

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N° :.....



DOMAINE : Science de la matière
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Par:

LAMICHE Nihal

LADJAL Messaouda

Intitulé

**Etude des performances électriques d'un électrolyte
en multicouches à base de PVA**

Soutenu devant le jury composé de:

L. Telli	Pr	Université de M'sila.	Président
Z. Gharnout	MCA	Université de M'sila.	Rapporteur
Z. Bakour	MCB	Université de M'sila.	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022

Dédicace

Un rêve qui se réalise grâce à Allah le tout puissant, ce mémoire est enfin achevé.

Je dédie ce travail à:

- ♥ *Ma chère mère **Soltana**, symbole de l'amour et d'affection, celle qui m'a toujours encouragé.*
- ♥ *Mon cher père **Moussa** que Allah lui fasse miséricorde et qui m'attend ces instants pour partager mes joies.*
- ♥ *Mes sœurs, Mes frères et tous les membres de ma famille.*
- ♥ *Mon directrice de mémoire: ^{Mlle} Gharnout Zahia.*
- ♥ *Mes amis, ainsi qu'à tous les étudiants de ma promotion.*

NIHAL

DEDICACE

*Je dédie ce travail à mes deux étoiles qui briller dans mon ciel
pour éclairer mon chemin «mes parents : Thamer, Nadjma»*

*A la source de tendresse, de bonheur et d'amour «mes sœurs :
Farida, Samira Sabah, Aicha, Abir, Samia»*

*A ceux qui me prennent la main «mes frères : Meloud, Youcef,
Mourad, Omar»*

*A mes anges «Ahmad, Amira, Rahma, Tamer, Malak, khadija,
salsabil, Doàa , Qouds, Nadjma Norsin, Mehammed, Soudjeud»*

*A toute la famille, Mes professeurs, Toute ma promotion, les
amies surtout: Ilhame, Nihal, Wissal, Saida, Lamya, Nahid»*

A Mon directrice de mémoire « Gharnout Zahia»

Messaouda

Remerciements



Merci à Allah qui nous a donné la volonté, la santé et la patience d'achever ce travail durant toutes les longues années d'études afin que nous puissions arriver là.

Nos plus-vis remerciements à notre directrice de mémoire: Mlle GHARNOU Zahia, qui a proposé le sujet et a le dirigé avec beaucoup de rigueur et de patience, aussi bien pour ses conseils précieux, ses encouragements, les corrections et les relectures de ce manuscrit. C'est un honneur pour nous d'avoir travaillé avec elle. Merci.

Nous remercions également chaleureusement le professeur Mr TELLI Laid pour ses qualités scientifiques, ses conseils et ses encouragements. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour avoir accepté de présider ce jury, qu'il trouve ici l'expression de notre profond respect.

A Mme Bakour Zolikhia, qui a accepté d'examiner et juger notre travail, nous lui exprimons nos sincères remerciements.

Nous tenons à remercier toutes les équipes du laboratoire des matériaux inorganiques.

Nous remercions également nos familles qui se sont consacrées à leur tâches avec dévouement et patience et ceci tout le long de nos études.

Merci pour avoir fait de nous ce que nous sommes aujourd'hui.

Nos sincères remerciements vont également à tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail. Que tous/toutes, trouvent ici nos parfaites salutations.

Merci



Table des matières

Introduction	01
Chapitre I. Synthèse bibliographique sur les membranes échangeuses d'ions	03
I.1. Généralités	03
I.2. Les membranes échangeuses d'ions	04
I.3. Classification des membranes échangeuses d'ions.....	04
I.3.1. Membranes monopolaires	04
a) Les membranes échangeuses de cations (MEC).....	04
b) Les membranes échangeuses d'anions (MEA).....	05
I.3.2. Membranes bipolaires	06
I.4. Propriétés des membranes échangeuses d'ions	07
I.4.1. Une bonne perméabilité sélective (perm-sélectivité)	07
I.4.2. Une faible résistance électrique	07
I.4.3. Une bonne stabilité chimique	07
I.4.4. Un faible coût	08
I.5. Fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions	09
I.6. Préparation des membranes	09
I.6.1. Membranes échangeuses d'ions homogènes	09
I.6.2. Préparation de membranes bipolaires	10
I.7. Membrane échangeuse de protons	11
I.8. Membrane polymère à base de PVA	12
I.9. Mécanismes de conduction protonique	15
I.9.1. Mécanisme de Grotthuss.....	16
I.9.2. Mécanisme véhiculaire.....	16
Chapitre II. Protocole experimental.....	17
II.1. Préparation des membranes à base de PVA	17
II.1.1. Membranes monopolaires	17
a) Membranes monopolaire PVA-H ₂ SO ₄	17
b) Membranes monopolaire PVA-KOH.....	17

II.1.2. Membranes bipolaires KOH-PVA-H ₂ SO ₄	18
a) Méthode de coulage.....	18
b) Méthode d'assemblage.....	18
II.2. Méthodes de caractérisation	19
II.2.1. Diffraction des rayons X	19
a) Principe	19
b) Conditions d'enregistrements.....	21
II.2.2. Spectrométrie infra rouge à transformé de Fourier.....	21
a) Principe.....	21
b) Conditions d'enregistrements.....	22
II.2.3. Etude hygrométrique des échantillons.....	22
II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	23
a) Principe.....	23
b) Conditions d'enregistrements.....	25
II.3. Réalisation des piles Zn/MnO ₂	26
II.4. Caractérisation électrochimique.....	27
II.4.1. Chronopotentiométrie.....	27
a) Principe	27
b) Conditions d'analyse	27
Chapitre III. Résultats et discussion.....	28
III.1. Caractérisation par DRX.....	28
III.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	29
III.3. Mesure de la conductivité électrique.....	31
III.4. Evolution de la conductivité ionique en fonction de l'humidité relative.....	32
III.5. Effet de la température sur la conductivité ionique	35
III.6. Etude électrochimique	38
III.6.1. Décharge galvanostatique.....	38
Conclusion.....	40
Références.....	41

Introduction

Introduction

La fin du XXème siècle a été marquée par un développement très important dans le domaine des membranes neutres ou fonctionnalisées, qui peuvent être d'origine minérale ou organique. Cette approche est actuellement au cœur de plusieurs procédés industriels de production ou de traitement des eaux et d'effluents, de fractionnement de mélanges de natures différentes (agroalimentaire, réactionnels tel que: l'électrodialyse à membrane classique, l'électrodialyse à membrane bipolaire, l'osmose inverse, la nanofiltration, la microfiltration...) et dans le secteur de production de l'énergie électrique (batteries tout-solide, piles à combustible). Les membranes échangeuses d'ions constituent une famille de séparateurs en plein essor et en adaptation permanente aux évolutions des besoins industriels grâce aux avancées technologiques dans la synthèse, la modification et la mise en forme des polymères.

Les générateurs électrochimiques classiques utilisent un seul électrolyte concentré à base d'un acide ou d'une base. Dans ce type de générateurs seulement l'une des électrodes peut être utilisée dans des conditions favorables. En effet, généralement l'électrode positive est performante en milieu acide, alors que l'électrode négative souffre dans ce milieu de sérieux inconvénients qui limitent ces performances. Cependant en milieu fortement alcalin, l'électrode négative fonctionne correctement mais le comportement de l'électrode positive est insuffisant. Afin de pallier cette limitation, une solution consiste à remplacer l'électrolyte liquide conventionnel de la cellule électrochimique par utilisation d'un anolyte à pH différent de celui du catholyte. Ceci pourrait permettre d'améliorer considérablement les performances de ce type de générateurs. Dans ce contexte, nous nous sommes orientés vers la réalisation de générateurs électrochimiques dont les électrodes, positive et négative, plongent dans des solutions de pH très différents. Ceci exige la séparation des deux compartiments par une membrane qui perméable uniquement à la migration des porteurs de charges (proton : H^+ et OH^-).

Les membranes à base de polymères conducteurs protoniques, tel que l'alcool polyvinylique (PVA), sont à l'heure actuelle un des verrous majeurs de différentes applications, en particulier, dans le domaine des générateurs électrochimiques. Ceci est dû aux bonnes propriétés électriques, mécaniques et séparatives de ces membranes tout au long de leur utilisation. Dans ce cadre, nous avons étudiés deux types de membranes : mono-polaires (PVA-H₂SO₄ et PVA-KOH) et bipolaire (KOH-PVA-H₂SO₄). La recherche d'une membrane bipolaire dont les propriétés électriques, mécaniques et hygroscopiques appropriées à son utilisation dans le domaine des batteries, fait l'objet de cette mémoire.

Ce manuscrit de mémoire est organisé, en plus d'une introduction et d'une conclusion, en trois chapitres :

Le premier chapitre est entièrement consacré à une synthèse bibliographique sur les membranes échangeuses d'ions où nous avons rappelé quelques généralités sur elles: définition, classification, principe de fonctionnement et méthodes de préparation. Il décrit également les membranes échangeuses de protons et les mécanismes de conduction protoniques ces électrolytes.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons en détail le protocole expérimental où il y est décrit : la préparation des échantillons, les techniques de caractérisation et le mode de préparation des générateurs utilisés dans l'étude électrochimique.

Le troisième et dernier chapitre décrit les principaux résultats de l'élaboration de différentes membranes à base du PVA et leur caractérisation par des méthodes physiques, optiques et électrochimiques.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les membranes échangeuses d'ions

I.1. Généralités

La séparation par membrane est fondée sur le concept du déplacement sélectif de certains composants à travers une membrane, composants sur lesquels, il faut appliquer une force. Dans un système de séparation par membrane, l'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même.

Une membrane est une barrière, de très faible épaisseur à travers laquelle on fait passer, de manière sélective, des espèces solvatées ou séchés, sous l'effet d'une force d'entraînement. Cette dernière diffère selon le procédé de séparation : cela peut être la gravité, la pression, un gradient de concentration, ou un champ électrique [1-3].

Il existe deux grandes catégories de matériaux membranaires : les membranes (à l'état solide) minérales (céramiques ou verres) et les membranes organiques (polymères) ; les membranes minérales sont majoritairement fabriquées en matériau céramique. Ces membranes présentent l'avantage de posséder une grande résistance mécanique, chimique et thermique néanmoins, elles présentent l'inconvénient d'être cassantes et d'un coût relativement élevé [3,4].

Les membranes organiques sont à base de polymères synthétiques ou naturels. Elles ont un coût 10 fois inférieur à celui des membranes minérales. Elles sont plus flexibles et possèdent une tenue mécanique moins importante mais une meilleure maniabilité [3]. La flexibilité des membranes organiques permet de les élaborer sous forme de géométrie complexe permettant la satisfaction des exigences expérimentales [3,4].

Ainsi, les membranes peuvent être utilisées dans le domaine de l'électrochimie en tant qu'électrolyte. En effet, la membrane électrolyte est un composant de base d'une cellule électrochimique en particulier dans une pile à combustible à membrane échangeuse de proton. Cette membrane est un film mince de polymère, son rôle principal est d'assurer la conduction des ions entre les deux électrodes tout en assurant l'isolation électronique entre celles-ci afin d'éviter tout court-circuit éventuel de la cellule.

I.2. Les membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) appelée aussi membranes perméables aux ions ou membranes ioniques, introduites par Juda et al. en 1950 [5]. Elles sont des films insolubles qui agissent comme une barrière à perméabilité sélective entre deux compartiments qu'ils séparent. Elles contiennent des ions fixes et d'autres mobiles [6,7]. Les ions mobiles peuvent être substitués de manière stœchiométrique par d'autres ions de même charge lorsque la membrane est au contact avec une solution d'électrolyte (échange ionique), ou transférés d'un compartiment à l'autre sous l'effet d'une force de transfert, généralement un gradient de potentiel électrique ou/et chimique.

I.3. Classification des membranes échangeuses d'ions :

En fonction de la nature et de la répartition des groupes échangeurs qu'elles portent, les membranes échangeuses d'ions peuvent être classées en deux catégories : les membranes monopolaires et les membranes bipolaires [6-9].

I.3.1. Membranes monopolaires

Les membranes monopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions ; elles peuvent être cationiques ou anioniques.

a) Les membranes échangeuses de cations (MEC)

Elles portent des groupes chargés négativement greffés sur une matrice polymère. Selon la facilité de ces groupes à échanger les ions mobiles de charge positive (les cations), les MEC sont des membranes à caractère «acide fort» ($-\text{SO}_3^-$ par exemple), actives sur un très large domaine de pH ou «acide faible» ($-\text{CO}_2^-$; $-\text{PO}_3^{2-}$; $-\text{HPO}_2^-$), dont l'activité d'échange est fonction du pH en raison du pKa des groupes fixés. Le caractère hydrophile de la membrane dépend en partie de la nature des sites échangeurs. Le nombre de mole de sites d'échange par unité de masse de membrane sèche reflète la capacité d'échange du matériau membranaire.

