

# ***Conduction électrique du carbonate de propylène en champs électriques élevés: mécanismes de création de porteurs de charge en liaison avec l'électrochimie***

B. GOSSE, J. P. GOSSE, N. FELICI

*Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire d'Electrostatique, B.P. 166, Centre de Tri, 38042, Grenoble, France*

Received 30 November 1974

On étudie le comportement du carbonate de propylène pur en haute tension après avoir recherché par voie électrochimique les réactions d'oxydation ou de réduction de ce solvant ou de ses impuretés.

Aux teneurs en eau élevées ( $10^{-2}$  M), le domaine d'électroactivité en réduction du CP en présence de perchlorate de tétraéthylammonium est limité par la réduction de l'eau. Il y a libération d'hydrogène et les ions  $\text{OH}^-$  formés provoquent l'hydrolyse rapide du CP donnant du propanediol 1-2 et des ions bicarbonates. Aux faibles teneurs en eau ( $< 5 \times 10^{-3}$  M), la réduction électrochimique du solvant donnant du propylène et des ions bicarbonates est mise en évidence. L'influence de la nature du métal (acier inoxydable, aluminium) sur le domaine d'électroactivité est également examinée.

Ces phénomènes électrochimiques sont les facteurs déterminant la conduction en haute tension du CP soigneusement désionisé (gamme de résistivité de  $10^{11}$  à  $10^{12} \Omega \text{ cm}$ ).

On montre que sur des électrodes planes, parallèles comme sur un fil de très petit diamètre (20 à 200  $\mu\text{m}$ ) le transfert électrique métal-solution se fait par réactions électrochimiques. Le CP se comporte à l'état pur comme un liquide diélectrique relativement inerte. Sur des électrodes en aluminium, la densité de courant ne croît que lentement avec la tension et n'atteint  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  qu'à des valeurs élevées du champ électrique ( $\sim 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ ). Ainsi contrairement à ce qui est généralement admis, une valeur élevée de constante diélectrique d'un solvant n'est pas forcément associée à une conduction élevée en haute tension. En se référant à nos autres travaux, nous montrons que le comportement en haute tension d'un liquide désionisé dépend de manière critique des propriétés des produits de dégradation formés aux électrodes.

Le cas du CP est très favorable en dépit de sa grande constante diélectrique, puisque les produits des réactions électrochimiques (propane diol, acide carbonique) sont des électrolytes très faibles. Au contraire, l'acétonitrile désionisé perd vite sa résistivité initiale en raison de son hydrolyse acide donnant des ions acétates. Un autre exemple est le cristal liquide MBBA.

The insulating capabilities of pure propylene carbonate (PC) have been studied, taking into account the oxidation and reduction of this solvent and its impurities.

At high water concentrations ( $> 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ), the accessible potential range of PC,  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  solutions, is limited by the reduction and oxidation of water. Its reduction forms hydrogen and  $\text{OH}^-$  ions which quickly hydrolyse PC and gives propanediol 1-2 and bicarbonate ions. At low water concentrations ( $< 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ), it is shown that electrochemical reduction of PC takes place, giving propylene and bicarbonate ions. On the other hand, some facts hint at an oxidation of PC at the anode. The influence of the electrode material (stainless steel, aluminium, platinum) on the potential range has also been investigated.

These electrochemical processes are the controlling factors of the high voltage conduction of carefully deionized PC (resistivity in the  $10^{11}$ – $10^{12} \Omega \text{ cm}$  range). It is shown that electron transfer at liquid/metal interfaces occurs mainly through electrochemical reactions on plane parallel electrodes as well as on very small diameter wire (20–200  $\mu\text{m}$ ). The insulating behaviour of deionized PC is fairly satisfactory; with

aluminium electrodes the current density increases slowly with voltage and reaches no more than  $10^{-6}$  A  $\text{cm}^{-2}$  at high electric fields ( $10^5$  V  $\text{cm}^{-1}$ ).

Thus, rather unexpectedly, a very high dielectric constant (70) does not necessarily imply an excessive conductivity at high voltage.

Other work cited in reference has shown that the conductive behaviour of a (deionized) liquid under high voltage depends very critically on the properties of the degradation products formed at the electrodes. The case of PC is very favourable, in spite of its very high dielectric constant, since these products (propane-diol and carbonic acid) are very poor electrolytes. On the other hand deionized acetonitrile soon loses its initial resistivity because of proton-catalyzed hydrolysis giving acetate ions. Another example is the liquid crystal MBBA.

## 1. Introduction

Les liquides de constantes diélectrique supérieure à 10 environ présentent généralement une conductivité appréciable prohibitive pour les applications électriques. On pourrait sinon utiliser les liquides polaires comme imprégnant d'enroulements de condensateur; par rapport aux imprégnants classiques (chlorodiphényles), il est possible de gagner un facteur important sur la capacité, toutes choses étant égales par ailleurs; l'angle de perte doit cependant rester dans des limites acceptables [1]. Une autre application de ces liquides peut être trouvée en électrooptique, par mise en oeuvre de l'effet Kerr qu'ils présentent; mais, une trop grande conductibilité conduit à un échauffement important du liquide et à des inhomogénéités optiques.

Les méthodes de purification ionique des liquides polaires par électrodialyse [2] ont rendu en partie possible les applications des liquides polaires; leur résistivité devient en effet suffisante ( $> 10^{11}$   $\Omega\text{cm}$ ) aux champs électriques faibles, quand on parvient à éliminer les traces d'électrolytes et les ions qu'ils engendrent. Pourtant, contrairement à ce qui était espéré, la résistivité obtenue après électrodialyse ne se maintient pas sous champs électriques relativement intenses, supérieurs à  $50$  kV  $\text{cm}^{-1}$  environ: les électrodes introduisent alors des porteurs de charge dans le liquide dont la conductibilité croît fortement. La création de porteurs aux électrodes est prouvée en suivant par effet Kerr la déformation du champ électrique causée par la présence de charges dans le liquide [3].

Ce phénomène a été mis en oeuvre dans des pompes ioniques [4] et des générateurs électrostatiques; il a également été montré que l'injection était responsable d'instabilités hydrodynamiques conduisant à une turbulence violente du liquide et

ayant une influence déterminante sur la conduction électrique [5]. Son intérêt s'est trouvé récemment renforcé par la découverte que cette turbulence induite électriquement était le facteur principal de la diffusion de la lumière par les cristaux liquides nématiques soumis à une tension continue [6].

Nous nous sommes attachés à la compréhension de ces phénomènes qui peuvent selon les cas limiter ou favoriser les applications pratiques des liquides.

Nous avons pu décrire convenablement les phénomènes de conduction résultant de l'injection d'ions aux électrodes qui prennent place dans le volume du liquide. A la mesure du courant en fonction du temps suivant la mise sous tension, nous avons associé l'évolution de la répartition du champ électrique entre les électrodes et les observations strioscopiques de la mise en mouvement du liquide [7]. Toutefois, cette approche ne permet pas de déterminer la nature des porteurs injectés, ni d'atteindre les mécanismes mêmes de l'injection; les investigations devraient pouvoir être menées dans une couche très mince de liquide ( $< 10^{-6}$  m) située au voisinage immédiat de l'électrode.

