

N° d'ordre :

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de **Doctorat Sciences**

Spécialité: **Chimie**

Option: **Chimie appliquée**

Par: **Zahia GHARNOUT**

THEME

Etude des performances de nouveaux matériaux d'électrolyte solide
pour générateurs électrochimiques

Soutenue publiquement le : 12 / 01 / 2015

Devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------|-------------------------|----------------------|-------------------|
| L. Zerroual | Professeur | Université de Sétif | Président |
| L. Telli | Professeur | Université de M'sila | Rapporteur |
| A. Merrouche | Professeur | Université de M'sila | Examineur |
| A. Azizi | Professeur | Université de Sétif | Examineur |
| C. Mokrani | Maître de conférences A | Université de M'sila | Examineur |
| N. Chelali | Professeur | Université de BBA | Examineur |

À mes très chers parents
À mes chers frères et soeurs
Et à tous ceux qui me sont chers

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Inorganiques à l'Université de M'sila sous la direction de Monsieur **Pr. L. Telli**.

Je tiens tout d'abord à remercier très sincèrement mon directeur de thèse : Monsieur **L. Telli**, Professeur à l'Université de M'sila, pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces quatre années, ses conseils scientifiques et son aide au cours de la réalisation de ce travail et en particulier au cours de la rédaction de ce manuscrit ce qui a du parfois lui causer quelques maux de tête.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le professeur A. **Merrouche**, notre directeur de laboratoire et mon ancien encadreur pour ses discussions scientifiques, ses encouragements et ses précieux conseils durant la préparation de la thèse. Ainsi pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je voudrais remercier Monsieur L. Zerroual, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie vivement Messieurs **A. Azizi**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, **N. Chelali**, Professeur à l'Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimy de BBA et **C. Mokrani**, Maître de conférences A à l'Université de M'sila, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à ce jury.

Je transmets aussi mes amitiés chaleureuses à toutes et tous mes collègues de laboratoires : LMI, de chimie, de physique et de mécanique (chercheurs, ingénieurs et techniciens) et tous ceux que j'y ai croisés et qui m'ont aidé : Z. Bakour, S. Bahache, A. Salamani, F. Barka, A. Ghanem, C. Tabakh, K. Boutrigue, I. Hamimid, B. makhloufi, H. Belagraa, A. Raghdı, K. Brarma, K. Chwiah, A. Henni, F. Belhadj, T. Boubaya, N. Arioua, S. Chelali, R. Saidı et tous ceux que j'oublie ... leurs conseils, leur amitié et leur soutien m'ont été indispensables.

Enfin, j'adresse tous mes remerciements à mes parents, mes frères et mes sœurs, pour leur soutien permanent.

Merci à toutes et à tous

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction | 01 |
| Chapitre I. Synthèse bibliographique sur les générateurs électrochimiques "tout-solide" | 04 |
| I.1. Générateurs électrochimiques..... | 04 |
| I.2. Electrolytes solides ioniques..... | 05 |
| I.2.1. Electrolytes solides cristallins..... | 06 |
| I.2.2. Electrolytes solides vitreux amorphes..... | 06 |
| I.2.3. Electrolytes solides composites..... | 07 |
| I.2.4. Electrolytes polymères..... | 08 |
| I.3. Générateurs électrochimiques à électrolyte solide conducteur ionique..... | 09 |
| I.3.1 Générateurs au lithium "tout-solides"..... | 09 |
| I.3.2 Générateurs protoniques "tout-solides"..... | 10 |
| I.3.2.1. Principe de fonctionnement..... | 11 |
| I.3.2.2. Caractéristiques d'un générateur électrochimique..... | 12 |
| I.4. Matériaux d'électrodes et d'électrolyte pour générateurs protoniques "tout-solide"..... | 13 |
| I.4.1. Matériaux d'électrode positive..... | 13 |
| I.4.2. Matériaux d'électrode négative..... | 13 |
| I.4.3. Matériaux d'électrolyte..... | 14 |
| I.4.3.1. Electrolytes solides minéraux..... | 15 |
| I.4.3.2 Electrolytes à base de polymère..... | 15 |
| I.5. Modèles de conduction protonique dans les phases amorphes..... | 17 |
| I.5.1. Modèle du volume libre..... | 17 |
| I.5.2. Modèle du transport "activé" dans les phases amorphes ($T < T_g$)..... | 19 |
| I.5.3. Modèle du transport " assisté " dans les phases amorphe ($T > T_g$)..... | 22 |

| | |
|---|-----------|
| Chapitre II. Protocole expérimental..... | 25 |
| II.1. Préparation des films de complexes à base de PVA..... | 25 |
| II.1.1. Complexes PVA-acides..... | 25 |
| II.1.2. Complexes PVA-plastifiant..... | 25 |
| II.2. Méthodes de caractérisation..... | 26 |
| II.2.1. Diffraction des rayons X..... | 26 |
| II.2.2. Spectrométrie infra rouge à transformé de Fourier (FTIR)..... | 27 |
| II.2.3. Caractérisation électrique | 28 |
| II.3. Réalisation des générateurs Zn/MnO ₂ | 32 |
| II.4. Caractérisation électrochimique..... | 34 |
| II.4.1. Chronopotentiometrie..... | 34 |
| II.4.2. Voltampérométrie cyclique..... | 35 |
| Chapitre III. Développement et caractérisation d'un nouveau matériau d'électrolyte PVA-acides | 36 |
| III.1. Caractérisation par DRX..... | 36 |
| II.2. Caractérisation par FTIR..... | 38 |
| III.3. Etude hygrométrique..... | 40 |
| III.4. Mesure de la conductivité..... | 45 |
| III.5. Effet de l'humidité relative sur la conductivité ionique des complexes préparés..... | 48 |
| III.6. Effet de la température sur la conductivité ionique..... | 54 |
| Conclusion..... | 58 |
| Chapitre IV. Préparation et caractérisation d'un électrolyte polymère plastifié PVA-éthylène glycol..... | 59 |
| IV.1. Caractérisation par DRX..... | 59 |
| IV.2. Caractérisation par FTIR..... | 60 |
| IV.3. Etude hygrométrique des complexes PVA-EG..... | 61 |
| IV.4. Mesure de la conductivité électrique | 63 |

| | |
|---|-----------|
| IV.5. Evolution de la conductivité ionique des complexes préparés en fonction de l'humidité relative..... | 65 |
| IV.6. Effet de la température sur la conductivité ionique..... | 67 |
| Conclusion..... | 69 |
| Chapitre V. Application de l'électrolyte à base de PVA dans un générateur électrochimique..... | 70 |
| V.1. Optimisation de la composition de la masse active négative..... | 70 |
| V.2. Caractérisation électrochimique de l'interface électrode à base de Zn/électrolyte à base de PVA..... | 75 |
| V.3. Etude par voltampérométrie cyclique..... | 81 |
| V.4. Décharge galvanostatique..... | 84 |
| Conclusion | 87 |
| Conclusion générale..... | 88 |
| Références..... | 90 |

Introduction

Introduction

La demande sur l'énergie électrique ne cesse de croître dans le monde en particulier pour alimenter les dispositifs portables ou nomades tels que : micro-ordinateurs portables, téléphones mobiles, véhicules électriques...etc. Dans ce domaine, le développement des générateurs électrochimiques existants et la recherche de nouveaux systèmes électrochimiques deviennent une nécessité absolue. Un dispositif idéal de stockage de l'énergie doit répondre à un cahier de charge très exigeant ; il doit avoir : une capacité et énergie maximales, une bonne réversibilité, une possibilité de décharge rapide, une sécurité idéale, un coût faible et non polluant. Ce système est extrêmement souhaitable et important pour bien être de la société moderne. Parmi ces dispositifs, les générateurs électrochimiques à électrolyte liquide (accumulateur au plomb acide, accumulateur Li-ion, Ni-hydrures métalliques...) sont loin de satisfaire les exigences cités auparavant.

Les générateurs électrochimiques à électrolytes liquides présentent des caractéristiques appréciables, et trouvent depuis longtemps un succès réel. Ceci est essentiellement dû à l'état liquide qui permet d'obtenir un très bon contact avec les électrodes et par conséquent engendrant des systèmes de puissance élevée. Néanmoins, ces générateurs présentent plusieurs inconvénients liés principalement à l'état physique de l'électrolyte. Dans le but de surmonter ces inconvénients, de nombreux efforts ont été orientés vers la substitution des électrolytes liquides par des conducteurs ioniques solide. En effet, l'utilisation des générateurs électrochimiques à électrolyte solide pourrait permettre de résoudre la plupart des problèmes observés dans les systèmes à électrolytes liquides conventionnels. De plus, ces systèmes présentent l'avantage d'avoir des domaines de stabilité de potentiel plus larges en comparaison avec leurs homologues à l'état liquide. Ainsi, l'utilisation d'un électrolyte solide rend possible l'élargissement de l'intervalle de température qui n'est pas limité dans ce cas par les températures de solidification et d'ébullition de l'électrolyte liquide.

Cette approche consiste à utiliser comme matériaux d'électrodes des composés qui permettent durant la charge et la décharge, respectivement, l'insertion et la désinsertion des ions mobiles dans l'électrolyte de faible rayons ioniques tels que : H^+ ,

Li^+ , Ag^+ etc. Cependant, la plupart des contributions dans ce domaine ont été faites avec des générateurs à base de Li^+ à cause de la disponibilité de bons conducteurs lithiques à l'état solide, la large fenêtre de stabilité électrochimique et la densité d'énergie élevée des batteries au lithium. Néanmoins, les batteries lithium-ion souffrent de sérieux inconvénients liés à la réactivité du lithium et au coût excessif de ces batteries. Pour surmonter ces limitations, de nouveaux systèmes de générateurs électrochimiques "tout-solide" présentant un faible coût et une sécurité parfaite ont été développés.

Etant donné que le rayon ionique de l'ion H^+ est plus faible que celui de Li^+ , les batteries solides à base de proton peuvent construire une alternative des batteries au lithium. Malgré leur faible fenêtre de stabilité électrochimique, comparée avec celle des batteries au lithium, les générateurs électrochimiques à électrolytes solides conducteurs protoniques peuvent être considérés comme une alternative effective, de faible coût, pour des applications des batteries à faible densité d'énergie.

Les électrolytes à base de polymères conducteurs protoniques ont attiré une attention considérable à travers le monde dans ces dernières années puisqu'ils peuvent réunir une conductivité ionique élevée et des propriétés mécaniques appréciables. Les complexes à base d'alcool polyvinylique (PVA) trouvent, dans ce domaine, une place de choix. En effet, le PVA est soluble dans l'eau et compatible avec de nombreux additifs minéraux et organiques qui peuvent lui conférer des propriétés électriques et mécaniques adéquates. En particulier, l'association au PVA d'un acide et/ou un plastifiant peut conduire à un électrolyte protonique à l'état solide approprié à l'utilisation dans le domaine des générateurs électrochimiques. Ceci peut être justifié par le fait que la matrice polymère assure de bonnes propriétés mécaniques alors que l'acide et le plastifiant augmentent la concentration en H^+ et leur mobilité électrique qui règlent la valeur de la conductivité ionique de ce type de matériaux.

Dans cette Thèse, nous nous sommes orientés, en premier temps, vers la contribution à l'élaboration d'un nouveau matériau d'électrolytes solide conducteur protonique à base de PVA contenant une charge minérale acide (PWA et/ou H_3PO_4). En particulier, nous avons étudiés deux types de complexes : binaires (PVA-PWA et PVA- H_3PO_4) et ternaire (PVA-PWA- H_3PO_4). La recherche d'un complexe dont la conductivité électrique est très élevée et de propriétés mécaniques et hygroscopiques appréciables fait l'objet de cette partie de thèse.

Dans une autre approche visant de réduire le taux d'acide dans le complexe sans alterner ses propriétés électriques et mécaniques, le PVA peut être associé à un plastifiant tel que l'éthylène glycol. En effet, cette association pourrait conduire à la formation de complexes amorphes et ayant par conséquent une mobilité électrique des ions mobiles suffisamment élevée. Dans ce cadre, des complexes binaires (PVA-EG) et ternaires (PVA-H₃PO₄-EG) ont été étudiés afin d'obtenir une composition optimale de l'électrolyte assurant des propriétés électriques et mécaniques adéquates à leurs utilisations dans les générateurs électrochimiques.

D'autre part, les performances des systèmes électrochimiques sont liées à l'impédance globale du système. Afin de contribuer à l'optimisation des performances des générateurs à électrolyte à base de PVA, la composition de la masse active de l'électrode négative des cellules Zn/MnO₂ "tout-solide" a été optimisée. Ainsi, la compréhension des phénomènes intervenant dans les interfaces électrode/électrolyte font partie aussi de nos objectifs.

Se manuscrit se divise en cinq parties. Le premier chapitre est consacré aux généralités concernant les générateurs électrochimiques "tout-solide", les électrolytes solides conducteurs protoniques et les électrolytes plastifiés. Par la suite, les mécanismes de conduction protoniques dans les électrolytes amorphes sont décrits.

Le deuxième chapitre présente le protocole utilisé pour l'élaboration d'un électrolyte solide à base de PVA et l'assemblage des cellules électrochimiques "tout-solide". Les différentes techniques de caractérisation utilisées, en particulier la DRX, la spectroscopie FTIR et la SIE sont exposées, ainsi que les méthodes d'analyses électrochimiques telles que la chronopotentiométrie et la voltampérométrie cyclique.

Les chapitres trois et quatre présentent en détail l'ensemble des résultats expérimentaux de caractérisation physico-chimique et électrique des deux types de complexes PVA-acides et PVA-plastifiant, respectivement.

Le cinquième et dernier chapitre constitue une étude électrochimique des générateurs électrochimiques Zn/MnO₂ "tout-solide" en utilisant la composition optimale des complexes PVA-acide et PVA-EG en tant qu'électrolyte solide conducteur protonique.

Enfin, cette thèse s'achève par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus au cours de cette étude.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les générateurs électrochimiques "tout-solide"

I.1. Générateurs électrochimiques

Un générateur électrochimique est un système capable de transformer, réversiblement ou irréversiblement, l'énergie chimique résultant des réactions d'oxydoréduction en énergie électrique. Il est constitué de deux électrodes séparées par un conducteur ionique et isolant électronique nommé "électrolyte".

La classification des générateurs électrochimiques se fait généralement selon le critère de la réversibilité des réactions aux niveaux des électrodes ; on distingue donc deux grandes catégories de générateurs électrochimiques : les accumulateurs et les piles (classiques et à combustible). Une pile classique (ou pile tout court) est une cellule électrochimique dans laquelle seule la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique est possible, c'est-à-dire n'est pas conçue pour être rechargée. Lorsque les réactifs d'un tel système sont épuisés, ce dernier doit être remplacé par une nouvelle pile. Cependant, un accumulateur est conçu pour supporter de nombreux cycles charge/décharge. Ce type de générateurs électrochimiques fonctionne comme une pile lors de la décharge et comme un électrolyseur en recharge. A la différence de ces deux systèmes, une pile à combustible est une cellule qui permet la transformation irréversible de l'énergie chimique en énergie électrique mais il est possible de l'alimenter à tout moment par les réactifs [1].

Aujourd'hui, la majorité des cellules électrochimiques sont des systèmes dont l'électrolyte est liquide et souvent aqueux. Ces dispositifs présentent de nombreux avantages néanmoins, l'état liquide de l'électrolyte engendre beaucoup d'inconvénients dont les plus marquants sont [2]:

- La température de fonctionnement est très limitée. En effet, l'utilisation de ce type d'électrolyte à des températures inférieures à -20°C ou supérieures à 60°C est strictement interdite, car l'électrolyte liquide n'aura plus d'effet, dans ces conditions, sur les réactions qui se produisent à l'interface électrode-électrolyte.

- La corrosion des électrodes : les mobilités des cations et des anions, de même ordre de grandeur, dans l'électrolyte liquide engendre une corrosion des électrodes. Ceci pourrait provoquer l'endommagement du dispositif ou au moins une forte dégradation des performances du générateur.

- Le court-circuit interne: il peut se produire un court-circuit lorsque deux phases conductrices électroniquement, l'une appartenant à l'électrode positive et l'autre à l'électrode négative, arrivent en contact direct à l'intérieure de la cellule et à travers l'électrolyte.

Afin de venir à bout des inconvénients cités ci-dessus, de nombreuses études ont été portées sur la substitution de l'électrolyte liquide par un électrolyte conducteur ionique à l'état solide. Parmi ce type d'électrolyte, les électrolytes solides conducteurs protoniques peuvent constituer une alternative de choix dans ce domaine de recherche.

I.2. Electrolytes solides ioniques

La conduction ionique dans les solides a été découverte, pour la première fois, par Faraday en 1833 [3]. Il avait observé la conduction électrique dans le sulfure d'argent (Ag_2S) solide par l'ion Ag^+ . Il avait observé également une nette amélioration de la conductivité électrique de ce matériau avec l'élévation de la température. Cependant, ceci n'avait pas pu être interprété à cause de ce comportement contradictoire avec celui des métaux. Plus tard, Hittorf a étudié le comportement de la conductivité des composées Ag_2S et Cu_2S et a conclu la conduction électrolytique dans ces deux solides [4]. Ceci peut être considéré comme le début de l'époque des matériaux ioniques à l'état solide. En 1967, deux matériaux d'électrolyte solides : MAg_4I_5 (où $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$) un conducteur par l'ion Ag^+ [5] et l'alumine β ($11\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) un conducteur par l'ion Na^+ [6], a été rapporté avec une conductivité ionique relativement très élevée ($\sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$). Depuis cette découverte, un grand nombre de matériaux d'électrolyte solide possédant une conductivité ionique suffisamment élevée par ion tel que : H^+ , Li^+ , Ag^+ , Na^+ , Cu^+ , O^{2-} etc, a été rapporté. Ce type de matériaux d'électrolyte solide est souvent désigné par "Solide Super Ioniques".

Le développement de ce type de matériaux a été conduit principalement par leurs applications possibles dans le domaine de l'électrochimie tel que : le stockage d'énergie électrique, la conversion de l'énergie et le contrôle de l'environnement. Ces matériaux sont utilisés essentiellement dans les super condensateurs électrochimiques, les piles à combustible, les batteries, les capteurs, etc. Les électrolytes solides devraient avoir les caractéristiques suivantes [5]:

- une conductivité ionique élevée ($\sim 10^{-5}$ à $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$),

- une faible énergie d'activation (entre 0.1 et 1 eV)
- les porteurs de charge sont principalement des ions c'est-à-dire, le nombre de transport ionique est proche de l'unité ($t_{ion} \sim 1$) et
- une contribution négligeable des électrons dans la conductivité électrique totale ($t_e < 10^{-4}$).

Ces caractéristiques des électrolytes solides sont gouvernées par quelques paramètres structuraux et non-structuraux à savoir : la structure du cristal, l'arrangement de la charpente, la concentration de l'ion mobile, les dimensions des ions mobiles, la polarisabilité ionique, les interactions ion-ion, les interactions de l'ion avec la matrice support, le nombre et l'accessibilité des sites de l'occupation, les parcours des ions mobiles etc. [7].

En se basant sur la structure et les propriétés physiques, les solides conducteurs ioniques sont classés en quatre grandes catégories.

I.2.1. Electrolytes solides cristallins :

Dans la charpente du solide cristallin les ions mobiles se trouvent dans un squelette cristallin solide. Dans un cristal idéal, entre les arrangements périodiques réguliers d'ions constituants, un petit espace est disponible pour la diffusion des ions. À une température différente de 0 K, ces solides présentent des défauts de structure suite à la déviation de l'état parfait due à l'agitation thermique. Ces défauts sont à l'origine de la conduction ionique dans ce type de matériaux. Ces matériaux ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherches fondamentaux et appliqués [5,8,9]. Le transport ionique dans ces solides est généralement gouverné par un mécanisme de sauts successifs de l'ion mobile dans le squelette rigide. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans la littérature pour expliquer ce mécanisme de transport dans la charpente de l'électrolyte solide cristallin [10-15].

I.2.2. Electrolytes solides vitreux amorphes

Les conducteurs ioniques vitreux forment une classe importante parmi les conducteurs ioniques solides. Ces solides ont des structures amorphes. Ils présentent plusieurs avantages parmi lesquels on cite : la facilité de préparation, la grande gamme de variabilité de leur composition, la conductivité ionique élevée, l'absence de joints de grains, les propriétés isotropiques, l'inertie à l'atmosphère et la possibilité de formation des films minces. Ceci permet à ces électrolytes solides de recevoir un

intérêt considérable. Depuis la découverte du premier matériau conducteur ionique vitreux, AgI-Ag₂SeO₄, en 1973 par Kunze et al. [16], de nombreux électrolytes solides vitreux ont été mis au point avec différents ions mobiles tel que : Ag⁺, Li⁺, Na⁺, Cu⁺ etc. [17-25]. La formule chimique générale d'un conducteur vitreux peut être écrite sous forme : MX-M₂O-A_xO_y où MX est le sel dopant, habituellement un halogène métallique (M = Ag, Li, Na, etc., X = Cl, Br, I, etc.), M₂O est le modificateur du réseau du verre (un oxyde métallique tel que : Ag₂O, Li₂O, Na₂O, etc) et A_xO_y représente le verre formé (P₂O₅, SiO₂, MoO₃, B₂O₃, etc). L'état amorphe engendre un nombre important de sites disponibles pour accueillir les ions mobiles dans ces électrolytes.

1.2.3. Electrolytes solides composites

Les électrolytes solides composites sont des systèmes polyphasiques (généralement biphasiques) finement dispersés. Ces composites sont formés par la dispersion des particules de composés inertes et non conducteurs tels que Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, etc., dans un solide de faible conduction ionique tel que KCl, AgCl, AgBr, etc. Cependant, la dispersion des particules de faible taille (nano / micro particules) dans le matériau hôte solides conducteurs ioniques engendre une amélioration considérable des propriétés physiques sans affecter les propriétés structurelles et chimiques des deux phases du composite. Le premier électrolyte de ce type est un système conducteur par Li⁺, a été signalé par Liang [26]. Il a obtenu une conductivité ionique maximale de $\sim 10^{-5}$ S cm⁻¹ pour le système LiI-Al₂O₃ qui montre une amélioration remarquable de la conductivité ionique comparé à celle de l'iodure du lithium pur. Il interprète ce résultat par le fait que l'addition d'Al₂O₃ à LiI favorise la création des lacunes de lithium dans le système. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur des composites, en montrant le potentiel de ces matériaux [27-32]. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme de transport de l'ion mobile dans ces électrolytes solides composites. La majorité de ces modèles sont basés sur la formation d'un espace chargé (double couches) à la frontière des deux phases présentes dans le composite [33-38].

L'électrolyte polymère composite est une autre catégorie des électrolytes solides composite. Ils s'obtiennent par l'incorporation de particules d'un matériau de remplissage inorganique inerte tel que : Al₂O₃, SiO₂, alumine-β, NASICONS, LiAlO₂, Li₃N, etc. dans une matrice organique (polymère). Les particules du matériau de

remplissage sont dispersées aléatoirement dans la matrice du polymère sous forme de petits grains pour maintenir l'homogénéité de la suspension. L'incorporation des particules du matériau de remplissage a un effet significatif sur les propriétés thermiques, mécaniques et électrochimiques des électrolytes polymères.

I.2.4. Electrolytes polymères

Les électrolytes polymères sont plus récents par rapport aux autres catégories des électrolytes solides et ont trouvé un grand intérêt, au cours de ces dernières décennies, dans le développement des systèmes électrochimiques. En effet, ils présentent une conductivité ionique suffisamment élevée (10^{-5} à 10^{-2} S cm^{-1}), même comparable à celle des électrolytes liquides. Ces électrolytes sont fondamentalement des polymères qui contiennent des sels, des acides, des liquides ioniques etc., qui fournit des ions à la matrice polymère isolante. Certains électrolytes polymères peuvent générer automatiquement des groupements ioniques et ils sont connus sous le nom : polyélectrolytes. Les électrolytes polymères possèdent de nombreuses qualités intrinsèques par rapport aux autres types de matériaux conducteurs ioniques solides tels que : possibilité de former des films, souplesse, flexibilité, poids léger, etc. Ces propriétés en font des électrolytes polymère un candidat potentiel d'être utilisé dans les différentes applications électrochimiques.

Le premier électrolyte polymère a été rapporté en 1973 par Fenton et al. [39], où la structure semicristalline des complexes d'oxyde de polyéthylène (PEO)-sel alcalin a été discutée. Les propriétés électriques de ce type de complexes ont été également étudiées plus tard par Wright qui a mis en corrélation la conductivité ionique des électrolytes polymères avec leur caractère amorphe [40,41].

Armand a proposé la première batterie "tout-solide" sous forme de films minces en utilisant ce type d'électrolyte [42]. Ceci a constitué la naissance d'un nouveau monde d'électrolytes polymères et a encouragé les chercheurs à travers le monde à travailler dans cette branche émergente de l'ionique à l'état solide. Depuis, de nombreux nouveaux électrolytes polymères avec des ions mobiles comme H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} etc, ont été étudiés par plusieurs groupes de recherche et leur potentielle utilité dans des différents dispositifs électrochimiques "tout-solides" tels que : les batteries, les piles à combustible, les super-condensateurs, les capteurs, les dispositifs électrochromes, etc., a été démontrée [43-47]. Dans tous ces systèmes

électrochimiques, les électrolytes polymères jouent le rôle de séparateur des électrodes en assurant une isolation électronique et un transport rapide des ions souhaités entre les électrodes.

Etant donné que les électrolytes polymères forment le sujet de cette thèse, une description détaillée des modèles de conceptions ioniques dans ce type d'électrolytes est donnée dans les sections suivantes.

I.3. Générateurs électrochimiques à électrolyte solide conducteur ionique

Selon la nature de l'ion mobile dans l'électrolyte nous pouvons distinguer les générateurs électrochimiques "tout-solide" suivants :

I.3.1. Générateurs au lithium "tout-solide"

Les batteries au lithium ont reçu, dans ces dernières années, un énorme intérêt pour une variété d'applications en particulier dans les appareils électroniques portatifs par rapport aux autres systèmes conventionnels tels que : nickel-hydrure métallique (Ni-MH), nickel-cadmium (Ni-Cd) et zinc-air. Ce type de générateurs doit contenir, entre les électrodes, un électrolyte polymère solide conducteur par Li^+ . Selon la nature de l'électrode négative qui peut être sous forme de feuilles de lithium métallique ou un matériau d'insertion du lithium ($\text{Li}_x\text{C}_{6-x}$), on distingue deux technologies : la technologie lithium-métal polymère et lithium-ion polymère [48]. Les matériaux susceptibles de former l'électrode positive sont nombreux, ils sont des composés d'insertion réversible du lithium dont on peut citer les plus couramment utilisés : LiCoO_2 , V_6O_{13} , LiV_3O_8 , TiS_2 et récemment LiFePO_4 .

Dans ces systèmes, l'électrolyte, une phase solide conductrice par Li^+ , est constitué d'un polymère tel que le polyoxyde d'éthylène (POE) dans lequel un sel de lithium (LiX) est dissout. Ce polymère a été choisi pour ses nombreuses caractéristiques indispensables pour un électrolyte performant. D'une part, la présence d'atomes d'oxygène permet la complexation des ions lithium participant aux réactions d'oxydoréduction [49]. D'autre part, la mobilité particulière des chaînes de POE permet d'assurer le transport des ions d'une chaîne à l'autre permettant ainsi la conduction ionique dans le solide.

Les batteries au lithium sont aujourd'hui considérées comme les plus prometteuses et leur développement est très largement supporté car elles présentent deux intérêts majeurs. Tout d'abord, le lithium est l'élément le plus léger pouvant être mis en œuvre sans danger dans une réaction électrochimique, de plus c'est l'élément de potentiel standard le plus bas. Ces propriétés font du lithium l'élément idéal pour la mise en œuvre de batterie à haute densité d'énergie. Néanmoins, ces systèmes souffrent de sérieux inconvénients liés à la réactivité du lithium et au coût excessif de ces batteries. Pour surmonter ces limitations, de nouveaux systèmes électrochimiques "tout-solide" à faible coût et respect l'environnement ont été développés.

I.3.2. Générateurs protoniques "tout-solide"

Les batteries à électrolyte solide conducteur protonique peuvent être considérées comme une bonne alternative à l'accumulateur au lithium principalement en raison du faible rayon ionique des ions H^+ , à l'instar des ions Li^+ , ce qui les rend appropriés pour une meilleure intercalation dans la structure du matériau hôte de la cathode. Néanmoins, ce type d'électrolyte n'a pas reçu l'attention qu'il mérite dans le domaine des générateurs électrochimiques à part son application dans les piles à combustibles. En plus, le faible coût des matériaux des électrodes et de l'électrolyte et la sécurité associée à leur utilisation font des générateurs protoniques "tout-solide" un choix intéressant dans le domaine d'emmagasinage de l'énergie électrique.

Les premiers travaux sur les générateurs électrochimiques protoniques "tout-solide" ont été menés par Kahil et al. [50]. Ils ont utilisé l'hydrogénophosphate d'uranyle ($HUO_2 \cdot PO_4 \cdot 4H_2O$ noté par l'abréviation : HUP) comme électrolyte protonique dans le système étudié. En effet, l'HUP est un excellent conducteur protonique avec une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-3} S cm^{-1}$ à 25 °C, qui permet au générateur de délivrer une puissance élevée. Cependant, comme élaboré par Guitton et al. [51], la présence d'uranium dans la formule chimique de HUP et la résistance interne élevée (dû à la déshydratation de l'électrolyte) sont parmi les inconvénients majeurs qui limitent son usage pratique. L'utilisation des polymères conducteurs protonique comme un électrolyte dans les piles protoniques a été proposé par Poinignon et al. [52]. Ils ont utilisé un électrolyte à base de silicate modifiée organiquement dans leur pile protonique et des résultats encourageants ont été trouvés. Récemment, quelques groupes de recherches ont étudiés des générateurs électrochimiques protoniques à électrolytes à base de complexes de polymères

(plastifiés et non-plastifiés) et de sels minéraux tel que, PEO-NH₄ClO₄-PC (carbonate de propylène) [53], PEO-(NH₄)SO₄ [54], PEO-NH₄HSO₄-SiO₂ [55], Chitosan-NH₄NO₃-EC (carbonate d'ethylene) [56] et PVA-NH₄NO₃ [57]. Ces piles sont plus appropriées aux applications qui nécessitent une faible densité de courant telles que : les montres [53], les capteurs, etc. Kadir et al. [58] ont utilisés récemment un électrolyte protonique solide à base de chitosan et PVA plastifié. Le mélange de ces deux polymères forme un complexe très amorphe lorsqu'il est complexé par un sel tel que : NH₄NO₃ et montre une conductivité ionique élevée. Le générateur électrochimique ainsi étudié a montré une puissance élevée (9.47 mW cm⁻²) et une meilleure rechargeabilité comparativement aux systèmes de même type.

