

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

FACULTE : SCIENCES

DEPARTEMENT : CHIMIE

N° :



DOMAINE : SCIENCES DE LA
MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

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

Par: SILINI Roumaissa

NOUIBAT Afaf

CHENAFI Sounia

Intitulé

**Préparation et caractérisation d'un complexe
PVA-NH₄X pour électrolyte d'une pile Zn/MnO₂**

Soutenu devant le jury composé de:

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

Année universitaire : 2020/2021

DEDICACE

JE Dédie CE TRAVAIL à MES CHERS PARENTS

«ABD ELWAHAB ET YAMINA»

A MES Grands-mères « ALdJIA » ET décédée «MAYSA»

A MES Frères ET SŒURS « AMINE, MOATAZ, SARA,

ASMA, ANFEL »

SILINI ROUMAÏSSA

Dédicace

Je tiens c'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail

A ma chère mère « FATIMA »

A mon cher père « AISSA »

Pour leur patience ,leur amour, leur soutien et leur encouragements

A la source de tendresse et d'amour« mes frères et sœurs»

Kamel, Fathi, Mouhamed, Sabah, Noura, Aicha , Zineb

A la source de bonheur «les petit enfants » surtout « fatoma »

A tous mes collegies

*A mes merveilleuses copines « Roro, sony ,Maissa , Fairouz » tu resteras dans ma
mémoire pour toujours*

*Sans oublier tout les Enseignants que ce soit du primaire, du moyen, du
secondaire ou de l'enseignement supérieur surtout « Moussaoui Dalil »*

NOUIBAT AFAF

Dedicate

- ❖ To my father, the ideal man (Boualam), may God prolong his life so that he will continue to help me in my life
- ❖ To my beloved mother (Razika), who taught me tenderness, and showered me with her tenderness and generosity.
- ❖ To the one who gave me advice and guidance (ghazala), my dear sister
 - ❖ To the example of giving, pride and sacrifice, my brothers and sisters (Mohamed Yassin Sara Loujayne)
 - ❖ To the people closest to my heart, my husband (Ibrahim)
- ❖ To my beloved grandmother (Zuwaina) who spent her life raising me and serving me
- ❖ To my friends Roumaissa Afaf Asma Mariam Khawla Karima
- ❖ To those from whom I received advice and guidance, my teacher (IEid Talli) and my teacher (Gharnout Zahia)
- ❖ To all those who truly love me, my work would not have been completed without your support, and I hope that he will be satisfied, and thank you.

Chenafi Sounia

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH tout puissant qu'il nous a guidé tout au long de notre vie, qu'il nous a donné le courage et la patience pour passer les moments difficiles, qu'il nous a permis d'achever ce travail et pouvoir le mettre entre vos mains aujourd'hui.

Nous tenons tout d'abord à remercier très sincèrement mon directrice de mémoire Melle Zahia GHARNOUT pour nous avoir : suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail. Nous elle remercier pour ses conseils scientifiques, son aide et son encouragements. Ainsi, Nous remercions chaleureusement le professeur Mr. Laid Telli pour sa qualité scientifique, ses conseils et ses encouragements.

Nous tiennes également à remercier les membres du jury : Pr. Abdallah. MERROUCHE pour avoir accepté de présider le jury et Pr. L. TELLI pour avoir accepté d'examiné notre travail.

Nous remercions aussi le Pr. DAKHOUCHE chef du département de chimie à l'Université de M'sila.

Touts nos reconnaissances envers les personnages qui ont contribué de près ou loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction	01
Chapitre I. Etude bibliographique sur les électrolytes solides conducteurs protoniques	03
I.1. Généralité	03
I.1.1. Intérêt d'un électrolyte solide	03
I.1.2. Critères de choix d'un électrolyte solide ionique	04
I.1.3. Définition d'un électrolyte solide	04
I.2. Historique conducteurs protoniques solides.....	05
I.3. Classification des électrolytes solides conducteurs protoniques.....	08
I.3.1. Electrolytes solides cristallins.....	08
I.3.2. Electrolytes solides vitreux amorphes	09
I.3.3. Electrolytes solides composites.....	10
I.3.4. Électrolytes polymères.....	10
I.4. Les électrolytes solides conducteurs protoniques à base de PVA.....	11
I.5. Mécanismes de conduction protonique	13
I.5.1. Mécanisme de transport véhiculaire	15
I.5.2. Mécanisme de transport coopératif (ou de Grotthus).....	15
I.5.3. Conduction quasi-liquide.....	15
I.5.4. Comportement d'Arrhénius	16
I.5.5. Comportement de type volume libre (ou VTF).....	16
I.6. Application des électrolytes polymère à base de PVA	18
Chapitre II. Protocole expérimental.....	20
II.1. Préparation et caractérisations de l'électrolyte solide conducteur protonique.....	20
II.1.1. Préparation des films de complexes à base de PVA	20

II.1.2. Méthode de Caractérisation des complexes préparés.....	21
II.1.2.1. Diffraction des rayons X.....	21
II.1.2.2. Spectrométrie Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	23
II.1.2.3. Etude hygrométrique des échantillons.....	23
II.1.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	25
II.2. Réalisation des générateurs Zn/MnO ₂	29
II.3. Caractérisation électrochimique.....	31
II.3.1.Chronopotentiometrie.....	31
Chapitre III. Résultats et discussion.....	32
III.1.Caractérisation par DRX.....	32
III.2.Caractérisation par FTIR	33
III.3. Etude hygrométrique	34
III.4. Mesure de la conductivité électrique.....	36
III.5. Evolution de la conductivité ionique en fonction de l'humidité relative.....	37
III.6. Effet de la température sur la conductivité ionique	38
III.7. Etude électrochimique	40
III.7.1. Etude par chronopotentiométrie	40
III.7.2. Etude de la corrosion de l'électrode négative	42
Conclusion.....	43
Références.....	44

Introduction

Introduction

De nos jours, l'utilisation des batteries est omniprésente. Que ce soit dans les téléphones portables, microordinateurs portables, baladeurs mp3, mais aussi les véhicules électriques et hybrides, ainsi que pour le stockage des énergies renouvelables, elles sont devenues incontournables. Si les batteries font partie de la vie quotidienne, elles sont également en constante évolution. La demande exige des dispositifs toujours plus petits, plus légers, plus performants et plus fiables. S'il existe aujourd'hui plusieurs générations de batteries sur le marché permettant globalement de répondre à la demande, les plus prometteuses en termes de densité d'énergie pour relever ces défis sont les batteries au lithium. Néanmoins, Celles-ci souffrent de problèmes de sécurité et de coût excessif. Malgré que la plupart des contributions ont été faites avec des générateurs à base de Li^+ , les générateurs électrochimiques à électrolytes solides conducteurs protoniques peuvent être considérés comme une alternative effective, de faible coût, pour des applications des batteries à faible densité d'énergie.

