

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

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° : .....



DOMAINE : Science de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

## Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

## MASTER

Par:

*ZERROUG Saadia*

*ZERROUKI Souad*

Intitulé

**Développement d'un générateur électrochimique  
MnO<sub>2</sub>/Zn à double électrolytes solide à base de PVA**

**Soutenu devant le jury composé de:**

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

**Année universitaire : 2022 /2023**

# *Remerciements*

*Avant tout, on remercie Allah le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Nous tenons à remercier particulièrement notre directrice de mémoire **Mlle. Gharnout Zahia** qui a le dirigé avec beaucoup de rigueur et de patience, aussi bien pour ses conseils précieux, ses encouragements, les corrections et les relectures de ce manuscrit. C'est un honneur pour nous d'avoir travaillé avec elle. N'oubliez pas de remercier le **Pr. Telli Laid** pour ses renseignements qu'il nous a offerts, ses conseils et ses encouragements. Nous lui exprimons notre profonde gratitude d'avoir accepté d'examiner ce Travail, qu'il trouve ici l'expression de notre profond respect.*

*Nos vifs remerciements vont aux **Pr. Merrouche Abdellah** d'avoir accepté de présider ce jury notre présent travail.*

*Nous tenons également à remercier sincèrement **doctorante kaloun. A**, pour sa aide pratique, ses conseils, ses informations et ses encouragements qu'elle nous a apporté.*

*Nous tenons à remercier nos très cher parents, nos frères et nos proches amies, qui ont toujours été là pour nous.*

*Enfin, Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études.*

# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I: Synthèse Bibliographique sur les générateurs électrochimiques "tout-solide"</b>	
I.1. Généralités sur les générateurs électrochimiques.....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. Classification des générateurs électrochimiques .....	5
a. Pile.....	5
b. Accumulateur .....	5
c. Pile à combustible.....	5
I.1.3. Performances des générateurs électrochimiques .....	6
a. Force électromotrice.....	6
b. Capacité.....	6
c. Énergie.....	7
d. Puissance .....	7
I.2. Générateurs électrochimiques protoniques "tout-solide" .....	8
I. 3. Matériaux d'électrodes pour générateurs protoniques "tout-solide" .....	9
I.3.1. Matériaux de cathode.....	9
I.3.2. Matériaux d'anode .....	11
I.4. Matériaux d'électrolyte ou membrane électrolytique .....	13
I.4.1. Membrane électrolytique .....	13
I.4.2. Type de membranes.....	14
a. Membranes monopolaires .....	14
b. Membranes bipolaires .....	15
I.4.3. Membranes à base de PVA.....	16
I.4.4. Mécanisme de conduction protonique dans les électrolytes polymère.....	18
a. Mécanisme véhiculaire.....	18
b. Mécanisme de Grotthuss .....	18
<b>Chapitre II: Protocole expérimental</b>	
II.1. Préparation de la membrane bipolaire à base de PVA.....	21
II.1.1. Membranes monopolaires .....	21
a. Membranes monopolaires PVA-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	21
b. Membranes monopolaires PVA-KOH .....	22
II.1.2. Membranes bipolaires PVA-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PVA-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PVA-KOH.....	22
II.2. Méthodes de caractérisation.....	23

II.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	23
a. Principe.....	23
b. Conditions d'enregistrements.....	26
II.2.2. Etude hygrométrique des échantillons .....	27
II.3. Réalisation des piles Zn/MnO <sub>2</sub> .....	28
II.4. Caractérisation électrochimique.....	29
II.4.1. Chronopotentiométrie .....	30
a. Principe.....	30
b. Conditions d'analyse .....	30
<b>Chapitre III: Résultats et discussion</b>	
III.1. Evolution de la conductivité ionique en fonction de l'humidité relative .....	32
III.2. Etude électrochimique .....	36
III.2.1 Modification de la composition de la masse active des électrodes.....	36
a. Effet de la masse active positive .....	37
b. Effet de la masse active négative .....	39
III.2.2. Décharge galvanostatique .....	40
<b>Conclusion</b> .....	<b>45</b>
<b>Référence</b> .....	<b>47</b>

# *Introduction*

# Introduction

Depuis toujours, le besoin mondiale d'énergie ne cesse de croître de plus en plus, en particulier pour alimenter les dispositifs portables ou nomades tels que : micro-ordinateurs portables, téléphones mobiles, véhicules électriques, montres électroniques ...etc. Ceci 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. Dans ce domaine, le développement des générateurs électrochimiques existants et la recherche de nouveaux systèmes électrochimiques deviennent aujourd'hui absolument nécessaires.

Les générateurs électrochimiques sont constitués de trois éléments de bases : deux électrodes, une positive et une négative, séparées par un électrolyte. Selon l'état physique de cet électrolyte, on distingue deux types des générateurs : les générateurs classiques (à électrolyte liquide) et les générateurs à électrolyte solide désignés souvent par générateurs "tout-solide". De même, l'électrolyte, qu'il soit liquide ou solide, peut également être une solution acide ou basique.

L'existence d'un seul électrolyte en contact avec les deux électrodes peut entraîner un défaut de fonctionnement de l'une d'elles, c'est-à-dire si l'électrode positive est performante en milieu acide, l'électrode négative souffre dans ce milieu de sérieux inconvénients qui limitent ces performances. Cependant en milieu fortement alcalin, l'électrode négative fonctionne, le plus souvent, correctement mais les performances de l'électrode positive sont discutables. Afin de pallier cet inconvénient lié à l'acidité de l'électrolyte, une solution consiste à utiliser un anolyte à acidité différente de celle du catholyte. Ceci pourrait permettre d'améliorer considérablement les performances de ce type de générateurs. Dans ce contexte, nous nous sommes orienté vers la réalisation de générateurs électrochimiques dont laquelle les électrodes composites, positive et négative, d'acidités très différentes. Ceci exige l'utilisation, entre les électrodes, d'une membrane perméable uniquement à la migration des porteurs de charges ioniques (proton :  $H^+$  et  $OH^-$ ).

Les membranes à base de polymères conducteurs protoniques, tel que l'alcool polyvinylique (PVA), sont à l'heure actuelle l'un des candidats de choix pour nombreuses applications, en particulier, dans le domaine des générateurs électrochimiques. Ceci est dû aux bonnes propriétés électriques, mécaniques et séparatives de ces membranes tout au long de leur utilisation. Dans ce cadre, nous avons étudiés deux types de membranes à base de PVA : monopolaires (PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et PVA-KOH) et bipolaire (KOH-PVA- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La recherche d'une membrane bipolaire dont les propriétés électriques, mécaniques et hygroscoPIques appropriées à son utilisation dans le domaine des batteries, fait l'objet de cette mémoire.

Les performances des systèmes électrochimiques, en revanche, sont liées à l'impédance globale du système. La composition de la masse active de chaque électrode, négative et positive, des cellules Zn/MnO<sub>2</sub> "tout-solides" doit être modifiée afin de contribuer à l'amélioration des performances de ce type de générateurs qui utilisent une membrane bipolaire à base de PVA en tant qu'électrolyte.

Ainsi, le manuscrit sera organisé, en plus d'une introduction et une conclusion, en trois chapitres :

Le premier chapitre est entièrement consacré à une synthèse bibliographique sur les générateurs électrochimiques "tout-solide" où nous avons rappelé quelques généralités de base : définition, classification, principe de fonctionnement. Il décrit également les membranes échangeuses de protons et les mécanismes de conduction protoniques dans les électrolytes polymères.

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

Le troisième et dernier chapitre décrit les principaux résultats de l'élaboration de différentes membranes monopolaires et bipolaires à base de PVA et leur caractérisation électrique. Ainsi, il décrit les résultats de l'étude électrochimique des cellules galvaniques Zn/MnO<sub>2</sub> "tout-solide", en particulier celles qui utilisent une membrane bipolaire en tant qu'électrolyte.

# *Chapitre I*

*Synthèse Bibliographique sur  
les générateurs  
électrochimiques "tout-solide"*

## I.1. Généralités sur les générateurs électrochimiques

### I.1.1. Définition

Un générateur électrique est un dispositif capable de transformer une forme d'énergie (lumière, chaleur, énergie mécanique ou chimique...) en électricité ou, comme circulation d'électrons. Si l'énergie est d'origine chimique, c'est un générateur électrochimique. Donc un générateur électrochimique est un système ou cellule de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique constituée d'électrodes et d'électrolyte [1].

Dans un générateur électrochimique, une électrode est l'endroit où ont lieu les réactions chimiques produisant ou absorbant les électrons qui circulent dans le circuit électrique extérieur au générateur. Toute réaction qui implique un échange d'électron(s) peut être utilisée dans un générateur électrochimique.

Le composé qui, pendant une réaction chimique, perd des électrons subit une oxydation. L'électrode siège d'une oxydation est appelée "anode". Cependant, l'électrode où se passe une réduction, c'est-à-dire qui absorbe des électrons, est une "cathode". Dans un tel système, les électrons quittent l'anode vers le circuit extérieur et retournent au générateur par la cathode. Dans la solution électrolytique, la circulation du courant électrique est assurée par le déplacement des ions mobiles.

Il ne peut y avoir d'oxydation d'une substance, au niveau d'une électrode, sans réduction d'une autre substance sur la seconde électrode et vice versa, c'est pourquoi on parle d'oxydoréduction, en abrégé "redox" [1].

La réaction d'oxydoréduction se divise en deux parties : une oxydation et une réduction. La combinaison d'un corps chimique avec un ou plusieurs atomes d'oxygène est appelée oxydation. Donc, l'oxydation est le gain d'oxygène. Par contre la réaction de réduction est la perte d'oxygène. Ainsi, les notions d'oxydation et de réduction qui s'appliquaient initialement au gain ou à la perte d'oxygène ont été progressivement généralisées aux réactions avec échange d'électron(s) [1]. En général dans une réaction oxydoréduction, le réducteur est l'élément qui perd un ou plusieurs électrons. L'oxydant est l'élément qui gagne un ou plusieurs électrons [2].

### I.1.2. Classification des générateurs électrochimiques

On distingue trois grandes catégories de générateurs électrochimiques : les piles, les accumulateurs et les piles à combustibles [2,3].

#### a. Pile

Une pile est un générateur électrochimique qui n'est pas conçu pour être rechargé. Elle fournit l'électricité provenant du potentiel chimique des réactifs par construction c'est-à-dire : il n'y a pas de première charge à établir à la fabrication. Quand l'un des réactifs est épuisé, la pile est usée et il faut la remplacer par une nouvelle.

#### b. Accumulateur

Un accumulateur est un générateur électrochimique conçu pour être rechargé. Il peut servir à stocker de l'énergie électrique. En effet, l'énergie électrique provient initialement de l'énergie chimique des réactifs, alors que lorsque la quantité de réactifs atteint un certain seuil, il faut recharger l'accumulateur en le branchant sur une source de tension continue pour inverser le sens de circulation des particules chargées afin de reconstituer les réactifs de départ.

#### c. Pile à combustible

Une pile à combustible est un dispositif chimique qui permet de former l'énergie électrique à partir de la transformation de l'énergie chimique d'un gaz ou d'un liquide combustible, en présence d'un combustible généralement la plupart des piles à combustible utilisant l'hydrogène et un oxydant [4,5].

Cette pile à combustible fonctionne à partir de l'oxydo-réduction de l'oxygène et d'un combustible, qui peut être de l'hydrogène ou tout autre produit capable d'être oxydable en hydrogène. Dans le cas de l'hydrogène le produit de la réaction est de l'eau. Dans le cas des autres combustibles, la réaction dégage également du dioxyde de carbone. Mais même dans ce cas, le rendement énergétique des piles à combustible étant bien supérieur à celui d'un moteur thermique à combustion directe, elles restent moins polluantes [6]. Cette pile a donc un intérêt environnemental évident.

La réduction de l'oxygène se fait à la cathode tandis que l'hydrogène est oxydé à l'anode. Ainsi, entre les deux compartiments, il faut un électrolyte qui peut être soit un conducteur protonique soit un conducteur anionique.

### I.1.3. Performances des générateurs électrochimiques

Chaque cellule galvanique est caractérisée par un certain nombre de grandeurs électriques dont les plus importants sont : la force électromotrice, la capacité spécifique, l'énergie spécifique et la puissance.

#### a. Force électromotrice

La force électromotrice "f.é.m" d'un générateur électrochimique est la différence de potentiel qui existe, en circuit ouvert, entre son électrode positive et son électrode négative. Il s'agit donc d'une grandeur positive par définition. Cette grandeur est imposée par la nature et la structure des matériaux constitutifs des électrodes et de l'électrolyte [7].

#### b. Capacité

On appelle capacité d'un générateur la quantité totale d'électricité qu'il peut débiter pendant sa durée de fonctionnement. Celle-ci est toujours exprimée en ampère-heure (1Ah=3600C). Cette capacité caractérise, d'une certaine façon, la taille de la pile ou de l'accumulateur. La capacité et l'énergie fournies dépendent des masses des constituants de la pile et surtout du régime de décharge tels que : l'intensité du courant débité et la durée de la décharge [1].

**Capacité théorique** : On définit la capacité théorique d'un générateur comme étant la quantité totale d'électricité exprimée en Ampère-heure (Ah) stockée dans le système. Elle est donnée par la relation :

$$Q_{th} = x.n.F$$

où x : représente le nombre de moles de la substance électroactive dans le pôle limitatif.

n : le nombre d'électrons échangés dans la réaction principale.