I.3.2.1. Principe de fonctionnement

Un générateur électrochimique à électrolyte solide, impliquant des réactions protoniques, doit contenir une anode capable de fournir, lors de la décharge, des ions H⁺ à l'électrolyte dans lequel ils sont transportés jusqu'à la cathode où ils doivent être insérés (figure I.1). Lorsque le générateur fonctionne en charge, s'il est rechargeable (système secondaire), les protons font le chemin inverse [51,53].

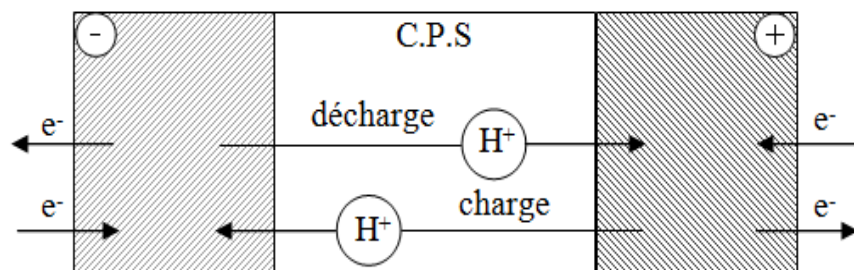


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'un générateur à électrolyte conducteur protonique solide (C.P.S) et deux électrodes à conduction mixte protonique-électronique [51]

I.3.2.2. Caractéristiques d'un générateur électrochimique

D'une manière générale, un générateur électrochimique peut être caractérisé par la quantité d'énergie qu'il contient. Cette quantité d'énergie est donnée soit :

- par la densité d'énergie massique exprimée en Wh kg^{-1} ou
- par la densité d'énergie volumique exprimée en Wh L^{-1} .

Deux grandeurs régissent cette densité d'énergie qui sont :

- la tension (exprimée en V) exprimée par la différence de potentiel à l'équilibre entre les deux électrodes,
- la capacité (exprimée en Ah kg^{-1}) représentant la quantité d'électricité obtenue lors de la décharge, à courant constant du générateur, rapportée à l'unité de masse de la matière active.

Ces deux paramètres dépendent eux-mêmes des couples électrochimiques utilisés. Idéalement, un même ion doit être utilisé pour toutes les réactions d'oxydoréduction. De plus, la différence de potentiel chimique entre les électrodes doit être la plus grande possible et la masse des réactifs par électron échangée la plus basse possible. Depuis un peu plus d'un siècle, des centaines de couples électrochimiques ont été étudiés [1] mais, comparativement aux autres domaines de l'électronique, les progrès concernant les batteries sont plus lents. Par exemple, aujourd'hui, l'énergie stockée dans les batteries n'est que cinq fois supérieure à celle stockée dans les premières générations de batteries. Ce constat s'explique par la complexité du cahier des charges à respecter pour élaborer une batterie performante. En effet, il est nécessaire de développer conjointement les meilleurs électrodes et électrolytes tout en maîtrisant les phénomènes d'interfaces électrode/électrolyte.

I.4. Matériaux d'électrodes et d'électrolyte pour générateurs protoniques "tout-solide"

Le choix des matériaux de l'électrolyte et des électrodes négative et positive ne relève pas du hasard. Les électrochimistes cherchent à obtenir une différence de potentiel la plus élevée que possible, en associant, à l'électrode négative un matériau réducteur, et à l'électrode positive un matériau oxydant. L'association de ces deux électrodes est réalisée par le biais de l'électrolyte qui assure le transport des charges ioniques d'une électrode à l'autre. L'électrolyte doit être choisi de manière à assurer la compatibilité de transfert de charge avec les matériaux qui constituent les électrodes.

I.4.1. Matériaux d'électrode positive

Tout d'abord, cette électrode doit permettre l'échange protonique avec l'électrolyte [59]. Le choix des matériaux d'insertion de type M_xO_y , habituellement utilisés comme pôles positifs dans les générateurs à électrolytes aqueux, ne pose pas de problèmes d'échanges de proton avec l'électrolyte solide. Le matériau idéal pour une électrode positive est un conducteur mixte qui permet le stockage du couple ion/électron sans modification structurale du matériau hôte [60]. Les principaux matériaux d'électrode positive utilisés dans les générateurs électrochimiques à électrolytes solide conducteur protonique sont MnO_2 [50,56,61,62], PbO_2 [53,62,63] et V_2O_5 [53,63]. La cathode à base de MnO_2 a été reconnue capable de combiner une haute capacité de décharge et une densité d'énergie élevée [60]. En tenant compte de ses remarquables performances, ce dernier matériau (MnO_2) tient une place de choix dans la conception de cathode pour un générateur électrochimique tout solide.

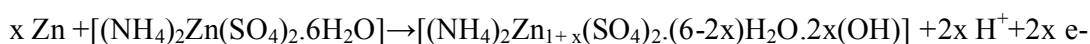
I.4.2. Matériaux d'électrode négative

Contrairement aux matériaux d'électrode positive, le choix du matériau de l'électrode négative pour des systèmes protoniques "tout-solide" s'avère plus difficile. Le matériau anodique d'un générateur électrochimique protonique idéal doit être capable de maintenir un approvisionnement de proton au cours de la décharge. De tels matériaux doivent être des hydrures ou des sels hydratés associés à des métaux [59, 64].

Le choix du zinc comme matériau actif de l'électrode négative n'est pas anodin. Les systèmes à base de cet élément présentent plusieurs avantages tels que : la faible toxicité du zinc, le faible coût, la grande disponibilité des ressources naturelles, la haute stabilité et une densité spécifique et volumique élevée.

Des électrodes négatives composites à base de zinc, constituées de mélange de Zn et $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [53,56-58,63], de Zn et $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ [65] ou de Zn, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [64] ont été utilisées avec succès. Cette dernière électrode composite a révélé des caractéristiques prometteuses : la présence du sulfate de zinc stabilise le potentiel de l'électrode à une valeur aussi basse que celle du systèmes Zn / Zn^{2+} et le phosphate de sodium est, grâce à ses sites cristallographiques équivalent et ses molécules d'eau d'hydratation, responsable de l'accueil des cations Zn^{2+} produits par oxydation et de l'échange réversible des proton avec l'électrolyte.

Du fait qu'une grande partie de la masse anodique est inactive, Telli et al. [66], ont remplacé les deux sels associés au zinc par un seul sel double $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui peut stabiliser le potentiel de l'électrode et générer des protons selon la réaction anodique suivante :



Ce type de générateur a des caractéristiques remarquables, mais il est très sensible à la déshydratation de l'électrolyte et le sel double. Le sel double associer au Zn dans l'anode : l'ammonium zinc sulfate mixte hydrate (connu sous le nom de sel de Tutton: $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

I.4.3. Matériaux d'électrolyte

Le rôle de l'électrolyte dans un générateur est de permettre un bon transport des ions mobiles (ici H^+) entre les électrodes. Il doit donc avoir une conductivité ionique élevée et une conductivité électronique faible afin d'empêcher tout éventuel court-circuit interne. De plus, il doit être inerte chimiquement vis-à-vis les matériaux constituants les électrodes positive et négative. Enfin, une bonne stabilité thermique de l'électrolyte permet l'utilisation de la cellule sur une large gamme de température.

Jusqu'à présent, les principaux électrolytes solides conducteurs protoniques étudiés et qui trouvent un intérêt considérable sont des minéraux cristallins ou des complexes à base de polymère de structure amorphe.

I.4.3.1. Electrolytes solides minéraux

Il existe plusieurs composés minéraux montrant une conduction protonique élevée, nous citons comme exemple :

* La montmorillonite protonée (montmorillonite-H) qui appartient à la famille des argiles gonflantes. Sa conductivité protonique augmente de 10^{-7} à $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque l'humidité relative environnante passe de 0,2 à 0,9, à 25°C [67].

* L'hydrogénophosphate d'uranyle tétrahydraté ($\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), qui possède une conductivité de $4 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à 25°C d'après Shilton et al. [68].

* Les hétéropolyacides qui sont les solides les plus conducteurs parmi les électrolytes minéraux à une température proche de l'ambiante tels que : l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$: PMoA) et l'acide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$: PWA), qui présentent la meilleure conductivité électrique, à température ambiante, parmi les électrolytes inorganiques solides ; leur conductivité peut atteindre $0,19 \text{ S cm}^{-1}$ pour la phase hydratée à $29 \text{ H}_2\text{O}$ [69-73].

Tenant compte de la conductivité relativement très élevée et les propriétés chimiques et électrochimiques des hétéropolyacides, et en particulier de l'acide phosphotungstique, ces composés ont trouvé récemment une grande importance en tant que nouveaux matériaux d'électrolyte, des systèmes électrochimiques "tout-solide" [73-75]. Cependant, les applications du PWA à température ambiante sont limitées du fait qu'elle est extrêmement sensible à l'humidité relative de l'atmosphère environnante. D'autre part, le PWA étant très hygroscopique ; il se solubilise à hautes humidités relatives dans l'eau absorbée [76,77]. Pour surmonter ces limitations, le PWA a été associé à un gel de silice [78], à des sels d'ammoniums [79] ou au PVA [59,80-82].

I.4.3.2. Electrolytes à base de polymère

Afin de surmonter les problèmes liés aux électrolytes solides minéraux tels que : leur comportement vis-à-vis l'humidité relative environnante et leurs propriétés mécaniques, leur substitution par des électrolytes à base de polymère peut constituer une solution rationnelle.

En effet, les propriétés mécaniques, en particulier la flexibilité du design, ainsi que la possibilité de miniaturisation des systèmes à électrolytes polymères solides, font de ces derniers des matériaux de choix par rapport à leurs homologues solides

minéraux. Cependant, la faible conductivité ionique à température ambiante de ce type d'électrolyte constitue le principal inconvénient qui limite leur utilisation dans les systèmes électrochimiques.

Grâce à ses propriétés appréciables, le PVA trouve de nombreuses applications dans différents domaines. Le PVA est un hydroxypolymère soluble dans l'eau, non chargé et de faible coût. Il est formé d'une chaîne principale de carbone attachée au groupement hydroxyle $-(CH_2-CH-OH)_n$. Ces groupements OH peuvent être la source de liaisons hydrogènes engendrant la formation de complexes du polymère avec des sels ou des acides minéraux [69,83-86]. Ces complexes sont susceptibles d'avoir une conductivité ionique nettement supérieure à celle du polymère pur. Ainsi, l'alcool polyvinylique trouve, derrière l'oxyde de polyéthylène (POE), de nombreuses applications dans le domaine d'électrochimie lorsqu'il est associé à l'hydroxyde de potassium [87-90], à l'acide orthophosphorique [85,91-93] ou à l'acide phosphotungstique [69-73,94,95].

La conductivité ionique des complexes à base de PVA est assurée principalement par la phase amorphe contrairement à la phase cristalline qui reste très faiblement conductrice. Le caractère amorphe produit une conductivité ionique élevée à cause de la relaxation structurale locale et au mouvement segmental de la chaîne du polymère [96,97].

Ainsi, la conductivité ionique du PVA peut être également améliorée en formant des complexes PVA-plastifiant. Le plastifiant est une molécule ou un oligomère, à l'état solide ou à l'état liquide plus ou moins visqueux, ajouté aux formulations de différents types de matériaux pour les rendre plus flexibles, plus résistants, plus résilients ou plus faciles à manipuler. Plastifié un polymère c'est lui conférer une certaine souplesse (figure I.2). Cela va ainsi augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant à la fois une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et une augmentation du volume libre et par conséquent la conductivité électrique se trouve sensiblement améliorée. Néanmoins, d'autres propriétés physico-chimiques peuvent être affectées. Les principaux plastifiants associés au PVA pour améliorer sa conductivité peuvent être classés en deux catégories. Tout d'abord, les polyols tel que l'éthylène glycol [98-100], puisque en plus des groupements hydroxyles présents sur ces molécules, ils sont capables de venir rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes pour en créer des nouvelles.

D'autre part, les polymères liquides de faible masse molaire, tel que le polyéthylène glycol (PEG) [91,101,102], sont également employés en tant que plastifiants du PVA.

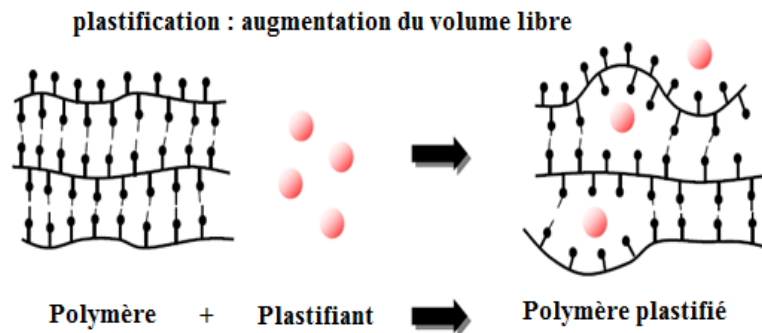


Figure I.2 : Schématisation du processus de plastification d'un polymère à l'échelle moléculaire.

I.5. Modèles de conduction protonique dans les phases amorphes

Malgré les nombreux travaux effectués sur les conducteurs protoniques, les mécanismes de conduction restent encore peu connus. On peut citer les modèles les plus développés:

I.5.1 Modèle du volume libre

Le modèle du volume libre a été introduit dans les années cinquante par Doolittle [103] puis Cohen et Turnbull [104]. Il repose sur quatre hypothèses simples:

* A chaque unité structurale, atome ou segment de chaîne, il est possible d'associer un volume V représentatif de l'enveloppe des déplacements de son centre géométrique (figure I.3). Ce volume est limité par la répulsion des nuages électroniques des proches voisins définissant le volume de Vander Waals de chaque particule. Il augmente évidemment avec l'agitation thermique et représente le volume de la "cage" dans laquelle est emprisonnée l'unité structurale [105].

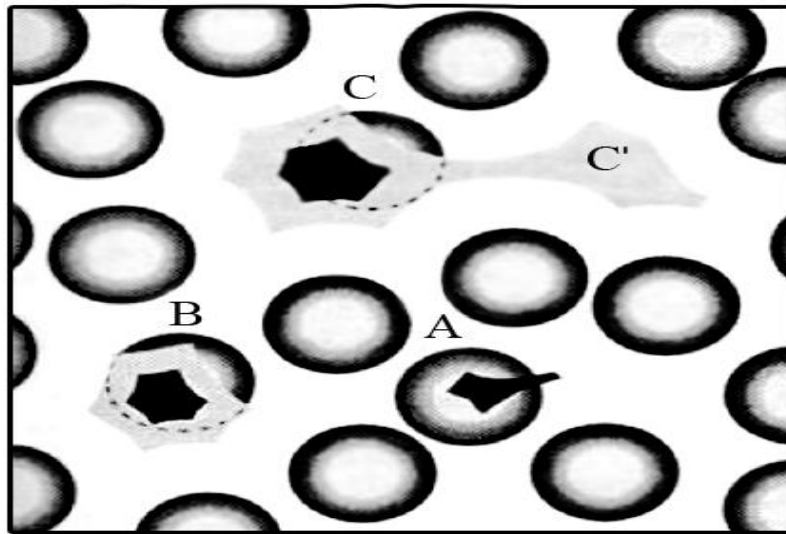


Figure I.3: Représentation schématique en deux dimensions du volume libre pour un ensemble d'unités structurales identiques et sphérique.

* Lorsque ce volume V atteint et dépasse une valeur critique V_c , la valeur est considérée comme libre, c'est-à-dire non seulement accessible pour une espèce mobile, mais aussi susceptible d'être redistribuée sans apport d'énergie complémentaire.

$$(V - V_c) = V_1 \quad I.1$$

Cela revient à dire que si l'on considère en particulier deux cages adjacentes, leurs volumes libres respectifs peuvent s'échanger sans modifier l'énergie globale car l'augmentation d'énergie de la cage en expansion sera exactement compensée par la diminution d'énergie de la cage qui se contracte.

* Le déplacement d'une unité structurale est possible lorsque sa cage acquiert un volume libre suffisant supérieur à une valeur minimale V_1^* . Cette valeur doit autoriser un déplacement de l'ordre de grandeur des dimensions de l'unité structurale c'est le cas du déplacement de C en C' représenté sur la figure I.3.

* A une température donnée, le volume libre fluctue sans apport d'énergie autour d'une valeur moyenne $V_{1\text{moy}}$. Celle-ci est supposée s'annuler à T_0 et varier, en première approximation, linéairement avec la température. Elle s'exprime alors par la relation approchée :

$$V_{1\text{moy}} = V_0 \Delta\alpha (T - T_0) \quad I.2$$

dans laquelle $\Delta\alpha$ représente le coefficient de dilatation du volume libre.

L'ensemble de ces quatre hypothèses permet, par un traitement statistique classique, d'exprimer la probabilité P de déplacement d'une particule donnée, segment de chaîne ou ion. Cette probabilité est aussi celle pour que le volume libre de la cage associée à la particule soit supérieur à V_1^* . Elle s'exprime par la relation simple.

$$P = \exp(V_1^*/V_{1\text{moy}}) \quad I.3$$

L'expression I.3 s'obtient par maximalisation de la fonction de distribution du volume libre sur l'ensemble des unités structurales. La dérivation est formellement analogue à celle utilisée en statistique de Maxwell-Boltzmann où $V_{1\text{moy}}$ joue un rôle analogue à celui de l'énergie moyenne kT [105].

T_0 peut être calculée en estimant qu'il s'agit de la température à laquelle l'entropie d'un liquide surfondu rejoint alors l'entropie du cristal de même composition chimique c'est ainsi que Kauzmann [106] définit T_0 par la relation simple :

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta C_p}{T} = \Delta S_f \quad I.4$$

Dans laquelle T_1 et ΔS_f sont respectivement la température et l'entropie de fusion d'un composé cristallisé et ΔC_p la différence entre les capacités calorifiques du liquide surfondu et du cristal les valeurs de T_0 ainsi obtenues sont identiques à celles qu'il est possible de déduire des propriétés de transport.

I.5.2. Modèle du transport "activé" dans les phases amorphes ($T < T_g$)

Aux températures voisines de l'ambiante, ce cas correspond typiquement aux verres minéraux ; les plus conducteurs actuellement connus présentent une conductivité cationique σ_c assurée par les ions lithium ou argent.

Lorsque cette conduction est assurée par un seul porteur de charge de concentration C_+ et de mobilité μ_+ , elle s'explique par la relation (I.5)

$$\sigma_c = \sigma_+ = F\mu_+C_+ \quad I.5$$

La constante diélectrique relative ϵ_r des verres est faible, typiquement comprise entre 5 et 15. Il en résulte que les espèces chargées sont fortement associées. Ainsi, par exemple, le porteur Li^+ sera le plus souvent associé à un

oxygène non pontant dans le silicate de lithium ; de la même façon, le porteur Ag^+ sera associé à l'anion Γ dans la solution solide $\text{AgPO}_3\text{-AgI}$.

La figure I.4 schématise ces associations dispersées dans la matrice vitreuse désordonnée (qui n'est pas représentée pour plus clarté).

Le mécanisme global d'un déplacement peut être imaginé comme constitué de deux étapes successives : formation d'un défaut chargé (a) puis migration de ce défaut (b) [105].

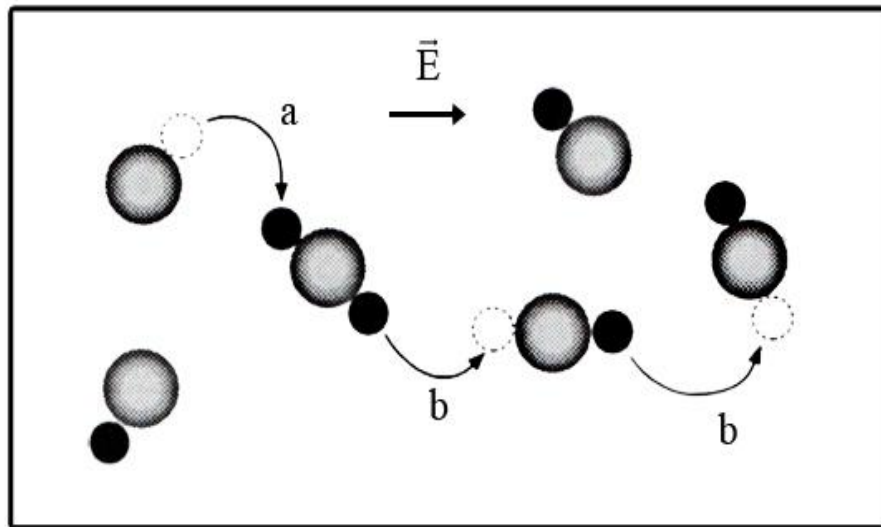


Figure I.4: Schéma du mécanisme de création d'un défaut (paire cationique) et de son déplacement (de type interstitiel indirect) dans un verre à conduction cationique.

(a) Aux concentrations habituelles, les sites anioniques sont suffisamment proches (entre 3 et 5 Å) pour qu'un cation qui quitte son site normal (associé) se fixe en excédent sur un site anionique déjà occupé. Ce processus est formellement analogue à la création d'un désordre de Frenkel dans un composé binaire cristallisé. La concentration en interstitiels chargés est évidemment égale à celle des sites anioniques laissés vacants. Elle représente la concentration en porteurs ionique C_+ .

Aucune technique expérimentale ne permet en général d'accéder à la valeur de C_+ . Toutefois la mesure de l'effet Hall ionique a permis d'estimer dans le cas de AgPO_3 que le rapport de la concentration en sites interstitiels C_+ sur la concentration totale en sites normaux C est de l'ordre de 10^{-6} .

Dans ces conditions, chaque site normal pour pratiquement accepter un cation en site interstitiel, et l'on peut écrire :

$$C_+ = C \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right) \quad I.6$$

Où ΔG_f est l'enthalpie libre du processus de formation du défaut.

(b) L'étape suivante correspond à la migration des défauts chargés sous l'effet du champ électrique. Le mécanisme est ici analogue à celui du déplacement "interstitiel indirect" défini dans le cas des cristaux. Ce type de mécanisme est confirmé par un facteur de Haven ($H_r = D^*/D\sigma$) généralement compris entre 0,3 et 0,6 pour les verres minéraux [105].

Dans ces conditions, la relation (I.7) permet de donner l'expression de la mobilité du porteur cationique

$$u_+ = \frac{F}{RT} \frac{\ell^2}{6} v^\circ C \exp\left(-\frac{\Delta G_m^c}{RT}\right) \quad I.7$$

avec :

v° : fréquence de vibration des cations en position interstitielle.

ℓ : distance moyenne de saut.

ΔG_m^c : Variation d'enthalpie libre requise par mode de cation.

S'agissant d'un déplacement dans un milieu désordonné. ℓ et ΔG_m^c sont évidemment des grandeurs moyennes.

On retrouve donc une expression de la conductivité cationique analogue à celle obtenue pour les conducteurs ioniques cristallisés dans le domaine intrinsèque lorsqu'un seul type de porteur prédomine. C'est-à-dire :

$$\sigma_+ = \frac{F^2}{RT} \frac{\ell^2}{6} v^\circ C \exp\left(-\frac{\frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m^c}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\frac{\Delta S_f}{2} + \Delta S_m^c}{R}\right) \quad I.8$$

Cette dernière relation peut être écrite sous la forme simplifiée :

$$\sigma_+ = A \exp\left(-\frac{B}{RT}\right) \quad I.9$$

En posant

$$A = \frac{F^2}{RT} \frac{\ell^2}{6} v^\circ C \exp\left(-\frac{\frac{\Delta S_f}{2} + \Delta S_m^c}{R}\right) \quad I.10$$

et

$$B = \frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m^c \quad I.11$$

Si l'on néglige la contribution des termes entropiques, le terme A se réduit à :

$$A = \frac{F^2}{RT} \frac{\rho^2}{6} \nu^0 C \quad I.12$$

Les valeurs observées du produit AT sont généralement comprises entre 10^3 et 10^5 S cm⁻¹ K, en bon accord avec celles que l'on peut prévoir à partir des valeurs usuelles de ν^0 ($\sim 10^{13}$ Hz) et C (~ 0.1 mol cm⁻³).

I.5.3. Modèle du transport " assisté " dans les phases amorphe (T > Tg)

Ce mode de transport ionique (figure I.5) est typique des complexes polymères-sels au voisinage de la température ambiante.

Dans ce cas, l'anion n'est pas fixé à la chaîne macromoléculaire et l'on observe des nombres de transport anionique et cationique du même ordre de grandeur. C'est pourquoi des recherches en cours visent à immobiliser les anions par greffage sur la chaîne. Les matériaux obtenus devraient alors présenter une conduction de type purement cationique, analogue à celle observée dans les verres minéraux [105].

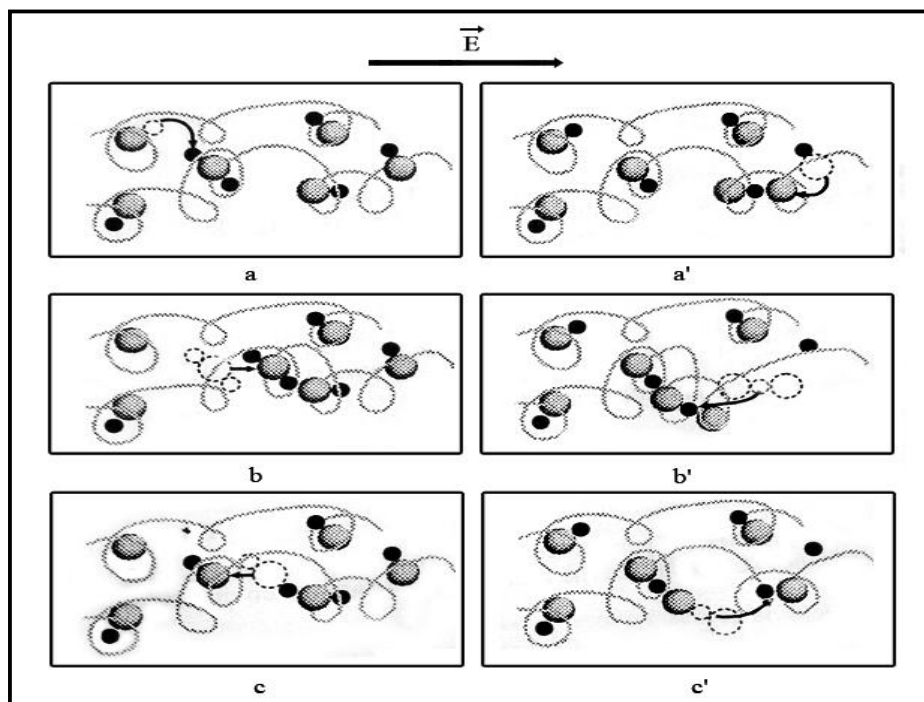


Figure I.5 : Représentation schématique des déplacements assistés cationique (a,b,c) et anionique (a',b',c') dans un électrolyte amorphe au-dessus de sa température de transition vitreuse.

Dans les deux cas, une étape activée (a ou a') permet la formation de paires interstitielles dont le transport est assisté par une redistribution local du volume libre. On peut s'attendre à des énergies de création de paires interstitielles et à des volumes libres critiques (V_1^*) voisins; en conséquence. Les nombres de transport cationique et anionique seront du même ordre de grandeur [105].

Conductivité cationique :

Nous nous intéresserons ici essentiellement à la conductivité cationique ; celle-ci apparait actuellement la plus utile dans les applications pratiques. Elle peut, comme dans le cas du transport activé, être décomposée en deux étapes : formation du défaut responsable du transport et migration du porteur correspondant.

- La première étape est identique à celle illustrée par la figure I.5a dans le cas des verres minéraux. Ici aussi, la constante diélectrique relativement faible des solvants polymères n'autorise qu'une ionisation partielle. L'expression I.6 donne donc la concentration C_+ en porteurs cationiques.
- C'est dans la seconde étape, correspondant au transfert du cation interstitiel sur un site voisin, qu'apparaît la différence essentielle. Ce mécanisme de déplacement est représenté sur la figure I.5 (a,b,c).

La température étant supérieure à la température de transition vitreuse, la probabilité de transfert par création d'un volume libre suffisant au voisinage du défaut (transport assisté) devient plus grande que la probabilité de transfert par activation thermique.

Lorsque le transport assisté devient prédominant, la mobilité doit alors s'exprimer à partir de la relation I.7 en remplaçant le terme $\exp(-\Delta H_m/RT)$ par le terme $\exp(-v_l^*/v_l)$, ou encore, compte tenu de I.2, par $\exp(-v_l^*/v_0\Delta\alpha(T - T_0))$.

L'expression complète de la conductivité cationique en fonction de la température est alors :

$$\sigma_+ = \frac{F^2}{RT} \ell^2 v^{\circ} C \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right) \exp\left(-\frac{v_l^*}{v_0\Delta\alpha(T - T_0)}\right) \quad I.13$$

Où tout les termes ont été précédemment définis.

En séparant les termes entropiques et enthalpiques, la relation précédente s'écrit :

$$\sigma_+ = \frac{F^2}{RT} \ell^2 v^\circ C \exp\left(-\frac{\Delta S_f}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2RT}\right) \exp\left(-\frac{v_l^*}{v_0 \Delta \alpha (T - T_0)}\right) \quad I.14$$

Aux températures proches ou peu éloignées de T_0 , c'est le dernier terme qui impose la dépendance de la conductivité avec la température et l'on observe une loi de type :

$$\sigma_+ = A' \exp\left(-\frac{B'}{R(T - T_0)}\right) \quad I.15$$

$$\text{Avec} \quad B' = \frac{Rv_l^*}{v_0 \Delta \alpha} \quad I.16$$

$$\text{et} \quad A' = \frac{F^2}{RT} \ell^2 v^\circ C \quad I.17$$

Conductivité anionique

Les électrolytes solides à base de polymères organiques actuellement étudié et développés pour les applications pratiques comportent le plus souvent une part de conduction σ_- due à un transport anionique.

Ceci se justifie aisément, car tout ce qui précède est évidemment transposable au mécanisme de conduction anionique. Les grandeurs microscopiques intervenant dans les relations correspondantes de σ_+ et σ_- étant du même ordre de grandeur, on peut s'attendre à des valeurs voisines pour les nombres de transport anioniques et cationiques. La figure I.5 illustre les similitudes microscopiques des déplacements cationique (a,b,c) et anionique (a',b',c').

Chapitre II

Protocole Expérimental

La première partie de ce chapitre est consacrée à la préparation des différents complexes à base de PVA et les techniques de caractérisation utilisées : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans la deuxième partie, nous développerons les différentes étapes de l'élaboration d'un générateur Zn/MnO₂ en utilisant l'électrolyte solide préparé auparavant et les méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude des phénomènes ayant lieu à l'interface anode-électrolyte: la spectroscopie d'impédance électrochimique, la chronopotentiométrie, et la voltampérométrie cyclique.