Les électrolytes à base de polymères conducteurs protoniques ont attiré une attention considérable à travers le monde dans ces dernières années puisqu'ils peuvent réunir des propriétés électriques et mécaniques appréciables. De plus, Les complexes à base d'alcool polyvinylique (PVA) trouvent, dans ce domaine, une place de choix. En effet, le PVA est soluble dans l'eau et compatible avec de nombreux additifs minéraux (sels ou acides) et organiques qui peuvent lui conférer des propriétés électriques et mécaniques adéquates. Ainsi, l'association de ces additifs au PVA peut conduire à un électrolyte protonique à l'état solide approprié à l'utilisation dans le domaine des générateurs électrochimiques. Ceci peut être justifié par le fait que la matrice polymère assure de bonnes propriétés mécaniques alors que les additifs, acides ou bases, augmentent la concentration en mobile (H^+ , OH^-) et leur mobilité électrique qui règlent la valeur de la conductivité ionique de ce type de matériaux. Néanmoins, ces concentrations engendrent une corrosion des matériaux d'électrodes et des collecteurs de courant qui sont en contact avec l'électrolyte. Pour réduire cette corrosion, le polymère doit être associé à un sel, au lieu d'un acide ou d'une base, pour

maintenir le pH à une valeur proche de la neutralité (pH ~ 7). Ceci pourrait empêcher les réactions secondaires responsables à l'auto-décharge des cellules formées en utilisant ces électrolytes. Dans ce cadre, les sels d'ammonium NH_4X (X : NO_3 , CH_3COOH , $\text{SO}_4\dots$) sont les candidats de choix pour être associés au PVA et les complexes PVA- NH_4X (X : NO_3 , CH_3COO , H_2PO_4 , $\text{SO}_4\dots$) peuvent satisfaire ces exigences.

Cette étude sera représentée, en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les électrolytes solides conducteurs protoniques, le mécanisme de conduction protonique dans les électrolytes amorphes et les applications des électrolytes polymère à base de PVA.

Le deuxième chapitre comportera le protocole expérimental où il y est décrit : la préparation des échantillons, les techniques de caractérisation et le mode de préparation des générateurs utilisé dans l'étude électrochimique.

Le dernier chapitre décrit les principaux résultats de l'élaboration des différents complexes et leurs caractérisations par des méthodes physique, optique et électrochimique.

Enfin, une conclusion générale met en exergue les principaux résultats obtenus et dégage certaines perspectives pour la suite de ce travail.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les solides conducteurs protoniques

I. Etude bibliographique sur les électrolytes solides conducteurs protoniques

I.1. Généralités

I.1.1. Intérêt d'un électrolyte solide

Tout système électrochimique est constitué de trois éléments de bases : deux électrodes, une positive et une négative, séparées par un milieu diélectrique, isolant électronique mais conducteur ionique appelé "électrolyte". Selon l'état physique de cet électrolyte, les générateurs électrochimiques peuvent être classés en deux catégories : les générateurs classiques (à électrolyte liquide) et les générateurs à électrolyte solide désignés souvent par générateurs "tout-solide" [1,2].

Les premiers systèmes, contiennent généralement un électrolyte liquide et souvent aqueux, présentent de nombreux avantages notamment nous pouvons citer : la facilité de transport des ions dans la solution par diffusion, migration ou charge, ainsi que la grande capacité à fournir une densité de courant élevée. Néanmoins, l'état liquide de l'électrolyte engendre beaucoup d'inconvénients parmi lesquels : la température de fonctionnement est très limitée, la corrosion et la passivation des électrodes, la consommation du solvant par électrolyse lors de la recharge, les domaines de stabilité électrochimiques des électrolytes aqueux sont restreints; ce qui limite leur énergie massique et le court-circuit interne, les problèmes de sécurité liés aux risques en cas de fuite de l'électrolyte [1,2].

Le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte conducteur ionique à l'état solide constitue un des développements les plus notables de ces dernières années. En effet, Les principaux avantages des électrolytes solides dans les dispositifs de source d'énergie sont : une réduction des pertes irréversibles résultant des résistances internes élevées, une longue durée de vie, une haute densité d'énergie, la miniaturisation des appareils électroniques, la flexibilité de conception et la possibilité de fonctionnement du dispositif électrochimique à des températures relativement basses ou élevées. La diminution des résistances internes permet d'atteindre des taux de réduction élevés et de bonnes conditions de transport [3-5].

I.1.2. Critères de choix d'un électrolyte solide ionique

L'électrolyte joue un rôle clé dans la composition des générateurs électrochimiques puisque ses propriétés et plus particulièrement sa fenêtre de stabilité électrochimique, déterminent les matériaux d'électrodes pouvant être utilisés et du potentiel de la cellule, définir les températures d'utilisation, le besoin ou non d'un séparateur ainsi que le régime de charge/décharge. Il est donc nécessaire de mentionner les propriétés clés de l'électrolyte.

Un électrolyte solide doit impérativement regrouper un certain nombre de critères déterminants pour pouvoir être utilisé dans un dispositif électrochimique tel qu'une batterie, parmi lesquels nous pouvons citer [6-10] :

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

I.1.3. Définition d'un électrolyte solide

Un électrolyte solide, communément appelé conducteur ionique, est une substance qui conduit l'électricité, exclusivement, par le mouvement des ions mobiles tels que : Ag⁺, Cu⁺, Li⁺, Na⁺, O²⁻, H⁺etc.

Parmi ces conducteurs ioniques solides, les conducteurs protoniques occupent de nos jours une place de choix car elles permettent d'obtenir un bon compromis entre une bonne conductivité qui est de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-3} S cm⁻¹ à température ordinaire et une stabilité satisfaisant à l'atmosphère ambiante.

Un conducteur protonique solide, est un matériau solide cristallin ou amorphe, qui permet le passage du courant électrique à travers le matériau exclusivement par le mouvement des protons, H^+ [11] ou par des espèces polyatomiques comprenant l'hydrogène, telles que H_3O^+ , OH^- ou NH_4^+ [12,13]. Ces composés placés entre deux électrodes et soumis à un champ électrique sont susceptibles de transférer électrochimiquement de l'hydrogène de l'anode vers la cathode.

I.2. Historique des conducteurs protoniques solides

L'existence de proton dans les solutions solides n'est pas une idée nouvelle et les premières études remontent à la fin du XIXe siècle avec les travaux de Ayrton qui a remarqué que la glace conduisait l'électricité, lors de l'étude de la conductivité électrique des monocristaux de glace [14,15]. En 1938, Beintema a mentionné pour la première fois, un ion itinérant dans un composé inorganique, l'hydrogénophosphate d'uranyle ($HUO_2.PO_4 \cdot nH_2O$ noté par l'abréviation : HUP) [16]. "Ces ions devraient ainsi être considérés comme de vrais ions vagabonds". C'est une phrase de Beintema qui évoque la notion d'«état quasi-liquide» des ions H^+ dans un HUP [17]. Cependant, ce n'est que dans les années 1950 que l'étude des conducteurs protoniques solides a commencé sérieusement: l'étude fondamentale de Bjerrum sur la conductivité de la glace qui a ouvert la voie en 1952 [15]. Plus tard, Eigen et al. ont discuté la conductivité protonique des cristaux de glace en 1964 [18]. Néanmoins, ces travaux de recherches étaient des études fondamentales et les matériaux ne pouvaient encore être considérés que comme des curiosités de laboratoire.

Depuis la découverte de l'hydrogénophosphate d'uranyle, de nombreux matériaux conducteurs protoniques solides inorganiques ont été rapporté avec une conductivité protonique suffisamment élevée. Parmi les quels nous pouvons citer : les sulfates acides comme le l'hydrogénosulfate de césium ($CsHSO_4 : CsH$) [19] l'hydrogénophosphate de zirconium, en 1968, par Alberti et al. [20] et l'alumine bêta protonique ($H_3O^+ \beta-Al_2O_3$), en 1972, par Kummer et al [22]. De plus, les gels d'oxyde contenant de l'eau présentent presque toujours une certaine conductivité protonique [21]. Cependant, à l'exception du zirconium, la conductivité protonique de ces matériaux est limitée au dessous de 200°C.

Dès les années 1980, un nombre important de matériaux solides très variés, qu'ils soient minéraux et organiques, amorphes ou cristallins, faisant preuves de conduction protonique élevée ont été rapportés et utilisés en tant qu'électrolyte dans des systèmes électrochimiques "tout solide". Parmi les lesquels on distingue :

- Les hétéropolyacides tels que : l'acide silicotungstique ($H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$: SiWA), phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$: PMoA), et phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$: PWA) [23], où le maximum de la conductivité protonique de ce dernier est observé à une température ambiante pour la phase hydratée à $29H_2O$ [23,24].