F : la constante de Faraday (26.8 Ah/mole).

Rapportée à l'unité de masse (Ah/kg) ou à l'unité de volume (Ah/dm<sup>3</sup>) de l'espèce électroactive, cette quantité définit, respectivement, la capacité théorique massique ou volumique. Pratiquement, on n'exploite de cette capacité qu'une fraction située dans le domaine d'utilité du générateur c'est-à-dire une quantité d'électricité transférée jusqu'à la tension limite d'utilisation [1].

**Capacité pratique** : La capacité pratique exprimée par le nombre d'ampère-heure mis en jeu, est donné par:

$$Q_p = \int_0^{t_f} I. dt$$

où :  $t_f$  désigne l'instant de coupure du courant de décharge du générateur.

Si le générateur fonctionne en régime intensiostatique, le courant de décharge est constant ( $i=Cste$ ) et la relation précédente devient :

$$Q_p = I. \Delta t$$

avec  $\Delta t$  : la durée de décharge.

Ainsi, on appelle capacité pratique massique ou volumique le rapport de  $Q_p$  à la masse ou au volume de l'espèce électroactive respectivement. En pratique, la capacité est calculée à partir des courbes de décharge représentant l'évolution de la tension  $U$  aux bornes de la pile en fonction du temps de la décharge.

### c. Énergie

L'énergie électrique stockée, exprimée en Wh, est la quantité donnée par le produit de la capacité théorique et la tension réversible de la cellule, supposée sans pertes dues à la chute ohmique et aux réactions parasites [7].

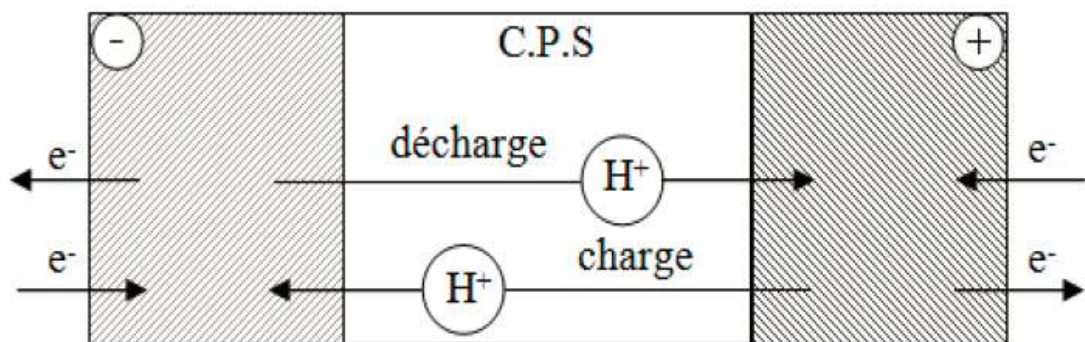
### d. Puissance

Elle se mesure en Watt. C'est le produit de la tension aux bornes de la cellule  $U$  par le courant  $I$  qui la traverse. Elle est estimée à partir de la courbe d'évolution de la tension  $U$  en fonction du courant  $I$ . Cette courbe présente un maximum au voisinage de la moitié de la tension nominale ; à ce moment la moitié de l'énergie est transformée en chaleur dans la pile. Il ne convient donc pas de faire fonctionner en continu une pile à plus du quart de sa puissance maximum, qui peut être obtenue sans danger de façon intermittente ou impulsionnelle [1].

## I.2. Générateurs électrochimiques protoniques "tout-solide"

Un conducteur protonique solide est un matériau solide cristallin ou amorphe qui permet le passage du courant électrique à travers le matériau exclusivement par le mouvement des protons,  $H^+$  [8], ou par des espèces polyatomiques comprenant l'hydrogène, telles que  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  ou  $NH_4^+$  [9,10]. Ces composés placés entre deux électrodes et soumis à un champ électrique sont susceptibles de transférer électrochimiquement des ions d'hydrogène de l'anode vers la cathode.

Un générateur électrochimique à électrolyte solide, impliquant des réactions protoniques, doit contenir une anode capable de fournir, lors de la décharge, des ions  $H^+$  à l'électrolyte dans lequel ils sont transportés jusqu'à la cathode où ils doivent être insérés (figure I.1). Lorsque le générateur fonctionne en charge, s'il est rechargeable (système secondaire), les protons font le chemin inverse [11].



**Figure I.1** : Principe de fonctionnement d'un générateur à électrolyte conducteur protonique solide (C.P.S) et deux électrodes à conduction mixte protonique-électronique [11].

Les premiers travaux sur les générateurs électrochimiques protoniques "tout-solide" ont été menés par Kahil et al. [12]. Ils ont utilisé l'hydrogénophosphate d'uranyle ( $HUO_2 \cdot PO_4 \cdot 4H_2O$  noté par l'abréviation : HUP) comme électrolyte protonique dans le système étudié. En effet, l'HUP est un excellent conducteur protonique avec une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à  $25^\circ \text{C}$ , ce qui permet au générateur de délivrer une puissance massique élevée. Cependant, l'HUP a toutefois un inconvénient majeur: il est très sensible à la déshydratation ce qui limite son utilisation dans les systèmes électrochimiques [13] si l'humidité relative environnante n'est pas contrôlée.

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.

L'utilisation des polymères conducteurs protonique comme un électrolyte dans les piles protoniques a été proposé, pour la première fois, par Poinsignon et al. [14]. Les résultats obtenus par ces chercheurs ont été considérés encourageants. Par la suite, quelques groupes de chercheurs ont étudiés des générateurs électrochimiques protoniques à électrolytes à base de complexes de polymères (plastifiés et non-plastifiés) et de sels minéraux tel que, PEO-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>-PC (carbonate de propylène) [15], PEO-(NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> [16], PEO-NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> [17], Chitosan-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-EC (carbonate d'éthylene) [18] et PVA-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [19]. Les piles ainsi préparées sont plus appropriées aux applications qui nécessitent une faible densité de courant à savoir : les montres à affichage électronique [15], les capteurs électrochimiques [20-22], etc... Kadir et al. [23] ont utilisés récemment un électrolyte protonique solide à base de chitosan et PVA plastifié. Le mélange de ces deux polymères forme un complexe très amorphe lorsqu'il est complexé par un sel tel que : NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> et montre une conductivité ionique élevée. Le générateur électrochimique ainsi étudié a montré une puissance élevée (9,47 mW cm<sup>-2</sup>) et une meilleure rechargeabilité comparativement aux systèmes de même type.

### **I.3. Matériaux d'électrodes pour générateurs protoniques "tout-solide"**

#### **I.3.1. Matériaux de cathode**

La cathode, appelée aussi lors de décharge l'électrode (ou plaque) positive, est le siège de la réaction de réduction qui consomme des électrons. Elle est constituée d'un corps oxydant qui est susceptible d'attirer des électrons [2].

Tout d'abord, cette électrode doit permettre l'échange protonique avec l'électrolyte. Le choix des matériaux d'insertion de type M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, habituellement utilisés comme pôles positifs dans les générateurs à électrolytes aqueux, ne pose pas de problèmes d'échanges de proton avec l'électrolyte solide. Le matériau idéal pour une électrode positive est un conducteur mixte qui permet le stockage du couple ion/électron sans modification structurale du matériau hôte. Les principaux matériaux d'électrode positive utilisés dans les générateurs électrochimiques à électrolytes solide conducteur protonique sont : MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [24].

Le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) est largement utilisé et attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs comme matériaux d'électrode positive. Ceci est dû à ses dimensions nanométriques et sa réactivité électrochimique qui dépend généralement de sa structure cristalline variant avec la méthode et les conditions de sa préparation. Ainsi, le dioxyde de manganèse est le composé le plus important du  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  en raison de son pouvoir oxydant. Il est l'un des composés les plus étudiés dans le domaine de l'électrochimie en raison de : ses performances électrochimiques (capacité spécifique théorique élevée ( $\sim 308 \text{ Ah kg}^{-1}$ )), son faible coût, son caractère non polluant et la facilité de sa préparation [25]. Cependant, les capacités spécifiques expérimentales sont bien inférieures et se limitent aux systèmes à faibles masses actives due à la faible conductivité et la forte densité du matériau [26].

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence du carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) pour améliorer la conductivité électrique de la masse positive [27].

D'autre part, le dioxyde de manganèse existe sous forme de plusieurs variétés allotropiques :  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\gamma\text{-MnO}_2$ ,  $\delta\text{-MnO}_2$  que chacun montre des performances dans des conditions d'utilisation spécifiques [28,29]. Ainsi, la variété  $\gamma\text{-MnO}_2$ , chimique ou électrochimique est connue pour ces performances dans les générateurs électrochimiques à anode en Zn [30-32]. Cependant, ces générateurs sont souvent utilisés en milieu fortement alcalin. Dans de telles conditions, le potentiel de l'électrode à base de  $\text{MnO}_2$  est très bas par rapport à celui obtenu à pH acide.

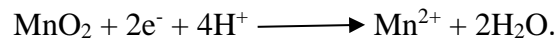
➤ *En milieu basique*

Lors de la décharge d'une pile à cathode à base de  $\text{MnO}_2$ , la réduction cathodique fait passer le manganèse de degré d'oxydation  $\text{IV}^+$ , au degré d'oxydation  $\text{III}^+$  ou  $\text{II}^+$  selon la profondeur de décharge. Ainsi, la réaction de réduction du  $\text{MnO}_2$ , faisant échanger deux électrons, se produit en deux étapes :



La réaction (1) représente une réduction homogène de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{MnOOH}$ , et la réaction (2) représente une réduction de  $\text{MnOOH}$  en  $\text{Mn(OH)}_2$  dans un mécanisme hétérogène impliquant des ions  $\text{Mn}^{3+}$  dans l'électrolyte. L'efficacité de la deuxième étape est fortement liée de la concentration de  $\text{KOH}$  et de la densité de courant [33].

- *En milieu acide* : La réduction cathodique fait passer le manganèse de degré d'oxydation  $\text{IV}^+$ , au de degré d'oxydation  $\text{II}^+$  selon la réaction suivante [23]:



### I.3.2. Matériaux d'anode

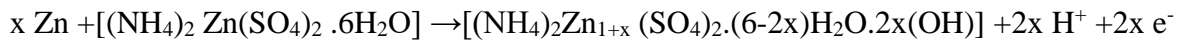
L'anode, appelée aussi lors de décharge l'électrode (ou plaque) négative, est le lieu de la réaction d'oxydation. Elle est constituée d'un corps réducteur qui a la possibilité de céder des électrons [2].

Pour des performances optimales de l'anode, il est nécessaire de prévoir des matériaux capables de générer des protons, ces matériaux anodiques pouvant être des systèmes hydrures ou des électrodes composites composées de métaux et d'une espèce chimique protonée.

Le choix d'une électrode de zinc comme anode n'est pas anodin, les systèmes basés sur cet élément présentent plusieurs avantages tels que : faible toxicité du zinc, faible coût, grande disponibilité des ressources naturelles, stabilité élevée, faible potentiel de réduction électrochimique de  $-0,76 \text{ V/ENH}$ , une capacité spécifiques théorique élevée ( $\sim 820 \text{ Ah kg}^{-1}$ ) et de facilité de la manipulation [34-36]. Pour optimiser ces anodes, des électrodes composites seront développées.

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

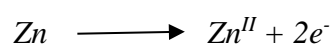
Du fait qu'une grande partie de la masse anodique est inactive, Telli et al. [37] ont remplacé les deux sels associés au zinc par un seul sel double de formule chimique  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (l'ammonium zinc sulfate mixte hydrate, noté par l'abréviation AZS [24]) qui peut stabiliser le potentiel de l'électrode et générer des protons selon la réaction anodique suivante :



Ce type de générateur a des caractéristiques remarquables, mais il est très sensible à la déshydratation de l'électrolyte et le sel double. Dans cette étude, Telli et al. [37] ont optimisé la composition de la masse active négative, d'un générateur Zn/MnO<sub>2</sub>. Ils ont montré que la composition optimale est caractérisée par une capacité et une énergie spécifiques maximales à HR = 100% et sous faibles densités de courant de décharge. La masse anodique de composition optimale correspond à un mélange contenant 65 wt.% de zinc et 35 wt.% d'un sel AZS. Cette composition optimale correspond à une surface de contact maximale entre les particules de Zn et du sel double. Ceci correspond à des aires de surface des grains de chaque constituant presque égales. Néanmoins, il s'avère de l'étude électrochimique que l'impédance totale de cette électrode est relativement importante ce qui limite probablement leurs performances. De ce fait, une étude complémentaire concernant l'optimisation de la masse anodique, en visant une impédance de l'électrode négative faible, semble être nécessaire.

En effet, Gharnout et al. [30] ont également optimisé la composition de la masse active anodique de manière à avoir une faible impédance de l'électrode négative tout en gardant une capacité et une énergie spécifiques importantes. Ceci a été réalisé par une substitution partielle du sel hydraté associé au Zn dans l'électrode négative par une quantité équivalente de noir de carbone. La composition optimale de l'électrode négative est : 65 wt.% en Zn, 33 wt.% en AZS et 2 wt.% en noir de carbone. Ainsi, son application en tant qu'électrode négative des générateurs électrochimiques Zn/MnO<sub>2</sub> "tout-solide" permet d'avoir des cellules de performances très appréciables (222 Ah kg<sup>-1</sup> et 286 Wh kg<sup>-1</sup>).

