

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA

FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE DE SOUTENANCE DE THESE DE

MAGISTERE

EN PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX

Option : CHIMIE

Présenté par

Mme. GHANEM AKILA

THEME

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SEL DOUBLE $(NH_4)_2ZnCl_4$ COMME

MATERIAU D'ELECTRODE NEGATIVE POUR GENERATEURS

ELECTROCHIMIQUES « TOUT-SOLIDES »

Soutenu le : 11 / 11 / 2003

Devant le jury composé de :

Président :	M ^r . N. Chelali	Prof. U. F. A. Sétif
Rapporteur :	M ^r . A. Merrouche	M. C. U. M. B. M'SILA
Exaninateurs :	M ^r . B. Nessark M ^r . N. Lebbad M ^r . M. Khaldoune	Prof. U. F. A. Sétif M. C. U. F. A. Sétif M. C. U. M. B. M'SILA
Membre Invité:	Mr.L. Telli	C. C. U. M. B. Msila

الملخص

الملح $(\text{NH}_4)_2 \text{ZnCl}_4$ حضر و شخض بواسطة طرق التحليل التالية FTIR و DRX و TG-ATD. المسرى المركب $\text{Zn} + (\text{NH}_4)_2 \text{ZnCl}_4$ صنع لغرض استعماله فى مولد كهرو كيميائي صلب بالكتروليت ناقل بروتيني (H-Mte) و ربط مع مسرى موجب من MnO_2 . المولدات التي تحتوي هذا النوع من الانود تتمتع بخصائص مرضية. التحليل بي DRX لمادة الانود بعد التفريغ مكمل بالدراسات الكهرو كيميائية سمحت لنا باقتراح تفاعل عند القطب السالب يحرر خلا له ثمانية الكترولونات لكل واحد مول من الملح المضاعف المدروس.

Abstract

The double salt $(\text{NH}_4)_2 \text{ZnCl}_4$ was prepared and characterised by the following techniques FTIR, DRX et ATG-ATD. The composite electrolyte $\text{Zn} + (\text{NH}_4)_2 \text{ZnCl}_4$ was elaborated for electrochemical generators "all solids" with protonic conductor electrolyte (H-Mte) associated to a cathode in MnO_2 . Generators prepared by this anode show positive characteristics. Analysis with DRX of discharge product of the anode completed by electrochemical study, us to suggest an anodic reaction with the risk of $8 e^-$ per mole of double salt.

Résumé

Le sel double $(\text{NH}_4)_2 \text{ZnCl}_4$ a été préparé et caractérisé par les techniques suivantes : FTIR, DRX et ATG-ATD. L'électrode composite $\text{Zn} + (\text{NH}_4)_2 \text{ZnCl}_4$ a été réalisée pour générateurs électrochimiques « tout solide » à électrolyte conducteur protonique (H-Mte) associée à une cathode en MnO_2 . Les générateurs préparés par cette anode montrent des caractéristiques appréciables. L'analyse par DRX du produit de décharge de l'anode compléter par l'étude électrochimique, nous a incité à proposer une réaction anodique mettant en jeu $8e^-$ par mole de sel double.

Mots-clés :

Conducteur protonique, électrochimique, négative.

Avant propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Institut de Chimie de Université M. Boudiaf de M'sila.

Je dédie ce travail à la mémoire de B. Brahimi qui m'a initié à la recherche sur ce sujet. Monsieur A. Merouche et L. Télli se sont par la suite, chargés du suivi de ce programme de recherche. Je ne peux, en quelques mots, leur exprimer ma reconnaissance pour leur compétence, leur encouragement et leurs précieux conseils durant le déroulement de ces études. Qu'ils soient certains de ma gratitude.

Que Monsieur le professeur N. Chelali trouve ici l'expression de mes remerciements pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je veux aussi remercier : Docteur B. Nessark

Docteur N. Lebbad

Docteur M. Khaldoune

Pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à ce jury.

Je tiens à remercier Messieurs Ch. Mokrani, B. Zid-elkhir, (chargés de cours à l'institut de chimie), les docteurs A. Ouali et H. Latelli de l'institut de physique de l'Université de M'sila pour leurs disponibilités, et leurs discussions scientifiques.

Un grand merci à Monsieur le Docteur B. BOUDRAH vice-recteur chargé de la recherche pour son soutien moral.

Ma reconnaissance va également à mon amie M Aouina. Ce travail a pu être mené à bien grâce à son aide.

J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs A. Hamani , Z. Bensedik et M. rekbi pour leurs aides techniques. Et à toutes les professeurs du lycée technique Djaber Iben Hayan de M'sila

Enfin je suis très reconnaissante à mes frères et mes collègues A. Benyahia, D.L. Chicouche et A. Djriou qui m'ont apporté une aide précieuse et qui ont contribué à l'ambiance de ces années de recherche.

A mes très chers parents

En témoignage de ma reconnaissance

Pour tout ce que je leur dois

A mon mari

Pour toute sa compréhension

Son aide et son soutien.

A la mémoire de Monsieur Brahim Brahim

à sa femme et ses filles

A toute ma famille

Frères, sœurs, fils et filles

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Généralités.....	3
I.2. Générateur « tout solide » à électrolyte conducteur protonique.....	4
I.2.1 Définition.....	4
I.2.2. Indices de performance.....	4
a) Force électromotrice.....	4
b) Capacité.....	5
c) Energie.....	6
d) Puissance.....	6
I.3. Etude bibliographique concernant les matériaux constituant le générateur.....	6
I.3.1. Le matériau cathodique γ -MnO ₂	7
a) Généralités	7
b) Les sources de γ -MnO ₂	7
c) Structure de γ -MnO ₂	10
d) Formule chimique proposée pour MnO ₂	13
e) La tension de l'électrode de MnO ₂	13
I.3.2. L'électrolyte Solide.....	14
a) Généralités.....	14
b) Les différents types d'électrolytes solides conducteurs ioniques.....	14
c) La structure de la mont morillonite	16
d) Hydratation de la mont morillonite protoné H-Mte.....	18
e) Evolution de la conductivité de la H-Mte au cours de son hydratation.....	19
I.3.3. L'électrode négative.....	20
a) Généralités	20
b) Hydrures métalliques associés avec un électrolyte aqueux.....	21
c) Hydrures métalliques associés avec un électrolyte solide.....	21
d) Electrode composite Zn + ZnSO ₄ .7H ₂ O + Na ₃ PO ₄ . 12 H ₂ O.....	22

II PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.1. Préparation du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$	25
II.2. Techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$	25
II.2.1. L'analyse par spectroscopie Infra rouge.....	25
a) Principe.....	25
b) Mode opératoire.....	25
c) Appareillage.....	26
II.2.2. Diffraction des rayons x.....	26
a) Principe.....	26
b) Loi de Bragg.....	26
c) Appareillage.....	27
II.2.3. Analyses thermiques.....	27
a) Principe	27
b) Techniques expérimentales	28
II.3 Etude hygrométrique du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$	28
II.4. Réalisation des générateurs à électrolyte conducteur protonique à deux électrodes.....	29
a) Principe.....	29
b) Matériaux	29
c) Mode de préparation.....	30
d) Problèmes liés à la réalisation des générateurs.....	31
e) Montage électrique	31
II.5. Réalisation des générateurs à électrolyte conducteur protonique à trois électrodes.....	32
a) Principe.....	33
b) Mode de préparation.....	33
c) Montage électrique.....	34

III CARACTERISATION DU SEL DOUBLE $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$

III.1. Propriétés structurales du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$	35
III.2. Propriétés électriques du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$	35
III.3. Interprétation des spectres Infra rouge.....	36

III.4. Interprétation du spectre de DRX.....	38
III.5. Interprétation des les courbes de la TG -ATD.....	38
III.6. Comportement hygrométrique du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$	40

IV ETUDE DU GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE

$\text{MnO}_2 / \text{H-Mte} / (\text{NH}_4)_2 \text{Zn Cl}_4 + \text{Zn}$

IV.1. OPTIMISATION DE LA COMPOSITION DE LA MASSE ANODIQUE.....	45
IV.2. EFFET DE LA DENSITE DE COURANT DE DÉCHARGE SUR LES PERFORMANCES DU GENERATEUR ETUDIE	48
a) Décharge sous des densités de courant faibles.....	48
b) Décharge sous des densités de courant fortes.....	51
IV.3. COURTES DECHARGES SOUS DIFFERENTES DENSITES DE COURANT.....	54
IV.4. MECANISME DE LA REACTION DE L ELECTRODE COMPOSITE	
$\text{Zn} + (\text{NH}_4)_2 \text{Zn Cl}_4$	56
a) Identification de produit de décharge.....	56
b) Mécanisme réactionnel de l électrode composite.....	60
c) Détermination du type de mécanisme réactionnel	60

CONCLUSION	62
-------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	63
----------------------------	----

INTRODUCTION

Même si les recherches ont réalisé des progrès importants dans le domaine de développement de nouvelles sources d'énergies alternatives au pétrole, le problème de stockage de l'énergie reste primordial. Les générateurs électrochimiques sont d'une part une source de production de l'énergie électrique, et d'autre part un moyen de stockage.

Le premier système décrit par Leclanche en 1868, est une pile à oxyde de manganèse. La cathode de cette pile est formée d'un bâtonnet de charbon plongeant dans un mélange dépolarisant de dioxyde de manganèse broyé avec un volume égal de charbon. L'anode est constituée de zinc. Ces deux électrodes ont été associées en utilisant une solution de chlorure d'ammonium immobilisé au moyen d'amidon comme électrolyte. Depuis, plusieurs systèmes à électrolyte liquide ont été proposés et largement étudiés.

L'état liquide de l'électrolyte de ces systèmes assure un très bon contact avec les électrodes, et permet ainsi la réalisation de générateurs de grande puissance. Néanmoins ces électrolytes provoquent des réactions secondaires telles que la corrosion, et l'ou la passivation des électrodes, le dégagement gazeux suit à la consommation du solvant.

Les électrolytes solides semblent pouvoir remédier aux défauts cités. Plusieurs efforts ont d'ailleurs permis la réalisation des générateurs « tout solide » comme les piles au lithium. Ainsi les conducteurs protoniques présentent l'intérêt d'être associés à certaines électrodes utilisées déjà dans les générateurs à électrolytes aqueux.

Au niveau de l'électrode positive, les matériaux habituellement utilisés dans les générateurs à électrolyte aqueux à savoir : MnO_2 , PbO_2 , V_2O_5 ne pose aucun problème lorsqu'ils sont associés à l'électrolytes solide, conducteur protonique. Cependant le problème réside dans le choix du matériau de l'électrode négative. Cette dernier doit générer des protons et fixés un potentiel suffisamment négatif.

Pour l'électrode négative, qui doit être la source des protons, la première étude a été faite sur les hydrures métalliques. En suite plusieurs électrodes négatives à base métallique ont été conçues afin de réaliser une électrode négative qui peut échanger des protons avec le conducteur protonique et avoir une tension plus négative. Les électrodes composites à bas de zinc peuvent répondre à cette exigence.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une électrode négative composite $Zn + (NH_4)_2 ZnCl_4$, dans le but d'avoir une bonne compatibilité avec l'électrolyte conducteur protonique et l'amélioration des performances du générateur. Cette étude sera représentée, après une introduction, en quatre chapitres.

Le premier chapitre de ce mémoire, consiste en une mise au point bibliographique sur les générateurs électrochimiques à électrolyte conducteur protonique. Ainsi que, les matériaux constituant la chaîne électrochimique étudiée.

Le deuxième chapitre sera consacré aux protocoles expérimentaux, où il y est décrit : la préparation du sel double $(NH_4)_2 ZnCl_4$, les techniques d'analyse de caractérisation du sel, les mode de préparation des générateurs et la description des montages utilisés dans l'étude électrochimique. Tandis que les résultats de la caractérisation et la stabilité hygrométrique de ce sel, feront l'objet du troisième chapitre.

Dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats obtenus dans l'étude électrochimique du système $MnO_2 / M-te / (NH_4)_2 ZnCl_4 + Zn$. Une contribution à l'étude du mécanisme réactionnel fera également l'objet de cette partie. Enfin ce travail est achevé par une conclusion générale.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITES

Le déplacement de particules chargées sous l'influence d'un champ électrique engendre un courant. On distingue les conducteurs électroniques (métaux et semi-conducteurs) dans lesquels les particules mobiles sont des électrons ou des trous, et les conducteurs ioniques ou électrolytes, dans lesquels se déplacent des ions. Dans ce dernier cas, le transport du courant s'accompagne d'un transport de matière.

L'association d'un conducteur électronique et un électrolyte forme une électrode. Dans la plupart des applications deux électrodes sont associées à un même électrolyte pour former une chaîne électrochimique.

Lorsque la chaîne électrochimique est à l'équilibre, il s'établit aux bornes de cette chaîne, une différence de potentiel électrique déterminée par l'environnement chimique de l'électrode.

Lorsque la chaîne est traversée par un courant, des réactions se déroulent à chaque électrode. Si la cellule reçoit de l'énergie d'un générateur extérieur, on parle de phénomène d'électrolyse. En revanche, si l'énergie chimique est restituée sous forme électrique, la chaîne électrochimique fonctionne en générateur (piles ou accumulateurs).

Selon l'état physique de l'électrolyte on peut classer les générateurs en deux catégories :

- générateurs à électrolyte liquide
- générateur à électrolyte solide « générateur tout solide »

Les premiers systèmes "tout solide" commercialisés, étaient les piles au lithium et les piles Ag/Rb Ag₄I₅-AgI/I₂ dans lesquels, les seules particules mobiles sont Li⁺ et Ag⁺ respectivement [1].

Les recherches se sont orientées vers d'autres électrolytes solides, où la particule mobile est le proton H⁺ et qui sont les conducteurs protoniques.

I.2. GENERATEUR « TOUT SOLIDE » A ELECTROLYTE CONDUCTEUR PROTONIQUE

I.2.1 Définition

Un Générateur «tout solide» à électrolyte conducteur protonique est un système électrochimique au sein duquel il y a, pendant une décharge ou une charge, un déplacement réversible de proton depuis ou vers le cœur de l'électrode négative vers ou depuis l'électrode positive [2, 3].

Le schéma du Principe de fonctionnement idéal d'un tel Générateur est représenté sur la figure I.1.

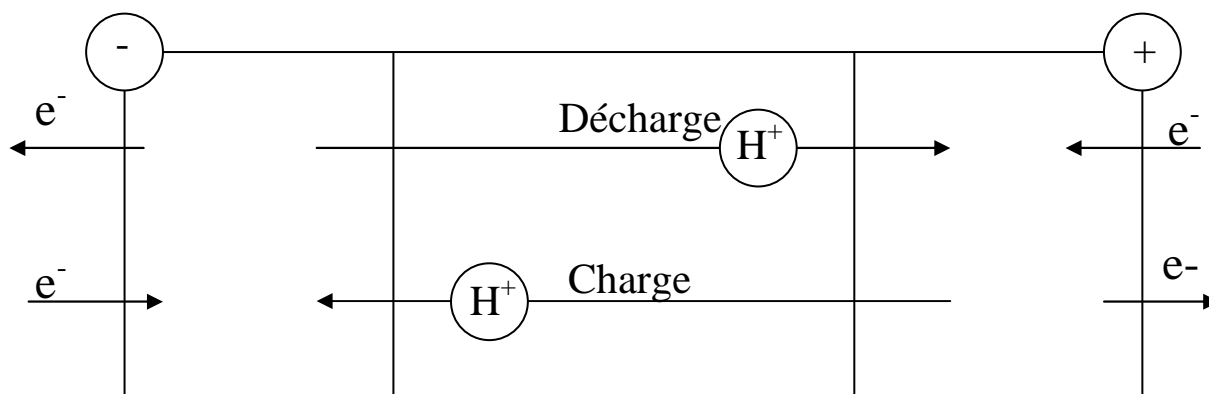


Fig. I.1. Principe de fonctionnement idéal d'un générateur « tout solide » à électrolyte conducteur protonique[3]

I.2.2. Indices de performance des générateurs

Un Générateur électrochimique est caractérisé par certains paramètres et grandeurs qui déterminent ses performances. Parmi les plus souvent utilisés, on cite :

a) Force électromotrice

la combinaison de deux électrodes, de potentiels E_1 et E_2 , constitue une pile de force électromotrice (f.e.m) égale à $E_{I=0} = E_1 - E_2$ à courant nul. Lorsque cette pile débite un courant (en charge ou en décharge), les réactions d'électrodes entraînent des surtensions aux interfaces électrode /électrolyte et une chute ohmique ($U = r_{el} . I$) apparaît en même temps dans l'électrolyte[4].

La f.e.m vaut alors :

$$E_{i \neq 0} = E_{i=0} \pm (R_{el} \cdot I + \eta_a + |\eta_c|)$$

où η_a et η_c sont les surtensions anodique et cathodique, R_{el} représente la résistance de l'électrolyte et I l'intensité de courant. Le signe (-) correspond à la décharge et (+) à la recharge.

b) Capacité

on définit la capacité théorique d'un générateur comme étant la quantité totale d'électricité (exprimée en Ah) stockée dans le système[4]. Elle est donnée par :

$$Q_{th} = x \cdot n \cdot F$$

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 : le nombre de Faraday (26,8 Ah/mole)

Rapportée à l'unité de masse ou à l'unité de volume de l'espèce électroactive, cette quantité définit la capacité théorique massique ou volumique. Pratiquement, on n'exploite de cette capacité qu'une fraction située dans le domaine d'utilité du générateur (quantité d'électricité transférée jusqu'à la tension limite d'utilisation). Ainsi, la capacité pratique, exprimée par le nombre d'ampère-heures mis en jeu, est donné par[4]:

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

Où t_f désigne l'instant de coupure.

Si générateur fonctionne en régime Intensio-statique ($I=Cste$) :

$$Q_p = I \Delta T$$

ΔT : est la durée de décharge.

L'aussi, on appelle capacité pratique massique ou volumique, le rapport de Q_p à la masse, au volume, respectivement de l'espèce électroactive.

c) Energie

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

$$\xi = X (- \Delta G) = X n F E$$

Parallèlement, on évalue l'énergie pratique que l'on peut récupérer par[4] :

$$\xi_P = \int_0^q E dq = I \int E dt$$

Suivant que l'on envisage la masse ou le volume de la cellule, on définit l'énergie massique, respectivement, volumique, théorique ou pratique.

d) Puissance spécifique

Elle caractérise l'aptitude d'un générateur à délivrer des densités de courant élevées. Elle est exprimée, à l'échelle industrielle, en kW/kg. C'est une grandeur instantanée ($P = E.I$) qui est utilisée pour caractériser soit un régime continu de décharge, soit un régime intermittent (puissance de pointe).

Bien entendu, les paramètres théoriques ne sont qu'une simple indication des grandeurs limites caractéristiques d'un générateur, et nous sont donnés généralement, par accès aux valeurs que l'on peut atteindre expérimentalement.

I.3. Etude bibliographique concernant les matériaux constituant le générateur

En général, on cherche à avoir un générateur de puissance maximale et qui dure le plus longtemps possible. La réalisation d'un tel système exige de grandes précautions dans le choix des matériaux des électrodes et de l'électrolyte. Dans ce cadre, nous allons entamer l'étude d'une anode composite du Zinc et d'un sel double de formule chimique $(NH_4)_2ZnCl_4$, associée

avec une cathode en bioxyde de manganèse et à un électrolyte solide conducteur protonique la Montmorillonite protomée (H- Mte).

I.3.1 Le matériau cathodique γ - MnO_2

a) Généralités

Le bioxyde de manganèse est utilisé dans de nombreuses applications, la plus importante actuellement est son utilisation comme matériau de cathode dans les générateurs électrochimiques (à électrolytes aqueux ou solides), ce qui explique la croissance de sa consommation mondiale. Notons aussi, que le bioxyde de manganèse existe sous plusieurs variétés naturelles ou synthétiques, cette diversité est due aux facteurs suivants :

- le rapport oxygène / manganèse
- la présence d'autres éléments, comme les cations alcalino-terreux et parfois des cations de métaux lourds
- la présence de l'hydroxyde et des molécules d'eau libre

La variété qui nous intéresse est γ - MnO_2

b) Les sources de γ - MnO_2

Dans l'industrie des piles, il y a quatre sources principales d'approvisionnement par γ - MnO_2 qui sont :

b-1- Minerais naturels

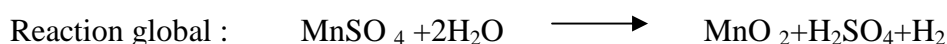
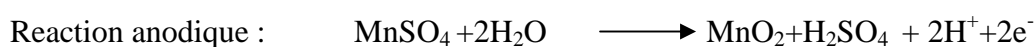
Les gisements qui contiennent la variété gamma de dioxyde de manganèse sont peu nombreux parmi ceux de manganèse qui sont relativement importants. L'un de ces gisements, est celui de N-SUTA (Ghana) où MR Glemser [5] en 1939 a mis en évidence pour la première fois la variété gamma et ensuite, cette variété est appelée groupe de N-SUTILE . D'autres gisements analogues, existent au Caucase, en Grèce, au Gabon, au Maroc et au Mexique. Ils sont caractérisés par une teneur en MnO_2 élevée (jusqu'à 80 % au Gabon)

b-2- Le produit préparé par voie électrochimique (E.M.D)

Le dioxyde de manganèse électrochimique (E.M.D) est le produit de l'oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide.

La première publication concernant la synthèse de MnO_2 , a été publiée en 1918 par VANARSDAL et col[6, 7] néanmoins sa production industrielle n'a commencé qu'après la fin de la 2ème guerre mondiale, pour les besoins militaires en piles

H.TAKAHASHI et A KOZWA [9] ont publié les détails des processus de production les réactions globales admises sont :

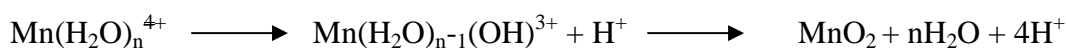


La réaction anodique est plus compliquée que celle annoncée ci-dessus. FLEISHAMANI et col [9] ont montré que la réaction d'oxydation conduit dans une première étape à Mn^{3+} qui se dismute et donne du MnO_2 selon la réaction suivant :



ce qui explique l'existence de Mn^{3+} dans les variétés de valences IV déterminés par analyse chimique dans les variétés réputées de valence IV

La formation de MnO_2 passe par la déshydratation de l'ion IV solvaté selon des étapes successives :



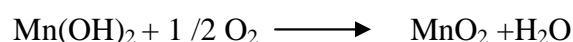
Enfin l'écriture (MnO_2) désignait évidemment le produit final qui contient Mn^{+3} , les hydroxydes et les molécules d'eau. Les conditions de l'électrolyse, influent sur les propriétés physico-chimiques et les propriétés cristallographiques du produit final.

b-3- Le produit préparé par voie chimique (C. M. D)

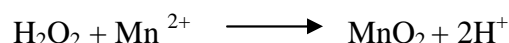
La préparation du Bioxyde de manganèse par voie chimique, peut être réalisée par différentes réactions chimiques ; les plus connues sont :

- **Oxydation thermique du nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2$** : Le Principe de cette méthode de synthèse, qui est la plus ancienne [10, 11], est de calciner sous air, le nitrate de manganèse, à des températures variant de 150 à 300 °C.

- **Oxydation de l'hydroxyde manganoux $Mn(OH)_2$** : Par cette méthode, le bioxyde est obtenu en oxydation de matière première par le Chlore [12] ou l'oxygène gazeux [11, 13]. Elle consiste à barboter le gaz oxydant dans une suspension aqueuse de l'hydroxyde, la réaction totale peut s'écrire comme suit :



Charenton a utilisé en 1987 l'eau oxygénée comme oxydant[12] , alors la réaction est :



- **Oxydation des sels manganoux** : cette synthèse est réalisée en milieu acide avec des divers oxydants les chlorates [14,15],des persulfates et des bromates[16] .

- **Réduction des permanganates** : La réduction des permanganates est obtenue par un grand nombre de réducteurs. Gattow et Glemres [17, 18] ont utilisé le H_2O_2 , alors que Gruner [19], Mc Murdie et Golyato [20] ont employé l'acide chlorhydrique.

- **La décomposition thermique de carbonate de manganèse** : C'est une synthèse industrielle réalisée à l'air au voisinage de 300 °C [21, 22].

Chaque méthode de synthèse donne une variété différente caractérisée par une structure et des propriétés physico-chimiques distinctes, et qui est à l'origine d'un grand nombre de C M D.

b-4- Préparation par activation chimique (AMD)

Cette technique a été étudiée en France par BRENET [23,24], sous le nom « phylodine » Elle consiste en une réduction de Mn_2O_3 à $600^\circ C$, suivie d'une dismutation par l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



Ce type de traitement est consacré aux minerais naturels présentant une faible teneur en MnO_2 .

c- Structure de γ - MnO_2

La faible cristallinité qui caractérise les variétés d'oxyde de manganèse tétravalent rend difficile la détermination de sa structure par la diffraction des rayons X. En fait, l'étude de la structure de quelques variétés, révèle que le motif de base est un octaèdre de $[MnO_6]$, formant des tunnels de différentes dimensions. Le réseau d'octaèdres liés entre eux par des arêtes, est formé d'une infinité des chaînes.

Pour la variété alfa, ces tunnels ont une largeur de deux unités $[MnO_6]$. Tandis que pour la variété bêta, la largeur est d'une seule unité $[MnO_6]$. La variété gamma est considérée comme une alternance irrégulière de ces deux phases α et β . Un tel désordre, crée dans la structure un grand nombre de défauts, et donne un composé non stœchiométrique, impur et intégrant d'autres types de cations et de liaisons. voir les figures I.2 à I.4.