Les cations mobiles (contre ions) sont transférés à travers la MEC alors que les anions de même signe que les sites fonctionnels (co-ions) sont exclus de la membrane, du moins pour des concentrations en électrolyte relativement faibles (domaine d'exclusion de Donnan). Les MEC ont fait l'objet de nombreuses représentations

structurales. Celles que nous avons mises en avant dans la figure I.1 illustrent le caractère homogène ou hétérogène d'une MEC. On peut alors concevoir que pour une même capacité d'échange, le matériau homogène (a) aura une meilleure conductivité électrique que le matériau hétérogène (b).

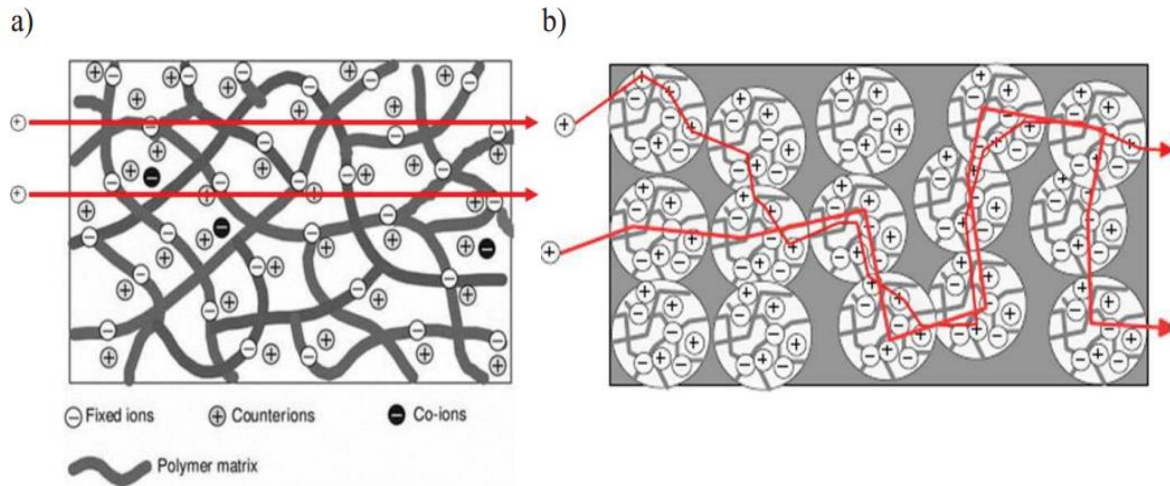


Figure I.1 : Représentation d'une MEC de structure a) homogène ou b) hétérogène [7,10].

b) Les membranes échangeuses d'anions (MEA)

Elles portent des groupes chargés positivement. Comme pour les MEC, selon la facilité de ces groupes à échanger les ions mobiles de charge opposée (les anions), les MEA sont à caractère «base forte» ($-\text{NH}_3^+$ par exemple) ou «base faible» ($-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NRH}^+$, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$). Dans ce dernier cas, l'activité de l'échange ionique dépendra aussi du pH en raison du pK_a des groupes fonctionnels.

Les membranes échangeuses d'ions peuvent être homogènes ou hétérogènes [6]. Les membranes hétérogènes sont constituées de fines particules colloïdales échangeuses d'ions, réparties dans un liant inerte comme du polyéthylène, une résine phénolique ou du polychlorure de vinyle. Les membranes hétérogènes contiennent souvent plus de 65% en masse de particules échangeuses d'ions, et souffrent donc d'un taux de gonflement élevé. Les membranes homogènes sont obtenues par polymérisation directe de monomères fonctionnels ou en fonctionnalisant des films de polymères, c'est-à-dire en y fixant des groupements fonctionnels, par voie chimique ou radiochimique. Les groupements fonctionnels sont identiques, que les membranes soient hétérogènes ou homogènes.

La plupart des membranes échangeuses d'ions pratiques sont plutôt homogènes et composées de films de polymères d'hydrocarbures ou de fluorocarbures hébergeant les groupes ioniques [6].

I.3.2. Membranes bipolaires

Les membranes bipolaires (BM) sont connues depuis les années 1950 [11] et ont suscité un regain d'intérêt au cours de la dernière décennie. Elles sont généralement composées d'un assemblage de deux couches : une couche échangeuse de cations et une couche échangeuses d'anions [12,13], ou d'une seule couche dans laquelle une ou deux faces sont convenablement modifiées [14]. Des assemblages de BM multicouches sont également connus [15]. Cette disposition particulière conduit à de nombreuses propriétés intéressantes telles qu'une sélectivité élevée aux ions monovalents [15,16], l'effet de rectification [14,17] et la séparation de l'eau [17–19].

Le seul transfert désiré est celui des molécules d'eau en vue d'une réaction dans la jonction bipolaire de la membrane dans laquelle l'eau est séparée en ions hydroxyles et en protons. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau pénètre dans la zone interfaciale de la membrane et se dissocie en ion H^+ et OH^- . Ceux-ci sont alors respectivement extraits par les faces échangeuses de cations et d'anions figure I.2.

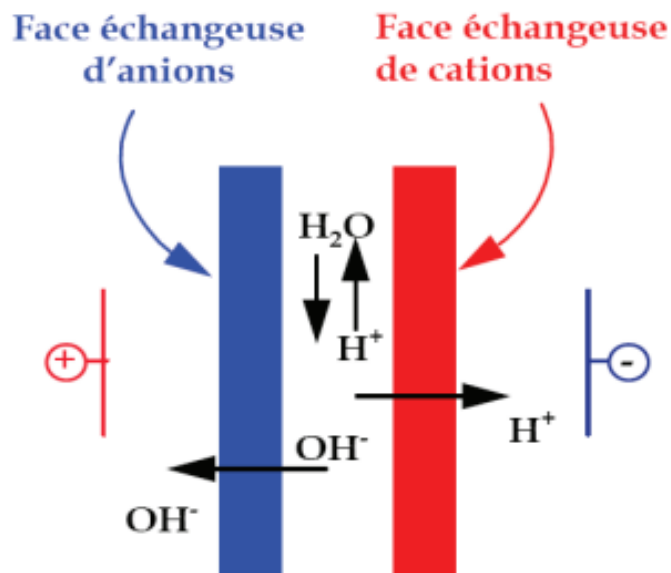


Figure I.2 : Schéma d'une Membrane bipolaire [20].

I.4. Propriétés des membranes échangeuses d'ions :

Les propriétés des membranes échangeuses d'ions sont déterminées par différents paramètres, tels que la densité du réseau de polymère, le caractère hydrophobe ou hydrophile de la matrice polymère, le type et la concentration des charges fixes dans le polymère, et la morphologie de la membrane elle-même [7,21].

Les propriétés les plus souhaitables pour les membranes échangeuses d'ions sont les suivantes :

I.4.1. Une bonne perméabilité sélective (perm-sélectivité) :

La membrane doit être perméable aux seuls contre-ions dans le domaine le plus large des concentrations en électrolyte de la solution externe. Le schéma I.1 indique que la perm-sélectivité dépend à la fois du taux de réticulation et de la nature et de la concentration des sites fonctionnels.

I.4.2. Une faible résistance électrique :

Dans les cellules électrochimiques, la résistance électrique totale est presque essentiellement due aux membranes. Ainsi, pour diminuer au maximum la dépense énergétique, la résistance électrique des membranes doit être la plus faible que possible.

Cette résistance électrique dépend des caractéristiques de la membrane (capacité d'échange, taux de réticulation et structure (homogène ou hétérogène)) mais aussi de la concentration de et de la nature (valence et taille) des ions des solutions électrolytiques en contact avec la membrane.

I.4.3. Une bonne stabilité chimique :

Suivant les applications, la membrane peut se trouver au contact de milieux agressifs tels que des acides, des bases ou des solutions oxydantes. Dans la mesure du possible, les fabricants ont mis sur le marché des membranes dont la composition du matériau leur a conféré une meilleure stabilité lors de leur utilisation dans des conditions opératoires limites (stable pour un grand domaine de pH). Par exemples les membranes type polyamide et les membranes type polysulfone et perfluorées sont connues par leur grande stabilité thermique et chimique.

I.4.4. Un faible coût

Sachant qu'une MEI est un objet technologique destiné à être installé en grandes dimensions pour des applications industrielles. La majeure partie des investissements de maintenance des procédés membranaires est consacrée au remplacement des membranes qui est souvent onéreux à cause du coût d'achat des membranes auquel vient s'ajouter la perte de productivité suite à l'arrêt de l'installation. Pour ce fait, les industriels s'efforcent non seulement à réduire les coûts de fabrication mais aussi à améliorer la tenue, la durée de vie et les résistances mécanique et chimique de ces membranes. Toutefois, le choix réduit des polymères constituant les membranes limite souvent ces progrès.

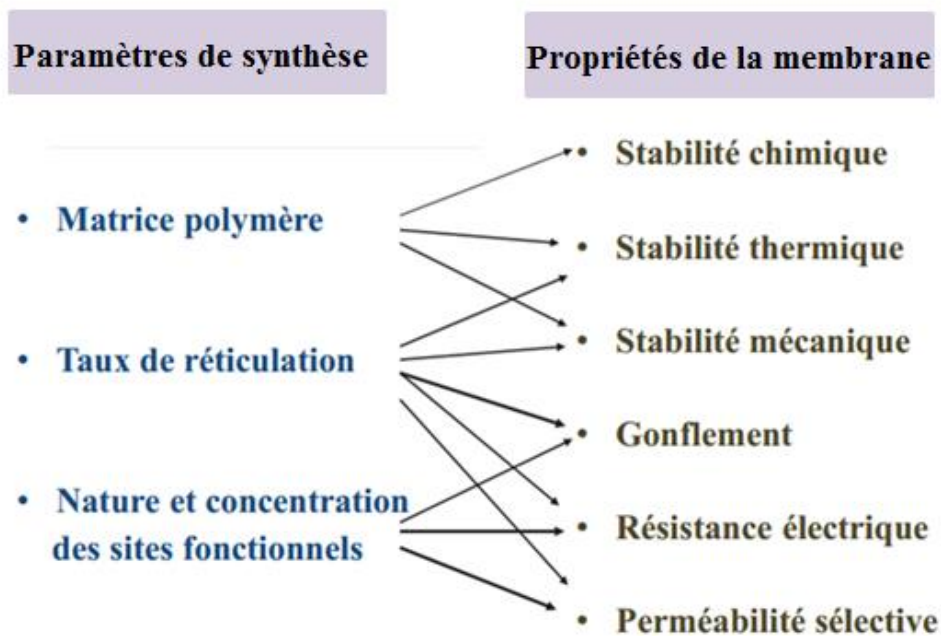


Schéma I.1 : Relations entre les paramètres de synthèse et les propriétés d'une MEI.

Le schéma I.1 montre que les MEI devraient être synthétisées selon l'application, de la membrane, visée. Ainsi, pour le dessalement ou la potabilisation des eaux saumâtres, la résistance électrique et le coût sont les paramètres majeurs. Pour un traitement de solutions acides issues de l'électrometallurgie, la stabilité chimique est aussi à prendre en compte. Pour la reconcentration de solutions, la teneur en eau (gonflement) devra être bien maîtrisée.

I.5. Fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions

Lorsque la membrane est au contact d'une solution d'électrolyte, les ions peuvent traverser la membrane ou sont arrêtés selon la nature des groupements fixes. Les ions échangeables sont de signe opposé au groupe fonctionnel fixé sur le matériau et peuvent circuler de site en site (figure I.3) [22].

Les groupes fonctionnels sont appelés ions fixés : les ions de même signes, les co-ions, sont normalement rejetés de la membrane par répulsion électrostatique mais une forte concentration de la solution au contact de la membrane amène parfois certains d'entre eux à tout de même y pénétrer.

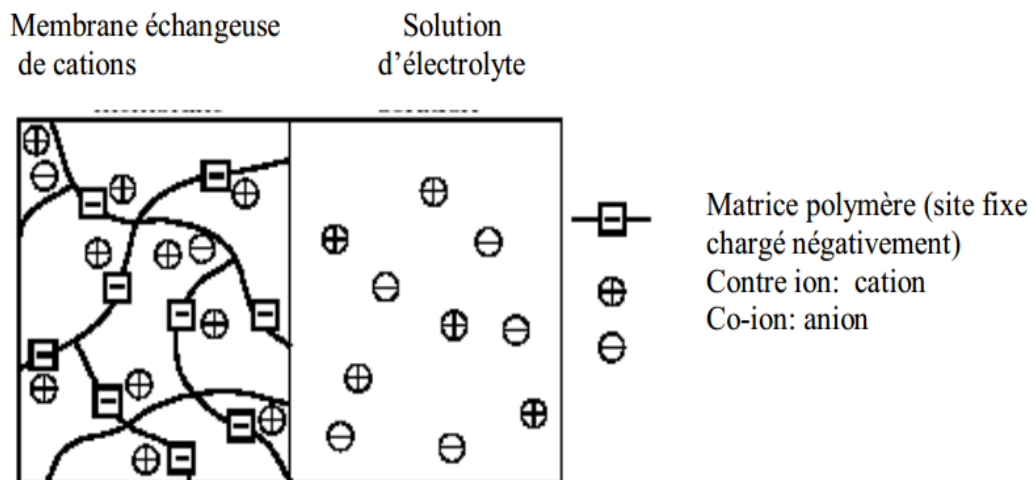


Figure I.3 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations.