Lors de la décharge d'une pile à anode à base de Zn, l'oxydation anodique du zinc métallique consiste à changer le degré d'oxydation de ce dernier de 0 à +2. La demi-réaction anodique peut être présentée par :



Cependant, la nature de l'espèce  $Zn^{II}$  (Zn de degré d'oxydation +2) formée à l'anode dépend de l'état physique de l'électrolyte, du pH de ce dernier et de la nature des espèces associées au zinc dans la masse anodique.

En effet, lorsque l'électrolyte est liquide,  $Zn^{II}$  se trouve dissout dans l'électrolyte sous forme d'ions  $Zn^{2+}$  en milieu acide ou sous forme d'ions zincates :  $Zn(OH)_4^{2-}$  si l'électrolyte est alcalin. Tandis que dans les systèmes tout-solide,  $Zn^{II}$  peut diffuser dans une espèce associée au zinc [37,38] comme il peut former une nouvelle phase à base de  $Zn(OH)_2$  [32,39, 40]. Ainsi, si l'électrolyte solide est alcalin,  $Zn^{II}$  peut être sous forme de  $Zn(OH)_2$  ou  $ZnO$  selon le degré de basicité de l'électrolyte et de la profondeur de décharge de l'électrode [41-43].

## I.4. Matériaux d'électrolyte ou membrane électrolytique

### I.4.1. Membrane électrolytique

Une membrane appelée aussi électrolyte solide est l'un des constituants principal d'une cellule électrochimique en particulier dans la pile à combustible. Cette membrane doit assurer plusieurs fonctions : isoler électriquement les deux électrodes, assurer la conductivité ionique en permettant le transfert des ions d'une électrode vers l'autre. Elle doit également posséder une bonne stabilité chimique, électrochimique et mécanique. Ainsi, le bon fonctionnement d'une pile est assuré par une bonne membrane qui doit présenter plusieurs propriétés en particulier un transport efficace des ions (protons) de l'anode vers la cathode ce qui se traduit par une grande conductivité protonique [2, 44,45].

Une membrane échangeuse de protons (PEM, pour l'anglais : Proton Exchange Membrane), est plus souvent un film solide de polymère ionique, porteuse de donneurs de proton. Parmi les fonctions échangeuses de protons, on peut distinguer deux principales catégories d'espèces, à savoir les groupements avec un caractère acide fort (comme par exemple les sulfoniques  $-SO_3^-$  et les phosphoniques  $-PO_3^{2-}$ ) d'une part et les groupements avec un caractère acide faible (comme par exemple les carboxyliques  $-COO^-$ ) d'autre part [46,47]. Cette membrane assure le transfert des protons de l'anode où ils sont produits vers la cathode où ils sont consommés. En effet, dans ce type d'électrolyte, seuls les ions hydrogène (protons) sont mobiles et libres de transporter la charge positive à travers la membrane. La conductivité protonique de la membrane dépend de la température, de la concentration, de la force des groupes acides et de l'hydratation de la membrane [48].

A l'heure actuelle, la membrane électrolyte de référence la plus utilisée pour le transport protonique dans les électrolyseurs, les photo-électrolyseurs et les PEMFC est la membrane commerciale perfluorosulfonique Nafion<sup>®</sup> (développé par la société Dupont de Nemours). Il s'agit d'un polymère carboné perfluoré contenant des groupements sulfonés. Cette membrane présente de nombreux avantages parmi lesquels : une conductivité protonique élevée de l'ordre de  $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  dans les meilleures conditions [49], 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 [50]. Par contre, cette membrane souffre également plusieurs inconvénients comme notamment la dépendance à l'eau du mécanisme de transport des protons, l'instabilité de son réseau de conduction protonique à faible taux d'humidité qui engendrent une baisse de conductivité protonique à des températures supérieures à  $80 \text{ °C}$  et son prix qui est trop élevé pour une commercialisation en masse.

Le déficit actuel est donc de trouver un remplaçant au polymère Nafion, qui posséderait ses avantages, mais pas ses inconvénients [48]. De très nombreux chercheurs ont diversifié leurs efforts pour trouver une alternative au Nafion. Dans ce sens des membranes à base de polymères linéaires aromatiques sulfonés ou hybrides ont fait l'objet d'une attention particulière. Ainsi, de nombreux matériaux polymères conducteurs protoniques ont été développés et étudiés ces dernières années [51,52].

#### **I.4.2. Type de membranes**

On distingue deux catégories de membranes, à savoir les membranes monopolaires et les membranes bipolaires [53,54].

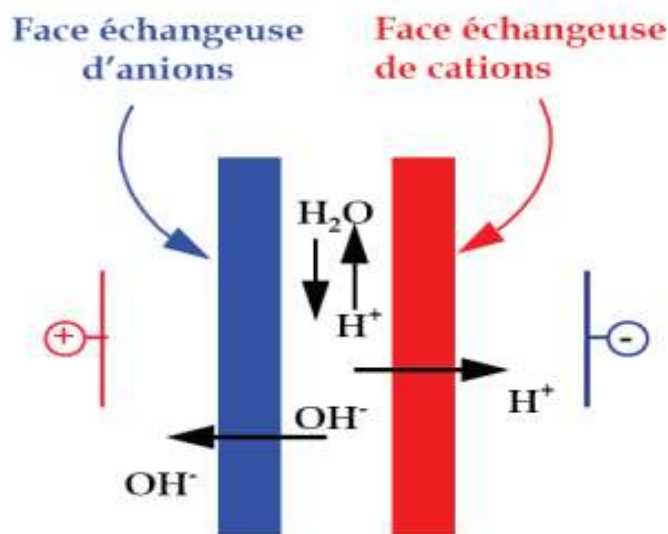
##### **a. Membranes monopolaires**

Les membranes monopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions; elles peuvent être anioniques contenant des groupements échangeurs cationiques ( $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NR}_2\text{H}^+$ ,  $-\text{NR}_2\text{H}_2^+$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$ , ...etc) ou cationiques possédant des groupements échangeurs anioniques ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{CO}_2^-$ ;  $-\text{PO}_3^{2-}$ ;  $-\text{HPO}_2^-$ , ...etc).

## b. Membranes bipolaires

Les membranes bipolaires (MB) sont une classe spéciale de membranes échangeuses d'ions. Elles ont pour caractéristiques de porter des charges fixes de signes opposés, distribuées de telle sorte que la membrane est échangeuse d'anions sur une première demi-épaisseur et échangeuse de cations sur la seconde. Sous l'action d'un champ électrique, elles permettent la dissociation de l'eau, la séparation des ions salins et leur concentration en acide et en base [55]. Ces membranes sont généralement composées d'un assemblage de deux couches : une couche échangeuse de cations et une couche échangeuses d'anions [56, 57], ou d'une seule couche dans laquelle une ou deux faces sont convenablement modifiées [58].

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

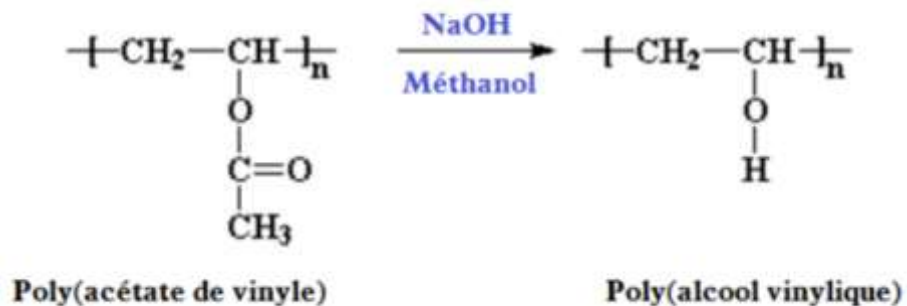


*Figure I.2* : Schéma d'une Membrane bipolaire [59].

Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement aux membranes bipolaires en particulier celles constituée d'alcool polyvinylique (noté par l'abréviation PVA pour polyvinyl alcohol en anglais). Le PVA est choisi parmi les polymères étudiés comme un élément de base matrice car il présente plusieurs avantages : soluble dans l'eau, non toxique, non chargé et de faible coût et de son utilisation dans de nombreuses applications dans différents domaines.

### I.4.3. Membranes à base de PVA

Le PVA est un polymère vinylique, semi-cristallin à l'état solide. Il est obtenu par hydrolyse alcaline du poly (acétate de vinyle) (Figure I.3). Les utilisations du PVA dépendent à la fois de la masse molaire du polymère de départ, le poly(acétate de vinyle), et de son taux d'hydrolyse, c'est-à-dire du nombre de groupements « acétyle » contenus dans la molécule. La présence de groupements hydroxyles dans sa structure ((CH<sub>2</sub>-CH-OH)<sub>n</sub>) lui confère un caractère hydrophile et lui assure une bonne solubilité dans l'eau, d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes et une mise en forme facile.



**Figure I.3 :** Obtention du poly (alcool vinylique) par hydrolyse du poly (acétate de vinyle) [60].

Le PVA est mauvais conducteur; sa conductivité, à sec, est évaluée entre 10<sup>-10</sup> et 10<sup>-14</sup> S cm<sup>-1</sup> [30,61]. Cette conductivité est très insuffisante pour une éventuelle utilisation du PVA pur en tant qu'électrolyte des cellules électrochimiques "tout-solide".

Les propriétés électriques du PVA peuvent être améliorées convenablement par l'addition de dopants (acides, bases, plastifiant ou sel). Des efforts énormes ont été consacrés pour augmenter la conductivité ionique du PVA. La méthode la plus largement utilisée dans la littérature est basé sur le dopage du PVA par : acide ou base [30]. En effet, ce dopage a pour but d'augmenter d'avantage la concentration en ion mobile (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>) dans les complexes à base de PVA. Ainsi, l'ajout d'un plastifiant telques : le polyéthylène glycol et l'éthylène glycol dans un système d'électrolyte polymère s'avère être également l'approche la plus simple pour la modification de la flexibilité de la chaîne et des interactions de chaîne polymère-polymère [62,63]. Cela améliorera le mouvement segmentaire dans le polymère en créant un volume libre. Par conséquent, les ions peuvent migrer plus facilement, ce qui augmentera à son tour la conductivité ionique [64].

De nombreuses études ont été montrées que les électrolytes solides à base de polymère dopés aux acides inorganiques ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , PWA...etc) présentent des propriétés électriques, à température ambiante, relativement élevée (de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ), des propriétés mécaniques en particulier la flexibilité du design convenables et à moindre coût [65-67]. Elles ont également démontré qu'il s'agissait d'un électrolyte polymère potentiel pour des cellules électrochimiques tels que :  $\text{Mg/MnO}_2$  [67],  $\text{Na/MnO}_2$  [66] et  $\text{Zn/MnO}_2$  [65]. Néanmoins, ces cellules souffrent de sérieux inconvénients (notamment une instabilité électrochimique) liés principalement à la présence de l'acide dans l'électrolyte ce qui limite probablement leurs performances. En effet, Gharnout et al. [31] ont confirmé que la quantité d'acide associé au PVA engendre une corrosion de l'électrode négative à bade de Zn en contact avec l'électrolyte ce qui influe négativement sur la stabilité des cellules électrochimiques et de leurs performances.

D'autre part, plusieurs auteurs ont également étudiés des systèmes polymère alcalin PVA-KOH [62-64,68]. Ils ont montré que ces électrolytes présentent une conductivité ionique, à température ambiante, relativement élevée (de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ). Cette conductivité est fortement influencée par la teneur en KOH et la structure amorphe de la matrice polymère [69]. En effet, Lewandowski et al. [62] ont montré que le complexe PVA-KOH hydraté ( $\text{KOH-PVA-H}_2\text{O}$ ) a une conductivité ionique de  $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . Cette valeur a été confirmée par Mohamad et al. [70] avec un système PVA-KOH (40 wt.%), ils ont montré qu'au-dessus de 40% en poids de KOH, la cristallinité de l'électrolyte polymère augmente et il est devenu mécaniquement instable et difficile de mesurer la conductivité ionique au-dessus de 60% en poids.

Ces électrolytes polymères alcalins est nécessaire pour des applications électrochimiques spécifiques, à faible densité d'énergie, tels que les piles métal-air, les piles alcalines secondaires, les piles à combustible alcalines, les capteurs, et en particulier dans l'utilisation pour surmonter la croissance des dendrites sur l'anode des piles secondaires alcalines nickel-zinc ( $\text{Zn-Ni}$ ),  $\text{Zn-Ag}$  et  $\text{Zn-MnO}_2$ ...etc. [62,70-73].

#### I.4.4. Mécanisme de conduction protonique dans les électrolytes polymère

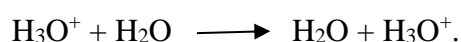
Il est connu que le mode de transport dans les électrolytes solides polymères diffère de celui qui existe dans les électrolytes liquides ou solides conventionnels. Ainsi, malgré les nombreux travaux effectués sur les conducteurs protoniques, les mécanismes de conduction restent encore peu connus. Généralement, le transport de protons au sein d'une matrice polymère s'effectue selon deux mécanismes de conduction qui se déroulent en même temps dans la membrane, l'un de type transport véhiculaire (diffusion) et l'autre de type Grotthuss (sauts) [74-77]. Ces mécanismes de transport protonique nous permettent d'expliquer la dépendance de la conductivité ionique en fonction de l'état d'hydratation de la membrane. En premier lieu, nous allons parler du transport véhiculaire.