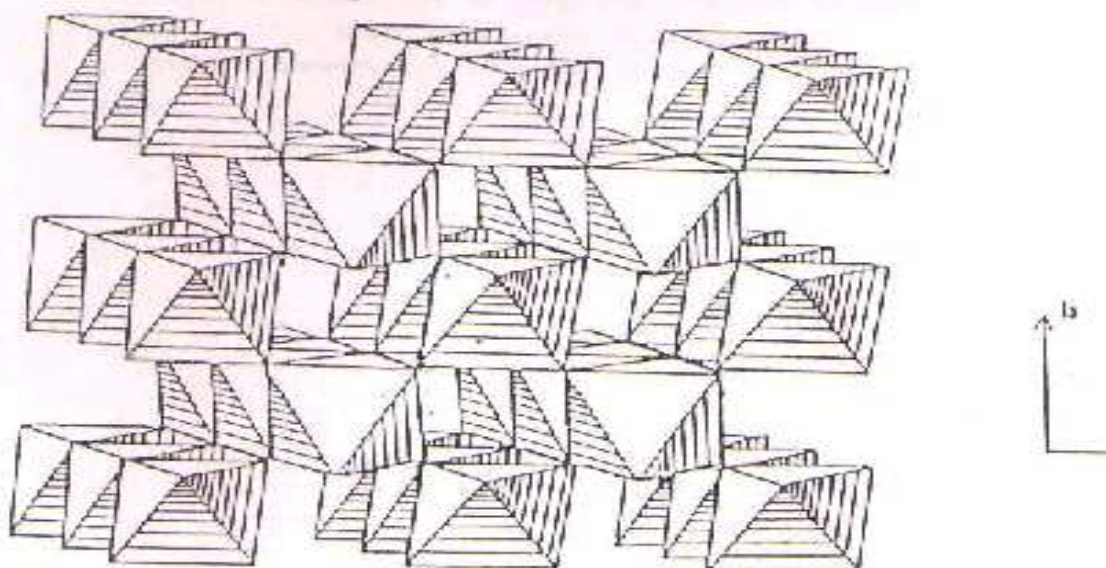
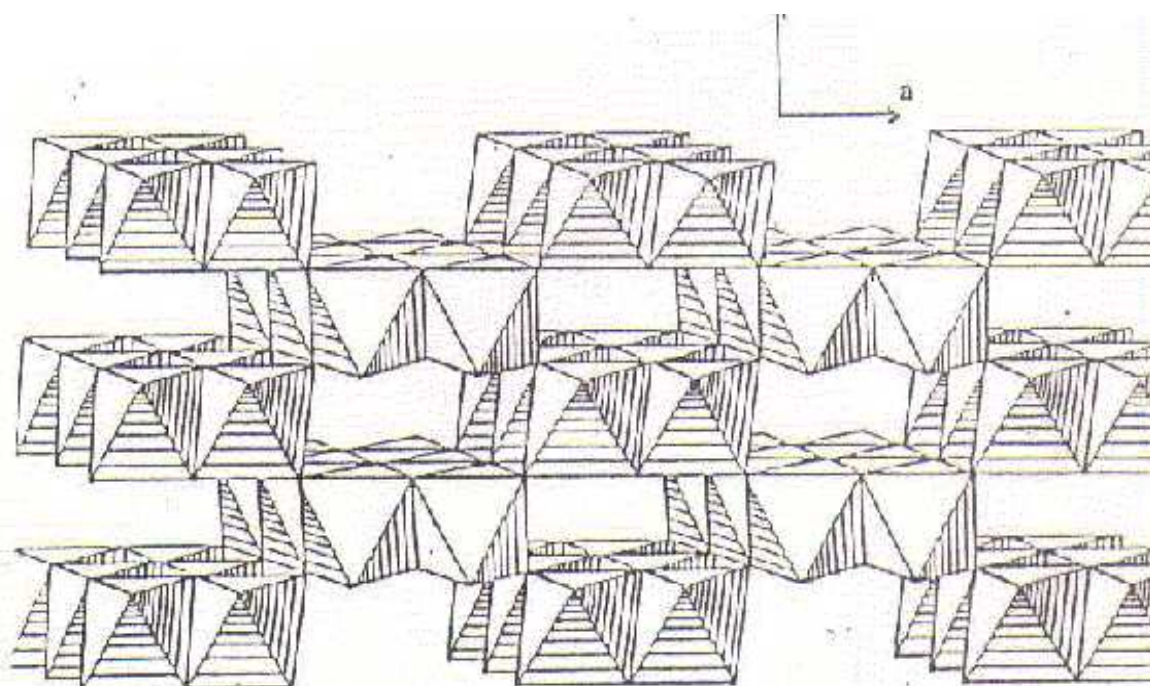


Fig. I-2. Structure en tunnels (1 X 1) de $\beta - \text{Mn O}_2$ [25]



fig, 1-3. Structure en tunnels (2 x 1) de $\alpha\text{-Mn O}_2$ [25]

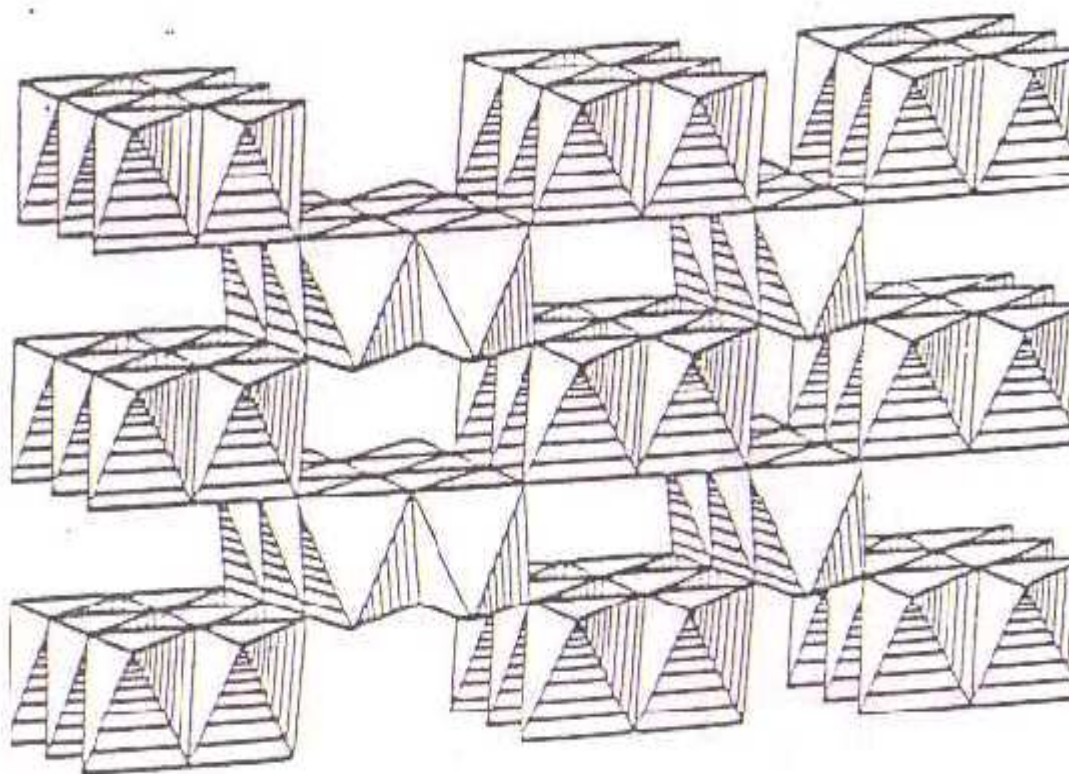
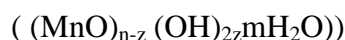


Fig : 1-4. Structure de la Nsutite γ - MnO_2 avec alternance de tunnels (1X1) et (2X1)[26]

d- Formule chimique proposée pour MnO₂

BRENET et col présent la formule suivante [27] :

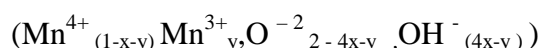


n : est le degré d'oxydation du manganèse. Cette formule fait une distinction entre les 2z(OH) acide et les molécules d'eau neutres. Les résultats expérimentaux indiquent que pour MnO₂ gamma Z=2 et la formule est. :



Ce qui indique que γ - MnO₂ peut être considérée comme une solution d'ions Mn⁴⁺ Mn³⁺ O²⁻ et OH⁻ dans le réseau cristallin.

RUESHI [28] a proposé de sa part, une autre formule qu'est :



En considérant que toute l'eau chimisorbée de la surface et de la structure, se trouve sous forme de OH⁻ associés à des lacunes en Mn⁴⁺ ou aux ions Mn³⁺.

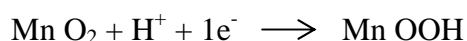
TEJAR [5] en se basant sur l'influence de l'eau interne sur la réversibilité de la réaction de réduction de MnO₂, a proposé une nouvelle formule :



où γ - MnO₂ est une solution solide avec des défauts électroniques et protoniques .

e - La tension de l'électrode de MnO₂

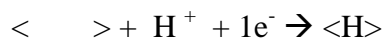
Lors de la décharge, la réduction cathodique fait passer le manganèse de degré d'oxydation 4+, au degré d'oxydation 3+, selon la réaction



Ce qui provoque une évolution progressive du réseau cristallin vers une autre phase solide et la tension de cette électrode a pour expression :

$$E = E^\circ + RT/nF \ln ([\text{Mn}^{+4}] / [\text{Mn}^{+3}])$$

H- KAHIL [29] a montré que l'étape limitante de la réduction cathodique de l'électrode est la diffusion du proton dans le bioxyde de manganèse. Alors ce matériau peut être considéré comme conducteur protonique et la réaction d'insertion du proton est :



Où $\langle \text{H} \rangle$ représente les sites occupés

$\langle \quad \rangle$ représente les sites libres

l'expression de E peut être écrite donc de la façon suivante

$$E = E^\circ + RT/nF \ln ([\langle \quad \rangle]/[\langle \text{H} \rangle])$$

La valeur du coefficient de diffusion de H^+ dans MnO_2 a été estimée à $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$

I.3.2. L électrolyte solide

a) Généralités

Les électrolytes solides sont des édifices solides cristallisés ou amorphes, dont la structure permet le déplacement d'un certain type d'ion en raison de la nature des interactions en phase solide. Dans une structure donnée, un seul type de particules peut se déplacer et l'électrolyte solide peut être considéré comme une solution de l'espèce mobile dans une matrice solide immobile. Il en résulte que les réactions d'interface sont le plus souvent limitées à l'échange de cette particule sans participation du solvant ni autre réaction parasite. Cette caractéristique des électrolytes solides, associée aux facilités de mise en œuvre offertes par l'état solide, ont permis le développement de nombreuses applications.

A l'heure actuelle, les applications les plus prometteuses relèvent du domaine du stockage électrochimique de l'énergie. L'inertie chimique des électrolytes solides permet en effet, d'associer des électrodes d'affinités électroniques très éloignées, pour concevoir des générateurs d'énergie massique bien supérieure à celle des générateurs classiques.

b) Les différents types d'électrolytes solides conducteurs ioniques

L'importance d'électrolytes solides suscite depuis la parution des premières études, un intérêt constant tant théorique (compréhension des mécanismes de diffusion des ions dans les

solides, la conduction électrique), que pratique (utilisation comme électrolyte dans les cellules d'électrolyse, les capteurs à gaz et les générateurs «tout solide » . Les recherches se sont orientées vers trois types d'électrolytes solides qui sont :

b.1. Les électrolytes solides minéraux vitreux : dont les plus performants, sont à base de sulfures, tels que $\text{-Li}_2\text{-GeS-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$

b.2. Les composés polymères organiques-sels : tels

P.O.E (polyoxyde d'éthylène -LiClO_4

P.O.P (polyoxyde de propylène- LiClO_4)

Ces composés organiques sont des polymères. Leur conductivité varie de plusieurs ordres de grandeurs [30] et représentent les avantages suivants :

- * bonnes propriétés mécaniques
- * facilité de mise en œuvre (films minces)
- * légèreté et abondance de leurs constituants (C,H,N,O)

b.3. Les électrolytes solides minéraux cristallisés

Les électrolytes solides minéraux cristallisés occupent de nos jours une place de choix grâce à leur bonne conductivité par rapport aux autres électrolytes solides. Nous citons à titre d'exemple :

* L'alumine β de formule chimique $11\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ caractérisé par une conductivité variant entre $1,4.10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ et 1 S cm^{-1} assurée par Na^+ .

* L'iodure d'argent et de rubidium de formule chimique RbAg_4I_5 conducteur par Ag^+ et qui est utilisé dans les piles « tout solide » pour les stimulateurs cardiaques, les montres électriques.

* les conducteurs solides protoniques : Le nom protonique vient du proton H^+ qui assure la conduction dans ces électrolytes, caractérisés par une conductivité de l'ordre de 10^{-4} à $10^{-3} \text{ S.Cm}^{-1}$ et par leurs stabilités satisfaisantes à température ordinaire. Le plus connu de cette

famille est l'hydrogèno-phosphate d'uranyle dont la formule est $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et habituellement désigné par HUP[31].

Par ailleurs des études récentes se sont consacrées à la famille des minéraux, tels que la montmorillonite sodique ou acide appartenant à la famille des argiles, en tenant compte de leur faible coût et leur non-toxicité

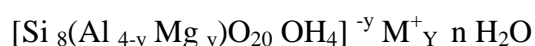
C) La structure de la montmorillonite

Le terme de montmorillonite a été donné en 1847 par DAMOUR et SALVETAT en référence à la montagne «Mont-Morillon » près de Vienne, où cette argile fut trouvée pour la première fois.

Les argiles sont des phyllosilicates constitués de feuillets empilés parallèlement les uns aux autres par des translations ou des rotations aléatoires [32, 33]. Le feuillet est constitué soit d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique (phyllosilicate 1 :1 ; Famille des kaolins) soit d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (phyllosilicate 1 :2 ; Famille des smectites et des micas).

Selon l'hypothèse de Hofmann et col [34], la montmorillonite est donc un phyllosilicate 1 :2 constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygènes et deux hydroxydes reliés à l'atome central (Al ou Mg) par des liaisons de coordination. Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygènes reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygènes des octaèdres par liaisons de covalence(fig I-5)

Donc la formule d'une maille unitaire peut s'écrire [33]



Le complexe entre crochet désigne l'anion constituant le feuillet et M^+ le cation échangeable dans l'espace interfoliaire. Le système de cristallisation est le monoclinique avec les paramètres de maille a, b de dimensions $a = 5,21 \text{ \AA}$ et $b = a\sqrt{3} = 9,02 \text{ \AA}$ [35, 36]. Quant le minéral est totalement anhydre le paramètre c varie entre 9,4 et 10 \AA en fonction de la nature du cation échangeable. Si le minéral est solvato, c'est la nature du cation de

compensation et de l'espèce adsorbée qui influent sur la périodicité selon l'axe c
Fig (1-6).

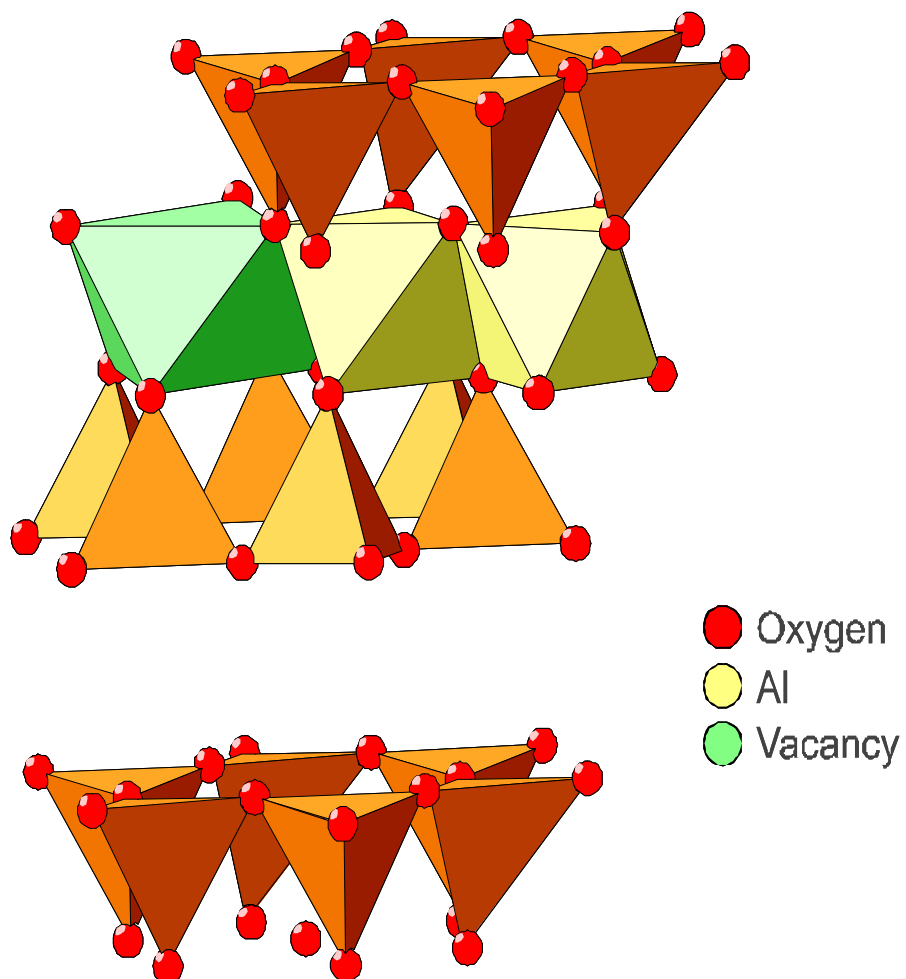


Fig :1 .5 . Structure Schématique de la montmorillonite.

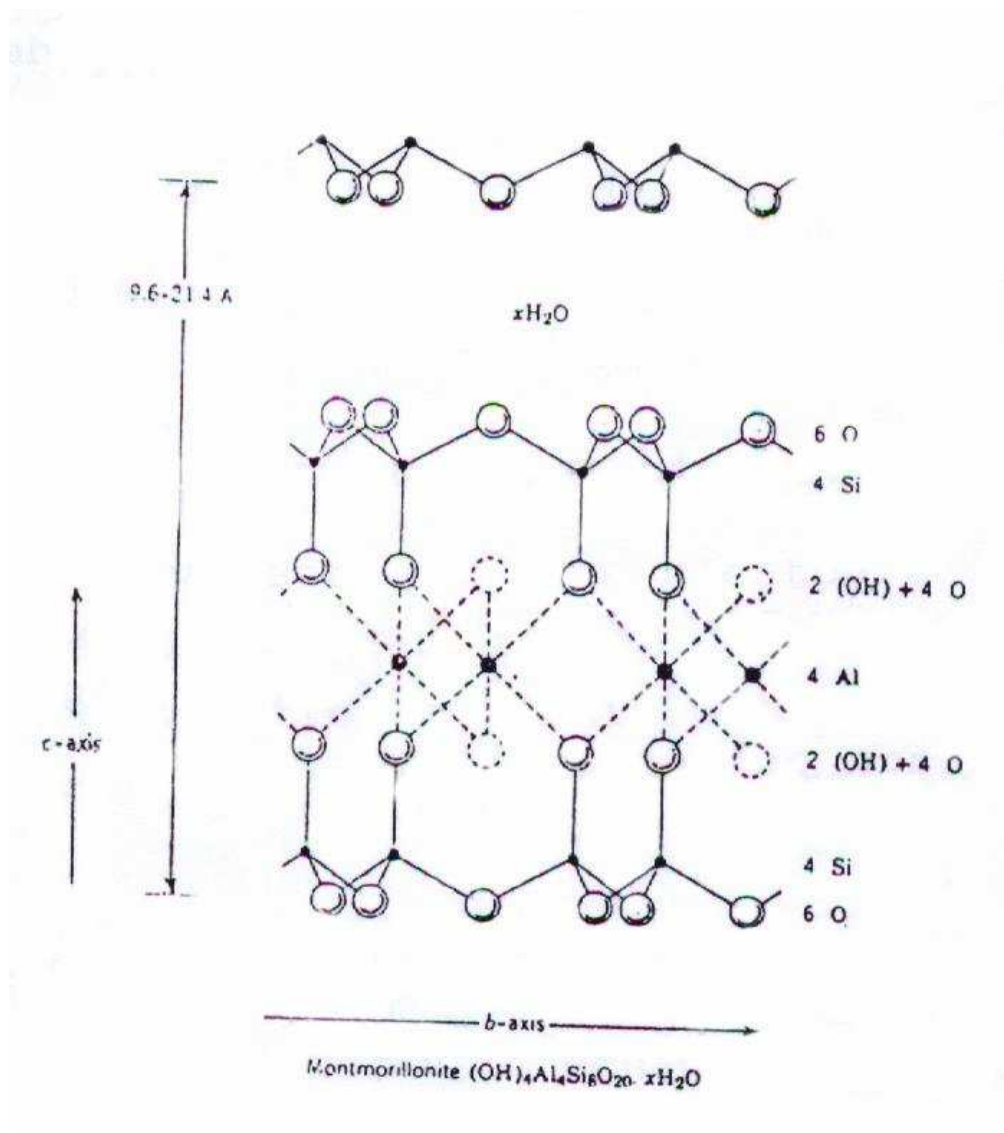


Fig : 1-6. Projection schématique de la structure de la montmorillonite selon l'axe c.

La nature gonflante de ce type de minéraux est traduite par le fait de renfermer un certain nombre de couches d'eau et la surface active devient plus importante ; elle peut atteindre $751 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [37,38], avec une capacité d'échange de 90 à 130 meq / 100g d'argile calcinée.

d- Hydratation de la montmorillonite

L'hydratation de la montmorillonite varie en fonction de l'humidité relative environnante et on distingue deux types d'hydratations :

- L'hydratation du proton par quatre molécules d'eau

- L'eau libre accumulée sous forme de couches entre les feuillets et qui constitue la majorité de l'hydratation [39].

e- Evolution de la conductivité de la H-Mte au cours de son hydratation

La conductivité électrique de la H-Mte croît avec l'humidité relative. Elle peut atteindre une valeur de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à la température ambiante. L'allure de la courbe de la variation de la conductivité en fonction de l'humidité indique que le mécanisme de conduction mis en jeu est le même dans tout l'intervalle d'humidité relative exploré. Fig (1-7)[39].

Le mécanisme proposé par Aliouane et col est de type véhiculaire [40], introduit par KREWERET et col pour $\text{H}_2\text{UO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et des Zeolithes- NH_4 [41, 42]. Ce mécanisme considère la migration simultanée et opposée d'un ion complexe porteur d'hydrogène ($\text{H}_3\text{O}, \text{NH}_4^+$) et d'espèces neutres (H_2O).

Contrairement au modèle des ions porteurs, ce modèle ne nécessite pas la présence de lacunes. Le déplacement lié à une notion de désordre s'effectue en effet, de manière coopérative (par exemple par échange dans un groupement circulaire de molécules d'eau).

Ce modèle est donc caractérisé par [42]

- * la conductivité du véhicule porteur des protons
- * la diffusion de la molécule neutre
- * l'énergie de liaison du proton véhicule

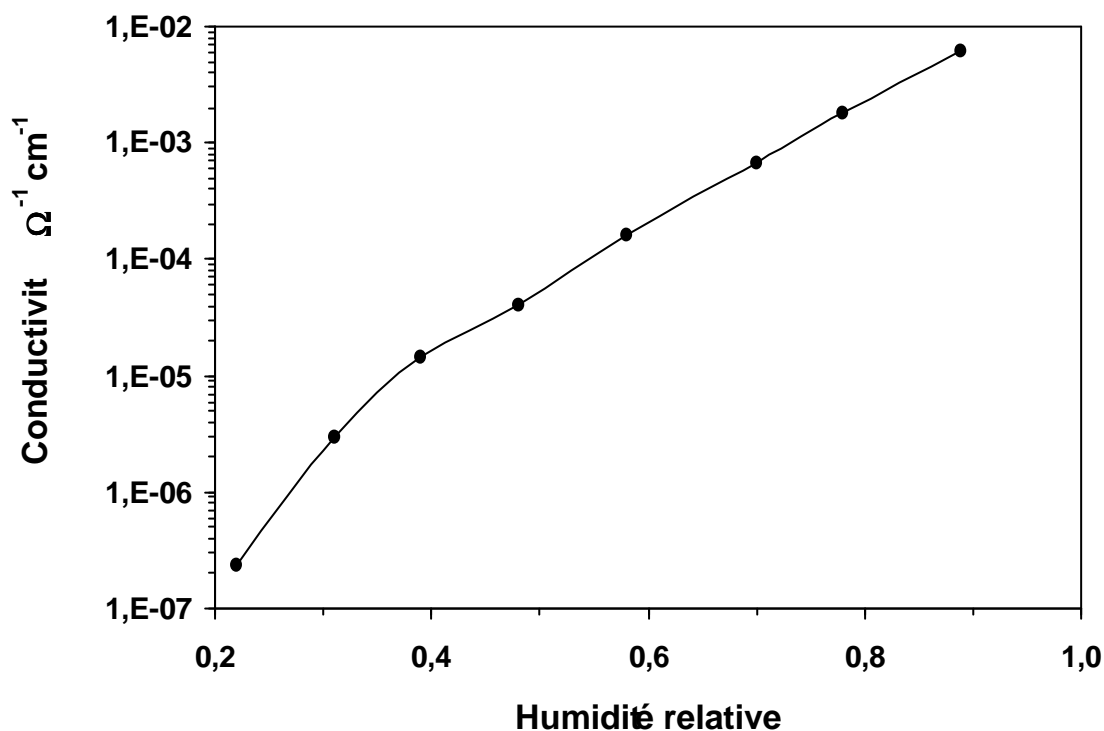


Fig. 1-7. La variation de la conductivité électrique en fonction de l'humidité relative [40]

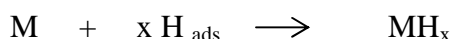
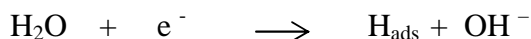
I.3.3. L'électrode négative

a- Généralités

Dans un générateur « tout solide » à électrolyte conducteur protonique, l'électrode négative doit être la source des protons qui se déplacent vers l'électrode positive, à travers l'électrolyte solide. Parmi les matériaux qui sont capables de libérer les protons on trouve les hydrures métalliques caractérisées par une stabilité remarquable à température ambiante, sans risque de corrosion ou de passivation par l'électrolyte.

b- Hydrures métalliques associées avec un électrolyte aqueux

Les premières utilisations d'hydrures comme électrode négative ont été dans des accumulateurs du type nickel/ hydrogène dans les années 70, avec le schéma réactionnel suivant :



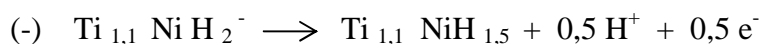
Justi et col [43], ont effectué des recherches sur les composés TiNi et Ti₂Ni et KOH en tant qu'électrolyte, car ces deux composés sont caractérisés par une capacité d'adsorption d'hydrogène importante et une résistance à la corrosion en milieu alcalin.

