$ . The decomposition of  $S_6^-$  can occur following :



The dimerization of  $S_4^-$  leads to  $S_8^{2-}$ , as mentioned for the oxidation of  $S_4^{2-}$  (Eq. 8). The unstable  $S_8^{2-}$  should disappear by complete disproportionation (Eq. 10). Such a disproportionation gives, as more reduced species,  $S_6^{2-}$  and  $S_3^-$ , as indicated by the experimental data. It can therefore

be considered that  $S_6^{2-}$  is oxidized by a monoelectronic process giving  $S_6^-$ , which decomposes unsymmetrically, leading to  $S_8^{2-}$ .

## CONCLUSION

The present work deals mainly with the oxidation of  $S_4^{2-}$  and  $S_6^{2-}$  in liquid ammonia. If the characteristics of the oxidation of  $S_3^{2-}$ , previously investigated [17] are taken into account, it can be concluded that the oxidation potential of  $S_n^{2-}$  increases with  $n$ , and that the oxidation of each polysulfide anion can be interpreted by a monoelectronic process coupled with homogeneous chemical reactions. There is no specific oxidation wave of  $S_3^-$ , which disappears during the scan through  $O_3$  wave via the fast dimerization of  $S_3^-$  into  $S_6^{2-}$ . These interpretations have been made possible because stable species in polysulfide and sulfur solutions were previously identified by spectroscopic studies.

This paper also shows that liquid ammonia is quite different from solvents such as DMF or DMSO relatively to the solubilization of sulfur. The spectroelectrochemical experiments show the formation of solid species during the oxidation of  $S_8^{2-}$  ion and, by the observation of  $S_4N^-$ , the attribution of this solid species to  $S_8$ .

Finally, the spectroelectrochemical experiments give very useful additional informations for the understanding of the electrochemical data.

## ACKNOWLEDGMENTS

*One of the authors (FG) wishes to thank the CNRS and the Région Nord - Pas de Calais for granting him a doctoral scholarship.*

## FIGURES CAPTIONS

### Fig. 1

Voltammogram of a  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  solution (36 mM) for a gold electrode ( $0.0314 \text{ cm}^2$ ) at  $T= 0^\circ \text{ C}$ . It displays the  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_4$  oxidation waves for an initial scan in the positive direction. The wave  $\text{O}_2$  is intense only in  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  solutions. The reduction wave  $\text{R}_0$  assigned to the reduction of cyclic sulfur,  $\text{S}_{8\text{c}}$ , is observed in the reverse scan.

### Fig. 2

Voltammogram of  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  solution (36 mM) for a gold electrode ( $0.0314 \text{ cm}^2$ ) at  $T= 0^\circ \text{ C}$ . Oxidation waves are observed for an initial scan in the positive direction, and the reduction wave  $\text{R}_0$  of sulfur  $\text{S}_8$  is observed in the reverse scan. A very weak wave  $\text{O}_2$  (oxidation of  $\text{S}_4^{2-}$ ) is the indication of the very weak disproportionation of  $\text{S}_6^{2-}$ .

### Fig. 3

Voltammograms normalized to the square root of the scan rate for a  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  solution (36 mM) on gold electrode ( $0.0314 \text{ cm}^2$ ) at  $T= 0^\circ \text{ C}$  for various scan rates. These voltammograms display the influence of the scan rate on the oxidation wave  $\text{O}_2$  of the  $\text{S}_4^{2-}$ . This oxidation is irreversible. The reduction wave  $\text{R}_0$  of  $\text{S}_8$  is not observed in the reverse scan. An influence of the scan rate on the reduction wave  $\text{R}_1$  of  $\text{S}_3^-$  is observed.

### Fig. 4

Voltammograms normalized to the square root of the scan rate for a  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  solutions (36 mM) on gold electrode ( $0.0314 \text{ cm}^2$ ) at four temperatures :  $0^\circ$ ;  $-20^\circ$ ,  $-40^\circ$  and  $-60^\circ \text{ C}$ . At each temperature, the influence of the scan rate has been examined between  $0.1$  and  $2.0 \text{ Vs}^{-1}$  for an initial scan in the positive direction. It must be noted that the oxidation waves  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_4$  are always observed. This means that even at low temperatures the oxidation of  $\text{S}_4^{2-}$  leads to  $\text{S}_6^{2-}$ .

### Fig. 5

Spectroelectrochemical experiment performed in thin layer conditions (200 $\mu$ m) for a  $\text{Li}_2\text{S}_4 - \text{NH}_3$  solution (10 mM and  $v = 50$  mV/s) on platinum electrode ( $\varnothing = 5$  mm) at  $-40^\circ\text{C}$ .

A- Potential ramp. The successive recorded spectra are numbered. These numbers are indicated on the potential ramp.

B- Experimental voltammogram

C-Tridimensional display of the recorded absorbance vs. wavelength and the number of the spectrum. The correspondence between number and time is given by Fig. 7A.

The absorption band near 415 nm, assigned to  $\text{S}_4^{2-}$ , shifts towards higher wavelengths, up to about 435 nm near the maximum of an absorption band of  $\text{S}_6^{2-}$ .

### Fig. 6

Voltammograms of a  $\text{Li}_2\text{S}_6 - \text{NH}_3$  solution (36 mM) for a gold electrode (0.0314  $\text{cm}^2$ ) at four temperatures, for scan rates between 0.1 and 2.0  $\text{Vs}^{-1}$ , and for an initial scan in the positive direction. The influence of the scan rate on the oxidation waves  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_4$  is observed. It must be noted that in the reverse scan, the reduction wave  $\text{R}_0$  of sulfur  $\text{S}_8$  decreases with temperature, and shifts towards lower potentials when the temperature decreases. These variations mean that the kinetics of the formation of sulfur resulting from the oxidation of  $\text{S}_8^{2-}$  is strongly slowed down when the temperature decreases.

### Fig. 7

Spectroelectrochemical experiment performed in thin layer conditions (200 $\mu$ m) for a  $\text{Li}_2\text{S}_6 - \text{NH}_3$  solution (5 mM and  $v = 100$  mV/s) on platinum electrode ( $\varnothing = 5$  mm) at  $-60^\circ\text{C}$ .

A, B et C : same meaning as in Fig.7.

The maximum of the absorption band located at 435 nm shifts towards 465 nm (1st spectrum to 150th spectrum), and its absorbance increases continuously with the scan through  $\text{O}_3$ .

### Fig. 8

Spectroelectrochemical experiment performed in thin layer conditions (200 $\mu$ m) for a  $\text{Li}_2\text{S}_6 - \text{NH}_3$  solution (5 mM and  $v = 10$  mV/s) on platinum electrode ( $\varnothing = 5$  mm) at  $-20^\circ\text{C}$ .

A, B et C : same meaning as in Fig.7.

The maximum of the absorption band located at 435 nm shifts towards 465 nm (1st spectrum to 150th spectrum), and its absorbance increases continuously with the scan through O<sub>3</sub>.

**Fig. 9**

Variation of the wavelength of the maximum of the visible absorption band of S<sub>n</sub><sup>2-</sup> versus stoichiometry n. These values (experimental values for n=2 to 6) are extrapolated to obtain the wavelength of corresponding absorption band for n=8.

**Fig. 10**

Spectroelectrochemical experiment performed in thin layer conditions (200μm) for a Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> - NH<sub>3</sub> solution (5 mM and v = 10 mV/s) on platinum electrode (Ø = 5 mm) at -60°C.

A, B et C : same meaning as in Fig.7.

The absorbance level increases in the whole spectral domain (375-850nm) as soon as the potential is scanned through O<sub>4</sub> (about 150th spectrum).

**Fig. 11**

Spectroelectrochemical experiment performed in thin layer conditions (140μm) for a Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> - NH<sub>3</sub> solution (5 mM and v = 10 mV/s) on platinum electrode (Ø = 5 mm) at -40°C.

A, B et C : same meaning as in Fig.7.

The absorption band near 460 nm decreases and shifts towards smaller wavelengths (420 nm) while a new intense absorption band appears at 580 nm (about 150th spectrum).

**Fig. 12**

Spectroelectrochemical experiment performed in thin layer conditions (140μm) for a Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> - NH<sub>3</sub> solution (5 mM and v = 50 mV/s) on platinum electrode (Ø = 5 mm) at -40°C.

A, B et C : same meaning as in Fig.7.

The increase of the absorbance level is not observed during the scan through O<sub>4</sub> for scan rates of the order of 10 mVs<sup>-1</sup>, but such an increase can be detected for scan rates of 50 mVs<sup>-1</sup> or higher.

