

FACULTE : SCIENCES

DEPARTEMENT : CHIMIE

N° :



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par: Ibtissam BEN ADEL et Aissa BAHACHE

Intitulé

**Etude des électrolytes solides à base de PVA
conducteurs protoniques**

Soutenu devant le jury composé de:

A. Merrouche	Pr.	Université de M'sila	Président
Z. Gharnout	MCB	Université de M'sila	Rapporteure
L. Telli	Pr.	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019 /2020

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier le bon Dieu ALLAH le Tout Puissant de nous avoir aidé à réaliser ce discret travail.

Nous remercions très chaleureusement notre directrice de mémoire Mademoiselle Zahia GHARNOUT, Maître de conférences à l'Université Mohamed Boudiaf-M'sila, qui a ménagée tous ces efforts pour que ce mémoire puisse voir le jour. Nous exprimons notre gratitude pour elle de nous avoir : dirigé, encouragé et surtout aidé afin de réaliser ce travail. Nous remercions également Pr. Laid TELLI pour son aide, sa patience, sa gentillesse et ces conseils qu'il nous a témoigné au cours de cette période difficile.

Nous remercions les membres du jury : Pr. MERROUCHE pour avoir accepté de présider le jury et Pr. TELLI pour avoir accepté d'examiné notre travail.

Nous remercions en particulier notre cher ami Chawki MAHDI qui nous a aidés beaucoup dans ce travail surtout dans les derniers jours. Nous tenons à Remercier également Pr. DAKHOUCHE, chef de département de Chimie ; et tous enseignants du département de Chimie de l'université de M'sila. C'est pour toutes les connaissances qu'ils nous ont inculqués durant toutes ces années et pour nous avoir rendus fiers d'être électrochimistes. Nous n'oublierons pas de citer, particulièrement; Mme F. Ghanem et Pr. MERROUCHE pour leurs soutiens et leurs compréhensions.

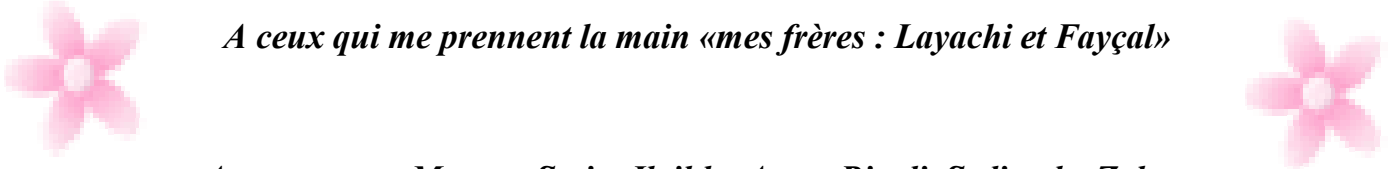
En fin, nous voulons bien remercier spécialement nos chers parents que le Bon Dieu Allah les protège et les garde toujours pour nous.



DEDICACE

Je dédie ce travail à mes deux étoiles qui brillent dans mon ciel pour éclairer mon chemin «mes parents»

A la source de tendresse, de bonheur et d'amour «mes sœurs : Rachida, Nassira, Wraïda, Faïza, Farida, Souad et Fatima »



A ceux qui me prennent la main «mes frères : Layachi et Fayçal»

A mes anges «Maram, Serin, Ibtihle, Arwa, Ritadj, Sedjoude, Zahra, Akram, Mahdi, Iyad ,Younes, Mohamed et Thamer»

A toute la famille, Mes professeurs, Toute ma promotion



I. Ben Adel

Dédicace

Je dédie ce mémoire : A ma chère maman qui n'a jamais cessée de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ses sacrifices et privations ne l'ont pas empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants. A mon cher papa qui a su se montrer patient, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort. A mes chers amis Adnan, Chawki, Mohamed, Aness, Taki, Aboud, Abdelhak qui ont été toujours à mes côtés et qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager : Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer mes remerciements. A la mère et père de mon ami Fatima MEDJAHED et Aissa MOUNSSJ. Aussi la famille d'Adnan

A. Bahache

Table des matières

Introduction	01
Chapitre I. Les électrolytes solides conducteurs ioniques	03
I.1. Généralité	03
I.1.1. Nécessité d'un électrolyte solide	03
I.1.2. Electrolyte solide.....	04
I.1.3. Critères de performance d'un électrolyte solide	04
I.2. Historique	05
I.3. Classification des électrolytes solides conducteurs ioniques.....	07
I.3.1. Electrolytes solides cristallins.....	07
a) Matériaux cristallins à structure molle.....	08
b) Matériaux cristallins à structure dure.....	08
I.3.2. Electrolytes solides vitreux amorphes	08
I.3.3. Electrolytes solides composites.....	09
I.3.4. Électrolytes polymères.....	10
a) Les électrolyte solides polymères sec ou Complexes polymère-sel	10
b) Les électrolytes polymères plastifiés	11
c) Les électrolytes polymères gélifiés (GPE).....	11
d) Les électrolytes polymères composites (SPE).....	12
I.4. Domaine Application	13
I.4.1. Batteries	13
I.4.2. Piles à combustible.....	14
I.4.3. Condensateurs électrochimiques ou super-condensateurs.....	15
I.4.4. Dispositifs d'affichage électrochromique (ECD).....	17
Références	17
Chapitre II. Les électrolytes solides conducteurs protoniques	22
II.1. Historique	22
II.2. Définition et importance d'un électrolyte solide conducteur protonique.....	24

II.3. Classification des conducteurs protoniques.....	25
II.3.1. Selon la méthode de préparation.....	25
II.3.2. Selon la dimensionnalité	26
II.3.3. Selon la plage de température de fonctionnement	26
II.3.4. Selon la morphologie / structure.....	26
a) Cristallin / Polycristallin	27
b) Les matériaux vitreux	28
c) Les polymères.....	28
d) Les composites.....	30
II.4. Mécanismes de conduction protonique.....	30
II.4.1. Transport de type quasi-liquide.....	30
II.4.2. Mécanisme véhiculaire ou transpor d'ions polyatomiques.....	31
II.4.3. Mécanisme de Grotthus.....	31
II.5. Domaine d'applications.....	33
II.5.1. Piles à combustible et à électrolyse	34
II.5.2. Capteurs électrochimiques.....	35
II.5.3. Réacteurs électrochimiques.....	35
II.5.4. Appareils électrochromiques.....	35
Références.....	36
Chapitre III. Les électrolytes solides conducteurs protoniques à base de PVA.....	41
III.1. Généralité	41
III.2. Complexes à base de PVA.....	42
III.2.1. Complexes PVA-KOH.....	42
III.2.2. Complexes PVA-acides	43
III.2.3. Les complexes ternaires.....	45
III.2.4. Complexes PVA-sels	46
III.3. Application.....	47
Références.....	47
Conclusion	50

Introduction

Il est bien connu qu'il y a un développement énorme dans la microélectronique tels que les calculatrices de poche, les appareils biomédicaux, les appareils photo, les tablettes PC, les ordinateurs portables, les téléphones mobiles, les véhicules électriques et les montres électroniques au cours des deux dernières décennies, ce qui a entraîné une demande accrue de sources d'énergie non stationnaires possédant un stockage d'énergie élevé telle que les batteries et les piles à combustibles de hautes performances. Les systèmes de conversion d'énergie conventionnels contiennent des électrolytes liquides, qui ont une conductivité ionique élevée et offrent un très bon contact avec les électrodes. Néanmoins, ces systèmes présentent plusieurs inconvénients liés principalement à l'état physique de l'électrolyte dont on cite particulièrement les problèmes de sécurité. 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 le déplacement des porteurs de charge mobiles de faible rayons ioniques tels que: H^+ , Li^+ , Ag^+ , O^{2-} etc. Malgré que la plupart des contributions aient été faites avec des générateurs à base de Li^+ , 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.

Récemment, les électrolytes à base de polymères conducteurs protoniques ont attiré une attention considérable à travers le monde puisqu'ils peuvent réunir une conductivité ionique relativement élevée et des propriétés mécaniques appréciables.

Dans ce cadre, 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 (sels ou acides) et organiques qui peuvent lui conférer des propriétés électriques et mécaniques adéquates. Ainsi, l'association de ces additifs au PVA 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 les additifs, acides ou bases, augmentent la concentration en mobile (H^+ , OH^-) et leur mobilité électrique qui règlent la valeur de la conductivité ionique de ce type de matériaux. Néanmoins, ces concentrations engendrent une corrosion des matériaux d'électrodes et des collecteurs de courant qui sont en contact avec l'électrolyte. Pour réduire cette corrosion, le polymère doit être associé à un sel, au lieu d'un acide ou d'une base, pour maintenir le pH à une valeur proche de la neutralité ($pH \sim 7$). Ceci pourrait empêcher les réactions secondaires responsables à l'auto-décharge des cellules formées en utilisant ces électrolytes. Dans ce cadre, les sels ammonium NH_4X ($X : NO_3, CH_3COOH, SO_4 \dots$) sont les candidats de choix pour être associés au PVA. Au moment de proposition du sujet de ce mémoire, c'est-à-dire avant le confinement dû à la pandémie de Covid-19, l'objectif visé par ce travail est la préparation et la caractérisation d'un complexe PVA- NH_4X pour électrolyte d'une pile MnO_2/Zn . Mais vu que la situation sanitaire ne permet pas la réalisation des travaux expérimentaux, nous avons opté pour un mémoire de compilation. Le nouvel objectif devient une étude bibliographique détaillée pour éclaircir ce sujet.

La présentation de cette étude comporte trois chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les électrolytes solides conducteurs ioniques. Cependant, le second chapitre est dédié à la présentation de l'état d'art des électrolytes solides conducteurs protoniques. Dans ces deux chapitres nous avons donné toutes les notions nécessaires dans le domaine des électrolytes solides telles que : définition, historique, classification et domaines d'applications.

Le troisième chapitre est consacré aussi à une étude bibliographique des résultats obtenus dans la littérature pour des électrolytes solides conducteurs protoniques à base PVA. Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion qui résume l'essentiel de cette étude.

I.1. Généralités

L'électrolyte est l'un des trois composants de base d'une cellule électrochimique, son rôle principal est d'assurer la conduction des ions entre les deux électrodes tout en assurant l'isolation électronique entre celles-ci.

I.1.1. Nécessité d'un électrolyte solide

Aujourd'hui, la majorité écrasante 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 [1-6]:

- 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.

- Les problèmes de sécurités liées aux risques en cas fuite de 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. Les principaux avantages des électrolytes solides dans les dispositifs de source d'énergie sont : une réduction des pertes irréversibles résultant des résistances internes élevées, une longue durée de vie, une haute densité d'énergie, la miniaturisation des appareils électroniques, la flexibilité de conception et la possibilité de fonctionnement du dispositif électrochimique à des températures relativement basses ou élevées. La diminution des résistances internes permet d'atteindre des taux de réduction élevés et de bonnes conditions de transport [7-9].

I.1.2. Electrolyte solide:

L'électrolyte est une substance qui conduit l'électricité, exclusivement, par le mouvement des ions. Les matériaux présentant une conductivité ionique élevée, une conductivité électronique négligeable et une faible valeur de l'énergie d'activation de migration ionique, à des températures inférieures à leur point de fusion, sont appelés électrolytes solides ou conducteurs super ioniques ou conducteurs d'ions rapide [10,11].

Selon Geller [12], les vrais électrolytes solides sont ceux dans lesquels la conductivité ionique est étroitement associée à la structure cristalline. Dans ces systèmes, il existe des chemins pour les porteurs de charges qui sont intégrés dans la structure cristalline en raison du nombre excessif de sites disponibles pour ces porteurs.

Selon Chandra [13], les électrolytes solides sont des matériaux ioniques ayant une conductivité électrique élevée comparable à celle des électrolytes liquides, appelés conducteurs superioniques ou conducteurs ioniques rapides.

Selon Takahashi, Les matériaux solides avec une conductivité ionique élevée et avec une conductivité électronique négligeable sont appelés électrolytes solides ou conducteurs d'ions rapides ou conducteurs super ioniques [14].

Selon Agarwal, les solides ioniques ayant une conductivité ionique élevée de l'ordre de 10^{-6} S cm^{-1} et une conductivité électronique négligeable de l'ordre de 10^{-12} S cm^{-1} à température ambiante appelés conducteurs ionique ou électrolyte solide [15,16].

I.1.3. Critères de performances d'un électrolyte solide :

Pour être un bon candidat a une application électrochimique telle qu'une batterie, un électrolyte solide devrait avoir les caractéristiques suivantes [13,17-20] :

- une conductivité ionique élevée ($\sim 10^{-5}$ à 10^{-1} S cm^{-1}), dans les conditions ordinaire de son utilisation,
- une faible énergie d'activation (entre 0.1 et 1 eV),
- le nombre de transport ionique t_{ion} est presque égal à 1 ($t_{\text{ion}} \sim 1$),
- une conductivité électronique négligeable. Généralement, les matériaux dont le nombre de transport électronique t_e est inférieur à 10^{-4} sont considérés comme de bons électrolytes solides,
- stabilité vis-à-vis des phases adjacentes et à la décomposition thermique et électrochimique,

- propriétés mécaniques appropriées,
- disponibilité immédiate des constituants chimiques,
- facilité de fabrication et
- coût raisonnable [13,17].

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 [21].

I.2. Historique

Les électrolytes solides ioniques ont ses racines essentiellement en Europe. Les premières fondations ont été posées par Michael Faraday en (1831-1834) qui a découvert les électrolytes solides Ag_2S et PbF_2 et a inventé des termes tels que le cation et l'anion, l'électrode et l'électrolyte [22]. 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 [23].

A la fin du 19^{èmes} et au début du 20^{ème} siècles, les principaux axes du développement vers l'ionique du solide, poursuivi en Europe, concernaient les lois linéaires du transport, l'analyse structurale, le désordre et l'entropie et le stockage et la conversion électrochimiques de l'énergie [24]. Des contributions fondamentales ont été ensuite apportées par Walther Nernst, qui a dérivé l'équation de Nernst et détecté la conduction ionique dans la zircon, qu'il a utilisé dans sa lampe Nernst [25]. Une autre grande étape en avant a été la découverte des propriétés extraordinaires de l'iodure d'argent alpha ($\alpha\text{-AgI}$) en 1914 [26]. À la fin des années 1920 et au début des années 1930, le concept de défauts ponctuels a été établi par Frenkel, Schottky et Wagner, y compris le développement de la thermodynamique des défauts ponctuels par Schottky et Wagner [27-30]. En termes de défauts ponctuels, le transport ionique (et

électronique) dans les cristaux ionique est devenu facile à visualiser. Dans un "schéma évolutif de la science des matériaux", le désordre ponctuel précède le désordre structural, comme le montrent les électrolytes solides de type AgI et autres cristaux ioniques.

En 1967, deux matériaux d'électrolyte solides : MAg_4I_5 (où $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$) conducteur par l'ion Ag^+ [13] et l'alumine β ($11\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) conducteur par l'ion Na^+ [31], ont été rapporté avec une conductivité ionique relativement très élevée ($\sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$). Depuis ces découvertes, de nombreux matériaux d'électrolyte solide possédant une conductivité ionique suffisamment élevée dont l'ion mobile est: H^+ , Li^+ , Ag^+ , Na^+ , Cu^+ , O^{2-} entre autres, a été rapporté.