Ces auteurs ont réalisé deux types d'électrodes ; l'une est constituée d'un mélange des deux composés, tandis que l'autre contient des composés purs pris séparément. Les électrodes mixtes TiNi - Ti₂Ni , présentent une capacité de 300 à 500 Ah/kg , mais la perte de capacité est de 50% , après 60 cycles charge-décharge pour les électrodes riches en Ti₂Ni et 300 cycles pour celles riches en TiNi .

L'inconvénient d'électrodes négatives à hydrures est la perte de la capacité lors du cyclage.

c- Hydrures métalliques associés avec un électrolyte solide

C'est De L AMBERTERIE [44] qui a étudié la cinétique d'une électrode constituée par l'association des hydrures avec le HUP puis a mis au point un générateur « tout solide » Ti_{1,1}NiH₂/HUP/MnO₂ caractérisé par une force électromotrice de 1,3 V(obtenue après une recharge sous un courant constant de 500 μA.cm⁻²). Le bilan des demi-réactions de charge et décharge est le suivant :



En décharge, il y a transport d'hydrogène de l'électrode négative vers la positive. Le schéma du principe de fonctionnement d'un générateur «tout solide» avec une électrode négative à hydrure, est représenté sur la figure (I.9) [45].

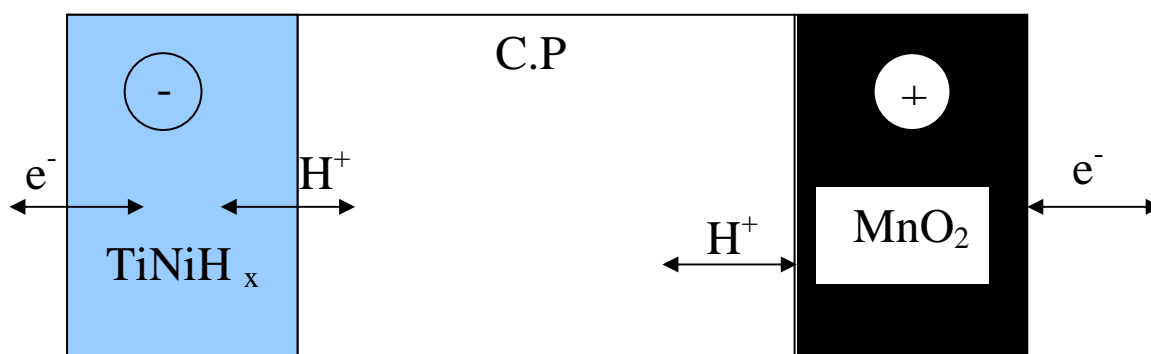


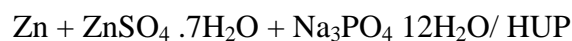
Fig. I.9. Schéma du principe de fonctionnement d'un générateur «tout solide» à électrolyte conducteur protonique à électrode négative à hydrure [45]

Malgré la stabilité à l'air ambiant, la rechargeabilité, la résistance à la corrosion et la capacité supérieure à celle des générateurs «tout solide» utilisant une électrode négative en lithium, la force électromotrice du générateur «tout solide» réalisé par P.LAMBERTERIE, est inférieure à celle des générateurs à électrolyte aqueux avec le même matériau d'électrodes. Cet inconvénient est causé par la valeur de la tension de l'électrode à hydrure, qui n'est que de $-0,07$ v/ ENH.

Pour améliorer la valeur de la f.e.m., MELLORS [46] et TAKAHASHI [47] ont substitué l'hydrure par un métal M, pouvant être soit Zn soit Pb ou Fe. Mais cette électrode est polarisante. L'espèce ionique de l'électrode négative ne peut traverser l'électrolyte pour atteindre l'électrode positive. Ainsi l'électrode négative ne peut approvisionner l'électrolyte avec les protons nécessaires à l'électrode positive pendant la décharge. Par la suite, Dongui [1] a mis au point une électrode négative, constituée d'un mélange d'un métal M et son ion M^{n+} avec un hydrate capable de fournir des protons.

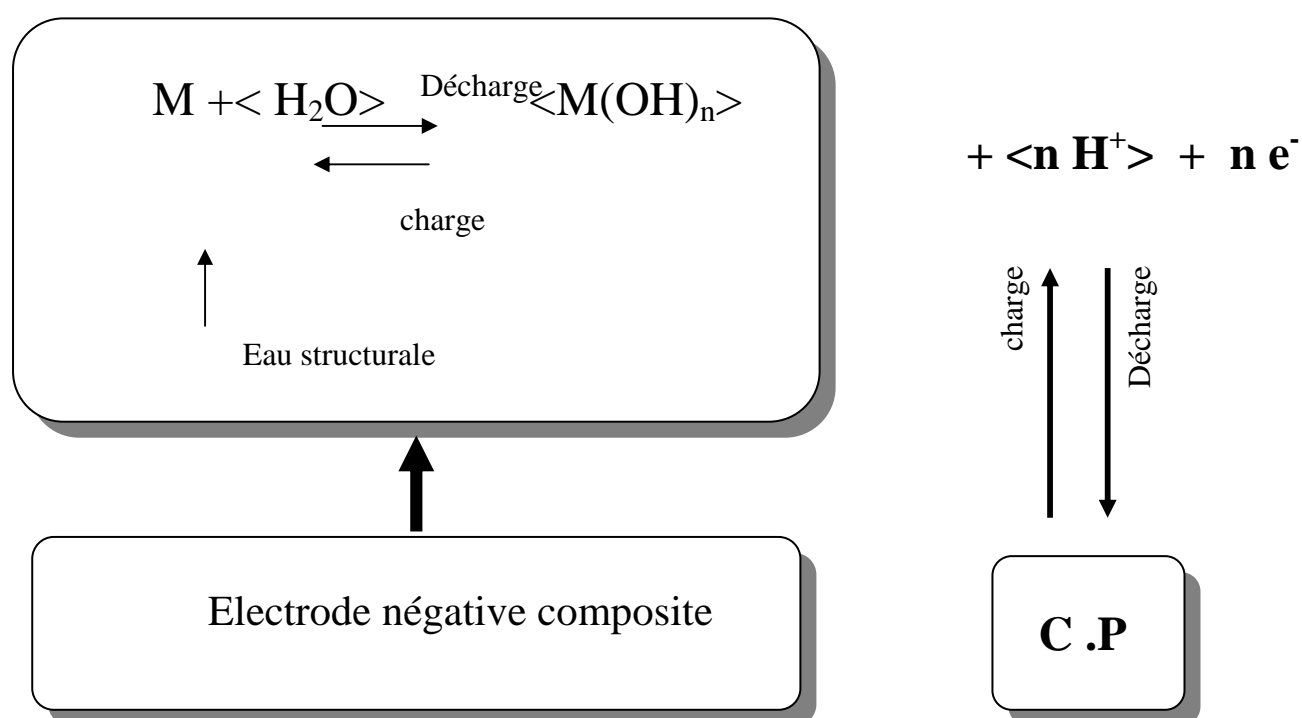
d- Electrode composite $Zn + ZnSO_4 \cdot 7H_2O + Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$

Afin d'obtenir une électrode de tension suffisamment négative, Dongui et col[1] ont mis au point une électrode composite métallique dont la composition est :

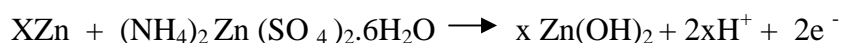


Le sel neutre hydraté doit d'une part, échanger des protons avec l'électrolyte solide, et d'autre part recevoir les cations Zn^{2+} , produit d'oxydation anodique. Le zinc est choisi pour son faible coût et ses propriétés électrochimiques remarquables.

Les résultats des études sur la conductivité de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, et la stabilité thermique de l'eau structurale des composés dans cette électrode composite, [1] ont permis la proposition du mécanisme suivant :



Une grande partie de la masse anodique est inactive, alors Telli et col [48] ont remplacé les deux sels associés au zinc par un seul sel double $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui peut stabiliser le potentiel de l'électrode et générer des protons selon la réaction anodique suivante :



Ce type de générateur a des caractéristiques remarquables, mais il est très sensible à la déshydratation de l'électrolyte et au sel double.

Afin de contribuer à la réalisation d'un générateur «tout solide» plus performant, nous avons proposé d'utiliser un autre sel double qui est $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ de la famille des cristaux A_2BX_4 préparé à partir du sel acide ZnCl_2 .

II PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.1. Préparation du sel $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$

Les cristaux de sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ utilisés avec le zinc comme matériaux d'électrode sont préparés par évaporation lente à une température constante et égale à 30 °C à partir d'une solution aqueuse saturée du mélange des deux sels NH_4Cl et ZnCl_2 , avec un rapport 2 :1 avec un excès de ZnCl_2 [49].

II.2. Techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation du sel $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$

Pour l'étude physico-chimique du matériau étudié nous avons utilisé les techniques suivantes :

- analyse spectrale par infra-rouge (IR)
- diffraction des rayons X
- analyses thermiques : analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentielle (ATD)

II.2.1. L'analyse par spectroscopie Infra-rouge

a) Principe

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres Infra-rouge qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infra-rouge.

b) Mode opératoire

La technique d'échantillonnage qu'on a utilisé (technique de pastillage), consiste à faire l'étude sur un échantillon broyé avec le KBr, dans la proportion de 2 :100 (KBr est transparent dans la zone d'étude). On pastille le mélange sous une pression de 10 tonnes.cm⁻². On obtient ainsi une lame à faces parallèles.

Cette pastille est alors placée dans le trajet à faisceau lumineux complexe et dont le nombre d'onde est compris entre 4000 et 200 cm⁻¹.

L'absorption de ce rayonnement infra-rouge par cette substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les réunissent.

c) Appareillage

Les spectres enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre IR de marque FTIR-8300 (Fourier Transform Infrared spectrophotométrie Shimadzu) présentent des bandes caractéristiques. l'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes.

II .2.2 Diffraction des rayons X

a) Principe

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 nm et 5 nm environ). A cause de leurs propriétés, les rayons X sont utilisés dans divers domaines et pour différents intérêts. Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux.

Le principe d'analyse par diffraction des rayons X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à analyser. Il s'agit des interactions corpusculaires photonsX-électrons, les interactions photons-noyaux sont négligeables [50].

L'énergie de ce rayonnement est généralement exprimée en eV. la valeur de cette énergie est donnée par la relation suivante

$$E = h.c / \lambda$$

h: la constante de Planck, c : la vitesse de la lumière et λ : la longueur d'onde des rayons X.

b)- Loi de Bragg

Bragg proposa une explication des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal. Il y a diffraction d'un rayonnement X par un milieu cristallin, lorsque les rayons réfléchis par deux plans voisins de même famille de plan (hkl) ont une différence de marche d'un nombre entier de longueurs d'onde.

$$\delta = n \lambda$$

Où δ est la différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins.

λ est la longueur d'onde du rayon X incident θ figure II. .1.

$$\delta = BC + CD = 2d \sin \theta$$

Où d est la distance perpendiculaire entre les plans, θ l'angle d'incidence du rayon.

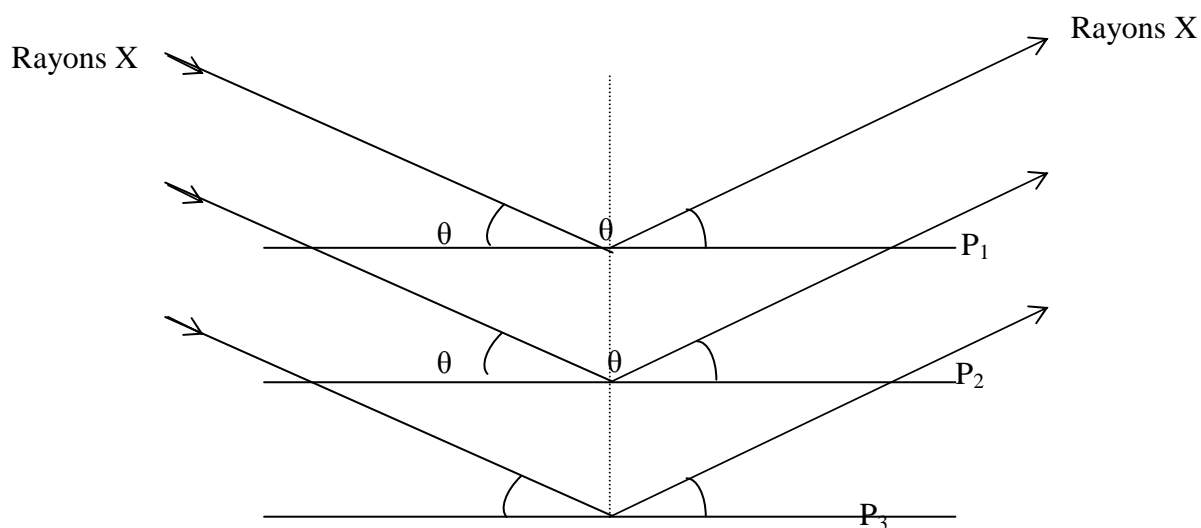


Fig. II.2. Diffraction des rayons x par les plans réticulaires d'un cristal [50]

c) Appareillage

La caractérisation du sel a été faite par la diffraction des rayons X. Les analyses ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque PHILIPS PW 1800. Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ en utilisant la radiation $K\alpha$ dans l'intervalle de 2θ entre 1° et 70° .

II.2.3 Analyses thermiques

a) Principe

a.1. Analyse thermogravimétrique : L'analyse thermogravimétrique est l'une des méthodes thermiques qui déterminent la stabilité des matériaux, ainsi que les transformations physiques causées par le traitement thermique [51].

Le principe de cette méthode est de suivre la perte de la masse de l'échantillon en fonction de la température sous une atmosphère contrôlée. Elle permet de connaître l'état d'hydratation, de détecter la présence éventuelle des impuretés volatiles et éventuellement la décomposition.

a.2. Analyse thermique différentielle A.T.D : C'est une technique dans laquelle la différence de la température entre l'échantillon à analyser et une référence est mesurée en fonction de la température (l'ensemble doit être dans un atmosphère contrôlé). Dans le cas général la référence utilisée est la silice(Al_2O_3) qui présente une stabilité thermique dans un large intervalle de température.

b) Techniques expérimentales

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée au moyen d'un appareil de type SETARAM (TG-DTA 16) dans des plages de températures allant de l'ambiant à 900 °C dans les conditions suivantes :

Atmosphère $N_2 + O_2$

Vitesse d'échauffement $5\text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$

Masse de l'échantillon 39,06 mg

II.3. Etude hygrométrique $(NH_4)_2ZnCl_4$

Avant d'aborder le problème de contrôle d'humidité, rappelons quelques définitions :

La quantité de vapeur d'eau contenue dans un gaz, porté à une température T et pression P, ne peut dépasser la valeur maximale correspondante à l'équilibre entre l'eau liquide et sa vapeur. Cette quantité limitée, définie par la pression partielle, ne dépend que de la température et s'appelle pression de saturation (P_{vs}) [52]. Un gaz est donc caractérisé par une pression de vapeur d'eau P_v inférieure ou égale à la pression de saturation P_{vs} . On définit le degré de saturation du gaz humide, ou degré hygrométrique par le rapport :

$$HR(\%) = 100(\rho_v / \rho_{vs}) = 100 (P_v / P_{vs})(d_{vs} / d_v)$$

Où ρ_v et ρ_{vs} sont, respectivement, les masses volumiques de la vapeur et de la vapeur saturante et P_v et P_{vs} représentant respectivement, les pressions partielles de la vapeur d'eau et de la vapeur saturante. Dans la mesure où l'on se limite à des températures inférieures à 80 °C, on peut considérer que les valeurs de d_v et d_{vs} sont égales à 1% près [52] et assimiler le rapport ρ_v / ρ_{vs} au rapport P_v / P_{vs} . Le degré hygrométrique sera, dans tout ce qui suit, déterminé suivant l'expression :

$$HR(\%) = 100.(P_v / P_{vs}).$$

Le degré hygrométrique, exprimé en % est défini à une température fixée. A un degré hygrométrique donné, correspondent donc des pressions partielles de vapeur d'eau différentes.

La pression de vapeur d'eau en équilibre au-dessus d'une solution d'acide sulfurique ou d'une solution saline est parfaitement déterminée par la concentration de ces solutions.

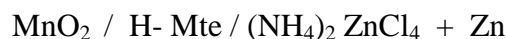
Dans notre étude hygrométrique, les échantillons examinés sont laissés préalablement au sein d'un dessiccateur où régie une humidité relative contrôlée. Cette dernière est imposée par utilisation de mélange eau-acide sulfurique de proportions bien définies[52].

II.4. Réalisation des générateurs à électrolyte solide conducteur protonique à deux électrodes

a) Principe

Le principe de réalisation des générateurs électrochimiques « tout solide » étudiés consiste à associer les trois parties de la cellule en une seule pièce comprenant une couche de masse positive, une couche d'électrolyte de (H-Mte) et une couche de masse négative

La chaîne galvanique que nous avons mis au point correspond au schéma suivant :



b) matériaux

les générateurs étudiés comportent les composants suivants :

- L'électrode négative : est un mélange de poudre fine poly cristalline de Zinc de type pro labo et poudre fine du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ avec un pourcentage contrôlé. La masse totale de l'électrode est 50mg. le mélange doit être soigneusement homogénéisé

- L'électrode positive : formée de 200 mg de bioxyde de manganèse chimique $\gamma\text{-MnO}_2$ fournit par la firme sédema (Belgique)

- la couche d'électrolyte : est constituée de 200 mg de la montmorillonite algérienne(de Maghnia) traitée par l'acide chlorhydrique (HCl). Avant son acidification, l'argile se trouve à l'état brut. Sa purification se fait comme suit [53] :

L'argile brute est dispersée dans l'eau oxygénée, afin d'éliminer les matières organiques. L'échantillon ainsi purifié, est soumis à un échange d'ions par contacts répétés avec une solution de chlorure de sodium, de concentration 1M. L'excès de sel est éliminé par plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un test négatif de chlorure d'argent, par utilisation du nitrate d'argent.

La montmorillonite saturée en protons a été ensuite obtenue à partir de la montmorillonite sodique, par échange d'ion dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration 2 M à une température de 70 °C. L'argile obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les chlorures.

Ce matériau est tamisé à l'aide d'un tamis de 30 μm de pores puis placé dans un milieu où règne une humidité relative convenable, composé à l'aide d'un mélange eau- H_2SO_4 pendant au moins 4 jours.

c) Mode de préparation

La masse cathodique est introduite en premier dans un moule de pressage en acier de 13 mm de diamètre, à l'aide d'un piston cylindrique on tasse légèrement à la main cette poudre de façon à rendre homogène sa surface.

La H-Mte est introduite ensuite par-dessus, on tasse une deuxième fois la couche de l'électrolyte. La masse anodique sera introduite de la même façon en dernier lieu.

L'ensemble est soumis à une pression de 6 tonnes. cm^{-2} pendant une minute. Après démoulage, on obtient un disque cylindrique de 13 mm de diamètre et d'une épaisseur de l'ordre de 2,5 mm. Le perspective de cette pastille est représentée sur la figure II.2.

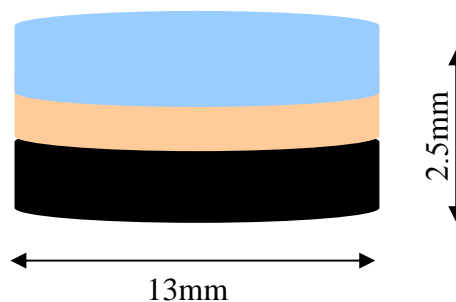


Fig. II.2 : Schéma d'un générateur à deux électrodes

Pour éviter tout court-circuit pendant et après le moulage, certaines précautions ont été prises. Nous avons pensé à éviter le contact de l'électrode positive avec le moule en couvrant, d'une part, sa partie inférieure avec un ruban isolant et en couvrant par une couche mince de

montmorillonite les parois latérales internes du moule, dans la zone de contact avec la couche de l'électrode positive.

Enfin, après démoulage, nous grattons la surface latérale externe de la pile. Les deux couches externes de la pastille doivent rester bien séparées par la couche de l'électrolyte.

Après sa fabrication, la pile est soigneusement placée dans une cellule à deux électrodes. L'ensemble est logé dans un dessiccateur bien étanche pendant 24 heures. Pour que le taux d'hydratation soit contrôlé pendant la décharge la cellule dans laquelle est placée le générateur est soigneusement emballé en Cellophane.

d) Problèmes liés à la réalisation des générateurs

La réalisation pratique de ces générateurs rencontre plusieurs obstacles liés aux exigences suivantes :

- détachement de l'électrode positive
- pression appliquée et durée de pressage
- risque de rupture du Générateur lors de son emplacement dans la cellule.
- humidification du matériau d'électrode positive.

e) Montage électrique

Pour nos mesures électrochimiques, nous avons utilisé les appareils suivants

- Potentiostat / galvanostat de type PGP 201.
- Enregistreur de type GOEREZ METRAWATT SE 120

Les décharges des piles ont été effectuées en régime intensiostatique au moyen d'un potentiostat de très haute impédance d'entrée qui permet d'imposer des intensités de courant stables et réglables avec une très bonne précision. La densité du courant de décharge varie entre 0,1 et 2,5 mA cm⁻².

Les variations de la tension de la pile en fonction du temps sont enregistrées à l'aide d'un enregistreur ayant une vitesse de défilement du papier allant de 1 à 30 cm/h

L'enregistreur est connecté à la sortie du potentiel E du potentiostat à l'aide d'un câble coaxial blindé.

Le schéma du montage est représenté sur la figure II.3.

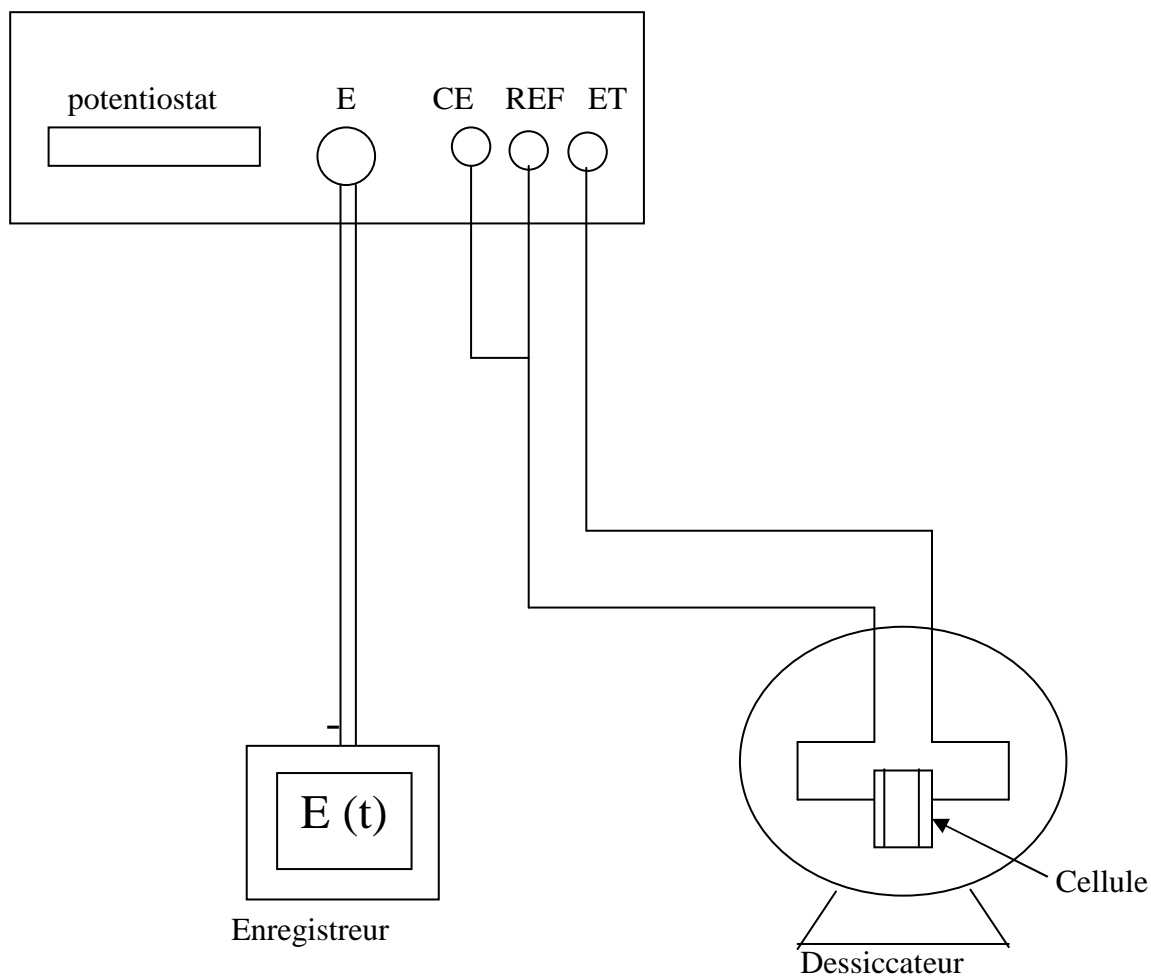


figure II.3. Schéma de montage à deux électrodes

III-5- REALISATION DE GÉNÉRATEUR À TROIS ÉLECTRODES

Dans une deuxième série d'expériences nous avons réalisé un montage à trois électrodes :

- Electrode de travail (E T)
- Electrode auxiliaire (E A)
- Electrode de comparaison (E C)

Les générateurs électrochimiques utilisés dans cette étude, comportent quatre (4) parties:

1- l'électrode de travail : est formée de 50 mg du mélange Zn et sel double avec un rapport $R = 20$

- 2- l'électrolyte: est constituée de 300 mg de la montmorillonite
- 3- la contre électrode: contient 300 mg de dioxyde de manganèse
- 4- l'électrode de comparaison: est identique à l'électrode de travail.

a) Principe

Le mode de préparation de ce type de générateurs consiste à l'association des quatre constituants en une seule pièce à l'aide du moule utilisé dans la première partie mais la partie inférieure est fermée avec une pastille, de même diamètre, conçue spécialement pour séparer l'électrode de travail et l'électrode de comparaison. Fig. II.4.