## REFERENCES

1. M. V. Merritt and D.T. Sawyer,  
*Inorg. Chem.*, **9** (1970) 211.
2. R.P. Bonnaterre and G. Cauquis,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 293.
3. R.P. Martin, W.H. Doub (Jr), J.L. Roberts (Jr) and D.T. Sawyer,  
*Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1921.
4. J. Badoz-Lambling, R. Bonnaterre, G. Cauquis, M. Delamar and G. Demange,  
*Electrochim. Acta*, **21** (1976) 119.
5. M. Delamar and J.C. Marchon,  
*J. Electroanal. Chem.*, **63** (1975) 351.
6. T. Fujinaga, T. Kuwamoto, S. Okazaki and M. Hojo,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53** (1980) 2851.
7. J. Paris and V. Plichon,  
*Electrochim. Acta*, **26** (1981) 1823.
8. H. Yamin, J. Penciner, A. Gorenshtein, M. Elam and E. Peled,  
*J. Power Sources*, **14** (1985) 129.
9. B.S. Kim and S.M. Park,  
*J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 115.
10. Xie Nai-Xian and Huang Yi-Xiang,  
*Acta Chinica Sinica*, **46** (1988) 631.
11. Xie Nai-Xian and Huang Yi-Xiang,  
*Acta Chinica Sinica*, **47** (1989) 227.
12. W. Jin, H. Cui and S. Wang,  
*J. Electroanal. Chem.*, **297** (1991) 37.
13. P. Dubois, J.P. Lelieur and G. Lepoutre,  
*Inorg. Chem.*, **26** (1987) 1897.  
*Inorg. Chem.*, **27** (1988) 73.
14. C. Jehoulet, A. Demortier and J.P. Lelieur,  
*J. Electroanal. Chem.*, **296** (1990) 77.
15. A. Demortier and C. Jehoulet,  
*J. Electroanal. Chem.*, **258** (1990) 15.
16. E. Levillain, A. Demortier and J.P. Lelieur,



Electrochemical impedances of solutions of polysulfides in liquid ammonia :  
experimental evidence of the Gerischer impedances.

To appear in *J. Electroanal. Chem.*

17. E. Levillain, A. Demortier and J.P. Lelieur,  
Reduction of  $S_3^-$  and  $S_6^{2-}$  polysulfide ions in liquid ammonia.  
To appear in *J. Electroanal. Chem.*
18. F. Seel, H.J. Güttler, G. Simon, A. Wieckowski  
*Pure and Appl. Chem.*, **49** (1977) 45.
19. F. Gaillard, E. Levillain,  
Visible time resolved spectroelectrochemistry :  
Application to the study of the reduction of sulfur ( $S_8$ ) in Dimethylformamide (DMF).  
To appear in *J. Electroanal. Chem.*
20. A. Desbene-Monvernay, P.C. Lacaze, A. Cherigui  
*J. Electroanal. Chem.*, **260** (1989) 75.
21. K. Hyodo, M. Omae, A. Desbene-Monvernay, P.C. Lacaze, A. Cherigui  
*J. Electroanal. Chem.*, **292** (1990) 93.
22. E.M. Genies, M. Lapkowski  
*J. Electroanal. Chem.*, **220** (1987) 67.

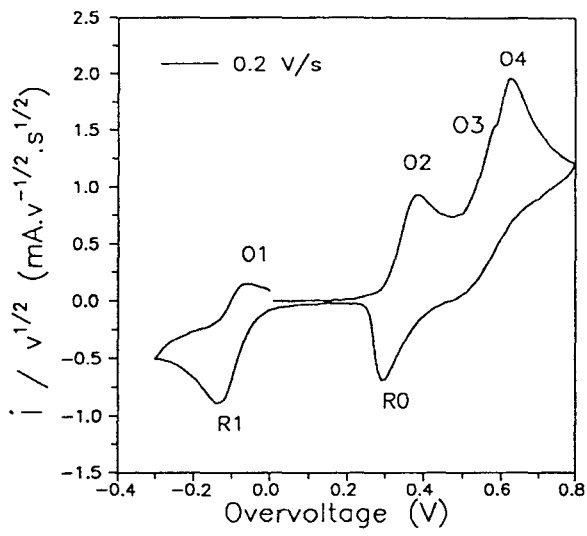


Fig. 1

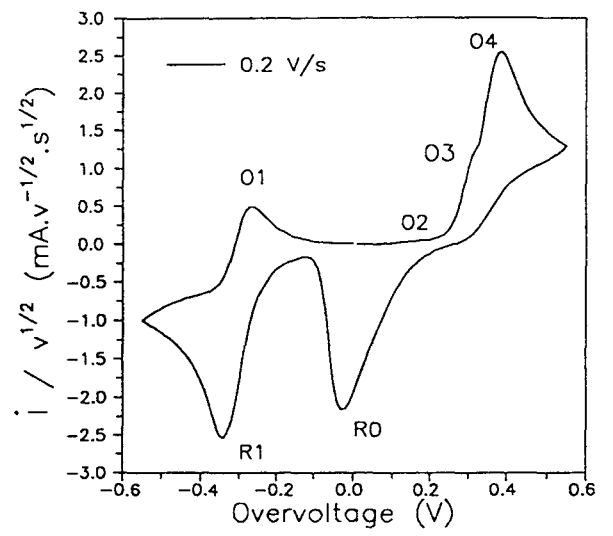


Fig. 2

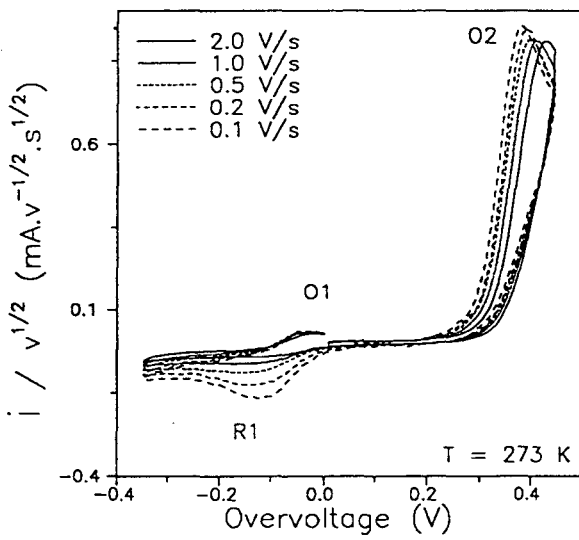


Fig. 3

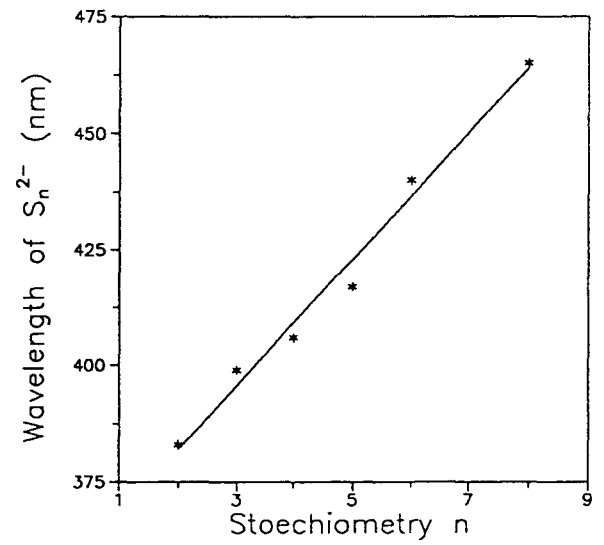
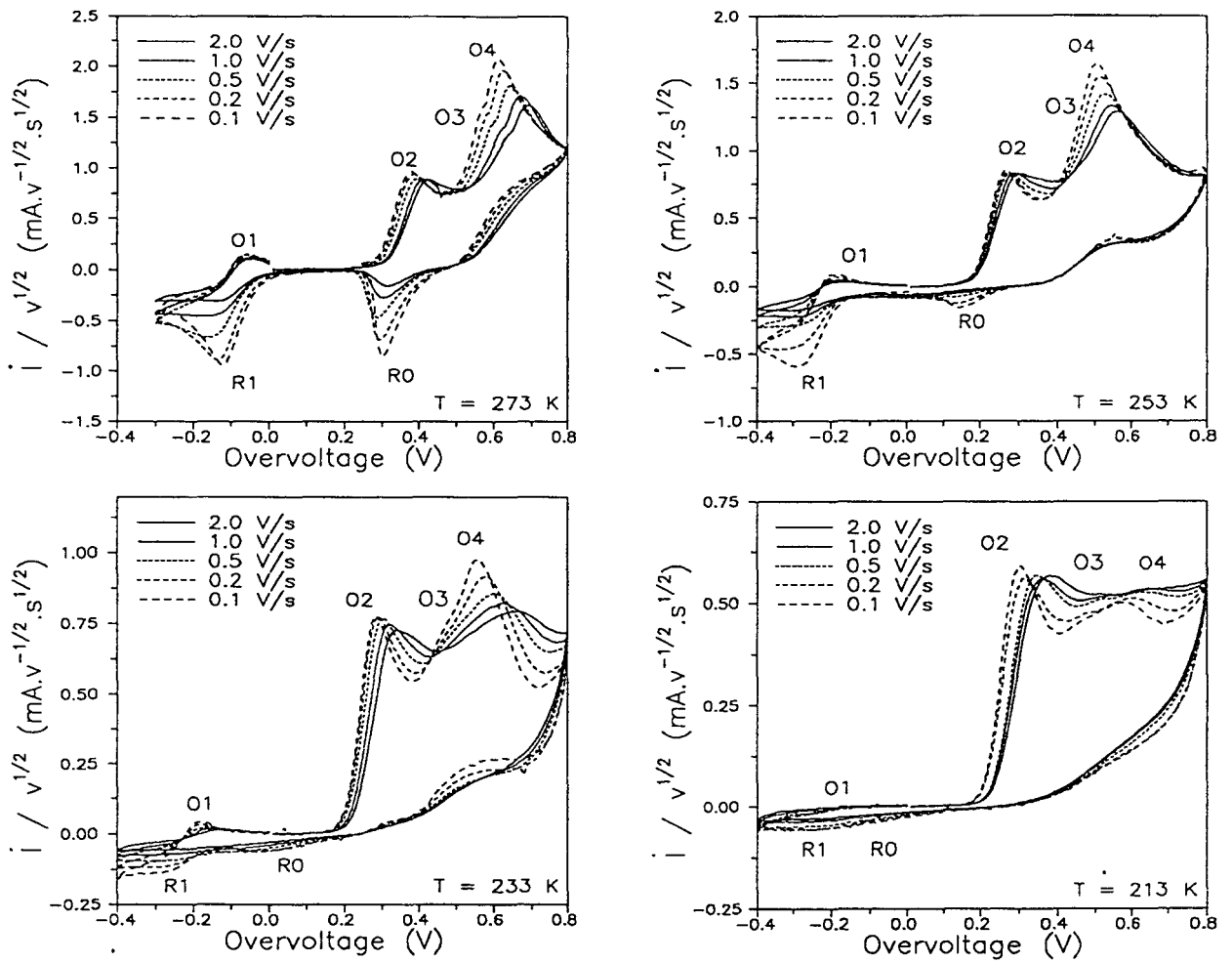