En 1973, le premier électrolyte polymère a été rapporté par Fenton et al. [32], où la structure semi-cristalline des complexes de l'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 [33,34]. Armand [35] a proposé la première batterie "tout-solide" sous forme de films minces en utilisant ce type d'électrolyte. 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.

De nombreuses études se sont intéressées à la compréhension du mécanisme de transport des ions lithium dans l'électrolyte polymère et ont établi une corrélation entre la morphologie du complexe et la conductivité ionique. C'est en 1980 qu'il a été démontré que le transport ionique avait lieu dans la phase amorphe du POE [36,37]. C'est pourquoi de nombreux efforts ont été consentis pour diminuer la cristallinité du POE afin d'augmenter la conductivité ionique au-delà de son niveau : $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante [32]. Pour cela, plusieurs stratégies ont été mises en place pour modifier la structure du polymère comme l'utilisation de polymères ramifiés avec de courte chaîne POE (type peigne) ou des polymères réticulés ou encore des mélanges de polymères [38-41].

Plus tard, un autre type d'électrolytes polymères, le polyélectrolyte, a été proposé, où les ions se déplaçaient à travers une matrice polymère chargée électriquement plutôt que neutre. Les électrolytes polymères ont montré des

conductivités inférieures à celles des verres, mais ils étaient moins chers, beaucoup plus flexibles et pourraient être plus facilement usinés et façonnés sous diverses formes [42]. Alors que les verres ioniques fonctionnent généralement en dessous, les conducteurs en polymère sont généralement chauffés au-dessus de leurs températures de transition vitreuse. Par conséquent, le champ électrique et la déformation mécanique se dégradent à une échelle de temps similaire dans les polymères, mais pas dans les verres [42,43]. Entre 1983 et 2001, on pensait que la fraction amorphe est responsable de la conductivité ionique, c'est-à-dire qu'un désordre structural (presque) complet est essentiel pour le transport ionique rapide dans les polymères [43]. Cependant, un certain nombre de polymères cristallins ont été décrits en 2001 et plus tard, en 2013, avec une conductivité ionique aussi élevée que $0,01 \text{ S cm}^{-1}$ à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ et une énergie d'activation de seulement $0,24 \text{ eV}$ [44].

I.3. Classification des électrolytes solides conducteurs ioniques

En se basant sur la structure et les propriétés physiques, les solides conducteurs ioniques sont classés en quatre grandes catégories : les électrolytes cristallins, les électrolytes vitreux amorphes, les électrolytes composites et les électrolytes polymères [45,46]. Les trois premiers types d'électrolytes solides sont brièvement passés en revue, tandis que les électrolytes polymère sont largement discutés puisque la présente mémoire portant principalement sur ces électrolytes.

I.3.1. Electrolytes solides cristallins :

Les électrolytes cristallins du cadre sont constitués d'un squelette cristallin d'ions plus ou moins rigides et mobiles. Au début du domaine de l'ionique, on pensait qu'un matériau solide avec une structure cristalline rigide ne pouvait pas conduire beaucoup par le mouvement des ions. Mais, la découverte d'une grande conductivité électrique dans AgI [47], MAg_4I_5 ($M = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$) [48,49], $\text{Na-}\beta\text{-alumine}$ [31], les matériaux solides zircon dopée [50] montre que la structures rigide cristallines/structure cristalline sont également de bons conducteurs ioniques comme les électrolytes liquides. Des matériaux cristallins de cations et d'anions sous forme d'ions mobiles (Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , Na^+ , H^+ , O^{2-} , F^- , Cl^- , NO_3^- etc.) ont été rapportés [2,13,51]. Actuellement, la recherche en ionique porte sur des matériaux à conductivité super ionique à base de Li^+ et Na^+ en raison des petits rayons ioniques à haute mobilité, haute densité d'énergie, poids léger et potentiel électrochimique élevé. Certains des

conducteurs ioniques cristallins Li^+ et Na^+ signalés sont LiI , Li_3N , Li_2SO_4 , Li_4SiO_4 , Li_2CO_3 , Li_3AlO_4 , Na- β -alumine, $\text{Na}_{1.9}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_{2.4}\text{O}_{12}$ et $\text{Na}_{1.7}\text{Cr}_{1.7}\text{Ti}_{6.3}\text{O}_{16}$ etc. [52-54]. 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 [46,55-58]. Ces solides ont été divisés en deux sous-catégories suivantes :

a) Matériaux cristallins à structure molle: Ces matériaux sont synthétisés en utilisant une réaction en solution solide de deux sels ($\text{AX} : x \text{BY}$), où BY est le sel hôte tel que AgCl , CuI , LiI etc. et AX est le sel de dopage avec $\text{A} = \text{K}$, Rb , NH_4 etc.; $\text{X} = \text{I}$, Br , Cl , S , P_2O_7 etc. La conductivité maximale se produit généralement vers la concentration plus élevée du sel double [21,59]. La liaison ionique, les ions lourds hautement polarisables (par exemple Ag^+ , Cu^+ etc.), présentant une température de Debye faible et une transition de phase nette avec un désordre d'ordre sont les caractères généraux de ces matériaux.

b) Matériaux cristallins à structure dure: Ce sont normalement des oxydes métalliques. Quelques exemples importants sont NASICONS [54], LISICONS [60] [21] et Na- β -alumine [31]. Contrairement aux solides à structure molle, les matériaux de charpente dure sont caractérisés en termes de liaison covalente, de température de Debye élevée, de faible polarisabilité des ions mobiles et de moins forte ou d'absence de transition de phase d'ordre-désordre.

1.3.2. 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 [61]. Ceci permet à ces électrolytes solides de recevoir un intérêt considérable.

Le premier système vitreux à conduction ionique rapide signalé était $\text{AgI-Ag}_2\text{SeO}_4$, en 1973 par Kunze et al. [62], en utilisant une technique trempée par fusion. Cet électrolyte vitreux présentait une conductivité ionique Ag^+ très élevée ($\sim 10^{-2}$) à

température ambiante [62]. Depuis lors, de nombreux électrolytes solides vitreux ont été mis au point avec différents ions mobiles tel que : Ag^+ , Li^+ , Na^+ , Cu^+ etc. [63-71]. En générale, la formule chimique d'un conducteur vitreux peut être écrite sous forme : $\text{MX-M}_2\text{O-A}_x\text{O}_y$ où MX est le sel dopant, habituellement un halogène métallique ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Li}, \text{Na}, \text{etc.}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{etc.}$), M_2O est le modificateur du réseau du verre (un oxyde métallique tel que : $\text{Ag}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{etc}$) et A_xO_y représente le verre formé ($\text{P}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2, \text{MoO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{etc}$) [46,72,73]. L'état amorphe engendre un nombre important de sites disponibles pour accueillir les ions mobiles dans ces électrolytes.

I.3.3. Electrolytes solides composites

Les électrolytes solides contenant des particules isolantes et chimiquement inertes dispersées de la deuxième phase sont appelés électrolytes solides composites ou électrolytes solides dispersés. Les électrolytes solides composites sont des systèmes solides polyphasiques de conducteurs ioniques élevés qui ont créé un centre d'attraction, selon Liang et al [74]. Il s'agit d'une nouvelle classe de matériaux qui a suscité un énorme intérêt technologique ces dernières années. Ce sont principalement des mélanges à deux phases, contenant un solide ionique modérément conducteur tel que $\text{NaNO}_3, \text{AgI}, \text{CuI}, \text{etc.}$ comme sel double de première phase et un matériau de deuxième phase, tel que $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{etc.}$ ou un autre faible conducteur ionique solide tel que $\text{AgBr}, \text{AgCl}, \text{KCl}$ etc. Les particules de seconde phase dispersées n'ont ni réagi ni dissous dans la phase hôte. Du fait de la dispersion de particules de taille submicronique de seconde phase dans une petite fraction dans le sel double de première phase, une amélioration substantielle des diverses propriétés physiques de l'hôte est naturellement obtenue sans altérer la nature structurale/chimique des composés constitutifs. Les deux phases coexistent ensemble séparément dans le système d'électrolyte solide composite.

Le premier électrolyte de ce type est un système conducteur par Li^+ , a été signalé par Liang [74]. Il a obtenu une conductivité ionique maximale de $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pour le système $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ 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' Al_2O_3 à LiI favorise la création des lacunes de lithium dans le système. Depuis, de nombreux électrolytes solides composites diphasiques impliquant différents ions mobiles à savoir. $\text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$ etc. ont été étudiés [75-80]. 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 [81-86].

L'électrolyte polymère composite est une autre catégorie des électrolytes solides composite. Ce dernier sera décrit en section **I.3.4.**

I.3.4. Électrolytes polymères.

Les premières études sur les électrolytes solides polymères remontent à la décennie 1970; Wright et al. avaient combiné du poly-oxyde d'éthylène (POE) avec des sels de lithium, formant ainsi un conducteur ionique [32]. En 1979, Armand et al. ont démontré les potentialités des électrolytes solides polymères en tant que matériaux électrolytiques pratiques dans les dispositifs électrochimiques [35]. Ces électrolytes possèdent un certain nombre de propriétés de matériaux avantageuses par rapport à d'autres systèmes à électrolyte solide qui incluent une intégrité mécanique élevée, une forme de film mince flexible qui en résulte des contacts intimes électrode-électrolyte lors de la fabrication de dispositifs électrochimiques à l'état solide, etc [8,9,87]. Les électrolytes solides polymères sont constitués de sels ioniques dissous dans une matrice polymère, et existent sous forme solide mais possèdent une conductivité ionique très élevée de l'ordre des électrolytes liquides [42].

Les électrolytes polymères ont été classés en quatre grandes catégories : électrolyte polymère solide sec, électrolytes polymères plastifiés, électrolytes polymères en gel et électrolytes polymères composites [88,89].

a) Les électrolytes solides polymères sec ou Complexes polymère-sel :

Le concept de dissolution de sels inorganiques dans un polymère fonctionnel (polaire), créant ainsi un électrolyte solide conducteur ionique, est connu sous le nom d'électrolyte polymère solide (SPE) [90]. Les interactions des ions métalliques avec les groupes polaires de polymères résultent principalement des forces électrostatiques et, par conséquent, de la formation de liaisons de coordination [91,92]. Il existe certains facteurs importants qui peuvent avoir un effet sur les interactions polymère-ion métallique, tels que la nature des groupes fonctionnels attachés au squelette polymère, les compositions et la distance entre les groupes fonctionnels, le poids moléculaire, le degré de ramification, la nature et la charge du cation métallique et contre-ions [92].

Les cations peuvent se transférer d'un site coordonné à un autre lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique. Cela est dû à la faible coordination des cations vers les sites le long de la chaîne polymère. Pour une meilleure compréhension de ces matériaux technologiquement importants, une étude plus approfondie doit être menée dans ce domaine, en mettant un accent particulier sur leur chimie complexe et leurs propriétés de transport ionique [90].

b) Les électrolytes polymères plastifiés :

Les électrolytes polymères plastifiés, qui sont une branche des électrolytes polymères, sont préparés en incorporant l'hôte polymère à des composés de faible poids moléculaire, tels que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et le polyéthylène glycol (PEG) [93]. Les plastifiants peuvent réduire le nombre de centres actifs et ainsi affaiblir les forces intermoléculaires et intramoléculaires entre les chaînes polymères [94]. Par conséquent, ils entraînent une diminution de la rigidité de la structure tridimensionnelle formée lors du séchage et une modification des propriétés mécaniques et thermo-mécaniques des films préparés [94,95]. Par conséquent, l'ajout de plastifiants de faible poids moléculaire diminue la température de transition vitreuse du système PE. Par conséquent, la réduction de la cristallinité et l'augmentation de la capacité de dissociation du sel sont garanties, ce qui permet d'améliorer le transport des porteurs de charge. Cependant, les électrolytes polymères résultants devraient obtenir une faible résistance mécanique [96]. De nombreuses études montrent que de la conductivité ionique des électrolytes polymères solides augmente par l'ajout de plastifiant à température ambiante, cette augmentation entraîne une perte de résistance mécanique [97-99]. En outre, les électrolytes polymères plastifiés présentent un certain nombre d'inconvénients, tels que : des propriétés mécaniques inadéquates à un haut niveau de plastification, la réactivité des solvants polaires avec une électrode au lithium et le solvant volatil [93,100].

c) Les électrolytes polymères gélifiés (GPE)

Récemment, un effort considérable dans le domaine des électrolytes polymères a été donné à l'électrolyte polymère de type gel. Cela est dû au fait que les avantages des électrolytes liquides, tels que la conductivité ionique élevée, et des électrolytes à l'état solide, tels que la haute sécurité, peuvent être combinés. Dans l'électrolyte polymère gélifié, le polymère en tant que matrice hôte a été utilisé pour piéger les

constituants liquides. Par conséquent, les produits à base de GPE sont considérés comme beaucoup plus sûrs que les produits à électrolyte à base liquide, en particulier lorsqu'ils sont utilisés dans des batteries au lithium-ion (Li-ion) [101]. Lors de la préparation des électrolytes en gel, une grande quantité de solvant organique ou de plastifiant doit être ajoutée dans le polymère hôte [16]. Les molécules de plastifiant incorporées peuvent former un réseau plus large grâce auquel la conduction ionique a lieu avec le polymère hôte, qui fournit principalement un support structurel. Les électrolytes gélifiés peuvent présenter des conductivités ambiantes élevées, mais subissent encore d'autres inconvénients, comme mentionné dans les électrolytes en polymère plastifié, tels que la libération de substances volatiles et une réactivité accrue vers l'électrode métallique [102]. Le réseau connecté de régions amorphes fournit des voies de conduction ionique rapide, qui agissent en améliorant la mobilité ionique et donc la conductivité ionique plus élevée [103].

d) Les électrolytes polymères composites (SPE)

L'une des principales raisons de la mauvaise conductivité ionique des électrolytes polymères a été attribuée à la présence de paires d'ions (ou association d'ions) et de triplets d'ions. Cela est dû à la faible constante diélectrique des polymères hôtes [104]. De nombreuses approches ont été développées pour éviter l'apparition d'une association ion-ion dans les électrolytes polymères. Pour résoudre ces difficultés et améliorer les qualités des SPE, il a été récemment suggéré que des charges inorganiques inertes à constante diélectrique élevée soient dispersées dans les PE [105]. La permittivité diélectrique peut être correctement ajustée, simplement en contrôlant le type et la quantité de matériau de remplissage inorganique incorporé. Les matériaux céramiques, qui sont classés comme charges inorganiques, sont généralement fragiles et possèdent une faible rigidité diélectrique [106].

Bien que les polymères aient une permittivité diélectrique relativement faible, ils peuvent subir des champs élevés, ils sont également flexibles et faciles à traiter. Par conséquent, en combinant les avantages de ces deux matériaux, à savoir la charge céramique et le matériau polymère, de nouveaux matériaux composites hybrides à constantes diélectriques élevées peuvent être fabriqués [107]. Lorsque la taille de ces charges inorganiques est dans la nanodimension, les nouveaux composites formés sont appelés électrolyte polymère nanocomposite [105,108]. Les matériaux polymères

composites contenant de fines particules de céramique sont considérés comme des systèmes hétérogènes désordonnés [106,109]. Leur propriété électrique dépend de la constante diélectrique et de la conductivité de leurs constituants. De plus, la fraction volumique, la taille et la forme des particules de charge ajoutées ont un impact sur les performances électriques des matériaux composites [106]. Li et al. [110] ont étudié avec succès l'effet du TiO_2 synthétisé in situ sur la morphologie du poly (difluorure de vinylidène-co-hexa fluoropropylène) (PVDF-co-HFP) complexé avec LiPF_6 . La morphologie de la surface et de la section transversale du polymère PVDF-co-HFP incorporé avec différentes quantités de nanoparticules de TiO_2 synthétisées in situ a été étudiée. Ils ont observé de nombreux pores fermés à la surface des échantillons. Ils ont découvert que les pores sphériques connectés sont essentiels pour améliorer la mobilité ionique et la conductivité ionique.