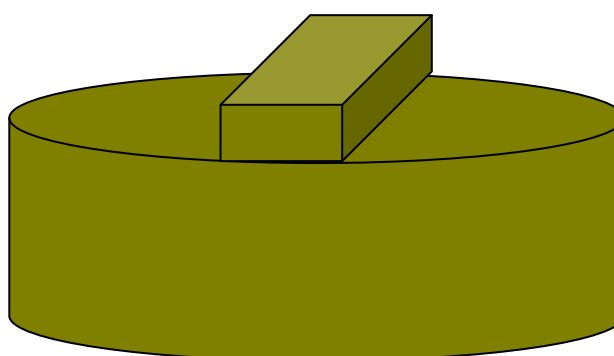


Fig. II.4. Schéma d'une pastille pour la préparation d'un générateur à trois électrodes

b) Mode de préparation

La masse anodique et celle de l'électrode de comparaison sont introduites en premier, puis sont tassées légèrement en appuyant à la main sur le piston. La masse de l'électrolyte est introduite ensuite par-dessus, on tasse une deuxième fois la couche. Enfin c'est la masse cathodique qui est introduite de la même façon et en dernier lieu.

Après démoulage on obtient un disque cylindrique d'une épaisseur d'environ 2,5 mm.

L'électrode de travail et l'électrode de comparaison sont bien séparées. La surface de chacune est environ de 0.44 cm^2 , calculée en utilisant l'intégrale double. La forme de cette partie pastille est représentée sur la figure II.5.

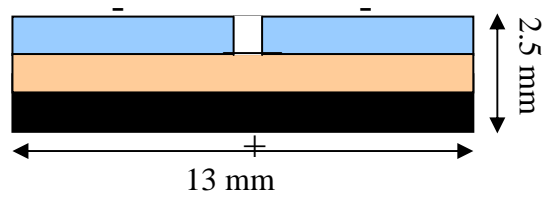


figure II.5 :Schéma d'un générateur à trois électrodes.

Après démoulage, les générateurs sont traités de la même façon que ceux préparés dans la première partie et on s'assure en particulier d'une bonne séparation des deux électrodes (de travail et de comparaison). Puis on les place dans des cellules conçues spécialement pour ces types d'expériences.

c) Montage électrique

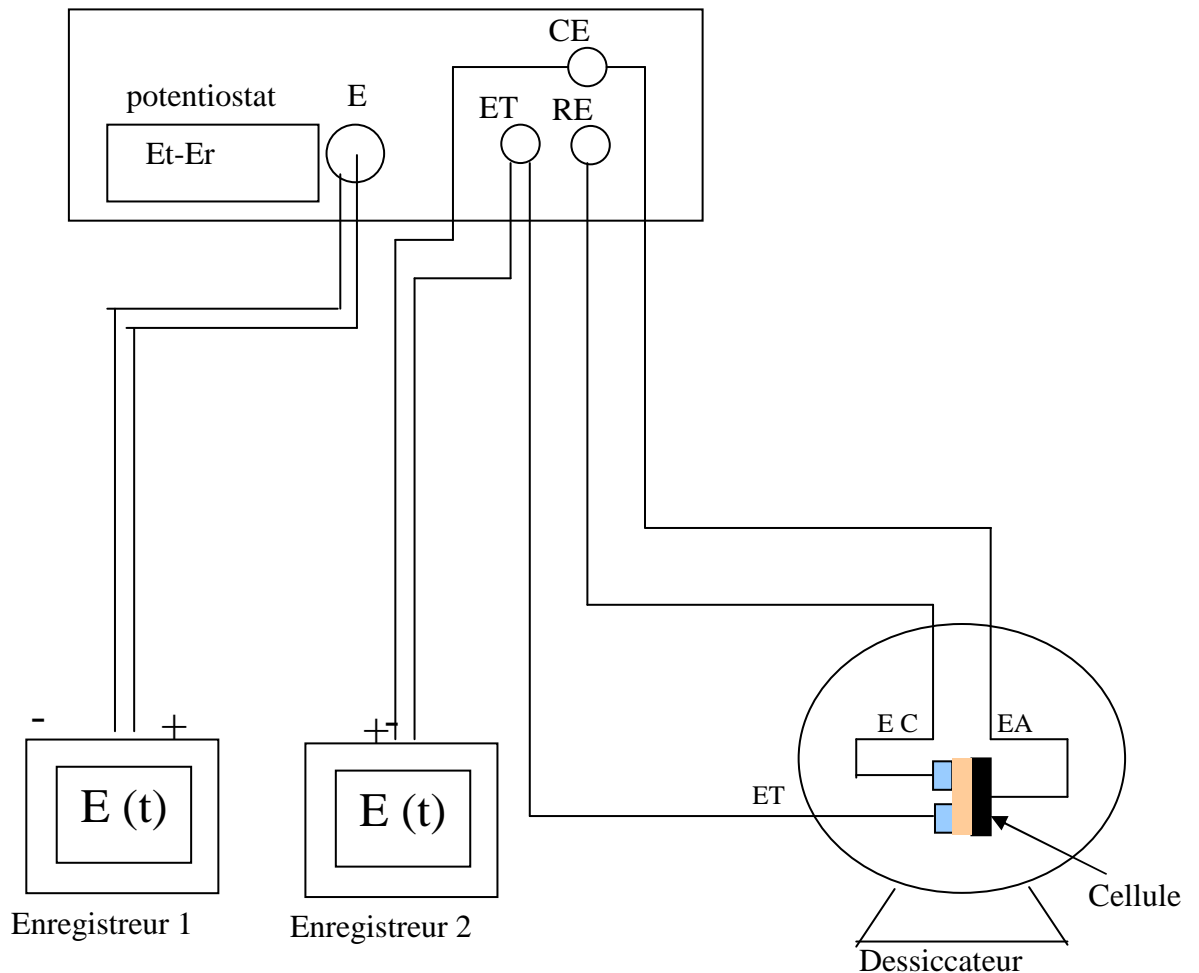


Fig. II.6. Schéma du montage à trois électrodes

III CARACTERISATION DU SEL DOUBLE $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$

III.1. Propriétés structurales du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$

Pendant plusieurs années les cristaux de la formule générale A_2BX_4 ont été un pôle d'intérêt, en effet ils ont révélé la présence d'une phase disproportionnée (IC) dans une large amplitude thermique[54].

Les cristaux du sel $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ prennent une position spéciale, parce qu'ils ont six phases de symétries différentes. La séquence des transitions de phase est illustrée dans le tableau II-1 [49]

Phase	Structure	Type	Température
I	Orthorhombique	Normal (N) para électrique	133°C----124°C
II	Orthorhombique	Disproportionnée (IC)	124°C----91°C
III	Orthorhombique	Proportionnée(C)	91°C-----46°C
IV	Monoclinique	Antiferroélectrique (a F E)	46°C-----3°C
V	Monoclinique	W Ferroélectrique (WFE)	3°C----- -4,5°C
VI	Orthorhombique	Ferroélectrique(FE)	< -4,5°C

III.2. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DU SEL DOUBLE $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$

Plusieurs propriétés physiques des cristaux changent lors des transitions[55, 56], et la conductivité électrique est l'une de ces propriétés. M. AMIN et col [49] ont étudié la variation de la conductivité électrique du sel $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ en fonction de la température dans l'intervalle [0 °C 150 °C]. Les résultats sont listés dans la figure [III-1-] où $\log \sigma$ est représenté en fonction de $1000/T$. La courbe peut être divisée en quatre régions distinctes. Pour les températures comprises entre 24 °C et 46 °C c'est à dire pour la phase anti-ferro-électrique (A F E), la conductivité est constante et elle est de l'ordre de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Pour La deuxième étape, qui coïncide avec l'apparition de la phase proportionnée (C) la conductivité électrique décroît jusqu'à la valeur de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Dans l'intervalle 91 °C-127 °C où on a la

phase disproportionné (I C), la conductivité augmente et elle dépasse la valeur de $10^{-6,5} \text{ S cm}^{-1}$. La dernière étape étant dans une région à température élevée, c'est la phase para-électrique normale ($T > 1270 \text{ °C}$), la conductivité est plus croissante que dans l'étape précédente, elle atteint $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

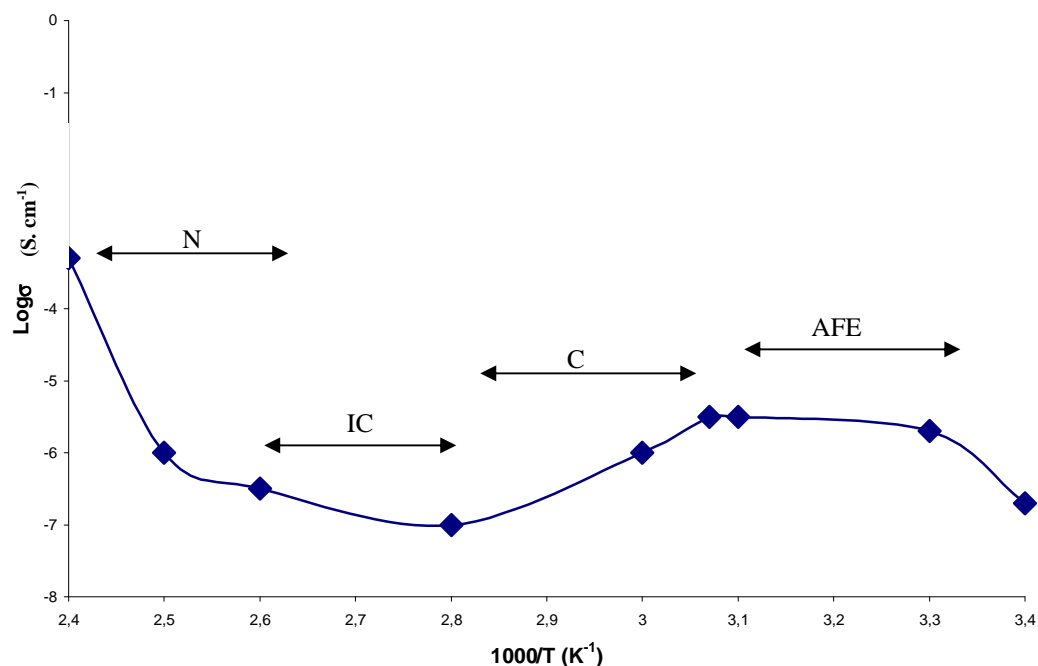
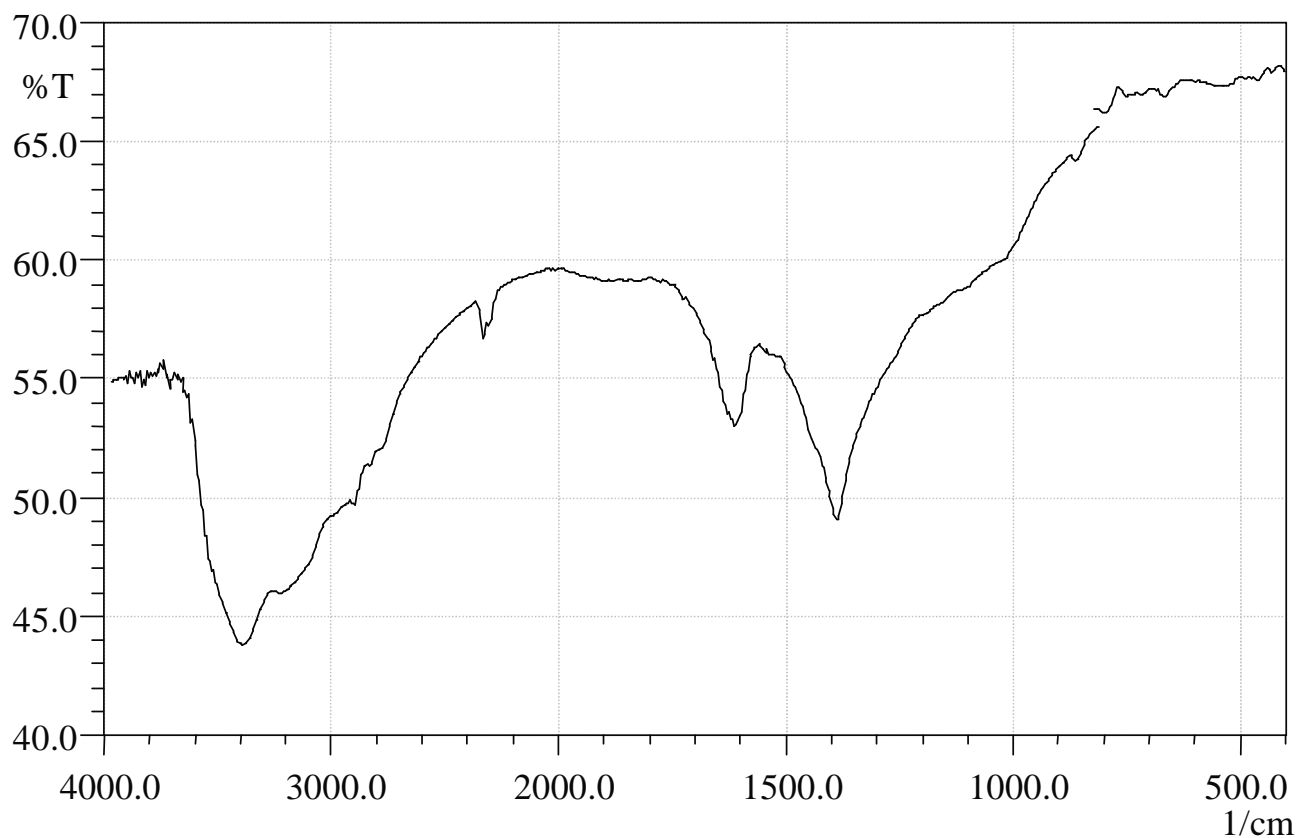
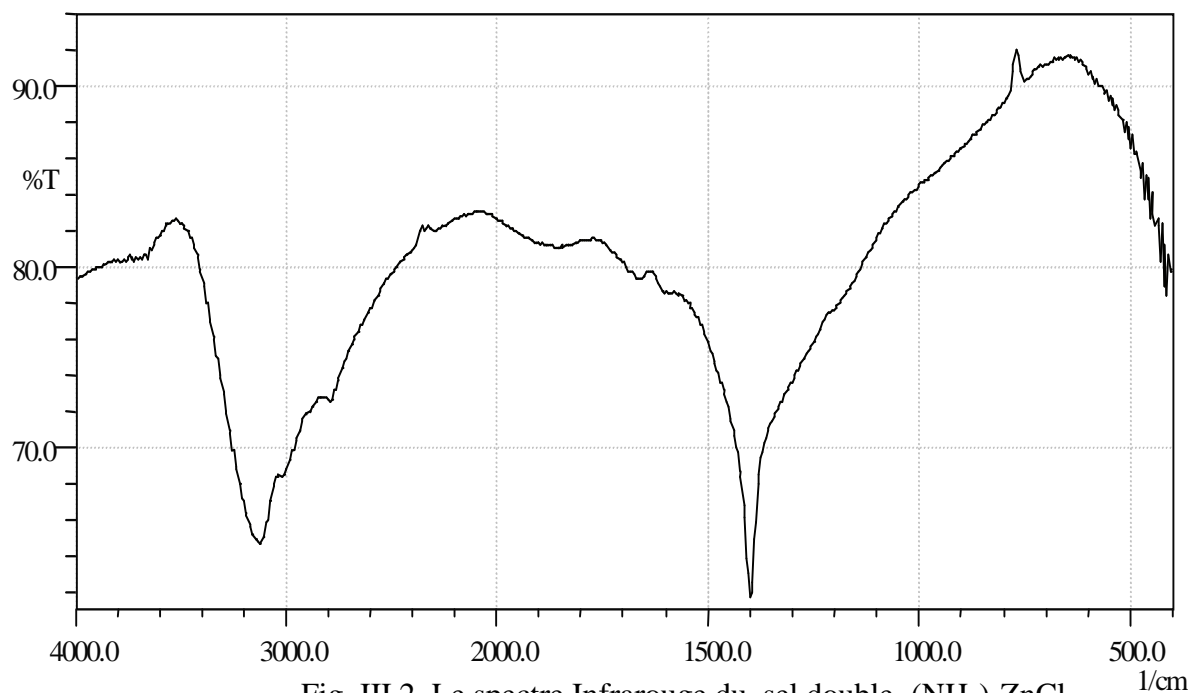


Fig. III.1- Variation de la conductivité du sel double en fonction de T [49]

III.3. Interprétation des spectres Infra-rouge

Le spectre IR obtenu pour le sel double est présenté sur la figure III.2. Ce spectre peut être globalement décrit par l'existence de deux bandes d'absorption, une correspond à la vibration de valence d'ammonium (NH_4^+) située à 3100 cm^{-1} , la deuxième au voisinage de 1400 cm^{-1} correspond à la déformation d'ammonium [57]

Le deuxième spectre IR concerne le mélange sel double et le zinc après un séjour dans l'humidité pendant 24 heures fig III.3. Il est caractérisé par les mêmes bandes que le précédent en plus de deux autres bandes. Une bande large à 3417 cm^{-1} correspond à la vibration de valence OH et une autre à 1600 cm^{-1} qui est due à la déformation d'eau moléculaire [57].



III.4. Interprétation du spectre de DRX

La figure III.4. représente le spectre D R X représenté en intensité en fonction de 2θ . Les résultats de D R X sont en bonne concordance avec ceux de la littérature (J C P D S 12-0304) et montrent que le sel double préparé est bien le $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ et qu' aucune autre phase (impureté) n'est observée.

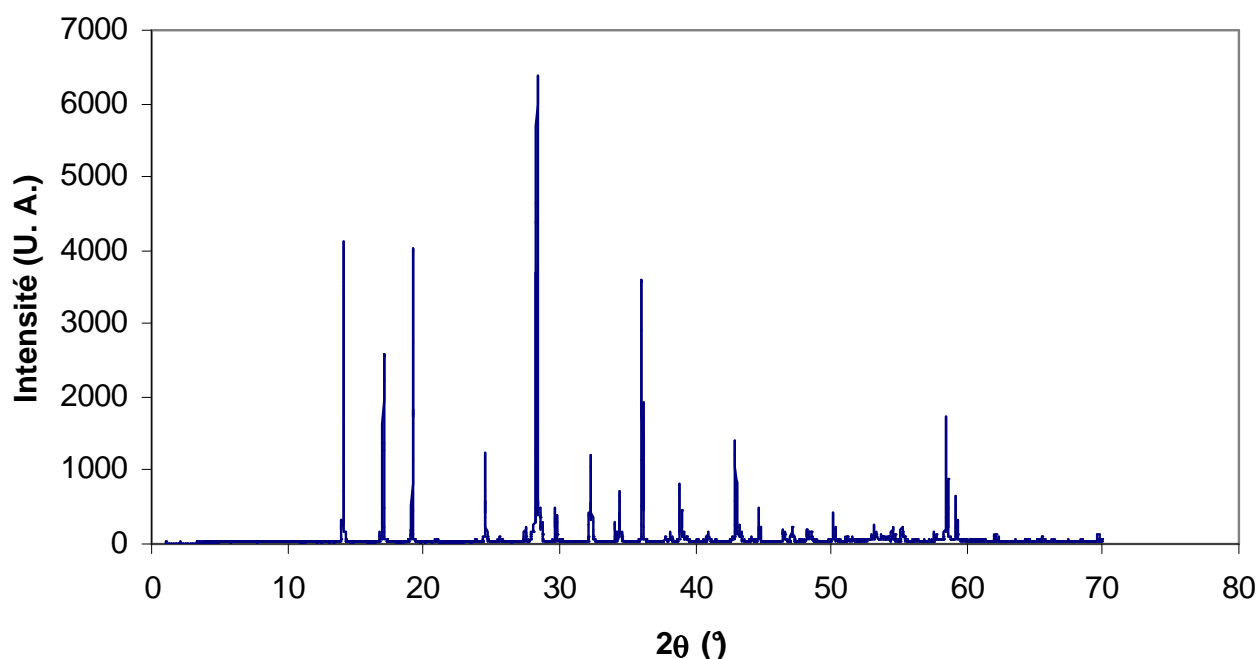
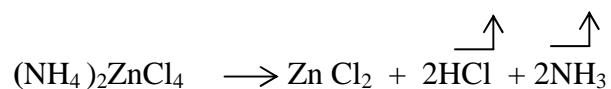


Fig. III.4. Diagramme de D R X du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$
(MG 01.28)

III.5. Interprétation de la courbe de l'ATG et ATD

La courbe d'ATG obtenue pour le sel $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ est représentée sur la figure III.5.

On constate une perte de masse importante estimée à 43% observée entre 300 °C ET 400 °C Cette perte correspond à la décomposition thermique du sel et la formation de ZnCl_2 selon la réaction suivante :



La deuxième étape entre 450 °C et 800 °C correspond au départ du ZnCl_2 qui a une température d'évaporation de 730 °C.

La courbe d'ATD obtenue est représenté sur la fig II.5. Elle comporte deux pics endothermiques, le premier d'une intensité importante asymétrique (il s'agit de deux pic superposés) centré à $T = 350$ °C traduit le départ de HCl et NH_3 . Le dernier pic apparaît entre 550 °C et 650 °C correspond à la vaporisation de ZnCl_2 qui est caractérisé par une température d'ébullition 731 °C[58].

Ces résultats sont en concordance avec celles de la littérature [49,58] et indiquent que le sel est stable jusqu'à la température de 200 °C et il ne se décompose qu'à partir de 330 °C. On peut conclure que ce produit peut être utilisé en tant que matériau d'électrode à la température ambiante.

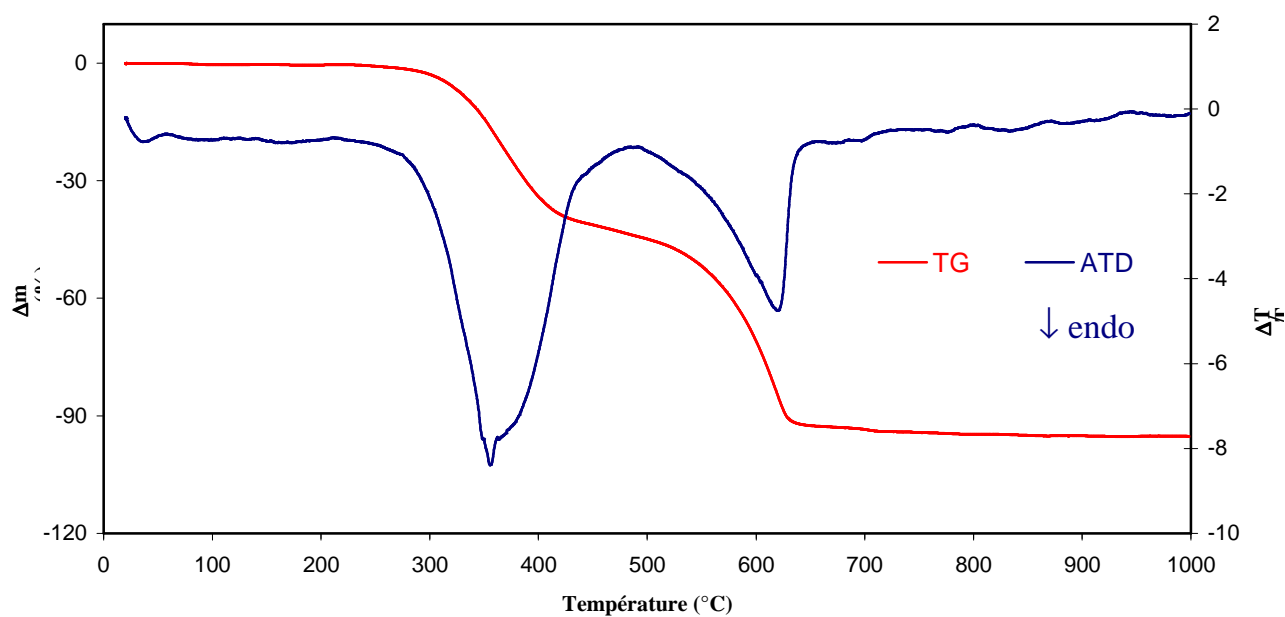


Fig. III.5. Le spectre de TG -ATD du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$.