II.1. Préparation des films de complexes à base de PVA

II.1.1. Complexes PVA-acides

La préparation de ces complexes a été faite selon la procédure suivante : en premier, une masse de 1g de PVA (alcool polyvinylique, poids moléculaire moyen environ $7 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ de type MERCK, référence 843869) est solubilisée dans l'eau bouillante (1 g PVA/100 ml H₂O) sous agitation vigoureuse jusqu'à la dissolution totale du PVA. Une fois que le PVA est complètement dissout, une quantité appropriée de PWA (H₃PW₁₂O₄₀.29H₂O de type FLUKA, référence 79690 : 0-90 wt.%) et/ou H₃PO₄ (acide phosphorique de 85%, PROLABO, référence 87887.180 : 0-60 wt.%) est ajoutée, à 80°C, à la solution précédente. Ensuite, la solution homogène formée est évaporée à 80°C jusqu'à l'obtention d'un gel très visqueux (le liquide restant soit réduit à environ 20% de son volume initial). Pour chaque composition, 10 ml de ce gel a été étalé sur une surface lisse et plane d'un porte échantillon cylindrique (boîte PÉTRI en verre de 10 cm de diamètre) afin d'obtenir, après séchage à l'air libre pendant quelques jours, des films homogènes ayant des épaisseurs comparables (en moyenne de $0,20 \pm 0,005 \text{ mm}$). Les films ainsi obtenus sont coupés en tant qu'échantillons circulaires de diamètre de 13 mm pour les mesures requises; puis sont stockés dans des conditions appropriées à leur étude.

II.1.2. Complexes PVA-plastifiant:

Selon la même procédure décrite pour la préparation des complexes PVA-acides, des complexes à base de PVA et d'éthylène glycol (EG : HO-CH₂-CH₂-OH, poids moléculaire $62,07 \text{ g mol}^{-1}$, de type Biochem), dont le pourcentage de l'EG dans le complexe varie de 0 à 50 wt.%, ont été préparés et stockés.

II.2. Méthodes de caractérisation

Avant leur utilisation en tant qu'électrolyte solide, les différents complexes préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie d'impédance électrochimique. Une caractérisation hygrométrique de ces échantillons s'est avérée indispensable pour l'interprétation des résultats de la caractérisation électrique des complexes étudiés.

II.2.1. Diffraction des rayons X

Principe

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. Elle permet de déterminer la nature du corps étudié et sa structure. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter-réticulaire notée d_{hkl} (figure II.1). Les indices hkl se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques (longueur d'onde λ fixe) et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{II.1}$$

avec :

d_{hkl} : distance interréticulaire,

n : ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

θ : angle d'incidence des rayons X.

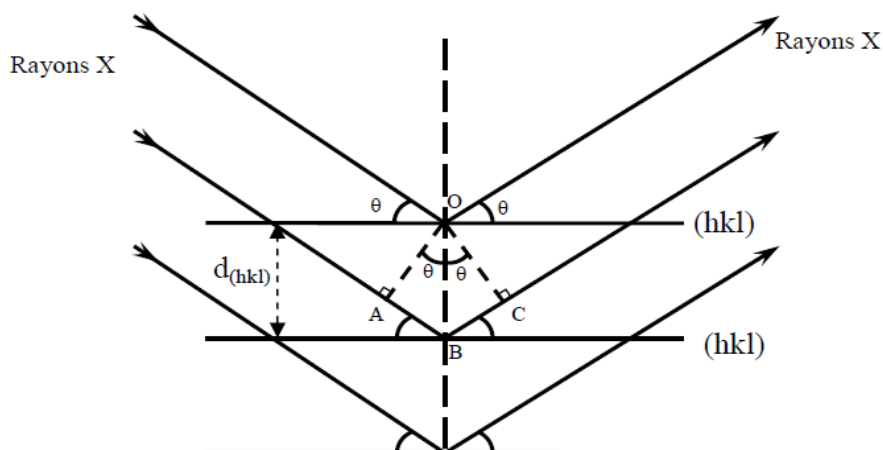


Figure II.1 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans (hkl), θ angle de Bragg.

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous pouvons, à partir de la mesure de l'angle θ , déterminer les distances interréticulaires d_{hkl} caractéristiques du matériau. Puis, nous pouvons alors identifier les phases et les structures cristallines de l'échantillon, en les comparant avec ceux des bases de données (fiches JCPDS).

Conditions d'analyse

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X haute résolution MRD, Panalytical (ISM). Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ en utilisant la radiation $K\alpha$ dans l'intervalle de 2θ entre 1 et 70° avec un pas de $0,01 \text{ degré s}^{-1}$.

II.2.2. Spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule ayant un moment dipolaire permanent ou induit. C'est la création d'états excités vibrationnels dans la molécule (sous l'effet d'un rayonnement absorbé) qui est la cause de l'émission infra rouge, caractéristique de la nature des liaisons atomiques. Son intérêt réside dans le fait que chaque spectre constitue une signature caractéristique des fonctions chimiques présentes dans les échantillons analysés. Le domaine spectral correspondant aux énergies de vibration des molécules se situant entre $2,5$ et $25 \mu\text{m}$

(nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1}), l'absorption d'un rayonnement IR dans cette gamme de longueur d'onde affecte les niveaux énergétiques interatomiques. Il s'en suit l'apparition de différentes bandes d'absorption, chacune d'elles associée à un mode de vibration donné. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques, permettant d'identifier les fonctions présentes au sein de ce matériau.

Conditions d'analyse

Pour cette étude, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier de type Shimadzu-8300. Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés dans le domaine du nombre d'onde de 400-4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

II.2.3. Caractérisation électrique

La conductivité protonique des complexes électrolytiques préparés dans ce travail a été déterminée en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette méthode permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes.

Principe

En mode potentiostatique, la méthode consiste à appliquer au système une tension sinusoïdale $E(\omega)$ de faible amplitude et à mesurer le courant qui en résulte. La tension appliquée doit être faible (typiquement entre 10 et 50 mV) afin de rester dans le domaine de linéarité du système (figure II.2). Ainsi, la réponse à la perturbation est un courant $I(\omega)$ sinusoïdal qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée [107,108].

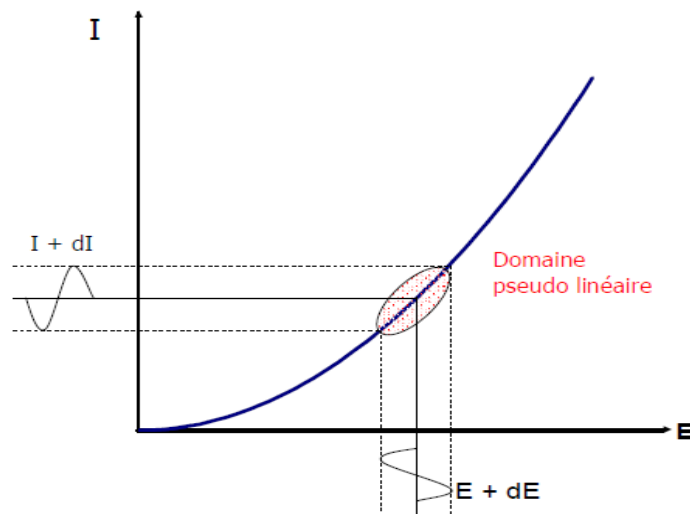


Figure II.2 : Domaine de pseudo-linéarité du système [107].

L'impédance est représentée par le nombre complexe suivant :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad \text{II.2}$$

où $|Z|$ est le module, φ le déphasage et $j^2 = -1$.

Plusieurs types de représentations peuvent être utilisés, les plus courantes étant le diagramme de Nyquist (partie imaginaire de $Z(\omega)$ en fonction de sa partie réelle) et le diagramme de Bode ($\log |Z|$ et φ en fonction de ω). Dans ce travail, le type de représentation utilisé fut le diagramme de Nyquist (figure II.3).

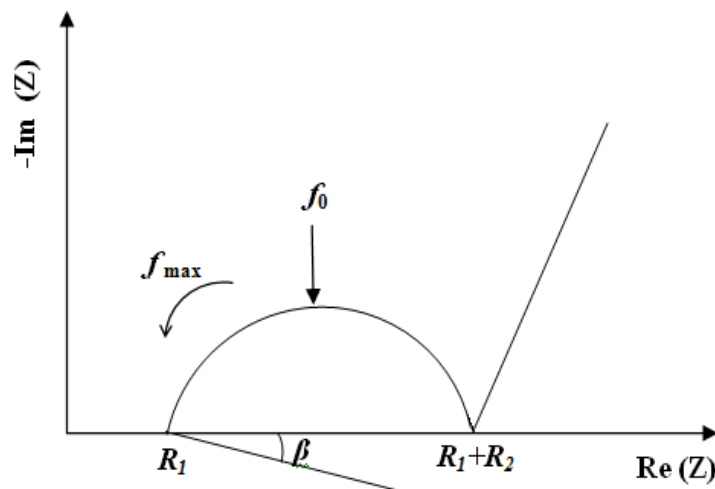


Figure II.3: Diagramme d'impédance caractéristique dans le plan de Nyquist [107,108].

Interprétation des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist sont constitués d'un arc de cercle qui peut, expérimentalement, être décentré par rapport à l'axe des réels (Figure II. 3). La distribution en fréquence pour l'arc de cercle obéit à l'équation II.3 :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)\right]^{\left(1 - \frac{2\beta}{\pi}\right)}} \quad \text{II. 3}$$

où R_1 est le point d'intersection à haute fréquence du demi-cercle avec l'axe des réels, R_2 la différence entre le point d'intersection basse fréquence et R_1 , f la fréquence du signal de mesure alternatif, f_0 la fréquence de relaxation et β le paramètre angulaire de "décentrage" du demi-cercle.

Le paramètre caractéristique de l'arc de cercle observé qui nous intéresse dans cette étude est la résistance R_2 . A partir de ce paramètre, il est possible de calculer la conductivité protonique en utilisant l'équation II.4 :

$$\sigma = \frac{1}{R_2} \frac{d}{S} \quad \text{II. 4}$$

où d est la distance entre les électrodes et S la surface de la section de l'échantillon. Le rapport (d / S) constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

Aux moyennes et basses fréquences, une droite de pente 45° , appelée droite de Warburg caractérise le processus de transport de matière (épaisseur de la couche de diffusion infinie).

Conditions d'analyse

Les mesures de la conductivité ionique ont été effectuées à l'aide d'un impédancemètre de type Solartron 1260 relié a une interface Solartron 1287 et piloté par micro-ordinateur muni de logiciels d'exploitation : Zplot et Zview, dans une gamme de fréquence située entre 1 et 10^6 Hz, en utilisant un potentiel (ac) d'amplitude varie entre 10 mV pour les systèmes de conductivité élevée et 100 mV pour les systèmes moins conducteurs.

Les mesures de la conductivité ionique ont été effectuées sur des cellules à deux électrodes bloquantes. La reproductibilité des résultats exige l'utilisation des cellules avec des contacts électrolyte-collecteur de courant obtenus avec une force constante et une pression satisfaisante. Le but ici est d'avoir un meilleur contact

possible. Le système : film de graphite/électrolyte solide/film de graphite est ensuite placé entre deux collecteurs en acier pour évaluer la conductivité protonique. Le film de graphite assure d'une part un bon contact avec l'électrolyte et d'autre part constitue une électrode bloquante indispensable à la mesure de la conductivité ionique.

Pour contribuer à l'étude du mécanisme de la conduction protonique dans ce type d'électrolyte solide, l'effet de la température et celui de l'humidité relative sur la conductivité électrique a été étudié entre la température ambiante et 90°C en utilisant, en plus des dispositifs cités auparavant, un four en verre de type BÜCHI B-585 qui permet de travailler sous atmosphère et température contrôlées. L'humidité relative environnante est imposée à l'aide des solutions saturées de sels minéraux (tableau II.1).

Par définition, l'humidité relative de l'air, couramment notée par l'abréviation HR, correspond au rapport de la pression de la vapeur d'eau mesurée au dessus de l'échantillon à la pression de la vapeur d'eau que l'on observerait dans les mêmes conditions, à la même température, au dessus de l'eau pure. Elle constitue donc une mesure du rapport entre le contenu en vapeur d'eau de l'air et sa capacité maximale à en contenir dans ces conditions. Ce rapport change en fonction de la température ou de la pression bien que l'humidité absolue de l'air reste inchangée. L'humidité relative est souvent appelée degré hygrométrique et elle est comprise entre 0 et 100%.

L'humidité relative HR est calculée théoriquement comme suit :

$$HR(\%) = 100(\rho_V/\rho_{VS}) = 100(P_V/P_{VS})(d_{VS}/d_V) \quad II.5$$

Où ρ_V et ρ_{VS} sont, respectivement, les masses volumiques de la vapeur et de la vapeur saturante et P_V et P_{VS} représentant respectivement, les pressions partielles de la vapeur d'eau et de la vapeur saturante. Dans la mesure où l'on se limite à des températures inférieures à 90°C, on peut considérer que les valeurs de d_V et d_{VS} sont égales à 3% près [109] et assimiler le rapport ρ_V/ρ_{VS} au rapport P_V/P_{VS} . Le degré hygrométrique sera, dans tout ce qui suit, déterminé suivant l'expression :

$$HR(\%) = 100(P_V/P_{VS}) \quad II.6$$

La pression de vapeur d'eau en équilibre au-dessus d'une solution saturée de sels minéraux ou d'une solution d'acide sulfurique est parfaitement déterminée par la concentration de ces solutions. Le tableau suivant (tableau II.1) regroupe les

solutions utilisées pour imposer les humidités relatives nécessaires à l'étude de l'effet d'hydratation des différents matériaux dans cette partie et dans le reste de la thèse. De plus, les valeurs réelles de ces humidités relatives sont contrôlées à l'aide d'un thermohygromètre de type H270 avec une précision de $\pm 3\%$.

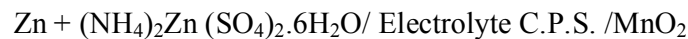
Tableau II.1: Humidités relatives au-dessus des solutions saturées de sels minéraux et d'une solution d'acide sulfurique de densité $d = 1,1$ [110].

| Solution | LiCl | MgCl ₂ | K ₂ CO ₃ | Mg(NO ₃) ₂ | NaBr | NaCl | NH ₄ Cl | H ₂ SO ₄ | H ₂ O |
|----------|------|-------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------|------|--------------------|--------------------------------|------------------|
| HR (%) | 10 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |

II.3. Réalisation des générateurs Zn/MnO₂

Les complexes à base de PVA élaborés, qui présentent des propriétés mécaniques et électriques appropriées, pourraient être utilisés comme électrolyte solide des générateurs électrochimiques Zn/MnO₂. De ce fait, nous décrirons dans les paragraphes suivants le mode opératoire concernant la réalisation de ces générateurs ainsi que leur caractérisation électrochimique.

Dans cette partie, nous allons procéder à la réalisation de la cellule électrochimique correspond au schéma suivant :



En premier lieu, nous procédons à la préparation des électrodes séparément puis à les associer à l'électrolyte préalablement préparé et stocké sous atmosphère contrôlée.

Tout d'abord, une masse appropriée (80 mg) constituée d'un mélange homogène d'une poudre de dioxyde de manganèse (variété γ , Sedima) et de noir de carbone (NC : avec un pourcentage variant de 0 à 5 wt.%) a été placée dans un moule cylindrique en acier de 13 mm de diamètre. La masse active positive est tassée à l'aide d'un piston puis compactée en utilisant une pression de 7 tons cm^{-2} pendant 10 min. On obtient ainsi une pastille de 13 mm de diamètre et d'environ 0,01 mm d'épaisseur.

En suivant les mêmes étapes décrites auparavant, une pastille de la masse active négative (40 mg), constituée d'un mélange d'une poudre de Zn (Prolabo), d'un sel de zinc hydraté (ammonium zinc sulfate mixte: $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) préalablement préparé au laboratoire [66] et de noir de carbone. La composition de la

masse active étant tel que le rapport massique zinc : sel de zinc hydraté : noir de carbone est égale à 65 : (35-x) : x (wt.%) avec x varie de 0 à 5. Ce mélange est soigneusement homogénéisé à l'aide d'un mortier en agate.

La cellule de mesure consiste à assembler cinq couches dans l'ordre : une feuille de graphite flexible de 0,25 mm d'épaisseur, l'électrode positive, l'électrolyte, l'électrode négative et une deuxième feuille de graphite identique à la première. L'ensemble est ensuite placé entre deux collecteurs de courant en acier inoxydable en contact direct avec les feuilles de graphite ; le système entier est soumis à une pression modérée à l'aide de vis montées sur un support cylindrique en téflon.

Pour des études spécifiques utilisant des cellules électrochimiques à trois électrodes, la pastille à base de Zn est divisée en deux parties égales et symétriques dont l'une forme l'électrode de travail (ET) et l'autre est utilisée comme électrode de référence [111]. La figure II.4 représente un schéma approximatif des cellules à deux et à trois électrodes ainsi réalisées.

Pour étudier l'effet de l'hydratation des différents matériaux utilisés, la cellule de mesure est logée dans un humidificateur fermé et bien étanche, où règne une humidité relative contrôlée. Les études électrochimique des systèmes décrits ci-dessus ont été effectuée dans les mêmes conditions d'hydratation et à la température ambiante.

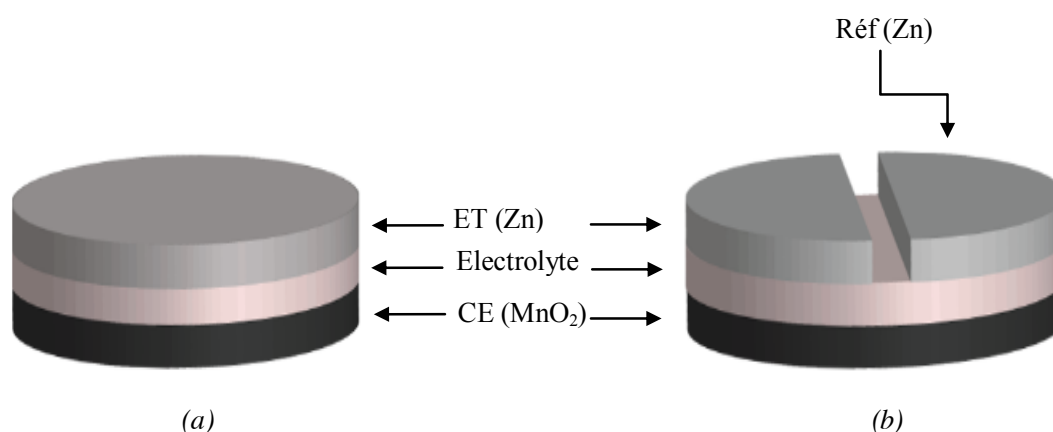


Figure II.4: Schéma des cellules électrochimiques "tout-solide" : (a) à deux électrodes et (b) à trois électrodes où l'électrode de comparaison notée (Réf) n'est pas traversée par le courant et serve comme référence.

II.4. Caractérisation électrochimique

Lors de l'étude électrochimique des différents systèmes cités précédemment, nous avons utilisé les méthodes d'analyse électrochimiques suivantes : la chronopotentiométrie, la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette dernière technique, qui a été présentée au paragraphe II.2.3, est utilisée dans les mêmes conditions de travail sauf la limite basses fréquences a été fixée à 0,01 Hz pour enregistrer les réponses relatives aux phénomènes aux électrodes. Ainsi, les deux autres méthodes ont été enregistrées à l'aide du même dispositif utilisé dans la spectroscopie d'impédance électrochimique.

II.4.1.Chronopotentiometrie

Principe

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistré la variation de son potentiel en fonction du temps. C'est une méthode de base pour l'évaluation des caractéristiques des générateurs électrochimiques. Ainsi, la capacité expérimentale et l'énergie stockée dans une batterie sont déduites directement des diagrammes chronopotentiométriques.

Conditions d'analyse

Dans cette partie d'étude, cette technique a été utilisée pour évaluer la capacité et l'énergie stockée de l'anode composite à base de zinc utilisée dans les systèmes électrochimiques étudiés. Ceci est effectué en imposant des courants de décharge d'intensité constante et égale à 10^{-3} , 10^{-4} et 10^{-5} A. Le signal enregistré est une tension qui varie avec le temps. Le temps de transition enregistré indique une concentration interfaciale nulle et peut être utilisé pour déterminer les performances électriques du générateur.

II.4.2. Voltampérométrie cyclique

Principe

En électrochimie, la voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse largement utilisée pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Celle-ci est basée sur la mesure d'un courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents à l'interface électrode/électrolyte sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre). Il suffit d'appliquer à l'électrode de travail un balayage de potentiel variant linéairement avec le temps afin d'obtenir une réponse du système étudié (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique et en enregistrant directement la courbe du courant en fonction du potentiel appliqué correspondante [112].

Cette technique trouve un succès potentiel en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus, elle permet de fournir des informations concernant les coefficients de transfert électronique entre l'électrode et l'électrolyte, la stabilité de l'électrolyte dans le domaine de potentiel utilisé (fenêtre électrochimique) et le potentiel redox du système étudié.

L'utilisation de l'approximation de Tafel permet d'évaluer la corrosion d'une électrode au contact avec un milieu électrolytique donné. Ainsi, le potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion et les coefficients de pentes de Tafel anodique et cathodique sont accessibles par cette méthode électrochimique.

Conditions d'analyse

Les voltampérogrammes ont été enregistrés en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail dans l'intervalle de 200 à 300 mV autour du potentiel d'équilibre. Pour l'étude de la corrosion de l'électrode à base de zinc en contact avec l'électrolyte solide nous avons commencé le balayage du potentiel à partir de la borne inférieure du potentiel. Dans le cas de l'utilisation de la voltampérométrie cyclique le balayage du potentiel a été effectué à partir du potentiel d'équilibre vers les potentiels anodiques, tout d'abord, puis vers les potentiels cathodiques. Les vitesses de balayage utilisées ont pour valeurs : 1, 2, 5, 10, 20 et 30 mV s⁻¹.

Chapitre III

Développement et caractérisation d'un nouveau matériau d'électrolyte PVA-acides

L'alcool polyvinylique est connu essentiellement par sa caractéristique d'isolation électrique ; sa conductivité, à sec, est évaluée entre 10^{-10} et 10^{-14} S cm^{-1} [113,114]. Cette conductivité est très insuffisante pour une éventuelle utilisation du PVA pur en tant qu'électrolyte des cellules électrochimiques "tout-solide". Dans ce domaine, l'acide phosphotungstique présente la meilleure conductivité électrique parmi les conducteurs protoniques à l'état solide qui atteint une valeur maximale de $0,19$ S cm^{-1} [70] pour la phase $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$. Cette caractéristique fait du PWA un excellent matériau d'électrolyte protonique à l'état solide. Néanmoins, deux inconvénients essentiels limitent l'utilisation de ce matériau. D'une part, sa conductivité décroît très rapidement aux faibles taux d'hydratation et d'autre part, il devient très hygroscopique, voire même soluble dans l'eau absorbée, aux forts humidités relatives environnantes.

L'association du PVA au PWA pourrait conduire à la formation de complexes assurant à la fois les propriétés mécaniques de la matrice polymère et les propriétés électriques de la charge minérale. Etant donné que la masse molaire du PWA est très importante (2880 g mol^{-1}), la concentration en porteurs de charges mobiles (H^+) est limitée. Afin de former des complexes dont la concentration en acide plus élevée, une seconde approche a été tentée. Cette dernière consiste à préparer des complexes ternaires contenant, en plus du PVA et du PWA, l'acide orthophosphorique. L'association du H_3PO_4 , de masse molaire beaucoup plus faible (98 g mol^{-1}), a pour but d'augmenter d'avantage la concentration en H^+ dans le complexe. Par la suite, la composition du complexe a été optimisée pour avoir un matériau de propriétés mécaniques, électriques et hygrométriques appropriées à son utilisation dans le domaine de l'électrochimie.

III.1. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme d'un film de PVA pur (figure III.1a), préparé selon la procédure décrite dans le chapitre II, présente un pic assez large centré vers $2\theta = 20^\circ$, ce qui correspond à une distance moyenne de diffraction d'environ $0,45$ nm. Plusieurs auteurs [58,69,80,95,115] considèrent ce signal pour être caractéristique du PVA amorphe. Cependant, le diffractogramme relatif à l'acide phosphotungstique (figure III.1d) montre des raies de diffraction bien définies relatives à la structure cristalline de Keggin [69,80,95,116,117].

Le diffractogramme du complexe PVA-PWA(50 wt.%) (figure III.1b) est similaire à celui du PVA dans lequel, la hauteur du pic est réduite presque à moitié par rapport à celle du PVA pur. Cependant, aucun pic caractéristique du PWA ne peut être décelé ; ainsi, la structure cristalline du PWA est complètement disparue. Ceci montre la dispersion très fine (ou même de la dissolution) du PWA dans la matrice PVA.

Dans le complexe ternaire (figure III.1c) PVA(20 wt.%) - PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%) le large pic caractéristique du PVA est complètement absent. La présence de l'acide orthophosphorique dans le complexe rend le matériau plus amorphe. Ceci peut être attribué à un effet de plastification de l'acide. Cette observation donne une évidence claire pour la désorganisation complète du PVA par l'addition de l'acide phosphorique H_3PO_4 . Puisque, le poids moléculaire de l'acide phosphorique (98 g mol^{-1}) est plus léger que celui du PWA ($2880,17 \text{ g mol}^{-1}$), la présence d'acide phosphorique mène à une contribution à l'acidité totale du complexe presque trente fois plus importante que celle du PWA. Ainsi, les effets de l'addition de l'acide phosphorique observés sur les résultats de DRX peuvent être attribués probablement à l'acidité forte de ce mélange, qui engendre une forte interaction avec les atomes d'oxygène (groupements OH du PVA). De plus, la figure III.1c aussi bien que la figure III.1b ne montre aucun pic relatif à la phase cristalline du PWA. Ainsi, aucun nouveau pic qui peut être associé à la présence d'une nouvelle phase cristalline n'a été observé. Ceci signifie que tous les composants du mélange sont complètement dissous dans la matrice PVA. De même, la présence de l'acide orthophosphorique ne produit la formation d'aucune nouvelle phase cristalline. Ces remarques sont en bon accord avec l'examen visuel des complexes binaires et ternaires obtenus, qui montrent un aspect parfaitement homogène, indiquant une dissolution complète des acides inorganiques dans la matrice organique (PVA). Par ailleurs, le caractère amorphe des complexes s'avère plus accentué avec l'augmentation de la concentration de la charge minérale dans le complexe. Cette observation est également en bon accord avec les données de la littérature [118,119].

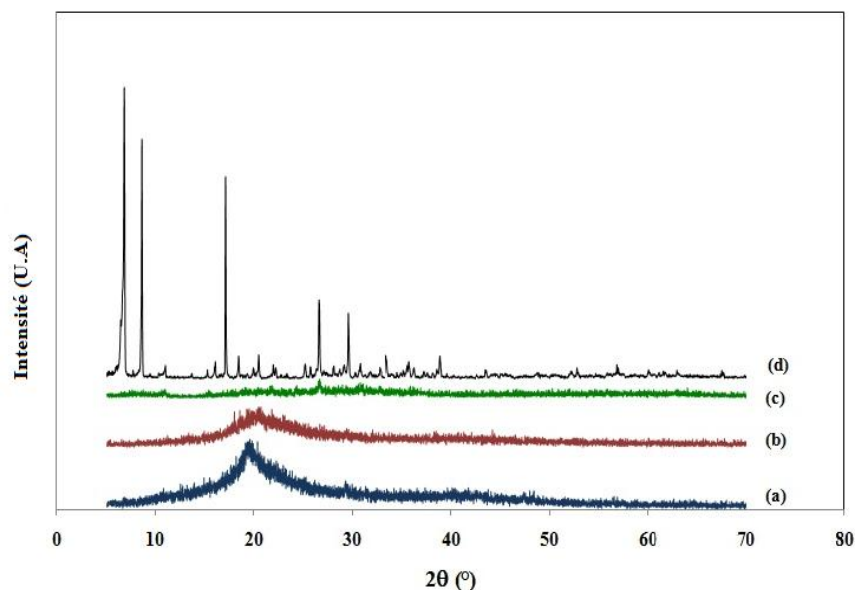


Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X des films des complexes: (a) PVA, (b) PVA-PWA(50 wt.%), (c) PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%) et (d) PWA pur.

III.2. Caractérisation par FTIR

La structure du PWA. nH_2O se compose d'anion polyhétéroacide $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, connu aussi sous le nom d'anion de Keggin, où l'atome central P est tétraédriquement coordonné aux atomes d'oxygène $(PO_4)^{3-}$. Chaque tétraèdre PO_4 est lié à douze octaèdres WO_6 (figure III.2). La stabilité de la structure est assurée par la présence des espèces protoniques qui sont liées aux anions de Keggin à travers des liaisons hydrogènes [120]. D'après la structure du $H_3PW_{12}O_{40}$, il existe quatre positions différentes des atomes d'oxygène notés : O_a (oxygènes du tétraèdre PO_4), O_b (oxygènes aux sommets partagés entre les différents groupements W_3O_{13}), O_c (oxygènes sur les arêtes communs de deux octaèdres WO_6 adjacents) et O_d (atomes d'oxygènes terminaux).

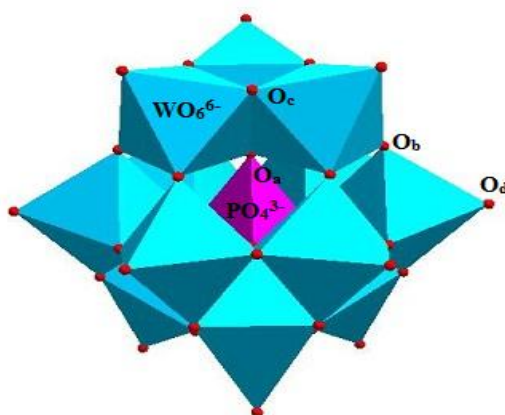


Figure III.2 : Structure de l'anion de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{4-}$ montrant les différentes positions des atomes d'oxygènes [73].

La figure III.3 montre les spectres infrarouges des composés initiaux purs en comparaison avec les mélanges binaires PVA-PWA(50 wt.%) et PVA- H_3PO_4 (30 wt.%) et du mélange ternaire PVA-PWA(40 wt.%)- H_3PO_4 (40 wt.%).

Le spectre infrarouge du complexe PVA-PWA(50 wt.%) est montrée (ligne bleue b) sur la figure III.3, entre ceux de ses deux constituants primaires PVA (ligne noire c) et PWA (ligne rouge a). Les quatre bandes caractéristiques du PWA sont respectivement : $\nu_{as}(W-O_d)$, 983 cm^{-1} ; $\nu_{as}(W-O_b-W)$, 892 cm^{-1} ; $\nu_{as}(W-O_c-W)$, 810 cm^{-1} ; $\nu_{as}(P-O_a)$, 1080 cm^{-1} . La présence de ces quatre bandes dans le complexe prouve qu'aucun changement important ne s'est produit dans l'anion de Keggin [69,80,81,119-122] lorsqu'il est dissout dans le PVA. Néanmoins, un léger déplacement, dans la région $1200-500\text{ cm}^{-1}$, des bandes caractéristiques du spectre du PWA pur (figure III.3a) a été observé sur celui du complexe PVA-PWA(50 wt.%) (figure III.3b). Ceci peut être attribué à la dissolution des cristaux du PWA dans le PVA : la dissolution des molécules de PWA dans la matrice PVA provoque la rupture des liaisons intermoléculaires qui conduit à l'élargissement de ces bandes. Ceci est en bon accord avec les résultats du DRX. Dans les diffractogrammes, La disparition des raies caractéristiques du PWA lorsqu'il est dissout dans le PVA confirme la dissolution complète du PWA comme il est suggéré par les changements induits sur le spectre IR du PWA en présence du PVA. De plus, la présence des pics à 2943 , 2912 et 1095 cm^{-1} , dans le spectre IR du complexe, respectivement attribués à CH_2 , CH et à $C-OH$ indique que le PVA reste sans aucun changement important suite à la dissolution du PWA dans le complexe binaire [91,123,124].