Fig. 9



**Fig. 4**

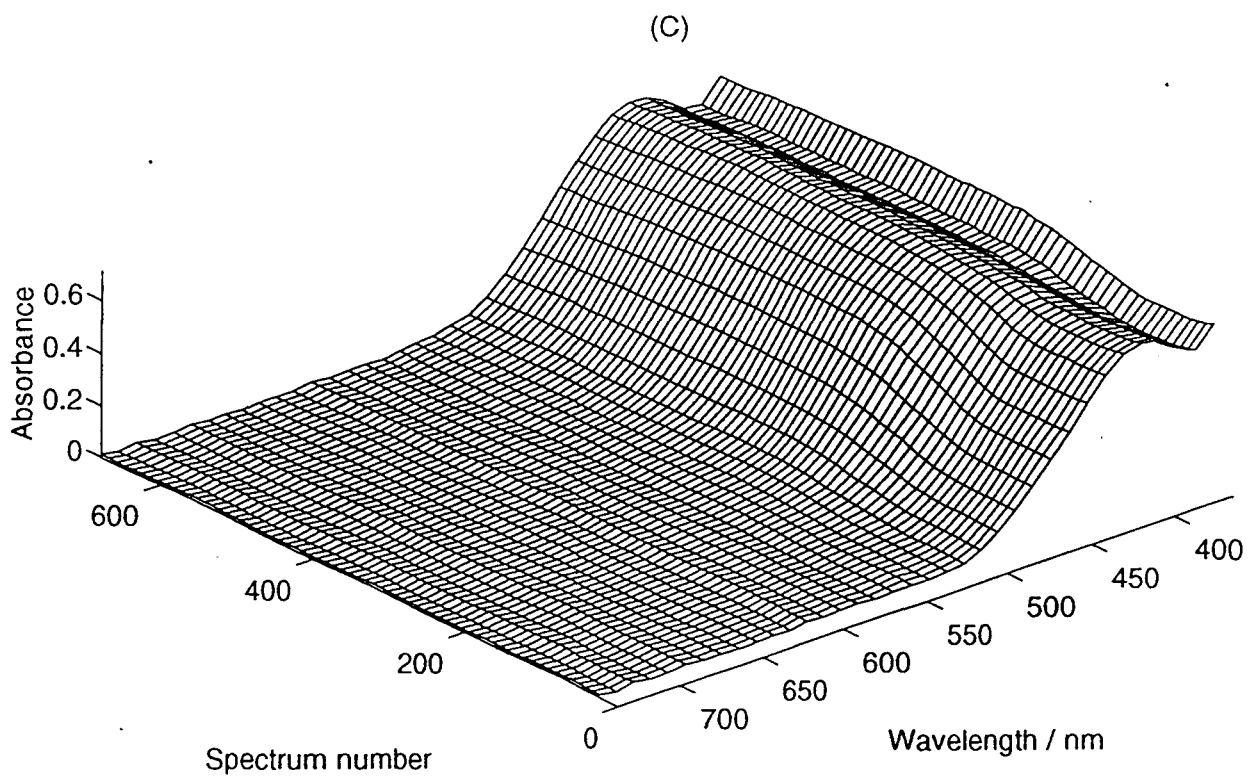
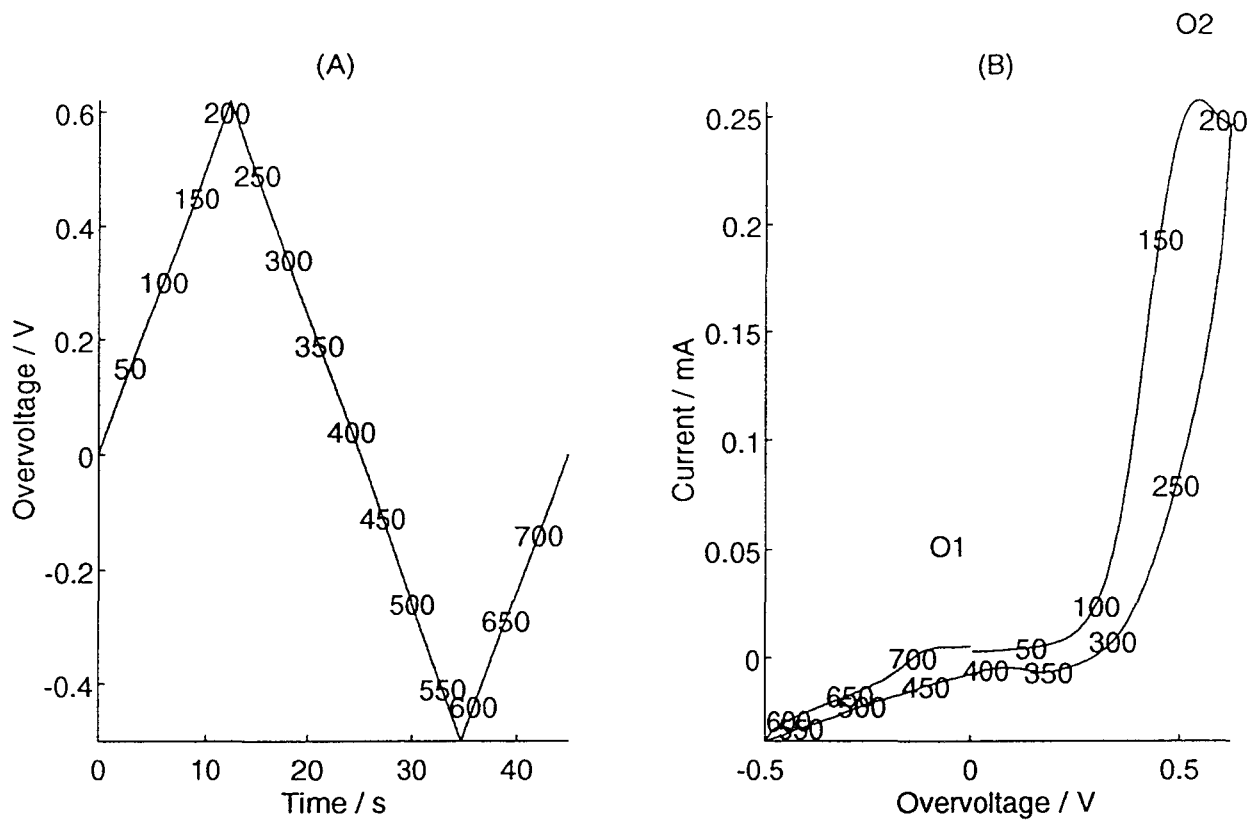