I.4. Domaine d'application

L'étude des électrolytes solides a permis de réunir des chercheurs de différentes disciplines à savoir : l'électrochimie, la chimie des solides et la physique). Ces électrolytes solide ioniques ont été conçus pour de nombreuses applications possibles dans le domaine de l'électrochimie tel que : les super condensateurs, les piles à combustible, les batteries primaires ou secondaires, les capteurs, etc... [32,41,111-117]. Une brève revue, des divers aspects de l'application des matériaux solides à conduction ionique, a été faite les paragraphes ci-dessous.

I.4.1. Batteries

Les batteries sont souvent utilisées en micro-électronique pour faire fonctionner les voitures, appareils photo, jouets, montres, téléphones portables, ordinateurs portables, etc. Ces batteries sont fabriquées dans une large gamme d'énergie pour répondre à différentes exigences d'alimentation. La batterie est un dispositif électrochimique qui permet la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Les principaux composants nécessaires à la fabrication de la batterie sont un électrolyte, deux électrodes, c'est-à-dire une anode active et une cathode [118].

Une configuration typique de batterie à semi-conducteurs est illustrée dans la Figure I.1. La batterie à semi-conducteurs est une batterie dans laquelle l'électrolyte solide est pris en sandwich entre les deux électrodes solides et a des potentiels chimiques différents aux électrodes. En conséquence, une force électromotrice (f.e.m)

est développée à travers l'anode/la cathode en raison de réactions chimiques aux interfaces électrode/électrolyte. Lorsque la différence des potentiels chimiques au niveau des deux électrodes est élevée, une forte densité d'énergie est alors attendue pour la réaction des électrodes.

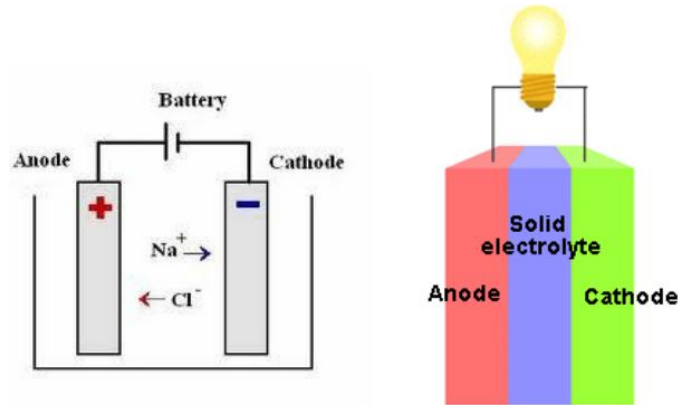


Figure I.1: Schéma de principe de la configuration de la batterie à semi-conducteurs

I.4.2. Piles à combustible

Sir William Grove a été reconnu comme le «père des piles à combustible» parce qu'il a proposé le principe des piles à combustible en 1839. Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit également l'énergie libre d'une réaction chimique en énergie électrique par un processus impliquant une électrode essentiellement invariante -systèmes d'électrolyte. La pile à combustible et la batterie sont toutes deux similaires, mais du carburant externe est fourni à la pile à combustible, tandis qu'une batterie consomme des carburants internes pour produire de l'électricité. Une pile à combustible peut produire de l'électricité en continu tant que le combustible est fourni; en revanche, une batterie doit être rechargée une fois que le carburant interne est épuisé [118]. Le système de pile à combustible le plus courant avec des réactions électrochimiques impliquées dans le système est illustré dans la Figure I.2.

Les composants d'une pile à combustible sont une anode, une couche de catalyseur anodique, un électrolyte, une couche de catalyseur cathodique, une cathode, des plaques/interconnexions bipolaires et parfois des joints d'étanchéité / de prévention fuite de gaz entre l'anode et la cathode. De plus, les piles à combustible sont respectueuses de l'environnement, avec des émissions de CO₂, de soufre et d'oxydes d'azote beaucoup plus faibles. Par conséquent, les piles à combustible sont considérées comme l'un des dispositifs de production d'énergie les plus prometteurs, qui ont un

large éventail d'applications telles que le transport, la production d'électricité portable de papeterie, dans le programme spatial pour produire de l'électricité et de l'eau potable pour les astronautes.

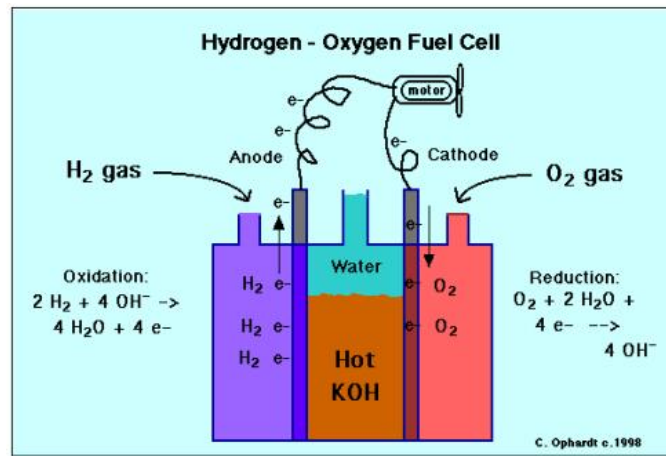


Figure I.2: Système de pile à combustible commun avec réactions électrochimique

La technologie des piles à combustible peut être classée en deux catégories: (i) les systèmes directs où les combustibles, tels que l'hydrogène, le méthanol et l'hydrazine, peuvent réagir directement dans la pile à combustible, et (ii) les systèmes indirects dans lesquels le carburant, tel que le gaz naturel ou autre combustible fossile, est d'abord converti par reformage en un gaz riche en hydrogène qui est ensuite introduit dans la pile à combustible [119].

I.4.3. Condensateurs électrochimiques ou super-condensateurs

Le condensateur est un dispositif bien connu pour stocker la charge électrique et c'est un élément de circuit actif. Il se compose de deux plaques métalliques de la zone «A», maintenues parallèles l'une à l'autre et séparées par une distance «d» avec de l'air ou un autre matériau diélectrique entre elles, comme le montre la figure 1.3. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué, le condensateur est chargé en stockant deux charges opposées sur chacune des plaques. La capacité (C) et l'énergie (E) stockées dans l'appareil peuvent être exprimées par la relation :

$$E = 1/2 CV^2 \text{ avec } C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d \text{ (F)}$$

Où ϵ_0 est une constante diélectrique du vide ($\cong 8,85 \times 10^{-12}$ F/m), et ϵ_r est la constante diélectrique relative du milieu. Dans le condensateur conventionnel, l'amplitude de la densité d'énergie est très faible en raison de sa limitation d'avoir une très faible valeur de capacité ($\sim \mu\text{F-pF}$).

Les condensateurs, présentant des valeurs de capacité extrêmement élevées dans la gamme \sim mF à 1000 de Farad, communément appelés condensateurs électrochimiques (EC), également appelés super-condensateurs (SC). Les configurations des super-condensateurs sont similaires à celles des batteries. La Figure I.3 montre les condensateurs électrochimiques (EC) et les super-condensateurs (SC).

La principale différence entre un supercondensateur et une batterie est qu'en cas de supercondensateurs, deux matériaux d'électrode identiques (bloquants ou actifs) sont généralement utilisés, tandis que dans les batteries, deux matériaux d'électrode différents (anode et cathode) sont utilisés et que les réactions interfaciales sont impliquées menant à une génération globale de f.e.m. Les condensateurs électriques à double couche (EDLC) et les condensateurs Redox sont les dispositifs les plus courants à l'heure actuelle. Les supercondensateurs sont actuellement utilisés dans diverses exigences d'alimentation, à savoir : sauvegardes de puissance alternatives / complémentaires dans les équipements électroniques portables, sauvegardes de mémoire informatique, médical applications, nivellement de charge, véhicules électriques, etc. [120].

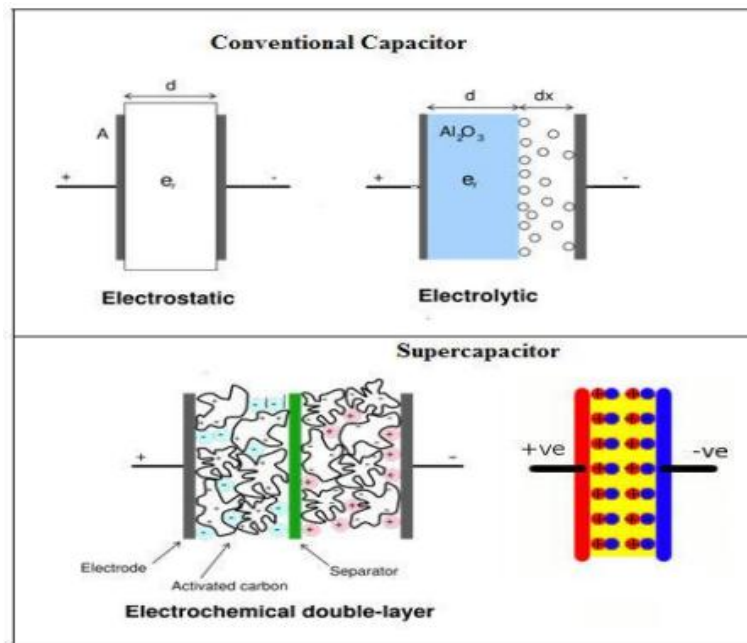


Figure I.4: Différents types de condensateurs

I.4.4. Dispositifs d'affichage électrochromique (ECD):

Les écrans électrochromes (ECD) sont le plus récent ajout à la liste des dispositifs d'affichage tels que les diodes électroluminescentes (LED), les écrans Liquides Crystal (LCD), etc. De manière générale, l'électrochrome est défini comme un changement de couleur induit dans un matériau par un champ électrique ou courant appliqué.

Les solides superioniques peuvent être utilisés comme réservoirs d'ions à la place des électrolytes liquides. Ceci constitue la base de tous les dispositifs électrochromes à semi-conducteurs développés pour la première fois par Green et al. [121], qui a utilisé le solide superionique RbAg_4I_5 comme réservoir d'ions Ag^+ pour produire un changement de couleur dans un film WO_3 . De tels dispositifs électrochromiques semblent être un concurrent potentiel des systèmes LCD, LED ou électroluminescents pour les applications d'affichage.

Références

- [1] M.B. Salamon (ed), "Physics of superionic solids", vol. 15, Springer verlag. Berlin (1979).
- [2] B.V.R. Chowdari, S. Chandra (eds), "Solid state ionics- Materials and applications", world scientific publishing co, Singapore (1992).
- [3] A. Chandra, P.C. Srivastava and S. Chandra, J. Mater-Sai., 30 (1995) 3633.
- [4] A. Bunde, K. Funke, M.D. Ingam, Solid State Ionics, 105 (1998) 1.
- [5] M. Sulaiman, A. A. Rahman and N. S. Mohamed, 3rd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering IPCBEE, 38, IACSIT Press, Singapore (2012).
- [6] Benson K Money, Ph.D. Thesis, Dept. of Physics, I.I.T. Madras, India, (2010).
- [7] S. Narender Reddy, Ph.D. Thesis, Dept. of Physics, O.U, India (1990).
- [8] A. Awadhia, S.L. Agrawal, Solid State Ionics 178 (2007) 951.
- [9] G.K. Prajapati, P.N. Gupta, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 267 (2009) 3328.
- [10] A. Gupta, A. Sil, N.K. Verma, Indian. J. of Engineering & Mater. Sci., 11 (2004) 212.
- [11] P Padma Kumar, S Yashonath, J. Chem. Sci., 118 (2006) 135.
- [12] S. Geller, Solid Electrolytes, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork (1977).
- [13] S. Chandra, "Superionic solids: Principles and Applications", (Eds.), North Holland, Amsterdam, 1981
- [14] T. Takahashi. (ed.) "High Conductivity Solid Ion Conductors: Recent Trends and Applications ", World Scientific Publishing Co., Singapore, (1988).
- [15] R.C. Agarwal, R.K Gupta; J. Mater. Sci., 34 (1999) 1131.
- [16] R.C. Agrawal, G.P. Pandey, J. Phys. D Appl. Phys. 41 (2008) 223001.

- [17] P. Knauth, H.L. Tuller, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002)1654.
- [18] D. Linden, T. Reddy, *Handbook of batteries*, (McGraw-Hill Handbooks, 2002)
- [19] J. B. Goodenough, Y. Kim, *J. Power Sources* 22 (2010) 587.
- [20] R.G. Linford, in "Electrochemical Science and Technology of Polymers"-2, ed. R.G. Linford, Elsevier Applied Science, London et New-York, pp. 281 (1990).
- [21] 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.
- [22] M. Faraday, "On conducting power generally", in *Experimental Researches in Electricity*, Series IV, Royal Institution, London, pp. 119-26, 1833.
- [23] W. Hittorf, *Ann. Phys. Chem.*, 84 (1851) 1.
- [24] J.W. Hittorf, *Z. Phys. Chem.*, 10 (1892) 593.
- [25] W. Nernst, *Mutter Erde*, vol. 2, ed. Spemann, Berlin, 1899, pp 192 & 367
- [26] C. Tubandt, E. Lorenz, *Phys. Chem.*, B 24 (1914) 513.
- [27] J. Frenkel, *Z. Phys.*, 35 (1926) 652.
- [28] C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, B 11 (1930) 163.
- [29] W. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, B 29 (1935) 335.
- [30] C. Wagner, J. Beyer, *Z. Phys. Chem.*, B 32 (1936) 113.
- [31] Y.F. Yao, J.T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 2453.
- [32] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, *Polym.*, 14 (1973) 589.
- [33] P.V. Wright, *Brit. Polym. J.*, 7 (1975) 319.
- [34] P.V. Wright, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14 (1976) 955.
- [35] 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.
- [36] A. Killis, J.F. L. Nest, H. Cheradame, D. M. *Chemie, Rapid Commun.*, 1 (1980) 595.
- [37] D.R. Payne, P.V. Wright, *Polym.*, 23 (1982) 690.
- [38] K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1501.
- [39] W. H. Meyer, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 439.
- [40] S. Takeoka, H. Ohno, E. Tsuchida, *Polym. Adv. Technol.*, 4 (1993) 53.
- [41] M.A. Ratner, D.F. Shriver, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 109.
- [42] M. Armand, *Solid State Ionics*, 9–10 (1983) 745.
- [43] C. Angell, *Solid State Ionics*, 9–10 (1983) 3.
- [44] K. Funke, *Sci. & Technol. Adv. Mater.*, 14 (2013) 043502.
- [45] A. karthikeyan, P. vinatier and A. levasseur, *Bull. Mater. Sci.*, 23 (2000) 179.
- [46] R.C. Agrawal, R.K. Gupta: *J. Mater. sci.*, 34 (1999) 1131.
- [47] C. Tubant, E. Lorentz. *J. Phys. Chem.*, 87 (1913) 513.