III.6. Comportement hygrométrique du sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$

a) généralités

Les hydrates sont des composés généralement cristallisés à partir des solutions aqueuses et de cet effet leur formule générale est de la forme $X \cdot n \text{H}_2\text{O}$. La nature de la liaison de la molécule d'eau avec la substance X, d'une part, et le rôle de cette molécule, d'autre part, ont permis la distinction de quatre types d'hydrates :

- les hydrates dans les quelles les molécules d'eau sont liées à un cation métallique par liaisons de coordinations et forment un ion complexe de formule $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$. La molécule d'eau joue le rôle de ligand, grâce aux paires électroniques libres sur l'oxygène.

Dans les ions $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$ les atomes d'oxygène sont dirigés vers le cation métallique. Dans certains cas, la ligne M-O coïncide avec l'axe binaire de la molécule d'eau. Dans d'autres, cette ligne correspond à l'orientation tétraédrique d'une paire libre de l'oxygène.

Les nombres de coordination n dépendent de la nature du cation et du ligand et les plus fréquents sont 6 ou 4.

- les hydrates où certaines molécules d'eau ont l'action stabilisatrice qui grâce à leur petite taille, peuvent combler des lacunes de la structures et assurer un meilleur remplissage de l'espace. Les liaisons entre la molécule X et les molécules d'eau sont de type ponts d'hydrogène. L'acide oxalique hydraté, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est un exemple d'une structure de ce type. Ainsi les hydrates salins comme $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ où une molécule d'eau n'est pas liée à l'ion métallique mais, elle stabilise l'arrangement des ions en se liant par ponts d'hydrogène aux oxygènes d'ion sulfates. Leurs formules respectives les plus exactes sont :



- les hydrates des acides forts, où la molécule d'eau, dans ce cas, s'adjoint facilement à un proton et forme l'ion H_3O^+ . La substance devient un produit ionique dont les cations sont les ions d'hydroniumes H_3O^+ . L'hydrate de l'acide perchlorique, HClO_4 qui n'est en fait que le perchlorate d'oxonium : $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{ClO}_4^-]$ est un exemple typique de cette famille d'hydrates.

- les hydrates où les molécules d'eau sont associées en formant des cavités où sont piégés les molécules de la substance X.

La structuration des molécules d'eau dépend essentiellement de la substance X. Si X possède une interaction forte avec l'eau (cations, anions de petite taille, très chargés Li^+ , F^- les molécules d'eau se trouvent coordonnées fortement de cet ion central. Si X possède une interaction moyenne dans ce cas les molécules d'eau tissent par des liaisons d'hydrogène un réseau avec des cavités pour isoler les molécules de la substance X. Se sont des clathrates.

Selon la disposition des molécules d'eau dans les hydrates et par conséquent l'évolution de la conductivité protonique en fonction de la pression partielle d'eau. P BARBOUX [58] dans son étude de l'hydratation et la déshydratation des hydrates a distingué trois types d'hydrates :

- * les hydrates de réseau
- * hydrates lamellaires
- * les hydrates de particules

b) résultats d'étude hygrométrique

Les figures III.6., III.7., III.8. et III.9. représentent respectivement la teneur en eau en fonction de l'humidité relative (HR) respectivement pour

- 1- le sel double $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$.
- 2- le mélange physique NH_4Cl et ZnCl_2 avec un rapport molaire de 2 :1.
- 3- le mélange $\text{Zn} + (\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ (R = 20) poudre.
- 4- le mélange $\text{Zn} + (\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ (R = 20) pastille après pressage de 6 tonnes cm^{-2} .

L'évolution du taux d'hydratation du sel double en fonction de l'humidité relative se fait comme suit :

Tout d'abord, une augmentation lente dans le domaine HR(%) de [0 - 35]. Dans une deuxième étape, une augmentation plus rapide (de pente de l'ordre de 0.2) dans l'intervalle [35 - 90] atteint 10 molécules d'eau pour une molécule du sel double pour un taux de 90. En suite, une tendance à la baisse est remarquée et ce dans l'intervalle [90 - 100] atteignant ainsi presque 12 molécule d'eau par molécule du sel pour un taux d'humidité relative maximum 100%.

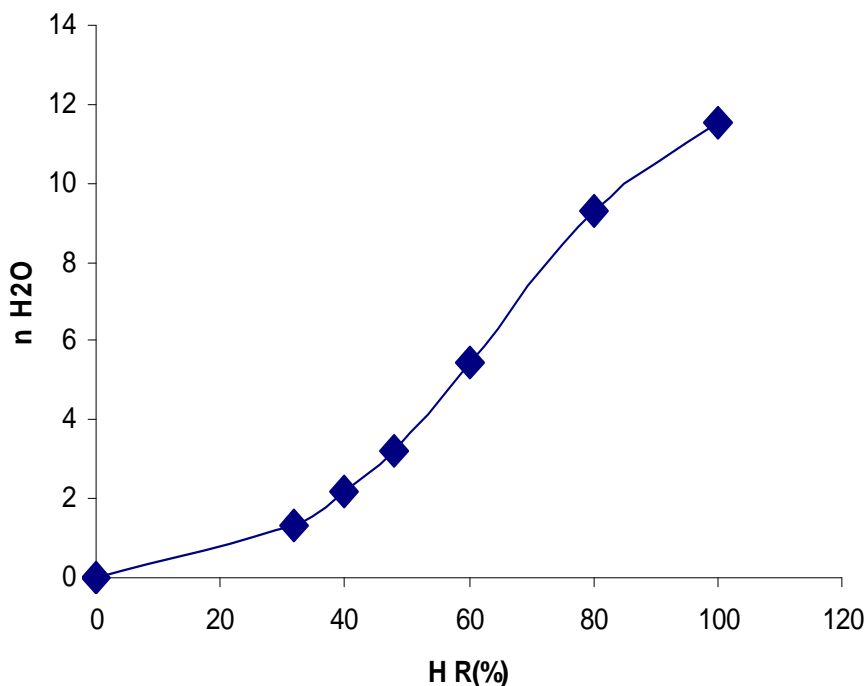


Fig III.6. Taux d'hydratation du sel double en fonction de l'humidité relative environnante.
échantillon N° 1

En ce qui concerne le mélange physique de NH_4Cl et ZnCl_2 on remarque un comportement similaire avec un taux d'hydratation moins important dans l'intervalle [0 –35] que celui de l'échantillon N° 1.

Tandis que pour les échantillons N° 3 et 4 mélange zinc et sel double sous forme de poudre et pastille respectivement, semblent être stables pour les valeurs inférieures à 40 % d'humidité relative, puis une grande augmentation s'effectue dans l'intervalle [40 –80] de HR %, atteignant presque 20 molécules d'eau pour une molécule de sel double, et a tendance de se stabiliser vers 22 molécules d'eau pour une molécule de sel double pour le reste de l'intervalle explorée.

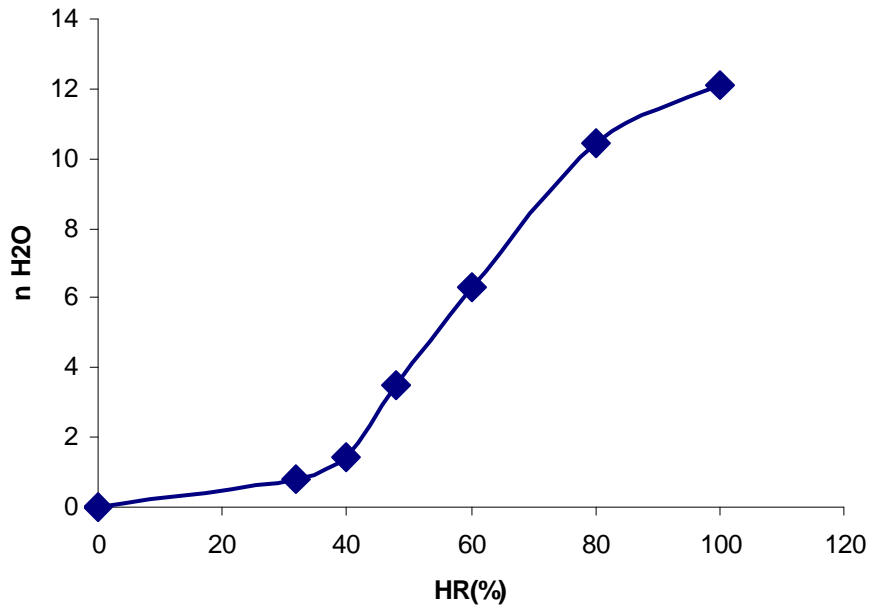


Fig III.7. Taux d'hydratation du mélange physique en fonction de l'humidité relative environnante. échantillon N° 2

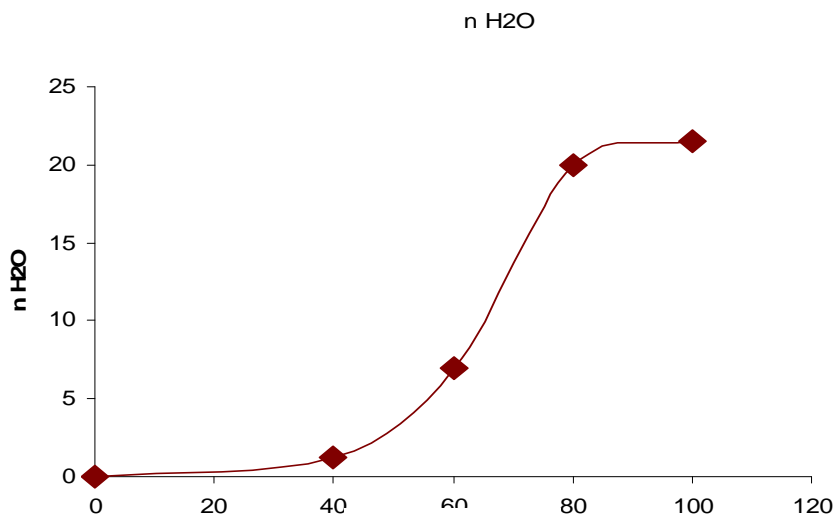


Fig. III.8. Taux d'hydratation du mélange zinc + sel double poudre en fonction de l'humidité relative environnante. Echantillon N° 3.

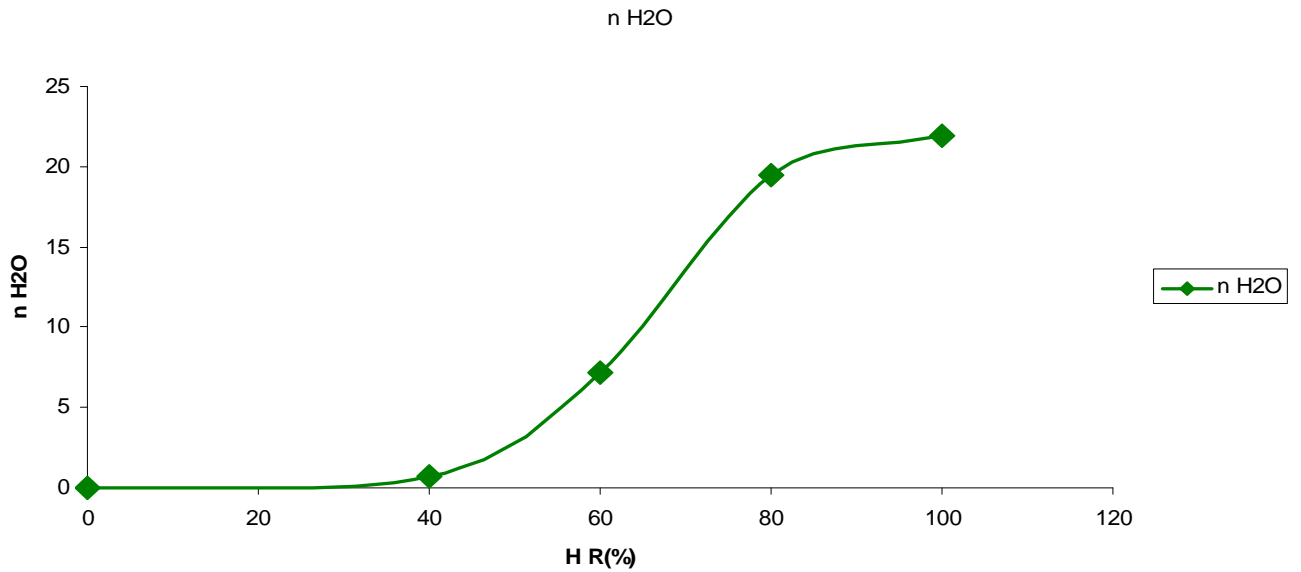


Fig. III.9. Taux d'hydratation du mélange zinc + sel double pastille en fonction de l'humidité relative environnante. Echantillon N°4

A partir de ces courbes on peut conclure :

- Le sel double étudié est un hydrate de particules
- Le sel double, le mélange zinc sel double tous les deux ne sont pas stables le long de l'intervalle exploré de l'humidité relative.
- La surface de contact entre les grains du sel et les molécules d'eau (de l'aire environnant) dans le mélange zinc +sel double est très grand par rapport à celle dans le sel double seule.
- La compression du mélange n'empêche pas la diffusion des molécules d'eau à travers la porosité de la pastille.

Juste après la préparation et démoulage le générateur présente une force électromotrice à courant nul de l'ordre de 1,7 V qui se diffère de la valeur théorique estimée à 1,86 V[1].

Pour les générateurs à trois électrodes la différence de potentiel mesuré entre l'électrode de travail et celle de comparaison est de l'ordre de quelques millivolts.

Après un repos dans une atmosphère d'humidité relative $\text{HR} = 100\%$ pendant 24 heures, la force électromotrice remonte jusqu'à 1,8 V. Cette valeur reste très proche de la valeur théorique. La tension de l'anode par rapport à celle de l'électrode de comparaison se stabilise au voisinage de zéro millivolts.

Quand la pile débite un courant, c'est-à-dire pendant la décharge, on enregistre une chute brusque de tension. Elle correspond à la chute ohmique dans l'électrolyte. Bien que ce terme ne soit pas constant d'un générateur à un autre, il est cependant très délicat de déterminer la résistance de l'électrolyte car les polarisations des électrodes interviennent également dès les premiers instants du passage du courant. Cette chute ohmique varie entre 20 et 100 mV.

La valeur de la conductivité de l'électrolyte peut être estimée de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette valeur est très proche de celle déterminée par mesure d'impédance [39].

Dans les cas de décharge à longue durée la tension de coupure est fixée à 1

IV.1. OPTIMISATION DE LA COMPOSITION DE LA MASSE ANODIQUE

Nous avons optimisé la composition de la masse active négative ($R =$ rapport molaire $\text{Zn} / \text{sel double}$) en contrôlant la capacité et l'énergie spécifique de générateur.

Dans une première série d'expériences on a effectué des décharges intensiostatiques sous une densité de courant de 1 mA.cm^{-2} pendant des durées relativement longues. L'évolution de la force électromotrice et la tension de l'anode par rapport à l'électrode de comparaison correspond à ces décharges des générateurs dont la composition de la masse active est de $R = 8, 20, 45$, sont représentées sur la fig.IV.1

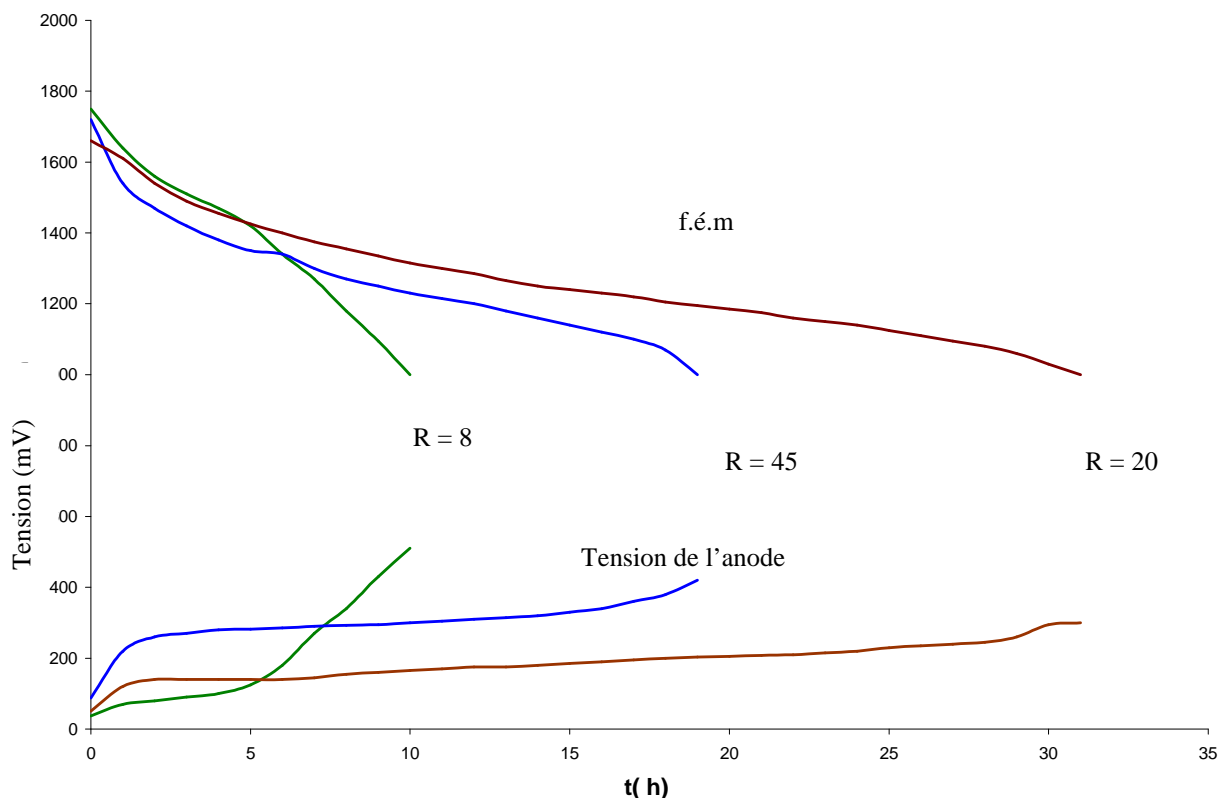


Fig. IV-1. Courbe de décharge des générateurs de différent rapport.

En examinant ces courbes on remarque pour le rapport 8 une augmentation progressive de la tension de l'anode, elle dépasse les 300 mV après 7 heures et les 500 mV à la fin de la décharge. Cette évolution influe sur la force électromotrice qui décroît vers la tension de coupure pendant dix heures. Tandis que pour le rapport 45, l'augmentation de la tension de l'anode est un peu réduite, malgré sa valeur initiale relativement élevée. A la fin de décharge, elle atteint 420 mV. Les courbes concernant le rapport 20 indiquent une stabilité remarquable de la tension de l'anode traduite par un palier le long de la durée de décharge. Ce type d'évolution est l'origine de la stabilité caractérisant la force électromotrice.

La composition de la masse anodique a été optimisée en variant le rapport entre 5 % et 45 %. Les caractéristiques des générateurs de différents rapport sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV-1. Caractéristiques des générateurs en fonction de la composition
de la masse active négative.

R	% du sel double	f.é.m(t = 0)	C(mAh)	Cm(Ah/kg)	ξ (mwh)	ξ_m (wh/kg)
8	31,74	1,5	4,4	88	6,09	167,28
10	27,11	1,64	6,16	123,2	8,36	212,96
12	23,66	1,6	7,92	158,4	10,63	229,72
14	21	1,745	10,78	215,6	12,58	251,6
16	17,95	1,7	11	220	13,02	260
18	15,68	1,725	12,32	246,4	15,40	308
20	15,68	1,765	13,64	272,8	17,32	344,8
22	14,46	1,72	11,88	237,6	15,22	304,4
24	13,42	1,75	11,44	228,8	15,12	302,4
45	11,445	1,72	8,36	167,2	10,22	204,4

En traçant la courbe traduisant la variation de la capacité massique reportée à l'unité de la masse de l'électrode négative en fonction de rapport molaire du mélange de la masse anodique fig .IV.2-nous pouvons observer qu'elle est caractérisée par un maximum au point (15,68, 244,8). Donc le rapport optimal pour la composition de la masse anodique est $R = 20$.

De ce fait, dans le reste de ce travail la masse active anodique sera prise en tenant compte de ce résultat.

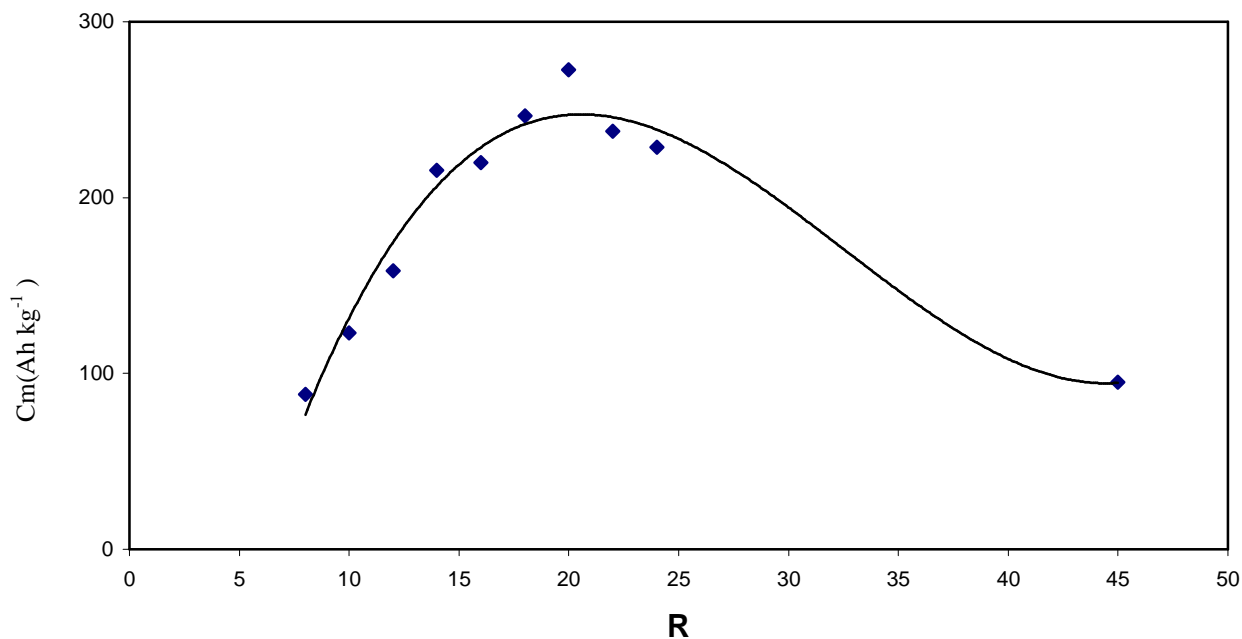


Fig. IV-2. La variation de la capacité massique en fonction du rapport du mélange Zinc/ sel double

IV .2. EFFET DE LA DENSITE DU COURANT DE DECHARGE SUR LES PERFORMANCES DE GENERATEUR ETUDIE

Cette étape consiste à procéder toujours à des décharges intensiostatiques mais sous des différentes densités de courant.

Les valeurs de la tension de la cathode sont déduites des courbes de la force électromotrice et la tension de l'anode enregistrée en utilisant l'équation :

$$f_{em\ i \neq 0} = f_{em\ i = 0} \pm (R I + \eta_a + | \eta_c |)$$

a) Décharge sous des densités de courant faibles

Les courbes résultantes d'une décharge sous une densité de courant de $0,1 \text{ m A.cm}^{-2}$ sont illustrées dans la fig IV .3. On constate que la courbe exprimant la variation de la force électromotrice se présente sous forme d'une fonction exponentielle. Durant les 150 premières heures de décharge la décroissance est un peu modérée. Au delà, elle devient de plus en plus remarquable et atteint la valeur de coupure après 210 heures.

Pour la cathode, la chute de la tension est négligeable au début de la décharge et augmente progressivement et atteint une valeur supérieure à celle de l'anode, à l'instant de coupure de courant.