- Les oxydes de type pérovskites : qui se présentent sous une structure ABO_3 , tels que ($BaCeO_3$, $SrCeO_3$, $CaTiO_3$,...ect.) [25,26]. La majorité des composés utilisés en électrolyse à oxyde solide sont de type pérovskite. La première application de ce type de structures comme électrolyte solide remonte à 1981 par Iwahara et al. [27]. Ces auteurs ont été les premiers à montrer que les matériaux de type $SrCeO_3$ ou $BaCeO_3$ présentaient une conductivité protonique suffisante en présence de vapeur d'eau [28]. Ces pérovskites représentent actuellement les matériaux les plus adaptés en tant qu'électrolyte solide pour pile à combustible à membrane céramique et à conduction protonique (PCFC).

Au cours des 15-20 dernières années, un grand nombre d'autres matériaux à haute conductivité protonique a été étudié. On peut citer les pyrochlores ($La_2Zr_2O_7$) [29,30], les oxydes de terres rares Ln_2O_3 [31], ainsi que des dérivés de brownmillerite $Ba_2In_2O_5$ [32,33]. Bien que la stabilité de ces composés soit généralement bonne, leur conductivité protonique se situe entre 10^{-3} et 10^{-2} $S \cdot cm^{-1}$ à $600^\circ C$. [34]. Plus tard, les oxydes à structure pérovskite, tels que les cérates et les zirconates, sont communément reconnus comme les matériaux céramiques conducteurs protoniques de référence dans la littérature [35].

- Les complexes à base de polymère : Les premières études sur les électrolytes solides polymères conducteurs protoniques (SPE) remontent à Poinson en 1989 [36], il a proposé la première batterie protonique "tout-solide" et des résultats encourageants ont été trouvés.

Le développement de nouveaux polymères conducteurs protoniques pour diverses applications électrochimiques suscite un intérêt croissant. Des complexes à base de polymères tels que le polyoxyde d'éthylène (POE) dopé par KOH ou par NH_4ClO_4 [2] et l'alcool polyvinylique (PVA) dopé par KOH [37-40] ou par des acides forts (H_2SO_4 , H_3PO_4 , PWA...etc.) [23,31,41-44] se sont avérés posséder des conductivités protoniques élevées à la fois dans les états déshydraté et hydraté [33,45-47]. Cependant, il existe encore certaines limitations sur les propriétés électrochimiques et l'absorption d'eau dans les polymères conducteurs protoniques, en particulier à des températures élevées. La plupart des efforts ont été dirigés pour développer un polymère amorphe de conductivité protonique élevée, à température ambiante, avec de bonnes propriétés mécaniques, optiques et thermiques. Récemment, plusieurs groupes de recherches ont étudiés des complexes à base de polymères (plastifiés et non-plastifiés) et de sels minéraux tels que : PEO dopés par NH_4ClO_4 -PC (carbonate de propylène) [48], $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ [49], NH_4HSO_4 - SiO_2 [50] et par Chitosan- NH_4NO_3 -EC (carbonate d'éthylène) [51], et le PVA dopés par $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ [52], NH_4NO_3 [52]. En effet, Les générateurs électrochimiques protoniques à électrolytes polymère associés aux sels minéraux sont plus appropriés aux applications qui nécessitent une faible densité de courant telles que : les montres [48], les capteurs, etc. Kadir et al. [53] ont utilisés récemment un électrolyte protonique solide à base de chitosan et PVA plastifié. Le mélange de ces deux polymères forme un complexe très amorphe lorsqu'il est complexé par un sel tel que : NH_4NO_3 et montre une conductivité ionique élevée. Le générateur électrochimique ainsi étudié a montré une puissance élevée (9.47 mW cm^{-2}) et une meilleure rechargeabilité comparativement aux systèmes de même type.

D'autre part, le polymère le plus étudié et utilisé comme électrolyte protonique des piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) est un polymère perfluorosulfoné de type "Nafion" [54,55]. Ce dernier possède dans sa structure polymérisée des groupements acides échangeurs de protons, d'où leur nom : Proton Exchange Membrane (PEM). Généralement des terminaisons $-\text{SO}_3\text{H}$ ou COOH [56-58], permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode. Ainsi, cette membrane présente une conductivité protonique élevée de l'ordre de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ dans les meilleures conditions [59], une grande stabilité électrochimique et une bonne tenue mécanique. De plus, il peut être mis en solution, ce qui est un point important pour la fabrication des électrodes pour PEMFC [60]. Cependant, le Nafion n'est pas adapté

pour un fonctionnement à une température supérieure à 80 °C [61,62]. Une des principales raisons est la difficulté à maintenir un taux d'hydratation homogène et suffisant dans la membrane au-delà de cette température lors du fonctionnement en pile [63,64]. La déshydratation entraîne la diminution de la conductivité protonique et donc une baisse des performances en pile à combustible. Une autre raison est la diminution du module de conservation du Nafion [65,66] à partir de sa température de transition vitreuse (70 °C [67]) et au fluage des chaînes au-delà de cette température. Enfin, la perméabilité du Nafion aux gaz augmente avec la température réduisant alors ses performances. Afin de pallier ces problèmes, de nombreuses autres membranes ont été développées comme alternatives. En effet, Les polymères sulfonés non fluorés, aliphatiques et/ou aromatiques, sont très souvent présentés comme alternatives aux PFSA [68,69].

I.3. Classification des électrolytes solides conducteurs protoniques

Les conducteurs protoniques solides peuvent être classés, selon la structure et les propriétés physiques, en quatre grandes catégories : les électrolytes cristallins, les électrolytes vitreux amorphes, les électrolytes composites et les électrolytes polymères [70,71]. Les trois premiers types d'électrolytes solides sont brièvement passés en revue, tandis que les électrolytes polymère sont largement discutés puisque la présente mémoire portant principalement sur ces électrolytes.

I.3.1. Electrolytes solides cristallins :

Jusqu'à présent, les principaux électrolytes solides conducteurs protoniques étudiés et qui trouvent un intérêt considérable sont des minéraux cristallins. Ces derniers sont caractérisés par une conduction protonique élevée, parmi eux nous citons à titre d'exemple :

- L'hydrogénophosphate d'uranyle tétrahydraté ($\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), qui possède une conductivité de $4 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante d'après Shilton et al [72].
- Les hétéropolyacides qui sont les solides les plus conducteurs parmi les électrolytes minéraux à une température proche de l'ambiante tels que : l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et l'acide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), qui présentent la meilleure conductivité électrique, à température ambiante, parmi les électrolytes inorganiques solides; leur conductivité peut atteindre $0,18 \text{ S cm}^{-1}$ pour la phase hydratée à 29 H_2O [23].

- Les oxydes hydratés comme $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dont les valeurs de conductivité, à la même température $30\text{ }^\circ\text{C}$, sont respectivement $3.0 \cdot 10^{-4}$ et $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ d'après England et al [73].
- Les oxydes anhydres comme les pérovskites : les matériaux pérovskites de composition de type BaCeO_3 et SrCeO_3 possèdent des valeurs de conductivité protonique élevées, de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C pour $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sous atmosphère d' H_2 humide [74,75] et $3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$ en atmosphère réductrice sèche pour $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ [76] respectivement.
- Les sels hydratés comme $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dont les valeurs de conductivité, à la même température 25°C , sont respectivement $2.0 \cdot 10^{-5}$ et $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [77,78].