Les mécanismes de l'injection de charges par les électrodes dans les liquides ont longtemps été discutés en faisant appel aux théories de l'émission électronique dans les gaz. Selon une hypothèse qui prévalait encore récemment, ces injections apparaissant aux champs élevés résulteraient de l'émission d'électrons ou de trous par effet Schottky ou par effet de champ. Un élément nouveau fut apporté quand nous pûmes montrer par RPE (résonance paramagnétique électronique) *in situ* que le radical anion nitrobenzène se forme sur une cathode plongée dans du nitrobenzène résistant tout comme sur une cathode plongée dans du nitrobenzène rendu conducteur par addition d'un sel [8]. De même, nous avons pu montrer qu'une anode en argent libérait des ions argent dans le

liquide conducteur comme dans le liquide résistant. Le transfert d'électricité entre la cathode métallique et le nitrobenzène résistant soumis à un champ électrique élevé se fait par la réduction du nitrobenzène; le transfert d'électricité entre l'anode en argent et le nitrobenzène par l'oxydation de l'argent.

La compréhension des phénomènes d'injection passe donc par la connaissance des propriétés électrochimiques du liquide; et les études physico-chimiques des électrolytes en solution organique peuvent nous apporter dans des conditions particulières une connaissance fondamentale et assez étendue des phénomènes d'injection. On peut ainsi avoir un critère de choix du liquide suivant sa réactivité aux électrodes, préciser le rôle de la nature des électrodes ou des impuretés résiduelles; on peut déterminer la nature des porteurs de charge.

Nous donnons ici les résultats d'une étude du carbonate de propylène (CP), liquide polaire, non toxique, transparent dans l'ultra-violet et le visible, de grande constante diélectrique ( $\epsilon = 69$  à  $23^\circ\text{C}$ ), et de grande constante de Kerr [9]. Ce liquide a de plus été très étudié en vue de son emploi dans les accumulateurs à haute densité d'énergie [10].

Nous décrivons tout d'abord le comportement électrochimique du carbonate de propylène plus ou moins hydraté, ses réactions d'oxydation et de réduction sur platine, l'influence de la nature de l'électrode sur son domaine d'électroactivité. Nous étudions ensuite le comportement du CP sous champs électriques élevés entre électrodes planes et parallèles, puis entre électrodes cylindriques coaxiales.

Nous apportons des preuves supplémentaires confirmant que le transfert électronique à l'interface métal-liquide isolant se fait par réaction électrochimique. Le rôle des ions résiduels du liquide sur l'injection de charges par les électrodes est examiné.

## 2. Etude électrochimique

### 2.1 Phénomènes électrochimiques dans le CP

De nombreuses études électrochimiques ont été effectuées dans le carbonate de propylène. Son domaine d'électroactivité par rapport à l'électrode de référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  dans CP a été étudié par Courtot-Coupez [11], en présence de différents électrolytes supports et à des teneurs en eau variables.

En étudiant la réduction électrochimique de l'eau dans CP, nous avons signalé que lors de la déshydratation des solutions électrolytiques par passage sur du tamis moléculaire, des ions  $\text{Na}^+$  sont introduits dans CP par suite d'un échange ionique entre le tamis moléculaire et la solution [12]. Nous avons aussi montré que contrairement à ce qui est généralement admis, la réduction d'un solvant ou d'un composé ne peut être étudiée en présence de l'électrolyte support  $\text{LiClO}_4$  ou même en présence de traces d'ions alcalins, quand elle intervient à un potentiel très négatif. En effet, les ions alcalins dans les solutions électrolytiques provoquent la passivation de l'électrode par formation d'un dépôt sur l'électrode. Ce dépôt peut intervenir après la réduction de l'oxygène ou de l'eau [13].

Nous avons donc repris l'étude des réactions limitant le domaine d'électroactivité du CP en utilisant des sels d'ammonium quaternaires comme électrolyte support et en déshydratant ces solutions par barbotage d'argon très sec.

Le domaine d'électroactivité du CP  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  est représenté sur la Fig. 1. La courbe

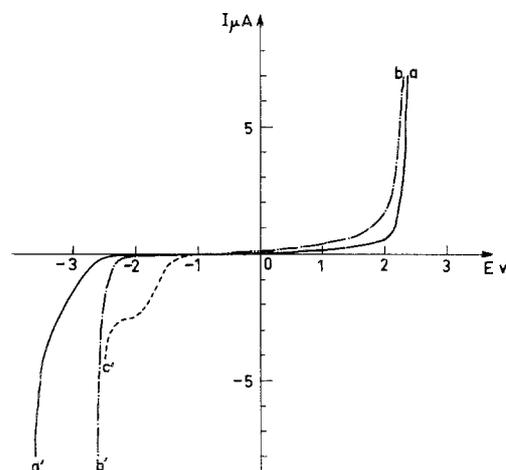


Fig. 1. Domaine d'électroactivité sur électrode tournante de platine poli d'une solution CP,  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ . Courbe  $aa'$ : concentration en eau  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ; courbe  $bb'$ : concentration en eau  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ; courbe  $c'$ : réduction de l'oxygène.

$aa'$  correspond à une teneur en eau résiduelle de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ; la courbe  $bb'$  à une teneur en eau de  $3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ . On note l'influence particulière de l'eau résiduelle sur le domaine d'électroactivité; la présence d'eau dans la solution n'apparaît que par des épaulements sur les courbes limitant le domaine

ou par des barrières nettement avancées; il n'est jamais observé de vagues d'oxydation ou de réduction en voltampérométrie.

Nous avons cherché à caractériser les réactions limitant le domaine d'électroactivité du CP par voltammétrie cyclique (VC) et par électrolyse à potentiel contrôlé.

### 2.1.1. Réactions anodiques sur électrode de platine poli.

Une électrolyse prolongée conduite à un potentiel de + 2,1 V par rapport au système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  dans CP, libère des protons avec un rendement en courant voisin de 1. Après cette oxydation, nous n'avons pas détecté de décomposition notable du CP. Nous attribuons la formation des protons à une oxydation de l'eau résiduelle. Une étude antérieure effectuée en milieu très anhydre et contenant  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  comme électrolyte support attribuait la limite anodique à l'oxydation de l'électrolyte support [11]; toutefois, l'hypothèse de l'oxydation de l'anion  $\text{ClO}_4^-$  que nous avons vérifiée dans le nitrobenzène reste à confirmer par résonance paramagnétique électronique par exemple.

A ce sujet, il faut signaler que l'hydrolyse acide du CP est très lente; nous n'avons détecté aucune formation de  $\text{CO}_2$  dans un intervalle de temps de 15 h après introduction de  $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  dans le CP.

Une oxydation prolongée que nous avons effectuée sur une solution anhydre avec  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  comme électrolyte support et à un potentiel de + 2,75 V par rapport à l'électrode de référence, libère du  $\text{CO}_2$  avec un rendement de 50% si on suppose la réaction électrochimique à 2 électrons. Le dosage acide-base montre toujours la création de protons avec un rendement faradique voisin de 1.

Une oxydation identique effectuée avec  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  comme électrolyte support et à un potentiel de + 2,25 V imposé par les caractéristiques de potentiostat (200 V), n'a donné lieu à aucune formation de  $\text{CO}_2$ .

Ces observations confirment l'oxydation de l'anion  $\text{ClO}_4^-$  mais suggèrent également l'oxydation du CP en milieu  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .