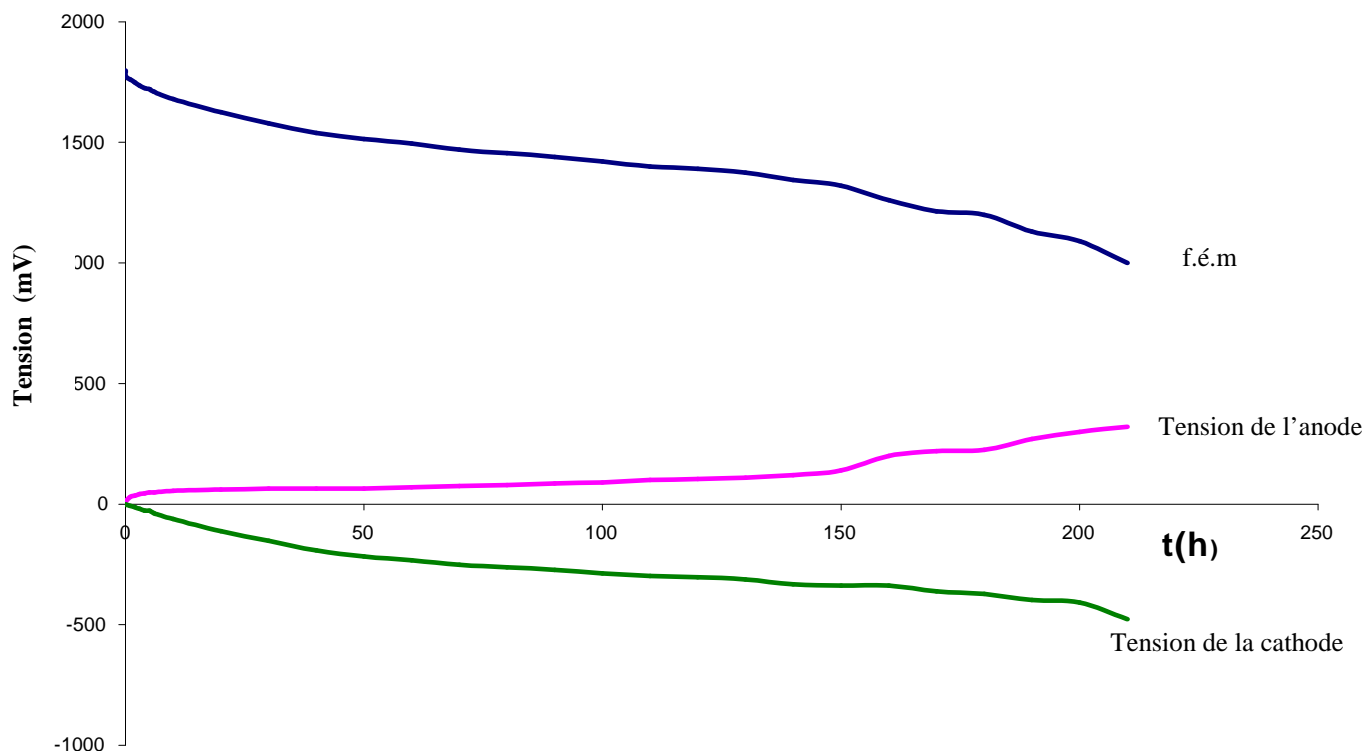


Fig. IV.3. Evolution de la f.e.m et la tension de l'anode et la cathode lors d'une décharge sous $i = 0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$

Quant à la tension de l'anode elle est de l'ordre de dizaine de mV dès les premiers instants de décharge et reste relativement constante durant la grande partie de la décharge. A la fin de la réaction, la variation devient plus importante et atteint des valeurs de l'ordre des centaines de mV.

Les figure IV.4. et IV.5. regroupent les courbes de la f.e.m, la tension de l'anode et la tension de la cathode pendant une de décharge sous une densité de $0,25$ et $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ respectivement. L'allure de le courbe, est semblable à celle du premier cas ($0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$). Ainsi les conclusions tirées auparavant restent valables.

Dans cette échelle de courant, la chute de la f.e.m lors de décharge, est due essentiellement à la diminution de la tension de la cathode des les premières heures de décharge.

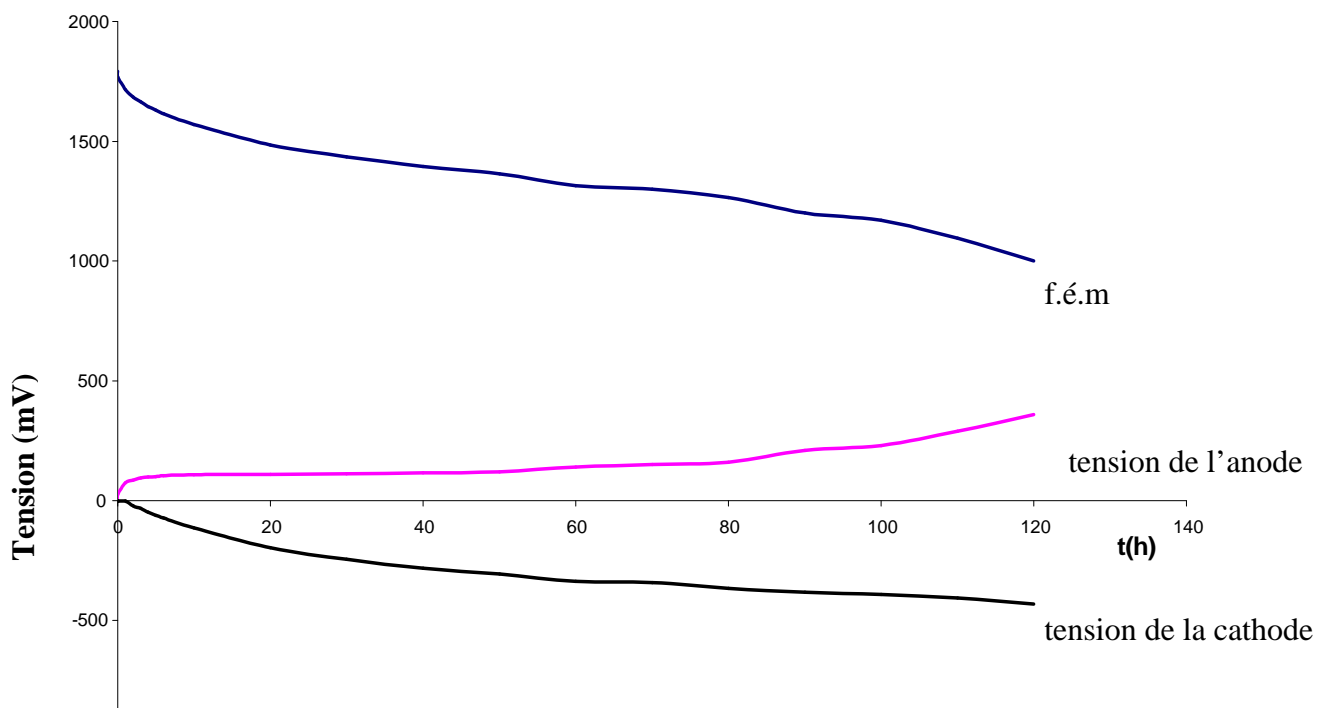


Fig. IV-4. . Evolution de la f.e.m et la tension de l’anode et la cathode lors d’une décharge sous $i = 0,25 \text{ mA. cm}^{-2}$

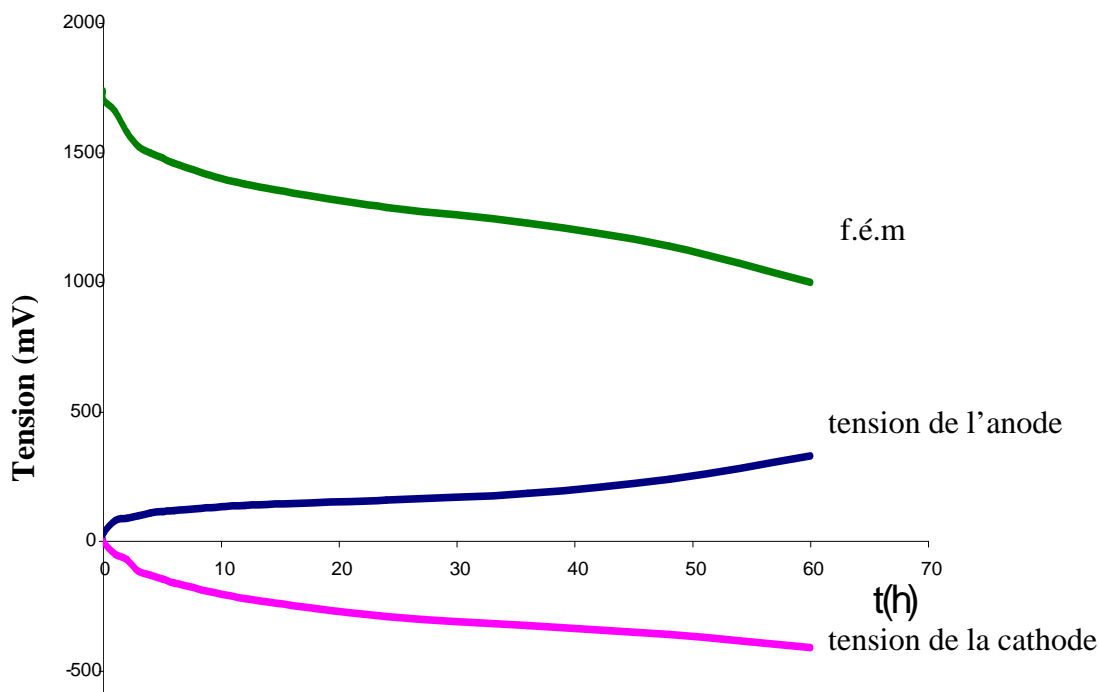


Fig. IV.5. Evolution de la fem la tension de l’anode et la cathode lors d’une décharge sous $i = 0,5 \text{ mA. cm}^{-2}$

b) Décharge sous des fortes densités de courant

Trois fortes densités de courant de décharge ont été utilisées 1 mA.cm^{-2} , 2 mA.cm^{-2} et $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. Pour la première densité l'anode devient peu polarisante tandis que les valeurs de la polarisation cathodiques sont plus grandes que celle de l'anode. La force électromotrice atteint la tension de coupure au bout de 31 heures de décharge la courbe présente nettement un palier. Toutes ces variations sont élucidées dans la figure. IV.6.

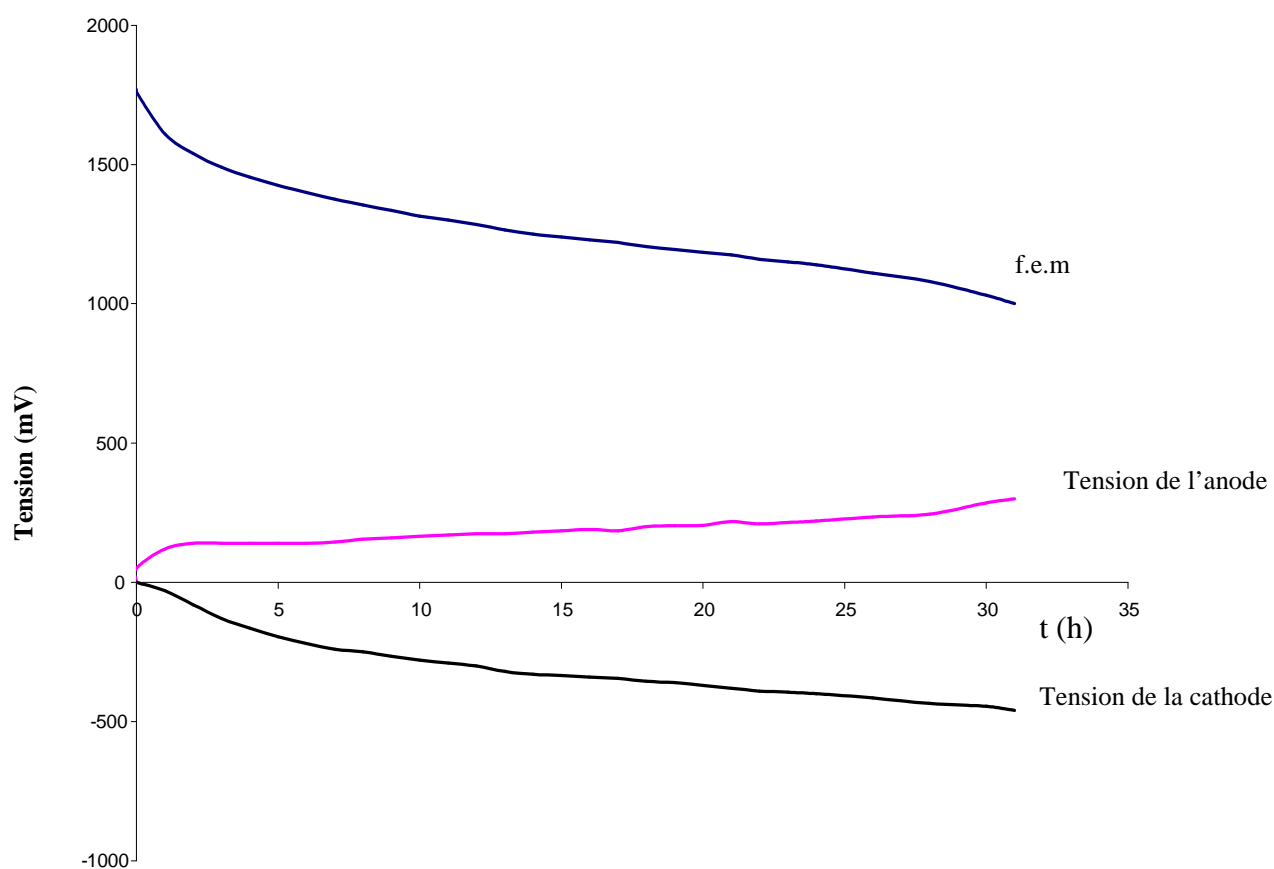


Fig. IV.6. Evolution de la f.e.m et la tension de l'anode et la cathode lors d'une décharge sous $i = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$

Lors de l'utilisation des deux dernières densités on a observé une chute de la force électromotrice dès la première heure de décharge (220 mV pour 2 mA.cm^{-2} fig IV. 7. et 310 mV pour $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ fig IV.8.). Cette chute brusque est due à la polarisation anodique.

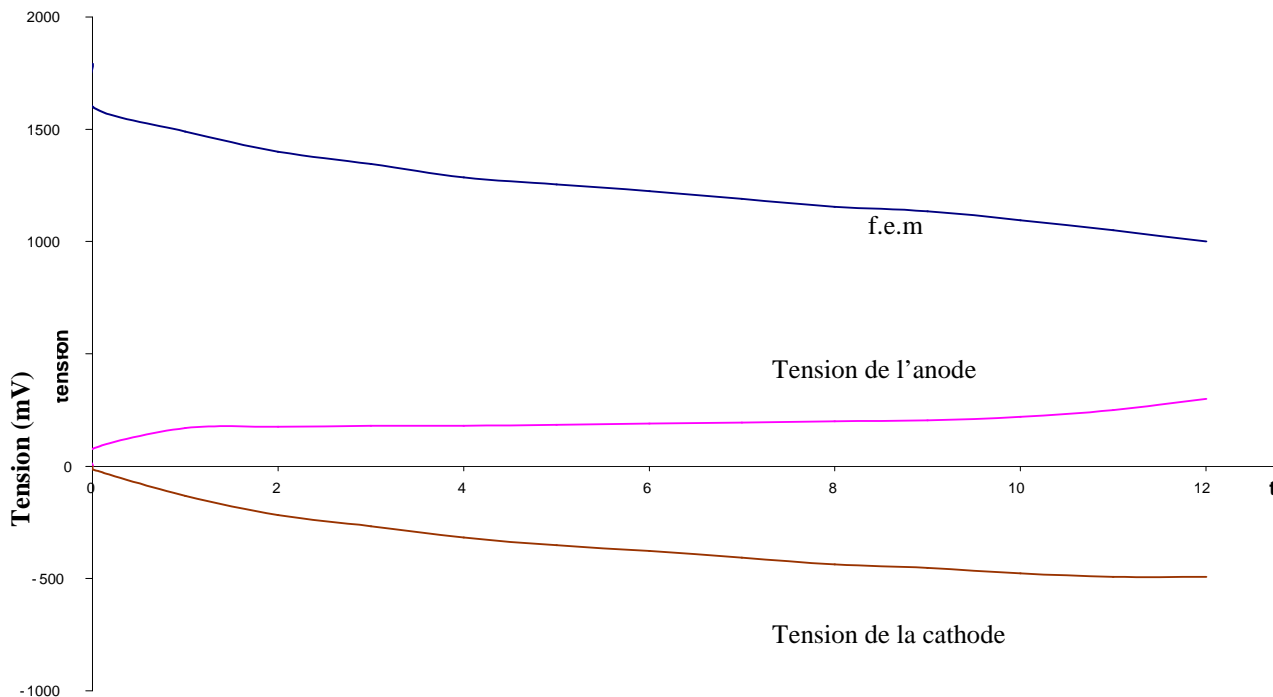


Fig. IV.7. Evolution de la fem et la tension de l'anode et la cathode lors d'une décharge sous $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$

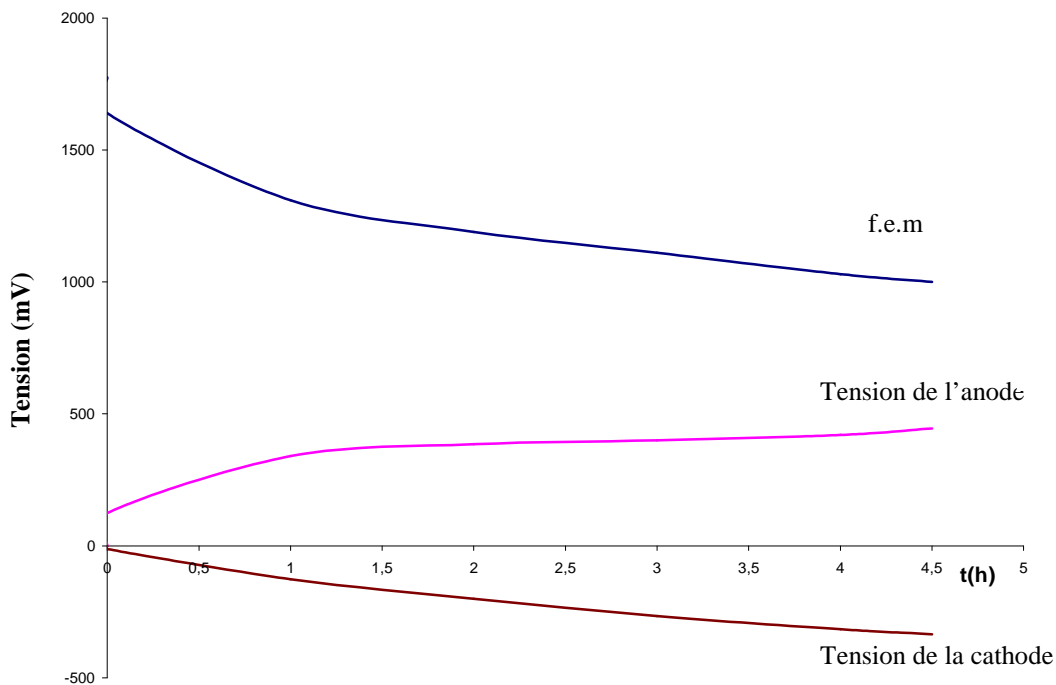


Fig. IV.8. Evolution de la fem et la tension de l'anode et la cathode lors d'une décharge sous $i = 2.5 \text{ mA.cm}^{-2}$

Les performances des générateurs déchargés sous différentes densités de courant regroupées dans le tableau (IV-2-)

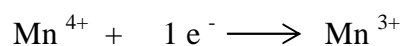
Tableau IV-2. Caractéristiques des générateurs déchargés sous déférente densité de courant

$i(\text{mA. cm}^{-2})$	$t(\text{h})$	C (mAh)	Cm(Ah/kg)	$\xi(\text{ mwh})$	$\xi(\text{wh/kg})$
0,1	210	9,24	184	12,95	258
0,25	112	12,32	246	17,57	351
0,5	58	12,76	255	17,36	347
1	31	13,64	272	17,23	344
2	12	10,65	213	13,18	263
2,5	4,5	4,95	85	5,96	119

Les résultats de cette partie d'étude mènent à la conclusion suivante :

- L'anode est performante pour les densités supposées généralement assez fortes (2 mA.cm^{-2}). Au-delà de 2 mA.cm^{-2} la tension de l'anode atteint des valeurs relativement grandes

Sous la plus faible densité de courant de décharge, 0.1 mA.cm^{-2} , les indices de performance du générateur sont moins bons que celles obtenues pour les autres densités. Ceci peut être interprété par le long séjour en humidité qui provoque une corrosion de fer au niveau de la cathode par MnO_2 Suivant les réactions :



A titre de comparaison, nous présentons dans le tableau IV -3_ les même indices de performances présentes auparavant d'un générateur étudié par TELLI [48]

On peut déduire que l'anode étudiée est plus performante. Même si que les grandeurs mesures qui correspond à l'anode de Telli sont calcule par rapport à la masse totale du générateur

Tableau IV.3. Comparaison des indices de performances(I anode de Telli, II anode étudiée)

	cm(Ah/kg)	$\xi_{wh/kg}$
I	30,9	42,1
II	272,8	344,8

IV .3. COURTES DECHARGES SOUS DIFFERENTES DENSITES DE COURANT

L'évolution de la tension de l'électrode en décharge, dans les premiers instants, relatifs à un générateur neuf est illustrée sur la fig IV.9.

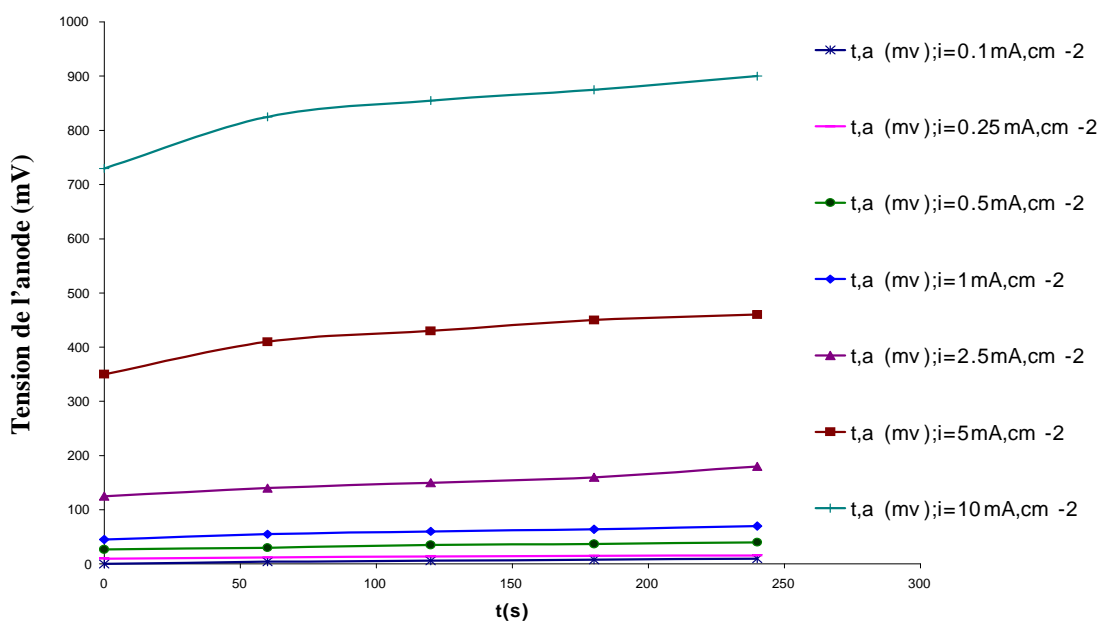


Fig. IV.9. Evolution de la tension de l'anode sous différente densité de courant en fonction du temps

Nous constatons que la polarisation de la présente anode augmente avec la densité de courant de décharge.

A faible densité ($0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$, 1 mA.cm^{-2}) la polarisation est très faible et de même Ordre de grandeur de la chute ohmique. On peut admettre, que notre anode est impolarisable aux faibles densités de courant. Entre 1 et 2 mA.cm^{-2} l'anode devient peu polarisable. Cette polarisation reste dans cet intervalle, comme pour le premier, nettement inférieures comparées à celle de la cathode qui est considérée très peu polarisable.

Au-delà de 2 mA.cm^{-2} l'anode est polarisable. Il faut montrer qu'une telle densité de décharge est jugée très élevée pour un système électrochimique « tout solide ».

En ce qui concerne la force électromotrice on constate à partir de fig IV.10. qu'elle varie peu et ne s'écarte pas trop de la valeur initiale au bout de 300 secondes en utilisant des densités inférieures ou égales à 1 mA.cm^{-2} . Mais au-delà, dès le début de décharge, elle tombe très rapidement à 1,35 V, puis elle se stabilise pendant 240 secondes.