Fig. 5

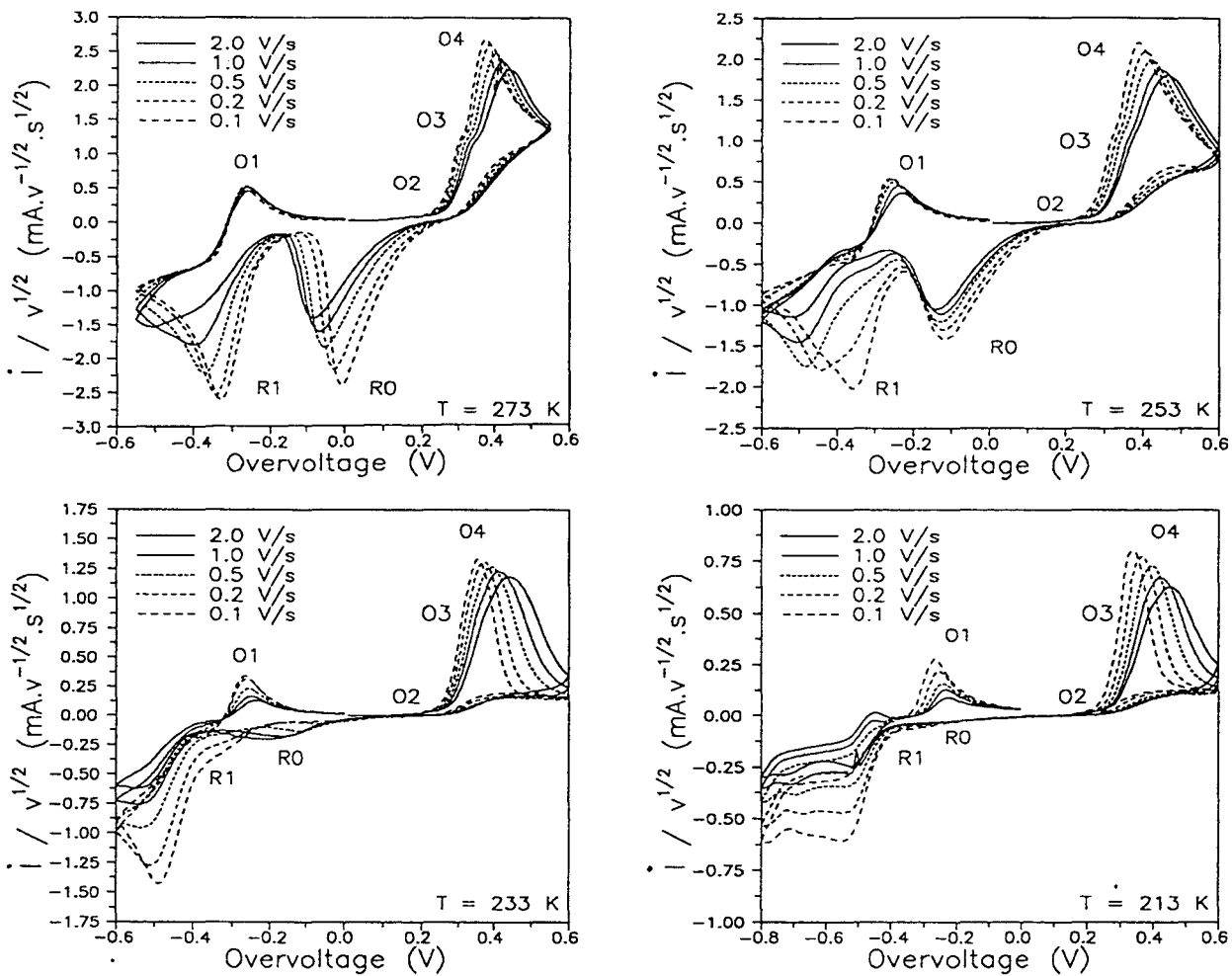


Fig. 6

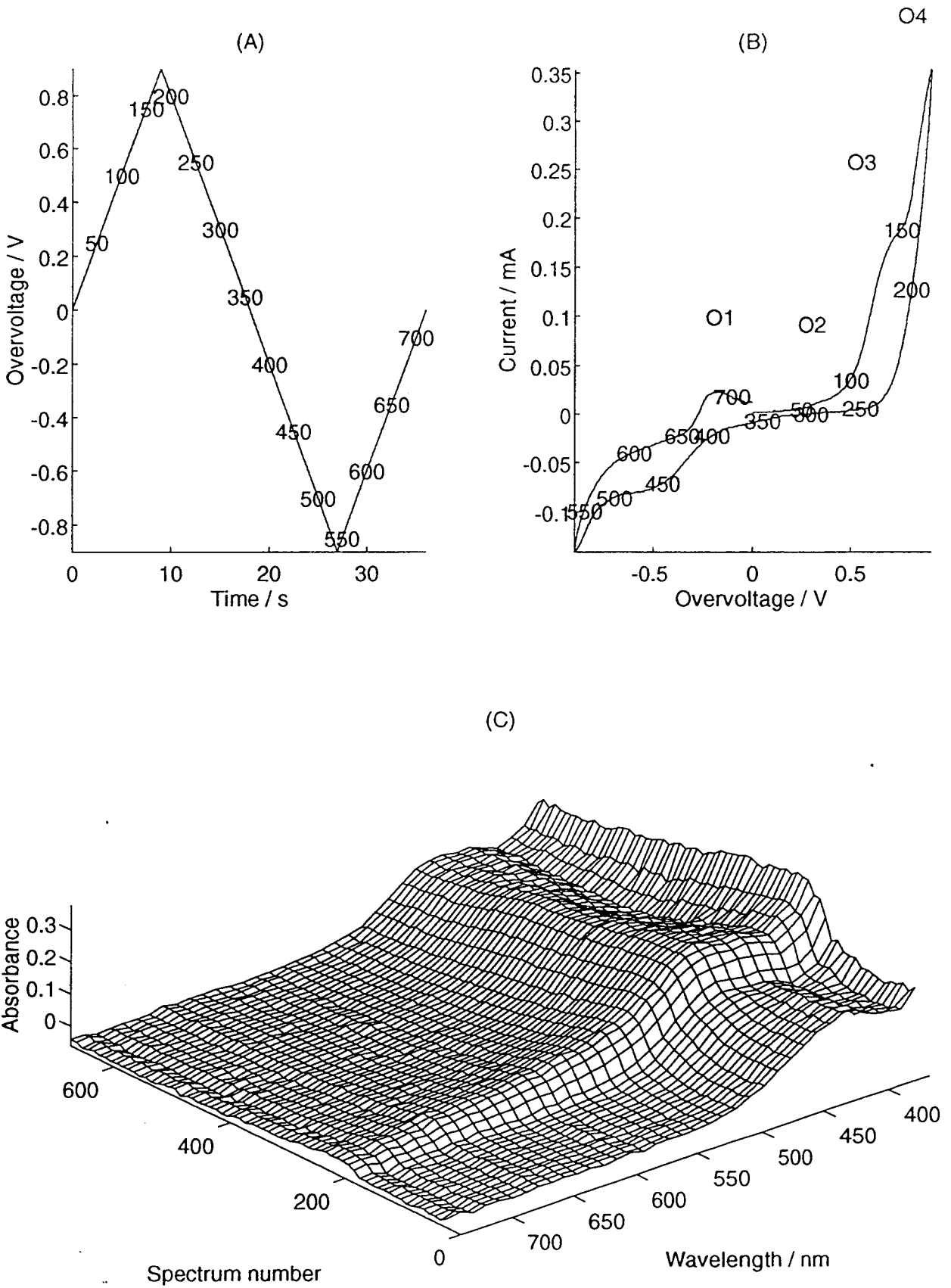


Fig. 7

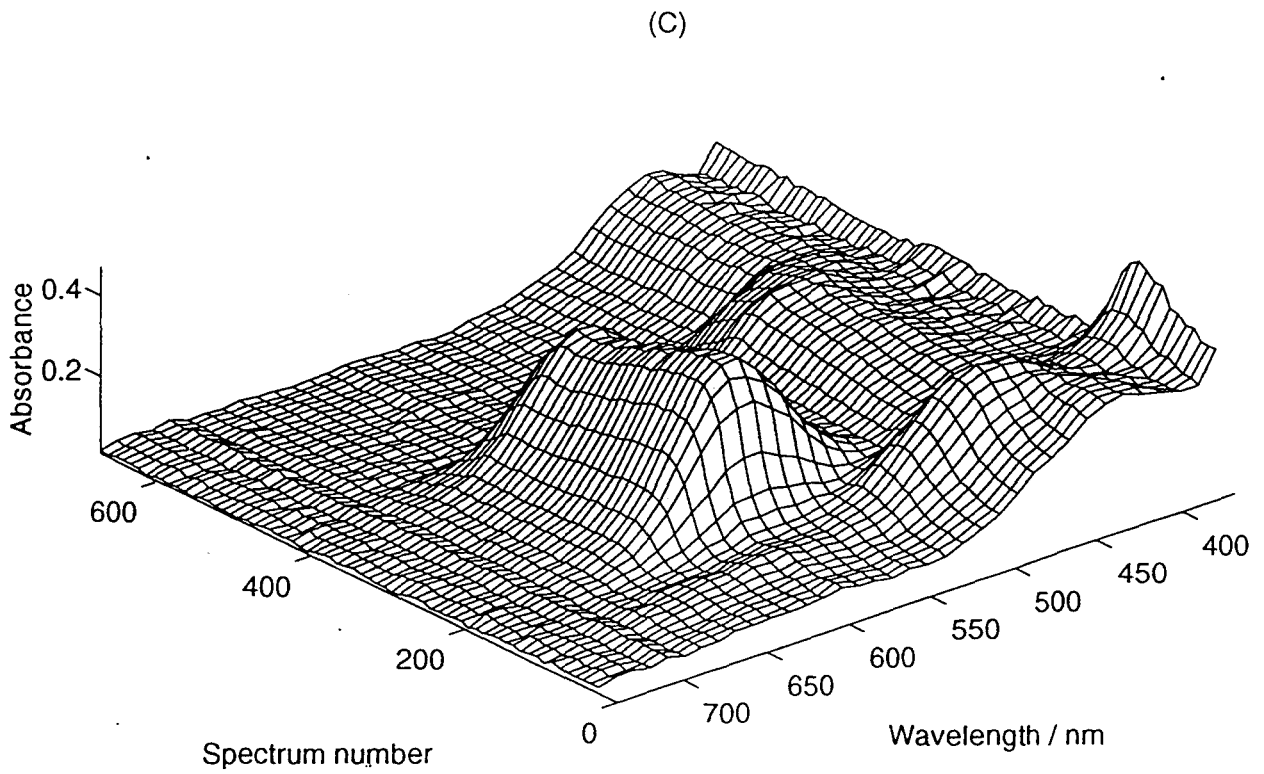