I.6. Préparation des membranes

I.6.1. Membranes échangeuses d'ions homogènes

Pour préparer des membranes échangeuses d'ions homogènes, diverses approches sont disponibles pour introduire des groupes ioniques. Ces approches peuvent être classées en trois catégories en fonction des matières premières [6,23].

a) A partir d'un monomère contenant un fragment qui est ou peut être constitué de groupes échangeurs anioniques ou cationiques, susceptible d'être copolymérisé avec un monomère non fonctionnalisé pour éventuellement former une membrane échangeuse d'ions.

b) A partir de film de polymère, qui peut être modifié en introduisant des caractères ioniques soit directement par greffage d'un monomère fonctionnel ou indirectement par greffage d'un monomère non fonctionnel suivi d'une réaction de fonctionnalisation.

c) A partir des polymères ou mélanges de polymères en introduisant des fractions anioniques ou cationiques, puis en dissolvant le polymère et en le coulant en un film.

Si la membrane est préparée à partir de monomère styrène et le divinylbenzène est le matériau de départ neutre le plus couramment utilisé pour une membrane échangeuse d'ions traditionnelle de type hydrocarbure à usage industriel, à partir de laquelle une membrane échangeuse d'anions fortement basique est généralement préparée en deux étapes, la chlorométhylation et l'amination quaternaire et la membrane échangeuse de cations préparée par sulfonation. Il existe de nombreuses références dans la littérature pour la préparation de membranes échangeuses d'ions homogènes utilisant un tel procédé [6, 21,23-26].

I.6.2. Préparation de membranes bipolaires

La membrane bipolaire peut être réalisée par de nombreuses méthodes [27,28]. Les membranes bipolaires ont été préparées en collant ensemble, avec de la chaleur et de la pression ou avec une pâte adhésive, deux membranes constituées de résines échangeuses d'ions de charges opposées dans une matrice inerte [29]. Des membranes échangeuses d'anions et de cations ont également été fusionnées par chaleur et pression pour former des membranes bipolaires [30]. L'application d'une pâte de polyélectrolyte anionique sur une membrane cationique, qui est ensuite durcie pour donner une membrane bipolaire, a été décrite [27]. En outre, des membranes bipolaires à partir d'une seule feuille de matériau polymère, qui est sélectivement fonctionnalisée d'un côté pour donner une sélectivité cationique et de l'autre côté pour donner une sélectivité anionique, ont été préparées [31].

Cependant, la méthode la plus attrayante pour préparer une membrane bipolaire est la méthode de coulée. La membrane bipolaire avec une bonne résistance mécanique, une capacité de fonctionnement à une densité de courant élevée, une perm-sélectivité élevée, une faible chute de potentiel et des propriétés stables a été préparée par cette méthode, ce qui a permis la commercialisation de la technologie de fractionnement de l'eau en utilisant une membrane bipolaire [32].

I.7. Membrane échangeuse de protons

Une membrane échangeuse de protons (PEM, pour l'anglais : Proton Exchange Membrane), est une membrane polymère ionique, porteuse de donneurs de proton, généralement les groupements sulfoniques, les groupes phosphoniques et les sels d'ammonium quaternaire. Ces groupements sont des sources de protons couramment utilisées dans les membranes polymères [33,34]. Le transport de la charge positive à travers la membrane, de l'anode vers la cathode, se fait par le biais des protons. En effet, dans ce type d'électrolyte, seuls les ions hydrogène (protons) sont mobiles et libres de transporter la charge positive à travers la membrane. La conductivité protonique de la membrane dépend de la température, de la concentration, de la force des groupes acides et de l'hydratation de la membrane [35].

Les matériaux polymères les plus étudiés et utilisés comme membrane pour piles à combustible sont des perfluorosulfonées PFSA tel que le Nafion[®], développé par DuPont de Nemours (Figure I.4) qui constitue la référence actuelle [36]. La membrane possède dans sa structure polymérisée des groupements acides échangeurs de protons (d'où leur nom Proton Exchange Membrane). Généralement des terminaisons $-SO_3H$ ou $COOH$ [34,37,38] permettent le transfert des protons de l'anode vers la cathode. Ainsi, cette membrane présente une conductivité protonique élevée de l'ordre de $10^{-1} S cm^{-1}$ dans les meilleures conditions [39], une grande stabilité électrochimique et une bonne tenue mécanique. Cependant, leur conductivité devient médiocre lorsque leur hydratation devient insuffisante à des températures trop élevées. Par ailleurs, les membranes Nafion[®] sont perméables au méthanol : phénomène qui conduit au "cross-over" de la membrane, c'est-à-dire à la formation de CO_2 et d'eau à la cathode, par oxydation, sans fournir de courant [35]. Leur fabrication est particulièrement dispendieuse ($\sim 800 \$/m^2$), et la chimie du fluor est très contraignante et va à l'encontre des mesures actuelles nécessaires à la préservation de l'environnement.

Le déficit actuel est donc de trouver un remplaçant au polymère Nafion, qui posséderait ses avantages, mais pas ses inconvénients [35].

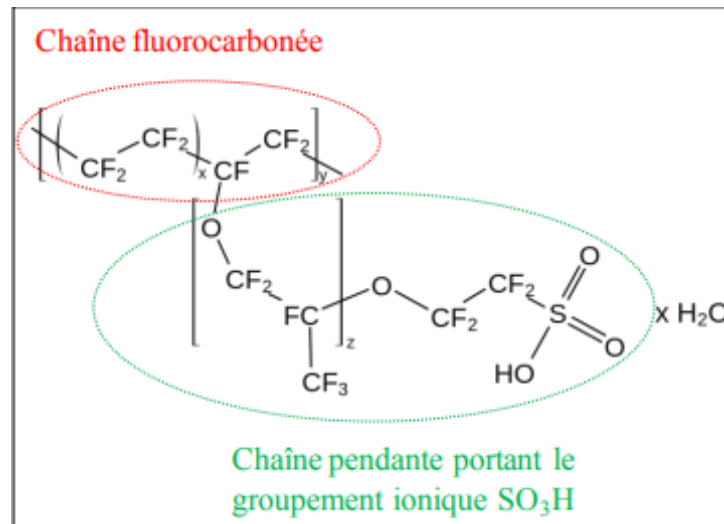


Figure I.4 : Structures chimique de la membrane, Nafion [40].

Ainsi de nouvelles membranes conductrices protoniques ont donc été activement recherchées dans les dernières décennies afin de présenter une alternative au Nafion[®]. Parmi tous les candidats potentiels, celui qui répond mieux aux exigences est le poly (alcool vinylique) (PVA).

La mise au point de nouveaux systèmes répondant à l'ensemble des critères de ces membranes demande au préalable une compréhension des mécanismes de conduction protonique que nous allons exposer brièvement dans les paragraphes suivants.

I.8. Membrane polymère à base de PVA

Pour cette étude le choix de l'électrolyte c'est porté sur des membranes à base d'alcool polyvinylique (noté par l'abréviation PVA) puisqu'il est soluble dans l'eau, non toxique, non chargé et de faible coût, il est utilisé dans de nombreuses applications dans différents domaines.

L'alcool polyvinylique (noté par l'abréviation PVA pour polyvinyl alcohol en anglais) a été découvert par les scientifiques allemands Hermann et Haehnel en 1924 [41]. Il s'agit d'un polymère hydroxylé, formé d'une chaîne principale de carbone attachée au groupement hydroxyle, de structure (CH₂-CH-OH)_n [42,43] (Figure I.5). Ainsi, Il a un point de fusion de 230 °C et une température de transition vitreuse de 85°C pour les nuances entièrement hydrolysées [41,44]. Puisqu'il est soluble dans l'eau, non toxique, non chargé et de faible coût, il est utilisé dans de nombreuses applications.

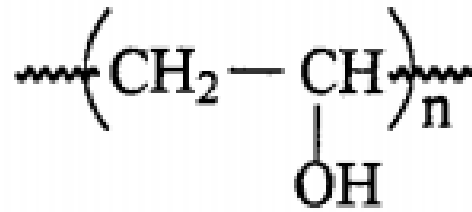


Figure I.5 : Structure chimique de PVA [43].

Ainsi, Le PVA est l'un des polymères qui possède des propriétés importantes telles qu'une bonne capacité de formation de films, une excellente stabilité thermique et mécanique et une capacité de réticulation chimique favorable et un coût de production relativement faible [45-48]. Cependant, en termes de propriétés électriques, le PVA est un mauvais conducteur de protons que les membranes Nafion en raison de l'absence d'ions chargés négativement. En effet, sa conductivité, à sec, est de l'ordre de $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ [49,50,51]. Cette conductivité est très insuffisante pour une éventuelle utilisation du PVA pur en tant qu'électrolyte des cellules électrochimiques "tout-solide". Pour cette raison, le PVA doit être modifié par l'incorporation de sources de protons qui est une meilleure option pour améliorer sa conductivité protonique et son hydrophilicité [52-55].

D'autre part, l'existence des fonctions hydroxyles permet, comme pour le PVA, de nombreuses modifications chimiques. Ces groupements OH peuvent être la source de liaisons hydrogènes engendrant la formation de complexes ou de membranes du polymère avec des acides minéraux ou des sels [48,56-59]. Ces complexes sont susceptibles d'avoir une conductivité ionique nettement supérieure à celle du polymère pur. La modification de la matrice PVA contribuera à améliorer la conductivité des membranes à base de PVA. Selon des études antérieures, les membranes à base PVA ont été modifiées par trois méthodes différentes : la copolymérisation par greffage [60], la réticulation physique et chimique [61], et le mélange de polymères [62]. Ces types de modifications permettront d'améliorer les propriétés physicochimiques des membranes PVA et conduiront ainsi à leur application importante dans les dispositifs électrochimiques comme les piles à combustible.

Ainsi, Les propriétés électriques du PVA peuvent être améliorées convenablement par l'addition de dopants (acides ou bases) [55,63-66]. Ce dopage a pour but d'augmenter la concentration en ion mobile (H^+ , OH^-) dans la matrice polymère. Dans ce cadre, de nombreuses études ont été orienté vers la formation des complexes ou des membranes à base de matrice en PVA et de charge minérale tel que : l'hydroxyde de potassium [65-68], l'acide orthophosphorique [63,69,70] et l'acide sulfurique [71-73].

L'acide sulfurique H_2SO_4 , est un acide minéral fort qui possède une conductivité électrique élevée en raison d'un mécanisme intra-moléculaire de commutation de protons, son incorporation dans un système polymère devrait améliorer ses performances électriques [73,74]. De nombreuses études ont été orienté vers le développement de nouveau type d'électrolyte polymère acide (ou membrane) à base de PVA et d'acide sulfurique. Ils ont montré que ces membrane électrolytiques solides présentent une conductivité protonique, à température ambiante, relativement élevée (de l'ordre de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), des propriétés mécaniques en particulier la flexibilité du design convenables et à moindre coût [71-73]. Ils ont également démontré qu'il s'agissait d'un électrolyte polymère potentiel pour les cellules Mg/MnO_2 [73], Na/MnO_2 [72] et Zn/MnO_2 [71]. Néanmoins, ces cellules souffrent de sérieux inconvénients liés principalement à la présence de l'acide dans l'électrolyte. En effet, il engendre une corrosion des électrodes en particulier de l'électrode négative en contact avec l'électrolyte. Ceci pourrait provoquer l'endommagement du dispositif ou au moins une forte dégradation des performances du générateur électrochimiques.

D'autre part, les électrolytes polymères solide alcalin ont été considérablement étudiés en raison de ses nombreuses applications potentielles dans les dispositifs électrochimiques, tels que les piles métal-air, les piles alcalines secondaires, les piles à combustible alcalines, les capteurs, et en particulier dans l'utilisation pour surmonter la croissance des dendrites sur l'anode des piles secondaires alcalines nickel-zinc [65,66,75-77].

Plusieurs auteurs [66,67,77] ont montré que ces membranes alcalin à base de PVA et de KOH présentent une conductivité ionique, à température ambiante, suffisamment élevée (de $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). Cette conductivité est fortement influencée par la teneur en KOH, et la structure amorphe de la matrice polymère [78].

Néanmoins, Le problème est que la conductivité de l'électrolyte polymère alcalin dépend fortement de la concentration de KOH dans la matrice polymère, tandis que la solubilité du KOH dans la matrice polymère est limitée. La limitation de la solubilité du KOH dans la matrice polymère peut avoir un effet sérieux sur la préparation de l'électrolyte polymère solide alcalin. Lorsque la teneur en KOH dépasse la limite de sa solubilité dans une matrice polymère spécifique, la phase d'électrolyte composite de gel, polymère + KOH + H₂O, est séparée de la phase de solution, (KOH + H₂O). La séparation de phase rend la préparation d'électrolyte composite homogène et stœchiométrique impossible, et rend également une mauvaise propriété mécanique de l'électrolyte polymère alcalin [77].