##### a. Mécanisme véhiculaire

Ce type de transport se produit lorsque les protons se déplacent toujours hydratés, c'est-à-dire à bord d'un « véhicule » que constitue l'eau. Le mécanisme véhiculaire met en évidence la nécessité de la présence d'eau libre dans la membrane afin de favoriser la conduction protonique. Le proton est associé à une molécule d'eau en formant un ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , et circule, sous l'effet du champ électrique, à travers la membrane (Figure I.4). Par conséquent, le transport des protons via ce mécanisme dépend de la valeur du coefficient de diffusion véhiculaire et de l'existence de volumes libres dans les chaînes de polymère [78].

##### b. Mécanisme de Grotthuss

Dans ce mécanisme, les protons sont échangés par des sauts de sites acides en sites acides comme montré dans la figure I.4. Ce transport est facilité quand la capacité d'échange ionique de la membrane est élevée. Le proton se déplace d'un ion hydronium à une molécule d'eau, par rotation et réorganisation des liaisons hydrogène. L'environnement des molécules d'eau autour de l'ion hydronium crée des chemins continus de déplacement du proton. C'est-à-dire, il y a rotation de la molécule d'eau qui capte le proton d'un groupe  $\text{H}_3\text{O}^+$  voisin et le transmet à une autre molécule d'eau ; chacune de ces molécules agit à la fois comme un donneur et un accepteur de proton suivant la réaction suivante [79,80]:





**Figure I.4** : Schéma des mécanismes de transport protonique : *a) Grotthuss) et b) véhiculaire* [81].

# *CHAPITRE II*

*Protocole expérimental*

## II. Protocole expérimental

La première partie de ce chapitre est consacrée à la préparation de différentes membranes à base de PVA en particulier la membrane bipolaire et la caractérisation de ces membranes par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ainsi, l'effet hygrométrique est vraisemblablement nécessaire pour l'interprétation des résultats de la caractérisation électrique des différentes membranes étudiés.

Dans la deuxième partie, nous développerons les différentes étapes de l'élaboration d'un générateur Zn/MnO<sub>2</sub> en utilisant la membrane bipolaire préparé auparavant en tant qu'électrolyte et les méthodes électrochimiques utilisées pour caractériser les différents éléments de la cellule électrochimique à savoir: la spectroscopie d'impédance électrochimique et la chronopotentiométrie (ou mode galvanostatique).

### II.1. Préparation de la membrane bipolaire à base de PVA

#### II.1.1. Membranes monopolaires

Les membranes monopolaires à base de PVA ont été préparé selon la même procédure décrite dans [30,31]:

##### a. Membranes monopolaires PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Dans un premier temps, une masse appropriée (~ 1 g) d'alcool polyvinylique (PVA : de type pro labo et de poids moléculaire moyen 72,000 g mol<sup>-1</sup>) est dissoute dans 80 ml d'eau distillée bouillante. Le mélange est chauffé à 80°C sous agitation rigoureuse, pendant presque 24h, jusqu'à la dissolution totale du PVA. Une fois que le PVA est complètement dissout, une quantité appropriée de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) : de type pro labo et de poids moléculaire moyen 98,07 g mol<sup>-1</sup>) est ajoutée à la solution précédente. Le pourcentage de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la membrane varie de 0 à 20 wt.% avec un incrément de 10 wt.%.

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

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

### **b. Membranes monopolaires PVA-KOH**

En suivant la même procédure décrite pour la préparation des membranes PVA-acides ( $H_2SO_4$ ), des membranes monopolaires à base de PVA et d'hydroxyde de potassium (KOH, poids moléculaire  $56,10 \text{ g mol}^{-1}$ , de type Biochem) ont été préparés et stockés. Il est à noter que le pourcentage de KOH dans la membrane varie de 0 à 10 wt.% avec un incrément de 5 wt.%.

### **II.1.2. Membranes bipolaires PVA- $H_2SO_4$ /PVA- $K_2SO_4$ /PVA-KOH**

Pour la préparation des membranes bipolaires (noté dans la suite de ce travail par l'abréviation MB), qui sont constituées de deux membranes monopolaires (PVA- $H_2SO_4$  et PVA-KOH), nous avons préparé les deux membranes monopolaires séparément puis les associées par méthode de collée en solution [55,58].

Cette méthode consiste à coller les deux membranes monopolaires humides (PVA- $H_2SO_4$  et PVA-KOH) face à face à l'aide d'une solution concentrée d'un mélange de PVA- $K_2SO_4$  (10 wt.%). Cette colle est appliquée au pinceau sur la surface des deux membranes monopolaires et étalée uniformément à l'aide d'un couteau d'épaisseur contrôlée. Ensuite, ces deux membranes monopolaires sont soigneusement superposées et soumis à une pression modérée à l'aide d'un système de serrage ou on pose un poids sur l'une des deux membranes et on les laisse sécher à l'air libre pendant quelques jours. La figure II.1 représente un schéma approximatif d'un exemple de système de serrage utilisé pour l'assemblage des MB.

Les MB (PVA- $H_2SO_4$ /PVA- $K_2SO_4$ /PVA-KOH) ainsi obtenus sont coupés en tant qu'échantillons sous forme de disques de 13 mm de diamètre. Par la suite, ils sont conservés dans des conditions appropriées à leur utilisation.

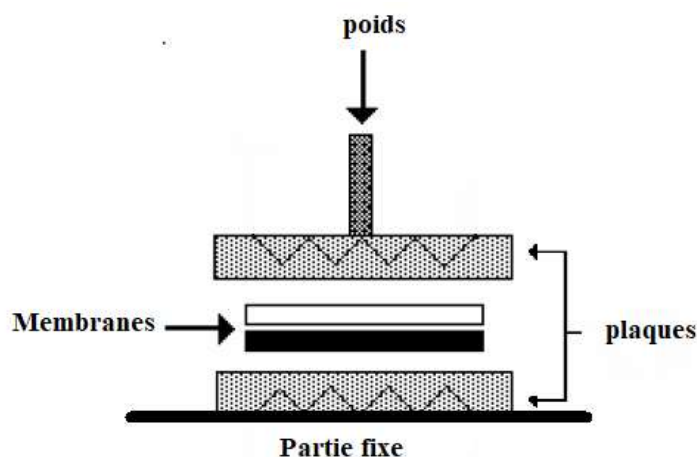


Figure II.1 : exemple de système de serrage utilisé pour l'assemblage des MB [55].

## II.2. Méthodes de caractérisation

### II.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### a. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en mode «potentio» consiste à mesurer la réponse en courant d'un système (interface électrode/électrolyte) soumis à un potentiel subissant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un potentiel constant  $E_0$  (Figure II.2). Il est aussi possible d'utiliser le mode «galvano». Dans ce cas, c'est une perturbation sinusoïdale en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure II.2). Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe courant-potentiel conduit à une caractérisation complète de l'interface et permet ainsi une comparaison avec un modèle de mécanisme réactionnel.

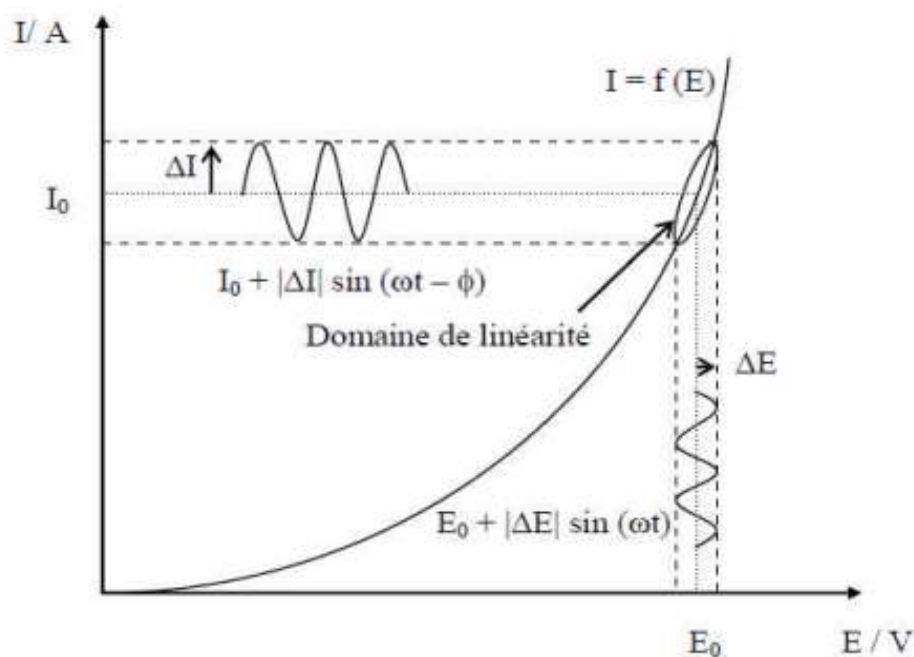
Le signal perturbateur appliqué  $E(t)$  s'écrit :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{II.1}$$

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad \text{II.2}$$

Avec  $\omega$ , la pulsation (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) reliée à la fréquence  $f$  (en Hz) par  $\omega = 2\pi f$  et  $\phi$  le déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$ .



**Figure II.2 :** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale [82].

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert  $Z(\omega)$  suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{II.3}$$

$\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$  correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

$Z(\omega)$  peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\phi(\omega)} \text{ ou } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{II.4}$$

où  $|Z(\omega)|$  est le module de l'impédance,  $\phi$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle,  $Z_j$  la partie imaginaire et  $j^2 = -1$ .

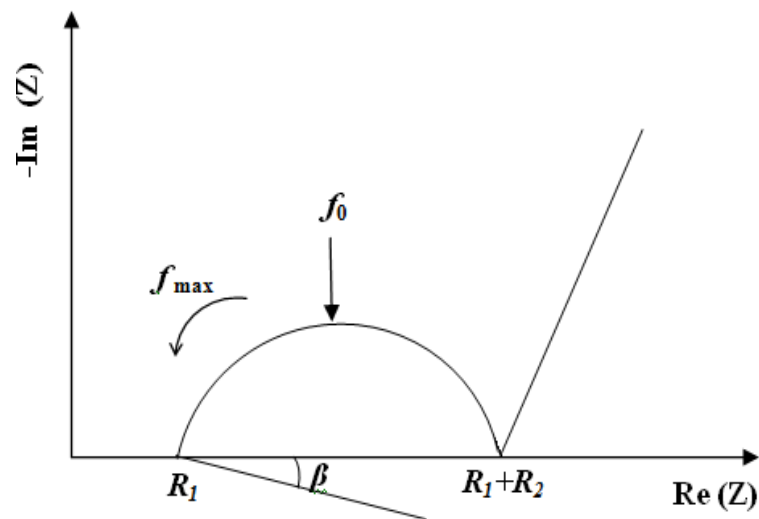
Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z(\omega)|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{II.5}$$

$$\phi = \tan^{-1} (Z_j / Z_r) \quad \text{II.6}$$

où  $Z_r = |Z| \cos \phi$  et  $Z_j = |Z| \sin \phi$

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



**Figure II.3:** Diagramme d'impédance caractéristique dans le plan de Nyquist [83,84].

**Interprétation des diagrammes d'impédance**

Les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist sont constitués d'un arc de cercle qui peut, expérimentalement, être décentré par rapport à l'axe des réels (Figure II.3). La distribution en fréquence pour l'arc de cercle obéit à l'équation II.7 :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)\right]^{\left(1 - \frac{2\beta}{\pi}\right)}} \quad \text{II.7}$$

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

Le paramètre caractéristique de l'arc de cercle observé qui nous intéresse dans cette étude est la résistance  $R_2$ . A partir de ce paramètre, il est possible de calculer la conductivité protonique en utilisant l'équation II.8 :

$$\sigma = \frac{1}{R_2} \frac{d}{S} \quad \text{II.8}$$

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

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

**b. Conditions d'enregistrements**

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

## II.2.2. Etude hygrométrique des échantillons

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

L'humidité relative HR est calculée théoriquement comme suit :

$$HR(\%) = 100(\rho_V/\rho_{VS}) = 100(P_V/P_{VS})(d_{VS}/d_V) \quad II.9$$

Où  $\rho_V$  et  $\rho_{VS}$  sont, respectivement, les masses volumiques de la vapeur et de la vapeur saturante et  $P_V$  et  $P_{VS}$  représentant respectivement, les pressions partielles de la vapeur d'eau et de la vapeur saturante. Dans la mesure où l'on se limite à des températures inférieures à 90°C, on peut considérer que les valeurs de  $d_V$  et  $d_{VS}$  sont égales à 3% près [85]. et assimiler le rapport  $\rho_V/\rho_{VS}$  au rapport  $P_V/P_{VS}$ . Le degré hygrométrique sera, dans tout ce qui suit, déterminé suivant l'expression :

$$HR(\%) = 100(P_V/P_{VS}) \quad II.10$$

La pression de vapeur d'eau en équilibre au-dessus d'une solution saturée de sels minéraux ou d'une solution d'acide sulfurique est parfaitement déterminée par la concentration de ces solutions. Le tableau suivant (tableau II.1) regroupe les solutions utilisées pour imposer les humidités relatives nécessaires à l'étude de l'effet d'hydratation des différents matériaux dans cette partie et dans le reste de la thèse.