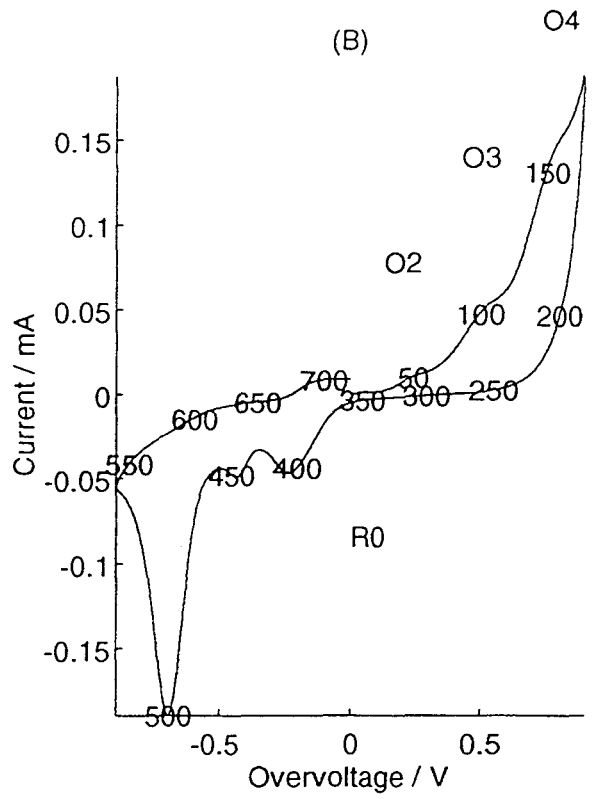
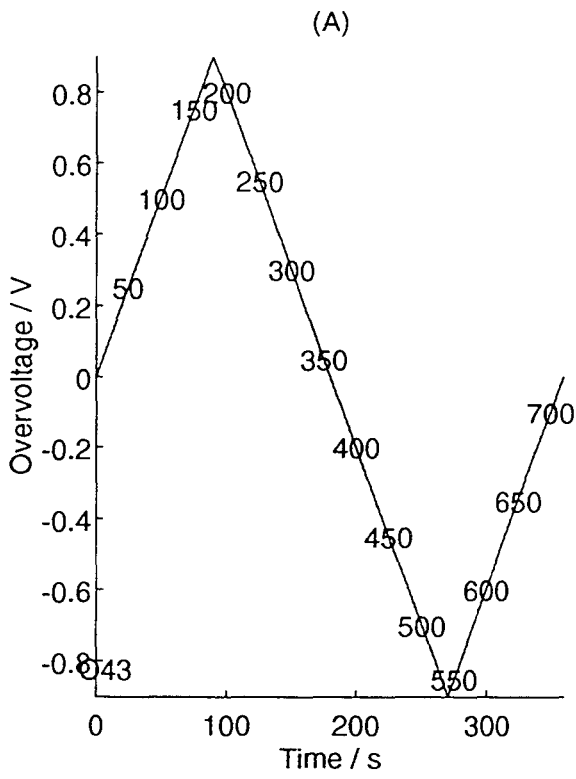
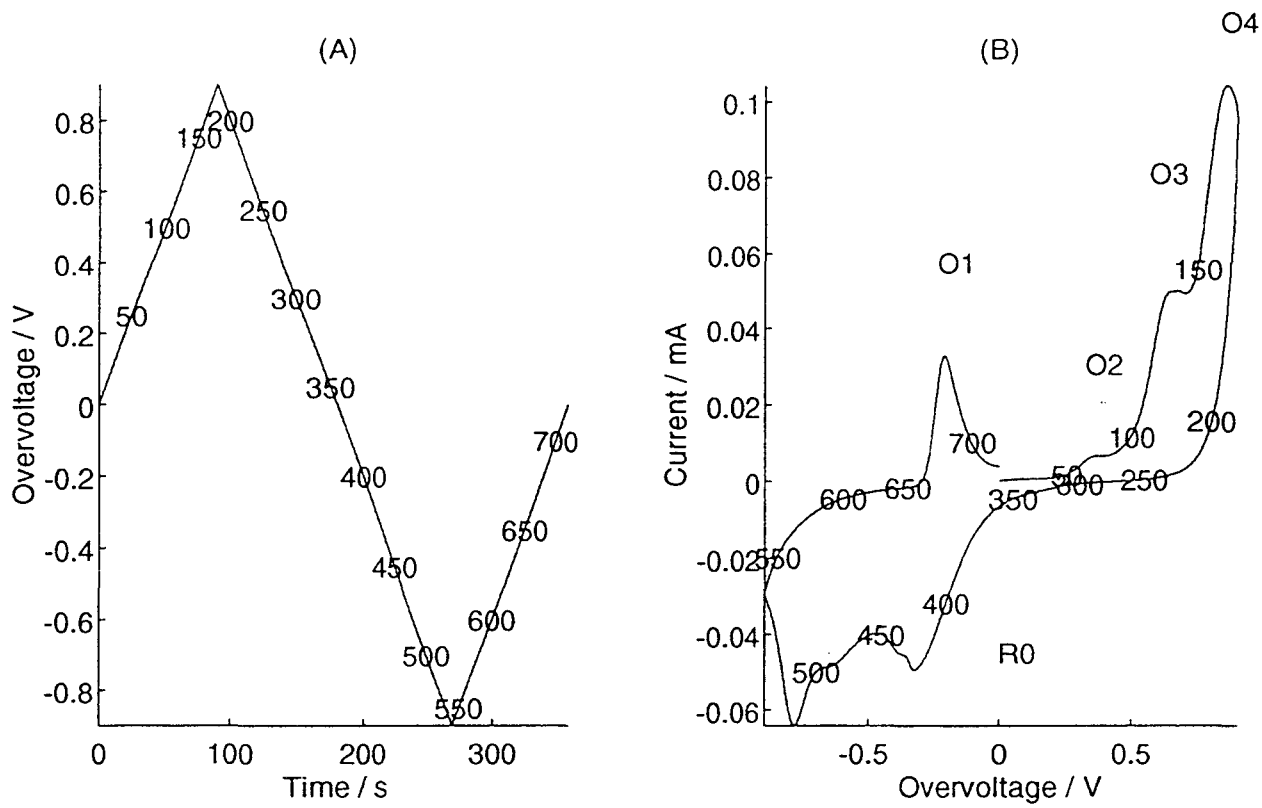


Fig. 8



(C)