### 2.1.2. Réactions cathodiques sur électrode de platine poli.

Au cours de l'étude du comportement cathodique sur électrode de platine poli du CP

$10^{-1} \text{ mol l}^{-1} \text{Et}_4\text{NClO}_4$ , nous avons observé que la barrière en réduction du CP est très sensible à la teneur en eau résiduelle. Elle passe de - 2,5 V pour  $3 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{O}$  à - 2,7 V pour  $4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{O}$  (déterminée pour une densité de courant de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

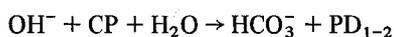
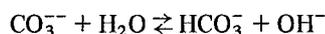
Pour une solution CP  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1} \text{Et}_4\text{NClO}_4$  de teneur en eau supérieure à  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ , nous avons montré que la réaction principale limitant le domaine est la réduction de l'eau. Cette réaction libère de l'hydrogène et des ions  $\text{OH}^-$  qui provoquent l'hydrolyse rapide du CP et le transforment en propanediol 1-2 et ions bicarbonates [14].

Aux faibles teneurs en eau ( $< 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ), nous avons pu montrer que la réduction électrochimique du CP intervient dans les réactions limitant le domaine cathodique. Lors d'une électrolyse prolongée effectuée à - 3,5 V sur une solution de CP contenant  $3 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{O}$  (densité de courant de l'ordre de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), nous n'observons aucun dégagement gazeux. Les courbes de voltampérométrie ne présentent plus de courants anodiques caractéristiques de la présence d'hydrogène en solution.

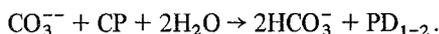
Par contre, nous constatons la formation d'ions bicarbonates et en faibles quantités d'ions carbonates. En effet, en fin d'électrolyse, nous constatons la formation d'une base forte avec un rendement faradique voisin de 1. Le tracé de la courbe voltampérométrique en oxydation montre que son potentiel anodique est de + 0,9 V; il est le même que celui des ions bicarbonates dans le même milieu. De plus au cours du dosage acide-base de la solution obtenue après réduction prolongée, nous avons entraîné par de l'argon le  $\text{CO}_2$  formé, et l'avons recueilli dans une solution méthanolique de potasse. La quantité de  $\text{CO}_2$  ainsi recueillie correspond effectivement à la concentration en base de la solution après électrolyse.

Lors du dosage acide-base en milieu très anhydre, nous avons pu constater la formation d'ions  $\text{CO}_3^{--}$  mais en quantité très faible. Il apparaît qu'en présence d'eau la réaction d'hydrolyse des ions  $\text{CO}_3^{--}$  se trouve entièrement déplacée vers la formation d'ions bicarbonates  $\text{HCO}_3^-$  par suite de l'hydrolyse du CP lui-même en présence d'ions  $\text{OH}^-$ .

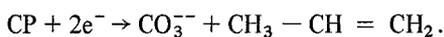
Ceci conduit à écrire les réactions suivantes:



d'où la réaction globale observée:



Nous avons pu montrer que les ions bicarbonates proviennent de la réduction du CP lui-même. En effet, la teneur en eau est faible. Et selon Dey et Sullivan [15],  $\text{CP } 10^{-1} \text{ mol l}^{-1} \text{ LiClO}_4$  se réduit sur électrode de graphite suivant la réaction:



Le propylène n'étant pas électroactif dans CP, nous avons caractérisé sa formation lors de l'électrolyse par spectrographie de masse. Le gaz dissous dans la solution a été entraîné par un courant d'azote sec et recueilli dans un récipient plongé dans l'air liquide. Compte tenu de la réaction cathodique précédemment écrite, nous trouvons un rendement faradique en gaz recueilli de 50% environ dont 69% de propylène, 30% de  $\text{CO}_2$  et 1% de composés à l'état de traces tels que  $\text{Et}_3\text{N}$ , propane etc... Dey et Sullivan signalent la grande solubilité du propylène dans CP, ce qui explique l'absence de dégagement gazeux lors de l'électrolyse d'une solution déshydratée de CP. Récemment, Dousek, Jansta et Riha [16] ont proposé la même réaction pour la décomposition chimique sous vide du CP sur amalgame de lithium.

Ainsi, pour une solution  $\text{CP } 10^{-1} \text{ mol l}^{-1} \text{ Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $3.10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  la barrière de réduction se situe vers  $-3,5 \text{ V}$  et la réaction essentielle limitant le domaine est la réduction du CP.

## 2.2. Domaine d'électroactivité du CP, $10^{-1} \text{ mol l}^{-1} \text{ Et}_4\text{NClO}_4$ sur électrode tournante d'acier inoxydable et d'aluminium

Sur la Fig. 2, les domaines d'électroactivité tracés sur électrode d'aluminium (courbe bb') et électrode d'acier inoxydable (courbe cc') peuvent être comparés au domaine obtenu sur électrode de platine (courbe aa'). Ces courbes correspondent à une teneur en eau de la solution d'environ  $3.10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ .

**2.2.1. Domaine anodique.** Lorsque l'électrode de travail est en aluminium, la courbe voltampérométrique ne présente pas de limite anodique. Nous n'observons qu'une vague anodique de faible intensité limitée de courant ( $\sim 0,8 \mu\text{A}$ ) vers  $+0,6 \text{ V}$ . Sur un balayage de VC effectué de  $-2,5 \text{ V}$  à  $2,5 \text{ V}$

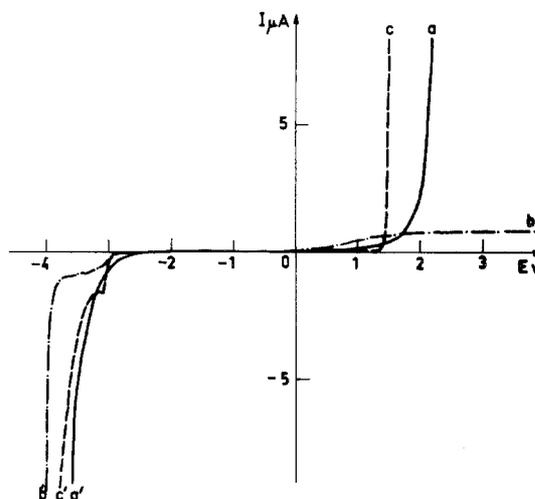


Fig. 2. Domaine d'électroactivité d'une solution CP,  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1} \text{ Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $3.10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ . Electrode tournante: courbe aa': platine poli; courbe bb': aluminium; courbe cc': acier inoxydable.

et retour, il apparaît un pic à  $+1 \text{ V}$  d'intensité relativement élevée ( $\sim 14 \mu\text{A}$ ), le courant ne fait que décroître à des potentiels plus positifs; à  $+2,5 \text{ V}$ , il n'est plus que de  $5 \mu\text{A}$ . Nous attribuons ce phénomène à une très forte passivation de l'électrode d'aluminium. Il a été constaté en effet en milieu aqueux qu'une couche d'alumine formée par passivation anodique de l'aluminium se comporte comme un conducteur ionique [17]. Le passage du courant à travers l'alumine qui résulte d'un déplacement d'ions de faible mobilité, nécessite donc des champs électriques élevés. En milieu aqueux, le rapport (épaisseur de la couche d'alumine/chute de tension dans cette couche) reste constant et égal à  $14 \text{ \AA V}^{-1}$ .

On peut noter que sur la courbe de VC tracée entre  $-2,5 \text{ V}$  et  $+2,5 \text{ V}$ , il n'apparaît pas de pic cathodique correspondant à la réduction d'un oxyde déposé sur l'électrode métallique.