Le spectre (d) de la figure III.3 (ligne verte) correspond au complexe PVA- H_3PO_4 (30 wt.%). L'apparition d'une double bande, dans la région $3200-3500\text{ cm}^{-1}$, montre la présence de deux types de bandes O-H: la première, une large bande correspond à la vibration du groupement OH de l'alcool polyvinylique [69,91,125,126]. La seconde, aussi une large bande, peut être attribuée à la vibration du groupement O-H de l'acide orthophosphorique. Cependant, la présence d'une bande à 1027 cm^{-1} dans le spectre du complexe PVA- H_3PO_4 qui est attribuée à la vibration de C-O-P [127-129] indique qu'une partie des groupements OH du PVA a été estérifiée par l'acide phosphorique.

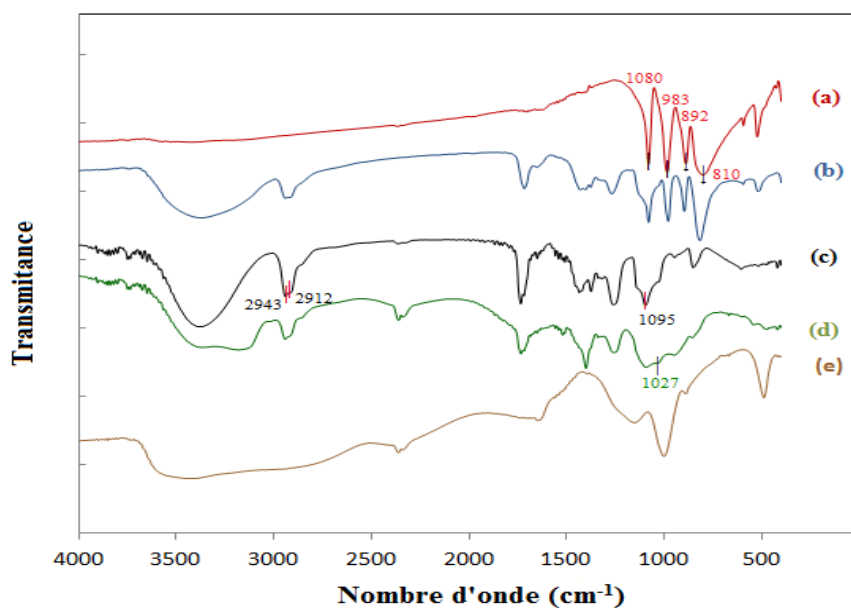


Figure III.3: Spectre FTIR du : (a) PVA, (b) PVA-PVA(50 wt.%), (c) PVA, (d) PVA- H_3PO_4 (30 wt.%) et (e) H_3PO_4 .

III.3. Etude hygrométrique

Pour mettre en évidence l'effet de l'hydratation sur la conductivité ionique des complexes à base de PVA préparés, nous avons étudié en détail le comportement hygrométrique de chaque échantillon en fonction de l'humidité relative environnante. Dans cette partie, les échantillons sont préalablement stockés à des humidités relatives contrôlées. Tout d'abord, chaque échantillon est pesé puis placé dans un dessiccateur où règne une HR environnante appropriée. L'évolution de la masse de l'échantillon est suivie en fonction du temps pendant plusieurs jours jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire. Pour chaque valeur de HR, la quantité d'eau

retenue par l'échantillon est déduite. Toutes les valeurs mesurées à l'équilibre ont été rapportées à une même masse d'échantillon standard. L'évolution de la différence de masse pour les complexes binaires (PVA-PWA et PVA-H₃PO₄) et ternaires PVA-PWA-H₃PO₄ étudiés, en fonction de l'humidité relative, est portée sur le tableau III.1.

Tableau III.1 : Evolution de Δm (%) des différents échantillons en fonction de l'humidité relative environnante à 25°C.

| HR (%) | 10 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|--|----------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| Complexes | Δm (%) | | | | | | | | |
| PVA | -4,3 | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 1,5 | 8 | 15,5 | 20 | 32 |
| PWA | -7,2 | 3,8 | 5,1 | 6,3 | 8,3 | 10 | 14,5 | 24 | 62* |
| PVA-PWA(20 wt.%) | -4,7 | 0,4 | 0,6 | 2,6 | 3,3 | 7,2 | 8,6 | 10,6 | 16,6 |
| PVA-PWA(40 wt. %) | -5,1 | 0,3 | 1,1 | 2,3 | 3,5 | 6,9 | 7,4 | 10,0 | 17,0 |
| PVA-PWA(50 wt.%) | -5,3 | 0,3 | 1,0 | 2,5 | 2,8 | 6,8 | 7,0 | 9,1 | 18,5 |
| PVA-PWA(60 wt.%) | -5,4 | 0,5 | 2,0 | 3,2 | 5,0 | 6,6 | 7,5 | 9,8 | 21,7 |
| PVA-PWA(70 wt.%)** | -5,7 | 0,6 | 1,8 | 4,5 | 6,1 | 7,3 | 8,8 | 11,3 | 22,3 |
| PVA-PWA(80 wt.%)** | -5,8 | 0,8 | 3,1 | 5,0 | 5,6 | 7,8 | 9,3 | 12,5 | 24,0 |
| PVA-PWA(95.5 wt.%)** | -6,1 | 0,9 | 2,6 | 4,4 | 5,6 | 8,1 | 12,8 | 15,7 | 42,3 |
| PVA-H ₃ PO ₄ (10 wt.%) | -5,1 | 0,5 | 1,1 | 3,9 | 8,5 | 11,6 | 20,5 | 48,2 | 128 |
| PVA-H ₃ PO ₄ (20 wt.%) | -7,1 | 0,5 | 1,5 | 4,1 | 8,9 | 11,8 | 23,2 | 53,0 | 138 |
| PVA-H ₃ PO ₄ (30 wt.%) | -8,4 | 1,0 | 1,6 | 4,5 | 8,7 | 12,1 | 23,9 | 57,0 | 176* |
| PVA-H ₃ PO ₄ (40 wt.%) | -8,7 | 1,0 | 4,6 | 5,1 | 7,5 | 12,3 | 24,3 | 67,2 | 219* |
| PVA-H ₃ PO ₄ (50 wt.%) | -8,8 | 1,3 | 3,3 | 6,5 | 8,6 | 12,5 | 25,0 | 74,5 | 269* |
| PVA-H ₃ PO ₄ (60 wt.%) | -9,2 | 1,5 | 3,6 | 7,6 | 10,8 | 39,9 | 180* | -* | -* |
| PVA-PWA(40 wt.%) H ₃ PO ₄ (40 wt.%) | -7,4 | 1,2 | 2,5 | 6,5 | 9,0 | 22,5 | 35,7 | 61,0 | 160 |

* Toutes les espèces forment une phase liquide avec l'eau absorbée.

** La charge minérale n'est pas complètement soluble dans la matrice organique.

Les matériaux étudiés ici sont destinés à être utilisés dans le domaine des générateurs électrochimiques "tout-solide". La conductivité ionique des complexes PVA-PWA dépend fortement de leur hydratation et de la teneur en acide. En effet, La conductivité ionique de ce type de matériau dépend de la concentration et de la mobilité des charges mobiles (H^+). Etant donné que l'hydratation influe sur la mobilité électrique des ions H^+ dans l'électrolyte solide, il est nécessaire de caractériser l'effet du taux d'hydratation sur la conductivité ionique de l'électrolyte. Cependant, le comportement de chaque constituant du complexe doit être étudié pour mieux comprendre le comportement final de l'électrolyte quand il est exposé à différentes HR.

Les produits à étudier sont de compositions extrêmement variables : il peut s'agir du PVA seul, du PWA seul, de mélanges binaires PVA-PWA, PVA- H_3PO_4 ou encore du mélange ternaire PVA-PWA- H_3PO_4 (Tableau III.1). L'hydratation des échantillons a été déterminée à l'équilibre (poids constant) par gravimétrie. Toutes les valeurs mesurées ont été rapportées à une même masse d'échantillon standard. Quelques résultats typiques sont montrés sur la figure III.4.

L'hydratation d'une pastille, comprimée à 7 tons cm^{-2} , de PWA pur (figure III.4c) a été étudiée en fonction de l'humidité relative environnante. Cette figure montre trois régions nommées I, II et III. La région I correspond à une sensibilité significative à l'humidité relative avec une augmentation de la masse de l'échantillon en PWA par environ de 15% lorsque HR varie de 10 à 30%. Cela signifie que lorsque le taux de HR augmente par un facteur de 3, la masse du PWA augmente seulement par 0,15. Cependant, la région II est presque insensible aux variations de HR, l'augmentation du poids (%) étant d'environ de 5% pour une HR allant de 30% jusqu'à 65%. Ceci montre que dans la région II, lorsque HR augmente par un facteur supérieur à deux la masse de l'échantillon reste pratiquement constante et ne varie que de 0,05. Dans la région III, au-dessus de HR = 65%, l'échantillon en PWA devient très sensible à l'humidité relative, sa masse augmente par plus de 57% pour une HR allant de 65% jusqu'au 90%. Cette fois, l'augmentation de la masse de l'échantillon est de 11 fois supérieure à celle observée dans la région II bien que HR ait été augmenté juste par un facteur de 1,54. Dans cette étape, il est important de noter que pour HR > 90%, le PWA forme une phase liquide avec de l'eau absorbée.

Les films de PVA pur (figure III.4b) (puisque ce matériau peut facilement former un film d'épaisseurs de $\sim 0,2$ mm) montrent une sensibilité à l'humidité relative beaucoup plus faible que celle du PWA. L'augmentation de la masse du PVA ne représente que 6%, lorsque HR varie de 10 à 60% par contre, l'augmentation relative de la masse du PWA dans le même intervalle de HR étant environ de 15,5%. L'augmentation quasi-linéaire du poids avec HR est d'environ 0,10 pour une variation de HR d'un facteur de 6 (de 10 à 60%). Cela signifie que sur tout l'intervalle des régions I et II, le PVA est presque insensible à HR avec une augmentation de moins de 0,012 pour une élévation de HR de 10%. Cependant, dans la région III (HR entre 70 et 100%) l'augmentation du poids de PVA est d'environ 24%, ce qui représente 0,080 pour une augmentation de HR de 10%. Pour des taux faibles d'humidité relative (au dessous de 80%), le PVA est beaucoup moins sensible à l'humidité que le PWA dans les deux régions I et II. Même en tenant compte de la région III, la sensibilité du PVA à HR demeure acceptable et ne conduit jamais à la formation d'une phase liquide.

Les complexes PVA-PWA à différentes proportions de PWA sont stables et restent à l'état solide sur tout l'intervalle d'humidité relative exploré (de 10 à 100%) et montrent un comportement hygrométrique qui est intermédiaire entre ceux du PVA et du PWA pour HR entre 10 et 70% (figure III.4a). Au-delà de 70% HR, ces complexes deviennent moins sensibles à l'humidité que le PVA et le PWA. Ils montrent de bonnes propriétés mécaniques (en particulier la flexibilité) pour des taux de charge minérale (PWA) inférieurs à 50 wt.%. Pour des taux en PWA supérieurs à 60 wt.%, les complexes ainsi obtenus se durcissent de plus en plus avec l'augmentation du PWA contenu dans le complexe et deviennent très cassants lorsqu'on s'approche de 100% en PWA.

Dans le but d'augmenter davantage la concentration en porteurs de charges mobiles (H^+) dans le complexe PVA-PWA, nous avons ajouté un deuxième acide minéral (le PWA constituant le premier). L'acide phosphorique a été choisi à cet effet, dans la mesure où l'anion phosphate est déjà présent dans le PWA. Le choix de l'acide phosphorique n'introduit donc pas d'autre ion étranger dans le système, ce qui permet de préserver au mieux les propriétés acquises précédemment. Ensuite la composition du complexe a été optimisée pour avoir la meilleure conductivité électrique tout en gardant les propriétés mécaniques et hygroscopiques le plus favorables. Dans ce

cadre, deux types de nouveaux complexes ont été étudiés: les complexes binaires PVA-H₃PO₄ et les complexes ternaires PVA-PWA-H₃PO₄.

Les complexes binaires formés de PVA et H₃PO₄ (figure III.4e) sont beaucoup plus hygroscopiques par rapport aux complexes PVA-PWA à niveaux de concentration en acide identiques. Ceci est illustré sur le tableau III.1, ils absorbent des quantités d'eau deux fois plus à HR = 70% et même dix fois plus à HR égale 100%. L'intervalle de stabilité hygrométrique (région III, figure III.4) est étroit pour les complexes à base de H₃PO₄. Malgré son hygroscopicité élevée, le complexe PVA-H₃PO₄(20 wt.%) reste solide même à HR = 100%. Lorsque le taux en H₃PO₄ augmente de 30 wt.% jusqu'à 50 wt.% l'hydratation des complexes augmente et les matériaux deviennent coulants et même solubles dans une atmosphère d'humidité relative supérieure à 90%. Les films de complexes contenant plus de 60 wt.% de H₃PO₄ montrent un aspect coulant même à faibles valeurs de HR et deviennent complètement à l'état liquide au-delà de 80% de HR, ceci induit de sérieux problèmes concernant leur utilisation pratique en tant qu'électrolyte à l'état solide.

Le système ternaire PVA-PWA-H₃PO₄ (figure III.4d) semble être le plus intéressant, puisqu'il permet d'élaborer des complexes contenant une proportion importante du constituant minéral (~ 80 wt.%) et qui garde des propriétés mécaniques intéressantes. Ainsi, ce complexe absorbe des quantités suffisantes d'eau à des valeurs de HR élevées et reste à l'état solide sur tout l'intervalle d'humidité relative utilisé dans ce travail (10% ≤ HR ≤ 100%). Cet aspect est extrêmement intéressant concernant l'application dans le domaine des piles puisque l'état solide est préservé même à des humidités relatives environnantes élevées. D'autre part, puisque ces matériaux contiennent des quantités élevées des constituants acides (PWA et H₃PO₄), leur conductivité protonique peut être très intéressante. Seulement les systèmes ternaires montrent simultanément toutes ces propriétés sur tout l'intervalle d'humidité relative étudié : restent à l'état solide, flexibles et de concentrations élevées en protons.

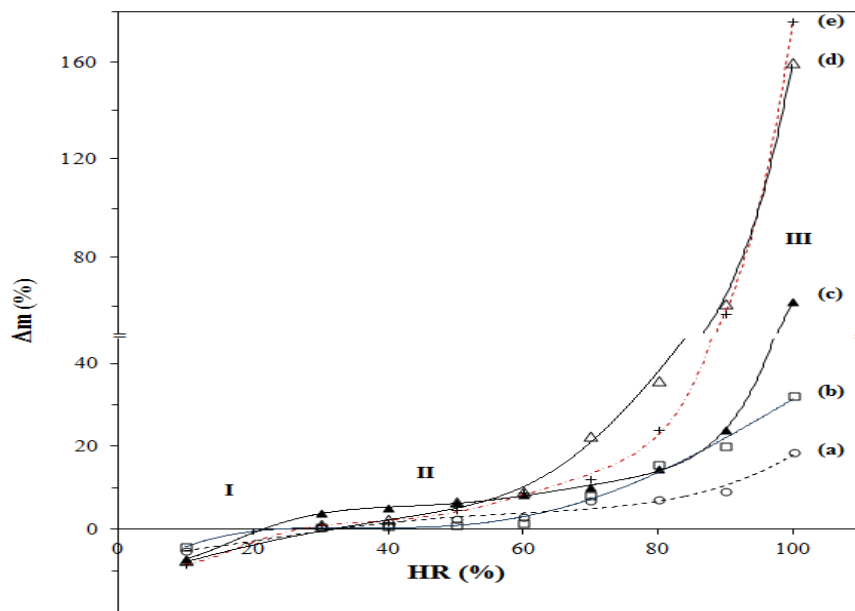


Figure III.4 : Evolution de Δm (%) en fonction de l'humidité relative à 25°C : (a) PVA-PWA(50 wt.%), (b) PVA, (c) PWA, (d) PVA-PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%) et (e) PVA - H_3PO_4 (30 wt.%).

III.4. Mesure de la conductivité

La mesure de la conductivité électrique exige la présence d'une cellule de mesure et d'un système d'acquisition dont lequel on peut contrôler l'atmosphère au-dessus de l'échantillon mesuré. Cependant, les cellules de mesure de conductivité de ce type d'électrolyte sont rarement décrites par leurs utilisateurs. Elles se différencient de diverses façons. Elles peuvent comporter 2 ou 4 électrodes [130,131]. Pour deux surfaces en vis-à-vis par exemple, une tension continue ou alternative est appliquée et l'intensité du courant entre les deux pôles est inversement proportionnelle à la résistance. Pour les systèmes à quatre électrodes annulaires, un courant alternatif est appliqué sur les 2 anneaux extérieurs. Ce courant induit un potentiel dans les deux anneaux internes dont la valeur est proportionnelle à la conductivité de l'électrolyte étudié.

Avant de procéder à la mesure de la conductivité de l'électrolyte solide nous avons mesuré au préalable l'impédance de la cellule à blanc. Les spectres d'impédance d'une telle cellule sont obtenus directement par le système d'exploitation. Pour des échantillons de résistance de l'ordre de 10 Ω , la partie résistive due au système (blanc : collecteurs, fils de connexion, appareils de mesure, feuilles de graphite,

etc...) peut atteindre de 1 à 10% de la résistance de cet échantillon. Pour cette raison, nous corrigeons tous les spectres de l'impédance due au système et à la cellule (spectre à blanc).

Pour l'ensemble des systèmes qui ont été étudiés, les spectres d'impédance sont typiquement similaires à ceux de la figure III.5, qui montre la réponse brute (figure III.5b) obtenue à partir d'un échantillon de film de PVA-PWA(50 wt.%) à HR = 100%, le signal à blanc (figure III.5a) obtenu à partir de la cellule sans échantillon, et la courbe corrigée du blanc (figure III.5c), obtenue en soustrayant le signal du blanc au signal brut.

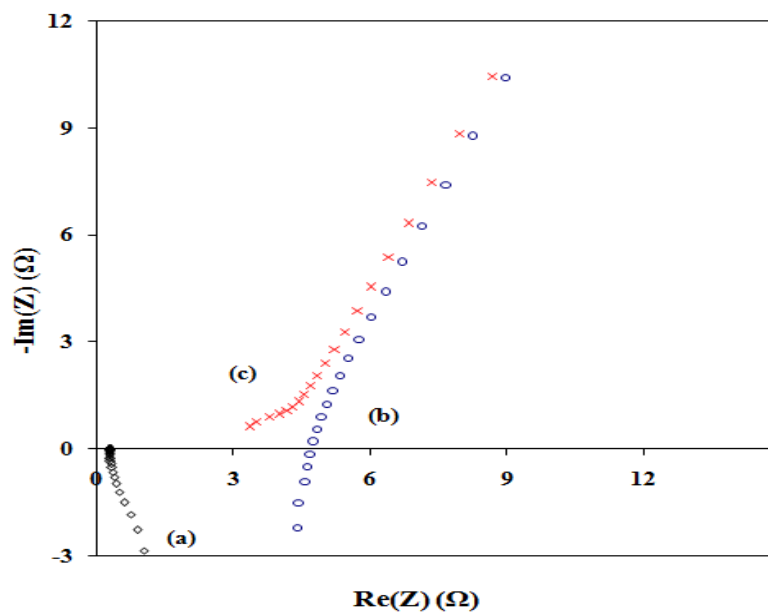


Figure III.5 : Diagramme d'impédance : (a) blanc, (b) brute et (c) corrigée du blanc du PVA-PWA(50-50 wt.%) à HR =100%.

Il est clair que la correction des spectres bruts d'impédance de la contribution du blanc (l'impédance due à la présence des collecteurs de courant, des files de connexion, l'appareil de mesure...) permet dans certains cas (systèmes de faible résistance) d'améliorer la qualité de la réponse. Ceci peut faciliter l'estimation de la résistance de l'échantillon et d'améliorer par conséquent la précision de cette dernière. Par contre pour des systèmes plus résistifs, la résistance due au blanc devient négligeable devant celle de l'échantillon étudié. Cependant, pour la détermination de la conductivité électrique des échantillons dans le présent travail, tous les spectres d'impédance présentés sont des spectres corrigés obtenus en soustrayant pour chaque fréquence de mesure le spectre à blanc au spectre brut.

La figure III.6 montre trois diagrammes d'impédance typiques. Le diagramme d'impédance d'un film de PVA pur (figure III.6a) enregistré à HR = 90% montre un seul demi-cercle, qui apparaît à hautes fréquences, attribuable au transport ionique dans le volume du matériau [132]. La partie linéaire quasi-v verticale observée à basses fréquences révèle le caractère "bloquant" de l'interface électrode/électrolyte [133-135]. D'autre part, le diagramme du PWA à HR = 10% (figure III.6b) montre une large boucle aplatie qui peut être considéré comme étant composée de deux demi-cercles. Le premier demi-cercle, qui apparaît à hautes fréquences, peut être attribué au transport ionique dans le volume des grains (exprime la résistance des grains), alors que le second, qui apparaît aux moyennes fréquences, est attribué au transport dans la région des joints de grains (exprime la résistance des joints des grains) [136].

Le diagramme d'impédance du complexe PVA-PWA(50 wt.%) enregistré à HR = 60% montre la présence d'un seul demi-cercle à hautes fréquences (figure III.6c). L'existence d'un seul demi-cercle montre que ce complexe contient une seule phase homogène. Ceci confirme la solubilisation de la charge minérale (PWA) dans la matrice de polymère (PVA) [137]. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de la DRX précédents.

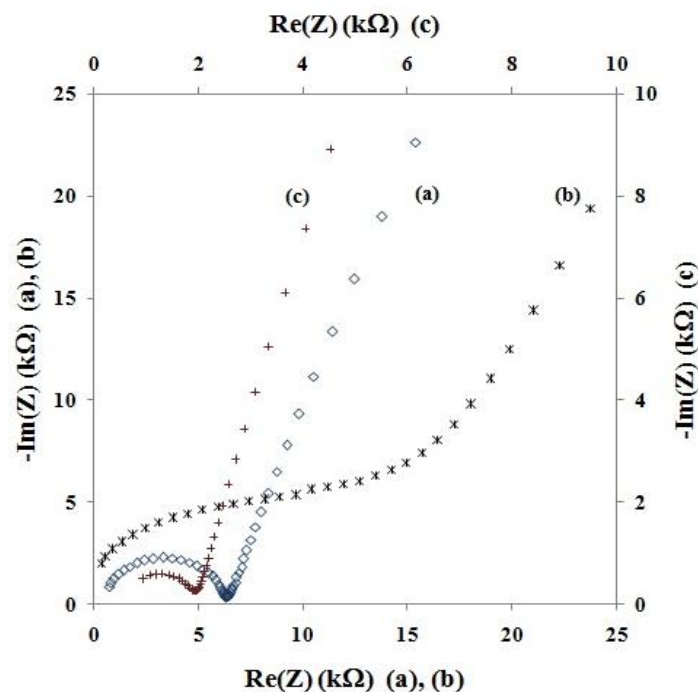


Figure III.6 : Diagramme d'impédance des échantillons : (a) PVA à HR = 90%, (b) PWA à HR = 10% et (c) PVA-PWA(50 wt.%) à HR = 60%.

III.5. Effet de l'humidité relative sur la conductivité ionique des complexes préparés

Il est connu que la conductivité de ce type de matériaux dépend de la concentration en porteurs de charges mobiles (dans notre cas : les protons H^+) et de leur mobilité [138-140]. La figure III.7 montre clairement à la fois l'effet de l'hydratation et celui de la concentration en proton sur la conductivité électrique des matériaux étudiés à différentes HR. La conductivité ionique de tous les complexes étudiés dans ce travail augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge mobiles (H^+) aussi bien qu'avec l'augmentation de l'hydratation. La conductivité ionique des complexes ayant des faibles concentrations en protons (PVA (figure III.7a) et PVA-PWA (figure III.7b)) est plus sensible aux taux d'hydratation que celle des complexes contenant une forte teneur en acide. La conductivité protonique du PVA augmente de $3,0 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ à 10% HR à $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à HR égale à 100%, ceci correspondant à une amélioration par un facteur de 10^6 . De même, la conductivité ionique du complexe PVA-PWA(50 wt.%) augmente de 10^4 lorsque HR augmente de 10 à 100%. A des humidités relatives faibles, la sensibilité du PVA pur à l'humidité relative est faible (soit une augmentation d'un facteur de 10 lorsque HR varie de 10 à 50%), mais la conductivité est extrêmement faible (environ $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$). Cependant, à des humidités relatives élevées (au-delà de 60%), le PVA pur devient très sensible à l'humidité et sa conductivité atteint une valeur de l'ordre de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à HR = 100%. Mais même sous telles conditions, la conductivité du PVA pur reste assez faible pour des applications pratiques dans le domaine des générateurs électrochimiques.

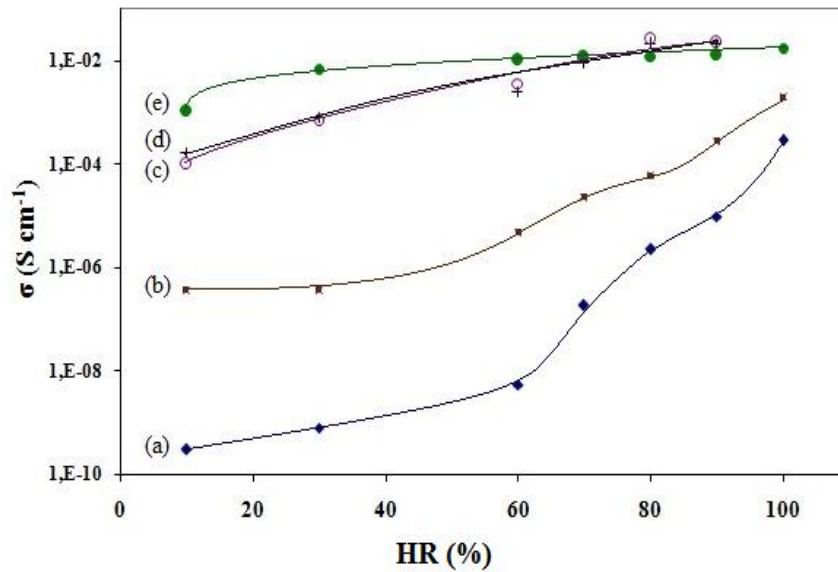


Figure III.7 : Evolution de la conductivité des complexes à base de PVA en fonction de HR: (a) PVA, (b) PVA-PWA(50 wt.%), (c) PVA-H₃PO₄(30 wt.%), (d) PWA et (e) PVA-PWA(40 wt.%) - H₃PO₄(40 wt.%).

Le polyacide PWA (figure III.7d) pur à faible humidité relative (10%) est un conducteur protonique de conductivité supérieure à celle du PVA pur à HR 100%. L'augmentation de sa conductivité ionique est beaucoup plus faible que celle du PVA pur, en augmentant de $1,7 \cdot 10^{-4}$ à 10% HR à $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à HR = 90%, soit une amélioration d'un facteur de 130 fois entre 10 et 90% HR. Ceci doit être comparé au facteur 10^6 obtenu pour le PVA pur sur le même intervalle de HR, qui est très différent bien que le taux d'hydratation de ce polyacide soit presque identique à celui du PVA sur le même intervalle de HR. Ces remarques sont en bon accord avec l'hypothèse qui suppose qu'une bonne partie des protons du PWA sont libres même à faibles valeurs de HR (typiquement 10%), la faible teneur en eau étant suffisante pour une ionisation significative du PWA. À HR = 90% ou plus dans le PWA, la concentration absolue en protons libres devient même très élevée. D'autre part, pour le PVA, dont l'acidité est très faible, les niveaux de concentration en protons sont faibles mais la conductivité protonique augmente d'un facteur de $3 \cdot 10^4$ lorsque HR varie de 10 à 90%. Cependant, la conductivité ionique du PVA reste plus faible que celle du PWA par plus de 2000 fois à HR = 90%.

Bien que le PWA présente la meilleure conductivité électrique parmi les conducteurs protoniques à l'état solide, ses propriétés mécaniques ainsi que son comportement hygrométrique limitent son utilisation pour des applications pratiques en tant qu'électrolyte solide. Son association au PVA, pour former des complexes binaires, pourrait résoudre ce problème.

Le complexe PVA-PWA contenant 50 wt.% en PWA présente des propriétés électriques intermédiaires, en échelle logarithmique, entre le PVA et le PWA (figure III.7b). À une faible humidité relative (10%), le complexe binaire est environ 10^3 fois plus conducteur que le PVA mais presque 300 fois moins conducteur que le PWA. À HR élevée (100%), la conductivité du complexe est augmentée par un facteur de 3000, mais reste dix fois moins importante que celle du PWA dans les mêmes conditions (HR_{max}). De plus, la sensibilité du complexe à l'humidité relative est relativement élevée et sa conductivité ionique augmente par plus de 10^3 entre 40 et 100% de HR. Donc, ce complexe n'est pas satisfaisant pour des applications pratiques en particulier, dans le domaine des générateurs électrochimiques. Bien que la conductivité protonique du complexe binaire PVA-PWA(50 wt.%) soit au moins 10 fois (même 1000 fois pour $HR=10\%$) plus élevée que celle du PVA sur tout l'intervalle d'humidité relative étudié, les propriétés électriques de ces complexes binaires ne sont pas suffisantes pour leur applications pratiques : les propriétés mécaniques adéquates s'obtiennent pour des faibles taux de PWA mais ceci réduit considérablement la conductivité protonique. Pour surmonter ces limitations, deux voies possibles ont été explorées. La première consisté à remplacer le PWA par une petite molécule acide telle que H_3PO_4 . La seconde consiste à tester un complexe ternaire à base de PVA et en associant à la fois le H_3PO_4 et le PWA dans un même complexe.

L'évolution de la conductivité ionique du complexe binaire PVA- H_3PO_4 (30 wt.%) en fonction de l'humidité relative environnante est montrée sur la figure III.7c. La conductivité protonique du complexe PVA- H_3PO_4 (30 wt.%) est très proche de celle du PWA pur (figure III.7d) comme illustré sur le tableau III.2. Cependant, les propriétés physiques de ce type de complexes et particulièrement leur comportement vis à vis l'humidité relative environnante à des taux élevés en H_3PO_4 ne sont pas compatibles avec les applications pratiques dans le domaine de l'électrochimie des solides.