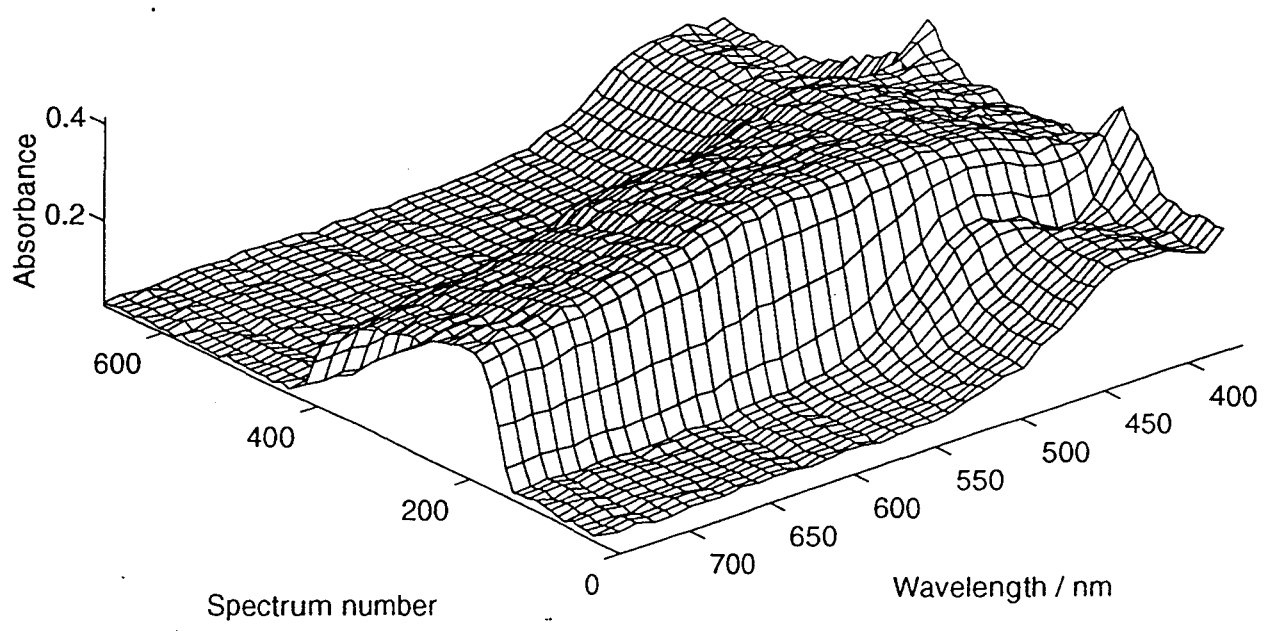
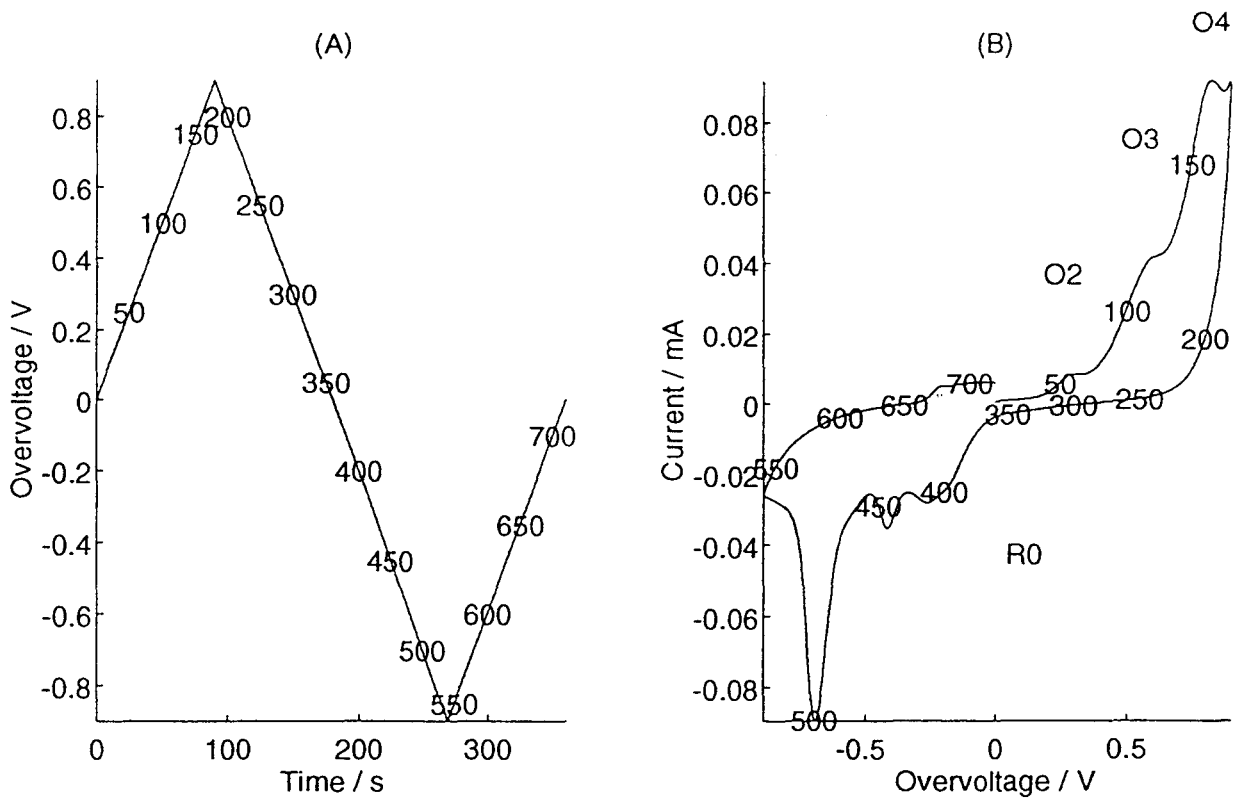


Fig. 10





(C)