**Tableau II.1:** Humidités relatives au-dessus des solutions saturées de sels minéraux [26,86].

Solution	MgCl <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaCl	KCl	H <sub>2</sub> O
HR (%)	30	50	75	85	100

Dans cette partie, les échantillons sont préalablement stockés avant leur caractérisation dans des portes échantillons non hermétiques, dans un humidificateur fermé et bien étanche, où règne une humidité relative fixe.

### II.3. Réalisation des piles Zn/MnO<sub>2</sub>

Selon la même procédure décrite dans [30,31], nous allons procéder à la réalisation des générateurs électrochimiques Zn/MnO<sub>2</sub> en utilisant la membrane bipolaire préparé auparavant en tant qu'électrolyte.

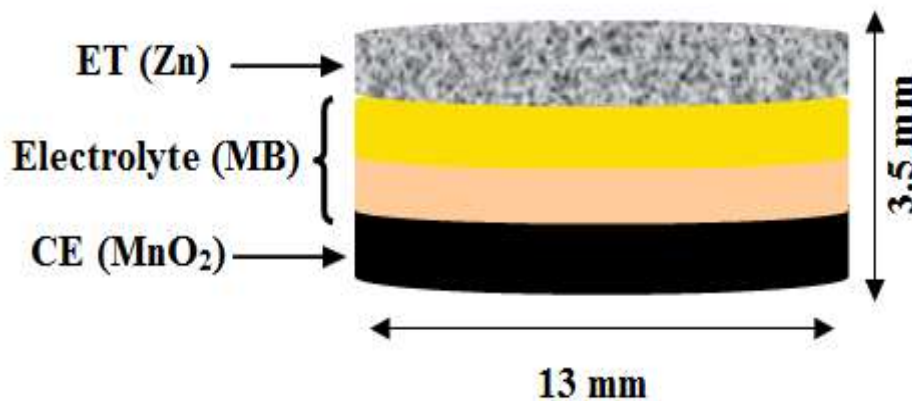
Dans un premier temps, nous avons préparé les électrodes séparément, puis les associées à la membrane bipolaire électrolytique préalablement préparé et stocké sous atmosphère contrôlée.

Tout d'abord, une quantité appropriée (80 mg) constituée d'un mélange homogénéisé d'une poudre de : dioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub> : avec un pourcentage de 90 wt.%), noir de carbone (NC : avec un pourcentage de 5 wt.%) et acide phosphotungstique (PWA : avec un pourcentage de 5 wt.%) a été placée dans un moule cylindrique en acier de 13 mm de diamètre. La masse active positive est tassée à l'aide d'un piston puis compactée en utilisant une pression de 7 tons cm<sup>-2</sup> pendant 10 min. On obtient ainsi une pastille de 13 mm de diamètre et d'environ 0,01 mm d'épaisseur.

En suivant les mêmes étapes décrites auparavant, une pastille de la masse active négative (40 mg), constituée d'un mélange d'une poudre de Zn, l'hydroxyde de potassium (KOH) et de noir de carbone (noté NC) préalablement préparé au laboratoire. La composition de la masse active étant de rapport massique Zn:KOH:NC = 93:5:2. Ce mélange est soigneusement homogénéisé à l'aide d'un mortier en agate.

La réalisation de cellule destinée à l'étude électrochimique consiste à assembler cinq couches dans l'ordre : une feuille de graphite flexible de 0,25 mm d'épaisseur, l'électrode positive à base de MnO<sub>2</sub>, la membrane bipolaire (KOH-PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), l'électrode négative à base de Zn et une deuxième feuille de graphite identique à la première. L'ensemble est ensuite placé entre deux collecteurs de courant en acier inoxydable, le système entier est soumis à une pression modérée à l'aide de vis montées sur un support cylindrique en téflon. La figure II.4 représente un schéma approximatif des cellules à deux électrodes ainsi réalisées.

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



*Figure II.4:* Schéma d'une cellule électrochimique "tout-solide" à deux électrodes et à membrane bipolaire.

## II.4. Caractérisation électrochimique

Dans cette partie, pour l'étude électrochimique des différents systèmes cités précédemment, nous avons utilisé les méthodes d'analyse électrochimiques suivantes : la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette dernière technique, qui a été présentée au paragraphe II.2.1, est utilisée dans les mêmes conditions de travail sauf la limite basses fréquences a été fixée à 0,01 Hz pour enregistrer les réponses relatives aux phénomènes aux électrodes.

### II.4.1. Chronopotentiométrie

#### a. Principe

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant fixe à l'électrode et enregistré la variation de son potentiel en fonction du temps. Elle permet de contrôler la stabilité de l'ensemble électrodes + électrolyte en cellule électrochimique. Ainsi, Ce type d'analyse est une méthode de base pour l'évaluation des caractéristiques des générateurs électrochimiques. En effet, la capacité expérimentale et l'énergie stockée dans une batterie sont déduites directement des diagrammes chronopotentiométriques.

#### b. Conditions d'analyse

Dans cette partie d'étude, cette technique a été utilisée pour évaluer la capacité et l'énergie stockée de l'anode composite à base de zinc utilisée dans les systèmes électrochimiques étudiés. Ceci est effectué en imposant des courants de décharge d'intensité constante et égale à  $1,2 \cdot 10^{-5}$  A. Le signal enregistré est une tension qui varie avec le temps. Le temps de transition enregistré indique une concentration interfaciale nulle et peut être utilisé pour déterminer les performances électriques du générateur.

## *Chapitre III*

### *Résultats & discussion*

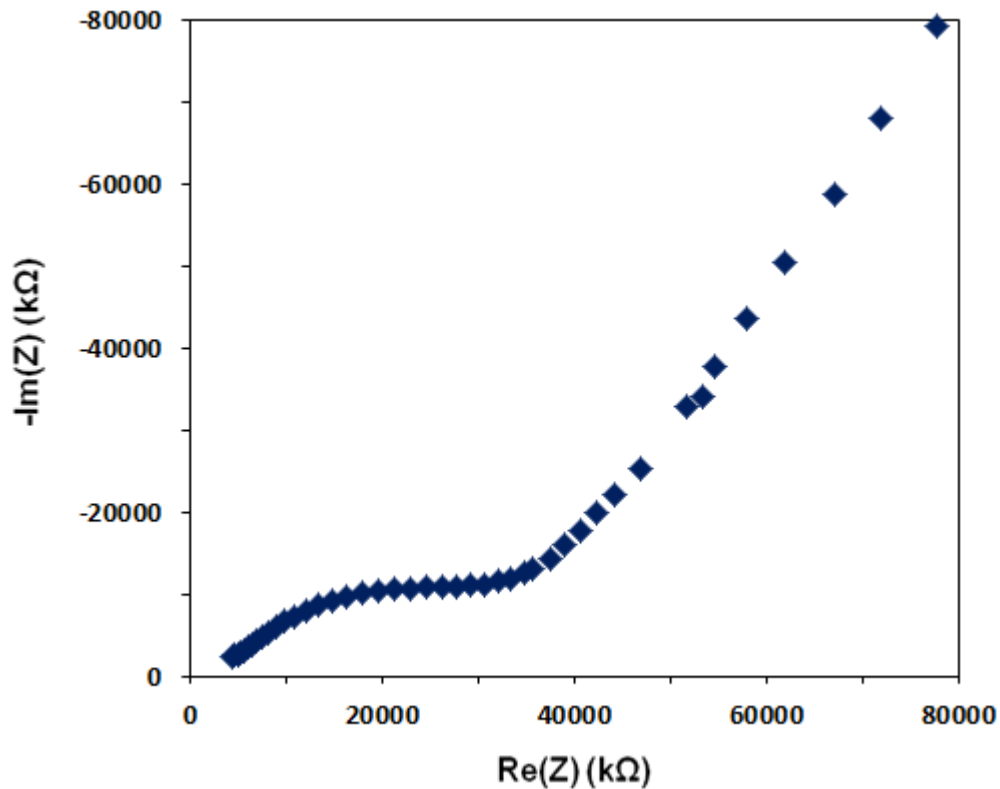
### III. Résultats et discussion

Ce chapitre expose les principaux résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétation. Nous décrivons tout d'abord les résultats de la caractérisation électrique des membranes monopolaires et bipolaires à base de PVA. Ainsi que les résultats de l'étude électrochimique des cellules galvaniques Zn/MnO<sub>2</sub> "tout-solide", en particulier celles qui utilisent une membrane bipolaire tant qu'électrolyte, sont également étudiées.

#### III.1. Evolution de la conductivité ionique en fonction de l'humidité relative

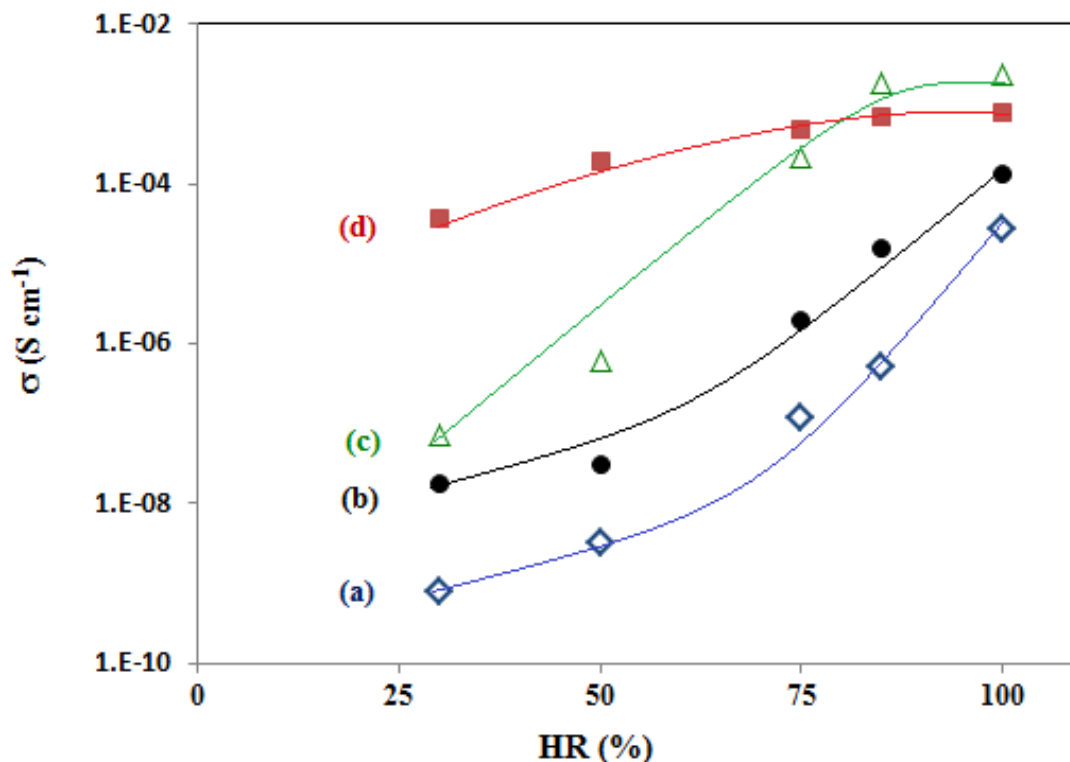
Il est connu que la conductivité ionique de ce type de matériaux dépend de la concentration en porteurs de charges mobiles (dans notre cas : H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>) et de leurs mobilités [24,31]. La relation étroite entre la mobilité des ions mobiles dans l'électrolyte solide et l'état d'hydratation de ces solides d'une part et entre la mobilité et la concentration des porteurs de charges est également connue. De ce fait, l'étude de l'effet de l'humidité relative environnante et la concentration en H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> sur la conductivité ionique des membranes électrolytiques s'avère nécessaire.

La conductivité protonique de chaque membranes préparée est calculée en utilisant l'équation II.8 ( $\sigma = \frac{1}{R_2} \frac{d}{S}$ ), décrite auparavant (& paragraphe II.2.1). La figure III.1 montre un spectre typique relatif à la membrane bipolaire représenté dans le diagramme de Nyquist enregistré sous humidité relative environnante de 50%. Ce diagramme d'impédance montre l'existence d'une seule boucle capacitive, apparaissant à hautes fréquences, attribuable au transport protonique dans le volume du matériau et d'une droite quasi-verticale, observée à basses fréquences, traduisant le caractère "bloquant" de l'interface électrode/électrolyte.



*Figure III.1* : Spectre typique relatif à la membrane bipolaire représenté dans le diagramme de Nyquist, enregistré à HR = 50%.

L'effet combiné de l'hydratation des membranes et de la concentration en porteurs de charges mobiles sur la conductivité électrique des films à base de PVA est étudié et l'essentiel des résultats de cette étude est résumé sur la figure III.2. Cette figure montre que la conductivité ionique de toutes les membranes étudiées dans cette partie augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge mobiles ( $H^+$  et  $OH^-$ ) aussi bien qu'avec l'augmentation de leur hydratation.



**Figure III.2** : Evolution de la conductivité des membranes à base de PVA en fonction de HR : (a) PVA pur [51], (b) PVA-KOH(10 wt.%), (c) MB et (d) PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.%).