- [48] B.B. Owens, G.R. Argue, *Sci.*, 157 (1967) 308.
- [49] J.N. Bradley, P.D. Green, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 424.
- [50] M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst, A.J. Berggraaf, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 13 (1994) 89.
- [51] T. Kudo, K. Fueki, *Solid State Ionics*, Kodansha Ltd. Tokyo (1990).
- [52] J. H. Kennedy, *Physics of Solid Electrolytes*, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- [53] J. Kohler, W. Urland, *Solid State Ionics*, 93 (1996) 86-88.
- [54] W. Wang, Y. Zhang, *Solid State Ionics*, 281 (1996) 86-88.
- [55] K. Funke, *Solid State Ionics*, 18–19 (1986) 183.
- [56] K.L. Ngai, O. Kanert, *Solid State Ionics*, 53–56 (1992) 936.
- [57] B.A. Huberman, P.N. Sen, *Phys. Rev. Lett.*, 33 (1974) 1379.
- [46] R.C. Agrawal, R. K. Gupta, *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 1131.
- [58] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.*, 22 (1993) 111.
- [59] F.M. Gray, *Solid Electrolytes- Fundamentals and Technological Applications*, VCH, USA, (1991).
- [60] P. Hagenmuller, W. Van Gool, *Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications*, Academic Press, New York, San Francisco, London (1978).
- [61] A.C Laskar and Chandra, *Superionic solids and Solid electrolytes: Recent trends*, Academic press, Newyork (1989).
- [62] D. Kunze, in "Fast Ion Transport in Solids", edited by W.V. Gool, North Holland, Amsterdam, pp. 405, 1973.
- [63] C.C. Hunter, M.D. Ingram, *Solid State Ionics*, 14 (1984) 31.
- [64] T. Minami, N. Machida, *Mater. Sci. Eng. B*, 13 (1992) 203.
- [65] M. Jamal, G. Venugopal, M. Shareefuddin, M.N. Chary, *Mater. Lett.*, 39 (1999) 28.
- [66] J. Kuwano, *Solid State Ionics*, 40-41 (1990) 696.
- [67] N. Satyanarayana, R. Patcheammalle, P. Muralidharan, M. Venkateswarlu, B. Rambabu, *Solid State Ionics*, 136–137 (2000) 1097.
- [68] N. Gupta, A. Dalvi, A.M. Awasthi, S. Bhardwaj, *Solid State Ionics*, 180 (2010)1607.
- [69] M.D. Ingram, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2 (1997) 399.
- [70] M.S. Jayswal, D.K. Kanchan, P. Sharma, M. Pant, *Solid State Ionics*, 186 (2011) 7.
- [71] S.S. Das, N.P. Singh, P.K. Srivastava, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 55 (2009) 47.
- [72] J.L. Souquet, A. Kone, M. Levy, «Theory and applications of amorphous solid for electrochemical cells», In Balkanski M. Akridge J.R., editor, *Solid state microbatteries*, New York, pp. 301, (1990).
- [73] M. Massot, *Mec. Mat. Electr.*, 437 (1991) 15.
- [74] C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, 120:1289 (1973).
- [75] V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov, G.V. Lavrova, E.F. Hairetdinov, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 161.

- [76] E. Caproni, F.M.S. Carvalho, R. Muccillo, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1652.
- [77] M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary, *Phys. B*, 389 (2007) 292.
- [78] 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.
- [79] L. Fan, C. Wang, M. Chen, J. Di, J. Zheng, B. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 9987.
- [80] Y. Li, Z. Rui, C. Xia, M. Anderson, Y.S. Lin, *Catal. Today*, 148 (2009) 303.
- [81] J. Maier, *Solid State Ionics*, 70–71 (1994) 43.
- [82] U. Lauer, J. Maier, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 209.
- [83] A. Bunde, *Solid State Ionics*, 75 (1995) 147.
- [84] M.C.R. Shastri, K.J. Rao, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 311.
- [85] N.F. Uvarov, V.P. Isupov, V. Sharma, A.K. Shukla, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 41.
- [86] K.M. Shaju, S. Chandra, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 3457.
- [87] H. Gao, Q. Tian, K. Lian, *Solid State Ionics* 181 (2010) 874.
- [88] V.D. Noto, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, 57(2011) 4-13.
- [89] S. B. Aziz, T. J. Woo, M.F.Z. Kadir, H. M. Ahmed, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, 3 (2018) 1.
- [90] L. Edman, M.M. Doeff, A. Ferry, J. Kerr, L.C.D. Jonghe, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3476.
- [91] B.L. Rivas, A. Maureira, C. Guzman, M.A. Mondaca, *J. Appl. Polym. Sci.*, 111 (2009) 78.
- [92] B.L. Rivas, E.D. Pereira, I. Moreno-Villoslada, *Prog. Polym. Sci.*, 28 (2003) 173.
- [93] A.M. Stephan, T.P. Kumar, M.A. Kulandainathan, N.A. Lakshmi, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 1963.
- [94] S. Honary, H. Orafai, *D. Dev. Ind. Pharm.*, 28 (2002) 711.
- [95] S. Honary, M. Golkar, *Iran. J. Pharm. Res.*, 2 (2003) 125.
- [96] M.A.S. Samir, A.M. Mateos, F. Alloin, J.Y. Sanchez, A. Dufresne, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4667.
- [97] G.K. Prajapati, R. Roshan, P.N. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 1717.
- [98] G.K. Prajapati, P.N. Gupta, *Phys. B*, 406 (2011) 3108.
- [99] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, L. Zerroual, S. Walter, *Solid State Ionics*, 337 (2019) 147.
- [100] D. Saikia, H.Y. Wu, Y.C. Pan, C.P. Lin, K.P. Huang, K.N. Chen, G.T.K. Fey, H.M. Kao, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2826.
- [101] Y.H. Liao, M.M. Rao, W.S. Li, L.T. Yang, B.K. Zhu, R. Xu, C.H. Fu, *J. Membr. Sci.*, 352 (2010) 95.
- [102] M.M.E. Jacob, E. Hackett, E.P. Giannelis, *J. Mater. Chem.*, 13 (2002) 1.
- [103] M. Patel, K.G. Chandrappa, A.J. Bhattacharyya, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 844.

- [104] S.R. Mohapatra, A.K. Thakur, R.N.P. Choudhary, *J. Power Sources*, 191 (2009) 601.
- [105] S. Mulmi, C.H. Park, H.K. Kim, C.H. Lee, H.B. Park, *J. Membr. Sci.*, 344 (2009) 288.
- [106] G.A. Kontos, A.L. Soulintzis, P.K. Karahaliou, G.C. Psarras, S.N. Geoga, C.A. Krontiras, M.N. Pisanias, *Express Polym. Lett.*, 1 (2007) 781.
- [107] P. Thomas, S. Satapathy, K. Dwarakanath, K.B.R. Varma, *Express Polym. Lett.*, 4 (2010) 632.
- [108] M.M. Borgohain, T. Joykumar, S.V. Bhat, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 964.
- [109] A. Soulintzis, G. Kontos, P. Karahaliou, G.C. Psarras, S.N. Geoga, C.A. Krontiras, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 47 (2009) 445.
- [110] Z.H. Li, H.P. Zhang, P. Zhang, G.C. Li, Y.P. Wu, X.D. Zhou, *J. Membr. Sci.*, 322 (2008) 416.
- [111] M.B. Armand, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 16 (1986) 245.
- [112] C.W. Walker Jr., Mark Salomon, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3409.
- [113] F. Croce, GB. appetecchi, L. persi, B. scrosati, *Nat.*, 394 (1998) 456.
- [114] S. Giddey, S.P.S. Badwal, *Ionics*, 19 (2013) 523.
- [115] P.K. Singh, KW. Kim, HW. Rhee, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1247.
- [116] D. B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams, *Nature*, 453 (2008) 80.
- [117] S. Ferrari, M. Loveridge, S.D. Beattie, M. Jahn, R.J. Dashwood, R. Bhagat, *J. Power Sources* 286 (2015) 25.
- [118] D. Lenden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York (2002).
- [119] R.K. Shah, *Recent Trends in Fuel cell Science and Technology*, Anamaya publishers, New Delhi (2007)
- [120] M.A. Hashim, S.R. Majid, Z.A. Ibrahim, A.K. Arof, *Ionics*, 11 (2005) 464.
- [121] D.J. Green, *J. Mater. Sci.*, 20 (1985) 2639.

II.1. Historique

Historiquement, l'existence de protons en solution aqueuse avait déjà été prévue par Grotthuss en 1806 [1]. Cependant, l'étude des solides conducteurs protoniques n'a commencé qu'à la fin du XIXe siècle, lorsqu'on a remarqué que la glace conduisait l'électricité, lors de l'étude de la conductivité électrique des monocristaux de glace [2,3]. Une première mention de l'ion "vagabond" dans un composé inorganique, l'hydrogénophosphate d'uranyle ($\text{H}_2\text{UO}_2\cdot\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ noté par l'abréviation : HUP), était due à Beintema en 1938 [4]. Cependant, ce n'est que dans les années 1950 que l'étude des conducteurs de protons solides a commencé sérieusement: l'étude fondamentale de Bjerrum sur la conductivité de la glace qui a ouvert la voie en 1952 [3] ensuite, Eigen et al. ont discuté la conductivité protonique des cristaux de glace en 1964 [5]. Néanmoins, ces recherches étaient des études fondamentales et les matériaux ne pouvaient encore être considérés que comme des curiosités de laboratoire.

Dans les années 70-80 du 20^{ème} siècle, plusieurs conducteurs protoniques solides inorganiques ont ensuite été signalés. La découverte de l'hydrogénophosphate d'uranyle (HUP) a été suivie par la découverte des groupes russes de plusieurs sulfates acides montrant des transitions de phases structurales, comme le l'hydrogénosulfate de césium (CsHSO_4) [6] et l'hydrogénophosphate de zirconium, par Alberti et al. [7]. De plus, les gels d'oxyde contenant de l'eau présentent presque toujours une certaine conductivité protonique [8]. Cependant, à l'exception du zirconium, la conductivité protonique de ces matériaux est limitée au dessous de 200°C. Ainsi, en 1972 l'alumine bêta protonique ($\text{H}_3\text{O}^+ \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) a été rapporté par Kummer et al [9] dont sa conductivité a été mesurée sur des pastilles de céramiques en 1977 [10] aussi bien que sur des monocristaux H_3O^+ , $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ et NH_4^+ par Colomban et al. en 1978 [11].

Dès les années 1980, trois matériaux conducteurs protoniques ont été rapportés avec une conductivité protonique relativement très élevée. Une découverte importante a été le rapport d'Iwahara et al. sur la conduction protonique, à haute température, dans les oxydes de type pérovskite de formulation ABO_3 en atmosphère humide [12,13], où la conductivité protonique maximale est généralement observé à une température supérieure à 400°C. Les éléments alcalino-terreux comme le baryum, le strontium ou le calcium occupent le site A. En ce qui concerne le site B, on retrouve fréquemment le cérium, le zirconium voire l'étain. La création de lacunes en oxygène, indispensable à la conduction protonique, est obtenue par substitution d'un élément du site B par des

éléments trivalents ou pentavalents tel que : Y, Yb, In, Eu, Sm, Gd, Nb. Iwahara et al. ont été les premiers à montrer que les matériaux de type SrCeO_3 ou BaCeO_3 présentaient une conductivité protonique suffisante en présence de vapeur d'eau [14]. Ces perovskites représentent actuellement les matériaux les plus adaptés en tant qu'électrolyte pour pile à combustible à la céramique conductrice de proton (PCFC).

Ainsi, une découverte importante a été faite par Nakamura et al. sur les hétéropolyacides tels que : l'acide silicotungstique ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$: SiWA), 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) [15], où le maximum de la conductivité protonique de ce dernier est observé à une température ambiante pour la phase hydratée à $29\text{H}_2\text{O}$ [15,16]. Dans la même période, les résultats de nombreuses études, sur la conduction protonique des complexes à base de polymère, tels que : PEO- NH_4SCN [17], PEO- NH_4HSO_4 [18], PVA- H_3PO_4 [19], PVA- H_2SO_4 [20] ont été publiées. Ces complexes présentent une conductivité protonique à température ambiante suffisamment élevée pour être utilisés dans le domaine de l'électrochimie en tant qu'électrolytes solides.

Dans ces dernières années, le développement de nouveaux polymères conducteurs protoniques pour diverses applications électrochimiques suscite un intérêt considérable. Des complexes à base de polymères, tels que : le polyoxyde d'éthylène (PEO) [21], le poly(acrylamide) (PAAM) [22,23] et l'alcool polyvinylique (PVA) [24-26], associés à des acides forts se sont avérés posséder des conductivités protoniques élevées à la fois dans les états déshydraté et hydraté [27-30]. Il existe encore certaines limitations sur les propriétés électrochimiques et l'absorption d'eau dans les polymères conducteurs protoniques, en particulier à des températures élevées. La plupart des efforts ont été dirigés pour développer un polymère amorphe de conductivité protonique élevée, à température ambiante, avec de bonnes propriétés mécaniques, optiques et thermiques.

Ainsi et à ce jour, le polymère le plus étudié et utilisé comme électrolyte protonique des piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) est un polymère perfluorosulfoné de type "Nafion", développé par DuPont de Nemours [31,32]. A côté du Nafion[®] (DuPont), les membranes les plus connues sont : l'Aciplex-S[®] (Asahi Chemical Industry, Japon), le Flemion[®] (Asahi Glass Co., Japon) et la membrane Dow[®] (Dow Chemical Co., Etats-Unis), mais le Nafion[®] est de loin le plus étudié et le plus décrit dans la littérature et sert de référence [33,34]. Ce dernier possède dans sa structure polymérisée des groupements acides échangeurs de protons, d'où leur nom : Proton

Exchange Membrane (PEM). Généralement des terminaisons $-\text{SO}_3\text{H}$ ou COOH [35-37], permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode. Ainsi, cette membrane présente une conductivité protonique élevée de l'ordre de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ dans les meilleures conditions [38], une grande stabilité électrochimique et une bonne tenue mécanique. De plus, il peut être mis en solution, ce qui est un point important pour la fabrication des électrodes pour PEMFC [39]

II.2. Définition et importance d'un électrolyte solide conducteur protonique

Un conducteur protonique solide, est un matériau solide cristallin ou amorphe, qui permet le passage du courant électrique à travers le matériau ~~en~~ exclusivement par le mouvement des protons, H^+ [40] ou par des espèces polyatomiques comprenant l'hydrogène, telles que H_3O^+ , OH^- ou NH_4^+ [41,42]. Ces composés placés entre deux électrodes et soumis à un champ électrique sont susceptibles de transférer électrochimiquement de l'hydrogène de l'anode vers la cathode.

L'importance des conducteurs protoniques peut être décrite, en général, comme suit:

- La petite taille du proton facilite sa diffusion réversible à travers diverses structures et le rend attrayant pour les dispositifs microprotoniques.
- Les ions H sont petits et peuvent être intercalés dans une variété de matériaux en couches. Par conséquent, des dispositifs basés sur l'intercalation tels que des batteries protoniques rechargeables sont réalisables.
- Les protons sont très réactifs et électrochimiquement actifs. Ils sont donc adaptés au développement de dispositifs électrochimiques.
- L'application la plus importante des conducteurs ~~de~~ protoniques est dans la pile à combustible PEMFC. Elle a un avantage sur les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) qui rencontrent des problèmes d'interface électrode-électrolyte et de manipulation en raison de la non-disponibilité de bons conducteurs d'ions d'oxygène à température ambiante.
- La réactivité de surface élevée des conducteurs de protons en fait les matériaux préférés pour le développement des capteurs de gaz.