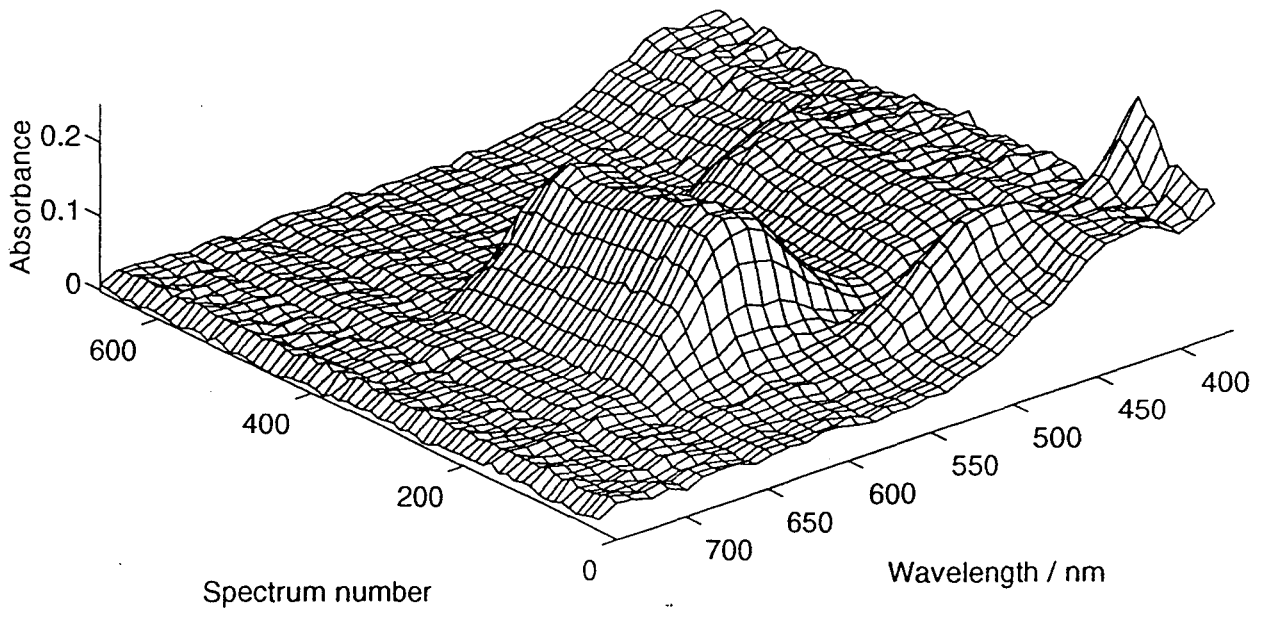


Fig. 11

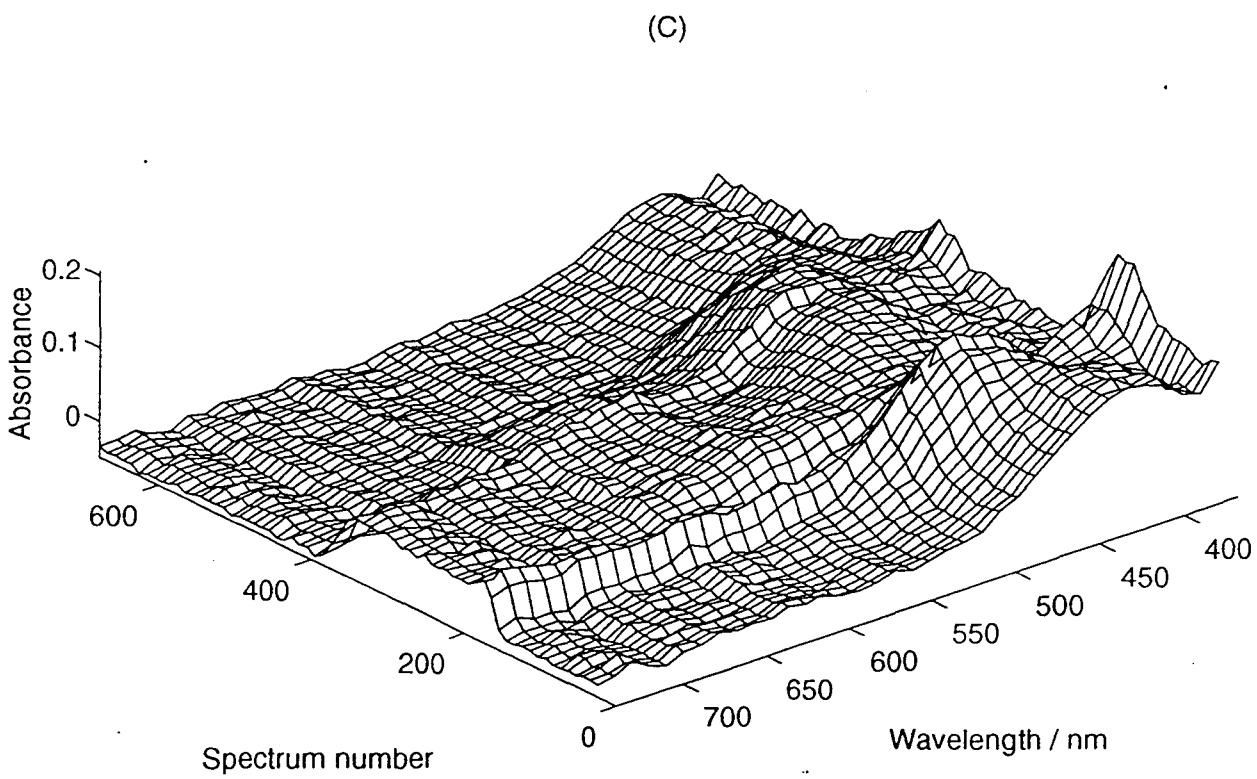
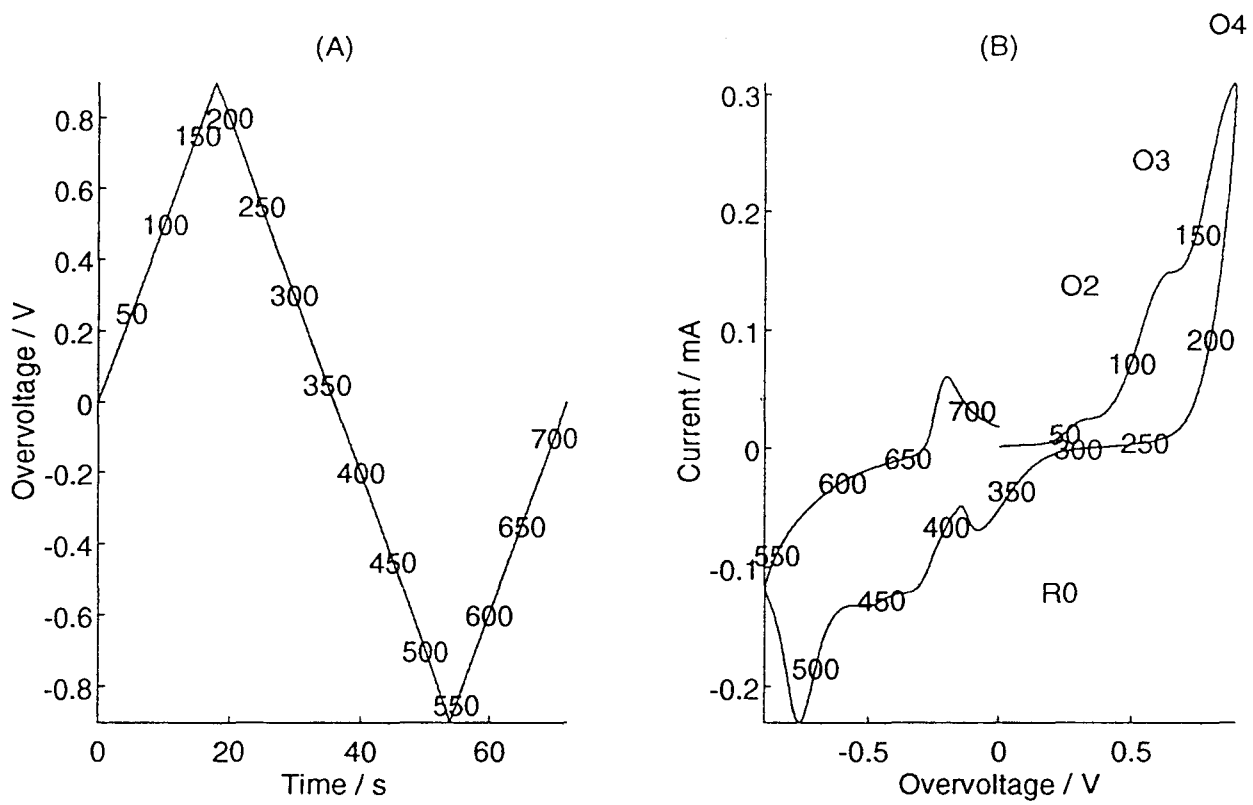


Fig. 12

### V. 3. COMPLEMENTS D'INTERPRETATION

Cette publication a été soumise en Mai 1995 quand nos travaux de simulation n'étaient pas encore commencés. Ceux-ci nous ont amené à clarifier et modifier certaines interprétations.

Nous avons donc montré que les vagues  $O_2$ ,  $O_3$  et  $O_4$  doivent être attribuées aux mêmes couples redox dans l'ammoniac (*publication ci-dessus*) et dans le DMF (*Chap. IV*) et les mêmes espèces sont formées sur ces vagues ( $S_6^{2-}/S_3^-$  sur  $O_2$ ,  $S_{8\ell}^{2-}$  sur  $O_3$  puis le soufre sur  $O_4$ , mais, dans l'ammoniac, le soufre formé se dismute lentement en  $S_4N^-$  et  $S_6^{2-}$ ). La principale différence entre les observations réalisées dans l'ammoniac liquide et le DMF concerne donc le mode de solubilisation du soufre. Or, les réactions thermodynamiques (TSR) imposées par la valeur du potentiel des couples redox n'ont pas été prises en compte dans cet article. Elles permettent cependant d'expliquer simplement le mode de réarrangement de certains polysulfures (*cf. Chap. IV*). Certains mécanismes électrochimiques proposés dans l'article ci-dessus doivent donc être légèrement modifiés.

L'interprétation que nous avons proposée sur  $O_2$  selon *les équations 8 et 9* de la publication peut être maintenue.  $S_{8\ell}^{2-}$  n'a pas été identifié lors du balayage en potentiel sur cette vague mais la formation de  $S_6^{2-}/S_3^-$  indique que le mécanisme sur  $O_2$  est semblable à celui établi dans le DMF. On peut penser que la réaction entre  $S_{8\ell}^{2-}$  (formé sur  $O_2$ ) et  $S_4^{2-}$  est beaucoup plus efficace pour former  $S_6^{2-}/S_3^-$  dans l'ammoniac que dans le DMF, ce qui rend  $S_{8\ell}^{2-}$  inobservable sur  $O_2$  dans l'ammoniac, même à  $-60^\circ\text{C}$ .

Par contre, nous devons revoir les interprétations relatives à  $O_3$ . Dans l'article, nous proposons un mode de réarrangement de  $S_6^-$  (12) qui ne prend pas en compte les réactions thermodynamiques imposées par l'existence des couples  $S_{8\ell}^-/S_{8\ell}^{2-}$ ,  $S_6^-/S_6^{2-}$  et  $S_4^-/S_4^{2-}$  alors que nous montrons que  $O_2$  correspond à l'oxydation de  $S_4^{2-}$  en  $S_4^-$ , que  $O_3$  est l'oxydation de  $S_6^{2-}$  en  $S_6^-$ , que  $O_4$  est certainement l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  en  $S_{8\ell}^-$  (*cf. ci-dessous*). Par analogie avec le DMF, les potentiels des différentes oxydations imposent donc les réactions suivantes :



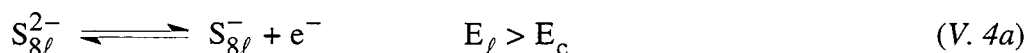
La dismutation de  $S_6^{2-}$  en  $S_4^{2-}$  et  $S_{8\ell}^{2-}$ , bien que fortement déplacée vers  $S_6^{2-}/S_3^-$ , est également imposée par la valeur des potentiels de  $S_3^-/S_3^{2-}$  et  $S_4^-/S_4^{2-}$  mais aussi par la dismutation des polysulfures plus réduits  $S_5^{2-}$  et  $S_4^{2-}$ .

Par conséquent, le mode de réarrangement de  $S_6^-$  dans l'ammoniac doit être expliqué, comme dans le DMF, par la réaction suivante :



ce qui conduit à la formation de  $S_{8\ell}^{2-}$ .

Nous expliquons l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  par le même mécanisme que celui que nous avons proposé dans le DMF à savoir :



Le soufre  $S_{8c}$  se solubilise ensuite lentement en solution pour donner la forme plus oxydée du soufre  $S_4N^-$ .

Une simulation numérique par *DIGISIM* n'est pas envisageable dans l'ammoniac liquide parce que l'oxydation successive des polysulfures conduit à la formation d'une espèce insoluble ( $S_{8c}$ ) en solution.

#### V. 4. CONCLUSION

Cette étude complète les travaux de *LEVILLAIN* et nous permet d'obtenir une compréhension générale des mécanismes d'oxydation des polysulfures dans l'ammoniac liquide. La vague  $O_3$  est donc l'oxydation de  $S_6^{2-}$  en  $S_{8\ell}^{2-}$ , espèce qui n'a jamais été mise en évidence dans  $NH_3$  : on admet en effet que  $S_6^{2-}$  est le polysulfure de degré supérieur dans ce solvant. La vague  $O_4$  est attribuée à l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  en  $S_{8c}$ . Nous montrons, par l'observation de la bande d'absorption de  $S_4N^-$ , que  $S_{8c}$  formé sur  $O_4$  se solubilise assez rapidement à la température ambiante. Par contre, sa solubilisation n'est pas observée à basse température ( $-60^\circ C$ ).