D'autre part, la solubilité du KOH dans une matrice polymère est également liée à la teneur en eau. Si la teneur en eau dans la membrane électrolytique composite est diminuée, l'excès de KOH précipitera dans la matrice polymère, ce qui rend la matrice polymère rigide et moins conductrice.

I.9. Mécanismes de conduction protonique

Nous savons que la conduction des protons est une caractéristique essentielle de la membrane électrolytique pour une cellule électrochimique. Ainsi, Les valeurs de conductivités protoniques données dans la littérature pour des membranes connues, peuvent varier de un à plusieurs ordres de grandeurs. Ces différences proviennent essentiellement des conditions de mesures : géométrie de la cellule de mesure, contrôle aléatoire de l'humidité relative et de la température, système électrique de mesure de l'impédance, etc. [79,80]. En effet, Ces électrolytes polymères ont tendance à être plutôt rigides et sont de mauvais conducteurs de protons à moins que l'eau ne soit absorbée c'est-à-dire à faible HR, alors que La conductivité protonique des électrolytes polymères hydratés augmente considérablement avec la teneur en eau et atteint des valeurs de 10^{-2} - 10^{-1} S cm⁻¹ [81].

Les mécanismes de conduction protonique à travers un matériau polymère ont beaucoup été étudiés par Paddison au début des années 2000 [82]. Les deux mécanismes de conduction généralement avancés sont liés à la nature des liaisons hydrogène entre les protons et leur environnement et impliquent le déplacement du proton avec sa sphère de solvation (Figure I.6).

I.9.1. Mécanisme de Grotthuss

Lorsque les liaisons hydrogènes sont fortes, le transfert des protons s'effectue par un mécanisme dit de Grotthuss, où les protons sautent de molécules d'eau en molécules d'eau par rotation et transfert. C'est-à-dire, il y a rotation de la molécule d'eau qui capte le proton d'un groupe H_3O^+ voisin et le transmet à une autre molécule d'eau ; chacune de ces molécules agit à la fois comme un donneur et un accepteur de proton suivant la réaction suivante : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$.

Dans ce processus, le proton peut prendre différentes formes $\text{H}_{2n+1}\text{O}^+$, où n est un nombre entier compris entre 0 et 3 [83-85].

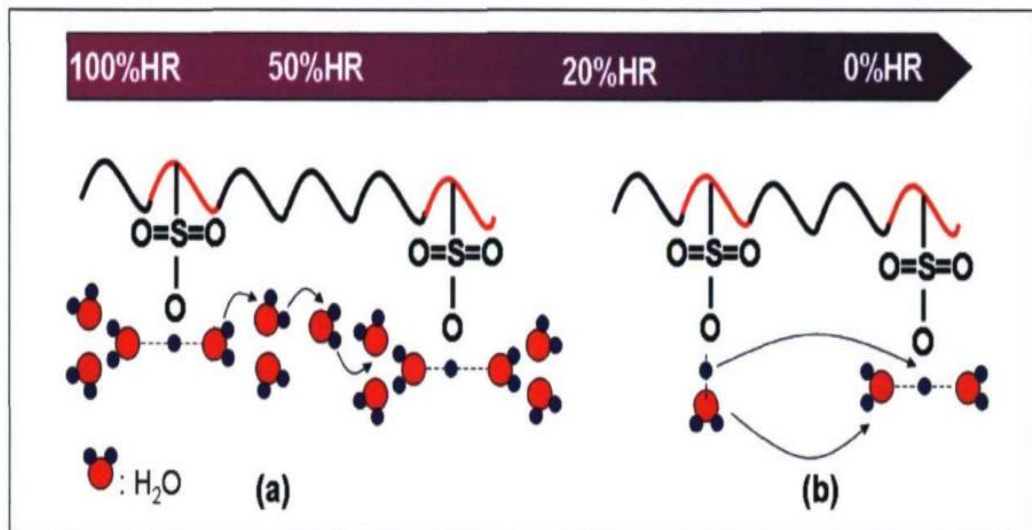


Figure I.6 : Schéma simplifié du mécanisme de Grotthuss (a) et du mécanisme véhiculaire (b) selon l'humidité relative HR au sein du polymère [86].

I.9.2. Mécanisme véhiculaire

Un second mécanisme, véhiculaire, correspond à des interactions plus faibles de type coulombiennes. Dans ce mécanisme, les protons véhiculés se déplacent par électro-osmose, en sens inverse de la diffusion de l'eau ; les protons s'associent à des molécules d'eau pour former des ions H_3O^+ qui diffusent à travers le polymère par interaction coulombienne avec les sites fixes chargés négativement [87,88].

Le plus souvent, les polymères bien hydratés conduisent préférentiellement les protons par le mécanisme de Grotthuss qui nécessite un grand nombre de molécules d'eau proches les unes des autres, alors que les polymères peu hydratés conduisent le proton par le mécanisme véhiculaire [89].

Chapitre II

Protocole Expérimental

II. Protocole expérimental

Ce chapitre est consacré à la préparation de différentes membranes à base de PVA et les différentes méthodes de caractérisation utilisées : diffraction des rayons X, spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi que les différentes étapes de l'élaboration d'un générateur Zn/MnO₂, en utilisant la membrane électrolyte solide préparé auparavant.

II.1. Préparation des membranes à base de PVA

II.1.1. Membranes monopolaires

a) Membranes monopolaire PVA-H₂SO₄

Les membranes à base de PVA ont été préparé selon la même procédure décrite dans [51,55,90] : en premier, à 80 ml d'eau distillée bouillante, une masse appropriée d'alcool polyvinylique (PVA : de type pro labo et de poids moléculaire moyen 72.000g mol⁻¹) est ajoutée. Le mélange est chauffé à 80°C sous agitation rigoureuse, pendant presque 24h, jusqu'à la dissolution totale du PVA. Une fois que le PVA est complètement dissout, une quantité appropriée de l'acide sulfurique (H₂SO₄ : de type pro labo et de poids moléculaire moyen 98.07 g mol⁻¹) est ajoutée à la solution précédente. Le pourcentage de H₂SO₄ dans le complexe varie de 0 à 50 wt % avec un incrément de 10 wt%.

Le mélange est ensuite chauffé à 80°C jusqu'à l'obtention d'un gel très visqueux de sorte que le liquide restant représente environ 20% de son volume initial. Le gel obtenu est étalé sur une surface lisse et plane d'un porte échantillon cylindrique afin d'obtenir, après séchage à l'air libre pendant quelques jours, des films homogènes ayant des épaisseurs comparables. Après séchage à l'air libre pendant plusieurs jours, l'épaisseur de chaque film est déterminée à l'aide d'un pied à coulisse avec une précision de $0,2 \pm 0,005$ mm.

Les films ainsi obtenus sont coupés en tant qu'échantillons sous forme de disques de 13 mm de diamètre. Par la suite, ils sont conservés dans des conditions appropriées à leur utilisation.

b) Membranes monopolaire PVA-KOH

Selon la même procédure décrite pour la préparation des membranes PVA-acides (H₂SO₄), des membranes à base de PVA et hydroxyde de potassium (KOH, poids moléculaire 56.10 g mol⁻¹, de type Biochem), dont le pourcentage de KOH dans la membrane varie de 0 à 20 wt %, ont été préparés et stockés.

II.1.2. Membranes bipolaires KOH-PVA-H₂SO₄

Pour la préparation des membranes bipolaires, qui contiennent deux membranes monopolaires (PVA-H₂SO₄ et PVA-KOH), Nous avons utilisé deux méthodes différentes :

a) Méthode de coulage

Cette méthode consiste à couler les deux membranes monopolaires (PVA-H₂SO₄ et PVA-KOH) selon la procédure suivante : en premier, l'une des deux membranes a été préparée sur une surface plane (d'un porte échantillon cylindrique), en suivant la même procédure décrite auparavant (paragraphe II.1.1). Une fois que cette membrane est complètement séchée, une solution très visqueuse de l'autre membrane est préparée et étalé sur la face supérieure de la première membrane. L'ensemble est laissé sécher à l'air libre pendant quelques jours.

Après séchage, l'épaisseur de la membrane bipolaire est déterminée à l'aide d'un pied à coulisse avec de précision. Elle est de l'ordre de $0,30 \pm 0,005$ mm. Les membranes bipolaires ainsi obtenues sont coupées en tant qu'échantillons sous forme de disques de 13 mm de diamètre. Par la suite, ces échantillons sont conservés dans des conditions hygrométriques appropriées à leur utilisation.

Ce type de membranes bipolaires sera noté dans la suite de ce travail par l'abréviation MB1.

b) Méthode d'assemblage

Cette méthode consiste à assembler les deux membranes monopolaires (PVA-H₂SO₄ et PVA-KOH) selon la procédure suivante : en premier, nous avons préparé les deux membranes monopolaires séparément puis les associes par une pression modérée à l'aide de vis montées sur un support cylindrique en téflon.

Les membranes bipolaires obtenues par cette méthode seront notés dans les paragraphes suivants, de ce travail, par l'abréviation : MB2.

II.2. Méthodes de caractérisation

Avant leur utilisation en tant qu'électrolyte solide, les différentes membranes à base de PVA 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

a) Principe

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique de caractérisation et d'analyse qui permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Elle est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière [91,92].

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériel et d'être diffractées par les atomes. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par les rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Le degré (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Ainsi, le spectre de diffraction constitue l'empreinte caractéristique de la structure cristalline analysée. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué d'un tube émetteur de rayons X, qui émet un rayonnement vers l'échantillon à analyser. Ce dernier diffracte une partie du rayonnement émis vers un système de détecteur. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre. La figure II.1 représente le principe de fonctionnement de cette technique.

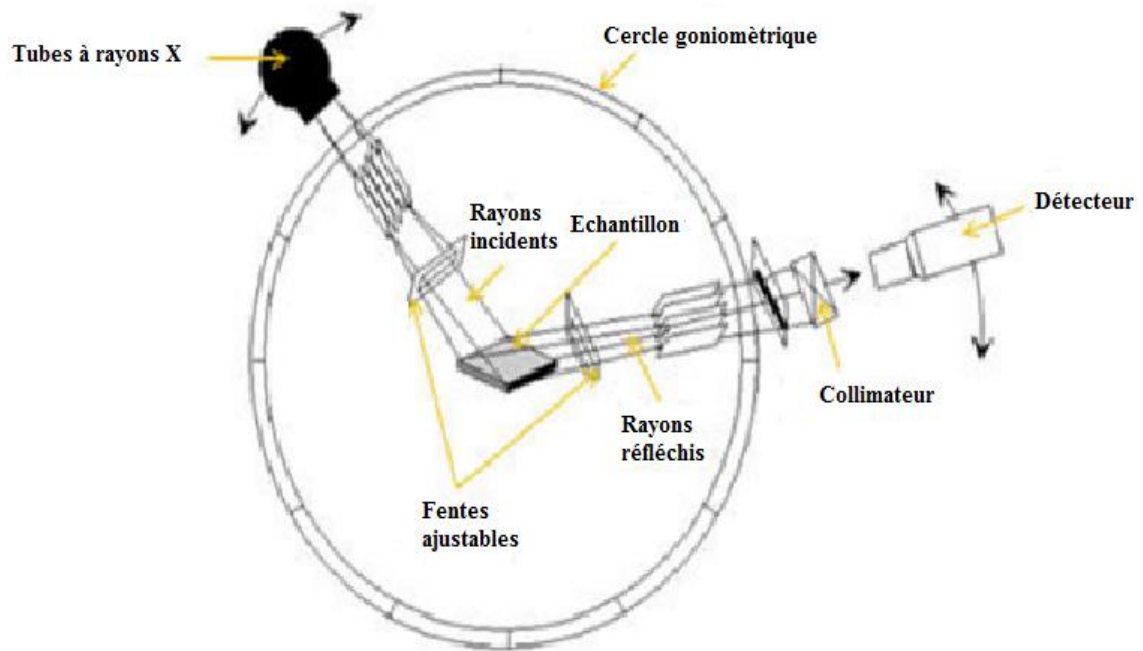


Figure II.1: Schéma représentatif du principe de diffraction des rayons X [93].

Comme toutes les ondes électromagnétiques, les rayons X provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport aux noyaux des atomes. Ainsi, ces oscillations induites donnent naissance à une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde (λ) des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (de quelques Å). Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important ou très faible des photons X. Ce sont ces variations selon les directions qui forment le phénomène de diffraction des rayons X. Les interférences des rayons diffusés peuvent être alternativement constructives ou destructives. Ainsi, celles qui sont constructives sont appelées «pics de diffraction» et sont simplement déterminées par la loi de Bragg dont la formule est:

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

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.