Quand l'électrode de travail est en acier inoxydable, nous constatons une avancée du domaine anodique de  $+0,7 \text{ V}$  par rapport à l'électrode de platine. La coupure du domaine est plus brutale que sur platine, le courant résiduel étant très faible jusque  $1,3 \text{ V}$ . Un balayage de VC effectué de  $-2,5 \text{ V}$  à  $+1,5 \text{ V}$  et retour révèle une réaction anodique de faible intensité débutant dès  $0,3 \text{ V}$  et un retard à la réaction d'oxydation définissant la barrière anodique; au cours du balayage retour,

la courbe courant – tension se trouve déplacée vers les tensions plus faibles; ceci provient sans doute d'une passivation passagère de l'électrode suivie d'une redissolution anodique du métal. Cette courbe retour comporte un pic à  $-2$  V correspondant vraisemblablement à la réduction d'un oxyde formé sur l'électrode. La formation d'un oxyde est également observée sur platine.

**2.2.2. Domaine cathodique.** Les domaines cathodiques obtenus sur électrode d'aluminium et d'acier inoxydable sont plus étendus que sur électrode de platine. On observe un déplacement de  $-0,5$  V entre l'aluminium et le platine. Toutefois, contrairement à ce qui est observé avec une électrode de platine, les courbes voltampérométriques tracées sur ces électrodes, ne sont pas parfaitement reproductibles, présentent des pics ou des ondulations et suggèrent la formation d'une couche plus ou moins isolante après  $-3$  V, potentiel de réduction de l'eau dans CP sur platine poli. Ceci est compatible avec l'attaque connue de l'aluminium par les ions  $\text{OH}^-$  avec formation d'aluminate  $\text{AlO}_2^-$  probablement insoluble en milieu organique.

### 2.3. Réaction d'oxydation ou de réduction dans CP, de l'oxygène, du propane-diol

**2.3.1. Oxygène.** Le potentiel de demi-vague de réduction de l'oxygène dissous dans CP,  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  est  $E_{1/2} = -1,7$  V (Fig. 1). La densité de courant limite obtenue à saturation en oxygène est de  $7$  à  $8 \text{ mA cm}^{-2}$ , ce qui correspond à une concentration à saturation en  $\text{O}_2$  très importante. Par voltammétrie cyclique effectuée entre  $0$  et  $-2$  V, nous constatons que la courbe présente les caractéristiques d'une réaction quasi-réversible lorsque la vitesse de balayage de la tension est supérieure à  $0,25 \text{ V s}^{-1}$ . Le produit formé lors de la réduction de l'oxygène est donc instable. Cette observation est compatible avec les résultats de l'étude de la réduction de  $\text{O}_2$  sur électrode de mercure dans CP [18]. Lormeau et Colmar ont montré que le produit de réduction de l'oxygène (supposé être l'ion superoxyde) est instable et réagit sur le CP pour donner des peroxydes non identifiés. Il est logique de penser que nous observons le même phénomène sur électrode de platine poli.

**2.3.2. Propane-diol 1–2.** Le propane-diol 1–2 est

une impureté du CP que nous avons détectée par chromatographie en phase gazeuse. Il peut être entièrement éliminé par purification du CP, mais est reformé par hydrolyse basique du CP après réduction électrochimique de l'eau. Une courbe voltampérométrique tracée sur tout le domaine d'électroactivité du CP montre que le propane-diol 1–2 est électroactif aussi bien en oxydation qu'en réduction. Comme pour l'eau, la présence de propane-diol se traduit par des epaulements sur les barrières du domaine d'électroactivité du solvant. Pour une concentration en  $\text{PD}_{1-2}$  de  $6.10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , la barrière anodique se trouve à  $1,9$  V, et la barrière cathodique à  $-3$  V ( $i = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

En résumé, le carbonate de propylène est donc un solvant difficile à oxyder et à réduire. Son domaine d'électroactivité, limité par son oxydation et sa réduction, atteint presque  $6$  V pour une densité de courant de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ; il est très étendu comparé à celui d'autres solvants utilisés comme-liquide diélectrique, tel que le nitrobenzène ( $3,6$  V). Les produits formés au cours des réactions limitant le domaine et que nous avons pu identifier sont le propylène, le gaz carbonique, le propane-diol 1–2 et les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$ . Le propylène ainsi que le gaz carbonique ne sont pas électroactifs. Le propane-diol formé lors de l'hydrolyse basique du CP a une électroactivité voisine de l'eau aux dépens de laquelle il se forme. Par contre, les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  se déchargent à des potentiels peu élevés.

### 3. Comportement du CP sous tension élevée

Le carbonate de propylène dont nous avons étudié le comportement sous tension élevée, a subi la même purification chimique que celui étudié par voie électrochimique. Mais il est en plus purifié ioniquement par électrodialyse. Cette technique développée depuis plusieurs années [2] permet d'amener en quelques heures la résistivité électrique du CP à  $5.10^{11} \Omega \text{ cm}$  environ. Sa teneur en eau ne peut toutefois être inférieure à  $2.10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  environ. Nous avons successivement étudié le comportement diélectrique du CP entre électrodes planes et parallèles, métalliques ou métalliques recouvertes de vernis électrodialytiques, et également entre deux électrodes cylindriques coaxiales.

Nous traçons les courbes densité de courant  $j$  en fonction du champ électrique moyen  $E$  obtenues lors de montées régulières et lentes du champ

électrique (de 1 à 10 k Vcm<sup>-1</sup> mn<sup>-1</sup>).

D'une manière générale, les courbes  $j(E)$  obtenues sur électrodes métalliques, et notamment dans le dispositif comportant deux électrodes planes et parallèles, sont peu reproductibles. Les électrodes métalliques disposées dans la cellule d'étude ne peuvent pas recevoir de traitement de surface, contrairement à l'électrode de travail employée dans une étude électrochimique. Leur surface n'étant pas renouvelée, on observe une passivation des électrodes. Toutefois, les courbes densité de courant-champ électrique deviennent assez reproductibles après plusieurs montées en tension, ce sont ces courbes que nous donnerons ici. Le champ électrique est alors deux à trois fois plus grand que celui obtenu à densité de courant égale lors de la première montée en tension.

Au relevé des courbes  $j(E)$ , nous avons associé le relevé de la répartition du champ électrique entre les électrodes par mise en oeuvre de l'effet Kerr présenté par le CP [9].

Les variations du champ électrique permettent d'atteindre la valeur de la charge d'espace, à l'aide de l'équation de Poisson. Ceci est très intéressant puisque la répartition de la charge d'espace est liée au mécanisme assurant la conduction électrique dans le dispositif étudié.

Un phénomène d'injection se traduit par la présence dans le liquide d'homocharges, charges de même signe que l'électrode adjacente. Si l'injection est le fait d'une seule électrode (injection unipolaire), une seule homocharge est observée. Son signe indique l'électrode injectrice. Si l'injection est le fait des deux électrodes (injection ambipolaire) et en quantité comparable, des homocharges sont détectées sur les deux électrodes.

Un phénomène de conduction en volume par ions résiduels ou par dissociation d'électrolytes faibles, se traduit par la présence sur chacune des électrodes d'hétérocharges, charges de signe opposé à l'électrode adjacente [3].

### 3.1. Conduction électrique du carbonate de propylène entre électrodes planes, parallèles

Nous relatons tout d'abord nos observations de la conduction du CP entre électrodes planes, parallèles, de différentes natures (acier inoxydable, duralumin, vernis électrodialytique). Nous discutons ensuite l'ensemble de nos résultats.