Les interprétations des oxydations sont donc similaires dans  $\text{NH}_3$  et dans le DMF. Ce travail montre la grande similitude des mécanismes d'oxydoréduction des polysulfures dans ces deux solvants bien que le polysulfure de degré supérieur et le processus de solubilisation du soufre ne soient pas les mêmes.



## CONCLUSION GENERALE

Nous avons mis en oeuvre le couplage de la voltampérométrie cyclique avec la spectrophotométrie et avec la microspectrométrie Raman. A travers le couplage électrochimie-spectrophotométrie, nous avons cherché à exploiter au mieux les caractéristiques de nos appareillages et à optimiser les conditions d'observation d'intermédiaires réactionnels. Ce montage permet désormais d'acquérir un grand nombre de spectres d'absorption à fréquence élevée lors d'un balayage en potentiel dans les conditions de diffusion semi-infinie ou de couche mince. Pour le couplage électrochimie-spectrométrie Raman, la fréquence d'acquisition n'est pas seulement limitée par le système chimique étudié mais par l'utilisation de faibles concentrations (quelques mM) imposées par l'expérience d'électrochimie. Ces différentes expériences ont été effectuées dans une cellule étanche, pouvant supporter une pression d'une dizaine de bars, à des températures comprises entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $+40^{\circ}\text{C}$ . Les possibilités d'application sont donc vastes et notre montage expérimental est un bon outil d'étude de mécanismes électrochimiques.

Ce type de couplage peut maintenant être appliqué à l'étude d'un grand nombre de systèmes chimiques possédant des propriétés électroactives. Dans le cadre de cette thèse, il a été utilisé pour étudier les propriétés d'oxydoréduction du soufre et des polysulfures en solvant non aqueux. Il a ainsi permis d'identifier les polysulfures générés à l'électrode et de suivre leur évolution au cours d'une rampe de potentiel. Ces solutions, souvent très absorbantes, nous ont contraint à effectuer des expériences dans des conditions de couche mince, jamais réalisées pour de telles études. Les voltammogrammes obtenus ont présenté des différences significatives avec ceux enregistrés en diffusion semi-infinie. Ces expériences ont donné un ensemble de résultats expérimentaux très abondants (spectres d'absorption, spectres Raman, voltammogrammes en couche mince et en diffusion semi-infinie à différentes vitesses de balayage et à différentes températures). Ces résultats ont guidé, de manière très contraignante, l'élaboration des mécanismes électrochimiques. Nous avons ainsi pu obtenir une compréhension très satisfaisante du système étudié. Il faut remarquer que nos interprétations reposent sur les résultats de techniques spectroélectrochimiques, mais elles ont largement bénéficié des méthodes de simulation et d'ajustement.

En résumé, notre travail montre que l'oxydoréduction des polysulfures dans le DMF s'interprète par l'existence des couples suivants :  $S_{8\ell}^-/S_{8\ell}^{2-}$ ,  $S_6^-/S_6^{2-}$ ,  $S_4^-/S_4^{2-}$ ,  $S_3^-/S_3^{2-}$  pour lesquels le potentiel est d'autant plus positif que la chaîne du polysulfure est « longue » (rappelons que la réduction électrochimique du soufre fait également intervenir le couple  $S_{8c}/S_{8c}^-$ ). Les transferts mis en jeu par ces couples sont monoélectroniques et sont toujours couplés à des réactions chimiques homogènes : réactions de dissociation, de dismutation et réactions thermodynamiques imposées par les couples en présence. Ces observations montrent donc que les polysulfures radicalaires  $S_n^-$  sont réductibles et que les polysulfures non radicalaires  $S_n^{2-}$  sont oxydables. Parmi les espèces radicalaires associées aux divers couples redox, seules  $S_3^-$  et  $S_4^-$  existent à l'état d'équilibre. Le radical  $S_4^-$  n'est identifié que par RPE parce que sa concentration est toujours faible. Pour les expériences de spectroélectrochimie,  $S_4^-$  n'est identifié qu'indirectement mais son rôle dans les mécanismes électrochimiques est indiscutable.

Toutes les interprétations que nous proposons sont simples et ne font intervenir que les espèces mentionnées ci-dessus.

La réduction du soufre a été traitée en tenant compte de la cinétique d'ouverture du cycle. Nous avons montré que cette ouverture intervient après la première réduction, et nous confirmons que la seconde réduction (celle de  $S_{8\ell}^-$ ) est plus facile que la première. Nous avons montré que cette réduction peut être décrite quantitativement de manière très satisfaisante en faisant l'approximation de la non-dismutation de  $S_{8\ell}^{2-}$ .

Un autre point très controversé dans la littérature a été clarifié au cours de cette étude : la vague  $R_1$  (première grande vague cathodique dans  $Li_2S_6$ -DMF et seconde grande vague cathodique dans  $S_8$ -DMF) est la réduction de  $S_3^-$  seulement. Les méthodes de simulation ont alors joué un rôle fondamental dans cette interprétation et ont permis d'élaborer les mécanismes permettant d'interpréter  $R_1$ ,  $O_1$  et  $O_2$ .

Nous avons aussi accordé beaucoup d'attention à la pré vague  $R_p$ , observée en épaulement sur  $R_1$  dans  $S_8$ -DMF. La littérature (même récente) indiquait que cette pré vague était due à des impuretés acides, mais *LEGHIE* avait déjà contredit cette interprétation. Nous avons montré que cette pré vague est considérablement exaltée en condition de couche mince, et les spectres d'absorption montrent que la majorité des polysulfures  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  est formée lors du balayage sur cette pré vague. Nous avons vu que  $R_p$  a son équivalent (que nous avons appelé  $R_\alpha$ ) dans les solutions  $Li_2S_6$ -DMF en couche mince. Cette dernière observation



prouve que le polysulfure  $S_6^{2-}$  est indiscutablement, mais très faiblement, dismuté, ce que les méthodes spectroscopiques n'avaient pu mettre en évidence. Cette origine de  $R_p$  (ou  $R_\alpha$ ) n'exclut évidemment pas que des impuretés acides puissent avoir une influence sur l'intensité de cette pré vague. Il est en effet possible que des impuretés acides en solution modifient les équilibres de dissociation et de dismutation et contribuent à exalter cette vague. Soulignons également que l'analyse de cette pré vague, a orienté considérablement notre réflexion dans l'analyse des mécanismes d'oxydoréduction des polysulfures.

Nos observations expérimentales et les méthodes de simulation ont également permis d'interpréter les vagues  $O_3$  et  $O_4$ , grâce à la réalisation d'expériences à différentes températures et différentes vitesses de balayage :  $O_3$  est l'oxydation de  $S_6^{2-}$  et conduit à la formation de  $S_{8\ell}^{2-}$ , oxydé en  $O_4$ .

Deux caractéristiques des voltammogrammes ont été uniquement observées en couche mince :  $R_\beta$  et  $O_\gamma$ . Nous attribuons ces vagues à des conséquences de la dismutation des polysulfures produits lors de la réduction de  $S_3^-$ . La post vague  $R_\beta$  est la réduction de  $S_3^-$  issu de la dismutation de  $S_3^{2-}$  (et des autres polysulfures). Cette réduction déplace l'équilibre de dismutation de  $S_3^{2-}$  et conduit à la formation d'un polysulfure plus réduit que  $S_3^{2-}$ , probablement  $S_2^{2-}$ , mais nous n'avons pu identifier précisément sa signature UV à cause des caractéristiques de notre spectrophotomètre.  $O_\gamma$ , observée en retour de balayage cathodique, est interprétée par la réaction du produit de l'oxydation  $O_2$  ( $S_{8\ell}^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$ ) avec ce polysulfure très réduit.

Enfin, notre travail a permis d'interpréter des travaux antérieurs relatifs à l'oxydation des polysulfures dans l'ammoniac liquide. Nous avons établi que l'oxydation de  $S_6^{2-}$  dans l'ammoniac conduit à  $S_{8\ell}^{2-}$  bien que  $S_6^{2-}$  soit le polysulfure le moins réduit qui ait été mis en évidence à l'équilibre dans ce solvant. L'observation de la bande d'absorption de  $S_4N^-$  indique que le soufre résultant de l'oxydation de  $S_{8\ell}^{2-}$  n'est solubilisé que très lentement. Ces expériences ont donc montré la grande similitude qui existe entre les processus d'oxydoréduction des polysulfures dans le DMF et dans l'ammoniac liquide, malgré les différences considérables observées dans ces solutions à l'équilibre.

L'ensemble de ces travaux permet donc de conclure que le couplage des techniques spectroscopiques et électrochimiques est une aide très précieuse à l'étude des mécanismes électrochimiques et que les méthodes de simulation sont un appui complémentaire indispensable de ces techniques.