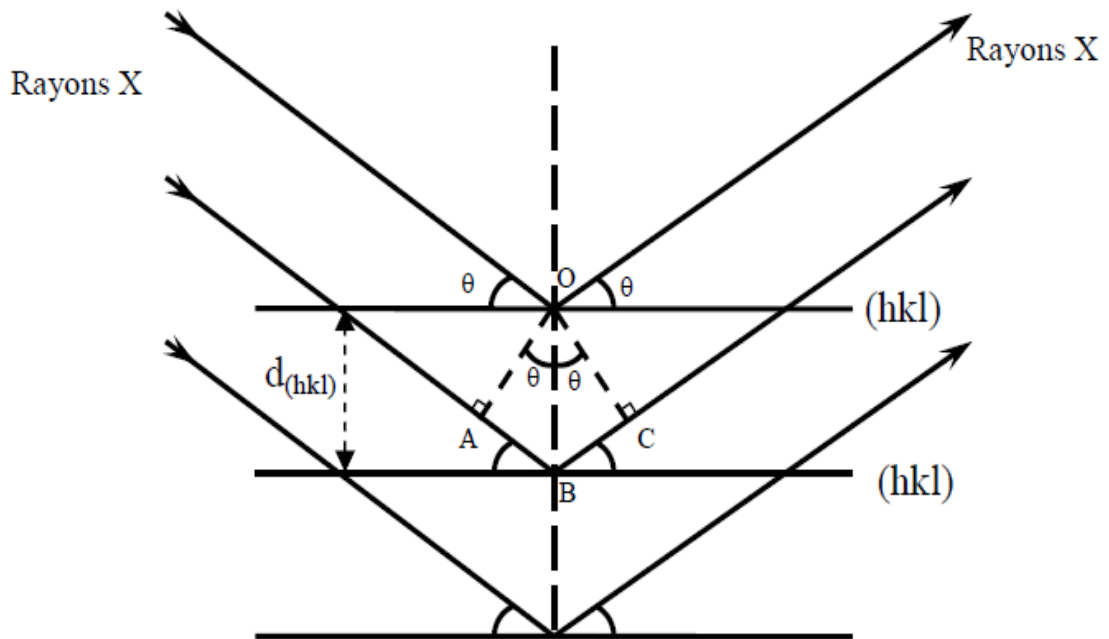


Figure II.2 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl),
 θ angle de Bragg [80].

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).

b) Conditions d'enregistrements

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 transformé de Fourier

a) Principe

La spectroscopie infrarouge (FTIR) permet de caractériser les matériaux polymères très rapidement avec une préparation simple d'échantillons. Cette technique fréquemment utilisée pour confirmer la présence de groupements fonctionnels spécifiques tels que les groupements carboxyles, sulfates, hydroxyles, thiols, amines [94], etc ...

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul. Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. 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.

b) Conditions d'enregistrements

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 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 2 cm^{-1} .

II.2.3. Etude hygrométrique des échantillons

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 couramment notée par l'abréviation HR. 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 :

$$HR(\%) = 100(\rho_V/\rho_{VS}) = 100(P_V/P_{VS})(d_{VS}/d_V) \quad \text{II.2}$$

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 [95] 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 :

$$HR(\%) = 100(P_V/P_{VS}) \quad \text{II.3}$$

La pression de vapeur d'eau en équilibre au-dessus d'une solution d'acide sulfurique ou d'une solution saturée de sels minéraux est parfaitement déterminée par la concentration de ces solutions. Le tableau suivant (tableau II.1) représente les humidités relatives utilisées dans cette partie et le reste du mémoire.

Tableau II.1: Humidités relatives au-dessus des solutions saturées de sels minéraux [96,97].

Solution	MgCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	NaCl	H ₂ O
HR (%)	30	50	75	100

Dans cette partie, les échantillons sont préalablement stockés avant leur caractérisation dans des portes échantillons non hermétiques à des humidités relatives fixes.

II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

a) Principe

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.

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.3). Ainsi, la réponse à la perturbation est un courant $I(\omega)$ sinusoïdal qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée [98,99].

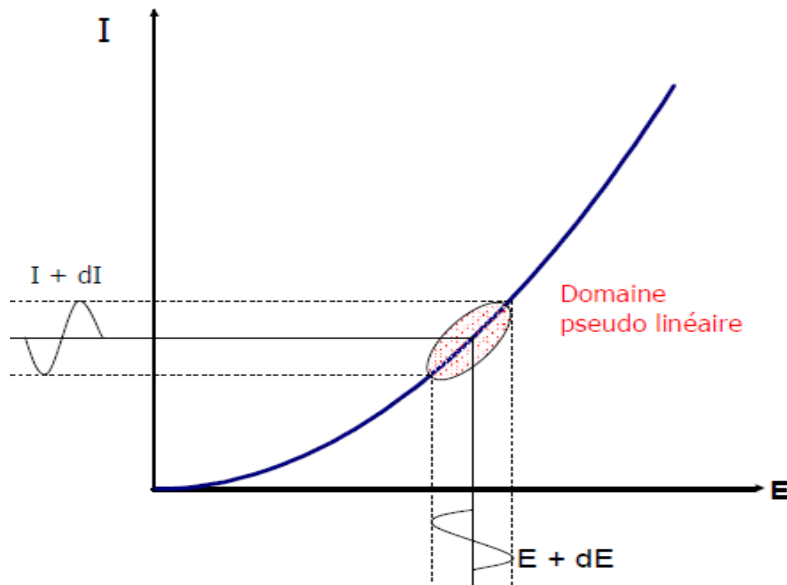


Figure II.3 : Domaine de pseudo-linéarité du système [98].

L'impédance est représentée par le nombre complexe suivant :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad \text{II.4}$$

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.4).

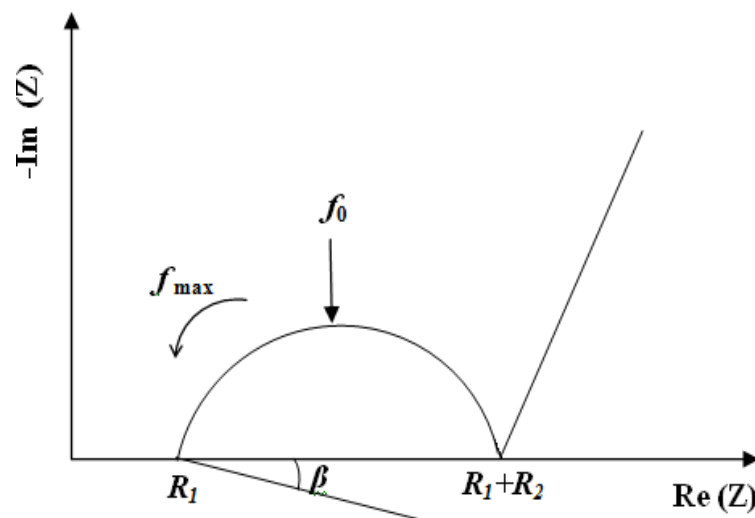


Figure II.4: Diagramme d'impédance caractéristique dans le plan de Nyquist [98,99].

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. 4). La distribution en fréquence pour l'arc de cercle obéit à l'équation II.5 :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)\right]^{\left(1 - \frac{2\beta}{\pi}\right)}} \quad \text{II.5}$$

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 :

$$\sigma = \frac{1}{R_2} \frac{d}{S} \quad \text{II.6}$$

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).

b) Conditions d'enregistrements

Les mesures de la conductivité ionique ont été effectuées à l'aide d'un impédancemètre de type Solartron 1260 relié à 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.

II.3. Réalisation des piles Zn/MnO₂

Les complexes à base de PVA élaborés, qui présentent des propriétés mécaniques et électriques appropriées, pourraient être utilisés en tant qu'électrolyte solide des générateurs électrochimiques Zn/MnO₂. Ces générateurs électrochimiques ont été réalisés selon la même procédure décrite dans [55,90].

En premier, 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 quantité appropriée (80 mg) constituée d'un mélange homogénéisé d'une poudre de dioxyde de manganèse (variété γ , Sedima) et de noir de carbone (NC : avec un pourcentage de 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: (NH₄)₂Zn(SO₄)₂.6H₂O noté AZS) et de noir de carbone (noté NC) préalablement préparé au laboratoire selon la procédure décrite par Gharnout et al. [51]. La composition optimale de la masse active étant de rapport massique Zn:AZS:NC = 65:33:2. Ce mélange est soigneusement homogénéisé à l'aide d'un mortier en agate.

La réalisation de cellule destinée à l'étude électrochimique consiste à assembler cinq couches dans l'ordre : une feuille de graphite flexible de 0,25 mm d'épaisseur, l'électrode positive, la membrane bipolaire (KOH-PVA-H₂SO₄), 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, le système entier est soumis à une pression modérée à l'aide de vis montées sur un support cylindrique en téflon. La figure II.5 représente un schéma approximatif des cellules à deux 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 électrochimiques des systèmes décrits ci-dessus ont été effectuées dans les mêmes conditions d'hydratation et à la température ambiante.

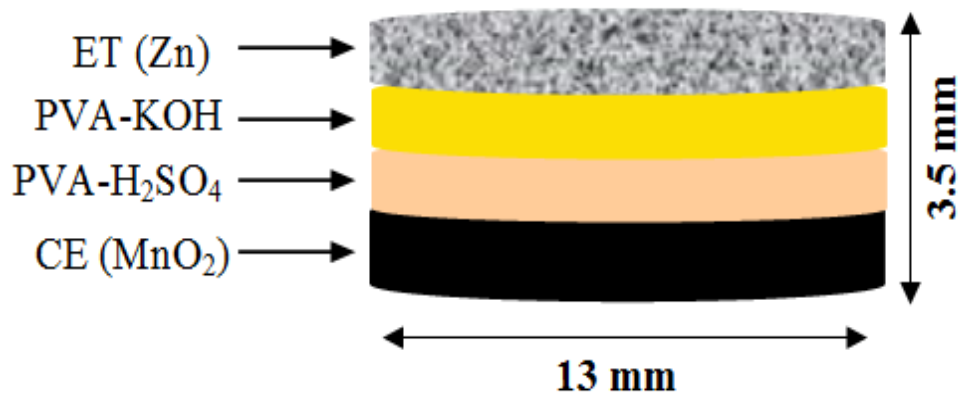


Figure II.5: Schéma d'une cellule électrochimique "tout-solide" à deux électrodes et à membrane bipolaire.

II.4. Caractérisation électrochimique

Dans cette partie, Pour l'étude électrochimique des différents systèmes cités précédemment, nous avons utilisé la chronopotentiométrie.

II.4.1. Chronopotentiométrie

a) 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 [80].

b) 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^{-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.

Chapitre III

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

Ce chapitre présente les principaux résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétation. Avant d'élaborer la pile électrochimique Zn/MnO₂ à électrolyte solide en double couches à base de PVA, la caractérisation de l'électrolyte par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Diffraction des Rayons X(DRX) s'avère nécessaire.

III.1. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes de rayons X relatifs au PVA pur et aux membranes monopolaires : PVA-H₂SO₄(30 wt.%) et PVA-KOH(20 wt.%) sont représentés sur la figure III.1.

Le diffractogramme enregistré sur un film de PVA pur (Figure III.a) présente une raie assez large centré vers $2\theta = 20^\circ$ caractéristique d'une structure amorphe du polymère [51,55,100,101]. De même, l'allure générale du diffractogramme relatif au membrane monopolaire PVA-KOH(20 wt. %) (figure III.b) est similaire à celui du PVA. Néanmoins, la hauteur du pic est réduite presque à moitié par rapport à celle du PVA pur. Ceci montre la dissolution du KOH dans la matrice PVA [66-68,77]. Cependant, le large pic caractéristique du PVA est complètement absent dans la membrane PVA-H₂SO₄(30 wt%). La présence de l'acide sulfurique dans le complexe rend le matériau totalement amorphe. Ceci montre l'effet plastifiant de l'acide dans le complexe. Ce résultat est en bon accord avec les données de la littérature [55,63,72,102,103].

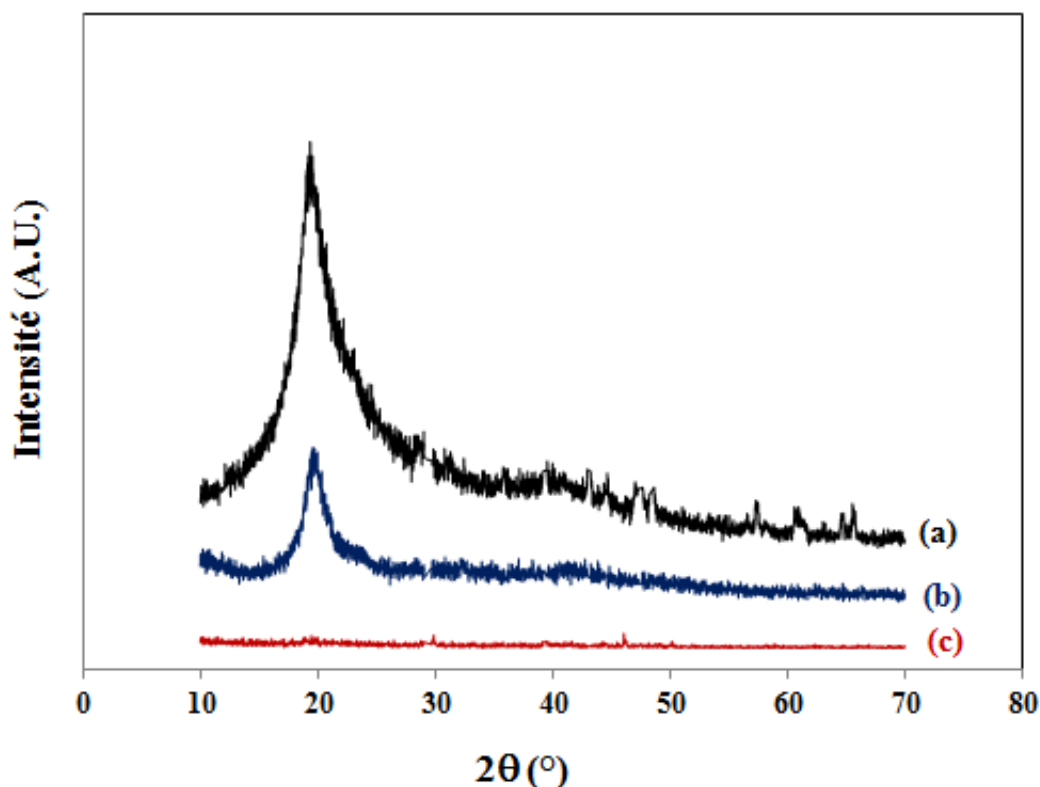


Figure III.1: Diffractogrammes des rayons X enregistrés sur des films de : (a) PVA pur [51], (b) PVA-KOH(20 wt. %) et (c) PVA-H₂SO₄(30 wt. %).