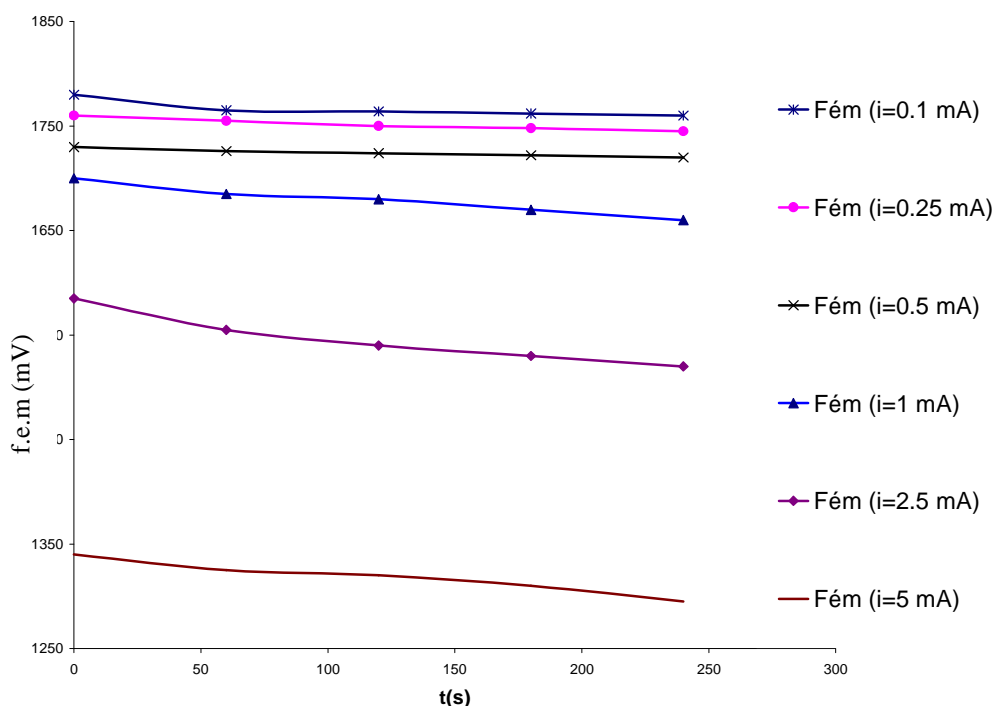


Fig. IV.10. L'évolution de la f.e.m en fonction du temps

IV-4 MECANISME DE REACTION DE L ELECTRODE COMPOSITE**a) Identification de produit de décharge**

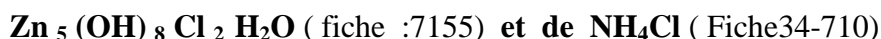
Afin de caractériser les modifications observées lors de décharge. Nous avons examiné par diffraction des rayons X les produits suivant :

- le sel double (MG 01-28)
- le zinc métallique utilisé (MG 02-28)
- la masse active anodique ($R = 20$) (MG 03-28)
- la masse active anodique récupérée des générateurs déchargés à 50 % sous une densité de courant de 1 m A.cm^{-2} . (MG 04-28)

L'examen des diffractogrammes des deux premiers échantillons montre une concordance des résultats expérimentaux avec ceux de la littérature (fiche ,JCPDS-12 -304 et fiche ,JCPDS-4-831 relatives au sel double et au zinc respectivement). Fig IV .11. et IV.12.

Aussi le diagramme du mélange (zinc, sel double) fig IV.13. Regroupe l'ensemble des raies caractéristiques du zinc et du sel double sans modification des distances interréticulaires.

Le diffractogramme de R X du dernier échantillon fig IV .14. présente en plus des raies relatives au zinc (fiche ,JCPDS 4- 831) et au sel double (fiche ,JCPDS 12 -304) des raies supplémentaires, ce qui montre la formation de nouvelle phase lors de décharge. La comparaison de ces raies supplémentaires avec ceux de la littérature (fiches JCPDS) a permis l'identification de ces phases. Il s'agit de



Ce résultat est en bon accord avec ceux de l'étude électrochimique qui montrent que la courbe de l'évolution de la tension de l'anode par rapport à une électrode de comparaison présente un palier net et non pas une variation progressive. Synonyme de la formation d'une nouvelle phase suite à l'oxydation anodique du zinc.

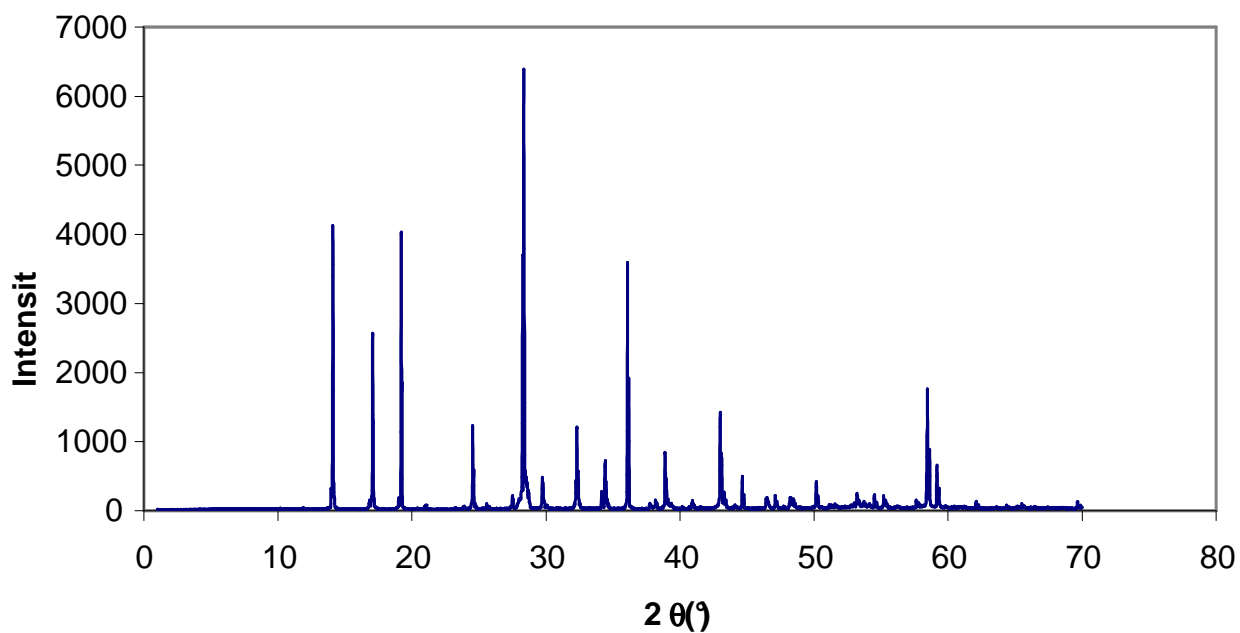


Fig. IV.11. Diagramme de DRX du sel double $(\text{NH}_4)_2 \text{Zn Cl}_4$ (échantillon MG 01-28)

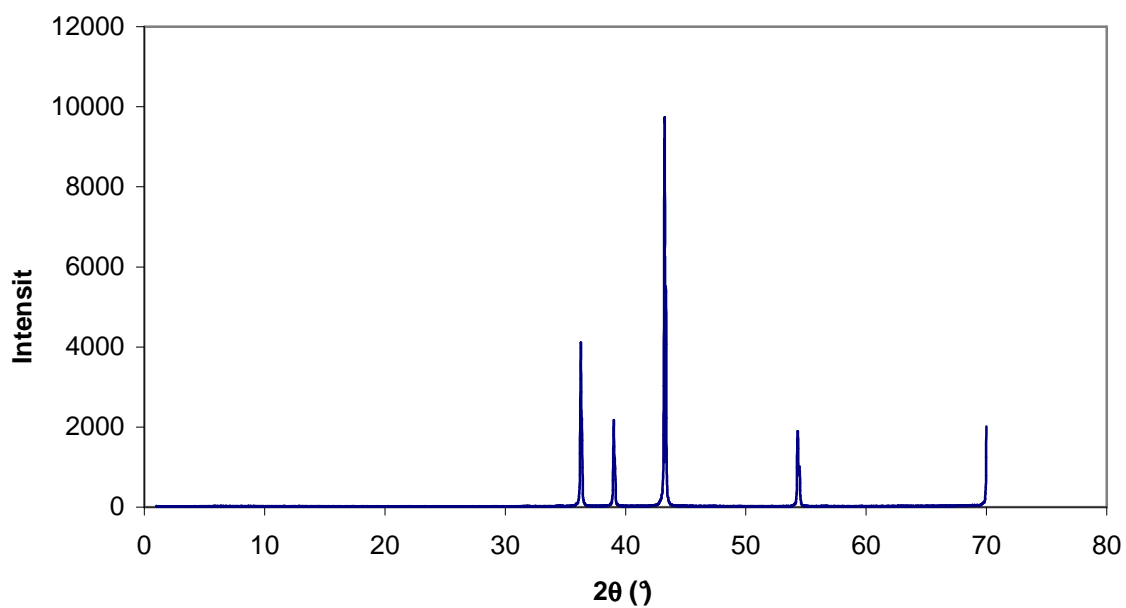
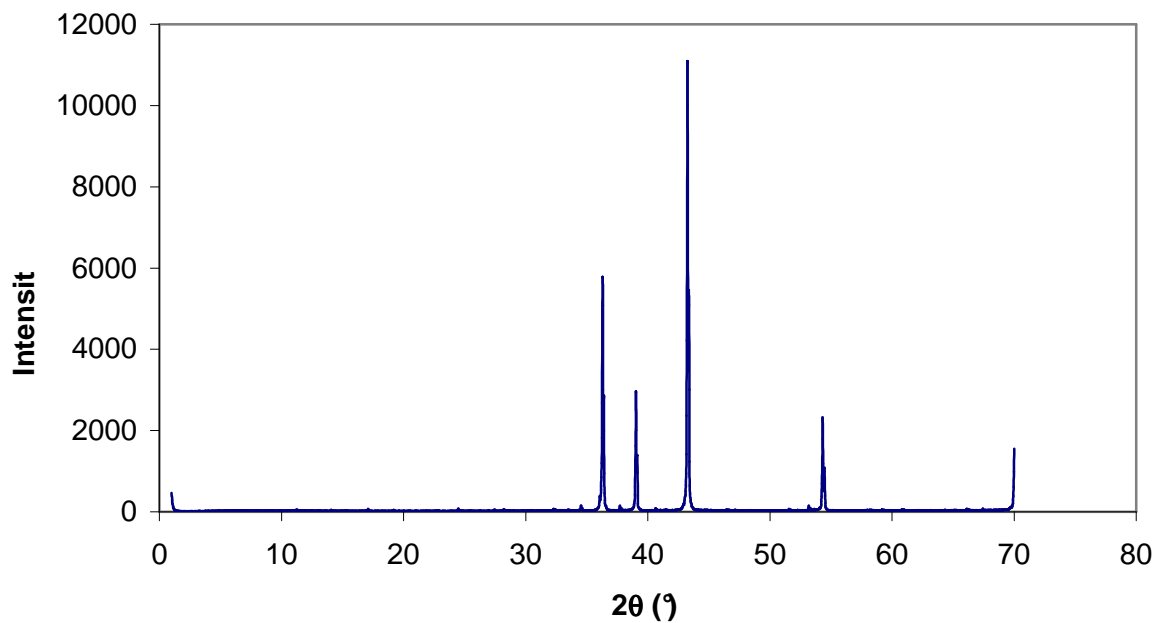
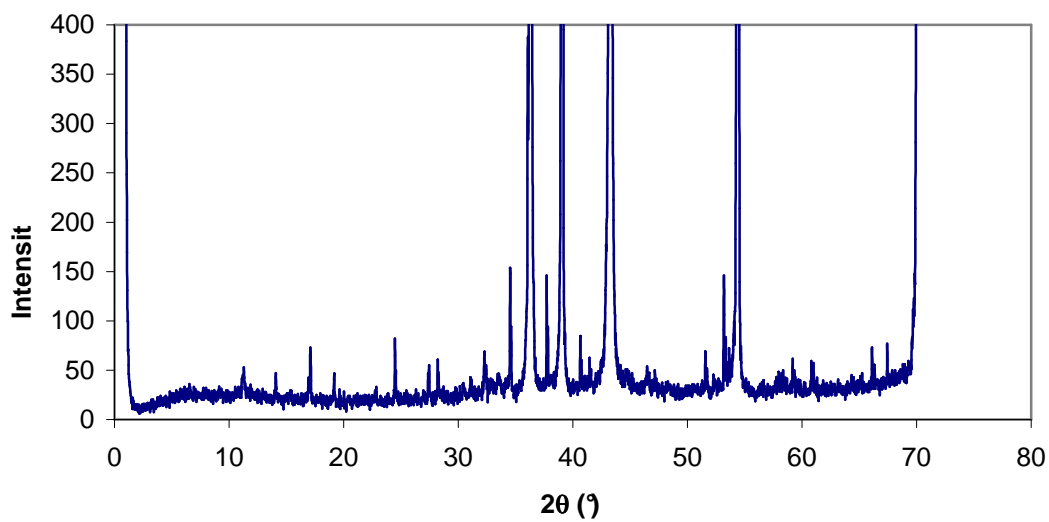


Fig. IV.12. Diagramme de DRX du Zinc (échantillon MG 02-28)



(a)

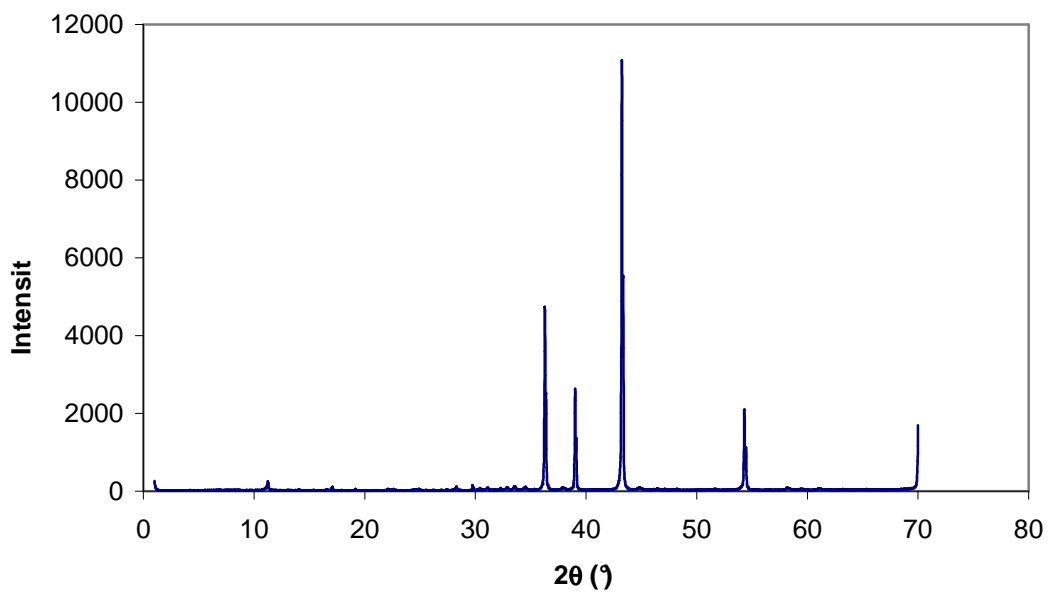


(b)

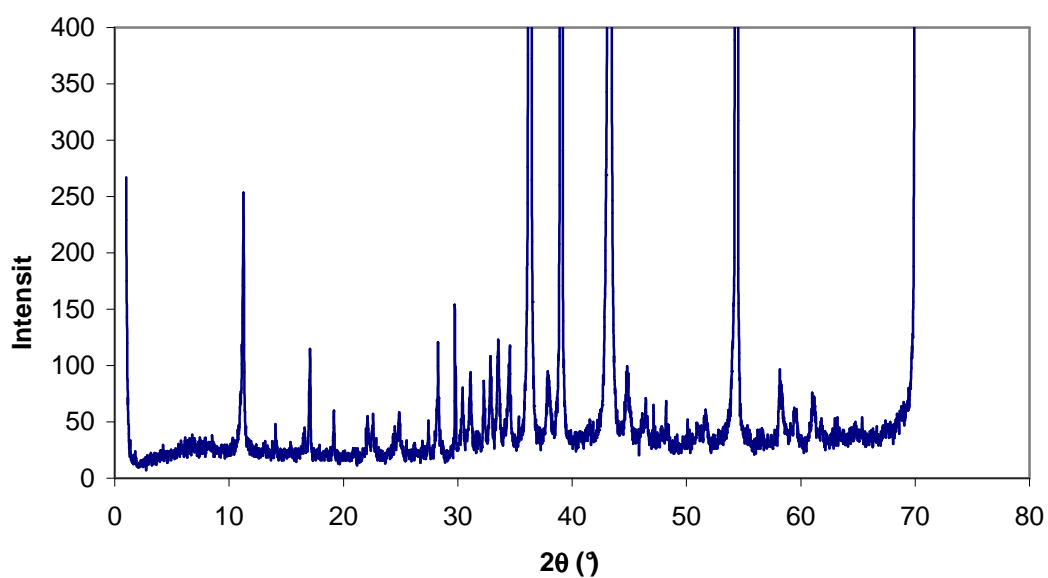
Fig. IV.13. Diagramme de DRX du mélange Zinc, sel double (échantillon MG 03-28)

a : normal

b : agrandie 30 fois



(a)



(b)

Fig. IV.14. Diagramme de DRX du produit mi-décharge (échantillon MG 04-28)

a : normal

b : agrandie 30 fois

b) Mécanisme réactionnel de l'électrode composite

Les résultats de ces précédentes études, nous permet de proposer que l'oxydation de zinc lors de décharge dans notre électrode composite s'effectue selon la réaction anodique globale suivant :



C) Détermination du type de mécanisme réactionnel

Pour savoir si les ions Zn^{2+} se diffusent dans l'anode lors de des polarisations anodiques, nous représentons sur la figure IV.16 IV.17. l'évolution de la polarisation anodique en fonction de $\log(\sqrt{t})$ sous des fortes et des faibles densités de courant de décharge .

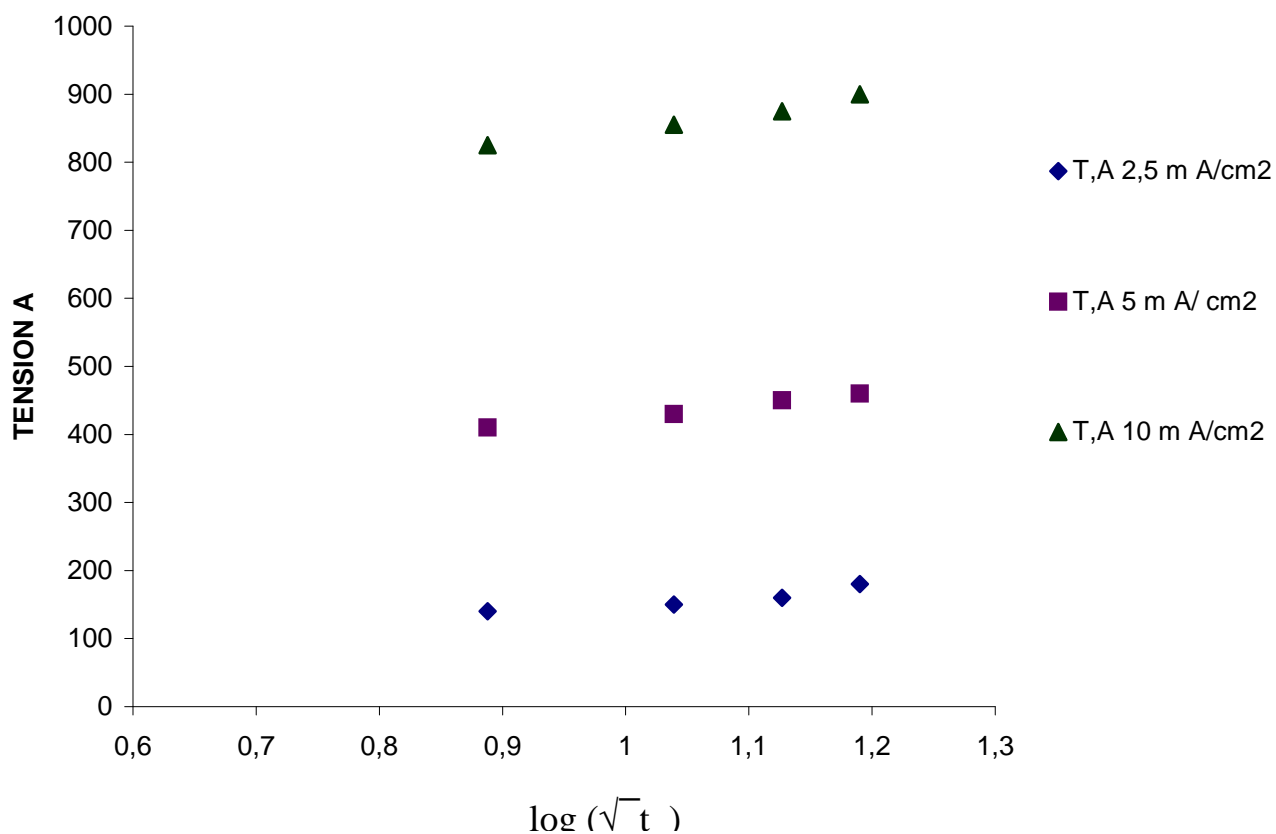


Fig. IV.15. l'évolution de la tension de l'électrode en fonction de $\log(\sqrt{t})$ sous des fortes densités

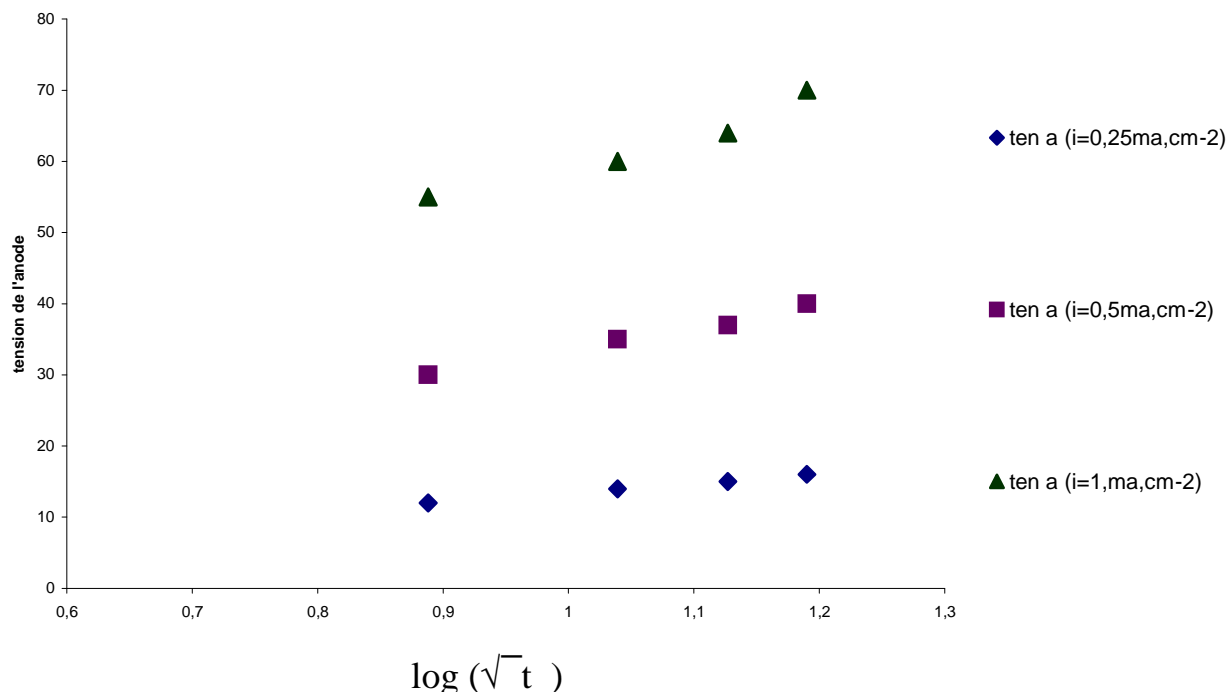


Fig. IV-.16- l'évolution de la tension de l'électrode en fonction de $\log(\sqrt{t})$ sous des faibles densités.

Les équations des droites $e_i = f(\log\sqrt{t})$ pour $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, 5 mA.cm^{-2} et $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ sont :

$$e_{10} = 0,52 + 0,21 \log(\sqrt{t})$$

$$e_5 = 0,27 + 0,097 \log(\sqrt{t})$$

$$e_{2,5} = 0,04 + 0,075 \log(\sqrt{t})$$

On remarque, que pour les densités $i = 10 \text{ mA.cm}^2$, 5 mA.cm^2 et $2,5 \text{ mA.cm}^2$ les courbes sont des droites, mais de pentes variables et différentes de 0,06. Pour les densités plus faibles, les courbes ne sont plus des droites.