La dernière solution testée pour obtenir une meilleure conductivité protonique en préservant des propriétés mécaniques et hygroscopiques adéquates est la formation de complexes ternaires de PVA, PWA et H_3PO_4 . Les meilleurs résultats pour cette famille de complexes ont été obtenus pour le complexe PVA(20 wt.%) - PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%). Donc, nous avons décidé de garder cette concentration de 20 wt.% en PVA pour tous les échantillons ternaires étudiés. Comme montre la figure III.7e, le complexe PVA-PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%) présente une excellente conductivité protonique autour de $10^{-2} S cm^{-1}$ et qui est pratiquement indépendante de HR sur un large intervalle d'humidité relative entre 30 et 100%. Le tableau III.1 montre que la quantité d'eau absorbée par le complexe augmente de 1,2 wt.% à 160 wt.% (c'est-à-dire, par un facteur de 1,588) lorsque HR augmente de 30 à 100%. Cependant, la conductivité protonique reste remarquablement constante sur ce large intervalle d'humidité relative (figure III.7e). De 30 à 100% de HR, la conductivité protonique augmente seulement par un facteur de 2,5 (soit : 250%). Ceci montre clairement que le taux élevé de protons dû à la dissociation de l'acide phosphorique a un effet, sur la conductivité, beaucoup plus important que la dissociation des molécules d'eau parvenant de l'humidité relative environnante. En d'autres termes, pour des concentrations en porteurs de charge (H^+) élevées générés par la dissociation des molécules des constituants acides : le PWA ou l'acide phosphorique, la variation relative de la concentration en porteurs de charges due à la dissociation des molécules d'eau d'hydratation est faible. À très faibles humidités relatives, sur l'intervalle de HR de 10 à 30%, une augmentation de la quantité d'eau dans le complexe par 8,6 wt.% (augmentation d'un facteur de 1,086%) engendre une augmentation de la conductivité protonique par environ 6,7 fois (facteur d'augmentation = 670%). Ceci montre qu'un minimum de l'eau est exigé pour la dissociation des molécules des acides forts. En tout cas, les propriétés mécaniques du complexe ternaire, en particulier la flexibilité, restent très acceptables pour tout l'intervalle de HR allant de 10 à 100%.

Les résultats obtenus avec ce complexe ternaire PVA-PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%) sont comparables à ceux du complexe PVA- H_3PO_4 (30 wt.%) et du PWA pur (figure III.7c-e). Cependant, ces deux derniers présentent une conductivité ionique plus faible (environ dix fois) à faible HR (10%) et leur conductivité protonique est relativement beaucoup plus sensible à l'humidité relative sur l'intervalle de HR 10-90% (Tableau III.2). De plus, comme mentionné précédemment, le

complexe PVA-H₃PO₄(>30 wt.%) présente un aspect collant et même liquide à HR élevée et le PWA pur montre de mauvaises propriétés mécaniques aux valeurs élevées de HR (il se solubilise dans l'eau d'hydratation et devient même liquide au-dessus de 90% de HR). De ce fait, ils sont de mauvais candidats en tant qu'électrolyte protonique solide pour des applications pratiques dans le domaine des générateurs électrochimiques.

D'autre part, le complexe ternaire PVA-PWA(40 wt.%)₂-H₃PO₄(40 wt.%) semble être une excellente combinaison de PVA, PWA et de H₃PO₄ en tant qu'électrolyte solide conducteur protonique pour des applications de stockage de l'énergie électrique. Cependant, l'influence de la proportion d'acide phosphorique dans ce matériau d'électrolyte n'a pas été encore discutée. Notre travail expérimental montre clairement que le taux maximal des espèces acides dans le complexe ternaire ne doit pas être supérieur à 80 wt.%. Au delà de cette limite, les propriétés mécaniques du complexe subissent une dégradation sérieuse, ceci rend l'élaboration de films de ce type de complexes pratiquement impossible. Pour des taux inférieurs à 40 wt.% en H₃PO₄, le complexe montre de bonnes propriétés mécaniques, mais sa conductivité diminue légèrement avec la concentration du H₃PO₄, ceci n'est pas surprenant comme conséquence de la réduction de la concentration en porteurs de charges protoniques mobiles. Pour des concentrations supérieures à 40 wt.% en H₃PO₄, les propriétés mécaniques deviennent mauvaises, le complexe devient liquide à HR élevé. L'utilisation d'un tel électrolyte semble être une alternative très intéressante et prometteuse pour la fabrication des générateurs électrochimiques "tout-solide".

Tableau III.2: Effet du taux d'hydratation et de la concentration en porteurs de charges mobiles sur l'évolution de la conductivité électrique des composés entre HR_{min} (10%) et HR_{max} (90% pour PWA et 100% pour le reste).

| Composés | $\frac{n_{H^+}}{\text{unité } C_2H_4O}$ (%) | $\Delta m(\%)$ | $\frac{\sigma_{HR_{max}}}{\sigma_{HR_{min}}}$ | $\sigma_{max} (S cm^{-1})$ |
|---|---|----------------|---|----------------------------|
| PVA | 0 | 32 | 10^6 | $2,97 \cdot 10^{-4}$ |
| PWA | - | 24* | $1,3 \cdot 10^{2*}$ | $2,21 \cdot 10^{-2*}$ |
| PVA-PWA(20 wt.%) | 1 | 17 | $2,9 \cdot 10^2$ | $3,42 \cdot 10^{-5}$ |
| PVA-PWA(40 wt.%) | 3 | 17 | $1,1 \cdot 10^3$ | $1,06 \cdot 10^{-3}$ |
| PVA-PWA(50 wt.%) | 4 | 19 | $1,0 \cdot 10^4$ | $2,04 \cdot 10^{-3}$ |
| PVA-PWA(60 wt.%) | 7 | 22 | $1,0 \cdot 10^3$ | $5,07 \cdot 10^{-4}$ |
| PVA-H ₃ PO ₄ (10 wt.%) | 15 | 28 | $5,1 \cdot 10^2$ | $5,05 \cdot 10^{-3}$ |
| PVA-H ₃ PO ₄ (20 wt.%) | 34 | 28 | $4,3 \cdot 10^2$ | $6,85 \cdot 10^{-3}$ |
| PVA-H ₃ PO ₄ (30 wt.%) | 58 | 57* | $2,3 \cdot 10^{2*}$ | $2,2 \cdot 10^{-2*}$ |
| PVA-H ₃ PO ₄ (40 wt.%) | 90 | 67* | $2,7 \cdot 10^{2*}$ | $2,26 \cdot 10^{-2*}$ |
| PVA-H ₃ PO ₄ (50 wt.%) | 135 | 75* | $3,5 \cdot 10^{2*}$ | $6,27 \cdot 10^{-3*}$ |
| PVA-PWA(40 wt.%) - H ₃ PO ₄ (40 wt.%) | 278 | 160 | $1,7 \cdot 10^1$ | $1,80 \cdot 10^{-2}$ |
| PVA-PWA(45 wt.%) - H ₃ PO ₄ (35 wt.%) | 246 | 152 | $2,1 \cdot 10^1$ | $1,60 \cdot 10^{-2}$ |
| PVA-PWA(50 wt.%) - H ₃ PO ₄ (30 wt.%) | 213 | 141 | $2,5 \cdot 10^1$ | $1,55 \cdot 10^{-2}$ |

* $HR_{max} = 90\%$.

III.6. Effet de la température sur la conductivité ionique

Il résulte des paragraphes ci-dessus que chaque complexe étudié, à base de PVA, présente une structure amorphe à température ambiante. Ce résultat constitue un avantage pour l'utilisation de ce type de matériau comme conducteurs ioniques car, il est connu que la contribution des phases amorphes au mécanisme de conduction ionique est déterminante [141].

Pour contribuer à l'étude du mécanisme de la conduction électrique au sein de l'électrolyte à base de PVA, nous avons effectué une série d'expériences qui consiste à suivre l'évolution de la conductivité ionique des échantillons en fonction de la température à humidité relative environnante contrôlée. Cette étude pourrait permettre de mettre en évidence l'effet combiné de la température et de l'hydratation sur la conductivité protonique des complexes à base de PVA étudiés. Des courbes typiques de l'évolution de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température (T en K), à HR = 40%, sont représentées sur la figure III.8.

Pour tous les complexes étudiés, la conductivité ionique augmente avec la température, ceci est dû à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges mobiles. Pour une humidité relative donnée (HR = 40% par exemple, figure III.8), la conductivité augmente avec le taux d'acide(s) associé(s) à la matrice polymère ($n_{H^+}/n_{C_2H_5O}$) ; c'est-à-dire : $\sigma(\text{PVA-PWA}(40 \text{ wt.}\%)\text{-H}_3\text{PO}_4(40 \text{ wt.}\%)) > \sigma(\text{PVA-H}_3\text{PO}_4(30 \text{ wt.}\%)) > \sigma(\text{PVA-PWA}(50 \text{ wt.}\%)) > \sigma(\text{PVA})$. Ainsi, les écarts entre les valeurs de la conductivité de ces complexes deviennent de plus en plus faibles lorsque la température augmente. En effet, la conductivité ionique du PVA varie, à HR = 40%, de $9,0 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ à $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque la température varie de 30 à 90 °C. Ceci représente une augmentation d'un facteur de plus de 378. Cependant, la conductivité ionique du complexe ternaire PVA-PWA(40 wt.%) $\text{-H}_3\text{PO}_4(40 \text{ wt.}\%)$ dans les mêmes conditions de HR et T, varie seulement de $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à $1,13 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Dans ces conditions d'hydratation, l'effet de la température sur la conductivité protonique ne représente qu'un facteur de 4. Ainsi, le même comportement a été observé pour les complexes : PVA-PWA(50 wt.%) et PVA-H₃PO₄(30 wt.%) dont les conductivités sont intermédiaires entre le PVA et le complexe ternaire. Ce résultat montre clairement que l'effet de la température sur la conductivité ionique est plus

important dans le cas des complexes contenant une concentration faible en H^+ par rapport à ceux riches en protons.

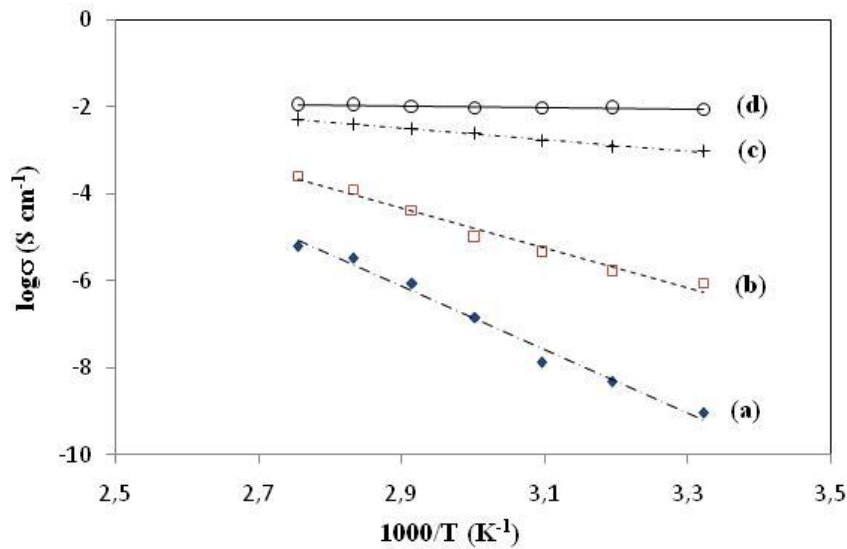


Figure III.8: Evolution de $\log(\sigma)$ des complexes en fonction de l'inverse de la température à $HR = 40\%$: (a) PVA, (b) PVA-PWA(50 wt.%), (c) PVA- H_3PO_4 (30 wt.%) et (d) PVA-PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%).

D'autre part, l'évolution de la conductivité en fonction de la température ($\log\sigma = f(1000/T)$) présente un modèle linéaire (figure III.8), suggérant un comportement de type Arrhenius. Ceci montre que la conduction ionique est un processus thermiquement activé. L'énergie d'activation du processus de conduction ionique peut être déterminée, pour chaque complexe, à partir de la pente de la droite $\log\sigma = f(1000/T)$ en utilisant la relation d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad III.3$$

avec E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait et σ_0 un facteur pré-exponentiel fonction de la température dans le cas général.

La figure III.9 montre l'évolution du logarithme décimal de la conductivité protonique du PVA et du complexe PVA-PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%) en fonction de l'inverse de la température absolue à différentes HR. Elle met en évidence un modèle linéaire, suggérant également un comportement de type Arrhenius.

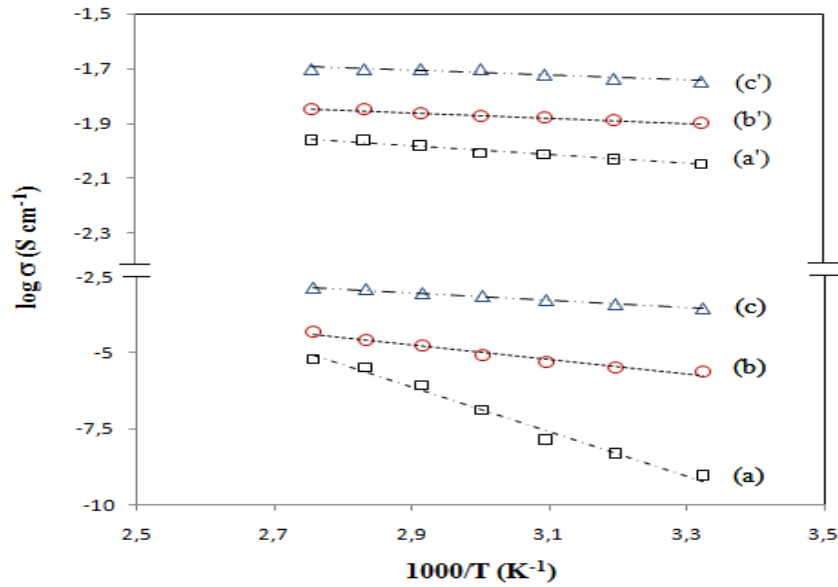


Figure III.9: Evolution de $\log(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température pour les complexes : PVA à HR égale à (a) 40%, (b) 80% et (c) 100% et PVA-PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%) à HR égale à (a') 40%, (b') 80% et (c') 100%.

Pour les complexes de faible teneur en acide (comme le PVA : courbes (a), (b) et (c)), l'effet de l'humidité relative sur la conductivité protonique est nettement plus important que celui observé dans le cas des échantillons riches en acide. Ainsi, la conductivité ionique du PVA varie, à 30 °C, de $9,0 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ à $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque HR varie de 40 à 100%. Ceci représente une augmentation d'un facteur de plus de $4,3 \cdot 10^5$. Alors que, pour le complexe ternaire : PVA-PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%), les valeurs de la conductivité, à la même température 30 °C, sont respectivement de $9,0 \cdot 10^{-3}$ et $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque HR varie de 40 à 100%. Cette variation montre une amélioration de la conductivité seulement d'un facteur de 2. Ce résultat montre que les complexes de fortes teneurs en acide sont relativement très peu sensibles à l'hydratation comparés aux complexes de très faible teneur en acide. Ceci peut être interprété par l'effet double de l'eau d'hydratation sur la conductivité protonique de ce type de complexe. En effet, les molécules d'eau absorbées par ces complexes peuvent agir à la fois sur la concentration en porteurs de charges (H^+) et sur leur mobilité.

D'autre part, à 90 °C, la conductivité du PVA varie entre $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à HR=40% et $1,410^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à HR=100%, engendrant une augmentation d'un facteur de plus de 210. Cependant, la conductivité protonique du complexe : PVA-PWA(40 wt.%) $\text{-H}_3\text{PO}_4$ (40 wt.%) varie, à la même température, entre $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à HR=40% et $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à HR=100%, ceci correspond à une augmentation de la conductivité d'un facteur de 1,8. Ce résultat montre que l'effet d'hydratation des complexes sur la conductivité est moins important aux températures élevées (90°C) par rapport à celui observé à basses températures (30°C).

Ainsi, la variation de la conductivité protonique, entre 30 et 90°C, du PVA est plus marquante à faibles humidités relatives (40%). Ceci conduit à une énergie d'activation relativement élevée : $\sim 105 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cependant, à HR = 100%, l'énergie d'activation baisse à environ 41 kJ mol^{-1} . Concernant le complexe ternaire : PVA-PWA(40 wt.%) $\text{-H}_3\text{PO}_4$ (40 wt.%), les valeurs de l'énergie d'activation sont, sous ces humidités relatives, respectivement : 22 et $1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. A HR = 80%, les valeurs de l'énergie d'activation sont intermédiaires entre celles de 40 et 100% pour le PVA et le complexe ternaire (tableau III.3). De même, les énergies d'activation des complexes contenant un taux d'acide entre ceux du PVA et du complexe ternaire ont également des valeurs intermédiaires entre celles du PVA et PVA-PWA(40 wt.%) $\text{-H}_3\text{PO}_4$ (40 wt.%). Ceci montre également que l'énergie d'activation diminue avec la teneur en acide dans le complexe. L'ensemble de ces résultats sont comparables à ceux rapportées dans la littérature pour des complexes à base de PVA dans des conditions similaires [85,91,94,142-145].

Tableau III.3: Evolution de l'énergie d'activation en kJ mol^{-1} des complexes à base de PVA en fonction de l'humidité relative.

| HR (%) | 40 | 80 | 100 |
|---|-----------------------------|------|------|
| Complexes | Ea (kJ mol^{-1}) | | |
| PVA | 105 | 45 | 40,8 |
| PVA-PWA(50 wt.%) | 88 | 32 | 8,7 |
| PVA-H ₃ PO ₄ (30 wt.%) | 44 | 20,4 | 3,5 |
| PVA-PWA(40 wt.%) $\text{-H}_3\text{PO}_4$ (40 wt.%) | 22 | 2,3 | 1,9 |

Conclusion

Nous avons pu préparer des complexes à base de PVA en utilisant des additifs acides: PWA et/ou H_3PO_4 . Deux types de complexes ont été étudiés : les complexes binaires telsque PVA-PWA et PVA- H_3PO_4 et les complexes ternaires PVA-PWA- H_3PO_4 . La conductivité de ces complexes augmente avec l'augmentation du taux d'acide(s) associé(s) au PVA aussi bien qu'avec l'augmentation de l'hydratation de ces complexes. Les propriétés électriques des complexes binaires sont meilleures que celle du PVA néanmoins, leurs propriétés mécaniques se dégradent au delà de 50 wt.% en PWA ou de 30 wt.% en H_3PO_4 . Ainsi, le système ternaire PVA-PWA(40 wt.%)- H_3PO_4 (40 wt.%) présente une conductivité protonique très élevée qui est de l'ordre de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ avec des propriétés mécaniques, en particulier la flexibilité, très acceptables sur tout l'intervalle de HR exploré (de 10 à 100%). Ceci en fait un matériau d'électrolyte protonique solide très prometteur.

Cependant, une quantité importante d'acide associé au polymère reste libre et peut réagir avec les matériaux d'électrodes. Ceci devrait avoir une influence sur la stabilité des cellules électrochimiques et leurs performances. Nous proposons d'orienter la recherche vers la substitution, totale ou partielle, de la charge minérale acide par un additif neutre dont la conductivité électrique du nouveau complexe est suffisamment élevée pour une éventuelle application dans le domaine des générateurs électrochimique. Notre choix est porté sur les complexes PVA-éthylène glycol qui seront étudiés dans le chapitre suivant.

Chapitre V

Application de l'électrolyte à base de PVA dans un générateur électrochimique

Etant donné que les résultats expérimentaux (chapitre III) ont démontré que le complexe ternaire PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%) combine d'excellentes propriétés électriques avec des propriétés mécaniques appréciables sur tout l'intervalle de HR exploré, ce complexe a été choisi, dans un premier temps, en tant qu'électrolyte conducteur protonique pour le développement d'une cellule électrochimique Zn/MnO₂ "tout-solide". Cependant, la quantité très importante d'acide dans ce complexe peut engendrer une corrosion de l'électrode négative de ces générateurs. Afin d'optimiser les performances de tels générateurs, un complexe à base de PVA contenant une faible quantité d'acide a été étudié. Dans ce contexte, le complexe PVA-EG(45 wt.%) $-H_3PO_4$ (5 wt.%) a été étudié en chapitre IV et il a montré d'excellentes propriétés mécaniques et une conductivité protonique élevée qu'elle lui permet d'être utilisé en tant qu'électrolyte protonique dans ce type de générateurs.

V.1. Optimisation de la composition de la masse active négative

Dans cette partie de thèse, nous allons étudier les performances d'un générateur Zn/MnO₂ d'électrolyte à base de PVA. L'électrolyte utilisé a été choisi parmi les complexes étudiés dans les chapitres III et IV. Nous retenons ici particulièrement deux complexes : le PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%) et le PVA-EG(45 wt.%) $-H_3PO_4$ (5 wt.%). Le premier complexe, étant très riche en H⁺, présente la meilleure conductivité protonique et on s'attend qu'il permette d'avoir des générateurs de très bonnes performances. Néanmoins, la forte acidité de ce complexe peut avoir un effet négatif sur le comportement de l'électrode négative même au repos. Pour évaluer cet effet, un second complexe, qui ne contient que très peu d'acide et devrait être moins corrosif, a été utilisé. La présence d'une quantité suffisante d'un plastifiant (EG) peut améliorer la conductivité électrique de ce complexe pour le rendre utilisable dans le domaine des générateurs électrochimiques. Ces deux complexes présentent des propriétés mécaniques et des conductivités électriques appropriées à leur utilisation dans les générateurs électrochimiques à humidité relative entre 80 et 100%. Les études effectuées dans ce chapitre se limitent donc à ces deux humidités relatives.

D'autre part, l'électrode positive de ces générateurs se compose, en se basant sur les travaux de la littérature [58], d'un mélange de MnO₂ et de noir de carbone (5 wt.%). La masse active cathodique est utilisée en excès de manière à ce que la capacité du générateur soit limitée par celle de l'électrode négative.

Dans un travail antérieur, Telli et al. [66] ont optimisé la composition de la masse active négative, d'un générateur Zn/MnO₂. Cette étude a montré que la composition optimale est caractérisée par une capacité et une énergie spécifiques maximales à HR = 100% et sous faibles densités de courant de décharge. La masse anodique de composition optimale correspond à un mélange contenant 65 wt.% de Zinc et 35 wt.% d'un sel de zinc hydraté (ammonium zinc sulfate mixte, noté par l'abréviation AZS et de formule chimique : (NH₄)₂Zn(SO₄)₂.6H₂O. Cette composition optimale correspond à une surface de contact maximale entre les particules de Zn et du sel double. Ceci correspond à des aires de surface des grains de chaque constituant presque égales. Néanmoins, il s'avère de l'étude électrochimique que l'impédance totale de cette électrode est relativement importante ce qui limite probablement leur performances. De ce fait, une étude complémentaire concernant l'optimisation de la masse anodique, en visant une impédance de l'électrode négative faible, semble être nécessaire. Dans cette étude, une faible quantité du sel double (≤ 5 wt.%) a été substitué par une quantité équivalente de noir de carbone. Les mélanges ainsi obtenus (pour ~ 2 wt.% de carbone) présentent des aires de surfaces des grains de même ordre de grandeur.

La figure V.1 montre un diagramme d'impédance typique de l'électrode composite à base de Zn enregistré, à HR=80%, juste après la préparation de la pile : Zn-AZS(35 wt.%)/MnO₂ dont l'électrolyte est le complexe PVA-PWA(40 wt.%)-H₃PO₄(40 wt.%). La première boucle qui apparaît, sur le diagramme de Nyquist, à hautes fréquences est vraisemblablement attribuable au phénomène de transport ionique dans le volume de l'électrolyte. Cependant, une deuxième boucle capacitive, légèrement aplatie, apparue aux moyennes et basses fréquences traduisant des phénomènes ayant lieu à l'interface électrolyte/électrode négative. Compte tenu de la forme de cette boucle, ces phénomènes sont multiples ou il s'agit d'un phénomène complexe. Souvent, l'une de ces boucles capacitives correspond vraisemblablement à une résistance de transfert de charge en parallèle avec une capacité de double couche. L'autre boucle peut être associée à un phénomène physique ou chimique qui a lieu à côté de la réaction de transfert de charge électronique. L'identification de ce phénomène fera l'objet de la section V.2.

L'impédance de l'anode déduite de l'intersection avec l'axe des réels (figure V.I) est de l'ordre du $k\Omega$ ($\sim 2 k\Omega$). Cette valeur de l'impédance globale limite les régimes de décharge de ces générateurs. Afin de réduire cette impédance, une faible quantité d'un matériau conducteur électronique (noir de carbone) est associée au mélange Zn + AZS. Le choix du noir de carbone est justifié par le fait qu'il combine une conductivité électronique élevée, une taille de particules très faibles et une masse molaire assez faible.

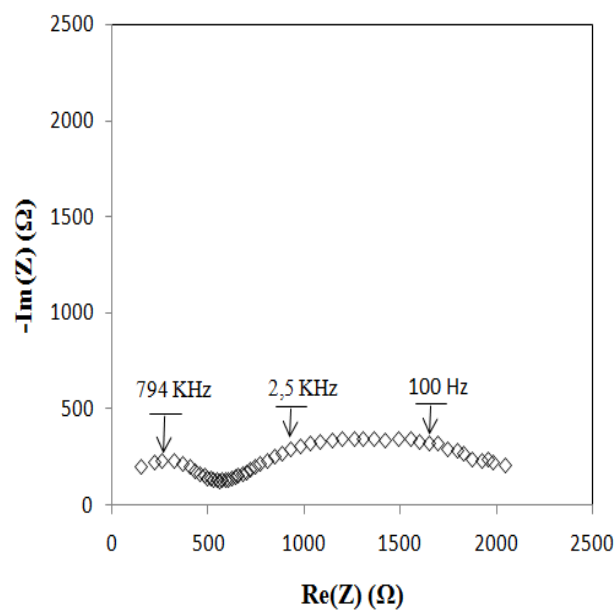


Figure V.1 : Diagramme d'impédances de l'anode composite Zn-AZS(35 wt.%) à RH = 80%.

Ainsi, dans le domaine des fréquences exploré un circuit électrique équivalent, dont le diagramme de Nyquist est pratiquement identique à celui du système étudié, peut être proposé. Ce circuit, représenté sur la figure V.2, se compose d'une partie ohmique (RC parallèle), traduisant l'impédance de l'électrolyte, branchée en série avec un condensateur de capacité C_1 en parallèle avec un circuit formé d'une résistance R_1 en série avec un autre circuit R_2C_2 parallèle. Dans les conditions de travail, la réaction d'oxydation du zinc ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) est spontanée avec la possibilité de participation des espèces : H^+ et H_2O de l'électrolyte. De ce fait, l'une des résistances R_1 ou R_2 correspond à une résistance de transfert de charge (R_{tc}).

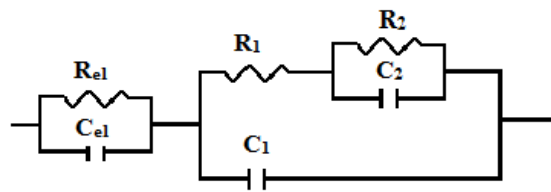


Figure V.2 : Circuit équivalent au système électrochimique étudié.

D'autre part, afin de réduire la résistance de l'électrode composite Zn-AZS, nous allons utiliser, dans un premier temps, une anode formée uniquement de zinc. La figure V.3 montre un diagramme d'impédance de cette électrode enregistré à HR = 80% en utilisant également l'électrolyte PVA-PWA(40 wt.%) $\text{-H}_3\text{PO}_4$ (40 wt.%). La résistance globale de l'électrode de zinc se trouve réduite à une centaine d'ohms ($\sim 100 \Omega$). Ceci représente une diminution de l'impédance totale par un facteur d'environ 20 fois par rapport à celle de l'électrode composite Zn-AZS(35 wt.%). Ce résultat montre que l'association du sel double augmente considérablement la résistance de l'électrode néanmoins, sa présence est indispensable puisqu'il représente la source des protons à libérer à l'anode. De ce fait, une faible quantité du sel peut être substituée par du noir de carbone afin que cette nouvelle électrode composite assure une faible impédance et une capacité suffisante. D'autre part, la figure V.3 montre l'apparition, à moyennes et basses fréquences, de deux boucles capacitives dont les temps de relaxation sont très distincts en plus de la boucle caractéristique de l'électrolyte.

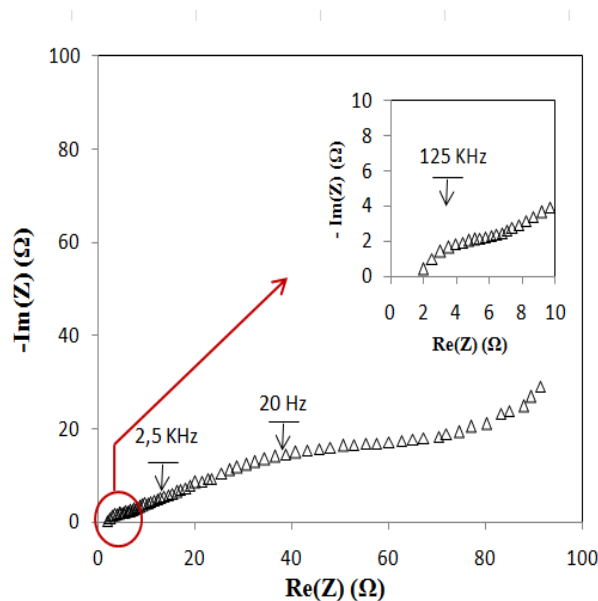


Figure V.3 : Diagramme d'impédance de l'anode formée de zinc pur à HR = 80%.

La figure V.4 montre un diagramme d'impédance de l'électrode composite : Zn-AZS(33 wt.%) - NC(2 wt.%), en contact avec le même électrolyte, enregistré à HR=80%. La résistance globale de cette électrode composite est de l'ordre de quelques dizaines d'ohms ($\sim 50 \Omega$). Ceci représente une impédance totale inférieure par un facteur de ~ 40 fois par rapport à celle de l'électrode composite Zn-AZS(35 wt.%) et d'environ 2 fois par rapport à l'électrode de Zn pur. Ceci montre l'effet positif du noir de carbone sur l'impédance de l'électrode composite. Ainsi, d'autres taux de noir de carbone ont été étudiés. L'impédance globale de l'électrode composite : Zn-AZS(34 wt.%) - NC(1 wt.%) a une valeur intermédiaire entre celles des électrodes zinc pur et Zn-AZS(33 wt.%) - NC(2 wt.%). D'autre part, la présence d'une quantité relativement élevée (5 wt.%) de noir de carbone dans l'électrode composite influe négativement sur les propriétés mécaniques des pastilles obtenues en utilisant cette composition. En effet, les pastilles ainsi obtenues sont cassables et portent des fissures. Tenant compte de ces résultats, la composition optimale de l'électrode négative est : 65 wt.% en Zn, 33 wt.% en AZS et 2 wt.% en noir de carbone. De ce fait, cette électrode composite : Zn-AZS(33 wt.%) - NC(2 wt.%) sera étudiée dans les paragraphes suivants lorsqu'elle utilisée en tant qu'électrode négative des générateurs électrochimiques Zn/MnO₂. Il semble qu'elle permet d'avoir des générateurs électrochimiques de meilleures performances. En effet, elle présente une résistance relativement faible et elle renferme une quantité suffisante d'AZS qui lui confère une capacité et une énergie spécifiques élevées.