III.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les membranes à base de PVA étudiés dans ce chapitre sont également caractérisées par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier. Le but de cette étude est de mettre en évidence les interactions qui peuvent se produire entre les composants des complexes PVA-KOH(20 wt.%) et PVA-H₂SO₄(30 wt.%) étudiés. En particulier, l'interaction engendrée par la substitution du groupement O-H de l'alcool polyvinylique par l'anion des additifs (KOH et H₂SO₄) sera examinée avec intensité.

La figure III.2 montre les spectres infrarouges des films du PVA et des membranes monopolaires PVA-KOH(20 wt. %) et PVA-H₂SO₄(30 wt. %).

Le spectre infrarouge relatif au PVA (courbe a) montre la présence de quatre bandes situées à 3353, 2952, 2917 1095 cm⁻¹, attribuables respectivement à la vibration des groupements O-H, CH₂, CH et C-OH [51,55,80].

Cependant, sur les spectres des complexes PVA-KOH(20 wt.%) (courbe b) et PVA-H₂SO₄(30 wt. %) (courbe c), nous pouvons constater que les trois premières bandes caractéristique du PVA pur, qui doivent normalement apparaître à 3353, 2952 et 2917 cm⁻¹, ne sont pas visibles sur les spectres relatifs aux deux complexes. L'absence de ces pics est probablement due à l'apparition d'une large bande vers 3300 cm⁻¹ peut être due à la présence d'une quantité importante d'eau qui résulte de la haute absorption des molécules de H₂SO₄ et KOH libres dans le complexe. Cette quantité d'eau peut masquée les trois premières bandes caractéristiques du PVA pur.

La bande étroite relatif à C-OH qui apparue à 1095 cm⁻¹ sur le spectre du PVA devient plus large en montrant un léger déplacement vers des valeurs inférieures du nombre d'onde (1033 cm⁻¹) dans le complexe PVA-H₂SO₄(30 wt. %) (courbe c). Cette bande est attribuée à la vibration de C-O-S [72,104] indique qu'une partie des groupements OH du PVA a été estérifiée par l'acide sulfurique. Cependant, sur le spectre IR du complexe PVA-KOH(20 wt. %) (courbe b), la bande étroite relatif à C-OH qui apparue à 1095 cm⁻¹ sur le spectre du PVA a été élargie dans le complexe. Ce phénomène montre que le groupement OH de KOH a été réagi avec le groupement OH du PVA [105,106].

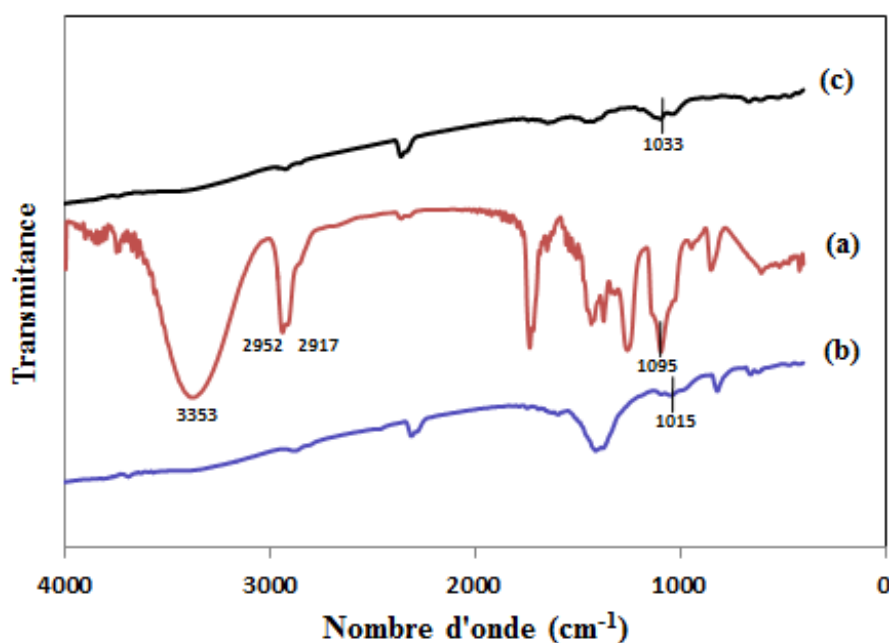


Figure III.2 : Spectres FTIR du (a) PVA pur [51], (b) PVA-KOH(20 wt.%) et (c) PVA-H₂SO₄(30 wt.%).

III.3. Mesure de la conductivité électrique

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 10Ω , 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 [55,80]).

La figure III.3 montre quatre diagrammes d'impédance typiques, enregistrés à $HR = 50\%$. Le diagramme d'impédance d'un film de PVA pur (figure III.3d) montre la présence d'un seul demi-cercle, qui apparaît à hautes fréquences, attribuable au transport ionique dans le volume du matériau suivi par une partie linéaire quasi-v verticale observée à basses fréquences révèle le caractère "bloquant" de l'interface électrode/électrolyte [51,55,80].

Les diagrammes d'impédance des complexes binaires PVA- H_2SO_4 (30 wt. %) (figure III.3a) et PVA-KOH(20 wt. %) (figure III.3b) montrent également la présence d'un seul demi-cercle à hautes fréquences. L'existence d'un seul demi-cercle montre que ces complexes contiennent une seule phase homogène. Ceci confirme la solubilisation de la charge minérale (H_2SO_4 et KOH) dans la matrice de polymère (PVA). Ce résultat est en bon accord avec les résultats de la DRX précédents [63,66,77]. Ainsi, le diagramme d'impédance de la membrane bipolaire (MB1) (figure III.3c) montre aussi la présence d'un seul demi-cercle à hautes fréquences. L'existence d'un seul demi-cercle montre que cette membrane contient une seule phase homogène c'est-à-dire elle est perméable uniquement à la migration des porteurs de charges (proton : H^+ et OH^-). Notons également que le diagramme d'impédance de la membrane bipolaire (MB2) montre aussi la présence d'un seul demi-cercle à hautes fréquences.

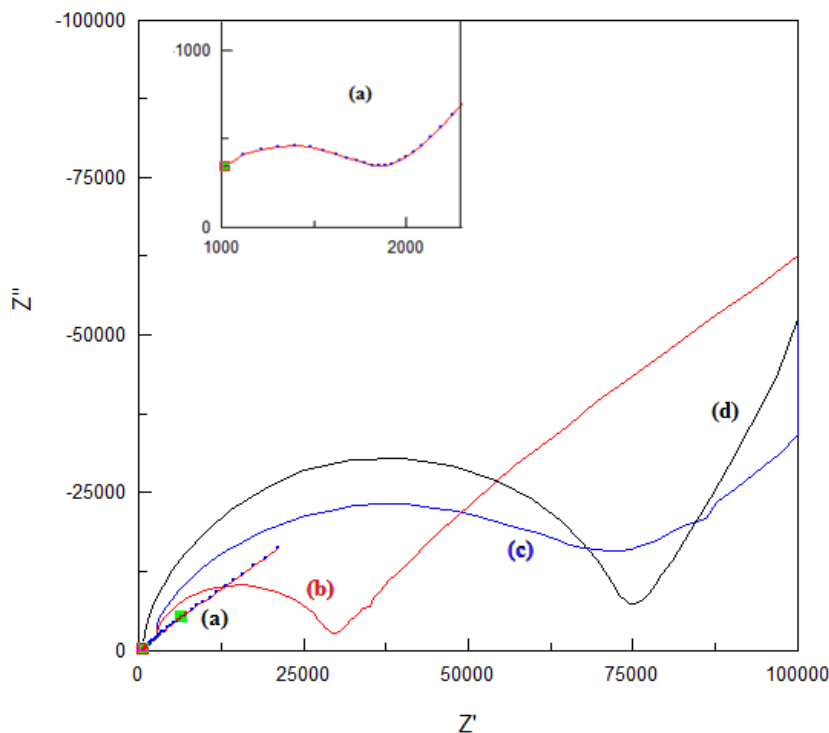


Figure III.3 : Diagrammes d'impédance à HR = 50% de l'électrolyte solide : (a) PVA- H_2SO_4 (30 wt. %), (b) PVA-KOH(20 wt. %), (c) MBI et (d) PVA

III.4. Evolution de la conductivité ionique en fonction de l'humidité relative

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 [55,80]. L'effet de l'hydratation sur la mobilité des ions H^+ dans l'électrolyte solide et de leur concentration est également connu. De ce fait, l'étude de l'effet de l'humidité relative environnante sur la conductivité ionique de l'électrolyte s'avère nécessaire.

La figure III.4 montre clairement l'effet combiné de l'hydratation et de la concentration en proton sur la conductivité électrique des matériaux étudiés à différentes HR environnantes. 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 qu'avec l'augmentation de leur l'hydratation.

Il est clair que les propriétés électriques des complexes binaires (PVA-KOH et PVA-H₂SO₄) sont meilleures que celle du PVA néanmoins, leurs propriétés mécaniques se dégradent au delà de 20 wt.% en KOH ou de 30 wt.% en H₂SO₄. En effet, Pour des taux en KOH supérieurs à 20 wt.%, les complexes ainsi obtenus présentent des précipitations de KOH et deviennent très rigide à partir de ce taux en KOH. Ainsi, Lorsque le taux en H₂SO₄ est de 40 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 40 wt.% de H₂SO₄ deviennent complètement à l'état liquide même à faible humidités relatives, ceci induit de sérieux problèmes concernant leur utilisation pratique en tant qu'électrolyte à l'état solide. De ce faite, la membrane bipolaire a été préparée en utilisant la composition optimale de ces deux complexes binaires (PVA-KOH(20 wt. %) et PVA-H₂SO₄(30 wt. %)).

La conductivité ionique du PVA (Figure III. 4a) augmente de $8,0 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ à HR égale 30% 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 [51,55,80]. Cependant, la conductivité du complexe PVA-H₂SO₄(30 wt. %) (Figure III. 4e) augmente de $1,37 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque HR varie entre 30 et 100%. Ceci correspond à une amélioration de la conductivité ionique de complexe par un facteur de $1,3 \cdot 10^2$. À une faible humidité relative (30%), le complexe PVA-H₂SO₄(30 wt. %) est environ $1,7 \cdot 10^4$ fois plus conducteur que le PVA. alors qu'à HR élevée (100%), la conductivité du complexe PVA-H₂SO₄(30 wt.%) est seulement 63 fois plus importante que celle du PVA à la même température.

De même, la conductivité ionique du complexe binaire PVA-KOH(20 wt. %) (Figure III. 4d) augmente de $9,92 \cdot 10^{-8}$ à $2,30 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque HR augmente de 30 à 100%. Ceci correspond à une amélioration de la conductivité ionique de complexe par un facteur de $2,3 \cdot 10^3$. À une faible humidité relative (30%), le complexe PVA-KOH(20 wt.%) est environ $1,24 \cdot 10^2$ fois plus conducteur que le PVA. Alors qu'à HR élevée (100%), la conductivité du complexe binaire PVA-KOH(20 wt.%) est seulement 85 fois plus importante que celle du PVA à la même température .

D'autre part, la conductivité ionique du membrane bipolaire (MB1) (Figure III.4b) augmente de $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ à HR égale 30% à $4,23 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à HR égale à 100%, ceci correspondant à une amélioration par un facteur de $1,84 \cdot 10^4$. À une faible humidité relative (30%), la membrane bipolaire (MB1) présente une conductivité très proche de celle du PVA pur (28,8). Alors qu'à HR élevée (100%), cette membrane (MB1) montre une conductivité un peu supérieur à celle du PVA, soit de 15,7 à la même température. Ceci peut être attribué à la formation d'une couche isolante (K_2SO_4) à l'interface des deux membranes monopolaires PVA- H_2SO_4 et PVA-KOH. Cette couche est vraisemblablement due à la réaction entre les molécules de H_2SO_4 et KOH libres dans les complexes PVA- H_2SO_4 et PVA-KOH.