Donc il semble que dans les premiers instants de la polarisation anodique la tension de l'électrode n'obéit pas à la loi de type diffusionnel :

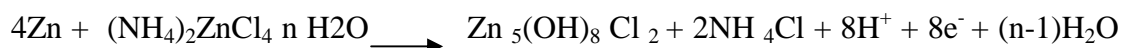
$$e_i = \text{cte} + 0,06 \log(\sqrt{t}) .$$

Conclusion générale

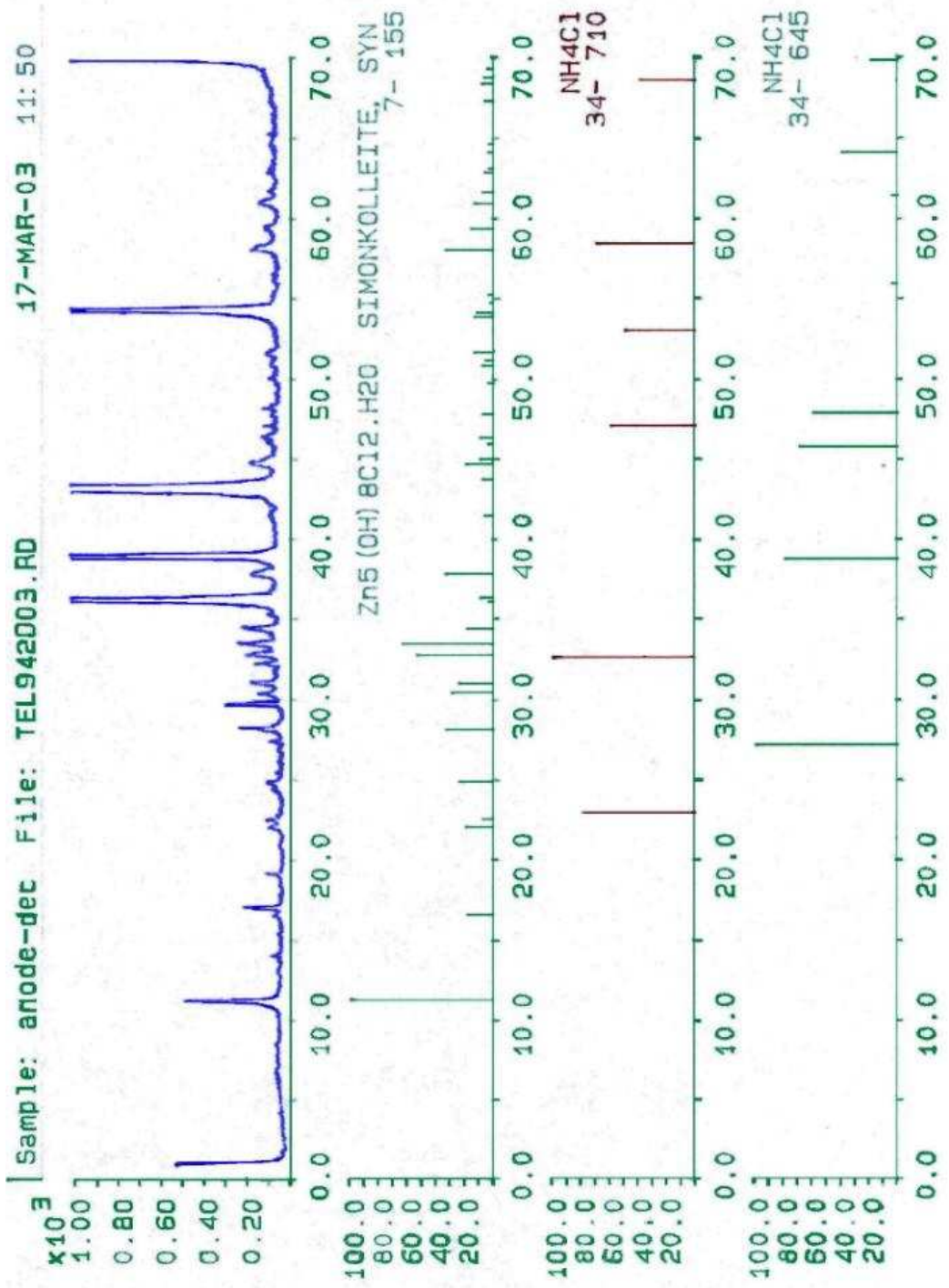
Le sel double $(\text{NH}_4)_2 \text{ZnCl}_4$ a été préparé au laboratoire. La caractérisation de ce sel par la diffraction des rayons X, les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle et la spectroscopie Infra-rouge nous a permis la confirmation de sa formule chimique et sa structure. Les résultats de l'ATG et d'ATD montrent la stabilité de ce sel à température et sous atmosphère ambiante. Cependant, l'étude de l'hydratation du sel double, en fonction de l'humidité relative environnante, met en évidence l'absorption d'environ 12 moles de H_2O par mole du sel sous $\text{HR} = 100\%$.

Dans une première étape de l'étude électrochimique, nous avons optimisé la composition de la masse électroactive de l'anode. Le rapport molaire optimal du mélange zinc-sel double trouvé au voisinage de 20. Ensuite les tests de décharge effectués sur des générateurs d'anode optimisée, sous différentes densités de courant montre que ces systèmes restent fiables même sous densités de courant de l'ordre de 1 mA.cm^{-2} , généralement supposées élevées pour un système « tout solide ».

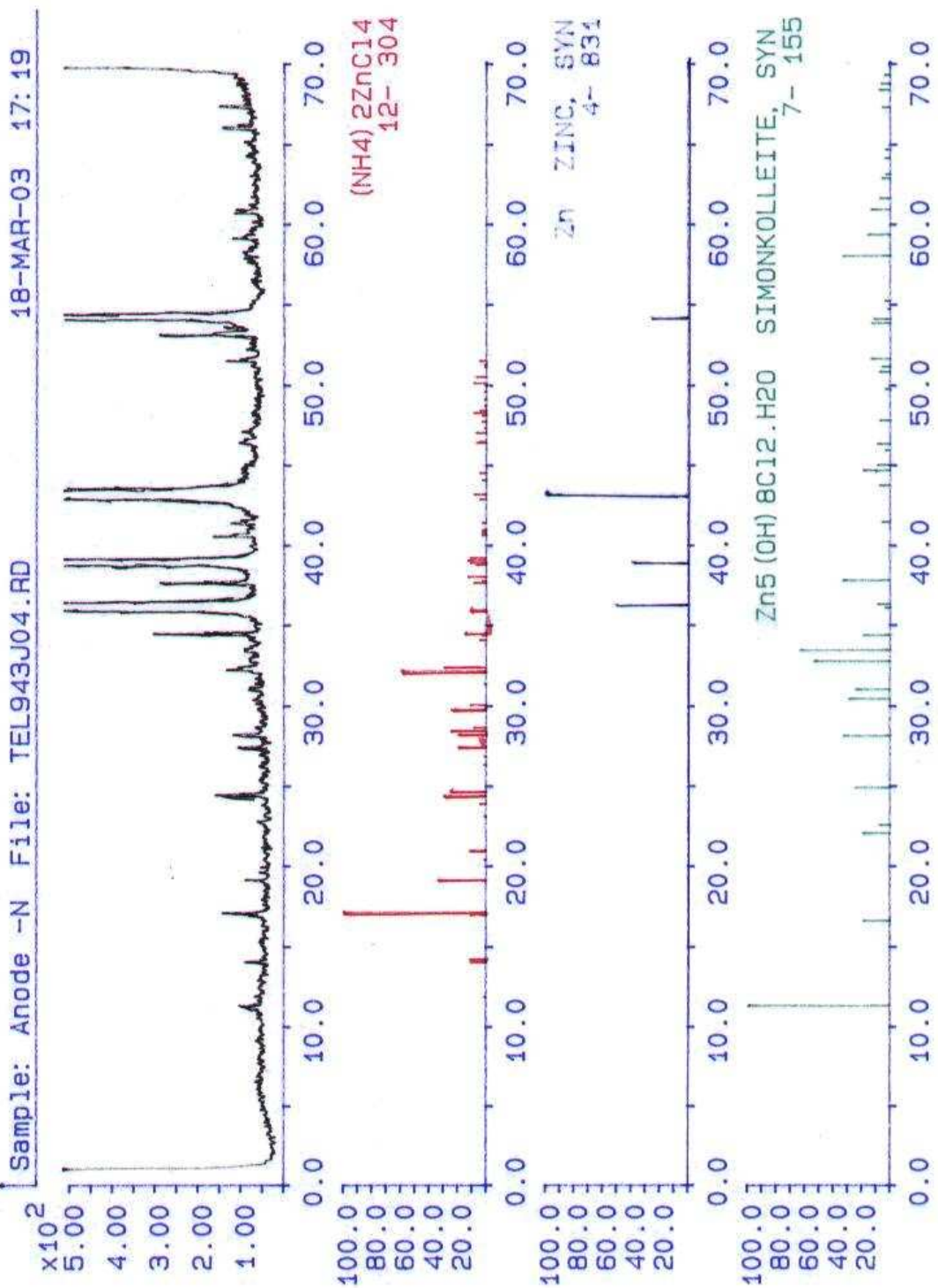
Les résultats de l'examen de diffractogrammes de DRX du produit de décharge nous a permis de contribuer à la proposition d'une réaction anodique :



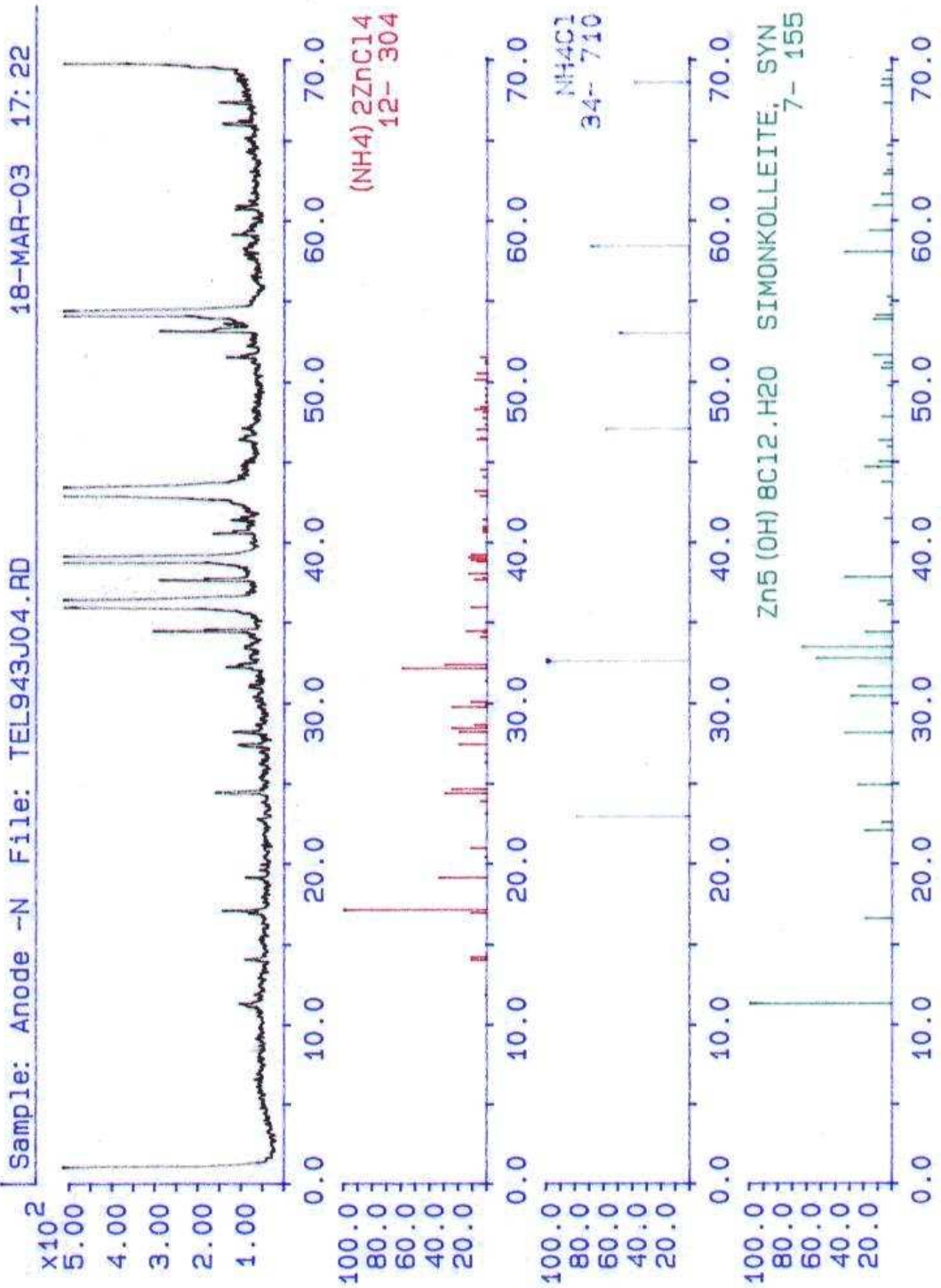
Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'étude électrochimique. L'utilisation d'autres techniques d'investigation pourrait permettre l'étude détaillée du mécanisme de la réaction anodique.



Comparaison du diagramme de DRX du produit de décharge avec les fiches JCPDS



Comparaison du diagramme de DRX du mélange sel zinc avec les fiches JCPDS



Comparaison du diagramme de DRX du mélange sel zinc avec les fiches JCPDS

12-0304

Wavelength= 1.5405 *

(NH ₄) ₂ ZnCl ₄		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Ammonium Zinc Chloride											
		11.821	1	1	1	0	32.410	30	1	4	1
		14.00	11	0	2	0	34.113	5	1	3	2
		14.113	11	0	1	1	34.329	3	2	4	0
		16.971	11	1	2	0	34.534	15	2	2	2
Rad.: CuKα1: 1.5405	Filter: d-sp: Debye-S. 114.6	17.070	100	1	1	1	34.575	1	3	2	1
Cut off: 50.0	Int.: Film	19.111	35	2	0	0	36.039	11	3	3	0
	l/cor.:	20.398	<1	2	1	0	37.716	9	0	5	1
Ref: de Wolff, P., Technisch Physische, Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid		20.983	11	1	2	1	37.799	3	0	4	2
		23.142	1	1	3	0	38.132	13	2	3	2
		23.835	5	2	1	1	38.781	7	4	0	0
		24.433	30	0	3	1	38.973	11	1	5	1
Sys.: Orthorhombic	S.G.: Pnmm (58)	24.639	25	0	0	2	39.114	13	1	4	2
a: 9.281	b: 12.63	26.345	1	1	3	1	39.310	11	1	1	3
c: 7.215	A: 0.7348	26.913	<1	2	2	1	40.641	3	2	5	0
α:	β:	27.419	20	1	1	2	40.814	3	3	4	0
	γ:	28.216	20	0	4	0	40.989	3	3	2	2
Ref: Ibid.	Z:	28.492	25	0	2	2	41.461	3	4	1	1
	mp:	28.585	9	2	3	0	42.928	5	0	6	0
		29.755	25	3	1	0	43.273	9	0	3	3
Dx	Dm:	29.867	<1	1	4	0	44.116	3	3	3	2
	SS/FOM: F ₃₀ = 41(.0194, 38)	30.093	11	1	2	2	44.551	5	4	3	0
CAS #: 14639-97-5. PSC: oP?. Mwt: 243.27. Volume[CD]: 845.74.		31.405	<1	2	0	2	46.406	7	4	3	1
		32.230	60	3	1	1	46.507	5	4	0	2

2θ	Int	h	k	l
47.095	7	4	1	2
47.381	1	2	6	0
47.725	3	2	3	3
48.155	3	3	5	1
48.264	9	3	4	2
48.455	5	3	1	3
48.815	1	4	2	2
49.152	<1	2	6	1
49.609	1	5	1	0
50.134	9	0	6	2
50.551	7	0	0	4
51.158	1	1	6	2
51.312	1	5	1	1
51.592	5	4	3	2



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

La fiche JCPDS de sel double

07-0155					Wavelength= 1.54056										
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ ·H ₂ O					d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	
Zinc Chloride Hydroxide Hydrate					7.87	100	0	0	3	1.585	35	2	2	0	
					5.35	20	1	0	1	1.554	16	2	2	3	
					4.02	20	1	0	4	1.517	14	0	2	13	
Simonkolleite, syn					3.94	8	0	0	6	1.502	8	3	0	9	
					3.58	25	0	1	5	1.475	6	1	3	4	
Rad.: CuKα1λ: 1.54056 Filter: d-sp: Guinier 114.6					3.170	35	1	1	0	1.471	4	2	2	6	
Cut off: 50.0 Int.: I/cor.:					2.940	30	1	1	3	1.449	4	3	1	5	
Ref: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid					2.878	25	1	0	7	1.439	4	2	0	14	
					2.725	55	0	2	1	1.388	6	1	3	7	
					2.672	65	2	0	2	1.369	8	2	1	13	
					2.601	20	0	1	8	1.363	7	0	4	2	
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)					2.488	4	0	2	4	1.354	5	[3	1	8]	
a: 6.34 b: c: 23.66 A: C: 3.7319					2.470	10	1	1	6	1.318	4	0	4	5	
α: β: γ: Z: 3 mp:					2.374	35	2	0	5						
Ref: Ibid.					2.174	6	1	0	10						
					2.067	8	2	1	1						
					2.023	20	1	1	9						
					2.012	10	2	0	8						
Dx: 3.338 Dm: 3.200 SS/FOM: F ₃₀ = 54(.0150, 37)					1.971	4	0	0	12						
					1.957	10	2	1	4						
ω: 1.700 η: 1.657 ε: Sign: + 2V:					1.900	8	1	2	5						
Ref: Schmetzer, K. et al., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1985, 145 (1985)					1.830	4	3	0	0						
					1.792	8	0	2	10						
					1.782	6	3	0	3						
					1.768	14	2	1	7						
					1.699	14	1	2	8						
Optical data on specimen from old slag heap in Richelsdorf, Hesse, Germany. PSC: hR26. To replace 1-445. Plus 7 additional reflections to 1.162. Mwt: 551.88. Volume[CD]: 823.61.					1.693	12	2	0	11						
					1.674	2	1	1	12						
					1.660	4	3	0	6						



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

la fiche JCPDS de Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O

34-0710 Wavelength= 1.541838

α -NH₄Cl

Ammonium Chloride

d(A)	Int	h	k	l
3.876	80	1	0	0
2.747	100	1	1	0
1.930	80	2	0	0
1.724	50	2	1	0
1.577	70	2	1	1
1.365	40	2	2	0
1.284	20			
1.222	50	3	1	0
1.116	5	2	2	2
1.072	5	3	2	0
1.033	60	3	2	1
.9384	5	4	1	0

Rad.: CuK α λ : 1.541838 Filter: d-sp: Guinier
 Cut off: Int.: Estimation I/cor.:
 Ref: Srinivasa, V., Banerjee, Indian J. Phys., 50, 1018 (1976)

Sys.: Cubic S.G.:
 a: 3.8756 b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: mp:
 Ref: Ibid.

Dx: Dm: SS/FOM: F₁₁ = 3(0.227, 15)

Stable up to 184 C. Guinier-Lenne high temperature camera used. Thermal expansion measured. Indexed by editor. Lattice parameter at 20 C. Mwt: 53.49. Volume[CD]: 58.21.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.2

La fiche JCPDS de NH₄Cl

04-0831 Wavelength= 1.5405

Zn

Zinc

Zinc, syn

d(A)	Int	h	k	l
2.473	53	0	0	2
2.308	40	1	0	0
2.091	100	1	0	1
1.687	28	1	0	2
1.3420	25	1	0	3
1.3320	21	1	1	0
1.2370	2	0	0	4
1.1729	23	1	1	2
1.1538	5	2	0	0
1.1236	17	2	0	1
1.0901	3	1	0	4
1.0456	5	2	0	2
.9454	8	2	0	3
.9093	6	1	0	5
.9064	11	1	1	4
.8722	5	2	1	0
.8589	9	2	1	1
.8437	2	2	0	4
.8245	1	0	0	6
.8225	9	2	1	2

Rad.: CuK α λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:
 Cut off: Int.: Diffract. I/cor.: 3.80
 Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 16 (1953)

Sys.: Hexagonal S.G.: P6₃/mmc (194)
 a: 2.865 b: c: 4.947 A: C: 1.8563
 α : β : γ : Z: 2 mp: 420
 Ref: Ibid.

Dx: 7.136 Dm: 7.050 SS/FOM: F₂₀ = 55(.0182, 20)
 ω : η : β : 2.58 ϵ : Sign: 2V:
 Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 1 (1927)

Color: Bluish white
 Pattern taken at 26 C. Sample from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, New Jersey, USA. CAS #: 7440-66-6. Spectroscopic analysis shows faint traces of Pb, Cu, Mg, Si. Mg type. Zinc Group. PSC: hP2. Mwt: 65.38. Volume[CD]: 30.43.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.2

La fiche JCODS de zinc

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B.K. Dongui, Thèse, Grenoble (INPG) 1988.
- [2] J. Guitton, J.L. Souquet l'Actualité Chimique (mai 1984), p 57.
- [3] C. Deportes, J.Guitton, J.L. Souquet Images de la Chimie, Courrier du CNRS, (Dec. 1984), p 81
- [4] C. Deportes, Electrochimie des Solide, Presse Universitaire de Grenoble, 1994, PP. 401- 406.
- [5] F.Tadjar. Thèse Doctorat, Grenoble (INPG) 1988.
- [6] A. Kozawa, Battering Material Symposium, vol. 1, Bruxelles 1983, édité par : IBA , P. O. Box 45035, Cleveland, Ohio 44145 U SA.
- [7] G.D. Van Arsdale, C.B. Maier, Trans. Electrochem. Soc, 33 (1981) 109.
- [8] K. Takahashi, A. Kozawa, J. Metals 22 (1970) 64.
- [9] M. Fleischmann, R Thirsk, J. Electrochem. Soc. Japan, 28 (1960) 175.
- [10] J.P. Brenet, C.R. Hebd, Acad. Sci, 231(1950)1767.
- [11] R.M. Mc Kenzie, Miner. Mag., 38(1971) 493.
- [12] J.C Charenton, Thèse, Université scientifique, technologique et médical de Grenoble (1987).
- [13] M. Beleyet, J. Brenet, Electrochim .acta. 18 (1973)1003.
- [14] V.O. Glemser, Ber. Disch., Chem. Ges. 72 (1939) 1979.
- [15] J.B. Fernandes, B.D. Desai , V.N.K. Dalal, J. Power Sources, 15 (1985) 209.
- [16] R. Giovanoli, W. Feitknecht, P. Georges, Chimia 30 (1976) 268.
- [17] G. Gattow, O.Glemser, Z Anorg. Allg. Chem. 309 (1961) 121.
- [18] G. Gattow,t O.Glemser, Z Anorg. Allg. Chem. 309 (1961) 309.
- [19] J.W. Gruner, Am. Miner., 28 (1943) 497.
- [20] H.F. Mc Murdie, E.Golvato, J. Research NBS 41 (1948) 589.
- [21] K.J. Takahashi, J. Metals, 22(1971)64
- [22] K.J. Takahashi, Electrochim. Acta., 26(1981)1467.

- [23] H. Pirol, A. Nowachi, J. Brenet, C.R. Acad. Sc. Paris, 276(1968)429.
- [24] J. Gabano. Thèse Doctorat, Strasbourg (1962)
- [25] V. Burns, R. Burns, W. Zwicker, Aatt. Mat. Symp. Bruxelles vol.1 (1983) 288.
- [26] J.P. Charenton, Thèse Doctorat, Grenoble (1987)
- [27] L. Baleveski, J. Brenet, G. Coffier, Plancon C.R . Acad. Sci. Paris, 260(1965),106.
- [28] P. Ruetschi, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2737.
- [29] M.V. Kikanovich, G.G. Novitski, L.V. Kobets, T.A. Kolevih, V.V. Kikorskil, D.S. Umereiko, J. Coord., Chem. 2 (1976)253.
- [30] P. Degott, Thèse Doctorat, Grenoble (1984).
- [31] M.G. Shilton, A.T. Huwe, Mat. Res. Bull, 12 (1977) 701.
- [32] G.W. Brindley, G. Brown, Mineralogical Society Ed. London 1980.
- [33] A. Ben Hadjmena, G.Besson, C. Tchoubar, Clay Miner. 22(1987) 305.
- [34] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Zéolit. Crist. 340(1933)86.
- [35] Knick-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology “Bentonite”, vol. 3, 2nd Ed. 1964 p 339.
- [36] Fiche d’indexation JCPDS N° 29-1498.
- [37] H. Van Olphen, “An Introduction to Clay Colloid chemistry”, Wiley Intersciences, New-york 1977.
- [38] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau «Minéralogie des Argiles », Tome 2, Masson-paris 1982.
- [39] N. Aliouane, Thèse de Magister, Sétif (1997).
- [40] N. Alioune, A. Hammouche, R. W. De Doncker, L. Telli, M. Boutahala, B. Brahim, Solid State Ionics 184(2002) 103.
- [41] K.D. Krewer, A. Rabenau, R. Messer, Appl. Phys., 32 (1983) 45.
- [42] K.D. Krewer, W. Weppner, A. Rabenau, Mat. Res. Bull., 17 (1982) 501.
- [43] E.W. Justi, H. Ewe, A.W. Kalberlah, Energy conv., 10(1970), 183.

- [44] P. DeLamberterie, ARR. Fruchart, M.Forestier, J.Gutton, 5th International Symposium on the properties and applications of metal hydrides, Maubusson(France), 25-30 MAI 1986.
- [45] P. De Lamberterie, Thèse Doctorat, Grenoble (1985)
- [46] G.W. Mellors. European Patent N ° 013120 A2.
- [47] T. Takahashi, S. Tanase, O. Yamamoto. J. Appl. Electrochem., 10(1980)415.
- [48] L. Telli, A. Hammouche, B. Brahimi, R.W. De Doncker, J Power Sources, 103 (2002) 201.
- [49] A. Amin, A.El-Korashy, S.S. Ibrahim, J Phys and Chemi Solids, 63(2002) 869.
- [50] A. Rebbah, Cours de Cristallographie, fascicule 3 O.P.U (1993) pp1-11.
- [51] P. Glansdorff, Encyclopaedia, Universalis, Ed. Ency. Univ. Paris(1985)
- [52] P. Tusseau, « Techniques de l'Ingénieur », A.600 (1967).
- [53] B. Siffert, A. Naidjia Clay Miner., 22 (1987) 437.
- [54] J.L. Burris, L. Tereshechenko, P. Kabos. J Phys. Chem. Solids 61 (2000) 719.
- [55] I. A. Belobrova, A. K. Moskalev, N. V. Bizukina, S. V. Milml, I. P. Aleksandrove, Solid State Commun. 33 (1980) 1101.
- [56] J. Warezewski, H. Broda, D. Kucharezyk, Phase Trans. 2(1981) 131.
- [57] J. D. Roberts, M.C. Caserio. Chimie Organique Moderne, InterEditions, Paris 1984 .
- [58] H. Zhonghua, M. P. Srinivasan, N. Yaming, Carbon 39 (2001) 877..
- [59] P. Barboux, Thèse de Doctorat, Paris VI (1987).