3.1.1. *Electrodes d'acier inoxydable.* Les courbes obtenues de manière reproductible après plusieurs montées en champ électrique sont représentées sur la Fig. 3 pour des distances entre les électrodes

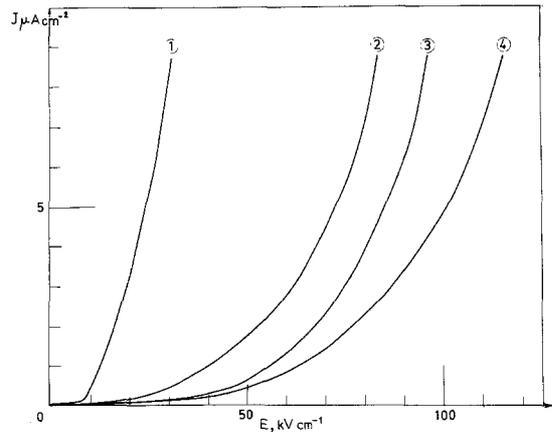


Fig. 3. Influence de l'écartement des électrodes sur les courbes densité de courant - champ électrique. Ecartement des électrodes: (2) 4 mm; (3) 2 mm; (4) 1 mm; résistivité:  $5.10^{11} \Omega cm$ ; courbe (1): écartement des électrodes 2 mm; résistivité:  $2.10^{10} \Omega cm$ .

d'acier inoxydable de 4,2 et 1 mm. Le rapprochement des électrodes a une influence favorable sur la résistivité en champ intense. Le champ électrique entre les électrodes est pratiquement uniforme dans la première partie de la courbe ( $< 50 kV cm^{-1}$  environ). Au delà, le champ électrique croît de l'anode à la cathode, la distorsion ( $\Delta E/E \sim$  quelques %) augmentant avec le champ électrique moyen; cette injection positive est observée dans CP désoxygéné ou non. La courbe 1, Fig. 3, a été tracée dans les mêmes conditions mais pour une résistivité du liquide 20 fois plus faible. Nous constatons dans ces conditions un effet de distance négligeable.

3.1.2. *Electrodes en duralumin.* La courbe densité de courant-champ électrique (courbe 4, Fig. 4) a été obtenue avec des électrodes en duralumin distantes de 2 mm. On remarque qu'à champ électrique égal, la densité de courant est beaucoup plus faible sur duralumin que sur acier inoxydable (courbe 1) (d'un facteur 10 environ). Le champ électrique ne présente pas de distorsion notable ( $< 1\%$ ), ce n'est qu'aux grandes distances que l'on détecte une charge d'espace négative, donnant lieu

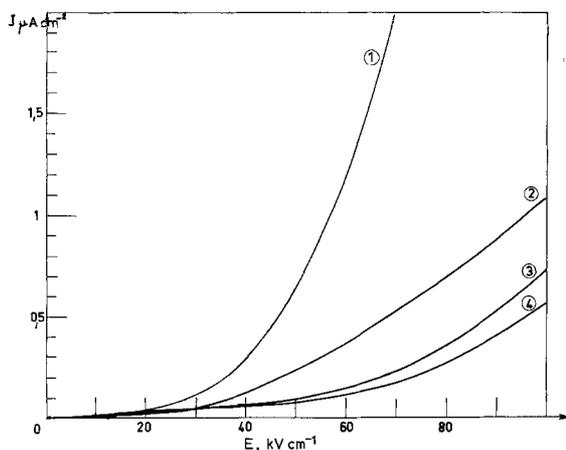


Fig. 4. Influence de la nature des électrodes sur les courbes densité de courant – champ électrique. Nature des électrodes: (1) acier inoxydable; (2) anode d'acier inoxydable, cathode recouverte d'un vernis électrodialytique; (3) anode recouverte d'un vernis, cathode d'acier inoxydable; (4) duralumin. Distance entre les électrodes: 2 mm; résistivité du CP:  $5.10^{11} \Omega \text{cm}$ .

à une faible distorsion du champ. Cette charge d'espace disparaît si le CP est parfaitement dés-oxygéné.

Bien que la densité de courant soit faible ( $< 0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) sur les électrodes en duralumin, le champ électrique moyen entre les électrodes ne peut guère dépasser  $120\text{--}150 \text{ kV cm}^{-1}$ , car il se produit alors des petits claquages que nous n'avons pas pu supprimer quelles que soient les précautions prises.

**3.1.3. Electrodes métalliques recouvertes de vernis électrodialytiques.** Quand les deux électrodes sont métalliques, il est difficile de distinguer la contribution au courant de chacune des électrodes; les phénomènes se produisant sur chacune d'elles peuvent d'ailleurs se perturber mutuellement. On peut séparer dans une certaine mesure les phénomènes anodiques et cathodiques en associant à une électrode métallique une électrode dont on sait qu'elle n'injecte pas ou très peu d'ions. Cette électrode a été réalisée en déposant un vernis électrodialytique sur une électrode métallique.

Ces vernis fabriqués par la Société Rhône-Poulenc sont constitués par un polymère (l'alcool polyvinylique) dans lequel sont introduits des groupements échangeurs d'ions fortement ionisés de type sulfonique ou iodure ou méthyl pyridinium suivant la polarité de la tension à laquelle ils seront soumis. Les vernis obtenus sont déposés sous forme

de films d'épaisseur uniforme (quelques  $\mu\text{m}$ ). La résistivité du carbonate de propylène placé entre deux électrodes recouvertes l'une d'un vernis anionique et l'autre d'un vernis cationique, atteint plusieurs  $10^{12} \Omega \text{cm}$  jusqu'à des champs de  $100 \text{ kV cm}^{-1}$  et on n'observe pas d'augmentation rapide de la conductivité aux champs plus élevés [19].

Les électrodes recouvertes de vernis sont donc susceptibles d'amener le liquide jusqu'à un niveau de pureté élevé, et sous champs électriques élevés de diminuer très fortement les phénomènes d'injection.

#### 3.1.4. Anode d'acier inoxydable. Cathode recouverte d'un vernis électrodialytique.

La courbe densité de courant-champ électrique correspondant à cette configuration est représentée Fig. 4, courbe 2; la distance entre les électrodes est de 2 mm. Les observations sont assez voisines de celles décrites quand les deux électrodes sont métalliques. Toutefois, la densité de courant est beaucoup plus faible quand la cathode est recouverte d'un vernis. On note une faible distorsion du champ électrique, celui-ci croît de l'anode à la cathode. A champ électrique constant, la distorsion du champ ainsi que la densité de courant sont d'autant plus importantes que la distance entre les électrodes est grande.

#### 3.1.5. Cathode d'acier inoxydable. Anode recouverte d'un vernis électrodialytique.

La densité de courant, à champ électrique et écartement des électrodes identiques, est encore plus faible que dans le cas précédent (Fig. 4, courbe 3). L'influence de l'écartement des électrodes est toujours observée mais est plus faible. Enfin, la distribution du champ électrique révèle une charge d'espace négative qui n'est plus décelable quand la solution est dés-oxygénée.