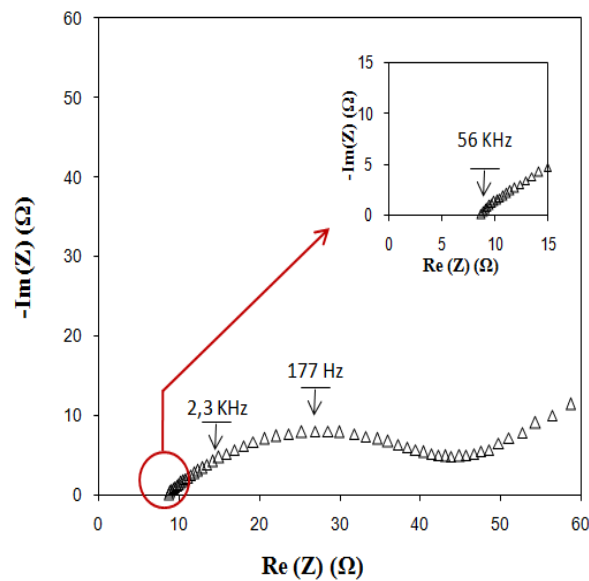


Figure V.4 : Diagramme d'impédances de l'électrode composite Zn-AZS(33 wt.%)-NC(2 wt.%) à HR = 80%.

V.2. Caractérisation électrochimique de l'interface électrode à base de Zn/électrolyte à base de PVA

Le but principal de l'étude présentée dans ce paragraphe est l'identification des phénomènes responsables de l'apparition des boucles capacitives apparues (de résistances R_1 et R_2), à moyennes et basses fréquences, sur le diagramme d'impédance de l'électrode composite à base de Zn. Etant donné que les diagrammes d'impédances ont été enregistrés à la tension d'abandon ($E_{I=0}$), l'identification de la résistance de transfert de charge est possible. En effet, le développement limité au premier degré de la relation de Butler-Volmer conduit à la relation $I-\eta$ suivante :

$$I = I_0 n F \eta / RT \quad V.1$$

avec I_0 l'intensité du courant d'échange, R la constante des gaz parfaits, n le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique, F le Faraday (95485 As), T la température absolue et η la surtension ($\eta = E - E_{th}$ avec E_{th} représente la tension thermodynamique). L'expression de la résistance de transfert de charge est la suivante :

$$R_{tc} = RT / I_0 n F \quad V.2$$

La représentation de l'évolution de $R_{tc}I$ en fonction de η donne normalement une droite qui passe par l'origine et de pente égale à un. Cette représentation constitue une méthode efficace pour l'identification de la résistance de transfert de charge.

Dans ce cadre, des diagrammes d'impédance de l'électrode composite à base de zinc ont été enregistrés, à l'état stationnaire, en surimposant un signal sinusoïdale au signal continue dont les valeurs de la surtension varie de 0 à 20 mV avec un incrément de 5 mV. Pour chaque surtension anodique imposée, le courant qui traverse l'électrode de travail a été enregistré jusqu'à l'établissement de l'état stationnaire. Ces diagrammes se composent de deux boucles capacitives (R_1C_1 et R_2C_2 parallèles) en plus de la réponse de l'électrolyte. Pour chaque diagramme enregistré, les valeurs de R_1 et R_2 seront par suite déterminées en utilisant le circuit équivalent de la figure V.2. Afin d'identifier la résistance du transfert de charge de la réaction anodique : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$, des courbes R_1I et R_2I en fonction de η ont été tracées pour chaque anode composite à base de zinc. La courbe qui donne une droite de pente égale à un correspond évidemment à celle de la résistance de transfert de charge. Des courbes typiques, relatives à une électrode formée de zinc pur, sont représentées sur la figure V.5. La représentation $R_2I = f(\eta)$, pour l'électrode de zinc pur en contact avec l'électrolyte PVA-PWA- H_3PO_4 , est une droite qui passe par l'origine et de pente égale à 1,007. Ceci prouve que la dernière boucle capacitive de ce diagramme d'impédance est due à une résistance de transfert de charge électronique couplée à une capacité de la double couche. Cependant, la première boucle de résistance R_1 donne une droite de pente égale à 0,049, nettement inférieure à 1. Ceci montre que le processus engendrant cette boucle est autre que celui du transfert de charge électronique et de la charge de la double couche électrique. Nous essaierons d'élucider ce phénomène ci-dessous.

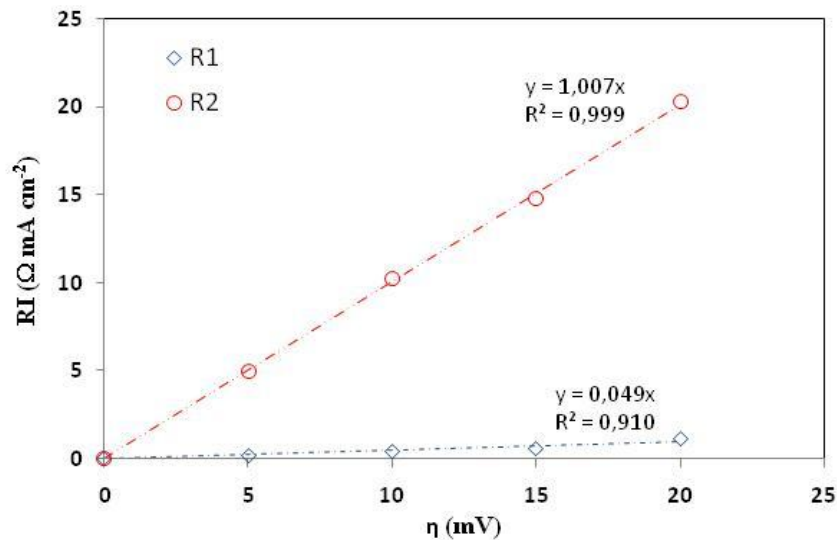


Figure V.5: Evolution du produit RI en fonction de la surtension appliquée à l'électrode de zinc en contact avec l'électrolyte PVA-PWA(40 wt.%)$-H_3PO_4(40 wt.%)$.

Concernant l'identification de la première boucle capacitive, l'hypothèse la plus probable consiste à attribuer cette boucle à un phénomène de corrosion du zinc en contact avec la surface de l'électrolyte solide hydraté. En effet, tenant compte des constituants de l'anode composite à base de Zn utilisée et des conditions de travail (humidité relative environnante souvent élevée, présence de molécules d'acide libre dans l'électrolyte) la première boucle, qui apparaît à hautes fréquences, est vraisemblablement due à la présence d'une couche d'oxyde de zinc (ZnO) formée à l'interface anode/électrolyte solide. Cette couche a pour origine une réaction de corrosion du zinc avec la participation des protons hydratés de l'électrolyte. Ces derniers interviennent en tant que moteur de la corrosion de la surface du zinc en contact avec l'électrolyte solide. Ce comportement a été signalé dans la littérature [157-160] dans des conditions comparables.

La figure V.6 montre l'évolution de la résistance R_1 , en fonction du temps, enregistrée à l'abandon ($I = 0$) sur une anode à base de zinc (Zn-AZS(33 wt.%)$-NC(2 wt.%)$) en contact avec l'électrolyte : PVA-PWA(40 wt.%)$-H_3PO_4(40 wt.%)$. La valeur de la résistance R_1 a été déduite à partir d'un diagramme d'impédance relatif à cette électrode enregistré entre 10^6 et 0,1 Hz. On peut observer que juste après l'assemblage de la cellule électrochimique : Zn-AZS-NC/PVA-PWA- H_3PO_4 /MnO₂-NC, la valeur de la résistance R_1 est de 4,6 Ω . Cependant, sa valeur augmente avec le

temps et se stabilise vers $46,4 \Omega$ en passant par un maximum de $52,7 \Omega$ à $t \approx 5$ h. Cette évolution peut être expliquée par la croissance de la couche de ZnO passivante formée par corrosion à l'interface anode/électrolyte. Cependant, cette couche poreuse [157-159] dont l'épaisseur progresse au cours du temps et a tendance à devenir relativement uniforme vers ~ 10 h.

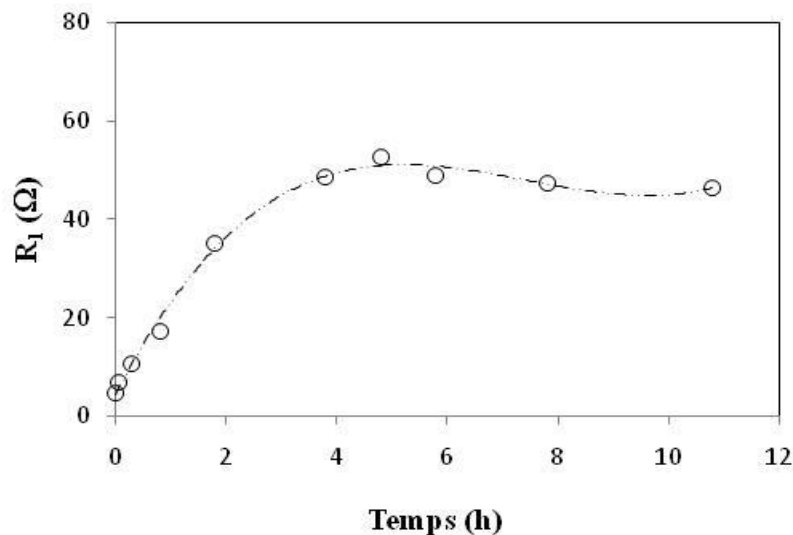


Figure V.6 : Evolution de R_1 en fonction du temps de la cellule Zn-AZS(33 wt.%) - NC(2 wt.%) / MnO₂-NC(5 wt.%) avec l'électrolyte : PVA-PWA(40 wt.%) - H₃PO₄(40 wt.%) à l'abandon.

D'autre part, l'identification de la résistance du de transfert de charge et celui de la corrosion a été faite en utilisant les mêmes électrodes mais en contacts avec l'électrolyte PVA-EG(45 wt.%) - H₃PO₄(5 wt.%). En effet, la représentation $R_2 I = f(\eta)$, pour l'électrode Zn-AZS(33 wt.%) - NC(2 wt.%) en contact avec cet électrolyte (figure V.7) montre aussi une droite qui passe par l'origine et de pente égale à 0,999, ceci correspond à un phénomène de transfert de charge couplé à un phénomène capacitif (relatif à la double couche). Cependant, l'évolution de la taille de la première boucle de résistance R_1 conduit une droite de pente égale à 0,003, nettement inférieure à 1. Cette résistance est vraisemblablement due à la présence d'une couche d'oxyde de zinc (ZnO) formée à l'interface anode/électrolyte solide. L'évolution de la résistance R_1 en fonction du temps est également identique à celui décrite en utilisant la cellule électrochimique : Zn-AZS-NC/ PVA-EG-H₃PO₄/MnO₂-NC (figure V.8). La valeur de R_1 est de $11,1 \Omega$ mesurée juste après l'assemblage de la cellule, cette valeur augmente

avec le temps et se stabilise vers 700Ω après ~ 10 h en passant par un maximum de 1300Ω à $t \approx 5$ h. Ceci montre que ce dernier électrolyte (PVA-EG(45 wt.%) $-H_3PO_4$ (5 wt.%) est beaucoup moins corrosif par rapport au premier utilisé (PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%)). Ainsi, les performances de ce dernier générateur seront probablement moins affectées par la corrosion de l'électrode négative.

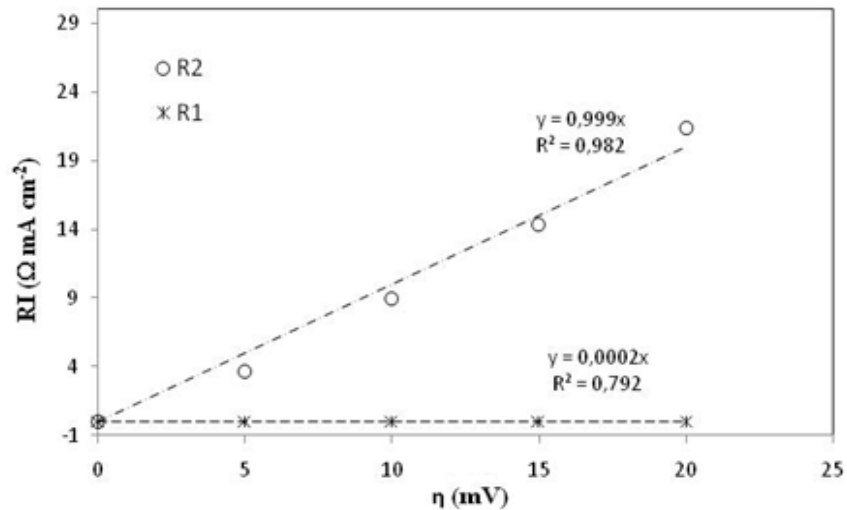


Figure V.7: Evolution du produit RI en fonction de la surtension appliquée à l'électrode composite à base de zinc en contact avec l'électrolyte PVA-EG(45 wt.%) $-H_3PO_4$ (5 wt.%).

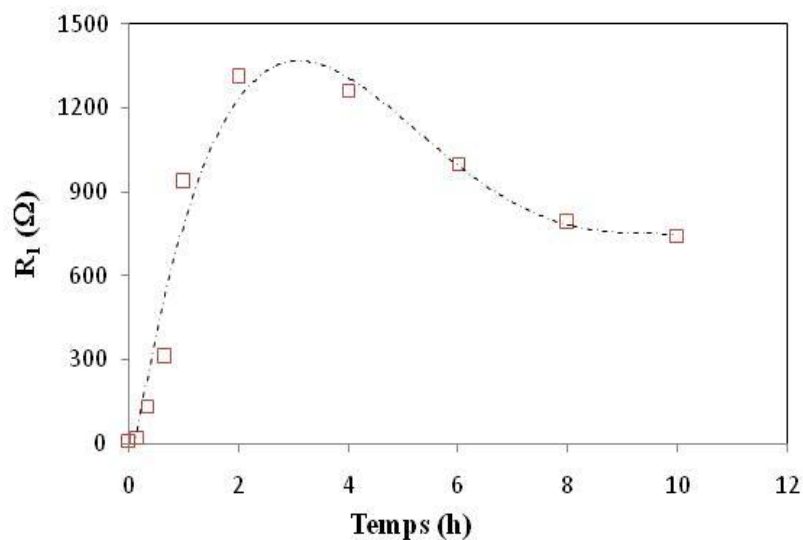
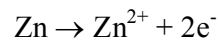
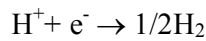


Figure V.7: Evolution de R_1 en fonction du temps de la cellule Zn-AZS(33 wt.%) $-NC$ (2 wt.%) $/MnO_2-NC$ (5 wt.%) avec l'électrolyte : PVA-EG(45 wt.%) $-H_3PO_4$ (5 wt.%) à l'abandon.

Afin d'évaluer la vitesse de la corrosion du zinc, une courbe de Taffel a été enregistrée sur une cellule électrochimique Zn/PVA-PWA-H₃PO₄/MnO₂ en faisant varier la tension de l'électrode de travail entre -0,25 et +0,25 V vs. Zn/Zn²⁺ avec une vitesse de balayage égale à 2 mV s⁻¹. La figure V.9 montre une courbe de Taffel typique de la corrosion du zinc au contact avec l'électrolyte solide. Elle met en évidence deux branches : une cathodique et l'autre anodique. Dans les conditions de cette expérience, l'oxydation du zinc est spontanée et la branche anodique correspond évidemment à la réaction :



Cependant, la branche cathodique est vraisemblablement due à la réaction :



En effet, comme il est mentionné dans la littérature, une couche d'oxyde de zinc a tendance à se former par corrosion [158-160]. Ainsi, nous pouvons tirer de cette courbe les paramètres de la corrosion suivants: $\beta_a = 129,5$ mV et $\beta_c = 56,4$ mV, le courant de corrosion $i_{\text{corr}} = 6,32 \mu\text{A cm}^{-2}$ et $E_{\text{corr}} \approx 0$ V vs. Zn/Zn²⁺.

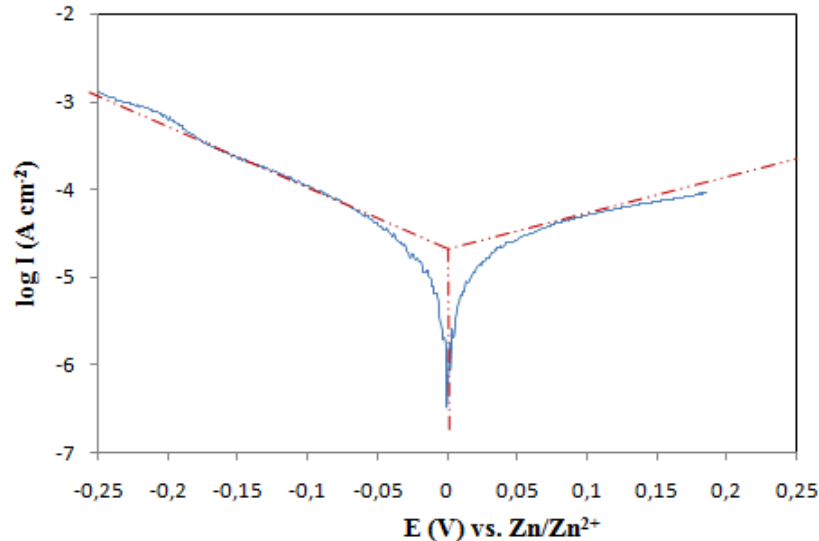


Figure V.9: Courbe de Taffel correspondante à la corrosion du zinc en contact avec l'électrolyte solide à base de PVA.

V.3. Etude par voltampérométrie cyclique

L'étude par voltampérométrie cyclique a été faite sur une cellule à trois électrodes en utilisant, en premier temps, le complexe PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%) entant qu'électrolyte. La pastille du zinc pur (dans cette partie) a été divisée en deux parties identiques l'une est utilisée comme électrode de travail et l'autre comme électrode de référence pour contrôler la tension de l'électrode de travail. Une électrode à base de MnO_2 a été utilisée entant qu'électrode auxiliaire pour fermer le circuit électrique. La figure V.10a montre un voltampérogramme cyclique typique de la cellule décrite ci-dessus corrigé de la chute ohmique. Elle montre l'apparition d'une branche anodique à $E \approx 0,055$ V vs. Zn/Zn^{2+} relatif à l'oxydation du zinc métallique en ions Zn^{2+} . Elle montre également que ce type de générateurs électrochimiques peut être utilisé avec des courants de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ A cm^{-2} . Cependant, dans la partie cathodique, nous pouvons constater tout d'abord l'apparition d'un épaulement vers $-0,023$ V vs. Zn/Zn^{2+} . Ceci peut être attribué à la réaction inverse anodique du balayage aller ; c'est-à-dire, à la réduction des ions Zn^{2+} en zinc métallique. De plus, une branche cathodique peut être distinguée au delà de $-0,06$ V vs. Zn/Zn^{2+} . Elle est probablement due à la réduction des protons hydratés de l'interface électrode/électrolyte solide couplée avec la réaction de réduction des ions Zn^{2+} .

Cependant, la figure V. 10b montre un voltampérogramme cyclique typique d'une cellule formée uniquement de deux feuilles de graphite séparé par l'électrolyte PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%). Ce voltampérogramme, pratiquement linéaire, montre des courants pratiquement négligeable devant celui de la cellule $Zn/PVA-PWA(40 wt.%) - H_3PO_4(40 wt.%) / MnO_2$. Ceci montre que les courants anodiques et cathodiques observés sur la courbe 10a sont vraisemblablement dus à la présence du couple redox Zn^{2+}/Zn .

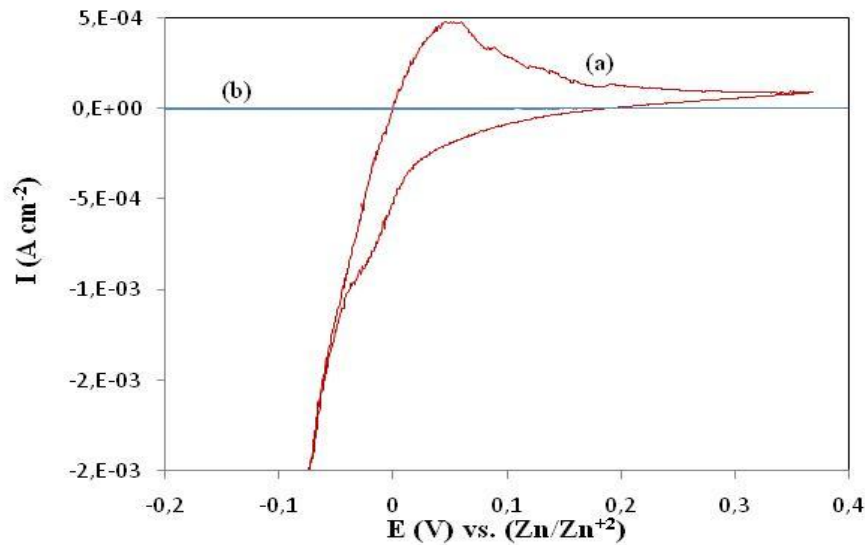


Figure V. 10 : Courbe de voltamétrie cyclique de : (a) l'électrode en zinc en contact avec l'électrolyte solide PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%) et (b) l'électrolyte PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%) avec une vitesse de balayage égale à 2 mV s^{-1} à température ambiante et à HR =80%.

Dans un second temps, l'étude par voltampérométrie cyclique a été faite en utilisant également une cellule à trois électrodes dont l'électrolyte est le complexe PVA-EG(45 wt.%) $-H_3PO_4$ (5 wt.%), l'électrode de travail et de référence sont identiques et formées de Zn-AZS(33 wt.%) $-NC$ (2 wt.%) et l'électrode auxiliaire est une électrode MnO_2 -NC(5 wt.%). La figure V.11 montre un voltampérogramme cyclique typique de la cellule décrite ci-dessus corrigé de la chute ohmique. Elle montre l'apparition d'un pic anodique à $E \approx 0,052$ V vs. Zn/Zn $^{2+}$ relatif à l'oxydation du zinc métallique en Zn $^{2+}$. Elle montre également que le courant anodique est très important ($I_{p,a} \approx 10$ mA cm^{-2}) par rapport à ceux de la littérature pour des systèmes similaires [58,59,65,161,162]. Ceci met en évidence la possibilité d'exploiter cette cellule électrochimique en utilisant des régimes de décharge beaucoup plus importants que ceux obtenus avec la cellule précédente (Zn/PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%) / MnO_2). Ceci est le résultat de réduction de l'impédance de l'électrode négative par suite de l'utilisation du carbone.

Concernant la partie cathodique, nous pouvons constater tout d'abord l'apparition d'un épaulement vers $-0,013$ V vs. Zn/Zn^{2+} qui peut être attribué à la réaction de réduction des ions Zn^{2+} en Zn. De plus, une branche cathodique peut être distinguée au delà de $-0,034$ V vs. Zn/Zn^{2+} . Elle est probablement due à la réduction des protons de l'interface électrode/électrolyte solide qui se déroule, dans cette intervalle de tension, simultanément avec la réduction des ions Zn^{2+} .

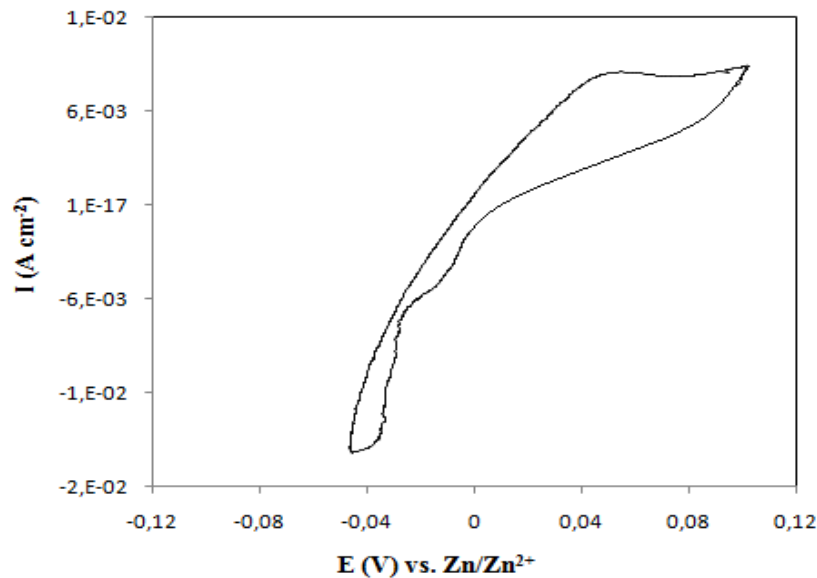


Figure V.11 : Courbe de voltampérométrie cyclique de l'électrode négative composite Zn-AZS(33 wt.%)-NC(2 wt.%) en contact avec l'électrolyte solide PVA-EG(45 wt.%)- H_3PO_4 (5 wt.%) enregistrée avec une vitesse de balayage égale à 1 mV s^{-1} .

V.4. Décharge galvanostatique

Juste après leur assemblage selon le protocole décrit en section II.5, les générateurs électrochimiques Zn/MnO₂ "tout-solide" présentent une force électromotrice à courant nul de l'ordre de 1,8 V et se stabilise vers 1,9 V. Cette valeur est proche de la valeur théorique qui est de l'ordre de 1,98 V à 298 K [58,59] et qui est très intéressante puisque la plupart des cellules protoniques sont caractérisées par une tension nominale entre 1,2 et 1,5 V.

Des décharges galvanostatiques ont été effectuées sur des cellules à deux électrodes en utilisant, dans un premier temps, la composition optimale de l'électrolyte étudié dans le chapitre III (PVA-PWA(40 wt.%) - H₃PO₄(40 wt.%)), jusqu'à une tension de coupure de courant de 0,9 V. La figure V.12 montre deux courbes de décharge typiques, enregistrées en utilisant des densités de courant de 0,01 mA cm⁻² et 0,1 mA cm⁻², sur la cellule Zn/PVA-PWA-H₃PO₄/MnO₂. La force électromotrice à circuit ouvert est typiquement de 1,9 V. Lorsque la cellule débite un courant, la tension à ces bornes chute par effet de la chute ohmique et de la polarisation des électrodes. Ensuite, un pseudo-plateau, autour de 1,6 V, s'est établi le long de la majeure partie de la décharge. La forme de ce pseudo-plateau est caractéristique des cellules à base de MnO₂. En fin de décharge, la tension chute brusquement montrant un appauvrissement accentué d'au moins d'une interface électrode/électrolyte. Ces systèmes, Zn/PVA-PWA-H₃PO₄/MnO₂ notés Cell1, fournissent une capacité spécifique expérimentale et une énergie, rapportées à l'unité de la masse active négative de la cellule excédant 70 Ah kg⁻¹ et 120 Wh kg⁻¹, respectivement. Ces valeurs sont meilleures que celles rapportées dans la littérature pour des cellules de même type [58,65,66,161,162].

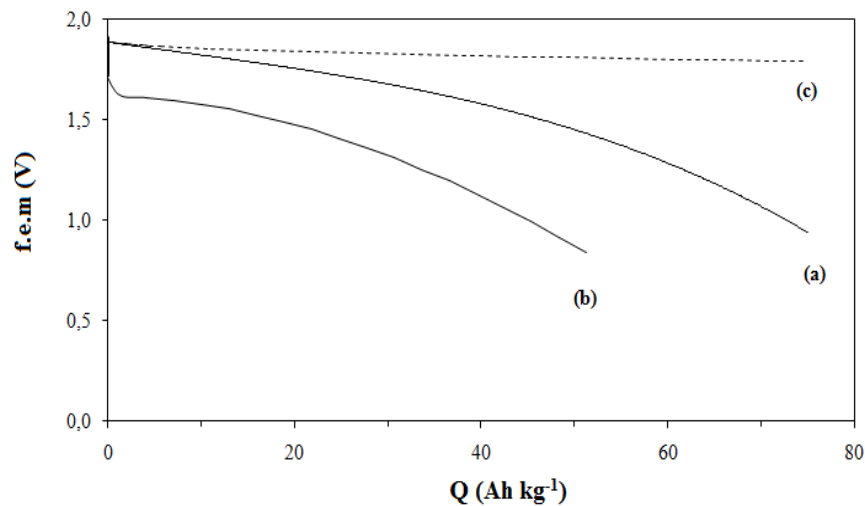


Figure V.12 : Evolution de la tension aux bornes du générateur Zn/C.P/MnO₂ lors d'une décharge galvanostatique à : (a) 0,01 mA cm⁻², (b) 0,1 mA cm⁻² sous HR = 100% et (c) une tension nominale théorique (OCV).

D'autre part, pour mettre en évidence le résultat de l'optimisation de l'électrolyte et l'électrode négative du générateur Zn/MnO₂ "tout-solide", une courbe de décharge typiques (figure V.13) a été enregistrée sur une cellule à deux électrodes : Zn-AZS(33 wt.%) - NC(2 wt.%) / PVA-EG(45 wt.%) - H₃PO₄(5 wt.%) / MnO₂-NC(5 wt.%) (notée Cel2). Cette décharge a été effectuée avec un régime correspondant à une densité de courant de 0,1 mA cm⁻² en fixant la tension de coupure du courant à 0,9 V. Cette figure montre une force électromotrice à circuit ouvert de 1,8 V un pseudo-plateau, autour de 1,4 V. Cependant, ce système fournit une capacité spécifique expérimentale et une énergie, rapportées à l'unité de la masse active négative de la cellule, excédants 222 Ah kg⁻¹ et 286 Wh kg⁻¹, respectivement. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles de la cellule Cel1 [163] et à celles rapportées dans la littérature [58,65,66,161] pour des systèmes comparables. Ceci montre la contribution des différents additifs utilisés dans les différentes parties de la cellule électrochimique sur ses performances électriques. Ainsi, les performances de ces deux générateurs (Cel1 et Cel2), déduites des caractéristiques de décharge, à humidité relative de 100% et sous densités de courant moyennes (0,01 et 0,1 mA cm⁻²), sont regroupées sur le tableau V.1.