Ces matériaux minéraux présentent de bonnes propriétés électriques et trouvent une grande importance en tant que nouveaux matériaux d'électrolyte des systèmes électrochimiques "tout-solide"[24,74,75,79-81]. Cependant, les applications des matériaux hydratés comme le PWA sont limitées du fait que leur conductivité est extrêmement sensible à l'humidité relative de l'atmosphère environnante. D'autre part, ces composés étant très hygroscopique; il se solubilise à hautes humidités relatives dans l'eau absorbée [82,83]. De plus ces matériaux minéraux rigides sont difficiles à mettre en œuvre, et leurs interfaces (contacts électriques et ioniques) avec des électrodes solides sont de mauvaise qualité. Alors que, les matériaux anhydres présente l'inconvénient de ne fonctionner qu'à températures élevées de l'ordre de 400°C ; à température ambiante leur conductivité chute de manière dramatique [74,76].

I.3.2. Electrolytes solides vitreux amorphes :

Les conducteurs protoniques vitreux, de structures amorphes, forment une classe importante parmi les conducteurs protonique solides. L'état amorphe de ces derniers engendre un nombre important de sites disponibles pour accueillir les ions mobiles dans ces électrolytes et par conséquent la conductivité protonique augmente.

Plusieurs composés minéraux vitreux montrent une conduction protonique élevée et peuvent être utilisés dans de nombreux dispositifs électrochimiques avec électrochimiques avec des densités de courant élevées (électrolyseur, batteries), comme le $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, qui possède une conductivité de $2.0 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante [84]. Alors que, quelques composés minéraux vitreux montrent une conduction protonique faible, tels que : $\text{BaO-P}_2\text{O}_3$ [85] et $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ [86], qui présentent une

conductivité de l'ordre de $\sim 10^{-9}$ S cm⁻¹ à 144 °C. Ces composés sont utilisés dans nombreux dispositifs électrochromiques qui nécessitent une faible densité de courant comme les capteurs et les montres.

I.3.3. Electrolytes solides composites :

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs.

Les électrolytes solides composites sont des systèmes polyphasiques (généralement biphasiques) finement dispersés. Cette nouvelle classe de matériaux a suscité un énorme intérêt technologique ces dernières années. Ces électrolytes composite peuvent être minéraux telques : RbHSO₄-SiO₂ et CsHSO₄-SiO₂ qui présentent les valeurs de conductivité protonique de $2.0 \cdot 10^{-5}$ et $1.0 \cdot 10^{-4}$ S cm⁻¹ à 80°C respectivement d'après Ponomareva et al. [87] ou organiques à base de polymère telques : PEO-NH₄I-Al₂O₃ et PEO-NH₄SCN-SiO₂ qui présentent les valeurs de conductivité protonique de l'ordre de $\sim 10^{-4}$ à 70 °C [88,89].

I.3.4. Électrolytes polymères :

L'utilisation des électrolytes polymères est une voie prometteuse pour éviter les problèmes liés aux électrolytes solides minéraux. Ces électrolytes sont principalement des polymères qui contiennent des sels, des acides, des liquides organiques etc., qui fournit des ions (H⁺) à la matrice polymère isolante.

Dans ces dernières années, les électrolytes polymères solides (SPE) ont attiré une attention considérable à travers le monde pour leurs diverses applications possibles dans le domaine de l'électrochimie tel que : le stockage d'énergie électrique, la conversion de l'énergie et le contrôle de l'environnement. Ces matériaux sont utilisés essentiellement dans les super condensateurs, les piles à combustible, les batteries, les capteurs, etc. [18-21]. En effet, ces électrolytes polymères solides présentent plusieurs avantages désirables par rapport à leurs homologues liquides tels que : la possibilité de formation des films minces, les propriétés mécaniques, en particulier la flexibilité du design, la possibilité de miniaturisation et le pouvoir de former des contacts électrode/électrolyte adéquats [22,90,91].. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient

d'avoir une conductivité ionique relativement faible à température ambiante ce qui limite leur utilisation dans les systèmes électrochimiques grand public [92].

Récemment, de nombreux efforts ont été dirigés pour développer un polymère amorphe avec une conductivité protonique élevée à température ambiante ainsi que de bonnes propriétés mécaniques, optiques et thermiques. Les matrices les plus étudiées dans ce domaine sont : le poly (oxyde de propylène) : PPO, PEO et le PVA car elles permettent d'obtenir un bon compromis entre conductivité ionique et tenue mécanique. En effet, Les propriétés électrique ces polymères ont été améliorées par l'ajout d'un dopant (acides, bases, sels minéraux). De nombreux exemples ont été étudiés avec succès, parmi eux nous pouvons citer : PEO dopé par (KOH [92], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [93], NH_4SCN [94], NH_4HSO_4 [95] et PVA dopé par H_3PO_4 [96], H_3PO_4 -PEG [97], PVA- H_3PO_4 [92], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4SCN [66] et par NH_4NO_3 [30,98,66].

I.4. Les électrolytes solides conducteurs protoniques à base de PVA

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

L'alcool polyvinylique est un hydroxypolymère formé d'une chaîne principale de carbone attachée au groupement hydroxyle $(\text{CH}_2\text{-CH-OH})_n$ [99,100] (Figure I.1). Ces groupements OH peuvent être la source de liaisons hydrogènes engendrant la formation de complexes du polymère avec des sels ou des acides minéraux [101-104]. Ces complexes sont susceptibles d'avoir une conductivité ionique nettement supérieure à celle du polymère pur.

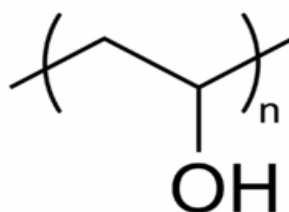


Figure I.1. Structure de PVA [100].

La conductivité ionique des complexes à base de PVA est assurée principalement par la phase amorphe contrairement à la phase cristalline qui reste très faiblement conductrice. Le caractère amorphe produit une conductivité ionique élevée à cause de la relaxation structurale locale et au mouvement segmental de la chaîne du polymère [105,32].

Le PVA est mauvais conducteur; sa conductivité, à sec, est évaluée entre 10^{-10} et 10^{-14} S cm⁻¹ [106,107]. Cette conductivité est très insuffisante pour une éventuelle utilisation du PVA pur en tant qu'électrolyte des cellules électrochimiques "tout-solide".

Les propriétés électriques du PVA peuvent être améliorées convenablement par l'addition de dopants (acides, bases, plastifiant ou sel). Des efforts énormes ont été consacrés pour augmenter la conductivité ionique du PVA. La méthode la plus largement utilisée dans la littérature est basé sur le dopage du PVA par : acide ou base [92]. En effet, ce dopage a pour but d'augmenter la concentration en ion mobile (H⁺, OH⁻). Ainsi, l'ajout d'un plastifiant telques (PEG, EG) dans un système d'électrolyte polymère s'avère être également l'approche la plus simple pour la modification de la flexibilité de la chaîne et des interactions de chaîne polymère-polymère [37,108]. Cela améliorera le mouvement segmentaire dans le polymère en créant un volume libre. Par conséquent, les ions peuvent migrer plus facilement, ce qui augmentera à son tour la conductivité ionique [109].

D'autre part, dissoudre un sel dans une matrice de polymère est une méthode parmi autre pour obtenir un électrolyte amorphe. Ainsi, Les propriétés électriques des polymères peuvent être convenablement modifiées par addition de sels [110-113]. Plus récemment, les sels d'ammonium sont considérés comme étant d'excellents donneurs de proton à la matrice polymérique. Le transport protonique dans ces électrolytes polymères est généralement dû au mouvement de groupes tels que H⁺, NH₄⁺, H₃O⁺, OH⁻, ... ect. En plus du mouvement des protons, la conductivité a également été associée aux mouvements segmentaires de la chaîne polymère [114,115]. Néanmoins, une étude bibliographique détaillée a révélé que jusqu'à présent, le PVA complexé avec des sels d'ammonium est moins utilisable, relativement par rapport aux autres additifs (acides et KOH), dans le domaine des électrolytes polymères conducteurs protoniques

[116]. Malgré ça, les sels d'ammonium sont largement utilisés dans les électrolytes polymères conducteurs par proton [117].