**3.1.6. Discussion.** Après purification ionique par électrodialyse, les densités de courant traversant le CP placé entre deux électrodes métalliques sont faibles ( $\sim \mu\text{A cm}^{-2}$ ) jusqu'à des champs électriques élevés ( $\sim 100 \text{ kV cm}^{-1}$ ). Comme l'étude électrochimique le laissait prévoir, le carbonate de propylène se présente donc du point de vue de l'électrochimie comme un liquide relativement inerte. En effet, les produits formés par réactions électrochimiques et par hydrolyse du CP ne sont pas ou

peu électroactifs; le propane-diol 1–2 est moins dissocié dans CP que l'eau résiduelle ainsi que nous l'a montré une étude de la conduction électrique du CP contenant du propane-diol en concentration variable; l'ion  $\text{HCO}_3^-$  ne doit pas présenter une mobilité très différente de l'ion  $\text{OH}^-$  aux dépens duquel il se forme. Ainsi, parmi les produits que nous avons pu identifier, aucun ne va conduire à l'apparition de charges nouvelles dans le liquide ni par réactions électrochimiques ni par dissociation électrolytique. Ceci est donc bien vérifié par nos observations en haute tension. Le carbonate de propylène est donc un liquide qui malgré sa constante diélectrique élevée, se comporte relativement bien en haute tension.

Nous pouvons nous demander quels sont les facteurs déterminant la bonne tenue d'un liquide sous champs électriques élevés. On peut examiner l'influence de plusieurs facteurs comme l'étendue du domaine d'électroactivité, les propriétés physico-chimiques des produits formés aux électrodes et la constante diélectrique.

Il peut sembler au premier examen que l'étendue du domaine d'électroactivité soit le facteur essentiel. Or en comparant les études que nous avons menées dans différents solvants, on constate que l'étendue du domaine n'est pas directement reliée au comportement en haute tension des liquides. Le nitrobenzène dont le domaine d'électroactivité n'est que  $3,6 \text{ V}$  ( $i = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) [8] se comporte aussi bien que le CP ( $6 \text{ V}$  à  $i = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Par contre, l'acétonitrile dont le domaine est comparable à celui du CP, voit sa conductibilité croître très vite aux champs élevés. Le cristal liquide p-méthoxybenzylidène p-butylaniline (MBBA) dont le domaine est de  $3 \text{ V}$  [21], se dégrade également très vite lors du passage du courant.

L'influence de la constante diélectrique du liquide n'est pas déterminante non plus; il suffit de comparer le comportement du MBBA ( $\epsilon = 6$ ) et celui du CP ( $\epsilon = 69$ ). Par contre, les propriétés physico-chimiques des espèces formées par réactions électrochimiques ou secondaires conditionnent le comportement du liquide. Dans le nitrobenzène, les réactions électrochimiques forment le radical anion nitrobenzène à la cathode et le proton à l'anode. Ces ions entraînés par le champ électrique se déchargent sur l'électrode opposée. Il n'y a pas de dégradation du liquide. Par

contre, dans l'acétonitrile, il se forme par oxydation ou hydrolyse catalysée en milieu acide de l'acétonitrile lui-même, l'acétamide qui a un comportement d'électrolyte faible [20]. Il en est de même du MBBA qui donne par hydrolyse, la p-butylaniline et la p-anisaldéhyde [21]. La p-butylaniline, beaucoup plus électroactive que le MBBA et de plus légèrement dissociée, est responsable de la dégradation électrique rapide du MBBA. Il apparaît donc que la formation de produits faiblement dissociés qui ne peuvent être éliminés rapidement par décharge aux électrodes mais qui augmentent la conduction en volume du liquide, a pour conséquence un comportement catastrophique des liquides polaires sur champs électriques élevés.

(a) *Influence de la nature des électrode.* Nous observons que la conduction du CP dépend de la nature des électrodes; ceci exclut les phénomènes de création de porteurs dans le volume du liquide tels que la dissociation renforcée par le champ électrique. On peut donc conclure que la conduction électrique en haute tension et entre électrodes planes et parallèles du CP de résistivité  $5 \cdot 10^{11} \Omega \text{ cm}$  environ résulte d'injections de charge par les électrodes.

Le duralumin est le métal conférant au CP la plus faible conduction en haute tension. Ce liquide fortement polaire placé entre électrodes en duralumin présente encore une résistivité de  $2 \cdot 10^{11} \Omega \text{ cm}$  à  $100 \text{ kV cm}^{-1}$ . Ce résultat intéressant permet d'envisager l'utilisation en haute tension des liquides polaires dans des dispositifs à électrodes métalliques.

(b) *Nature des ions injectés.* L'injection la plus forte est celle d'ions positifs par l'anode: on observe une charge d'espace globalement positive dans CP entre électrodes d'acier inoxydable; on constate aussi que pour une même valeur du champ électrique moyen dans le liquide, le courant est plus élevé dans le système 'anode métallique – cathode recouverte de vernis électrolytique' que dans la disposition inverse où la cathode est métallique.

La nature des porteurs injectés ne peut être déterminée directement lors d'essais en champs électriques intenses. Mais nous pouvons proposer des hypothèses très vraisemblables en transposant les résultats de l'étude électrochimique du CP à ceux de l'étude de la conduction électrique de ce liquide pur.

(i) *Injection positive.* L'injection positive dont l'intensité diminue après plusieurs mises sous tension prolongée est compatible avec le phénomène de passivation électrochimique présenté par la plupart des métaux. Ce phénomène est connu pour être particulièrement marqué sur aluminium. L'étude de la formation d'oxyde ou d'hydroxyde à la surface d'un métal lorsqu'il est porté à des potentiels positifs, a été essentiellement poursuivie en solution aqueuse [17]. C'est un phénomène très complexe puisque le comportement de l'anode après formation d'un tel film est fonction des propriétés mécaniques, électriques et chimiques du dépôt.

(ii) *Injection négative.* La présence d'oxygène dissous dans la solution augmentant l'injection négative observée dans le système 'anode recouverte d'un vernis - cathode métallique', on peut attribuer au moins en partie l'injection négative à la réduction de l'oxygène.

En l'absence d'oxygène, l'injection négative est extrêmement faible et peut être imputée à l'eau toujours présente dans notre solvant ( $\sim 10^{-2}$  mol  $l^{-1}$ ). Aux faibles densités de courant rencontrées, la réduction du CP lui-même est très improbable.

(iii) *Influence de l'écartement des électrodes.* Il peut paraître surprenant que le rapprochement des électrodes ait une influence favorable sur la résistivité apparente du liquide, quel que soit le type d'électrodes employées. En effet, la distorsion du champ électrique étant faible, on peut en première approximation écrire la densité de courant sous la forme  $j = q_0 \mu E$ ;  $q_0$  est la densité des charges injectées sur l'électrode injectrice, et  $\mu$  la mobilité des porteurs de charge. Si  $q_0$  est constant,  $j$  croît linéairement avec  $E$  et est indépendant de l'écartement des électrodes. Ceci est contraire aux observations expérimentales, il faut donc supposer que  $q_0$  varie avec l'écartement.

Une telle variation peut provenir soit d'une interaction entre les phénomènes se produisant sur chacune des électrodes, soit de la quantité de liquide placé entre les électrodes. La première hypothèse doit être rejetée puisqu'on observe les mêmes phénomènes en associant à une électrode d'acier inoxydable une électrode recouverte d'un vernis électrodialytique n'injectant pas ou très peu.

Il faut donc admettre que  $q_0$  croît quand le volume du liquide compris entre les électrodes

croît. Ceci suggère que les phénomènes d'électrode sont fonction de la quantité d'ions contenue dans le liquide sous tension. Il faut signaler que la concentration ionique est très faible puisque l'électrodialyse en continue du liquide ne laisse subsister que les impuretés faiblement dissociées et à faible cinétique de dissociation. Ces ions contribueraient à l'édification de la double couche à l'interface métal-liquide.