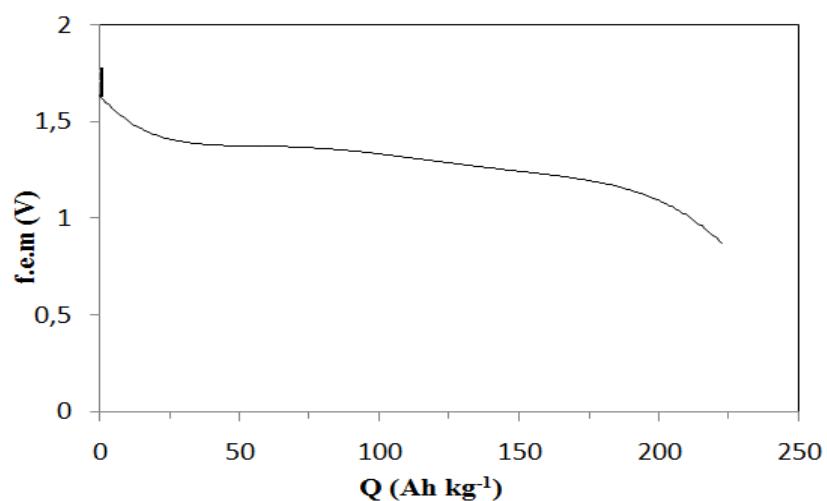


Figure V.13 : Evolution de la tension aux bornes du générateur Zn-AZS(35 wt.%) - NC(2 wt.%) / MnO₂-NC(5 wt.%) lors d'une décharge galvanostatique à 0,1 mA cm⁻², sous HR = 100%, avec l'électrolyte PVA-EG(45 wt.%) - H₃PO₄(5 wt.%).

Tableau V.1 : Performances de décharge des cellules complètes Zn/CP/MnO₂ à différentes densités de courant, HR = 100% et pour une tension de coupure de 0.9 V.

| Cellule | i (mA cm ⁻²) | f.é.m (V) | Q (Ah kg ⁻¹) | W (Wh kg ⁻¹) |
|---------|--------------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| Cel1 | 0,01 | 1,91 | 76 | 122 |
| | 0,1 | 1,90 | 51,2 | 70,4 |
| Cel2 | 0,1 | 1,79 | 222 | 286 |

Conclusion

Nous avons élaboré et étudié dans ce chapitre deux générateurs électrochimiques en utilisant comme électrolyte ceux optimisés dans les chapitres III et IV. D'une part, le générateur : Zn/PVA-PWA(40 wt.%) $-H_3PO_4$ (40 wt.%) $/MnO_2$, a montré des performances meilleures que celles des cellules de même type de la littérature. En particulier une capacité de 70 Ah kg⁻¹ et une énergie de 120 Wh kg⁻¹ ont été recueillies expérimentalement de ce système. Cependant, le taux d'acide très élevé dans l'électrolyte solide influe négativement sur ses performances.

D'autre part, la composition de la masse active anodique a été également optimisée de manière à avoir une faible impédance de l'électrode négative tout en gardant une capacité et une énergie spécifiques importantes. En effet, la composition optimale, Zn-AZS(33 wt.%) $-NC$ (2 wt.%), permet de réduire la résistance de l'électrode négative et par conséquent d'augmenter les densités du courant de décharges. Le deuxième générateur étudié (Cel2) a montré des performances très appréciables (222 Ah kg⁻¹ et 286 Wh kg⁻¹). Ainsi, l'optimisation de la masse active positive pourrait apporter des effets positifs sur les performances de ce type de générateurs.

Chapitre IV

Préparation et caractérisation d'un électrolyte polymère plastifié PVA-éthylène glycol

La substitution, totale ou partielle, des acides associés au PVA dans les complexes étudiés auparavant par un plastifiant pourrait conduire à des électrolytes protoniques assurant une meilleure stabilité des interfaces électrodes/électrolyte. Ainsi, les performances de tels systèmes peuvent être optimisées. Dans ce cadre, l'éthylène glycol (noté dans les paragraphes suivants par l'abréviation EG), un plastifiant déjà associé au PVA [98,100,146,147] pour d'autres applications, a été utilisé pour améliorer la conductivité du PVA. Ce choix est justifié par le fait que l'éthylène glycol, comme tout autre plastifiant, assouplit le polymère en améliorant la mobilité électrique des porteurs de charges dans le complexe. Cependant, si l'effet du plastifiant sur la conductivité électrique est insuffisant, l'ajout d'une faible quantité de H_3PO_4 aux complexes peut être envisagé. Pour cela, des complexes binaires PVA-EG et ternaires PVA-EG- H_3PO_4 , de différentes compositions, ont été préparés et caractérisés par différentes techniques. La composition de ces nouveaux complexes a été optimisée et le matériau de propriétés électriques et mécaniques optimales sera étudié dans des cellules électrochimiques protoniques "tout-solide".

IV.1. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme enregistré sur un film de PVA pur (figure IV.1a) présente une raie assez large centrée vers $2\theta = 20^\circ$ caractéristique d'une structure amorphe du polymère [58,95,115]. De même, l'allure générale des diffractogrammes relatifs aux films de complexes PVA-EG(50 wt.%) (figure IV.1b) et PVA-EG(45 wt.%)- H_3PO_4 (5 wt.%) (figure IV.1c) est comparable à celle du PVA. Néanmoins, la hauteur de la raie caractéristique de la phase polymère devient plus faible avec l'ajout du plastifiant. Ainsi, la largeur à mi-hauteur de cette raie est relativement plus large par rapport à celle du PVA. D'autre part, la substitution de 5 wt.% d'éthylène glycol par une quantité équivalente d'acide orthophosphorique engendre un effet plus marquant sur la hauteur et la largeur de la raie caractéristique. Ceci montre clairement une amélioration relative dans la phase amorphe de ces complexes, c'est-à-dire que le caractère amorphe des complexes étudiés s'accroît avec l'augmentation du taux du plastifiant (EG et/ou H_3PO_4). Cette observation est également en bon accord avec les données de la littérature [91,148-150].

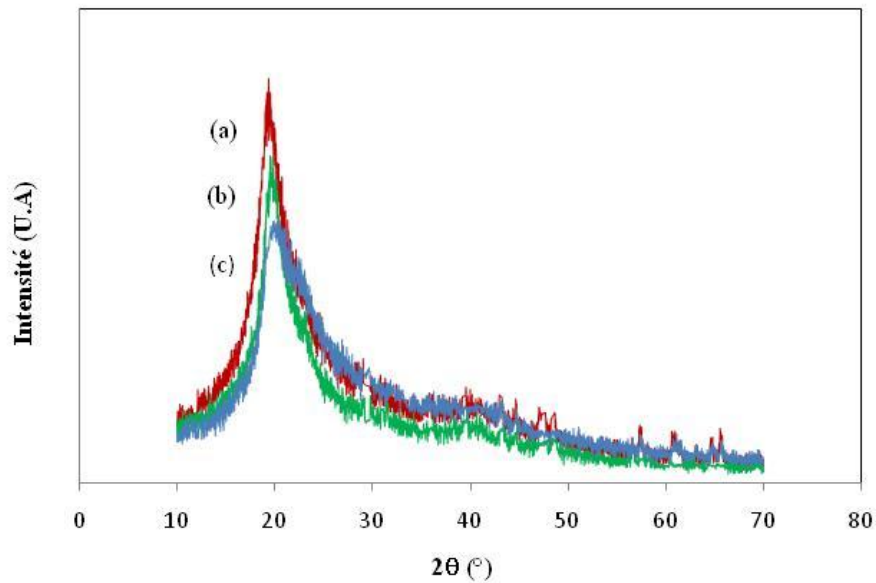


Figure IV.1 : Diffractogramme des rayons X enregistrés sur des films de : (a) PVA, (b) PVA-EG(50 wt.%) et (c) PVA-EG(45 wt.%) $-H_3PO_4$ (5 wt.%)

IV.2. Caractérisation par FTIR

La figure IV.2 montre les spectres infrarouges des composés initiaux purs : PVA et EG en comparaison avec le mélange binaire PVA-EG(30 wt.%). Elle montre les bandes caractéristiques du PVA (courbe a) qui sont respectivement : $\nu_{as}(O-H)$, 3467 cm^{-1} ; $\nu_{as}(CH_2)$, 2943 cm^{-1} ; $\nu_{as}(C-H)$, 2912 cm^{-1} ; $\nu_{as}(C-OH)$, 1095 cm^{-1} [69,81,91] (voir aussi la section III.2). Le spectre infrarouge relatif à l'éthylène glycol (courbe c) montre la présence de quatre bandes situées à 3353 , 2952 , 2917 et 1041 cm^{-1} , attribuables respectivement à la vibration des groupements O-H, CH_2 , CH et C-OH [98,151,152]. Cependant, sur le spectre IR du complexe PVA-EG(30 wt.%) (courbe b), la bande étroite relative à C-OH qui apparue à 1095 cm^{-1} sur le spectre du PVA et à 1041 cm^{-1} sur le spectre de l'EG, devient plus large en montrant un léger déplacement vers des valeurs supérieures du nombre d'onde (1135 cm^{-1}). Ceci met en évidence l'interaction entre les molécules de l'éthylène glycol et les groupements OH du PVA. Cette dernière bande est la conséquence de la formation de la liaison C-O-C [91,98,150]. Ainsi, on remarque l'apparition d'une nouvelle bande située autour de 1695 cm^{-1} attribuable à la vibration du groupement C=O à côté de l'autre bande caractéristique de la liaison C=O de l'acétate résiduel (1743 cm^{-1}) [85,91,142,153] utilisé comme précurseur du PVA.

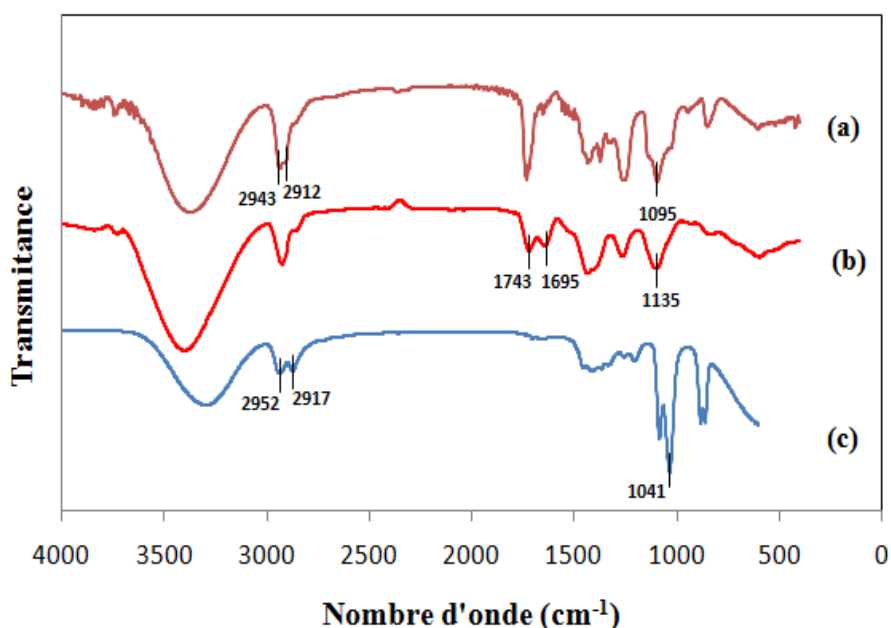


Figure IV.2 : Spectre FTIR du (a) PVA, (b) PVA-EG(30 wt.%) et (c) EG.

IV.3. Etude hygrométrique des complexes PVA-EG

Le comportement hygrométrique des différents complexes PVA-EG, préparés selon le protocole décrit dans le chapitre II et stockés avant leur caractérisation dans des portes échantillons non hermétiques, a été étudié en fonction de l'humidité relative environnante. L'hydratation de ces complexes a été déterminée par gravimétrie ; les mesures doivent être effectuées à l'état stationnaire lorsque la masse de l'échantillon devient pratiquement constante. Les valeurs de l'évolution de la masse mesurées ont été rapportées à une même masse d'échantillon standard. Quelques résultats typiques de l'évolution de la masse des complexes en fonction de HR sont montrés sur la figure IV.3.

Les complexes binaires PVA-EG étudiés forment des films souples et restent à l'état solide, pour tous les taux d'éthylène glycol utilisés, sur tout l'intervalle d'humidité relative exploré (de 10 à 100%). Ils montrent un comportement hygrométrique comparable à celle des complexes étudiés dans le chapitre III.

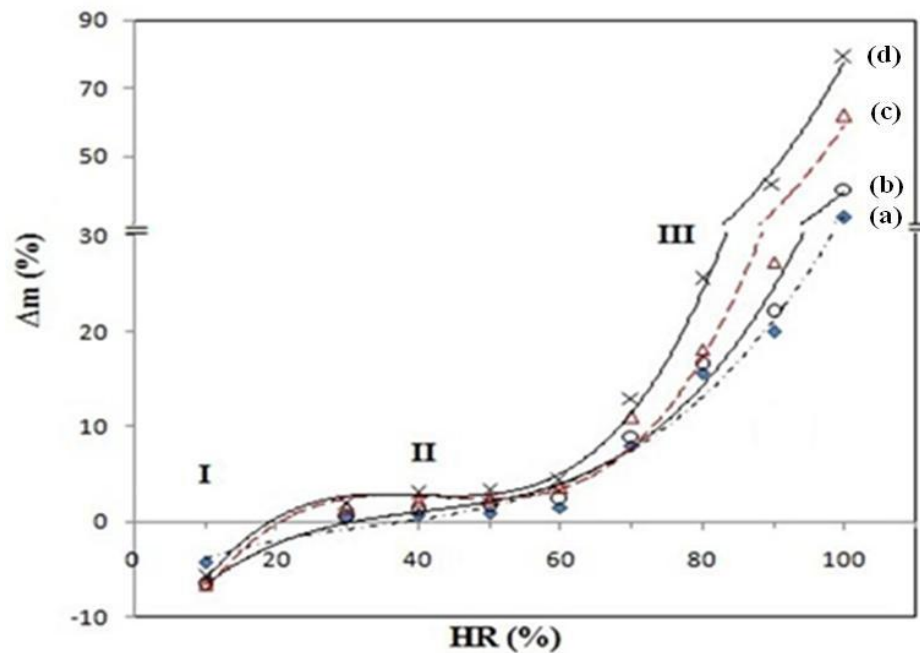


Figure IV.3: Evolution de Δm (%) en fonction de l'humidité relative à 25°C de : (a) PVA pur, (b) PVA-EG(10 wt.%), (c) PVA-EG(30 wt.%) et (d) PVA-EG(50 wt.%).

Les complexes PVA-EG ainsi que le PVA montrent un comportement hygrométrique pratiquement stable et comparables entre HR = 10% et HR = 70% (région I et II de la figure IV.3). Sur la région II, la masse de ces complexes reste pratiquement constante. Lorsqu'on fait diminuer l'humidité relative (HR = 10%), la perte de masse moyenne de ces échantillons est d'environ 5% (région I). Cependant, dans la région III (HR > 70%) les complexes PVA-EG deviennent plus hygroscopiques que le PVA. En effet, les courbes relatives à ces complexes sont nettement au-dessus de celle du PVA pur. Ainsi, l'hygroscopicité de ces échantillons augmente avec le taux de l'EG dans le complexe. Entre l'humidité relative ambiante et HR = 100%, l'évolution de la masse du complexe PVA-EG(50 wt.%) représente environ 80% de sa masse initiale. Dans les mêmes conditions d'hydratation la masse du PVA évolue par 32% seulement. Ceci montre que le complexe est plus sensible à HR que le PVA ; l'association de l'EG au PVA engendre une augmentation de la masse (entre HR ambiante et 100%) de 147% par rapport à celle du PVA pur. Ce résultat montre que ce complexe (PVA-EG) présente un comportement hygrométrique suffisamment différent à ceux des complexes PVA-PWA et PVA-H₃PO₄. En effet, le PWA engendre, dans cet intervalle de HR, une diminution de la masse retenue par le

PVA par 42%. Par contre, l'acide phosphorique est beaucoup plus hygroscopique que l'EG et le PWA ; il provoque, lorsqu'il est ajouté au PVA, une augmentation de la masse par 450% comparé au PVA. Pour les deux autres complexes PVA-EG(10 wt.%) et PVA-EG(30 wt.%), l'effet du plastifiant sur l'hydratation représente 26% et 93% respectivement. L'ensemble de ces résultats montre que l'hydratation des complexes PVA-EG est intermédiaire entre celles des complexes PVA-PWA et PVA-H₃PO₄. Notons également que pour des taux supérieurs à 50 wt.% en EG, les complexes présentent un aspect très coulant à fortes humidités relatives.

IV.4. Mesure de la conductivité électrique

La figure IV.4 montre trois diagrammes d'impédance typiques, enregistrés à HR = 80%, relatifs aux films de PVA pur (figure IV.4a), de PVA-EG(30 wt.%) (figure IV.4b) et de PVA-EG(50 wt.%) (figure IV.4c). Chaque diagramme est composé d'un seul demi-cercle, apparaissant à hautes fréquences, attribuable au transport protonique dans le volume du matériau et d'une droite quasi-verticale, observée à basses fréquences, traduisant le caractère "bloquant" de l'interface électrode/électrolyte. Cette figure montre également que la taille de la boucle capacitive diminue avec l'élévation du taux de l'éthylène glycol dans le complexe. Ceci montre clairement l'effet positif apporté par le plastifiant sur la conductivité ionique du PVA. En effet, sous cette humidité relative, la conductivité du complexe PVA-EG(50 wt.%) est de $3,44 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ et celle du PVA est de $2,34 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Ceci représente une amélioration de la conductivité protonique par un facteur de 15. Cependant, la conductivité ionique du complexe PVA-EG(30 wt.%) est de $8,91 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, qui est 4 fois plus importante que celle du PVA pur. Cette différence entre la conductivité électrique des deux complexes est vraisemblablement due à l'effet de l'EG sur la mobilité électrique du proton. Ainsi, la quantité d'eau absorbée par ces complexes à cette humidité environnante peut contribuer à ce comportement. De même, la concentration en ions H⁺ augmente également avec le taux d'hydratation et par conséquent la conductivité augmente. En effet, les ions mobiles dans le PVA et les complexes PVA-EG sont probablement des protons (H⁺) issus principalement de la dissociation des molécules d'eau absorbées par ces matériaux.

D'autre part, les valeurs de la conductivité protonique des complexes PVA-PWA(50 wt.%) et PVA-H₃PO₄(30 wt.%), sous cette humidité relative (80%), sont respectivement de $6,0 \cdot 10^{-5}$ et $1,5 \cdot 10^{-2}$ S cm⁻¹. Bien que les taux d'hydratation des complexes PVA-EG(50 wt.%) et PVA-H₃PO₄(30 wt.%), à cette HR, sont comparables ($\Delta m = 25\%$ et 24% respectivement), la conductivité protonique du complexe PVA-H₃PO₄(30 wt.%) est 450 fois supérieures à celle du complexe PVA-EG(50 wt.%). Ceci est dû aux molécules de l'acide fortement dissociables en présence de l'eau d'hydratation qui engendre une concentration très élevée en H⁺. Par contre, la conductivité du complexe PVA-PWA(50 wt.%) est 1,7 fois supérieure à celle du PVA-EG(50 wt.%) malgré son hydratation est plus faible ($\Delta m = 25\%$ pour PVA-EG et $7,0\%$ pour PVA-PWA). Ceci met en évidence l'effet de la concentration en porteurs de charges mobiles sur la conductivité électrique. Cependant, la valeur de la conductivité ionique du complexe PVA-PWA(50 wt.%) est nettement inférieure à celle du complexe PVA-H₃PO₄(30 wt.%) dans ces conditions de HR. Deux facteurs peuvent être à l'origine de ce comportement. Tout d'abord, le complexe PVA-H₃PO₄(30 wt.%) présente une concentration en H⁺ plus importante (car la masse molaire du H₃PO₄ est environ 30 fois moins importante que celle du PWA). Le second paramètre à prendre en considération est l'effet plastifiant de l'acide H₃PO₄ et celle de l'eau [147,154-156]. Ceci peu justifier les résultats obtenus ci-dessus.

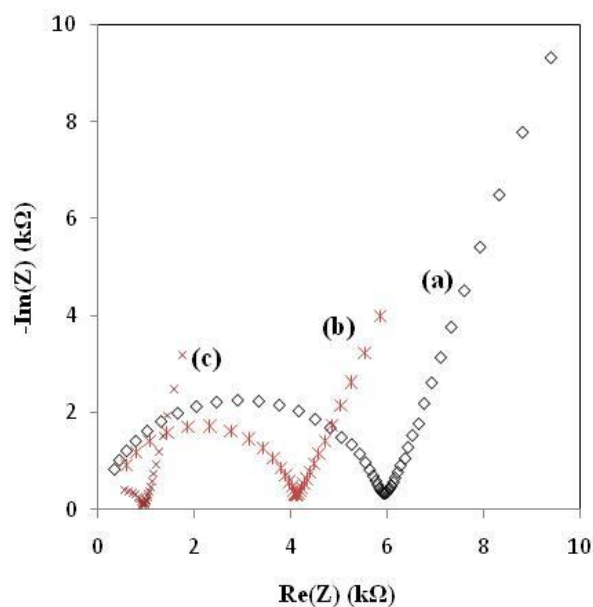


Figure IV.4: Diagrammes d'impédance à HR = 80% de l'électrolyte solide : (a) PVA, (b) PVA-EG(30 wt. %) et (c) PVA-EG(50 wt. %).

IV.5. Evolution de la conductivité ionique des complexes PVA-EG en fonction de l'humidité relative

La figure IV.5 montre l'effet de l'humidité relative environnante sur la conductivité ionique des complexes binaires PVA-EG de différents teneurs en plastifiant. Cette figure montre l'effet à la fois de l'hydratation et de la quantité du plastifiant dans le complexe sur la conductivité ionique de ces matériaux. La conductivité ionique de tous les complexes étudiés dans ce paragraphe augmente avec l'augmentation du taux de l'éthylène glycol dans le complexe et également avec l'humidité relative environnante. En effet, La conductivité protonique du PVA augmente de $3,0 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ à 10% HR à $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à HR égale à 100%, ceci correspondant à une amélioration par un facteur de 10^6 (& III.5). Cependant, le complexe PVA-EG contenant 50 wt.% en EG présente des propriétés électriques meilleures que celles du PVA (figure IV.5d), sa conductivité ionique augmente de $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ à $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque HR varie entre 10 et 100%. Ceci correspond à une amélioration de la conductivité ionique de complexe par un facteur de $2,5 \cdot 10^4$. À une faible humidité relative (10%), le complexe PVA-EG(50 wt.%) est environ 130 fois plus conducteur que le PVA. alors qu'à HR élevée (100%), la conductivité du complexe PVA-EG(50 wt.%) est seulement trois fois plus importante que celle du PVA à la même température. Ainsi, les deux complexe PVA-EG(10 wt.%) (figure IV.5b) et PVA-EG(30 wt.%) (figure IV.5c) présentent des propriétés électriques intermédiaires entre celles du PVA et du complexe PVA-EG(50 wt.%).

D'une part, la mobilité électrique des ions mobiles (H^+) dans les complexes augmente avec le taux du plastifiant. Cependant, la teneur en eau dans les complexes, qui est fonction de HR, influe simultanément sur la concentration en porteurs de charges mobiles et leur mobilité électrique. Ainsi, l'effet du plastifiant est plus net à faibles humidités relatives. Par contre, à HR élevées l'effet des molécules d'eau d'hydratation montre un effet nivelant de celui du plastifiant puisque leur quantité est suffisante pour concurrencer le plastifiant.

Bien que la conductivité protonique du complexe binaire PVA-EG(50 wt.%) est meilleure que celle du PVA pur sur tout l'intervalle d'humidité relative étudié (facteur d'amélioration de 3 à HR=100% et 130 pour HR=10%), les propriétés électriques de ces complexes binaires ne sont pas suffisantes pour être utilisés en tant qu'électrolyte solide conducteur protonique dans des générateurs électrochimiques. Dans le but d'augmenter d'avantage cette conductivité ionique, l'association du PVA et l'EG à un acide minéral, en faible quantité, sera étudiée dans les paragraphes suivants. Ces nouveaux complexes peuvent avoir des propriétés électriques et mécaniques adéquates à leur utilisation dans les générateurs électrochimiques. L'utilisation des complexes de faible teneur en acide peut contribuer à la formation des systèmes dont les performances des interfaces électrode/électrolyte sont moins altérées par cette acidité.

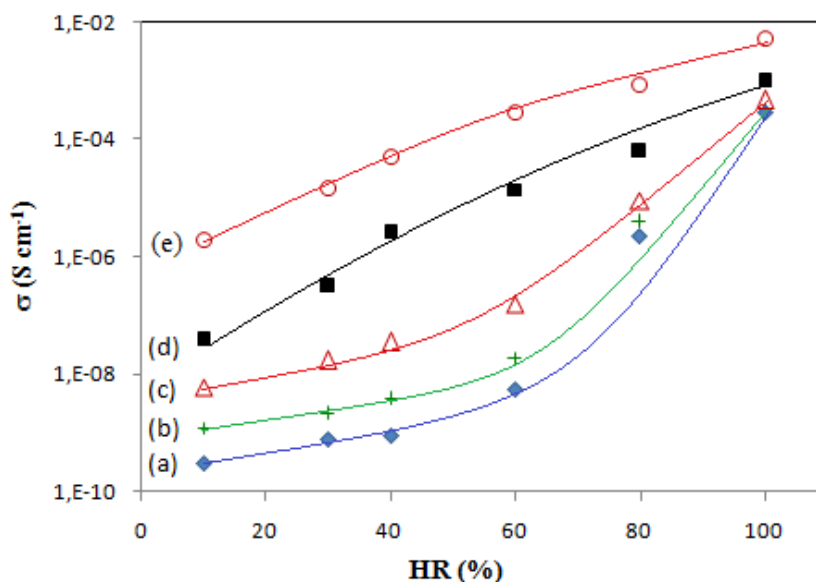


Figure IV.5 : Evolution de la conductivité en fonction de HR des complexes: (a) PVA pur, (b) PVA-EG(10 wt.%), (c) PVA-EG(30 wt.%), (d) PVA-EG(50 wt.%) et (e) PVA-EG(45 wt.%) - H₃PO₄(5 wt.%).

En effet, les complexes ternaires PVA-EG-H₃PO₄ semblent être une excellente combinaison pour obtenir une conductivité protonique relativement élevée avec des propriétés mécaniques et hygroscopiques convenables. De plus, ce complexe peut être peu corrosif (au niveau de l'anode en particulier) si sa concentration reste relativement faible. Les performances électriques du complexe ternaire PVA-EG(45 wt.%) - H₃PO₄(5 wt.%) (figure IV.5e) semble être satisfaisantes pour son utilisation dans le

domaine des générateurs électrochimiques. En effet, ce complexe présente une conductivité protonique, à température ambiante, égale à $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à HR=100%. Ceci représente une amélioration de la conductivité protonique par un facteur de 17 fois comparé à celle du PVA et de 5 fois par rapport à celle du complexe PVA-EG(50 wt.%). La valeur de la conductivité relativement élevée fait de ce complexe ternaire un bon candidat de matériau d'électrolyte solide des générateurs électrochimiques. Ainsi, cet électrolyte a été utilisé pour évaluer les performances électrochimiques des cellules "tout-solide" Zn/MnO₂.

IV.6. Effet de la température sur la conductivité ionique

La figure IV.6 montre des courbes typiques de l'évolution de $\log\sigma$ en fonction de l'inverse de la température (T en K). Elle présente l'effet combiné de la température et de l'hydratation sur la conductivité protonique des complexes à base de PVA étudiés.

Pour tous les complexes étudiés, la conductivité ionique augmente avec la température. Ainsi, la variation du logarithme décimal de la conductivité ionique de tous ces complexes est une fonction linéaire de l'inverse de la température (figure IV.6). Ce comportement montre que la conductivité de ces matériaux varie avec la température selon le modèle d'Arrhenius. Ceci montre que la conduction ionique dans ces complexes est un processus thermiquement activé.

La conductivité ionique du complexe PVA-EG(50 wt.%) varie entre 30 et 90°C, à HR = 40%, de $5,25 \cdot 10^{-6}$ à $1,21 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Ceci conduit à une énergie d'activation, déduite de la pente de la droite, égale à 21 kJ mol^{-1} . L'ajout du plastifiant au PVA engendre une diminution de l'énergie d'activation de 80%. Cependant, la conductivité ionique du complexe ternaire PVA-EG(45 wt.%) \cdot H₃PO₄(5 wt.%) dans les mêmes conditions de HR et T, varie seulement de $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Cette variation engendre une énergie d'activation de ce complexe ternaire de l'ordre de 20 kJ mol^{-1} . Ce résultat montre que l'effet de l'acide orthophosphorique sur la mobilité électrique est comparable à celui du plastifiant EG. Néanmoins, la concentration en porteurs de charges mobiles dans le complexe PVA-EG(45 wt.%) \cdot H₃PO₄(5 wt.%) est nettement supérieure à celle du complexe PVA-EG(50 wt.%). Ceci peut traduire le fait que la conductivité ionique du complexe ternaire est supérieure à celle du complexe binaire.

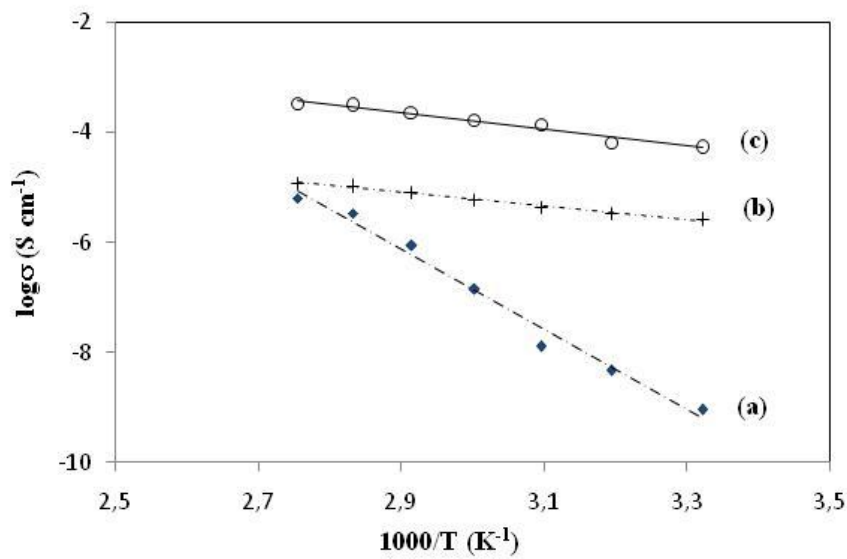


Figure IV.6 : Evolution de $\log(\sigma)$ des complexes en fonction de l'inverse de la température à $HR = 40\%$: (a) PVA, (b) PVA-EG(50 wt.%) et (c) PVA-EG(45 wt.%) - H_3PO_4 (5 wt.%).

La figure IV.7 montre l'évolution du logarithme de la conductivité protonique du PVA et du complexe ternaire PVA-EG(45 wt.%) - H_3PO_4 (5 wt.%) en fonction de l'inverse de la température absolue à différentes HR. Elle met en évidence un modèle linéaire, suggérant également un comportement de type Arrhenius.