De nombreuses études montrent que les sels d'ammonium ayant de faible énergie réticulaire avec des anions ayant une large taille comme SCN^- , I^- , CF_3SO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- ,...ect. pourrait être utilisé comme dopants pour former avec le PVA des électrolytes polymères de conductivité ionique élevée [118]. En effet, différents sels d'ammonium ont été ajoutés au PVA pour augmenter sa conductivité protonique. Parmi ces sels on peut citer : NH_4NO_3 [119,120,121], $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ [119], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [119], $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [119], $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [118,119], NH_4SCN [118], $\text{NH}_4\text{CF}_2\text{SO}_3$ [118], NH_4ClO_4 [118] et TEAC (pour tetraethyl ammonium chloride) [122]. Pour ces complexes binaires, les valeurs maximales de la conductivité protonique sont de $7.5 \cdot 10^{-3}$ et $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ obtenues respectivement pour les complexe $\text{PVA}_{0.8}-(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0.2}$ [121] et $\text{PVA}_{0.33}\text{-TEAC}_{0.67}$ [122] à température ambiante.

Le choix du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) comme sel de dopage est dû à sa faible énergie réticulaire de $648,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ par rapport à d'autres sels d'ammonium tels que : l'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4 = 703,1 \text{ kJ mol}^{-1}$), le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1754,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), phosphate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 = 3443,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [119,121].

1.5. Mécanismes de conduction protonique

Il est connu que le mode de transport dans les électrolytes solides polymères diffère de celui qui existe dans les électrolytes liquides ou solides conventionnels. Ainsi, malgré les nombreux travaux effectués sur les conducteurs protoniques, les mécanismes de conduction restent encore peu connus. Toutefois, nous pouvons rappeler les modèles les plus développés pour cette conduction: Conduction quasi-liquide, transport de type Grotthuss et transport véhiculaire.

Bien que le mécanisme de transport soit encore incertain dans les électrolytes à base de polymère, il est intéressant de connaître les facteurs influençant la conduction protoniques dans ce type électrolytes. De manière générale, la concentration du porteur de charge mobile, la teneur en eau absorbée (taux d'hydratation), la température, ...ect sont parmi les facteurs les plus souvent avancés pour expliquer les variations de conductivité protonique dans les complexes polymères [61-66,92]. En effet, D'après les

travaux de la littérature, les meilleures valeurs de la conductivité ionique ont été obtenues sur un matériau à HR élevée ou bien à température élevée [67,92].

Certains auteurs montrent que la conductivité du polymère tel que le PVA est liée à sa teneur en eau absorbé [31,54, 67,92]. Afin d'expliquer la dépendance de la conductivité ionique en fonction de l'état de d'hydratation de ce polymère, divers mécanismes de transport protonique ont été proposés. Généralement, une compétition entre un transport de type Grotthuss et un mécanisme de transport véhiculaire est considéré. D'autre part, certains auteurs ont aussi montré que la conductivité dépend fortement de la température ainsi plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les évolutions de la conductivité ionique en fonction de la température parmi les quels nous pouvant citer le Comportement d'Arrhénius et le Comportement de type volume libre (ou VTF). Ces mécanismes sont brièvement décrits ci-dessous :

La conduction protonique nécessite des donneurs de charges (typiquement des acides) et des accepteurs de protons, c'est-à-dire des porteurs des charges (typiquement des bases). En effet, dû à son fort pouvoir polarisant, le proton ne peut pas diffuser librement au sein d'une matrice solide ou d'un électrolyte solide. Le coefficient de diffusion du proton D_{H^+} déterminé à partir des mesures de conduction, peut être distingué du coefficient de diffusion des porteurs de charges D_p . Généralement dans le PVA comme dans d'autres polymères conducteurs protoniques, une compétition entre un transport de **type Grotthuss** et un mécanisme de **transport véhiculaire** est considérée (Figure I.2).



Figure I.2 : Mécanisme de transport protonique : a) Mécanisme de transport coopératif (ou de Grotthuss) et b) Transport véhiculaire [123].

I.5.1. Mécanisme de transport véhiculaire [124]

Au cours du mécanisme de **transport véhiculaire**, les protons se déplacent entourés d'un nombre variable de porteurs/accepteurs. C'est l'entité H_3O^+ qui migre alors à travers le matériau. Le coefficient de diffusion du proton ($D_{\text{H}^+} \sim D_{\text{P}}$). La contre-diffusion des accepteurs non protonés définit le courant de transport de charges.

Ce modèle est donc essentiellement caractérisé par : la conductivité du véhicule porteur de protons, la diffusion de la molécule neutre et l'énergie de liaison du proton véhiculé [39].

I.5.2. Mécanisme de transport coopératif (ou de Grotthus)

Dans ce mécanisme [125] les protons passent directement d'un porteur à l'autre qui devient alors alternativement donneurs et accepteurs. Le transport des charges (protons) se fait sans diffusion des porteurs. Le coefficient de diffusion du proton D_{H^+} est supérieur au coefficient de diffusion des porteurs de charges D_{P} ($D_{\text{H}^+} \gg D_{\text{P}}$). Ce mécanisme nécessite la réorientation des espèces par rotation et la destruction de liaisons hydrogènes. La prédominance de l'un ou de l'autre de ces mécanismes est déterminée par les valeurs respectives de la fréquence de saut du proton le long d'une liaison hydrogène, de la vitesse de rotation des porteurs et de leur coefficient de diffusion [126]. Typiquement, l'énergie d'activation associée au transport véhiculaire est autour de 0,1 eV tandis que dans le cas du transport coopératif cette énergie est plus importante et est autour de 0,4 eV [127].

I.5.3. Conduction quasi-liquide

La conductivité de type quasi-liquide a été utilisée en particulier pour décrire le comportement électrique d'un matériau très hydraté [128] ou de composés très mal cristallisés en équilibres avec une matrice liquide [129]. Dans ce modèle, le transport de charges est plus assuré par la surface des grains ou par le liquide séparant les cristallites que par le composé lui-même.

Ce type de modèle amène à évoquer la conduction surfacique et sa dépendance de l'humidité. Sur un plan historique, on peut constater que ce problème a été étudié de façon assez importante dans les années 50 sur les composés hydrogénés et en particulier sur les aluminosilicates. Ce n'est que plus tard qu'un certain nombre de

travaux [130] ont remis en cause l'existence même d'une conduction protonique volumique dans certains matériaux, faisant appel à une conduction de type surfacique ou quasi-liquide. Les gels, les argiles et certains oxydes hydratés comme $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présentent également un transport liquide [128,131].

I.5.4. Comportement d'Arrhénius

Les phénomènes de transport de matière, à l'origine de la conduction ionique, sont généralement très dépendants de la température. Le modèle le plus simple reliant la conductivité à la température limite le mécanisme de conduction à un mécanisme de saut d'une espèce chargée d'un site à l'autre, ce qui conduit à une loi de type Arrhénius [132]. Cette évolution est exprimée par la relation I.1 :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots \text{I.1}$$

Avec : E_a l'énergie d'activation,

R la constante des gaz parfaits,

T la température absolue

σ_0 un facteur pré-exponentiel fonction de la température dans le cas général.