Il est clair que les propriétés électriques des membranes monopolaires (PVA-KOH et PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sont meilleures que celle du PVA pur néanmoins, leurs propriétés mécaniques se dégradent au-delà de 10 wt.% en KOH ou 20 wt.% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En effet, pour des taux en KOH supérieurs à 10 wt.% les membranes ainsi obtenues se caractérisent par la présence d'un précipité de KOH. Ceci rend la membrane très rigide et sa conductivité diminue rapidement. D'autre part, les films de membranes contenant du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec un taux supérieur à 20 wt.% sont très hygroscopiques et très collants, même à faible humidités relatives. Ceci induit de sérieux problèmes concernant leur utilisation pratique en tant qu'électrolyte à l'état solide. De ce faite, la membrane bipolaire a été préparée en utilisant la composition optimale de ces deux complexes binaires (PVA-KOH(10 wt.%) et PVA- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.%)).

La conductivité ionique du PVA pur (Figure III. 2a) augmente de  $8,0 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  à HR égale 30% à  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  à HR égale à 100%, ceci correspond à une amélioration par un facteur de  $10^5$  [30,31]. Cependant, la conductivité du complexe PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.%) (Figure III. 2d) augmente de  $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  à  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  lorsque HR varie entre 30 et 100%. Ceci correspond à une amélioration de la conductivité ionique de la membrane par un facteur de 21. Ainsi, à une faible humidité relative (30%), la membrane PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.%) est environ  $4,7 \cdot 10^4$  fois plus conductrice que le PVA pur. Cependant, qu'à HR élevée (100%), la conductivité du membrane PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.%) est seulement 29 fois plus importante que celle du PVA pur à la même température. Notons ici que la différence entre les valeurs des conductivités ioniques du PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et du PVA pur et pour une humidité relative environnante de 30% est largement supérieure à celle observée à HR = 100% pour ces membranes. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à la conductivité ionique du complexe à HR = 30%, les hydratations des deux membranes sont comparables mais la concentration en porteurs ioniques de PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est suffisamment supérieure à celle du PVA. Cependant, à HR = 100%, l'effet plastifiant de l'eau d'hydratation de la membrane joue un rôle nivelant pour la conductivité. Ce résultat est attendu puisque l'effet plastifiant de l'acide et celui de l'eau d'hydratation a été déjà montré [24,30].

De même, la conductivité ionique du complexe binaire PVA-KOH(10 wt. %) (Figure III. 2b) augmente de  $1,8 \cdot 10^{-8}$  à  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  lorsque HR augmente de 30 à 100%. Ceci correspond à une amélioration de la conductivité ionique de complexe par un facteur de  $7,4 \cdot 10^3$ . À une faible humidité relative (30%), le complexe PVA-KOH(10 wt.%) est environ 22 fois plus conducteur que le PVA pur. Alors qu'à HR élevée (100%), la conductivité du complexe binaire PVA-KOH(10 wt.%) est seulement 4,8 fois plus importante que celle du PVA pur à la même température .

D'autre part, la conductivité ionique du membrane bipolaire (MB) (Figure III.2c) augmente de  $7,1 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  à HR égale 30% à  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à HR égale à 100%, ceci correspondant à une amélioration par un facteur de  $3,2 \cdot 10^4$ . À une faible humidité relative (30%), la membrane bipolaire (MB) est environ 89 fois plus conductrice que le PVA pur. Alors qu'à HR élevée (100%), la conductivité de membrane bipolaire (MB) est environ 85 fois plus importante que celle du PVA pur à la même température. D'autre part, à une faible humidité relative (30%), la conductivité du complexe PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.%) est plus élevée que celle de la membrane bipolaire (soit un rapport de 530). Ce comportement reste respecté jusqu'à une humidité relative de 75%. Pour une humidité relative supérieure ou égale à 85%, la membrane

bipolaire présente des propriétés électriques même meilleures que celles du PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.%) (soit d'un facteur de 2,9). Ceci peut être dû à la structure de la membrane bipolaire qui favorise probablement une rétention d'une quantité d'hydratation supérieure à celle de la membrane monopolaires.

Tenant compte de ces résultats et des propriétés mécaniques convenables, cette membrane bipolaire sera utilisée comme membrane électrolyte solide d'un générateur électrochimique Zn/MnO<sub>2</sub>.

## III.2. Etude électrochimique

La membrane bipolaire à base de PVA a montré une conductivité protonique satisfaisante ( $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à HR = 100%) avec des propriétés mécaniques très acceptables sur tout l'intervalle de HR exploré (de 30 à 100%). Ainsi, cette membrane présente l'avantage d'avoir des polarités opposées, qui sont nécessaires pour des applications dans le domaine des générateurs électrochimiques qui exigent l'utilisation des électrodes, positive et négative, en contact avec des électrolytes d'acidités très différentes. Ceci fait de cette membrane un candidat potentiel comme membrane électrolytique conductrice protonique de ce type de générateurs électrochimiques Zn/MnO<sub>2</sub> "tout-solide".

Dans cette partie de mémoire, nous allons essayer l'association de cette membrane bipolaire à deux électrodes à acidités différentes.

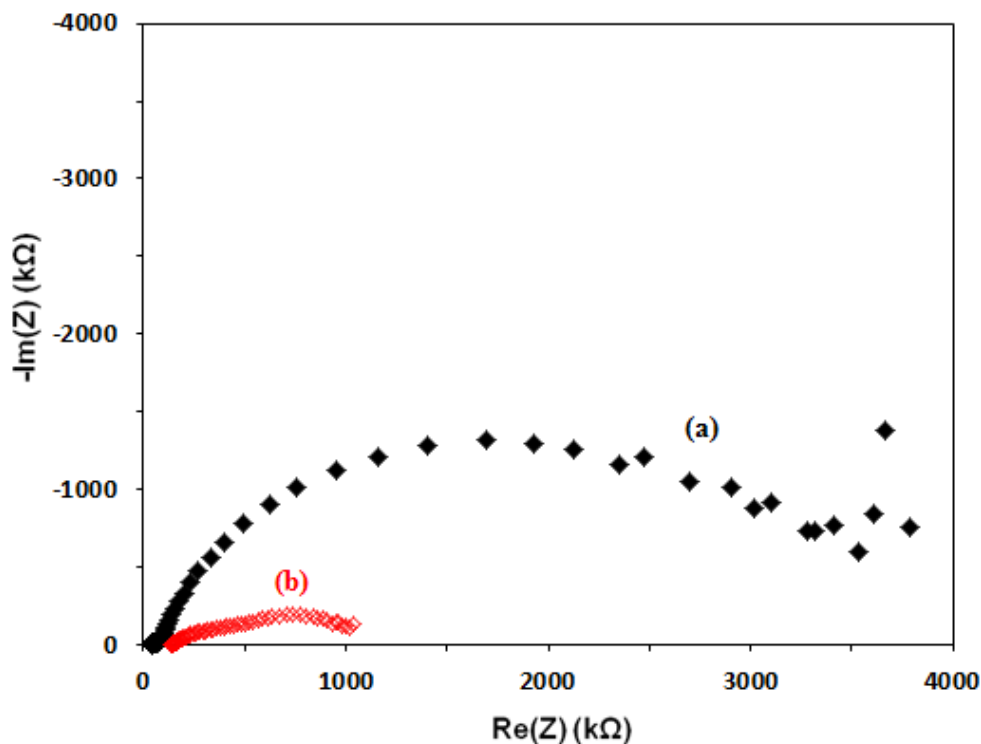
### III.2.1 Modification de la composition de la masse active des électrodes

Dans une étude antérieure [87], des générateurs électrochimiques Zn/MnO<sub>2</sub> utilisant une membrane bipolaire à base de PVA tant qu'électrolyte associée à des électrodes à base de Zn et MnO<sub>2</sub> largement utilisées dans ce domaine [26,31] ont été étudiés. Les résultats obtenus, concernant la capacité et l'énergie spécifique, sont acceptables et encourageants. Ainsi, dans cette étude, il a été également conclu que l'utilisation d'un anolyte fortement basique (pH ≈ 14) et un catholyte très acide (pH ≈ 0) peuvent améliorer les performances du générateur. A cet effet, il est nécessaire de modifier la composition des deux interfaces électrode/électrolyte. Ceci peut être atteint en ajoutant à la masse positive un acide solide (l'acide phosphotungstique, noté par l'abréviation PWA) et à la masse négative une base, également à l'état solide (KOH).

Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé tout d'abord les mêmes électrodes utilisées dans la référence [87] puis nous avons essayé la modification de la composition de ces électrodes un à un. Dans une première étape, nous avons gardé la masse anodique inchangée (Zn-AZS(33 wt.%) - NC(2 wt.)) et l'électrolyte solide (PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.)) et nous avons modifié la masse cathodique à base de MnO<sub>2</sub>. La masse cathodique se compose donc du MnO<sub>2</sub>, de NC(5wt.%), et d'une faible quantité (5 wt.%) de PWA. Dans une deuxième étape, nous avons utilisé une masse cathodique formée de : MnO<sub>2</sub>-NC(5 wt.%), une masse anodique formée de : Zn-KOH(5 wt.%) - NC(2 wt.%) et un électrolyte solide formé de : PVA-KOH(10 wt.%). Ensuite, les deux électrodes étudiées dans cette partie seront associées à la membrane bipolaire pour former le générateur Zn/MnO<sub>2</sub> d'acidités des interfaces différentes.

#### a. Effet de la masse active positive

La figure III.3 montre deux diagrammes d'impédance typiques, enregistré à HR = 100% sur des piles : Zn-AZS(33 wt.%) - NC(2 wt.%) / MnO<sub>2</sub>-NC(5 wt.%) (Courbe a) et Zn-AZS(33 wt.%) - NC(2 wt.%) / MnO<sub>2</sub>-NC(5 wt.%) - PWA(5 wt.%) (Courbe b), fraîchement préparées, en utilisant également le même électrolyte PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.%). Une boucle de très faible taille apparue, sur le diagramme de Nyquist, à très hautes fréquences attribuable vraisemblablement au phénomène de transport ionique dans le volume des deux électrolytes. Cependant, une deuxième boucle capacitive aplatie, probablement formée de deux boucles dont les constantes des temps de relaxation sont plus ou moins voisins, traduisant des phénomènes ayant lieu aux interfaces électrodes/électrolyte, apparue aux moyennes et basses fréquences. Cette boucle capacitive composée traduit les phénomènes liés à la résistance de transfert de charges en parallèle avec les capacités de double couche aux niveaux de chacune des électrodes du générateur. D'autres phénomènes, tels que la corrosion du zinc, peuvent contribuer à cette impédance [24,26]. Les phénomènes de diffusion aux niveau des interfaces et dans la cathode semblent être plus rapides que les autres phénomènes cités ci-dessus et par conséquent, ils ne sont pas visibles sur les diagrammes.



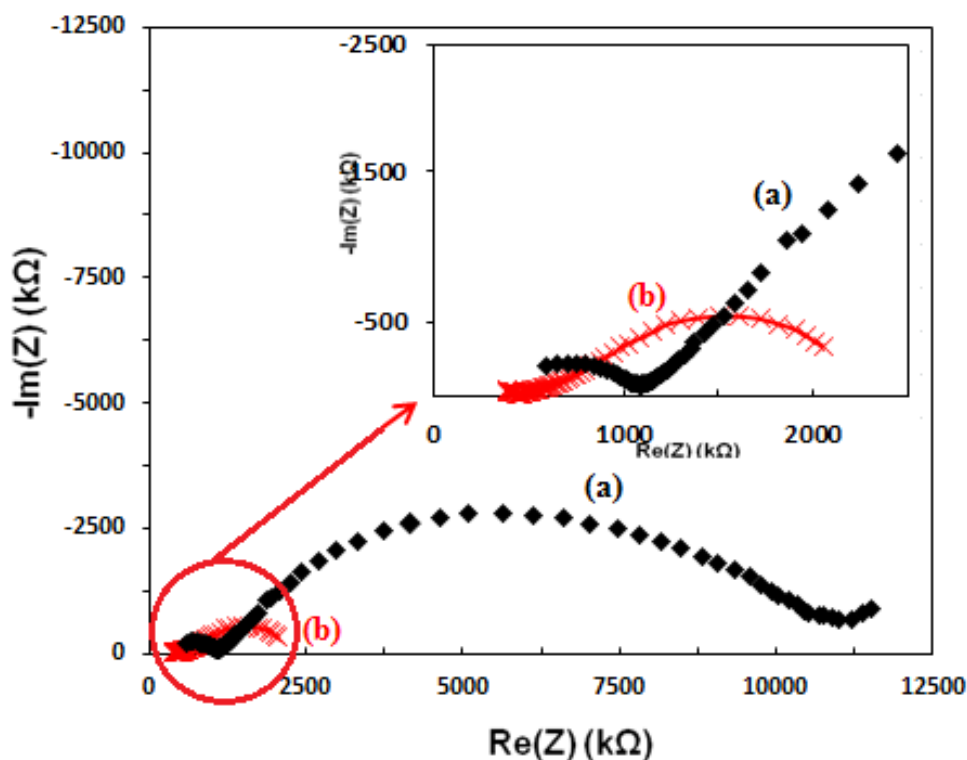
**Figure III.3** : Diagrammes d'impédance des cellules : (a) Zn-AZS(33 wt.%) $-$ NC(2 wt.%) $-$ PVA $-$ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>-NC(5 wt.%) et (b) Zn-AZS(33 wt.%) $-$ NC(2 wt.%) $-$ PVA $-$ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>-NC(5 wt.%) $-$ PWA(5 wt.%).