Bien que l'ion H^+ soit monovalent et ait un petit rayon, de nombreux bons conducteurs protoniques ne sont pas disponibles pour les raisons suivantes [43-46]:

i) Les ions H^+ secs ne se trouvent pas dans les solides dans des conditions d'équilibre ($\tau \sim 10^{-11}$ sec.). Ils forment des liaisons covalentes avec certains atomes/ions électronégatifs dans la structure en raison de leur fort pouvoir polarisant (par exemple, C-H, N-H, O-H, etc.)

(ii) Les protons peuvent être partagés entre deux atomes électronégatifs formant ainsi une liaison hydrogène (O-H-O) qui est de nature covalente et directionnelle.

(iii) L'oscillation de H d'un côté à l'autre dans une liaison hydrogène O-H---O et O---H-O correspond à un transport net de charge et est une étape essentielle du mécanisme de transport des protons.

II.3. Classification des conducteurs protoniques

Les conducteurs protoniques peuvent être classés selon la méthode de préparation, la dimensionnalité structurale, la plage de températures de fonctionnement et la structure et les propriétés physiques. Cette classification a été résumée dans des livres complets sur les conducteurs protoniques [47,48]. Les trois premières méthodes sont brièvement passées en revue, tandis que la dernière méthode est discutée en détail puisque le présent mémoire porte principalement sur la structure des électrolytes. Certaines des méthodes pratiques de classification généralement utilisées sont les suivantes:

II.3.1. Selon la méthode de préparation

La classification basée sur la méthode de préparation peut être divisée en deux: soit la synthèse directe, soit l'échange ionique [47,48]. La première méthode est généralement utilisée pour les matériaux hydratés, à savoir ($Sb_2O_2 \cdot 5.4H_2O$, $SnO_2 \cdot 2H_2O$, $ZrO_2 \cdot 1.75H_2O$) tandis que la seconde implique la substitution des conducteurs ioniques d'un conducteur superionique en immergeant l'échantillon dans un sel fondu ou une solution acide. Si, dans un composé particulier, un ion mobile peut être réduit facilement (par exemple Ag^+ dans alumine β), un recuit à 300-500 °C sous hydrogène, suivi d'une hydratation, permet un échange d'ions avec H^+ . Ainsi, Ag^+ alumine β peut être convertie en H^+ alumine β par la réaction suivante [49]: Ag^+ alumine β + $H_2 \rightarrow H^+$ alumine β + Ag .

L'échange ionique Na^+/H^+ (D^+) dans un plasma radiofréquence a également été réalisé avec succès [50].

II.3.2. Selon la dimensionnalité

Le deuxième critère concerne pratiquement la nature de l'ion mobile et la dimensionnalité du sous-réseau ionique potentiellement mobile [47,48]. Il pourrait y avoir 1-D (mono-), 2-D (di-) ou 3-D (tri-) selon que les trajets de conduction de protons sont à 1, 2 ou 3 dimensions. Il est très peu probable que tous les tunnels en matériaux 1-D soient alignés et, par conséquent, les ions mobiles verront de nombreux joints de grains, ce qui se traduira par une faible valeur globale de conductivité par rapport aux solides 2D ou 3D. Les protéines [51] et la phase à faible température de C_5HSO_4 (318 K) [52] sont deux exemples de conducteurs 1-D, tandis que les exemples de conducteurs 2-D ou 3-D sont nombreux comme : PWA. nH_2O [53,54], HUP [55], les alumines β [56,57] et Nafion [58].

II.3.3. Selon la plage de température de fonctionnement

Les matériaux conducteurs protoniques, lorsqu'ils sont classés sur la base de la «plage de températures» dans laquelle ils peuvent être utilisés dans diverses applications technologiques, sont cependant les plus importants. La conduction de protons et les dispositifs qui les utilisent peuvent être envisagés dans trois plages de températures [47]:

- Basses températures : près de la température ambiante ($<100^\circ C$)
- Températures intermédiaire ($100-400^\circ C$)
- Hautes températures ($> 400^\circ C$)

Il existe un grand nombre de conducteurs protoniques à une température proche de la température ambiante. Ici, la conductivité est principalement due à la présence d'eau faiblement liée dans la structure. Cependant, la conductivité dans ces matériaux n'est conservée qu'aux températures où ces molécules d'eau sont retenues. Ainsi, des développements importants sont attendus pour les conducteurs de protons à moyenne température. Des études dans la gamme de températures intermédiaires ont établi une conduction protonique dans les formes échangées H_3O^+ et liées à l'acide phosphorique de conducteurs connus pour les ions alcalins tels que NASICON ($Na_{1-x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, $0 \leq x \leq 3$) et dans les sels d'acide anhydre tels que $CsHSO_4$.

II.3.4. Selon la morphologie / structure

Auparavant, il était pratique de regrouper les matériaux en fonction du type de liaison présent: matériaux liés à l'hydrogène et non liés à l'hydrogène. Cependant, une telle classification est jugée beaucoup trop large. Les conducteurs protoniques

actuellement connus peuvent être classés comme suit [48]: Cristallin/Polycristallin, vitreux, Matériaux composites et les polymères.

a) Cristallin / Polycristallin

Il existe plusieurs composés minéraux cristallins montrant une conduction protonique élevée, nous citons à titre d'exemple:

- La montmorillonite protonée (montmorillonite-H) qui appartient à la famille des argiles gonflantes. Elle possède une conductivité protonique de $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante d'après Sheffield et al. [59].
- 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 température ambiante d'après Shilton et al. [60].
- 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 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et l'acide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), qui présentent la meilleure conductivité électrique, à température ambiante, parmi les électrolytes inorganiques solides; leur conductivité peut atteindre $0,18 \text{ S cm}^{-1}$ pour la phase hydratée à $29 \text{ H}_2\text{O}$ [15].
- Les oxydes hydratés comme $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dont les valeurs de conductivité, à la même température $30 \text{ }^\circ\text{C}$, sont respectivement $3.0 \cdot 10^{-4}$ et $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ d'après England et al. [61].
- Les oxydes anhydres comme les pérovskites : les matériaux pérovskites de composition de type BaCeO_3 et SrCeO_3 possèdent des valeurs de conductivité protonique élevées, de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C pour $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sous atmosphère d' H_2 humide [62,63] et $3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmosphère réductrice sèche pour $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ [64] respectivement.
- Les sels hydratés comme $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dont les valeurs de conductivité, à la même température 25°C , sont respectivement $2.0 \cdot 10^{-5}$ et $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [65,66].

Tenant compte de la conductivité protonique relativement très élevée de ces matériaux que se soit hydratés comme l'acide phosphotungstique ou anhydre comme les pérovskites, ces composés ont trouvé récemment une grande importance en tant que nouveaux matériaux d'électrolyte des systèmes électrochimiques "tout-solide" [16,62,63,67-69]. Cependant, les applications des matériaux hydratés à température ambiante sont limitées du fait que leur conductivité est extrêmement sensible à l'humidité

relative de l'atmosphère environnante. D'autre part, ces composés étant très hygroscopique; il se solubilise à hautes humidités relatives dans l'eau absorbée [70,71]. De plus ces matériaux minéraux rigides sont difficiles à mettre en œuvre, et leurs interfaces (contacts électriques et ioniques) avec des électrodes solides sont de mauvaise qualité. Alors que, les matériaux anhydres présente l'inconvénient de ne fonctionner qu'à températures élevées de l'ordre de 400°C; à température ambiante leur conductivité chute de manière dramatique [62,64].

b) Les matériaux vitreux :

Plusieurs composés minéraux vitreux montrent une conduction protonique fiable, parmi eux nous pouvons citer à titre d'exemple: le BaO-P₂O₃ [72] et le CaO-P₂O₅ [73], qui présentent une conductivité de l'ordre de $\sim 10^{-9}$ S cm⁻¹ à 144 °C. Ces composés sont utilisés dans nombreux dispositifs électrochromiques qui nécessitent une faible densité de courant comme les capteurs et les montres. Ainsi, des composés minéraux vitreux montrent une conduction protonique élevée et peuvent être utilisés dans de nombreux dispositifs électrochimiques avec des densités de courant élevées (électrolyseur, batteries), comme le P₂O₅-SiO₂, qui possède une conductivité de $2.0 \cdot 10^{-2}$ S cm⁻¹ à température ambiante. Ce verre a été obtenue par en utilisant 5P₂O₅-95SiO₂ chauffé à 700 °C et absorbant les molécules d'eau d'après Nogami et al. [74].

c) les polymères

Afin d'éviter les problèmes liés aux électrolytes solides minéraux tels que : leur comportement vis-à-vis l'humidité relative environnante et leurs propriétés mécaniques, le recours à des électrolytes à base de polymères peut constituer une solution rationnelle. Les électrolytes à base de 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 [75-77]. Ces

propriétés en 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.

Récemment, la plupart des efforts ont été dirigés pour développer un polymère amorphe avec une conductivité protonique élevée à température ambiante ainsi que de bonnes propriétés mécaniques, optiques et thermiques. L'alcool polyvinylique (PVA) trouve, à côté de l'oxyde de polyéthylène (POE), une place de choix dans ce domaine. 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, nous citons comme exemple: PEO-(NH₄)₂SO₄ [78], PEO-NH₄SCN [17], PEO-NH₄HSO₄ [18], PVA-H₃PO₄ [79] et PVA-H₃PO₄-PEG [80].

D'autre part, les membranes électrolytiques utilisées actuellement pour la PEMFC sont généralement constituées de polymères perfluorés sulfoniques. 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 [81,82]. Les membranes électrolytiques les plus étudiées et les plus commercialement répandues sont les membranes perfluoro-sulfonées de la famille du Nafion[®]. Ces dernières présentent une conductivité protonique élevée ($10^{-2} < \sigma < 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$) et sont caractérisées par de bonnes propriétés thermiques, chimiques et mécaniques [38,81]. 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 CO₂ et d'eau à la cathode, par oxydation, sans fournir de courant [81]. Leur fabrication est particulièrement dispendieuse ($\sim 800 \text{ \$/m}^2$), 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 [81]. Plusieurs substituts au Nafion[®] ont été étudiés dans différents laboratoires [83-86] mais aucun n'a réussi à le détrôner. Cependant, le poly(éther éther cétone) sulfoné (SPEEK) [87], semble être prometteur. Ce polymère possède des caractéristiques forts intéressantes [87-89]: son coût de synthèse est faible; pour un degré de sulfonation (DS) nul ($x = 0$), il possède de très bonnes stabilités mécanique, chimique, thermique

et hydrolytique; et sa perméabilité au méthanol est vraiment très faible. L'inconvénient majeur du SPEEK provient du fait que lorsque le degré de sulfonation augmente, la conductivité protonique augmente, au détriment des stabilités hydrolytique et mécanique (à partir d'un degré de sulfonation de 80%, la membrane devient trop hydrophile, ce qui entraîne un gonflement important de celle-ci, suivi de sa dissolution dans l'eau). La perméabilité au méthanol, n'augmente que très faiblement avec x , ce qui permet de garder un précieux avantage sur le Nafion.

d) Les composites

Il existe plusieurs matériaux composites minéraux et organiques montrant une conduction protonique élevée, nous citons comme exemple: les composite minéraux telques : $\text{RbHSO}_4\text{-SiO}_2$ et $\text{CsHSO}_4\text{-SiO}_2$ qui présentent les valeurs de conductivité protonique de $2.0 \cdot 10^{-5}$ et $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à 80°C respectivement d'après Ponomareva et al. [90] et les composite à base de polymère comme $\text{PEO-NH}_4\text{I-A1}_2\text{O}_3$ et $\text{PEO-NH}_4\text{SCN-SiO}_2$ qui présentent les valeurs de conductivité protonique de l'ordre de $\sim 10^{-4}$ à 70°C [91,92].

II.4. Mécanismes de conduction protonique

Malgré le nombre considérable de travaux effectués sur les conducteurs protoniques, les mécanismes de conduction ne sont pas encore bien élucidés. Toutefois, nous pouvons rappeler les modèles les plus développés pour cette conduction: Transport de type quasi-liquide, migration de H_3O^+ et transfert de $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ dans les matériaux hydratés. Pour les composés amorphes, rigides ou flexibles, exempts de solvants, le mécanisme du volume libre est souvent utilisé pour rendre compte de la variation de la conductivité de tels matériaux. Ces mécanismes sont brièvement décrits ci-dessous :

II.4.1. Transport de type quasi-liquide :

Ce mécanisme est possible dans les matériaux qui contiennent des couches d'eau incluses dans la structure cristalline comme l'argiles H-montmorillonite, H-Al montmorillonite et H-Al-Fe montmorillonite [59] ou des matériaux polycristallins composés de cristallites chargés maintenus ensemble par une solution d'électrolyte, c'est-à-dire $\text{SnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [93]. Dans ces matériaux (argiles), les molécules d'eau intercouches forment un réseau liquide fournissant une conduction protonique élevée due aux ions H^+ , H_3O^+ ou OH^- . Les gels, les argiles et certains oxydes hydratés comme $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présentent également un transport liquide.

II.4.2. Mécanisme véhiculaire ou transport d'ions polyatomiques

Selon ce modèle, le proton ne migre pas en tant que H^+ mais les ions polyatomiques comme H_3O^+ , OH^- ou NH_4^+ migrent en tant qu'entités à travers le matériau en vrac lors de l'application du champ électrique. Ce type de conduction prévaut dans les matériaux où les partenaires acide/base correspondants ne sont pas présents c'est-à-dire, H_3O^+ sans excès H_2O , OH^- sans O^{2-} ou H_2O et NH_4^+ sans NH_3 . Par conséquent, H_2O , NH_3 etc. se comportent comme des "véhicules" auxquels H^+ est ajouté. Après l'achèvement de la conduction, les véhicules déchargés se déplacent dans la direction opposée. Le véhicule présente un coefficient de diffusion correspondant à la conduction du proton et se comporte comme une base de Bronsted (accepteur de protons) envers son environnement cristallographique. Le nom "mécanisme de véhicule" ou "transport d'ions polyatomiques" est donné à ce modèle par Kreuer et al. [94] et est représenté graphiquement sur la figure II.1a. L'énergie d'activation devrait être très élevée pour ce type de transport. Certains conducteurs protoniques importants montrant ce type de mécanisme de conduction sont: l'ion NH_4^+ dans $LiN_2H_5SO_4$ [95], l'ion NH_4^+ dans la zéolite [96] et H_3O^+ dans l'alumine- β [41].

II.4.3. Mécanisme de Grotthus

Ce mécanisme implique un "saut de protons suivi d'une réorientation". Il y a essentiellement deux étapes comme le montre la figure II.1 (b et c) de façon occupée. Dans la première étape, le saut à protons (tunnels) dans la liaison hydrogène $H_3O^+ \cdots H_2O$, $NH_4^+ \cdots NH_3$, créant une position vacante. Par la suite, par réorientation des molécules neutres, H_2O ou NH_3 etc. a lieu en occupant les positions vacantes du proton. Dans l'hydrogénophosphate d'uranyle d'uranyle (HUP), l'hydrogéoarséniate d'uranyle (HUAs) et le phosphate de potassium et de dihydrogène (KDP), un tel mécanisme semble jouer un rôle dominant. Par exemple, nous prenons le cas de HUP pour lequel les réorientations moléculaires pendant la conduction du proton sont illustrées sur la figure II.1c. Grâce à l'implication de positions de protons potentielles mais vacantes, la réorientation et le saut conduisent au transport de protons.