Cette expression souvent évoquée pour la conduction dans les verres (en dessous de leur température de transition vitreuse) ne permet pas de rendre compte parfaitement de l'évolution de la conductivité avec la température pour nombres d'électrolytes tels que les électrolytes polymères à l'état amorphe, les liquides ioniques et les électrolytes liquides. Dans ce contexte, d'autres lois comme la loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) ont été décrites.

I.5.5. Comportement de type volume libre (ou VTF)

Cette loi est une relation empirique développée par Vogel Tamman et Fulcher pour décrire la viscosité des liquides surfondus. Cette expression empirique a été reprise en 1959 par Cohen et al. [133], en faisant intervenir la notion de volume libre. La mobilité des ions n'est plus un processus activé mais résulte de la redistribution du volume libre. Les électrolytes liquides [134], les gels [134], les liquides ioniques [135], les verres (au-dessus de leur température de transition vitreuse) [136] et les polymères

(au-dessus de leur température de fusion) [100] ont une variation de leur conductivité en fonction de la température qui suit cette loi de Vogel-Tamman-Fulcher [137] :

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R(T-T_0)}\right) \dots\dots\dots \text{I.2}$$

Avec : σ_0 le facteur pré-exponentiel ($\text{S.m}^{-1}.\text{K}$)

E_a la pseudo énergie d'activation (J.mol^{-1}),

T la température,

T_0 la température idéale de transition vitreuse (K).

La température idéale de transition vitreuse, T_0 , correspond à la température où s'annule le volume libre. Non mesurable expérimentalement, elle est associée à la température de transition vitreuse de manière empirique par la relation suivante :

$$T \approx T_g \pm 10\text{K} \dots\dots\dots \text{I.3}$$

Avec : T_g la température de transition vitreuse

Souquet et al. [137] ont associé les paramètres empiriques de cette loi à des paramètres physiques en définissant le facteur pré-exponentiel et la pseudo énergie d'activation, selon les équations :

$$A_\sigma = \frac{n e^2 l}{6} \sqrt{\frac{8}{\pi m K_b}} \dots\dots\dots \text{I.4}$$

Avec : n la concentration ionique (atome.cm^{-3}), e la charge élémentaire ($1,6.10^{-19}$ eV), l le déplacement ionique de l'espèce (cm) et m la masse de l'ion.

$$E'_\sigma = \frac{R V_f^*}{\sigma V_0} \dots\dots\dots \text{I.5}$$

Avec : V_f^* le volume libre local nécessaire au déplacement de l'espèce ionique, V_0 le volume critique de l'espèce ionique qui se déplace autour de sa position d'équilibre pour $T = T_0$, α le coefficient d'expansion thermique du volume libre.

Le déplacement local d'un ion solvaté se fait en plusieurs étapes. Un transfert local du volume libre permet un déplacement du cation jusqu'à un site de solvation voisin sans échange d'énergie. Le cation se déplace et le volume libre est redistribué.

D'après la loi VTF, trois paramètres ont une influence sur la conductivité ionique : la température idéale de transition vitreuse, la pseudo énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Ainsi, pour avoir des conductivités ioniques les plus élevées possible, il faut :

- une pseudo énergie d'activation la plus faible possible,
- une température idéale de transition vitreuse la plus basse possible, donc un T_g le plus bas possible,
- un facteur pré-exponentiel le plus élevé possible qui est corrélé à une concentration en ions libres et à une mobilité des ions élevée donc pour un électrolyte peu visqueux et qui permet une bonne dissociation des ions.

I.6. Application des électrolytes polymère à base de PVA

Idéalement, pour construire un dispositif électrochimique, le matériau de construction doit être simple à synthétiser, peu coûteux à produire et ne pas être propice à produire des rejets toxiques lors de sous-réactions.

Comme mentionné précédemment, Les électrolytes à base de polymères tel que le PVA possèdent de nombreuses qualités intrinsèques par rapport aux autres types de matériaux conducteurs protoniques solides tels que : la possibilité de formation des films minces, les propriétés mécaniques, en particulier la flexibilité du design, la possibilité de miniaturisation et le pouvoir de former des contacts électrode/électrolyte adéquats [92,138,139]. Ainsi, le PVA est un polymère bon marché [138,140] et par conséquent le coût de fabrication de tout dispositif électrochimique à base de PVA peut être réduit. De plus, les électrolytes solides à base de PVA présentent un bon compromis en terme de stabilité chimique et de conductivité protonique [92,140,138]. Ces propriétés en font ces électrolytes polymère un bon candidat potentiel d'être utilisé dans les différentes applications électrochimiques tels que : les batteries au lithium [138,141], les batteries Zn/AgO [142] les batteries zinc-nickel [143,144], les batteries nickel-MH [145] et dans les condensateurs [144]. Quelques exemples des électrolytes polymères conducteurs protoniques à base de PVA ainsi que leurs applications dans des dispositifs électrochimiques sont regroupés sur le tableau I.1 :

Tableau I.1 : Exemples de dispositifs électrochimiques basés sur des électrolytes polymères à base de PVA

Composition électrolytique	Application	Référence
PVA-H ₂ SO ₄ -H ₂ O	Condensateur de double couche électrique (EDLC)	[146]
PVA-KOH-H ₂ O		[147]
PVA-H ₃ PO ₄	Pile à combustible	[138,148]
	Condensateurs électrochimiques (EC)	[149]
PVA-Acide sulfosuccinique (SSA)	Pile à combustible	[122,138]
PVA-PWA-SiWA	Capteurs	[150]
PVA-PWA-H ₃ PO ₄	Pile Zn/MnO ₂	[92]
PVA-EG-H ₃ PO ₄		[31]

Ces dernières années, de nombreuses études ont été montrées que les électrolytes solides à base de polymère dopés aux acides inorganiques (H₂SO₄, H₃PO₄, PWA, ...) présentent des propriétés électriques et mécaniques convenables et à moindre coût [31,41,92,152]. Néanmoins, ils souffrent d'une dégradation chimique et d'une intégrité mécanique et par conséquent une instabilité électrochimique de la cellule en particulier de l'électrode négative ce qui limite probablement leurs performances. En effet, Gharnout et al. [31] ont confirmé que la quantité d'acide associé au PVA influence négativement sur la stabilité des cellules électrochimiques et de leurs performances.

Pour évaluer cet effet, un second complexe, qui est presque neutre et peut être non corrosif, peut constituer une solution rationnelle. En effet, le système dopé au sel d'ammonium est le plus préféré pour les applications pratiques. Dans ce domaine, les complexes PVA-NHNO₃ sont des candidats potentiels comme matériaux d'électrolyte conducteur protonique pour générateurs électrochimiques Zn/MnO₂ "tout-solide".

Chapitre II

Protocole Expérimental

II. Protocole expérimental

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

II.1. Préparation et caractérisations de l'électrolyte solide conducteur protonique

II.1.1. Préparation des films de complexes à base de PVA

Les complexes à base de PVA ont été préparé selon la même procédure décrite dans [31,92]: en premier, à 80 ml d'eau distillée bouillante, une masse appropriée d'alcool polyvinylique (PVA : de type prolabo et de poids moléculaire moyen 72.000) est ajoutée. Le mélange est chauffé à 80°C sous agitation rigoureuse, pendant presque 24h, jusqu'à la dissolution totale du PVA. Une fois que le PVA est complètement dissout, une quantité appropriée du sel nitrate d'ammonium (NH₄NO₃ : de type prolabo et de poids moléculaire moyen 80.04 g mol⁻¹) est ajoutée à la solution précédente. Le pourcentage de NH₄NO₃ dans le complexe varie de 0 à 50 wt.% avec un incrément de 10 wt%.