Ainsi, à HR élevée (100%), les propriétés mécaniques de la membrane (MB1) se dégradent. En effet, à cette humidité relative, cette membrane tend à se détacher en formant deux films séparés.

De même, la conductivité ionique du membrane bipolaire (MB2) (Figure III.4c) augmente de $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ à HR égale 30% à $7,99 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à HR égale à 100%, ceci correspondant à une amélioration par un facteur de $2,0 \cdot 10^3$. À une faible humidité relative (30%), la membrane bipolaire (MB2) est environ 50 fois plus conductrice que le PVA. Alors qu'à HR élevée (100%), la conductivité de membrane bipolaire (MB2) est seulement environ trois fois plus importante que celle du PVA à la même température. Notons que cette membrane préserve des propriétés mécaniques et hygroscopiques adéquates sur tout l'intervalle de HR exploré (de 30 à 100%).

Tenant compte de ces résultats et des propriétés mécaniques convenables, cette membrane (MB2) sera utilisée comme membrane électrolyte solide d'un générateur électrochimique Zn/ MnO_2 .

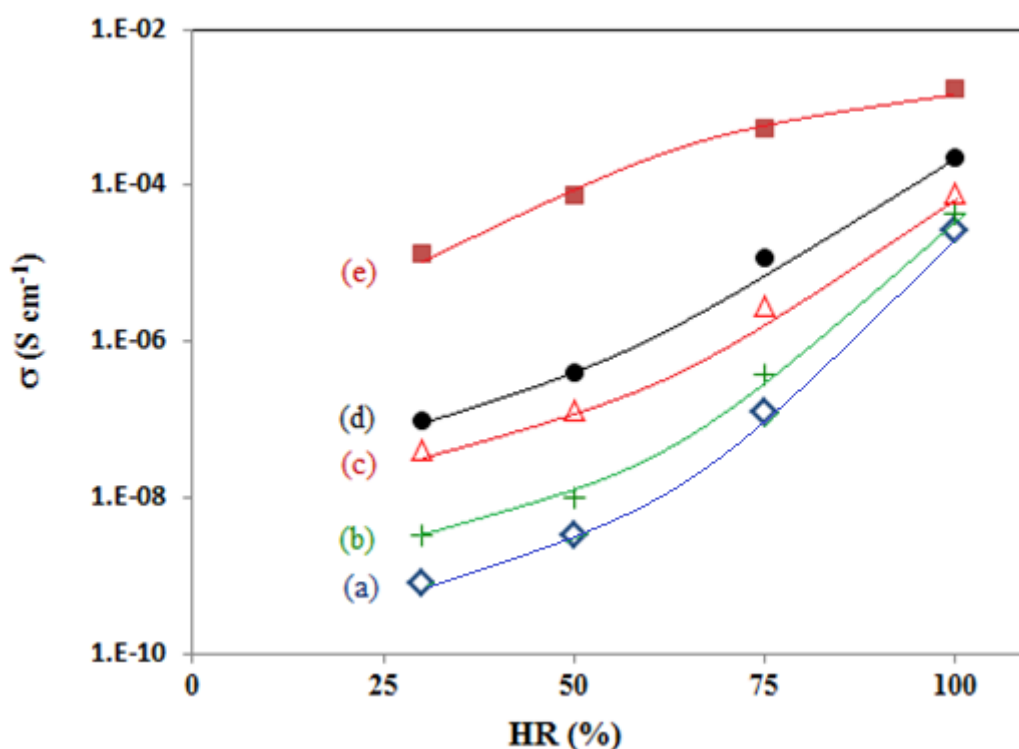


Figure III.4 : Evolution de la conductivité des complexes à base de PVA en fonction de HR: (a) PVA pur [51], (b) MB1, (c) MB2, (d) PVA-KOH(20 wt.%) et (e) PVA- H_2SO_4 (30 wt.%)

III.5. Effet de la température sur la conductivité ionique

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 la mise en évidence de 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 $HR = 100\%$, sont représentées sur la figure III.6.

La variation de la conductivité en fonction de la température $\log \sigma = f(1000/T)$ présente un modèle linéaire, 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 a été déterminée pour chaque échantillon à partir de la pente de la droite $\log \sigma = f(1000/T)$ en utilisant la relation d'Arrhenius :

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

Avec E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et σ_0 un facteur pré-exponentiel fonction de la température dans le cas général.

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. Selon Gharnout et al. [51,80], la conductivité ionique du PVA varie, à HR = 100%, de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque la température varie de 30 à 90 °C. Ceci conduit à une énergie d'activation, déduite de la pente de la droite, égale à $40,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ainsi, la conductivité ionique du complexe binaire PVA- H_2SO_4 (30 wt. %) (Figure III.5c) varie, à HR = 100%, de $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque la température varie de 30 à 90 °C. Ceci conduit à une énergie d'activation, déduite de la pente de la droite, égale à $10,16 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cependant, la conductivité ionique du complexe PVA-KOH(20 wt.%) (Figure III.5b) dans les mêmes conditions de HR et T, varie de $6,8 \cdot 10^{-5}$ à $9,1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Cette variation engendre une énergie d'activation de ce complexe de l'ordre de $21,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. De même, la conductivité ionique de la membrane bipolaire (MB2) (Figure III.5a) dans les mêmes conditions de HR et T, varie $6,5 \cdot 10^{-6}$ à $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Cette variation engendre une énergie d'activation de cette membrane de l'ordre de $22,07 \text{ kJ mol}^{-1}$.

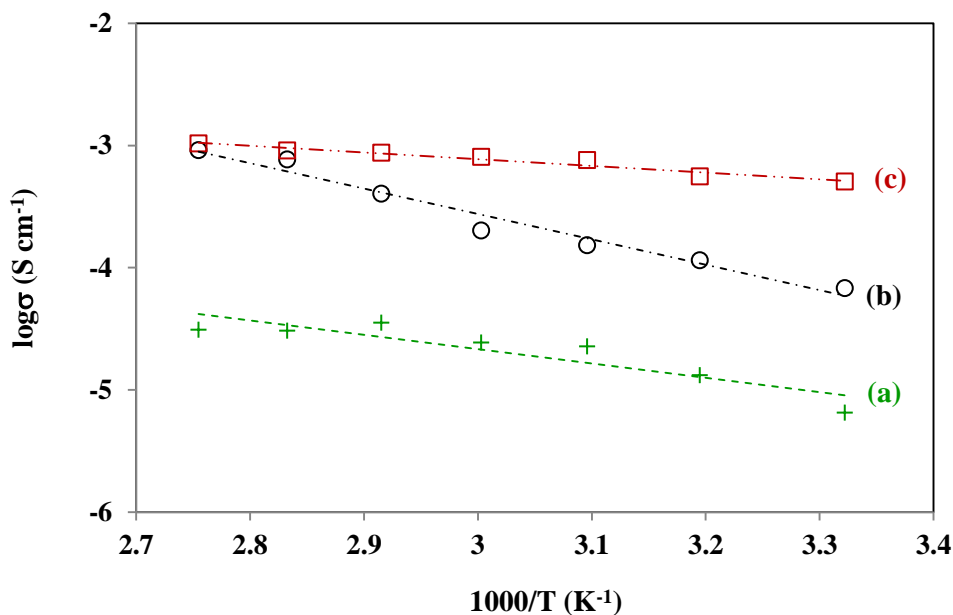


Figure III.5: Evolution de $\log(\sigma)$ des membranes en fonction de l'inverse de la température à HR = 100%:(a) MB2, (b) PVA-KOH(20 wt. %) et (c) PVA-H₂SO₄(30 wt. %)

D'autre part, pour mettre en évidence l'effet combiné de la température et de l'hydratation sur la conductivité protonique des complexes à base de PVA préparés, nous avons étudié l'évolution de la conductivité protonique de différents complexes, entre 30 et 90°C, à différentes HR. Les valeurs de l'énergie d'activation de ces complexes sont regroupées sur le tableau 1. L'ensemble de ces résultats sont comparables à ceux rapportées dans la littérature pour des complexes à base de PVA dans des conditions similaires [50, 55,80,90].

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

HR(%)	50	75	100
Complexes	Ea (kJ mol⁻¹)		
PVA	97,7	42,2	40,8
PVA-KOH(20wt. %)	47.41	23.3	21.48
PVA-H ₂ SO ₄ (30wt.%)	-	18.20	10,16
MB2	57.9	45.03	22,07

III.6. Etude électrochimique

La membrane bipolaire (MB2) a montré une conductivité protonique relativement élevée ($8 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à HR = 100%) avec des propriétés mécaniques très acceptables sur tout l'intervalle de HR exploré (de 30 à 100%). Ce résultat fait de cette membrane un candidat potentiel comme membrane électrolytique conductrice protonique pour générateurs électrochimiques Zn/MnO₂ "tout-solide".

III.6.1. Décharge galvanostatique

La décharge galvanostatique est effectuée à un régime correspondant à une densité de courant de $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ en fixant la tension de coupure du courant à 0,9 V, sur une cellule, à deux électrodes, en utilisant en premier temps comme électrolyte une membrane monopolaire PVA-H₂SO₄(30wt.%) (figure III.6b). La force électromotrice à circuit ouvert est typiquement de 1,75 V. Une capacité expérimentale de 8,6 Ah/kg et une énergie spécifique de 14,8 Wh/Kg ont été recueillies de cette cellule.

Le générateur électrochimique "tout-solide" : Zn/MB2/MnO₂ présente, juste après son assemblage, selon le protocole décrit en section II.3, une force électromotrice à courant nul de l'ordre de 1,7 V. Cette valeur est comparable à celles rapportées dans la littérature pour des cellules de même type utilisant comme électrolyte une membrane monopolaire à base de PVA [51,55,97].

De même, la décharge de la cellule précédente, à deux électrodes, est effectuée dans les mêmes conditions de travail c'est-à-dire à une densité de courant de $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ en fixant la tension de coupure du courant à 0,9 V. Une courbe de décharge typique de ce générateur, obtenue expérimentalement à HR = 100%, est représentée sur la figure III.6a. La durée de décharge de cette cellule est environ 8 heures. Ceci correspond approximativement à une capacité de 6,9 Ah/kg et une énergie spécifique de 11,8 Wh/kg. Ces résultats montrent que la cellule Zn/MB2/MnO₂ présente des performances électriques comparables à celles de la cellule Zn/PVA-H₂SO₄/MnO₂. Ainsi, ils montrent que la migration des ions mobiles (H⁺ et OH⁻) a été effectuée au cours de cette longue décharge. Malgré que les performances de la cellule Zn/MB2/MnO₂ sont acceptables et les résultats obtenus sont encourageants, ces performances peuvent être améliorées. En effet, l'utilisation d'un anolyte fortement basique (pH ≈ 14) et un catholyte très acide (pH ≈ 0)

pourrait conduire à des cellules beaucoup plus performantes surtout l'énergie électrique récupérée.

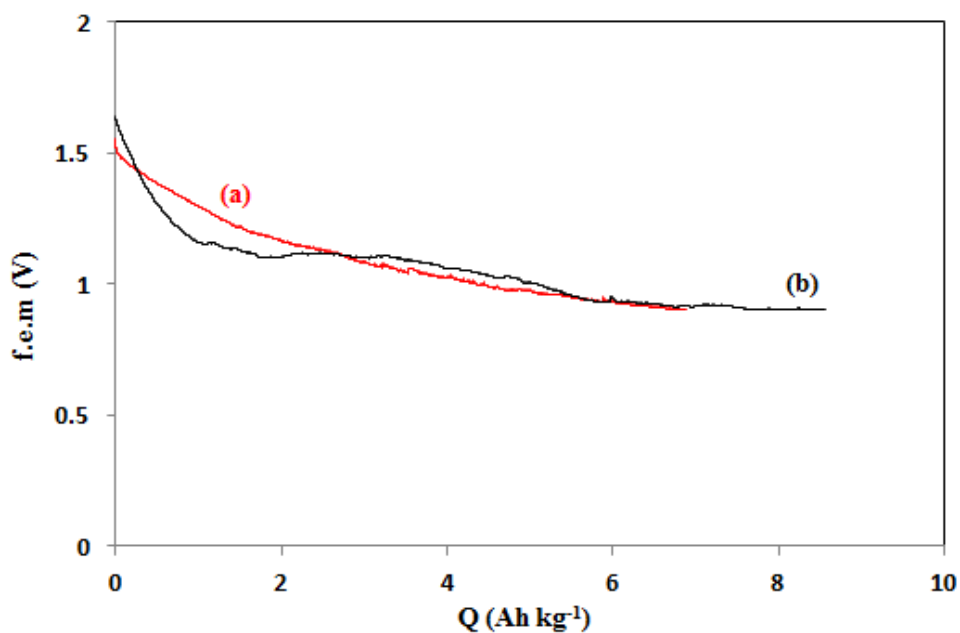


Figure III.7 : Evolution de la tension aux bornes du générateur Zn/MnO₂ à électrolyte : (a) KOH-PVA-H₂SO₄ et (b) PVA-H₂SO₄ lors d'une décharge galvanostatique à : $I = 0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ sous HR = 100%.