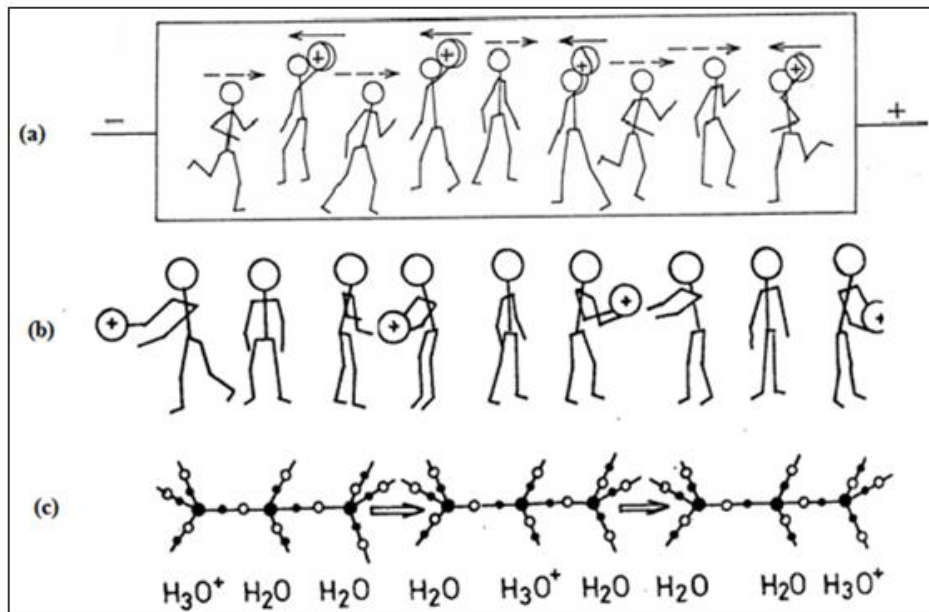


Fig. II.1 : Mécanisme de transport protonique : a) véhiculaire (b) Grotthus et (c) Transport de protons dans le phosphate d'hydrogène d'uranyle (HUP) [4]

En plus le mécanisme de transfert de protons, les modèles de conductivité protonique ont été discutés par Colomban et al. [47]. Trois types principaux de description théorique peuvent être faits:

- Modèles liquides/visqueux pour électrolytes solides hautement désordonnés. Ces modèles sont applicables lorsqu'un proton passe à travers des membranes telles que le verre et le polymère. Le corollaire est que la conductivité augmente lorsque la viscosité diminue [47] et que des lois plus complexes que la loi d'Arrhenius sont observées.

Les verres et les électrolytes polymères ne sont pas solides dans un certain sens. Ils peuvent être considérés comme un liquide surfondu. Au-dessus de leur température de transition vitreuse (T_g), le désordre structural est à la fois dynamique et statique. Ces matériaux apparaissent macroscopiquement sous forme de solides en raison de leur très haute viscosité. Leur conductivité ne suit pas la loi d'Arrhenius (les données de conductivité x température tracées en fonction de l'inverse de la température présentent un comportement linéaire : $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_0/kT)$) mais la loi de Vogel Tamman Fulscher (VTF) est observée pour le polymère et le verre: $\sigma = \sigma_0 \exp(-B/k(T-T_0))$.

- Modèles de sauts : Dans ces modèles, le proton passe la plupart de son temps à exécuter des vibrations d'amplitude relativement faible dans des positions de réseau d'équilibre, et passe très peu de temps à sauter entre les sites autorisés.

- Modèle de gaz de réseau : Lorsque la température est suffisamment élevée et permet au proton d'atteindre le continuum, l'espèce diffuse sans forte interaction avec les puits à (faible) potentiel. Le proton est délocalisé sur de nombreux sites.

Dans les électrolytes polymères telques les complexes à base de PVA, La conductivité ionique est assurée principalement par la phase amorphe contrairement à la phase cristalline qui reste très faiblement conductrice [25,26]. Ainsi, la mobilité des protons dans la phase amorphe est assurée par le mouvement local de plusieurs segments de la chaîne polymère par un processus d'association/dissociation des ions H⁺ [97,98]. Cependant, ce type de transport de protons est limité à la phase amorphe des polymères solvatants, où les molécules de polymère sont libres de se déplacer. Par conséquent, la conduction de protons par mouvement segmentale n'est possible qu'au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. Dans la phase amorphe, les chaînes latérales en polymère peuvent vibrer dans une certaine mesure, réduisant ou éliminant ainsi la distance de conduction des protons.

La conductivité ionique est alors dépendante de la transition vitreuse du polymère (T_g), température à laquelle les chaînes polymères sont en mouvements. L'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température est alors modélisée par la loi de Vogel-Tamman-Fulcher [99,100] qui prend en compte la T_g du polymère. Dans ce cas, le transport est dit assisté [101]. L'énergie d'activation peut être évaluée 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.

II.5. Domaine d'application

L'intérêt pour les conducteurs protoniques a considérablement augmenté ces dernières années, notamment en raison de leurs applications dans de nombreux dispositifs électrochimiques fonctionnant soit avec des densités de courant élevées (électrolyseur, batteries) ou à faible courant (capteurs électrochimiques, mémoires, dispositifs électrochromiques, etc.). Les conducteurs protoniques à l'état solide conduiront à de nouveaux développements dans la réalisation de la pile à combustible

H₂/O₂, des pompes à hydrogène et, en général, aux technologies de l'hydrogène. Les applications des conducteurs protoniques sont brièvement décrites ci-dessous :

La conversion d'énergie et le transfert de signaux (informations) dans la plupart des applications technologiques reposent sur la conductivité électronique, que ce soit dans les métaux ou les semi-conducteurs [102,103]. Depuis les débuts de la révolution industrielle, il y a toujours eu des appareils qui dépendent du transport de protons. La plupart des batteries conventionnelles reposent sur la conductivité protonique de l'électrolyte aqueux correspondant et au moins une certaine conductivité mixte (protonique et électronique) dans les masses d'électrodes actives. Il en va de même pour de nombreux capteurs de gaz conventionnels fonctionnant à température ambiante. Même les piles à combustible à grande échelle avec une puissance de sortie de l'ordre de MW bénéficient de la conductivité protonique élevée de l'acide phosphorique. Outre ces applications traditionnelles, la disponibilité progressive de matériaux solides conducteurs protoniques a stimulé l'utilisation de la conduction protonique dans divers appareils pour la conversion d'énergie, la détection chimique, la production de produits chimiques et les écrans électrochromes [104-107].

II.5.1. Piles à combustible et à électrolyse:

La pile à combustible (PAC) est un dispositif électrochimique qui permet une conversion directe de l'énergie chimique fournie par un combustible (hydrogène, hydrocarbure, méthanol...) en énergie électrique. Elle représente aujourd'hui un enjeu considérable dans le développement des énergies renouvelables de part une faible émission de polluant (voire nulle), un fonctionnement silencieux ainsi qu'un bon rendement énergétique. Les piles à combustible à membrane d'échange de protons, connues aussi sous le nom de piles à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC) sont un type de piles à combustible protoniques développées pour des applications dans les transports aussi bien que pour des applications dans les portables [108-110]. Leurs caractéristiques propres incluent un fonctionnement des gammes de basses pressions et températures et une membrane électrolyte polymère spécifique.

Stimulées par l'aggravation du contrôle législatif de la pollution dans la plupart des pays industrialisés, les activités de développement de batteries et de piles à combustible, c'est-à-dire des dispositifs convertissant directement les produits chimiques en énergie électrique, se sont multipliées. L'objectif est d'éviter les processus de

combustion avec leurs limites inhérentes d'efficacité thermodynamique et leur production de gaz dangereux tels que NO_x et CO.

II.5.2. Capteurs électrochimiques

De nombreux capteurs reposant sur des réactions acide / base ont un conducteur protonique comme séparateur. En étroite analogie avec la sonde d'oxygène bien connue à base de zircone stabilisée à l'yttrium (Oxyde naturel d'yttrium), un capteur potentiométrique pour mesurer les activités de l'hydrogène fusion d'aluminium à base de CaZrO₃ dopé à l'indium a été développé [111] et commercialisé. Des capteurs à base des oxydes conducteurs protoniques ont été proposés pour la détection de l'humidité, des alcanes (méthane, éthane, propane), des alcools (éthanol) et même du CO₂ [112-116]. Ils ont été examinés par Iwahara [117]. Les capteurs de CO, NH₃, O₂, H₂O₂ et même glucose, utilisant l'oxyde d'antimoine hydraté comme électrolyte, ont été examinés par Miura et al. [118]. Le revêtement d'électrodes par des polymères hydratés conducteurs de protons est également très populaire. Ceux-ci ont été utilisés dans des capteurs utilisant des enzymes pour la détection du cholestérol ou de l'oxygène [119,120]. Des capteurs à base de phosphate de zirconium "pelliculaire" ont été testés pour la détection de CO, O₂ et H₂ [121-123]. Les capteurs à base de phosphates et de phosphonates de zirconium acides ont été examinés par Alberti et al. [124].

II.5.3. Réacteurs électrochimiques

Dans un futur proche, il est proposé d'utiliser des séparateurs conducteurs protoniques en "pompe électrochimique", de l'hydrogène entrant ou sortant d'un réacteur, influençant voire contrôlant les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation [125-127]

II.5.4. Autres dispositifs électrochromiques

Récemment, les matériaux solides à haute conductivité protonique ont attiré beaucoup d'attention pour une application dans une variété de dispositifs électrochimiques. Il y a eu de nombreuses activités dans le développement de dispositifs électrochromiques (écrans, fenêtres, miroirs) basés sur des conducteurs ioniques rapides solides comprenant également des conducteurs protoniques, qui ont récemment été examinés [128,129].

Références

- [1] C.J.D. Grotthuss, *Ann. Chim.*, 58 (1806) 54
- [2] W. E. Ayrton and P. John, *Proc. Phys. Soc. London*, 2 (1875) 171.
- [3] N. Bjerrum, *Sci.*, 115 (1952) 385.
- [4] J. Beintema, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 57 (1938) 155.
- [5] M. Eigen, L. Maeyer, H.C. Spatz, B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 68 (1964) 19.
- [6] A. Baranov, L. Shuvalov and N. Shchagina, *JETP lett.*, 36 (1982) 459.
- [7] G. Alberti, E. Torracca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 1093.
- [8] J. Livage, *Solid State Ionics*, 50 (1992) 307-313.
- [9] J.T. Kummer, *Prog. Solid State Chem.*, 7 (1972) 141.
- [10] G.C. Farrington, J.L. Duffy, M.W. Breiter, W.L. Roth, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 137.
- [11] Ph. Colomban, J.-P. Boilot, A. Kahn, G. Lucazeau, *Nouv. J. Chim.*, 2 (1) (1978) 21.
- [12] T. Takahachi, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 17 (1980) 243.
- [13] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics*, 3-4 (1981) 359.
- [14] H. Iwahara, H. Uchida, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 1021.
- [15] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake, *Chem. Lett.*, 1 (1979) 17.
- [16] U.B. Mioc, M.R. Todorovic, Ph. Colomban, I. Holclajtner-Antunovic, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 3005.
- [17] M. Stainer, L.C. Hardy, D.H. Whitemore, D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 784.
- [18] M.F. Daniel, B. Desbat, F. Cruege, O. Trinquet, J.C. Lassegues, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 637
- [19] A.J. Polak, S. Petty-weeks, A. J. Beuhler, *Sens. Actuators*, 9 (1986) 1-7.
- [20] J.C. Lassegues, B. Desbat, O. Trinquet, F. Cruege, C. Poinsignon, *Solid State Ionics*, 35 (1989) 17.
- [21] P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Dfendini, C. Poinsignon, M.B. Armand, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 969.
- [22] J.R. Stevens, W. Wiecezorek, D. Raducha, K.R. Jeffrey, *Solid State Ionics*, 97 (1997)347.
- [23] W. Wiecezorek, J.R. Stevens. *Polym.* 38 (1997) 2057.
- [24] P.N. Gupta, K.P. Singh, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 319.
- [25] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, A. Hadj Mebarek, *Solid State Ionics*, 256 (2014) 68.
- [26] C.C. Yang, S.J. Lin, S.T. Hsu, *J. Power Sources*, 122 (2003) 210.
- [27] D. Rodriguez, C. Jegat, O. Trinquet, J. Grondin, Á. Lass, *Solid State Ionics*, 61(1993)195.
- [28] D. Weng, J.S. Wainright, U. Landau, R.F. Savinell, *J. Electrochem Soc.*, 143 (1996) 1260.

- [29] J.C. Lassegues, B. Desbat, O. Trinquet, F. Cruege, C. Poinsignon, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 969.
- [30] S. Petty-Weeks, J.J. Zupancic, J.R. Swedo, *Solid State Ionics*, 31 (1988) 117.
- [31] W.T. Grubb, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 275.
- [32] W.T. Grubb, L.W. Niedrach, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 131.
- [33] J.P. Shoesmith, R.D. Collins, M.J. Oakley, D.K. Stevenson, *J. Power Sources*, 49 (1994) 129.
- [34] N. Ballard, *J. Power Sources*, 29 (1990) 239.
- [35] M. Higuchi, N. Minoura, T.T. Kinoshita, *Chem. Lett.*, 2 (1994) 227.
- [36] N. Athmoun, Thèse de doctorat, Université de Québec, Canada (2016).
- [37] L. Dos Santos, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2014).
- [38] M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 1533.
- [39] S. Lyonard, *EDP Sci.*, 11 (2010) 177.
- [40] F.W. Poulsen, An introduction to proton conduction in solids. Risø National Laboratory. Risø-M, No.2244, (1980).
- [41] G.C. Farrington, J.L. Briant, *Mater. Res. Bull.*, 13 (1978) 763.
- [42] A.M. Glass, K. Nassau, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 3756.
- [43] S. Chandra, N. Singh, N.A. Hashmi, *Proc. Indian Natn. Acad.*, 52 (1986) 338.
- [44] R.P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Chapman & Hall, (1973), p 310.
- [45] J.E. Mata-Segreda, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 446
- [46] R.C. Raffanetti, H.J.T. Preston, J.J. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.*, 46 (1977) 513.
- [47] Ph. Colomban Ed., *Proton conductors. Solids, membranes and gels – Materials and devices, Chemistry of Solid State Materials 2 Serie*, Cambridge University Press, 1992, Cambridge. P 42
- [48] M.Z.A. Munshi, *Handbook of solide state batteries and capacitors*, World Scientific, Singapore (1995), p. 581
- [49] Ph. Colomban, G. Lucazeau, A. Novak, *J. Phys. C (Solid State Physics)*, 14 (1981) 4325.
- [50] J.P. Schnell, G. Velasco, M. Croset, D. Dubreuil, D. Dieumegard, Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, 9/10 (1983) 1465
- [51] E.W. Krapp, K. Schulten, Z. Schulten, *Chem. Phys.*, 46 (1980) 215.
- [52] J.C. Badot, Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, 35 (1989) 143.
- [53] A.I. Baranov, I.P. Makarova, L.A. Muradyan, A.V. Tregubchenko, L.A. Shuvalov, V.I. Simonov, *Kristallografiya*, 32 (1987) 682.
- [54] K.D. Kreuer, M. Hampele, K. Dolde, A. Rabenau, *Solid State Ionics*, 28/30 (1988) 589.
- [55] K.D. Kreuer, A. Rabenau, R. Messer, *Appl. Phys.*, A32 (1982) 45-53; 155-8
- [56] N. Baffler, J. C. Badot, Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, 2 (1981) 107.
- [57] N. Baffler, J.C. Badot, Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, 13 (1984) 233.