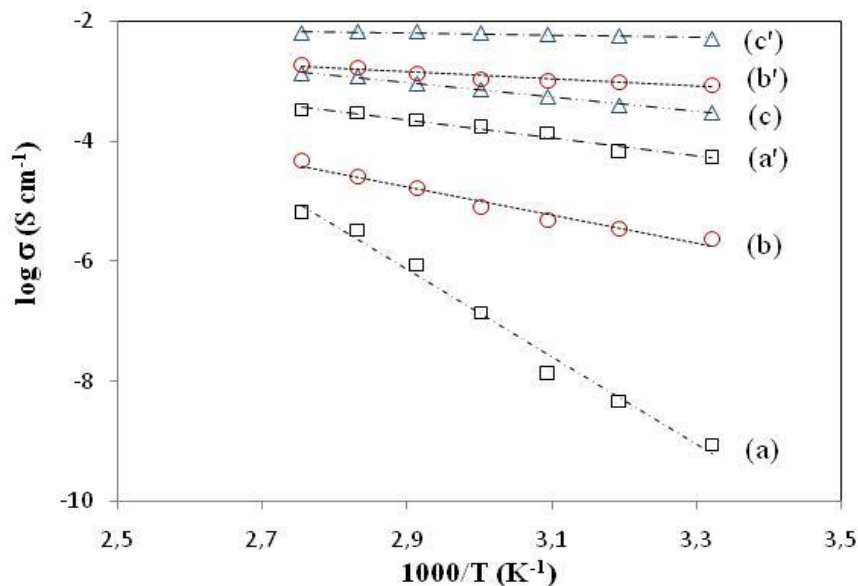


Figure IV.7: Evolution de $\log(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température pour les complexes : PVA à HR égale à (a) 40%, (b) 80% et (c) 100% et PVA-EG(45 wt.%) - H_3PO_4 (5 wt.%) à HR égale à (a') 40%, (b') 80% et (c') 100%.

Elle montre également que les pentes des droites expérimentales diminuent avec l'augmentation de l'humidité relative environnante. Ceci engendre une diminution de l'énergie d'activation des deux matériaux étudiés avec HR. Ce résultat est attendu puisque l'effet plastifiant de l'eau d'hydratation a été déjà montré. Cependant, le complexe ternaire présente une conductivité protonique plus élevée et une énergie d'activation plus faible par rapport à celles du PVA et du complexe PVA-EG (tableau IV.1). De plus, les valeurs de l'énergie d'activation du complexe ternaire sont de l'ordre de 10 kJ mol^{-1} sous humidités relatives entre 80 et 100%. Cette caractéristique, en plus des valeurs de la conductivité ionique, fait de ce complexe un bon matériau d'électrolyte des générateurs électrochimiques dans ces conditions d'hydratation.

Tableau IV.1: Les valeurs de l'énergie d'activation en kJ mol^{-1} pour les complexes étudiés.

| HR (%) | 40 | 60 | 80 | 100 |
|---|-----------------------------|------|------|------|
| Complexes | Ea (kJ mol^{-1}) | | | |
| PVA | 105 | 97,7 | 45,0 | 40,8 |
| PVA-EG(10 wt.%) | 66,0 | 52,4 | 32,7 | 30,2 |
| PVA-EG(30 wt.%) | 43,6 | 36,0 | 33,4 | 28,9 |
| PVA-EG(50 wt.%) | 21,0 | 20,5 | 20,0 | 18,6 |
| PVA-H ₃ PO ₄ (1 wt.%) | 93,0 | 68,9 | 54,0 | 35,6 |
| PVA-EG(49 wt.%) - H ₃ PO ₄ (1 wt.%) | 20,8 | 19,8 | 18,2 | 15,1 |
| PVA-EG(45 wt.%) - H ₃ PO ₄ (5 wt.%) | 20,4 | 18,5 | 13,4 | 9,0 |

Conclusion

Nous avons pu préparer des complexes formés de : PVA, EG et H₃PO₄. La conductivité des complexes étudiés varie en fonction du taux du plastifiant et de la teneur en eau d'hydratation. Le complexe ternaire PVA-EG(45 wt.%) - H₃PO₄(5 wt.%) présente à HR = 100 % et à température ambiante une conductivité protonique maximale de $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. D'autre part, l'étude du mécanisme de conduction protonique au sein des complexes examinés a révélé un comportement de type Arrhenius, c'est-à-dire que cette conduction ionique est thermiquement activée. L'énergie d'activation de ce complexe est de l'ordre de 9 kJ mol^{-1} à HR = 100%. Tenant compte de ces résultats et des propriétés mécaniques adéquates, ce complexe ternaire sera utilisé comme électrolyte solide d'un générateur électrochimique Zn/MnO₂.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de Thèse entre dans le cadre de la recherche d'un électrolyte solide à base d'alcool polyvinylique pour une éventuelle utilisation en tant qu'électrolyte conducteur protonique dans les générateurs électrochimiques.

Nous avons pu préparer des complexes à base de PVA en utilisant les additifs : PWA, H_3PO_4 et EG. Ces complexes ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : DRX, FTIR et SIE. La solubilisation totale de ces additifs dans la matrice polymère a été montrée.

L'influence croisée de deux paramètres majeurs sur la conductivité de ces complexes: la teneur en eau absorbée en fonction de HR et la concentration en porteurs de charges a été examinée. La première observation importante a permis de constater qu'en termes de conductivité, le fait d'associer le PVA au PWA permettait d'obtenir un gain d'un facteur 1000 de conductivité du complexe binaire par rapport au PVA. Toutefois, cette conductivité, bien plus faible que celle du PWA seul est insuffisante pour des applications pratiques en tant qu'électrolyte solides dans des générateurs électrochimique. L'ajout d'un troisième constituant acide, tel que l'acide phosphorique, a permis, en augmentant la concentration en porteurs ioniques, d'atteindre des valeurs de la conductivité comparables à celle du PWA et surtout d'avoir un complexe pratiquement insensible à l'humidité relative ambiante. Ainsi, une conductivité très élevée atteignant une valeur de $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à $HR = 100\%$ et à température ambiante a pu être obtenue pour le complexe ternaire PVA-PWA(40 wt.%) - H_3PO_4 (40 wt.%). Ce résultat fait de ce complexe un candidat potentiel comme matériau d'électrolyte conducteur protonique pour générateurs électrochimiques Zn/MnO₂ "tout-solide". En effet, une capacité de 70 Ah kg^{-1} et une énergie spécifique de 120 Wh kg^{-1} ont été recueillies expérimentalement de cette cellule. Cependant, la quantité importante d'acide associé au PVA influe négativement sur la stabilité des cellules électrochimiques et de leurs performances.

Pour surmonter ces limitations, des complexes contenant moins de molécules acides avec des propriétés électriques et mécaniques adéquates ont été étudié. En effet, l'association de l'éthylène glycol au PVA permet d'améliorer sa conductivité

protonique par un facteur de 130 fois à faibles humidité relative et par un facteur de 3 fois à des humidités relatives élevées. Bien que la conductivité protonique des complexes binaires PVA-EG soit meilleure que celle du PVA pur, les propriétés électriques de ces complexes binaires ne sont pas suffisantes pour être utilisés entant qu'électrolyte solide conducteur protonique. L'association du PVA et l'EG à un acide minéral, en faible quantité, permet d'obtenir des propriétés électriques et mécaniques appropriées à leurs applications dans les générateurs "tout-solide". Ainsi, le complexe ternaire PVA-EG(45 wt.%) $-H_3PO_4$ (5 wt.%) présente à HR=100 % et à température ambiante une conductivité protonique maximale de $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Les propriétés électriques et mécaniques de ce complexe font de lui un bon candidat d'électrolyte des générateurs électrochimiques protoniques.

D'autre part, ce nouveau complexe a été utilisé entant qu'électrolyte protonique dans un générateur Zn/MnO₂ "tout solide". La composition de la masse active anodique a été également optimisée de manière à avoir une faible impédance de l'électrode négative tout en gardant une capacité et une énergie spécifiques importantes. Ceci a été réalisé par une substitution de 2 wt.% du sel hydraté associé au Zn dans l'électrode négative par une quantité équivalente de noir de carbone. L'association de l'électrode négative et de l'électrolyte, de compositions optimales, à une électrode positive à base de MnO₂ permet d'avoir une cellule galvanique de performances très appréciables. En effet, une capacité de 220 Ah kg⁻¹ et une énergie spécifique de 286 Wh kg⁻¹ ont été recueillies expérimentalement de cette cellule. L'optimisation de l'électrode positive pourrait améliorer d'avantage les performances de ce générateur électrochimique. Le domaine d'application typique de ce type de cellule est dans l'alimentation de systèmes consommant une énergie régulière sur de longues périodes (supérieures ou égales à une dizaine d'heures) sans présenter souvent des pointes de consommation marquées.

Références

Références

- [1] D. Lenden, T.B. Reddy, Handbook of batteries, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York (2002).
- [2] L. Telli, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2007).
- [3] M. Faraday, "On conducting power generally", in Experimental Researches in Electricity, Series IV, Royal Institution, London, pp. 119-26, 1833.
- [4] W. Hittorf, Ann. Phys. Chem., 84 (1851) 1.
- [5] S. Chandra, "Superionic solids: Principles and Applications", (Eds.), North Holland, Amsterdam, 1981.
- [6] Y.F.Y. Yao, J.T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2453.
- [7] E.A. Secco, in "Solid State Ionics—Materials and Applications", edited by B.V.R. Chowdari, S. Chandra, S. Singh, P.C. Srivastava, World Scientific, Singapore, pp. 47, 1992.
- [8] H. Schulz, in "Materials for solid state batteries", edited by B.V.R. Chowdhary, S. Radhakrishna, World Scientific, Singapore, pp. 227, 1986.
- [9] T. Takahashi, K. Kuwabara, M. Shibata, Solid State Ionics, 1 (1980) 163.
- [10] M.J. Rice, S. Strässler, G.A. Toombs, Phys. Rev. Lett., 32 (1974) 596.
- [11] B.A. Huberman, P.N. Sen, Phys. Rev. Lett., 33 (1974) 1379.
- [12] R.C. Agrawal, R. K. Gupta, J. Mater. Science, 34 (1999) 1131.
- [13] K. Funke, Progress in Solid State Chemistry, 22 (1993) 111.
- [14] K. Funke, Solid State Ionics, 18–19 (1986) 183.
- [15] K.L. Ngai, O. Kanert, Solid State Ionics, 53–56 (1992) 936.
- [16] D. Kunze, in "Fast Ion Transport in Solids", edited by W.V. Gool, North Holland, Amsterdam, pp. 405, 1973.
- [17] C.C. Hunter, M.D. Ingram, Solid State Ionics, 14 (1984) 31.
- [18] T. Minami, N. Machida, Mater. Sci. Eng. B, 13 (1992) 203.
- [19] M. Jamal, G. Venugopal, M. Shareefuddin, M.N. Chary, Mater. Lett., 39 (1999) 28.
- [20] J. Kuwano, Solid State Ionics, 40-41 (1990) 696.
- [21] N. Satyanarayana, R. Patchammalle, P. Muralidharan, M. Venkateswarlu, B. Rambabu, Solid State Ionics, 136–137 (2000) 1097.
- [22] N. Gupta, A. Dalvi, A.M. Awasthi, S. Bhardwaj, Solid State Ionics, 180 (2010) 1607.
- [23] M.D. Ingram, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2 (1997) 399.

- [24] M.S. Jayswal, D.K. Kanchan, P. Sharma, M. Pant, *Solid State Ionics*, 186 (2011) 7.
- [25] S.S. Das, N.P. Singh, P.K. Srivastava, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 55 (2009) 47.
- [26] C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1289.
- [27] V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov, G.V. Lavrova, E.F. Hairetdinov, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 161.
- [28] E. Caproni, F.M.S. Carvalho, R. Muccillo, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1652.
- [29] M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary, *Physica B*, 389 (2007) 292.
- [30] A. Mei, X.L. Wang, Y.C. Feng, S.J. Zhao, G.J. Li, H.X. Geng, Y.H. Lin, C.W. Nan, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2255.
- [31] L. Fan, C. Wang, M. Chen, J. Di, J. Zheng, B. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 9987.
- [32] Y. Li, Z. Rui, C. Xia, M. Anderson, Y.S. Lin, *Catalysis Today*, 148 (2009) 303.
- [33] J. Maier, *Solid State Ionics*, 70–71 (1994) 43.
- [34] U. Lauer, J. Maier, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 209.
- [35] A. Bunde, *Solid State Ionics*, 75 (1995) 147.
- [36] M.C.R. Shastri, K.J. Rao, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 311.
- [37] N.F. Uvarov, V.P. Isupov, V. Sharma, A.K. Shukla, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 41.
- [38] K.M. Shaju, S. Chandra, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 3457.
- [39] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, *Polymer*, 14 (1973) 589.
- [40] P.V. Wright, *Brit. Polym. J.*, 7 (1975) 319.
- [41] P.V. Wright, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14 (1976) 955.
- [42] M.B. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot, in *"Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes"*, (eds): P. Vashisha, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, North Holland, New York, pp.131, 1979.
- [43] H. Ohno, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1649.
- [44] B. Adhikari, S. Majumdar, *Prog. Polym. Sci.*, 29 (2004) 699.
- [45] Y. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93 (2009) 1167.
- [46] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9349.
- [47] D. Zhou, G.M. Spinks, G.G. Wallace, C. Tiyaipoonchaiya, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, J. Sun, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2355.
- [48] N. Devillers, Thèse de doctorat, Université de Franche- Comté (2012).
- [49] D. Glé, Thèse de doctorat, Université de Aix-Marseille (2012).

- [50] H. Kahil, E.J.L. Schouler, M. Forestier, J. Guitton, *Solid State Ionics*, 18-19(1986) 892.
- [51] J. Guitton, C. Poinsignon, J.Y. Sanchez, in: P Colomban (eds), "*Proton conductors: Solid Membranes and gels- materials and devices*", Cambridge University Press, pp. 539-550, 1992.
- [52] C. Poinsignon, *Mat. Sci. Eng. B*, 3 (1989) 31.
- [53] R. Pratap, B. Singh, S. Chandra, *J. Power Sources*, 161 (2006) 702.
- [54] A.M.M. Ali, N.S. Mohamed, A.K. Arof, *J. Power Sources*, 74 (1998) 135.
- [55] R.C. Agrawal, S.A. Hashmi, G.P. Pandey, *Ionics*, 13 (2007) 295.
- [56] L.S. Ng, A.A. Mohamad, *J. Power Sources*, 163 (2006) 382.
- [57] S. Selvasekarapandian, M. Hema, J. Kawamura, O. Kamishima, R. Baskaran, *J. Phys. Soc. Japan*, 79 (2010) 163.
- [58] M.F.Z. Kadir, S.R. Majid, A.K. Arof, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1475.
- [59] B.K. Dongui, Thèse de doctorat, Grenoble (INPG) (1988).
- [60] K. Singh, R.U. Tiwari, *Solid State Ionic Materials*, in: *Proceedings of the 4th Asian Conference on Solid State Ionics*, Kuala Lumpur, Malaysia, (1994).
- [61] H. Sakaguchi, K. Hatakeyama, T. Yamaguchi, H. Inoue, C. Iwakura, T. Esaka, *Res. Chem. Intermed.*, 32 (2006) 483.
- [62] N. Chelali, J. Guitton, *Solid State Ionics*, 73 (1994) 227.
- [63] N. Lakshmi, S. Chandra, *J. Power Sources*, 108 (2002) 256.
- [64] J. Guitton, B. Dongui, R. Mosdale, M. Forestier, *Solid State Ionics*, 28/30(1988) 847.
- [65] L. Telli, A. Merrouche, A. Ghanem, S. Walter, A. Hadj Mebarek, *Solid State Ionics* 181(2010) 701.
- [66] L. Telli, A. Hammouche, B. Brahimi, R.W. De Doncker, *J. Power Sources* 103 (2002) 201.
- [67] N. Aliouane, A. Hammouche, R.W. De Doncker, L. Telli, M. Boutahala, B. Brahimi, *Solid State Ionics*, 184 (2002) 103.
- [68] M.G. Shilton, A.T. Huwe, *Mat. Res. Bull.*, 12 (1977) 701.
- [69] H. Gao, K. Lian, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 122.
- [70] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake, *Chem. Lett.*, 1 (1979) 17.
- [71] K. Hatakeyama, H. Sakaguchi, K. Ogawa, H. Inoue, C. Iwakura, T. Esaka, *J. Power Sources*, 124 (2003) 559.
- [72] Y. Cui, J.Mao, Q.Wu, *Mat. Chem. Phys.*, 85 (2004) 416.

- [73] U.B. Mioc, M.R. Todorovic, Ph. Colomban, I. Holclajtner-Antunovic, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 3005.
- [74] E.A. Ukshe, L.S. Leonova, A.I. Korosteleva, *Solid State Ionics*, 36 (1989)219.
- [75] M. Davidovic, T. Cajkovski, D. Cajkovski, V. Likar-Smiljanic, R. Biljic, U. Mioc, Z. Nedic, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 123.
- [76] J.D. Kim, Shigenobu Hayashi, Toshiyuki Mori, Itaru Honma, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 963.
- [77] M.M. Seepana, J. Pandey, A. Shukla, *Sep. Purif. Technol.*, 98 (2012) 193.
- [78] M. Tatsumisago, H. Honjo, Y. Sakai, T. Minami, *Solid State Ionics*, 74 (1994) 105.
- [79] S.D. Mikhailenko, S. Kakiaguine, J.B. Moffat, *Solid State Ionics*, 99 (1997) 281.
- [80] W. Xu, C. Lui, X. Xue, Y. Su, Y. Lv, W. Xing, T. Lu, *Solid State Ionics*, 171 (2004) 121.
- [81] C.W. Lin, R. Thangamuthu, C.J. Yang, *J. Membr. Sci.*, 253 (2005) 23.
- [82] A.S. Gomes, J.C.D. Filho, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 6246.
- [83] M. Watanabe, S. Nagona, K. Sanui, N. Ogato, *J. Power Sources*, 20 (1987) 327.
- [84] M.M. Coleman, P.C. Painter, *Prog. Polym. Sci.*, 1 (1995) 20.
- [85] F. Ahmad, E. Sheha, *J. Adv. Res.*, 4 (2013) 155.
- [86] C.W. Lin, R. Thangamuthu, P.H. Chang, *J. Membr. Sci.*, 254 (2005) 197.
- [87] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 256.
- [88] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 802.
- [89] S. Sang, J. Zhang, Q. Wu, Y. Liao, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7315.
- [90] S. Sang, Q. Wu, Z. Gan, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5065.
- [91] G.K. Prajapati, R. Roshan, P.N. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 1717.
- [92] R.A. Vargas, V.H. Zapata, E. Matallana, M.A. Vargas, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1699.
- [93] B. Chatterjee, P.N. Gupta, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 3355.
- [94] W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, M.W. Kadi, *Radiat. Phys. Chem.*, 81 (2012) 693.
- [95] U. Thanganathan, R. Bobba, *J. Alloys Compd.*, 540 (2012) 184.
- [96] F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes*, VCH Publishers Inc, New York, 1991.
- [97] C.C. Yang, S.J. Lin, S.T. Hsu, *J. Power Sources*, 122 (2003) 210.
- [98] S.A.M. Zobir, Z. Zainal, M. Z. Hussein, *Mat. Chem. Phys.*, 124 (2010) 477.
- [99] C.C. Li, J.H. Jean, *Mat. Chem. Phys.*, 94 (2005) 78.
- [100] R. Guo, C. Hu, B. Li, Z. Jiang, *J. Membr. Sci.*, 289 (2007) 191.
- [101] A.R. Polu, R. Kumar, K. V. Kumar, *Adv. Mat. Lett.*, 3 (2012) 406.

- [102] H. Aydin, M. Senel, H. Erdemi, A. Baykal, M. Tulu, A. Ata, A. Bozkurt, J. Power Sources, 196 (2011) 1425.
- [103] A.K. Doolittle, J. Appl. Phys., 22 (1951) 1471.
- [104] M.H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31 (1959) 1164.
- [105] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.-L. Souquet, "*Electrochimie des Solide*", Presse Universitaire de Grenoble, pp.401-406, 1994.
- [106] W. Kausman, Chem. Rev., 43 (1948) 219.
- [107] S. Guillot, Thèse de doctorat, université de Lille (France) 2009.
- [108] H.H. Girault, "*Electrochimie physique et analytique*", Presses polytechniques et universitaire Romand, pp. 441-447, 2007.
- [109] P. Tusseau, Techniques de l'Ingénieur, A.600 (1967).
- [110] C. Robert, Ph.D. Weast, "Handbook of chemistry and physics", 69TH Ed., pp. B: 103, 129, 130 and E: 42, (1988-1989).
- [111] A. Hammouche, J.P. Caire, N. Chelali, M. Boutahala, Electrochim. Acta, 42 (1997) 2511.
- [112] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*", 2^{ème} ed. New York, 2001.
- [113] S.S. Zhu, L.H. Tang, B. Yue, B.F. Lin, Acta Chem. Sin., 57 (1999) 533.
- [114] J. Maiti, N. Kakati, S. H. Lee, S. H. Jee, B. Viswanathan, Y. S.Yoon, J. Power Sources, 216 (2012) 48.
- [115] C.C. Yang, G.M. Wu, Mater. Chem. Phys., 114 (2009) 948.
- [116] J. Gong, C. Shao, Y. Pan, F. Gao, L. Qu, Mater. Chem. Phys., 86 (2004) 156.
- [117] A. Mahren, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhun, W.R.W. Daud, S.E. Iyuke, J. Membr. Sci., 327 (2009) 32.
- [118] J. Gong, R.N. Hua, Z.W. Xie, S.G. Wang, L.Y. Qu, J. Polym., 33 (2001) 377.
- [119] J. Gong, C.L. Shao, G.C. Yang, Y.Pan, L.Y. Qu, Chinese Chem. Lett., 15 (2004) 330.
- [120] M. Davidovic', T. Cajkovski, Ph. Colomban, U.B. Mioc, V. Likar-Smiljanic, D. Cajkovski, R. Biljic, Z. Nedic, Solid State Ionics, 176 (2005) 2881.
- [121] L. Li, L. Xu, Y. Wang, Mater. Lett., 57 (2003) 1406.
- [122] S. Zhong, X. Cui, S. Dou, W. Liu, Y. Gao, B. Hong, Electrochim. Acta, 55 (2010) 8410.
- [123] N. Li, C. Xiao, S. An, X. Hu, Desalination, 250 (2010) 530.

- [124] P.R. Somani, R. Marimuthu, A.K. Viswanath, S. Radhakrishnan, *Polym. Degrad. Stab.*, 79 (2003) 77.
- [125] L.M. Ai, W. Feng, J. Chen, Y. Liu, W. Cai, *Mater. Chem. Phys.*, 109 (2008) 131.
- [126] H.L. Lin, S.H. Wang, C.K. Chiu, T.L. Yu, L.C. Chen, C.C. Huang, T.H. Cheng, J.M. Lin, *J. Membr. Sci.*, 365 (2010) 114.
- [127] Z. Yue, J. Economy, C.L. Mangun, *Carbon*, 41 (2003) 1809.
- [128] J.R. Dyer, "*Applications of absorption Spectroscopy of Organic compounds*", Prentice-Hall of India, New Delhi, pp. 31, 1991.
- [129] P.N. Gupta, K.P. Singh, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 319.
- [130] D.H. Jung, S.Y. Cho, D.H. Peck. *J. Power Sources*, 118 (2003) 205.
- [131] Y. Yin, J. Fang, Y. Cui, K. Tanaka, H. Kita, K.I. Okamoto, *Polym.*, 44 (2003) 4509.
- [132] K. Karthikeyan, P. Vinatier, A. Levasseur, *Bull. Mater. Sci.*, 23 (2000) 179.
- [133] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, *J. Membr. Sci.*, 275 (2000) 127.
- [134] G. Gondivaraj, N. Baskaran, K. Shahi, P. Monoravi, *Solid State Ionics*, 76(1995)47.
- [135] X. Qian, N. Gu, Z. Cheng, X. Yang, E. Wang, S. Dong, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1829.
- [136] J. Jamnik, *Solid State Ionics*, 157 (2003) 19.
- [137] R.J. Sengwa, S. Sankhla, *Colloid. Polym. Sci.*, 285 (2007) 1237.
- [138] M. Higa, M. Sugita, S. Maesowa, N. Endo, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1445.
- [139] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 46 (2005) 10809.
- [140] A.K. Sahu, G. Selvarani, S.D. Bhat, S. Pitchumani, P. Sridhar, A.K. Shukla, N. Narayanan, A. Banerjee, N. Chandrakumar, *J. Membr. Sci.*, 319 (2008) 298.
- [141] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics*, 11 (1983) 91.
- [142] Q. Tang, K. Huang, G. Qian, B.C. Benicewicz, *J. Power Sources*, 229 (2013) 36.
- [143] U. Thanganathan, D. Dixon, S. L. Ghattly, B. Rambabu, *Int. J. hydrogen energy*, 37 (2012) 17180.
- [144] H. Gao, Q. Tian, K. Lian, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 874.
- [145] C.C. Yang, S.J. Lue, J.Y. Shih, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4458.
- [146] M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, C. Davidescu, G. Valse, P. Sfirloaga, *Rev. Roum. Chim.*, 55 (2010) 17.
- [147] M.N. Hyder, P. Chen, *J. Membr. Sci.*, 340 (2009) 171.
- [148] G.K. Prajapati, P.N. Gupta, *Physica B*, 406 (2011) 3108.
- [149] W. Wu, H. Tian, A. Xiang, *J. Polym. Environ.*, 20 (2012) 63.
- [150] P.D. Hong, J.-H. Chen, H.-L. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (1998) 2477.

- [151] J. Wu, M.J. Wang, J. P.W. Stark, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 102 (2006) 228.
- [152] Z.J. Bin, Z. P. Yan, M. Kai, H. Fang, C. G. Hua, W. X. Hui, *Sci China Ser B-Chem.*, 51(2008) 420.
- [153] Y. Liu, Y. Zhang, G. Ma, Z. Wang, K. Liu, H. Liu, *Electrochim. Acta*, 88 (2013) 519.
- [154] X. Tang, S. Alavi, *Carbohydr. Polym.*, 85 (2011) 7.
- [155] S. Zeng, S. Hu, S. Pan, G. Wu, W. Xu, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1408.
- [156] Q. Li, R. He, J.Q. Jensen, N.J. Bjerrum, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4896.
- [157] R.K. Ghavami, Z. Rafiei, S.M. Tabatabaei, *J. Power Sources*, 164 (2007) 934.
- [158] M. Minakshi, M. Ionescu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7618.
- [159] G.Q. Zhang, X.G. Zhang, *Solid State Ionics*, 160 (2003) 155
- [160] D. Qu, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1527.
- [161] K. Pandey, N. Lakshmi, S. Chandra, *J. Power Sources*, 76 (1998) 116.
- [162] C. Justin Raj, K.B.R. Varma, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 649.
- [163] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, A. Hadj Mebarek, *Solid State Ionics*, 256 (2014) 68.

ملخص

هذا العمل يخصص دراسة خواص الكحول المتعدد الفينيل (PVA) ككهروليت ناقل بروتوني في الحالة الصلبة. الناقلية الكهربية لهذا الكهروليت تم تحسينها بواسطة رفع تركيز حاملات الشحن المتحركة (H^+) تحت رطوبة نسبية مراقبة. تم تحقيق هذا بإضافة أحماض غير عضوية مثل حمض الفوسفوتنغستيك (PWA) و/أو حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) إلى PVA. المركب ذي التركيب المثالي PVA-PWA(40 wt.%)- H_3PO_4 (40 wt.%) يتميز بناقلية كهربية عالية جدا تصل قيمتها إلى $1,8 \cdot 10^{-2} S \text{ cm}^{-1}$ تحت $HR = 100\%$, هذا المركب استعمل بنجاح ككهروليت بروتوني في بطارية Zn/MnO_2 صلبة تماما مقدما خواص كهربية متميزة (70 Ah kg^{-1} و 120 Wh kg^{-1}). إلا أن الكمية الكبيرة الكبيرة المضافة من الحمض إلى PVA قد تولد تآكل القطب السالب. لمعالجة هذه المشكلة، تم دراسة مركب يحتوي على الملدنات (EG) وكمية قليلة من الحمض (PVA-EG(45 wt.%)- H_3PO_4 (5 wt.%)). هذا الأخير أثبت خواص ميكانيكية وكهربية ملائمة لاستعماله ككهروليت بروتوني في بطارية صلبة تماما. هذه البطاريات Zn/MnO_2 تتميز بسعة قدرها 200 Ah kg^{-1} و طاقة نوعية تساوي 286 Wh kg^{-1} .

Résumé

Ce travail vise l'étude des performances d'un électrolyte solide conducteur protonique à base de PVA. La conductivité électrique de cet électrolyte a été améliorée par l'augmentation de la concentration en porteurs de charges mobiles (H^+) sous HR contrôlée. Ceci est effectué par l'association au PVA des acides minéraux tel que PWA et/ou H_3PO_4 . Le complexe de composition optimale PVA-PWA(40 wt.%)- H_3PO_4 (40 wt.%) présente une conductivité protonique très élevée ($1,8 \cdot 10^{-2} S \text{ cm}^{-1}$ à $HR = 100\%$) ainsi, son application en tant qu'électrolyte permet d'avoir des générateurs électrochimiques de performances remarquables (70 Ah kg^{-1} et 120 Wh kg^{-1}). Cependant, la quantité importante d'acide associé au PVA engendre une corrosion de l'électrode négative. Afin de surmonter ce problème, un complexe contenant un plastifiant (EG) et une faible quantité d'acide (PVA-EG(45 wt.%)- H_3PO_4 (5 wt.%)) a été étudié. Ce dernier complexe a montré des propriétés mécaniques et électriques ($5,2 \cdot 10^{-3} S \text{ cm}^{-1}$ à $HR = 100\%$) adéquates à son utilisation dans les générateurs "tout-solide". Ces cellules Zn/MnO_2 sont caractérisées par une capacité de 200 Ah kg^{-1} et une énergie spécifique de 286 Wh kg^{-1} .

Abstract

This work aims to study the performances of solid state protonic electrolyte PVA-based. The ionic conductivity of this electrolyte has been improved by the increase of the concentration of mobile charge carriers (H^+) at controlled RH. This can be realised by the association to the PVA mineral acids such as PWA and/or H_3PO_4 . The complex of optimal composition PVA-PWA(40 wt.%)- H_3PO_4 (40 wt.%) presents a very high protonic conductivity ($1.8 \cdot 10^{-2} S \text{ cm}^{-1}$ at $RH = 100\%$) so their application as electrolyte allows for all solid state cells with best performances (70 Ah kg^{-1} et 120 Wh kg^{-1}). However, the important quantity of acid associated to PVA generates a corrosion of the negative electrode. In order to surmount this problem, a complex containing a plasticizer (EG) and a small amount of acid (PVA-EG(45 wt.%)- H_3PO_4 (5 wt.%)), has been studied. The latter complex showed mechanicals and electrical properties ($5.2 \cdot 10^{-3} S \text{ cm}^{-1}$ to $RH = 100\%$) appropriate to its use in "all-solid" cells. These cells Zn/MnO_2 are characterized by a capacity of 200 Ah kg^{-1} and a specific energy of 286 Wh kg^{-1} .

Keywords:

Solid electrolyte, PVA, phosphotungstic acid, plasticizer, protonic conductivity, impedance spectroscopy.