Le mélange est ensuite chauffé à 80°C jusqu'à l'obtention d'un gel très visqueux de sorte que le liquide restant représente environ 20% de son volume initial. Le gel obtenu est étalé sur une surface lisse et plane d'un porte échantillon cylindrique afin d'obtenir, après séchage à l'air libre pendant quelques jours, des films homogènes ayant des épaisseurs comparables.

Après séchage à l'air libre pendant plusieurs jours, l'épaisseur de chaque film est déterminée à l'aide d'un pied à coulisse avec une précision de $0,2 \pm 0,005$ mm. Les films ainsi obtenus sont coupés en tant qu'échantillons circulaires de diamètre de 13 mm, et par la suite, ils sont conservés dans des conditions appropriées à leur utilisation.

II.1.2. Méthode de Caractérisation des complexes préparés

Les différents complexes préparés ont été caractérisés par Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Infra Rouge (FTIR) et par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Ainsi, pour l'interprétation des résultats de la caractérisation électrique des complexes étudiés, une caractérisation hygrométrique de ces échantillons s'est avérée indispensable.

II.1.2.1. Diffraction des rayons X

a) Principe

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation très largement utilisée en chimie du solide pour l'identification et la résolution de la structure des phases en présence dans un échantillon polycristallin de type poudre ou massif, qui utilise les propriétés de diffusion des rayons X de la matière [151].

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 permettent l'obtention des informations sur les structures des matériaux.

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 photons X-électrons, les interactions photons-noyaux sont négligeables [153].

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

$$E = \lambda h.c..... \text{II.1}$$

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

Loi de Bragg

Bragg proposa une explication simple 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. C'est-à-dire : $\delta = n\lambda$

Où δ est la différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins et λ est la longueur d'onde du rayon X incident θ (figure II.1).

$$\delta = BC + CD = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots II.2$$

On a
$$\delta = n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots II.3$$

Pour $n = 1$, on retrouve la relation de Bragg $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots II.4$

avec : d_{hkl} : distance interréticulaire,

n : ordre de la diffraction,

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

θ : angle d'incidence des rayons X.

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

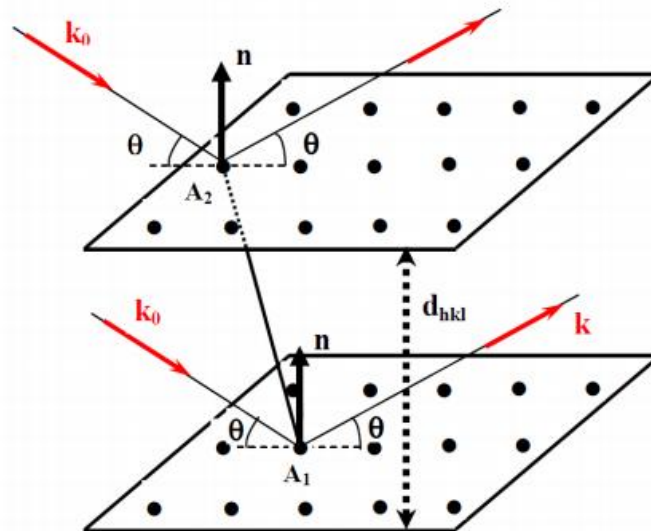


Figure II.1: Diffraction des rayons X sur les plans $(hkl)^2$ [153].

b) Conditions d'enregistrements

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

II.1.2.2. Spectrométrie Infra Rouge à Transformer de Fourier (FTIR)

a) Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule ayant un moment dipolaire permanent ou induit. C'est la création d'états excités vibrationnels dans la molécule (sous l'effet d'un rayonnement absorbé) qui est la cause de l'émission infra rouge, caractéristique de la nature des liaisons atomiques. Son intérêt réside dans le fait que chaque spectre constitue une signature caractéristique des fonctions chimiques présentes dans les échantillons analysés. Le domaine spectral correspondant aux énergies de vibration des molécules se situant entre 2,5 et 25 μm (nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1}), l'absorption d'un rayonnement IR dans cette gamme de longueur d'onde affecte les niveaux énergétiques inter-atomiques. Il s'en suit l'apparition de différentes bandes d'absorption, chacune d'elles associée à un mode de vibration donné. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques, permettant d'identifier les fonctions présentes au sein de ce matériau [154].

b) Conditions d'enregistrements

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

II.1.2.3. Etude hygrométrique des échantillons

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

L'humidité relative HR est calculée théoriquement comme suit :

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

Où ρ_V et ρ_{VS} sont, respectivement, les masses volumiques de la vapeur et de la vapeur saturante et P_V et P_{VS} représentant respectivement, les pressions partielles de la vapeur d'eau et de la vapeur saturante. Dans la mesure où l'on se limite à des températures inférieures à 90°C, on peut considérer que les valeurs de d_V et d_{VS} sont égales à 3% près [155]. 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 :

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

La pression de vapeur d'eau en équilibre au-dessus d'une solution saturée de sels minéraux ou d'une solution d'acide sulfurique est parfaitement déterminée par la concentration de ces solutions. Le tableau suivant (tableau II.1) regroupe les solutions utilisées pour imposer les humidités relatives nécessaires à l'étude de l'effet d'hydratation des différents matériaux dans cette partie et dans le reste de la thèse. De plus, les valeurs réelles de ces humidités relatives sont contrôlées à l'aide d'un thermo hygromètre de type H270 avec une précision de $\pm 3\%$.

Tableau II.1: Humidités relatives au-dessus des solutions saturées de sels minéraux [157,158].

Solution	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	NaBr	NH ₄ Cl	H ₂ O
HR (%)	30	40	60	80	100

Dans cette partie, les échantillons sont préalablement stockés à des humidités relatives fixes. Tout d'abord, chaque échantillon est pesé puis mis dans un dessiccateur où règne une HR appropriée. L'évolution de la masse de l'échantillon est suivie chaque 24 heures pendant plusieurs jours jusqu'à l'obtention d'un état quasi-stationnaire. Pour chaque valeur de HR, la quantité d'eau retenue par l'échantillon est calculée.

II.1.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

a) Principe

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique qui consiste en l'application d'une perturbation électrique à une fréquence donnée à un système électrochimique et en la mesure de sa réponse électrique afin d'en déduire l'impédance du système en fonction de la fréquence de la perturbation et ce sur une large gamme de fréquence (*Figure II.2*) [153].

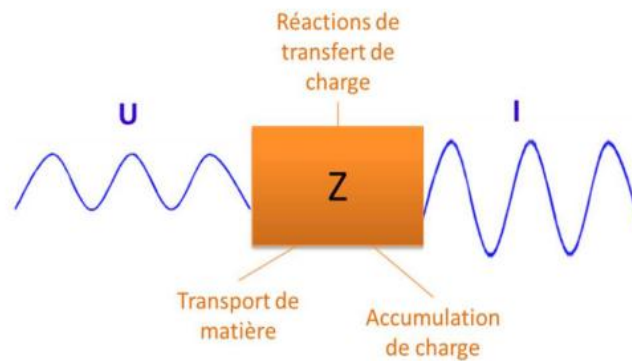


Figure II.2 : Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique simplifiée.

Une multitude de phénomènes microscopiques se déroulent en effet dans une cellule électrochimique lorsque celle-ci est soumise à un stimulus électrique, et la réponse électrique globale mesurée est la résultante de tous ces phénomènes.

Ceux-ci sont généralement de deux types :

- Les processus se déroulant dans le **volume** des matériaux : transport de matière, transport d'ions (conduction ionique), transport d'électrons (conduction électronique) ;
- Les processus se déroulant au niveau des différentes **interfaces** présentes : transfert de charge à l'interface électrolyte-électrode, transport de matière aux joints de grains, accumulation de charges à la surface des électrodes, etc.