- [58] R.C.T. Slade, A. Hardwick, P.G. Dickens, *Solid State Ionics*, 9/10 (1983) 1093.
- [59] S.H. Sheffield, A. T. Howe, *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979) 929.
- [60] A.T. Howe, M. G. Shilton, *J. Solid State Chem.*, 34 (1980) 149.
- [61] W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 1 (1980) 231.
- [62] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 138 (2000) 91.
- [63] W.G. Coors, D.W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 2637.
- [64] J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, *Solid State Ionics*, 110 (1998) 303.
- [65] S. Chandra, S.K. Tolpadi, S.A. Hashmi, *Solid State Ionics*, 28/30 (1988) 651.
- [66] S. Chandra, *Proton Conductors in Superionic Solids and Solid Electrolytes*, S. Chandra et al (eds) (Academic Press (1989)) 185-226
- [67] E.A. Ukshe, L.S. Leonova, A.I. Korosteleva, *Solid State Ionics*, 36 (1989) 219.
- [68] M. Davidovic, T. Cajkovski, D. Cajkovski, V. Likar-Smiljanic, R. Biljic, U. Mioc, Z. Nedic, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 123
- [69] K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 333.
- [70] J.D. Kim, S. Hayashi, T. Mori, I. Honma, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 963.
- [71] M.M. Seepana, J. Pandey, A. Shukla, *Sep. Purif. Technol.*, 98 (2012) 193.
- [72] M. Kotama, K. Nakanichi, H. Hosono, Y. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2928.
- [73] F. Abe, D. Amidei, G. Apollinari, G. Ascoli, M. Atac, P. Auchincloss, A.R. Baden, V.E. Barnes, E. Barsotti, *Nuclear Inst. & Methods Phys. Res.*, A271 (1988) 387.
- [74] M. Nogami, R. Nagao, C. Wong, T. Kasuga, T. Hayakawa, *J. Phys. Chem.*, B103 (1999) 9468.
- [75] A. Awadhia, S.L. Agrawal, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 951.
- [76] G.K. Prajapati, P.N. Gupta, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B 267 (2009) 3328.
- [77] H. Gao, Q. Tian, K. Lian, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 874.
- [78] K.K. Maurya, N. Srivastava, S.A. Hashmi, S. Chandra, *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 6357.
- [79] S.A. Hashmi, R.J. Latham, R.G. Linford, W.S. Schlindwein, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93(1997) 4177.
- [80] G.K. Prajapati, R. Roshan, P.N. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 1717.
- [81] G. Alberti, M. Casciola, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, 33, 129
- [82] M. Ciureanu, *J. Appl. Electro Chem.*, 34 (2004) 705.
- [83] R. Noite, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Miilhaupt, *J. Membr. Sci.*, 83 (1993) 211.
- [84] F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, E. Passalacqua, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77 (2000) 1250.
- [85] Y. Woo, S.Y. Oh, Y.S. Kang, B. Yung, *J. Membr. Sci.*, 220 (2003) 31.
- [86] O. Yamada, Y. Yin, K. Tanaka, H. Kita, K.I. Okamamoto, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2655.
- [87] S. Kaliaguine, S. Mikhailenko, S.M.J. Zaidi, US Patent 6 716 548 2004.

- [88] S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. Guiver, *Catal. Today*, 82 (2003) 213.
- [89] P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, 229 (2004) 95.
- [90] V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov, G.V. Lavrova, E.F. Hairetdinov, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 161.
- [91] A. Chandra, P.C. Srivastava, S. Chandra, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 3633.
- [92] S.L. Agrawal, M. Singh, M. Tripathi, M.M. Dwivedi, K. Pandey, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 6060.
- [93] W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, (1979). *Fast Proton Conduction In Inorganic Ion-Exchange Compounds. Presented At Faraday Division Electrochemistry Group Meeting, Oxford, March*
- [94] K.D. Kreuer, A. Rabeneau, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 21 (1982) 208.
- [95] K.D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Solid State Ionics*, 3/4 (1981) 353.
- [96] K.D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Mat. Res. Bull.*, 17 (1982) 5.
- [97] M.F.Z. Kadir, S.R. Majid, A.K. Arof, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1475.
- [98] K. Mishra, D.K. Rai, *J. Korean Phys. Soc.*, 62 (2013) 311.
- [99] M. Armand, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 309.
- [100] F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*, Wiley, 1991
- [101] C. Chauvin, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [102] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 97 (1-4) (1997) 1.
- [103] B.E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications", Kulwar Academic, Plenum Publisher, New York, 1997
- [104] H. Branover, Y. Unger, *Metallurgical Technologies, Energy Conversion and Magnetohydrodynamic Flows*, A.R. Seebass(Ed.), Series, Progress in Astron. & Aeron., Vol. 18, Am. Inst. Aeron. & Astron. Inc., Whashington (1993)
- [105] M.A. Navarra, S. Panero, B. Scrosati, *Solid-State Lett.*, 8 (2005) A324.
- [106] P. Sivaraman, A. Thakur, R.K. Kushwaha, A.B. Samui, *Solid-State Lett.*, 9 (2006) A435.
- [107] M. Vasilopoulou, I. Raptis, P. Argitis, I. Aspiotis, D. Davazoglou., *Microelectron. Eng.*, 83 (2006) 1414.
- [108] B. Baradie, J.P. Dodelet, P. Guay, *J. Electroanal. Chem.*, 489 (1998) 209.
- [109] Ph. Colomban, *solid state chem.*, 13 (1) (2013) 6.
- [110] Ph. Colomban, O. Zaafrani, A. Slodczyk, *Membr.*, 2 (3) (2012) 493.
- [111] T. Yajima, K. Koide, N. Fukatsu, T. Ohashi, H. Iwahara, *Sens. Act.*, B 14 (1993) 697.
- [112] T. Yajima, H. Iwahara, K. Koide, K. Yamamoto, *Sens. Act.*, B 5 (1991) 145.
- [113] H. Iwahara, K. Kogyo, *Sens. Act.*, 44 (1993) 846.

- [114] H. Iwahara, T. Hibino, Proc. Electrochem Soc., 93 (1993) 464.
- [115] T. Hibino, H. Iwahara, Chem. Lett., 1992, 1225-1228.
- [116] T. Hibino, H. Iwahara, Chem. Lett., 1992, 1221-1224
- [117] H. Iwahara, Solid State Ionics, 77 (1995) 289-298.
- [118] N. Miura, N. Yamazoe, Solid State Ionics, 53 (1992) 975.
- [119] L.T. Jin, G.Z. Zhao, Y.Z. Fang, Chin. J. Chem., 53 (1994) 343.
- [120] S. Kuwata, N. Miura, N. Yamazoe, Chem. Lett., 1988, 1197- 1200.
- [121] G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, Solid State Ionics, 61(1993) 241.
- [122] Alberti G, Casciola M, Palombari R, Solid State Ionics, 52 (1992) 291-295.
- [123] L.D. Angelis, A. Maimone, L. Modica, G. Alberti, R. Palombari, Sens. Act., B 1 (1990) 121.
- [124] G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, Elektrokimiya, 29 (1993) 1436.
- [125] B.V.R. Chowdhari, Solid State Ionics: Materials and Applications, World Science, Singapore, (1992) 247.
- [126] V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, E. Vasileiou, A. Manerbino, W.G. Coors, M. Stoukides, Appl. Catalysis B Environ., 186 (2015) 1.
- [127] R.B. Stickney, Diffusion and permeation of hydrogen isotopes in fusion reactors: A survey, In Chemistry of fusion technology, D.M. Gruen Ed., Plenum Press, New-York (1972)
- [128] H. Ikava, Proton Conductors, ColombanPh (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 1992, p. 551.
- [129] J. Jensen, M. Kleitz, Solid State Protonic Conductors I for Fuel Cells and Sensors, Odense University Press, Odense (1982).

III.1. Généralités

L'alcool polyvinylique (noté par l'abréviation PVA pour polyvinyl alcohol en anglais), est un polymère synthétique qui a été préparé pour la première fois par Hermann et Haehnel en 1924 par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle [1]. Il a un point de fusion de 230°C et une température de transition vitreuse de 85°C pour les nuances entièrement hydrolysées [1,2]. 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. Le PVA est un hydroxypolymère formé d'une chaîne principale de carbone attachée au groupement hydroxyle $-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH})_n$ [3,4]. Ces groupements OH peuvent être la source de liaisons hydrogènes engendrant la formation de complexes du polymère avec des sels ou des acides minéraux [5-8]. Ces complexes sont susceptibles d'avoir une conductivité ionique nettement supérieure à celle du polymère pur.

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 [9,10]. Cette conductivité est très insuffisante pour une éventuelle utilisation du PVA pur en tant qu'électrolyte des cellules électrochimiques "tout-solide".

Sachant que la conductivité ionique de ce type de matériaux dépend de la concentration en porteurs de charges mobiles (dans notre cas : les protons H⁺) et de leur mobilité [11-13] et afin d'améliorer cette conductivité protonique de nombreuses études ont été orienté vers la formation des complexes à base de matrice en PVA et de charge minérale tel que : l'hydroxyde de potassium [14-17], l'acide orthophosphorique [18-20], l'acide phosphotungstique [21-23] et des sels [4,24] ou d'un plastifiant tel que l'éthylène glycol [25-27] ou le polyéthylène glycol : PEG [28,29]. Ceci peut être justifié par le fait que la matrice polymère assure de bonnes propriétés mécaniques alors que la charge minérale (acide, base ou sel) 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.

III.2. Complexes à base de PVA

III.2.1. Complexes PVA-KOH

La technologie des électrolytes polymères alcalins est inférieure à celle des électrolytes polymères acides, mais ils sont tout aussi importants pour les applications de stockage d'énergie. Fauvarque et al. ont d'abord proposé d'utiliser KOH avec PEO dans des conditions anhydres et contenant de l'eau. Une conductivité ionique d'environ 10^{-3} S cm^{-1} a été obtenue avec 50% en poids de KOH [30]. Puisque le PVA était soluble dans l'eau, il était naturel de supposer son utilisation dans les électrolytes alcalins. Le polymère de choix pour les électrolytes alcalins est passé au PVA lorsque Lian et al. [31] ont confirmé son utilisation avec divers hydroxydes métalliques pour les cellules électrochimiques rechargeables à base de zinc. Cet électrolyte polymère PVA-KOH a montré un quart de la capacité par rapport au KOH aqueux, mais une augmentation de deux magnitudes de la durée de vie [31]. La conductivité ionique du système d'électrolyte polymère n'était pas spécifiquement mentionnée dans le brevet. Lewandowski et al. ont montré que le PVA-KOH hydraté a une conductivité ionique de $\sim 10^{-3}$ S cm^{-1} [32]. Cette valeur a été confirmée par Mohamad et al. avec un système PVA-KOH(40 wt.%) anhydre présentant une conductivité ionique de $8,5 \times 10^{-4}$ S cm^{-1} [33]. L'étude a rapporté qu'au-dessus de 40% en poids de KOH, la cristallinité de l'électrolyte polymère augmentait. Il est devenu mécaniquement instable et difficile de mesurer la conductivité ionique au-dessus de 60% en poids

Dans le système polymère à base de PVA alcalin, la conductivité ionique augmente avec la présence d'eau, ce qui empêche la cristallisation. Cependant, la résistance mécanique du PVA diminue avec l'augmentation de la teneur en eau et un équilibre est nécessaire pour des applications spécifiques. Un électrolyte polymère hybride KOH-PEO-PVA- H_2O a été étudié par Yang pour les systèmes de batteries Ni-MH et a montré une conductivité ionique remarquable de $3,8 \times 10^{-2}$ S cm^{-1} à température ambiante [34]. Wu et coll. a également démontré l'utilisation de nanocharges telles que TiO_2 dans les électrolytes polymères KOH-PVA- H_2O pour les applications de batteries secondaires Zn-Ni.

Des conductivités ioniques de 0,102 à 0,171 S cm⁻¹ ont été mesurées, à l'approche des systèmes d'électrolyte liquide [35]. Yang et al. ont également signalé l'utilisation de PVA-KOH pour les applications EDLC qui ont démontré des conductivités ioniques de l'ordre de 10⁻² S cm⁻¹ [36].

III.2.2. Complexes PVA-acides (H₂SO₄, H₃PO₄, PWA...ect.)

Les électrolytes polymères à base de PVA ont d'abord été développés comme conducteurs protoniques avec H₃PO₄ pour les applications de capteurs d'hydrogène par Polak et al. [37]. Ces électrolytes polymères souffraient de mauvaises propriétés mécaniques et étaient susceptibles de dissolution dans l'eau. Une façon particulière d'améliorer le module et de réduire la solubilité de cet électrolyte polymère était l'inclusion d'acide méthacrylique et de méthylènebisacrylamide suivie d'un traitement par faisceau d'électrons [38]. En raison de la demande de stockage d'énergie, des électrolytes polymères à base de PVA ont été explorés pour ces applications.

L'électrolyte polymère PVA-H₃PO₄, introduit pour la première fois par Polak et al. [39], a été proposé pour être utilisé pour les batteries zinc/halogène en raison de sa compatibilité avec le blinder PVA dans les électrodes zinc/halogène et de sa large plage de tolérance de température par rapport à d'autres électrolytes polymères solides conducteurs protoniques. Une conductivité ionique acceptable à une température ambiante de 3 x 10⁻⁵ S cm⁻¹ a été rapportée, mais la composition exacte n'a pas été mentionnée dans l'étude [39]. Une étude stoechiométrique plus approfondie des électrolytes polymères PVA-H₃PO₄ basée sur le rapport molaire du proton par unité monomère PVA a révélé une complexation entre l'acide et le polymère. Une conductivité ionique optimale de ~ 10⁻³ S cm⁻¹ à un rapport molaire de 0,77 H⁺/VA a été obtenue et attribuée à l'augmentation des espèces conductrices et à l'effet plastifiant de H₃PO₄ sur le PVA [40]. Les systèmes d'électrolyte polymère PVA-H₃PO₄ sont fréquemment utilisés dans les applications des condensateurs électrochimiques (EC). Kaempgen et al. ont démontré des condensateur de double couche électrique (EDLC) imprimables en couche mince avec des nanotubes de carbone à simple paroi (SWCNT) comme électrodes [41] et El-Kady et al. ont utilisé le même électrolyte polymère avec du graphène [42]. Les deux ont montré une capacité améliorée par rapport à un électrolyte aqueux.

Gharnout et al. [43] ont également étudié les systèmes PVA-H₃PO₄ pour être utilisés en tant qu'électrolyte solide conducteur protonique des générateurs Zn/MnO₂. Ces complexes présentent des valeurs de conductivité protonique élevées. Les meilleurs résultats pour cette famille de complexes ont été obtenus pour le complexe PVA-H₃PO₄(30 wt.%) qui est de l'ordre de 10⁻² S cm⁻¹ à HR = 90%. Ce complexe de composition optimale PVA-H₃PO₄(30 wt.%) a été confirmée par Prajapati et al. [18] avec le même système. Cependant, 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 "toutsolide".