Cette hypothèse est en accord avec d'autres observations de la conduction électrique des liquides polaires qui suggèrent fortement que des ions résiduels responsables de la conduction en basse tension jouent un rôle important dans la formation aux électrodes des doubles couches indispensables au déroulement des phénomènes électrochimiques, et en particulier avec le comportement du carbonate de propylène en champ hétérogène.

### 3.2. Conduction électrique du carbonate de propylène en champ.

Lors de l'étude du carbonate de propylène sous tension élevée entre électrodes planes et parallèles, nous avons eu recours à des vernis déposés sur les électrodes métalliques pour distinguer les phénomènes cathodiques des phénomènes anodiques. On ne peut pas toutefois assurer, même dans ce cas, qu'il n'y ait aucune interaction entre les phénomènes se produisant sur chacune des électrodes.

Dans un dispositif où les électrodes sont un fil et un cylindre coaxiaux, les champs électriques harmoniques sur le fil et sur le cylindre, de même que la densité de courant sur ces électrodes, sont dans le rapport inverse des rayons respectifs. En choisissant des rayons suffisamment différents, les phénomènes intervenant sur le cylindre sont alors négligeables devant ceux prenant place sur le fil.

Le dispositif que nous avons utilisé, est constitué d'un cylindre d'acier inoxydable de diamètre 2 cm sur l'axe duquel nous tendons des fils de platine de diamètre 20, 50, 100 ou 200  $\mu m$ ; le ou rapport des rayons des électrodes est donc au moins égal à 100.

3.2.1. *Résultats expérimentaux.* Les courbes densité de courant sur le fil en fonction de la tension appliquée, obtenues lors de montées régulières de la tension, sont représentées Fig. 5 pour les différents diamètres du fil et pour les deux polarités. Sur

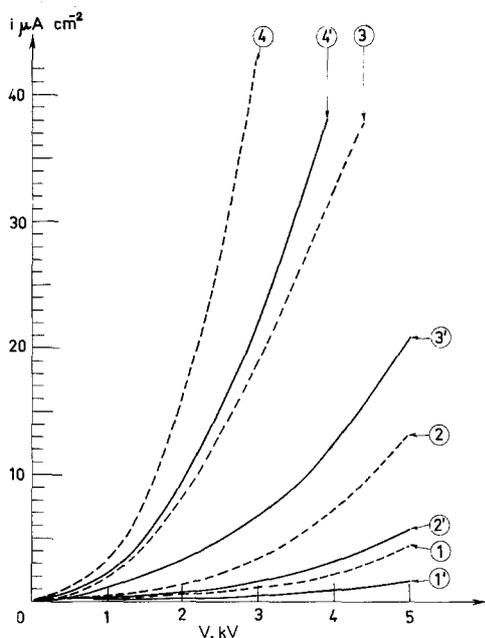


Fig. 5. Densité de courant sur le fil, en fonction de la tension appliquée au dispositif fil-cylindre coaxiaux. Polarité positive du fil (1') 200  $\mu\text{m}$ ; (2') 100  $\mu\text{m}$ ; (3') 50  $\mu\text{m}$ ; (4') 20  $\mu\text{m}$ . Polarité négative du fil (1) 200  $\mu\text{m}$ ; (2) 100  $\mu\text{m}$ ; (3) 50  $\mu\text{m}$ ; (4) 20  $\mu\text{m}$ .

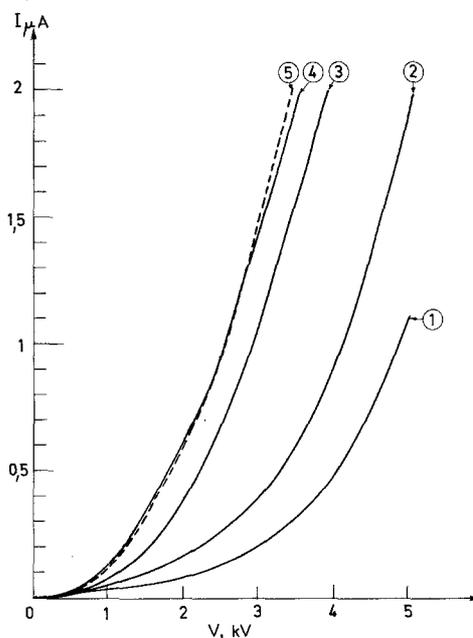


Fig. 7. Courant dans le dispositif fil-cylindre coaxiaux, en fonction de la tension appliquée. Polarité négative du fil: (1) 200  $\mu\text{m}$  (2) 100  $\mu\text{m}$  (3) 20  $\mu\text{m}$  (4) 50  $\mu\text{m}$ ; (5) courant limité par charge d'espace ( $\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

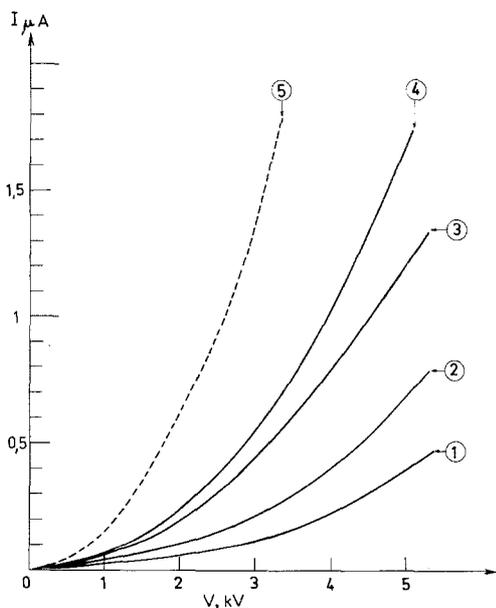


Fig. 6. Courant dans le dispositif fil-cylindre coaxiaux, en fonction de la tension appliquée. Polarité positive du fil: (1) 200  $\mu\text{m}$ ; (2) 100  $\mu\text{m}$ ; (3) 50  $\mu\text{m}$ ; (4) 20  $\mu\text{m}$ ; (5) courant limité par charge d'espace ( $\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

le fil, la densité de courant en polarité négative est pour un diamètre et une tension donnés, supérieure à celle observée en polarité positive. Le tracé des courbes en coordonnées logarithmiques montre que la densité de courant varie pratiquement linéairement avec le carré de la tension.

Les courbes courant-tension des Figs. 6 et 7 correspondent aux courbes densité de courant – tension de la Fig. 5. Quand le fil est porté à un potentiel positif par rapport au cylindre (Fig. 6), le courant pour une tension donnée croît quand le diamètre du fil décroît. Quand la polarité du fil est négative (Fig. 7), le courant passe par une valeur maximum pour le diamètre de 50  $\mu\text{m}$ .

3.2.2. Comparaison avec l'effet couronne dans l'air. Ces résultats diffèrent notablement des observations de l'effet couronne dans les gaz [22]. Nous avons tracé les courbes courant-tension relatives à l'effet couronne dans l'air à la pression ordinaire, dans notre dispositif fil-cylindre. On constate comme attendu que la tension d'apparition de l'effet couronne croît quand le diamètre du fil croît; pour une tension donnée, le courant est d'autant plus grand que le diamètre est plus petit. L'influence du diamètre du fil sur le courant relève

principalement de la diminution de la tension d'amorçage quand le diamètre du fil décroît, les courbes correspondant à des diamètres différents sont de forme analogue mais sont déplacées suivant l'axe des abscisses de valeurs correspondant à la variation de la tension d'amorçage. Le courant pour un diamètre et une tension donnés est supérieur quand la polarité du fil est négative. Il est certain que dans ce cas, la composante électronique du courant est importante pour le faible écartement entre les électrodes de notre dispositif, la mobilité des électrons étant grande. Elle ne contribue pas à l'établissement de la charge d'espace limitant le courant; son effet est d'augmenter le courant total pour une tension donnée.