Etant donné que les deux générateurs étudiés auparavant (figure III.3) utilisent la même anode à base de zinc, la réduction de l'impédance de la dernière boucle capacité est due à la présence du PWA dans la masse cathodique. L'impédance globale du générateur de cathode : MnO<sub>2</sub>-NC(5 wt.%), déduite de l'intersection avec l'axe des réels, est de l'ordre de 4 kΩ (figure III.3 courbe a). Alors que, l'impédance globale du générateur lorsque une quantité de PWA est ajoutée à la cathode : MnO<sub>2</sub>-NC(5 wt.%) $-$ PWA(5 wt.%) (courbe b) se trouve réduit à environ 1 kΩ, ce qui représente une diminution de l'impédance totale par un facteur de 4. Ceci montre l'effet positif du PWA sur l'impédance de l'électrode positive. De ce fait, cette électrode (MnO<sub>2</sub>-NC(5 wt.%) $-$ PWA(5 wt.%)) sera utilisée par la suite dans le générateur électrochimique Zn/MnO<sub>2</sub> à membrane bipolaire.

### b. Effet de la masse active négative

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du KOH dans la masse anodique sur l'impédance globale du générateur en utilisant une cathode :  $\text{MnO}_2\text{-NC}(5 \text{ wt.}\%)$  et  $\text{PVA-KOH}(10\text{wt.}\%)$  comme électrolyte. La figure III.4 montre deux diagrammes d'impédance typiques, enregistrés à  $\text{HR} = 100\%$  sur les piles :  $\text{Zn/MnO}_2\text{-NC}(5 \text{ wt.}\%)$  (courbe a) et  $\text{Zn-KOH}(5 \text{ wt.}\%)\text{-NC}(2 \text{ wt.}\%)/\text{MnO}_2\text{-NC}(5 \text{ wt.}\%)$  (courbe b), fraîchement préparées.

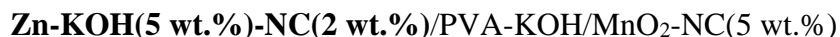
L'impédance globale du générateur à anode formée de Zn seul, déduite de l'intersection avec l'axe des réels, est de l'ordre de  $11 \text{ k}\Omega$  (courbe a). Cependant, l'impédance globale du générateur lorsque  $5\%$  (wt.) de KOH et  $5\%$  (wt.) de NC sont ajoutées au Zn dans l'anode (courbe b) est seulement de  $\sim 2 \text{ k}\Omega$ . Ceci montre clairement l'effet positif de ces additifs (KOH et NC) sur l'impédance de l'électrode négative puisque l'électrode positive est la même dans les deux générateurs. En effet, l'ajout de ces deux additifs à l'anode engendre une réduction de l'impédance totale par un facteur de  $\sim 5$  par rapport à celle obtenue en utilisant une anode de Zn seul. De ce fait, cette électrode composite :  $\text{Zn-KOH}(5 \text{ wt.}\%)\text{-NC}(2 \text{ wt.}\%)$  sera utilisée dans les paragraphes ci-dessous dans les générateurs électrochimiques  $\text{Zn/MnO}_2$ .



**Figure III.4 :** Diagramme d'impédance des cellules : (c)  $\text{Zn/PVA-KOH/MnO}_2\text{-NC}(5 \text{ wt.}\%)$  et (d)  $\text{Zn-KOH}(5 \text{ wt.}\%)\text{-NC}(2 \text{ wt.}\%)/\text{PVA-KOH/MnO}_2\text{-NC}(5 \text{ wt.}\%)$ .

### III.2.2. Décharge galvanostatique

Afin d'avoir une performance maximale de la pile électrochimique Zn/MnO<sub>2</sub> à membrane électrolytique bipolaire à base de PVA, nous avons étudiés trois types de générateurs "tout-solide". Dans un premier temps, nous avons étudié deux piles dont l'électrolyte est une membrane monopolaire : PVA-KOH(10% wt.) et PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20wt.%). La première pile, notée CelA a pour schéma :



Et la seconde, notée CelB, se schématise par :

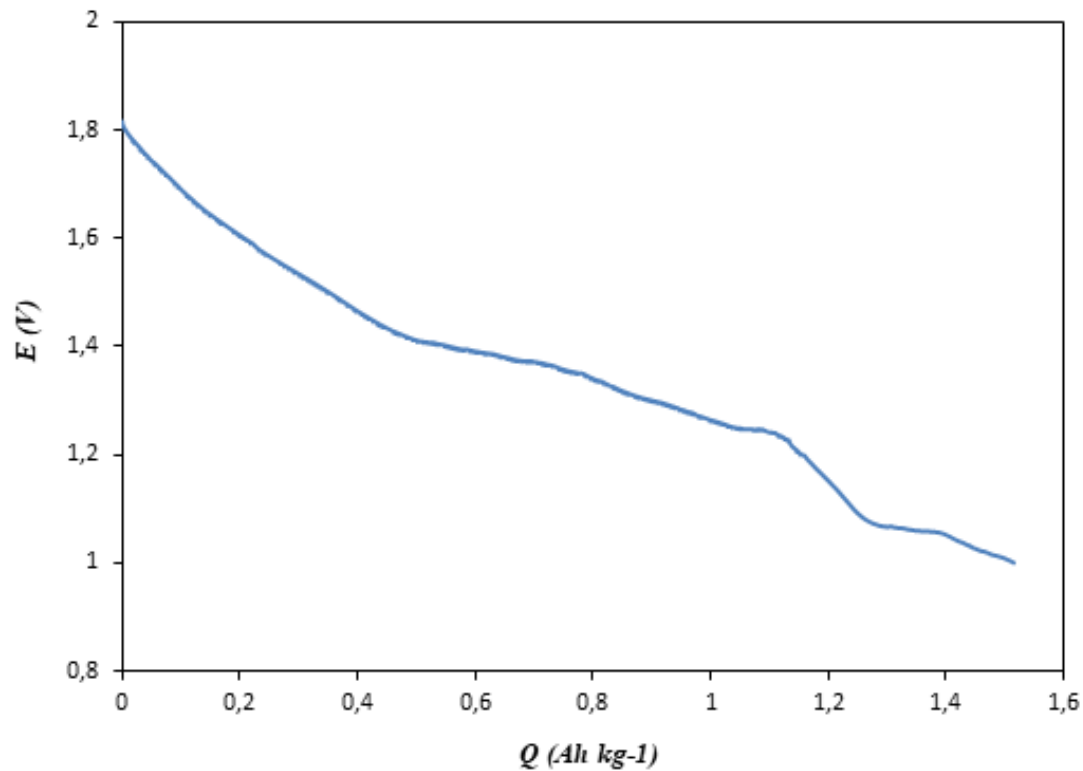


Dans un second temps, nous avons étudié le générateur électrochimique noté CelC :



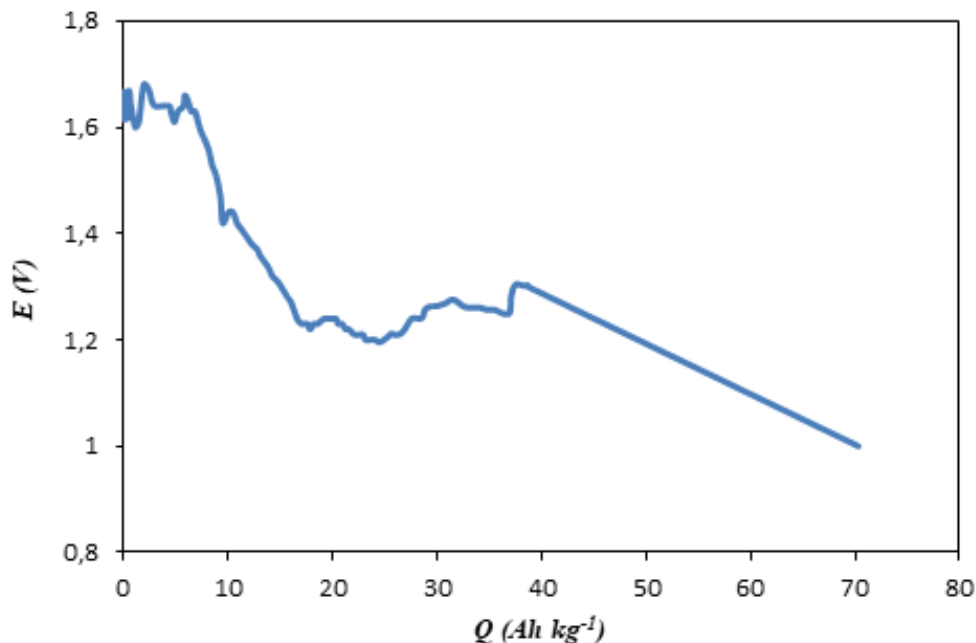
Des décharges galvanostatiques ont été effectuées, sur ces trois cellules (CelA, CelB et CelC), sous un régime correspondant à une densité de courant de 0,01 mA cm<sup>-2</sup> en fixant la tension de coupure du courant à 1 V.

Juste après son assemblage selon le protocole décrit en section II.3, la cellule électrochimique CelA est caractérisée par une force électromotrice à courant nul de 1,89 V. Cette valeur est comparable à celles rapportées dans la littérature pour des cellules de même type utilisant comme électrolyte une membrane monopolaire à base de PVA [26,30,31]. Une courbe de décharge typique de cette cellule, obtenue expérimentalement à HR = 100%, est représentée sur la figure III.5. La durée de décharge de cette cellule est environ 2,5 heures. Ceci correspond approximativement à une capacité de 1,52 Ah kg<sup>-1</sup> et une énergie spécifique de 2,02 Wh kg<sup>-1</sup> de la masse cathodique.



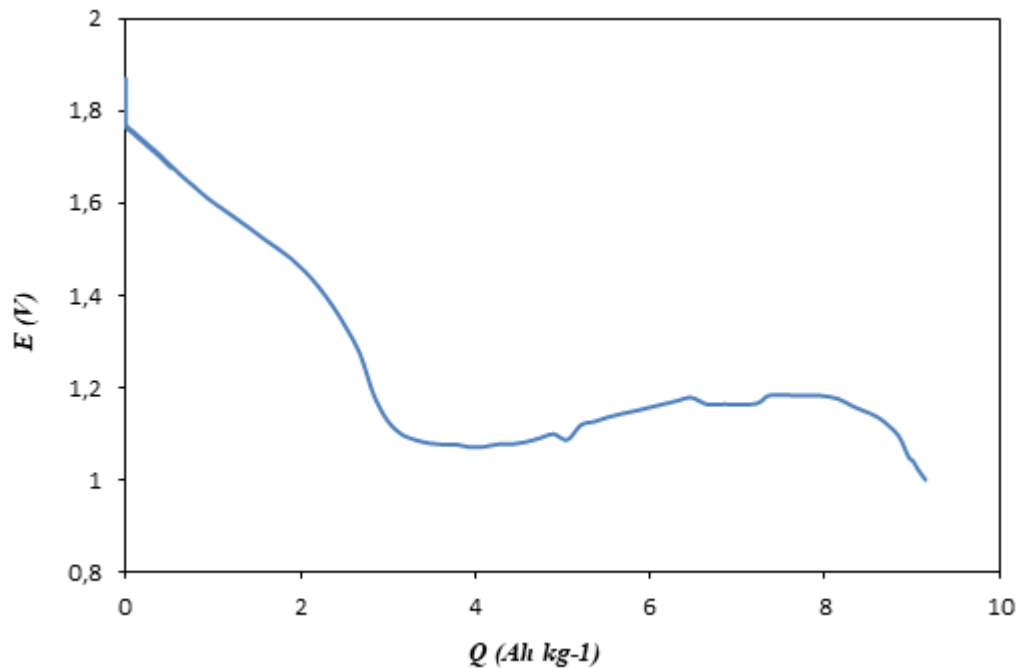
**Figure III.5 :** Evolution de la tension aux bornes du générateur Zn/MnO<sub>2</sub> à électrolyte PVA-KOH lors d'une décharge galvanostatique à :  $I = 0,01 \text{ mA cm}^{-2}$  sous HR = 100%.

De même, la décharge de la cellule à deux électrodes Ce1B est effectuée dans les mêmes conditions de travail, c'est-à-dire à une densité de courant de  $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $E_c = 1 \text{ V}$  et HR = 100%. Une courbe de décharge typique de cette cellule, obtenue expérimentalement, est représentée sur la figure III.6. La décharge de cette cellule, dans ces conditions, dure environ 182 heures. Ceci correspond approximativement à une capacité de  $70,3 \text{ Ah kg}^{-1}$  et une énergie spécifique de  $82,2 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Ces performances, largement supérieures à celles de la première cellule (Ce1A), montre que l'électrode négative de la cellule Ce1A, très peu étudiée au niveau du laboratoire, nécessite une étude approfondie afin d'optimiser sa composition et améliorer ses performances.



**Figure III.6 :** Evolution de la tension aux bornes du générateur Zn/MnO<sub>2</sub> à électrolyte PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lors d'une décharge galvanostatique à :  $I = 0,01 \text{ mA cm}^{-2}$  sous HR = 100%.