Conclusion

Conclusion

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

Deux types de membranes ont été étudiés : les membranes mono-polaires tels que PVA-H₂SO₄ et PVA-KOH et les membranes bipolaires KOH-PVA-H₂SO₄. Ces membranes ont été caractérisées par différentes techniques à savoir : diffraction des rayons X, spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier et spectroscopie d'impédance électrochimique. La solubilisation totale de ces additifs dans la matrice polymère a été montrée.

La conductivité de ces membranes augmente avec l'augmentation du taux : d'acide (H₂SO₄) et de base (KOH), associé(s) au PVA aussi bien qu'avec l'augmentation de l'hydratation de ces membranes. Les propriétés électriques des membranes mono-polaires sont meilleures que celle du PVA néanmoins, leurs propriétés mécaniques se dégradent au delà de 30 wt.% en H₂SO₄ ou de 20 wt.% en KOH. Ainsi, la membrane bipolaire de composition optimale (20 wt.%)KOH-PVA-H₂SO₄(30 wt.%) présente une conductivité protonique relativement élevée qui est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à HR = 100% et à température ambiante avec une énergie d'activation de 20,07 kJ mol⁻¹. Ceci en fait une membrane protonique très prometteuse.

D'autre part, cette membrane bipolaire a été utilisée, en tant qu'électrolyte protonique dans un générateur Zn/MnO₂ "tout solide", avec succès. En effet, une capacité de 6,9 Ah/kg et une énergie spécifique de 11,8 Wh/kg ont été recueillies expérimentalement de ce système. Ces premiers résultats sont encourageants. Ainsi, l'utilisation d'un anolyte fortement basique (pH ≈ 14) et un catholyte très acide (pH ≈ 0) pourrait conduire à des cellules beaucoup plus performantes surtout l'énergie électrique récupérée.

Références

Références

- [1] M.Ulbricht, *Polym.*, 47 (2006) 2217.
- [2] R.Audinos. Membranes semi-permeables- Generalites. *Techniques de l'ingénieur*, (K360), 1999. 13, 15.
- [3] K. W. Li, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, France (2021).
- [4] J.C. Remigy, S. Desclaux. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Présentation des membranes et modules. *Techniques de l'ingénieur*, (W4090 V1), 2007. 14, 16, 17, 18, 20, 21, 27, 147,153.
- [5] M. Juda, W.A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 1044.
- [6] T. Xu, *J. Membr. Sci.*, 263 (2005) 1.
- [7] E.D. Belashova, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2, France (2014).
- [8] K. Hideo, K. Tsuzura, H. Shimizu, Ion exchange membranes, in: K. Dorfner (Ed.), *Ion Exchangers*, Walter de Gruyter, Berlin, 1991.
- [9] H. Strathmann, *Electrodialysis and related processes*, in: R.D. Nobe, S.A. Stern (Eds.), *Membrane Separation Technology-Principles and Applications*, Elsevier Science B.V., pp. 214-278, 1995.
- [10] H. Strathmann, *Desalination*, 264 (2010) 268.
- [11] V.J. Frilette, *J.Phys. Chem.* 60 (1956) 435.
- [12] H. Strathmann, B.Bauer, H.J.Rapp, *Chem. Tech.*, 78 (1993) 17.
- [13] L. Lebrun, E.D. Silva, G. Pourcelly, M. Métayer, *J. Membr. Sci.*, 227 (2003) 95.
- [14] Y. Yokoyama, A.Tanioka, K.J.Miyasaka, *J.Membr. Sci.*, 43 (1989) 165.
- [15] L. Krasemann, B. Tieke, *Langmuir*, 16 (2000) 287.
- [16] T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, *J. Membr. Sci.*, 108 (1995) 269.
- [17] A. Tanioka, K. Shimizu, K. Miyasaka, H.J. Zimmer, N. Minoura, *Polym.*, 37 (1996) 1883.
- [18] K.N. Mani, *J. Membr. Sci.*, 58 (1991) 117.
- [19] S. Mafé, P. Ramirez, A. Alcaraz, *Chem. Phys. Lett.*, 294 (1998) 406.
- [20] Ch. Mustapha, Thèse de PhD., Université de Toulouse, France (2009).
- [21] F. Helfferich, *Ion-Exchange*, McGraw-Hill, London, 1962.
- [22] A. Grid, Mémoire de Magister, Université de Annaba, (2005).
- [23] M.M. Nasefa, E.S.A. Hegazy, *Prog. Polym. Sci.*, 29 (2004) 499.
- [24] H. Strathmann, *Ion Exchange Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [25] W.A. McRae, S.S.Alexander, U.S. Patent 962 (2) (1960) 454.

- [26] P.Meares, Trends in ion exchange membrane science and technology, in: D.S. Flett (Ed.), Ion Exchange Membranes, HorwoodLtd.,Chichester, 1983.
- [27] J.H. Hao, C. Chen, L. Li, L. Yu, W. Jiang, J. Appl. Polym. Sci., 80 (2001) 1658.
- [28] K. Nagasubranian, F. P.Chlanda, K.Liu, J.Membr. Sci., 2 (1977) 109.
- [29] K. Oda, M. Murakoshi, U.S. Pat. No. 2829095 (1958).
- [30] Kollsman, U.S. Pat. No. 3372101 (1968).
- [31] Dege, G. J. U.S. Pat. No. 4140815 (1979).
- [32] K.N. Mani, F.P. Chlanda, C.H. Byszewski, Desalination 68 (1988) 149.
- [33] P. Kulasekaran, B.M. Mahimai, P. Deivanayagam, RSC Adv., 10 (2020) 26521.
- [34] M. Higuchi, N. Minoura, T.T. Kinoshita, Chem. Lett., 2 (1994) 227.
- [35] J. Maier, Solid State Ionics, 70–71 (1994) 43.
- [36] J.P. Shoesmith, R.D. Collins, M.J. Oakley, D.K. Stevenson, J. Power Sources, 49 (1994) 129.
- [37] N. Athmoun, Thèse de Doctorat, Université de Québec, Canada (2016).
- [38] L. Dos Santos, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, (2014).
- [39] M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, Electrochim. Acta, 43 (1998) 1533.
- [40] M. Saito, M. Arimura, N. Hayamizu, K.T. Okada, J. Phys. Chem., B 705 (2004) 16064.
- [41] V. Goodship, D. Jacobs. Rapra Rev. Rep., 16 (2005) 11.
- [42] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Sci., 343 (2014) 1210.
- [43] A.R. Polu, R. Kumar, Chin. J. Polym. Sci., 31 (2013) 641.
- [44] H.F. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Concise. New Jersey: John Wiley et Sons, Inc., 2007.
- [45] H.K. Gopi, V.M. Dhavale, S.D. Bhat, Mater. Sci. Energy Technol., 2 (2019) 194.
- [46] S.B. Aziz, O.G. Abdullah, S. A. Hussein, H.M. Ahmed, Polym., 9 (2017) 622.
- [47] G.K. Prajapati, P.N. Gupta, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 267 (2009) 3328.
- [48] C.Y. Wong, W.Y. Wong, K.S. Loh, W.R.W. Daud, K.L. Lim, M. Khalid, R. Walvekar, J. Polym. Rev., 60 (2019) 171.
- [49] S.S. Zhu, L.H. Tang, B. Yue, B.F. Lin, Acta Chem. Sin., 57 (1999) 533.
- [50] J. Maiti, N. Kakati, S. H. Lee, S.H. Jee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon, J. Power Sources, 216 (2012) 48.
- [51] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, L. Zerroual, S. Walter, Solid State Ionics, 337 (2019) 14.
- [52] C.C. Yang, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 4419.
- [53] J. Gong, R.N. Hua, Z.W. Xie, S.G. Wang, L.Y. Qu, J. Polym., 33 (2001) 377.
- [54] J. Gong, C.L. Shao, G.C. Yang, Y. Pan, L.Y. Qu, Chinese Chem. Lett., 15 (2004) 330.

- [55] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, A. Hadj Mebarek, *Solid State Ionics*, 256 (2014) 68.
- [56] Y.S. Ye, J. Rick, B.J. Hwang, *Polym.*, 4 (2012)913.
- [57] M.M. Coleman, P.C. Painter, *Prog. Polym.Sci.*, 1 (1995) 20.
- [58] F. Ahmad, E. Sheha, *J. Adv. Res.*, 4 (2013) 155.
- [59] C.W. Lin, R. Thangamuthu, P.H. Chang, *J. Membr. Sci.*, 254 (2005) 19.
- [60] S. Moulay, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 54 (2015) 1289.
- [61] T. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6772.
- [62] H. Zhang, X. Li, C. Zhao, T. Fu, Y. Shi, H. Na, *J. Membr. Sci.*, 308 (2008) 66.
- [63] G.K. Prajapati, R. Roshan, P.N. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 1717.
- [64] H. Gao, Q. Tian, K. Lian, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 874.
- [65] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 256.
- [66] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 802.
- [67] S. Sang, J. Zhang, Q. Wu, Y. Liao, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7315.
- [68] S. Sang, Q. Wu, Z. Gan, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5065.
- [69] R.A.Vargas, V.H. Zapata, E. Matallana, M.A. Vargas, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1699.
- [70] B. Chatterjee, P.N. Gupta, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 3355.
- [71] C. Justin Raj, K.B.R. Varma, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 649.
- [72] S. Badr, E. Sheha, R.M. Bayomi, M.G. El-Shaarawy, *Ionics* 16 (2010) 269.
- [73] E. Sheha, M.K. El-Mansy, *J. Power Sources* 185 (2008) 1509.
- [74] A. Martinelli, A. Matic, P. Jacobsson, L. Börjesson, MA. Navarra, A. Fericola, S. Panero, B. Scrosati, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 243.
- [75] N. Vassal, E. Salmon, J.F. Fauvarque, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1527.
- [76] C.C. Yang, S.J. Lin, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 777.
- [77] A.A. Mohamad, N.S. Mohamed, M.Z.A. Yahya, R. Othman, S. Ramesh, Y. Alias, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 171.
- [78] C.C. Yang, S.J. Lin, *Mater. Lett.* 57 (2002) 873.
- [79] M. Kayser, Thèse de Doctorat Université de Laval, 2011.
- [80] Z. Gharnout, Thèse de Doctorat, Université de M'sila (2015).
- [81] M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, 25 (2000) 1463.
- [82] S. Paddison, *J. Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 289.
- [83] K.D. Kreuer, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 610.
- [84] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 149 (2000) 136.

- [85] M.J.G. Jak, S. Raz, L.N. Van Rij, J. Schoonman, I. Riess, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 205.
- [86] A. Ennajdaoui, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (2009).
- [87] T.A.Jr. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1041.
- [88] T.A. Jr. Zawodzinski, T.E. Springer, F. Uribe, S. Gottesfeld, *Solid State Ionics*, 60 (1993) 199.
- [89] A. Clearfield, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 125.
- [90] R. Silini, A. Nouibat, S. Chenafi, Mémoire Master II, Université de M'sila (2021).
- [91] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Diffraction theory*, 138 (1996) 47.
- [92] J.I. Langford, D. Louer, *Powder diffraction*, 59 (1996) 234.
- [93] H. Talmoudi, Thèse de Doctorat, Université de Monastir et Université de Haute Alsace (2018).
- [94] O. Braissant, A.W. Decho, C. Dupraz, K.M. Przekop, P.T.J. Visscher, *Geobiology*, 5 (2007) 401.
- [95] P. Tusseau, *Techniques de l'Ingénieur*, A.600 (1967).
- [96] C. Robert, Ph.D. Weast, "Handbook of chemistry and physics", 69TH Ed., pp. B:103, 129, 130 and E: 42, (1988-1989).
- [97] C. Tabbakh, Mémoire Master II, Université de M'sila (2013).
- [98] S. Guillot, Thèse de doctorat, université de Lille, France (2009).
- [99] H.H. Girault, "Electrochimie physique et analytique", Presses polytechniques et universitaires romandes, pp. 441-447, 2007.
- [100] A.A.M. Saeed, O.Gh. Abdullah, *Membranes*, 10 (2020) 26.
- [101] S. Karthik, J. Suresh, V. Thangaraj, K. Balaji, S. Selvasekarapandian, S. Shanmugasundaram, A. Arun, *SN Applied Sciences*, 1 (2019) 1371.
- [102] A. Hany, M.A. Mousa, T. El-Essawy, *J. Bas. Environ. Sci.*, 4 (2017) 298.
- [103] S. Alipoori, S. Mazinani, S.H. Aboutalebi, F. Sharif, *J. Energy Storage*, 27 (2020) 101072.
- [104] M. Rosi, F. Iskandar, M. Abdullah, Khairurrijal, *J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 4251.
- [105] R. Almafie, Z. Nawawi, J. Jauhari, I. Sriyanti, *Mater. Sci. Eng.*, 850 (2020) 012051.
- [106] B. Jinisha, K.M. Anilkumar, M. Manoj, C.M. Ashraf, V.S. Pradeep, S. Jayalekshmi, *J. Solid State Electrochem.*, 23 (2019) 1.