**3.2.3. Mécanisme de création d'ions sur le fil.** On peut envisager deux mécanismes probables: l'un est la création de charges dans le volume du liquide entourant le fil par dissociation d'impuretés renforcée par le champ électrique élevé régnant au voisinage du fil; l'autre est l'injection d'ions par le fil consécutive à des réactions électrochimiques. Toutefois, un certain nombre d'observations nous permettent d'écarter l'hypothèse de la dissociation d'impuretés renforcée par le champ: les phénomènes devraient peu dépendre de la polarité du fil, contrairement aux résultats expérimentaux; les courants devraient être dans le rapport des mobilités des porteurs. De plus, l'influence du champ électrique sur la constante de dissociation d'un électrolyte faible et donc sur la conductibilité du CP, calculée d'après les formules d'Onsager [23] est trop faible pour pouvoir expliquer les variations du courant avec la tension.

Les ions, cause de la croissance du courant avec la tension appliquée, sont donc créés par réactions électrochimiques sur le fil. Une preuve supplémentaire est fournie par le comportement du CP dans le système fil en argent – cylindre. Les courants dans la polarité positive sont supérieurs à ceux obtenus pour la polarité négative du fil.

**3.2.4. Discussion.** Le mécanisme de création d'ions étant électrochimique, le champ électrique ne doit pas avoir une influence déterminante sur les phénomènes d'injection, et l'augmentation du courant observée pour des diamètres décroissants du fil, à tension donnée, résulte de la diminution de la surface de cette électrode.

On est alors amené à proposer l'interprétation suivante: pour une conductibilité résiduelle donnée du carbonate de propylène, le volume de liquide compris entre fil et cylindre renferme une quantité déterminée d'ions. Ceux-ci sont entraînés par le champ électrique jusqu'aux électrodes où ils se déchargent ou s'accumulent suivant la valeur de leur potentiel d'oxydoréduction; il se crée une couche d'ions au voisinage immédiat du fil dont la densité est d'autant plus grande que la surface du fil et donc son diamètre sont plus petits; la chute de tension dans la couche et en conséquence la densité de courant sur le fil sont donc également plus grands.

L'interprétation proposée convient également bien pour le comportement du CP entre électrodes planes et parallèles. L'augmentation du courant mesuré à tension donnée à des distances croissantes entre les électrodes résulte de l'augmentation du volume de liquide situé entre les électrodes et donc de celle du nombre d'ions disponibles pour charger l'interface. L'influence déterminante des ions résiduels sur l'injection d'ions par les électrodes est confirmée par d'autres résultats expérimentaux. Tout d'abord, l'injection est d'autant plus faible que la résistivité est forte. Quand un échelon de tension est appliqué à un liquide compris entre deux électrodes parallèles, l'injection débute après une fraction de seconde à  $10^{10} \Omega\text{cm}$ , il lui faut des secondes et plus à  $10^{12} \Omega\text{cm}$ , pour des champs appliqués de  $10^5 \text{ V cm}^{-1}$ . En champ alternatif élevé à 50 Hz, l'injection est notable à  $10^{10} \Omega\text{cm}$ , négligeable à  $10^{12} \Omega\text{cm}$ . Cet effet est encore plus marqué en hautes fréquences. Il s'interprète en supposant qu'une certaine quantité d'ions doit s'amasser à l'interface métal-liquide avant que l'injection ne commence. Enfin, si l'électrode est recouverte d'une membrane électrodialytique ou d'un vernis qui piège les ions, l'injection disparaît pratiquement complètement.

Ainsi, la barrière de potentiel à l'interface métal-liquide isolant ne peut pas être franchie par les électrons sous l'action du seul champ macroscopique; le côté liquide de l'interface doit se présenter sous l'aspect d'une couche d'ions pour qu'il y ait injection. Cette interface chargée liquide isolant-métal est donc analogue à la double couche rencontrée en Electrochimie entre liquide conducteur et métal. Toutefois, elle doit résulter d'un équilibre dynamique entre la migration des ions entre les

électrodes et leur décharge à l'électrode, alors que la double couche à l'interface métal-solution électrolytique provient d'un équilibre entre les concentrations en ions de la solution et à l'interface. Dans les modèles de la double couche électrique, on tient compte de la présence d'une couche de molécules polaires orientées, adsorbées à la surface de l'électrode. Cette couche contribue à la chute de tension à l'électrode. Dans un liquide très résistant, cette seule couche de dipôles en l'absence d'ions ne suffit pas pour obtenir la différence de potentiel et donc le champ électrique nécessaire au transfert électronique.

### References

- [1] N. Felici, *C. R. Acad. Sci. Paris* **249** (1959) 654.
- [2] G. Briere, N. Felici and J. C. Filippini, *ibid* **261** (1965) 5097.
- [3] G. Briere and J.P. Gosse, *J. Chim. Phys.* **65** (1968) 1341.
- [4] O. M. Stuetzer, *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 136.
- [5] J. P. Gosse, *J. Chim. Phys.* **67** (1970) 629.
- [6] N. Felici, *Dir. Current* **2** (1973) 147.
- [7] E. J. Hopfinger and J. P. Gosse, *Phys. Fluids* **14**, (1971) 1671.
- [8] G. Briere, G. Cauquis, B. Rose and D. Serve, *J. Chim. Phys.* **66** (1969) 44.
- [9] J. P. Gosse and B. Gosse, *C. R. Acad. Sci. Paris* **267** (1968) 927.
- [10] R. Jasinski, 'Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering', Ed. P. Delahay, C. W. Tobias, Interscience Publishers, New York (1961).
- [11] J. Courtot-coupez and M. L'Her, *Bull. Soc. Chim.* (1970) 1631.
- [12] B. Gosse, *C. R. Acad. Sci. Paris* **274** (1972) 315.
- [13] B. Gosse and A. Denat, *J. Electroanal. Chem.* **56** (1974) 129.
- [14] B. Gosse and A. Denat, *C. R. Acad. Sci. Paris* **279C** (1974) 249.
- [15] A. N. Dey and B. P. Sullivan, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 222.
- [16] F. P. Dousek, J. Jansta and J. Riha, *J. Electroanal. Chem.* **46** (1973) 281.
- [17] T. P. Hoar, 'The anodic behaviour of metals,' Modern aspects of Electrochemistry No. 2 London, Butterworths (1959).
- [18] S. Lormeau and G. Calmar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1971) 794.
- [19] J. C. Filippini, M. Sauviat and R. Tobazeon, *C. R. Acad. Sci. Paris* **271** (1970) 600.
- [20] C.K. Mann, 'Electroanalytical Chemistry', No. 3, Ed. A. J. Bard. Marcel Dekker, Inc., New York (1969).
- [21] A. Denat, B. Gosse, J. P. Gosse, *J. Chim. Phys.* **70** (1973) 327.
- [22] H. J. White, 'Industrial Electrostatic precipitation', Pergamon Press, Londres, (1963).
- [23] L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **2** (1934) 599.