Par la suite, afin de rendre compte des résultats relatifs à la modification des électrodes à base de Zn et de MnO<sub>2</sub> d'acidités différentes, une membrane bipolaire a été associée à ces deux électrodes pour former la cellule CelC. Cette membrane bipolaire est un film complexe formé de deux membranes monopolaires PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et PVA-KOH collées face à face. La face protonique est en contact avec la cathode et la face alcaline en contact avec l'anode. Cette cellule présente, juste après son assemblage, une force électromotrice à courant nul de 1,93 V. Cette tension est légèrement supérieure à celles des deux autres cellules. La figure III.7 montre une courbe de décharge typique de cette cellule, obtenue expérimentalement à HR = 100%. Le temps de la décharge de cette cellule jusqu'à la tension de coupure est environ ~ 29 heures. Ceci correspond approximativement à une capacité de 9,15 Ah kg<sup>-1</sup> et une énergie spécifique de 11,83 Wh kg<sup>-1</sup>.



**Figure III.7 :** Evolution de la tension aux bornes du générateur Zn/MnO<sub>2</sub> à électrolyte MB lors d'une décharge galvanostatique à :  $I = 0,01 \text{ mA cm}^{-2}$  sous HR = 100%.

Ce dernier résultat montre que le passage de la cellule conventionnelle Ce1A à une cellule qui utilise une membrane bipolaire Ce1C engendre une amélioration de la capacité recueillie de 500%. Ainsi, l'énergie électrique fournie, lors de la décharge, par la cellule Ce1C comparée à celle de la cellule Ce1A est 486% meilleure. Ceci est dû principalement à l'amélioration de l'interface au niveau de l'électrode positive. Ce résultat peut être amélioré encore si l'électrode négative est optimisée. D'autre part, les performances de la cellule Ce1C sont meilleures que celles de la littérature [87] obtenues à l'aide d'une cellule, Zn/MnO<sub>2</sub>, dont laquelle une membrane bipolaire a été utilisée. En effet, la capacité et l'énergie de la cellule Ce1C sont légèrement supérieures par rapport à celles de la référence [87]. Bien que ces résultats sont prometteur, l'optimisation de la composition de la membrane et celle des deux électrodes, en particulier l'électrode négative, pourrait améliorer d'avantage les performances de ce type de générateurs.

# *Conclusion*

## Conclusion

Ce travail de mémoire a eu pour objet de développer un générateur électrochimique Zn/MnO<sub>2</sub> utilisant une membrane bipolaire à base de PVA entant qu'électrolyte solide conducteur protonique.

Nous avons pu préparer deux types de membranes : les membranes monopolaires tels que PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et PVA-KOH et les membranes bipolaires KOH-PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ces membranes ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La conductivité de ces membranes augmente avec l'augmentation du taux : d'acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et de base (KOH), associé(s) au PVA aussi bien qu'avec l'augmentation de l'hydratation de ces membranes. Les propriétés électriques des membranes monopolaires sont meilleures que celle du PVA pur néanmoins, leurs propriétés mécaniques se dégradent au-delà de 20 wt.% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou de 10 wt.% en KOH. Ainsi, la membrane bipolaires de composition (10 wt.%)KOH-PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(20 wt.%) présente une conductivité protonique relativement élevée :  $\sim 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à HR = 100%. Ceci en fait une membrane protonique très prometteuse.

D'autre part, cette membrane bipolaire a été utilisée entant qu'électrolyte protonique dans un générateur Zn/MnO<sub>2</sub> "tout solide". La composition de la masse active de chaque électrode a été également modifiée de manière à avoir des électrodes à base de Zn et de MnO<sub>2</sub> d'acidités différentes. Ceci a été réalisé par l'ajout de 5% (wt.) de PWA à la cathode : MnO<sub>2</sub>-NC(5 wt.%) et de 5% (wt.) de KOH et 2% (wt.) de NC au Zn dans l'anode. L'association de ces deux électrodes modifiées et de la membrane bipolaires à base de PVA permet d'avoir une cellule galvanique de performances remarquables. En effet, une capacité de 9,15 Ah kg<sup>-1</sup> et une énergie spécifique de 11,83 Wh kg<sup>-1</sup> ont été recueillies expérimentalement de ce système. Bien que ces résultats sont prometteur, l'optimisation de la composition de la membrane et des deux électrodes, en particulier l'électrode négative, pourrait améliorer d'avantage les performances de ce type de générateurs. Ceci peut être atteint par la substitution totale ou partielle du KOH associé au Zn par une quantité équivalente d'un sel hydraté compatible avec cette masse anodique.

# *Références*

## Référence

- [1] M. Fatsah, Mémoire de magister, Université Ferhat ABBAS-Sétif (2010).
- [2] D. Lenden, T.B. Reddy, Handbook of batteries, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York (2002).
- [3] P. Mayé, Générateurs électrochimiques: piles, accumulateurs et piles à combustibles, Dunod, 2010, p.1.
- [4] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press, Boca Raton, (2003).
- [5] J. Larminie, A. Dicks "Fuel Cell Systems Explained" 2nd ed. Wiley JohnWiley and Sons, England,(2003).1-433p
- [6] K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and their applications" VCH (1996).
- [7] C. Deportes, Electrochimie des Solide, Presse Universitaire de Grenoble, (1994).
- [8] F.W. Poulsen, An introduction to proton conduction in solids. Risø National Laboratory. Risø-M, No.2244, (1980).
- [9] G.C. Farrington, J.L. Briant, Mater. Res. Bull., 13 (1978) 763.
- [10] A.M. Glass, K. Nassau, J. Appl. Phys., 51 (1980) 3756.
- [11] J. Guitton, C. Poinsignon, J.Y. Sanchez, in: P Colomban (eds), "*Proton conductors: Solid Membranes and gels- materials and devices*", Cambridge University Press, 1992, pp. 539-550.
- [12] H. Kahil, E.J.L. Schouler, M. Forestier, J. Guitton, Solid State Ionics, 18-19(1986) 892.
- [13] B.K. Dongui, Thèse de doctorat, Grenoble (INPG) (1988).
- [14] C. Poinsignon, Mat. Sci. Eng. B, 3 (1989) 31.
- [15] R. Pratap, B. Singh, S. Chandra, J. Power Sources, 161 (2006) 702.
- [16] A.M.M. Ali, N.S. Mohamed, A.K. Arof, J. Power Sources, 74 (1998) 135.
- [17] R.C. Agrawal, S.A. Hashmi, G.P. Pandey, Ionics, 13 (2007) 295.
- [18] L.S. Ng, A.A. Mohamad, J. Power Sources, 163 (2006) 382.
- [19] S. Selvasekarapandian, M. Hema, J. Kawamura, O. Kamishima, R. Baskaran, J. Phys. Soc. Japan, 79 (2010) 163.
- [20] C.C. Yang, G.M. Wu, S.J. Lin, J. Appl. Electrochem, 36 (2006) 655.
- [21] M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, Nano Lett., 9 (2009) 1872.
- [22] 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.

- [23] M.F.Z. Kadir, S.R. Majid, A.K. Arof, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1475.
- [24] Z. Gharnout, Thèse de Doctorat, Université de M'sila (2015).
- [25] M. Chuai, J. Yang, M. Wang, Y. Yuan, Z. Liu, Y. Xu, Y. Yin, J. Sun, X. Zheng, N. Chen, W. Chen, *Science* 1 (2021) 178.
- [26] C. Tabbakh, Mémoire Master II, Université de M'sila (2013).
- [27] E. CHALMIN, Thèse de Doctorat, Université de Marine-la-vallée (France) (2002).
- [28] F. Moulai, B. Messaoudi, Actes du 8ème Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Béjaïa, 2009.
- [29] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Matériaux & Techniques*, 95 (2007) 405.
- [30] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, L. Zerroual, S. Walter, *Solid State Ionics*, 337 (2019) 147.
- [31] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, A. Hadj Mebarek, *Solid State Ionics*, 256 (2014) 68.
- [32] L. Telli, A. Merrouche, A. Ghanem, S. Walter, A. Hadj Mebarek, *Solid State Ionics* 181(2010) 701.
- [33] G.Q. Zhang, X.G. Zhang, *Solid State Ionics*, 160 (2003) 155.
- [34] X.G. Zhang, *Corrosion and electrochemistry of zinc: Springer Science & Business Media*, 2013.
- [35] T. Xiong, Z.G. Yu, H.J. Wu, Y. Du, Q. Xie, J. Chen, Y.W. Zhang, S.J. Pennycook, W.S.V. Lee, J. Xue, *Adv. Energy Mater.*, 9 (2019) 1803815.
- [36] D.L. Chao, W.H. Zhou, C. Ye, Q. Zhang, Y. Chen, L. Gu, K. Davey, S.Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019) 7823.
- [37] L. Telli, A. Hammouche, B. Brahimi, R.W. De Doncker, *J. Power Sources*, 103 (2002) 201.
- [38] J. Guitton, B. Dongui, R. Mosdale, M. Forestier, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 847.
- [39] K. Singh, R.U. Tiwari, V.K. Deshpande, *J. Power Sources* 46 (1993) 65.
- [40] N. Lakshmi, S. Chandra, *Bull. Mater. Sci.* 25 (2002) 197.

- [41] A.A. Mohamad, N.S. Mohamed, M.Z.A. Yahya, R. Othman, S. Ramesh, Y. Aliasf, A.K. Arof, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 171.
- [42] M. Minakshi, M. Ionescu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7618.
- [43] R.K. Ghavami, Z. Rafiei, S. M. Tabatabaei, *J. Power Sources*, 164 (2007) 934.
- [44] H. Bouzidi, Thèse de Doctorat, Université Ferhat ABBAS-Sétif1 (2022).
- [45] P. Knauth, H.L. Tuller, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 1654.
- [46] P. Kulasekaran, B.M. Mahimai, P. Deivanayagam, *RSC Adv.*, 10 (2020) 26521.
- [47] M. Higuchi, N. Minoura, T.T. Kinoshita, *Chem. Lett.*, 2 (1994) 227.
- [48] J. Maier, *Solid State Ionics*, 70–71 (1994) 43.
- [49] M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 1533.
- [50] F. Tedjar, *J. Power Sources*, 48 (1994) 285.
- [51] S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. Guiver, *Catal. Today*, 82 (2003) 213.
- [52] P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, 229 (2004) 95.
- [53] T. Xu, *J. Membr. Sci.*, 263 (2005) 1.
- [54] K. Hideo, K. Tsuzura, H. Shimizu, *Ion exchange membranes*, in: K. Dorfner (Ed.), *Ion Exchangers*, Walter de Gruyter, Berlin, 1991.
- [55] L. Lebrun, E.D. Silva et M. Métayer, *Rev. Roum. Chim*, 52(2007) 403.
- [56] H. Strathmann, B. Bauer, H.J. Rapp, *Chem. Tech.*, 78 (1993) 17.
- [57] L. Lebrun, E.D. Silva, G. Pourcelly, M. Métayer, *J. Membr. Sci.*, 227 (2003) 95.
- [58] Y. Yokoyama, A. Tanioka, K.J. Miyasaka, *J. Membr. Sci.*, 43 (1989) 165.
- [59] Ch. Mustapha, Thèse de PhD., Université de Toulouse, France (2009).
- [60] M. J. Salar-Garcia, V. M. Ortiz-Martinez, A. P. de los Rios, and F. J. Hernandez-Fernandez, *Energy*, 89(2015)648.
- [61] S.S. Zhu, L.H. Tang, B. Yue, B.F. Lin, *Acta Chem. Sin.*, 57 (1999) 533.
- [62] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 256.
- [63] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 802.
- [64] S. Sang, J. Zhang, Q. Wu, Y. Liao, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7315.
- [65] C. Justin Raj, K.B.R. Varma, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 649.
- [66] S. Badr, E. Sheha, R.M. Bayomi, M.G. El-Shaarawy, *Ionics*, 16 (2010) 269.
- [67] E. Sheha, M.K. El-Mansy, *J. Power Sources*, 185 (2008) 1509.

- [68] S. Sang, Q. Wu, Z. Gan, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5065.
- [69] C.C. Yang, S.J. Lin, *Mater. Lett.*, 57 (2002) 873.
- [70] A.A. Mohamad, N.S. Mohamed, M.Z.A. Yahya, R. Othman, S. Ramesh, Y. Alias, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 171.
- [71] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 802.
- [72] N. Vassal, E. Salmon, J.F. Fauvarque, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1527.
- [73] C.C. Yang, S.J. Lin, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 777.
- [74] S. J. Paddison, R. Paul, *Chem. Phys.*, 4 (2002) 1158.
- [75] S. Paddison, *J. Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 289.
- [76] K.D. Kreuer, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 610.
- [77] Y. G. Jin, S. Z. Qiao, J. C. D. da Costa, B. J. Wood, B. P. Ladewig, G. Q. Lu, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 3304.
- [78] I. Elferjani, Thèse de Doctorat, Université de Lyon (2021).
- [79] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 149 (2000) 136.
- [80] M.J.G. Jak, S. Raz, L.N. Van Rij, J. Schoonman, I. Riess, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 205.
- [81] K.D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Solid State Ionics*, 3/4 (1981) 353.
- [82] J.B. Jorcin, Thèse de Doctorat d'état, INP-Toulouse (2007).
- [83] S. Guillot, Thèse de doctorat, université de Lille, France (2009).
- [84] H.H. Girault, "Electrochimie physique et analytique", Presses polytechniques et universitaire Romand, 2007, pp. 441-447.
- [85] P. Tusseau, *Techniques de l'Ingénieur*, A.600 (1967).
- [86] C. Robert, Ph.D. Weast, "Handbook of chemistry and physics", 69TH Ed., pp. B:103, 129, 130 and E: 42, (1988-1989).
- [87] N. Lamiche, M. Ladjal, Mémoire Master II, Université de M'sila (2022).