PVA-H₂SO₄ est un autre système d'électrolyte polymère courant pour les condensateurs électrochimiques (EC). Il été utilisé avec des électrolytes d'hydrogel de graphène 3D et comparé à 1M H₂SO₄ [44]. Le dispositif solide a montré une stabilité améliorée et un courant de fuite inférieur par rapport au dispositif liquide. L'ajout d'un médiateur actif redox (Na₂MoO₄) aux électrolytes polymères à base de H₂SO₄/PVA a amélioré la capacité spécifique en raison de comportements pseudocapacitifs [45]. Cependant, l'ajout du médiateur peut limiter les performances de vitesse du dispositif à semi-conducteurs, en fonction de la cinétique de réaction comme le montrent Senthilkumar et al.

Les complexe PVA-PWA ont été proposé pour être utilisé en tant qu'électrolyte protonique solide pour des applications pratiques dans le domaine des générateurs électrochimiques par Gharnout et al. [43]. Une conductivité ionique de 2,04 10⁻³ S cm⁻¹ a été obtenus pour le complexe PVA-PWA(50 wt.%) à HR = 100%. Bien que la conductivité protonique de ce complexe binaire PVA-PWA(50 wt.%) est meilleure que celle du PVA sur tout l'intervalle d'humidité relative étudié, les propriétés électriques de ces complexes 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.

Comme mentionné précédemment, les complexes binaires tel que (PVA-PWA, PVA-H₃PO₄) présentent des propriétés électriques meilleures que celle du PVA pur néanmoins, leurs propriétés mécaniques se dégradent au delà de 50 wt.% en PWA ou de 30 wt.% en H₃PO₄. Afin de former des complexes dont la concentration en acide plus élevée et avec des bonnes propriétés mécaniques, des complexes ternaires ont été mis au point [5,27,43,46].

III.2.3. Les complexes ternaires

Des électrolytes polymères ternaires (PVA-PWA-SiWA et PVA-SiWA-H₃PO₄) ont été étudié par H. Gao et al. [5,46] pour les condensateurs électrochimiques. Une conductivité très élevée atteignant une valeur de $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante a pu être obtenue pour la composition optimale de PVA-PWA-SiWA. Un pseudo-condensateur utilisant cet électrolyte polymère solide a été démontré et a montré de bonnes performances à haut débit et une bonne durée de vie.

Gharmout et al. [43] ont également étudié des complexes ternaires PVA-PWA-H₃PO₄ pour les systèmes Zn/MnO₂ "tout solide". 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 de composition optimale PVA-PWA(40 wt.%)-H₃PO₄(40 wt.%). L'application ce complexe en tant qu'électrolyte permet d'avoir des générateurs électrochimiques de performances remarquables. 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. Afin de surmonter ce problème, un complexe contenant un plastifiant (éthylène glycol : EG) et une faible quantité d'acide (PVA-EG(45 wt.%)-H₃PO₄(5 wt.%)) a été étudié [2019]. Ce dernier complexe ternaire présente à HR=100 % et à température ambiante une conductivité protonique maximale de $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Ainsi, Les cellules Zn/MnO₂ utilisant cet électrolyte sont caractérisées par une capacité de 200 Ah kg^{-1} et une énergie spécifique de 286 Wh kg^{-1} .

Prajapati et al. [18] ont également étudié des complexes ternaires PVA-PEG-H₃PO₄ ou ils ont montré l'effet du plastifiant (polyéthylène glycol : PEG) sur la conductivité protonique des complexes à bases de PVA. En effet, Le complexe de composition optimale PVA-H₃PO₄-PEG(30 wt.%) présente une conductivité protonique

de l'ordre de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante. Ce dernier complexe peut être un candidat prometteur pour les futures applications comme appareil ECD et supercapacitors.

III.2.4. Complexes PVA-sels

Dissoudre un sel dans une matrice de polymère est une méthode parmi autre pour obtenir un électrolyte amorphe. Les propriétés électriques des polymères peuvent être convenablement modifiées par addition de sels. Cependant, les sels d'ammonium sont considérés comme étant d'excellents donneurs de proton à la matrice polymérique. Néanmoins, une étude bibliographique détaillée a révélé que jusqu'à présent, le PVA complexé avec des sels d'ammonium est moins utilisable, relativement par rapport aux autres additifs (acides et KOH), dans le domaine des électrolytes polymères conducteurs protoniques [47]. Malgré ça, les sels d'ammonium sont largement utilisés dans les électrolytes polymères conducteurs par proton [48]. Les sels d'ammonium se caractérisent par une faible énergie réticulaire avec un anion de ayant une large taille. Ces deux caractéristiques permettent à ces sels de former avec le PVA des électrolytes polymères de conductivité ionique élevée [49]. En effet, différents sels d'ammonium ont été ajoutés au PVA pour augmenter sa conductivité protonique. Parmi ces sels on peut citer : NH_4NO_3 [24,50,51], $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ [24], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [24], $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [24], $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [24,49], NH_4SCN [49], $\text{NH}_4\text{CF}_2\text{SO}_3$ [49], NH_4ClO_4 [49] et TEAC (pour tetraethyl ammonium chloride) [52]. Pour ces complexes binaires, les valeurs maximales de la conductivité protonique sont de $7.5 \cdot 10^{-3}$ et $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ obtenues respectivement pour les complexe $\text{PVA}_{0.8}\text{-(NH}_4\text{NO}_3)_{0.2}$ [51] et $\text{PVA}_{0.33}\text{-TEAC}_{0.67}$ [52] à température ambiante.

Ces résultats, comparables à ceux obtenus avec KOH, H_3PO_4 et/ou PWA, font de ces deux complexes, PVA- NH_4X , d'excellents électrolytes solides protoniques. Ainsi, leur faible acidité constitue un atout pour leur utilisation dans les batteries (primaires ou secondaires, et les piles à combustible. En effet, la corrosion des électrodes et des collecteurs de courant, en contact avec l'électrode devient plus. Par conséquent, les pertes de capacité de ces cellules peuvent être réduites. Ceci doit également diminuer l'autodécharge de telles batteries.

III.3. Applications

Les électrolytes solides conducteurs protoniques à base de PVA occupent de nos jours une place de choix en raison de leur : bonne conductivité ionique, faible coût, une sécurité parfaite, non polluant et de leur stabilité satisfaisant à l'atmosphère ambiante. Ces électrolytes solides ont été conçus pour de nombreuses 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 supercondensateurs, les piles à combustible, les batteries, les capteurs, etc [27,44, 53-57].

Références

- [1] V. Goodship, D. Jacobs. Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications. Rapra review reports 16.2005,11. Shrewsbury: Rapra Technology, 2006.
- [2] H.F. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Concise. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [3] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Sci., 343 (2014) 1210.
- [4] A.R. Polu, R. Kumar, Chin. J. Polym. Sci., 31 (2013) 641.
- [5] H. Gao, Q. Tian, K. Lian, Solid State Ionics, 181 (2010) 874.
- [6] M.M. Coleman, P.C. Painter, Prog. Polym. Sci., 1 (1995) 20.
- [7] F. Ahmad, E. Sheha, J. Adv. Res., 4 (2013) 155.
- [8] C.W. Lin, R. Thangamuthu, P.H. Chang, J. Membr. Sci., 254 (2005) 197
- [9] S.S. Zhu, L.H. Tang, B. Yue, B.F. Lin, Acta Chem. Sin., 57 (1999) 533.
- [10] J. Maiti, N. Kakati, S.H. Lee, S.H. Jee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon, J. Power Sources, 216 (2012) 48.
- [11] M. Higa, M. Sugita, S. Maesowa, N. Endo, Electrochim. Acta, 55 (2010) 1445.
- [12] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, Polym., 46 (2005) 10809.
- [13] 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.
- [14] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, Solid State Ionics, 133 (2000) 256.
- [15] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, J. Membr. Sci., 280 (2006) 802.
- [16] S. Sang, J. Zhang, Q. Wu, Y. Liao, Electrochim. Acta, 52 (2007) 7315.
- [17] S. Sang, Q. Wu, Z. Gan, Electrochim. Acta, 53 (2008) 5065.
- [18] G.K. Prajapati, R. Roshan, P.N. Gupta, J. Phys. Chem. Solids, 71 (2010) 1717.
- [19] R.A. Vargas, V.H. Zapata, E. Matallana, M.A. Vargas, Electrochim. Acta, 46 (2001) 1699.

- [20] B. Chatterjee, P.N. Gupta, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 3355.
- [21] H. Gao, K. Lian, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 122.
- [22] U.B. Mioc, M.R. Todorovic, Ph. Colomban, I. Holclajtner-Antunovic, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 3005.
- [23] W.E. Mahmoud, A.A.Al- Ghamdi, M.W. Kadi, *Radiat. Phys. Chem.*, 81 (2012) 693.
- [24] S.k. Gedam, A.P. Khandale, S.S. Bhoga, *Indian. J. Pure & Appl. Phys.*, 51 (2013) 367.
- [25] S.A.M. Zobir, Z. Zainal, M. Z. Hussein, *Mat. Chem. Phys.*, 124 (2010) 477.
- [26] M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, C. Davidescu, G. Valse, P. Sfirloaga, *Rev. Roum. Chim.*, 55 (2010) 17.
- [27] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, L. Zerroual, S. Walter, *Solid State Ionics*, 337 (2019) 147.
- [28] G.K. Prajapati, R. Roshan, P.N. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 1717.
- [29] T.J.R. Reddy, V.B.S. Achari, A.K. Sharma, V.V.R.Narasimha Rao, *Ionics*, 13 (2007) 55.
- [30] J.F. Fauvarque, S. Guinot, N. Bouzir, E. Salmon, J.F. Penneau, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2449.
- [31] K. Lian, H. Wu, C. Li, "Rechargeable electrochemical cell with modified electrolyte," United States of America Patent 5830601, 1996.
- [32] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 265.
- [33] A.A. Mohamad, N.S. Mohamed, M.Z.A. Yahya, R. Othman, S. Ramesh, Y. Alias, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 171.
- [34] C.C. Yang, *J. Power Sources*, 109 (2002) 22.
- [35] Q. Wu, J. Zhang, S. Sang, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (2008) 2691.
- [36] C.C. Yang, S. T. Hsu, W. C. Chien, *J. Power Sources*, 152 (2005) 303.
- [37] A.J. Polak, S. Petty-Weeks, J. Beuhler, *Sens. Actuators*, 9 (1986) 1.
- [38] S. Petty-Weeks, J.J. Zupancic, R. Swedo, *Solid State Ionics*, 31 (1988) 117.
- [39] F. Tedjar, *J. Power Sources*, 48 (1994) 285.
- [40] F. Fuertges, A. Abuchowski, *J. Controlled Release*, 11 (1990) 139,
- [41] M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, *Nano Lett.*, 9(2009) 1872.
- [42] M.F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, R.B. Kaner, *Sci.*, 335 (2012) 1326.
- [43] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, A. Hadj Mebarek, *Solid State Ionics*, 256 (2014) 68
- [44] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan, *ACS nano*, 7 (2013) 4042.
- [45] S.T. Senthikumar, R.K. Selvan, J.S. Melo, C. Sanjeeviraja, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 5 (2013) 10541.
- [46] H. Gao, H. Wu, K. Lian, *Electrochem. Commun.*, 17 (2012) 48.
- [47] F.Jr. Billmeyer, *Text book of Polymer Science*, Wiley, Singapore, 1984.

- [48] S.G. Greenbaum, Y.S. Park, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, *Solid State Ionics*, 31 (1988) 241.
- [49] R. Hemalatha, M. Alagar, S. Selvasekarapandian, B. Sundaresan, V. Moniha, *J. Sci.:Adv. Mater. Devices*, 4 (2019) 101.
- [50] O.Gh. Abdullah, B.K. Aziz, S.A. Hussien, *Chem. Mater. Res.*, 3 (2013) 84.
- [51] M. Hema, S. Selvasekarapandian, H. Nithya, A. Sakunthala, D. Arunkuma, *Ionics*, 15 (2009) 487.
- [52] C.C. Yang, G.M. Wu, S.J. Lin, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 655.
- [53] M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, *Nano Lett.*, 9 (2009) 1872.
- [54] J.J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B.G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A. L. Mohana Reddy, J. Yu, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Nano Lett.*, 11 (2011)1423.
- [55] M.F.Z. Kadir, S.R. Majid, A.K. Arof, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1475.
- [56] M.B. Armand, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 16 (1986) 245.
- [57] M.A. Ratner, D.F. Shriver, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 109.
- [58] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, *Polym.*, 14 (1973) 589.
- [59] C.W. Walker Jr., Mark Salomon, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3409.

Conclusion

Ce travail de mémoire est une étude bibliographique relative aux électrolytes solides à base de PVA conducteurs protoniques. Tout d'abord, les électrolytes solides présentent plusieurs avantages par rapport à leurs homologues liquides. Ils ont : des propriétés mécaniques adéquates, des intervalles de températures de fonctionnement plus larges, une stabilité satisfaisante à l'atmosphère ambiante, de possibilité de miniaturisation et de pouvoir de former des contacts électrode/électrolyte adéquats. Pour les matériaux solides conducteurs ioniques, nous avons vu la distinction de deux familles par leurs importances pratique dans le domaine des générateurs électrochimiques. En particulier, les polymères conducteurs par Li^+ (POE) et la zircone stabilisée conductrice par O^{2-} trouvent un intérêt réel dans les batteries Li-ion et les piles à combustibles SOFC respectivement.

En outre, le rayon ionique du proton (H^+) est le plus faible parmi tous les ions et par conséquent sa mobilité est souvent importante. A cet effet, ces matériaux trouvent d'importantes applications, dans des conditions spécifiques surtout d'humidité relative, dans le domaine des super-condensateurs, les piles à combustible et les capteurs. En effet et à nos jours, le Nafion, une membrane conductrice par proton, domine le marché des électrolytes destinés aux la piles à combustible PEMFC. Cet électrolyte présente une conductivité protonique relativement très élevée ($10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) dans les meilleures conditions avec une grande stabilité électrochimique et une bonne tenue mécanique. Cependant, le Nafion possède un inconvénient majeur: c'est un matériau qui gonfle beaucoup, son coût excessif ainsi que son inefficacité à haute température et faible taux d'humidité se présentent comme un frein majeur au développement et à la commercialisation des PEMFCs.

D'autre part, les complexes à base de PVA ont trouvé récemment une grande importance en tant que nouveaux matériaux d'électrolyte pour des systèmes électrochimiques Zn/MnO₂ "tout-solide". En effet, des complexes binaires (PVA-PWA et PVA-H₃PO₄) et ternaire (PVA-PWA-H₃PO₄ et PVA-EG-H₃PO₄) ont été étudié montrant une conductivité protonique relativement élevée avec des propriétés mécaniques et hygroscopiques convenable et à moindre coût. Néanmoins, la corrosion de l'électrode négative à base de Zn au contact avec ces complexes reste toujours une limite devant son usage pratique. De ce fait, la recherche d'un complexe ayant des performances équivalentes à ces complexes et moins corrosifs fait encoure sujettes à études. Dans ce contexte, les complexes PVA-NH₄X peuvent satisfaire ces exigences. En effet, PVA-NH₄NO₃ présente une conductivité ionique suffisante et une acidité presque neutre.