Dans l'étude des propriétés de matériaux pour le stockage de l'énergie, il est important de pouvoir identifier et évaluer ces différents phénomènes qui influencent les performances de ces matériaux.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est ainsi une méthode qui permet, grâce au balayage en fréquence, et si les conditions le permettent, de **séparer les différentes contributions** mentionnées ci-dessus, en raison des différentes vitesses à laquelle les divers processus se déroulent. L'impédance est une grandeur complexe dépendant de la fréquence qui s'exprime selon :

$$Z(\omega) = \frac{TF\{E(t)\}}{TF\{I(t)\}} \dots\dots\dots II.7$$

Avec E tension appliquée, de fréquence $\omega=2\pi f$ et I le courant résultant mesure. $TF\{x\}$ est ici la transformée de Fourier de x .

Pour réaliser la mesure de l'impédance d'une cellule on lui applique le plus souvent une perturbation en tension sinusoïdale de fréquence f et de faible amplitude ΔE de la forme :

$$E(\omega) = \Delta E \sin(\omega t) \dots\dots\dots II.8$$

autour d'un point de fonctionnement E_0 suppose quasi-stationnaire (système à l'équilibre) pendant la mesure (dans notre cas $E_0 = 0V$). Pour information, d'autres variantes existent aussi mais ne seront pas considérées ici.

Le courant résultant mesure est de même fréquence mais est déphase par rapport à E et s'exprime selon :

$$I(\omega) = \Delta E \sin(\omega t + \varphi) \dots\dots\dots II.9$$

avec φ la différence de phase entre la tension appliquée et le courant résultant.

Il est nécessaire de rester dans les conditions de **linéarité** et **stationnarité**. Or les systèmes électrochimiques ne sont généralement pas linéaires ; néanmoins si on utilise une faible amplitude de tension ($\Delta E \sim 100mV$), on peut faire une **approximation linéaire** entre I et E , comme illustre sur la figure II.3 ci-dessous [153].

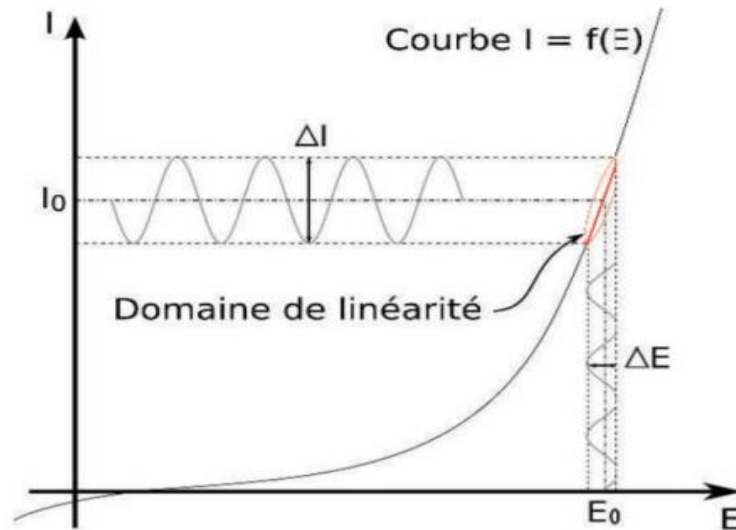


Figure II.3 : Schéma de l'effet d'une perturbation sinusoïdale en tension sur le courant mesuré (CV) pour un système électrochimique non linéaire [156].

En appliquant la transformation de Fourier à E et I on en déduit l'expression de l'impédance qui est représentée par le nombre complexe suivant [154] :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = |\mathbf{Z}| \exp(j\varphi) = |\mathbf{Z}| (\cos \varphi + j \sin \varphi) = \mathbf{Re}(\mathbf{Z}) + j \mathbf{Im}(\mathbf{Z}) \dots\dots \text{II.10}$$

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

Plusieurs types de représentations peuvent être utilisés, les plus courantes étant le diagramme de Nyquist (partie imaginaire de $Z(\omega)$ en fonction de sa partie réelle) et le diagramme de Bode ($\log |Z|$ et φ en fonction de ω). Dans ce travail, le type de représentation utilisé fut le diagramme de Nyquist (figure II.4).

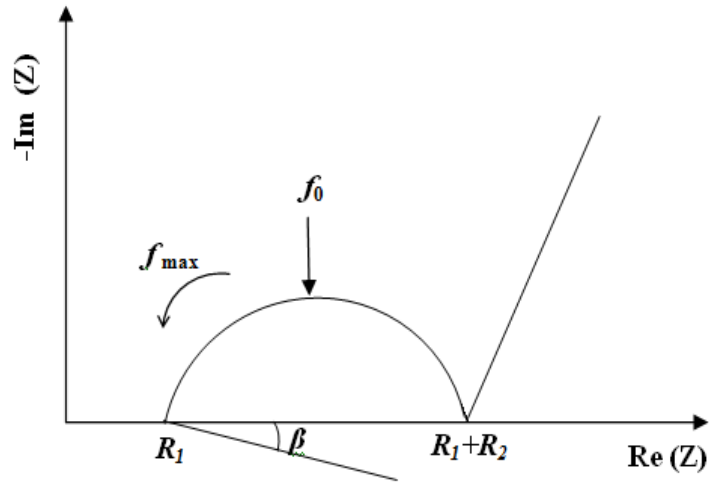


Figure II.4: Diagramme d'impédance caractéristique dans le plan de Nyquist [159,160].

Interprétation des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist sont constitués d'un arc de cercle qui peut, expérimentalement, être décentré par rapport à l'axe des réels (Figure II. 3). La distribution en fréquence pour l'arc de cercle obéit à l'équation II.10 :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + \left(j\frac{f}{f_0}\right)^{1-\frac{2\beta}{\pi}}\right]} \dots\dots\dots II.10$$

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

Le paramètre caractéristique de l'arc de cercle observé qui nous intéresse dans cette étude est la résistance R_2 . A partir de ce paramètre, il est possible de calculer la conductivité protonique en utilisant l'équation II.11 :

$$\sigma = \frac{1}{R_2} \frac{d}{S} \dots\dots\dots II.11$$

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

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

b) Conditions de Mesures

Les mesures de la conductivité ionique ont été effectuées à l'aide d'un impédancemètre de type Solartron 1260 relié à une interface Solartron 1287 et piloté par micro-ordinateur muni de logiciels d'exploitation : Zplot et Zview, dans une gamme de fréquence située entre 1 et 10⁶ Hz, en utilisant un potentiel (ac) d'amplitude varie entre 10 mV pour les systèmes de conductivité élevée et 100 mV pour les systèmes moins conducteurs.

II.2. Réalisation des générateurs Zn/MnO₂

Selon la même procédure décrite dans [31,158], nous allons procéder à la réalisation de la cellule électrochimique correspond au schéma suivant :



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

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

En suivant les mêmes étapes décrites auparavant, une pastille de la masse active négative (40 mg), constituée d'un mélange d'une poudre de Zn (Prolabo), d'un sel de zinc hydraté (ammonium zinc sulfate mixte: (NH₄)₂Zn(SO₄)₂·6H₂O noté AZS) et de noir de carbone (noté NC) préalablement préparé au laboratoire selon la procédure décrite par Gharnout et al. [92]. La composition optimale de la masse active étant de rapport massique Zn:AZS:NC = 65:33:2. Ce mélange est soigneusement homogénéisé à l'aide d'un mortier en agate.

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

Pour des études spécifiques utilisant des cellules électrochimiques à trois électrodes, la pastille à base de MnO_2 est divisée en deux parties égales et symétriques dont l'une forme l'électrode auxiliaire (CE) et l'autre est utilisée comme électrode de référence [161]. La figure II.5 représente un schéma approximatif des cellules à deux et à trois électrodes ainsi réalisées [154].

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

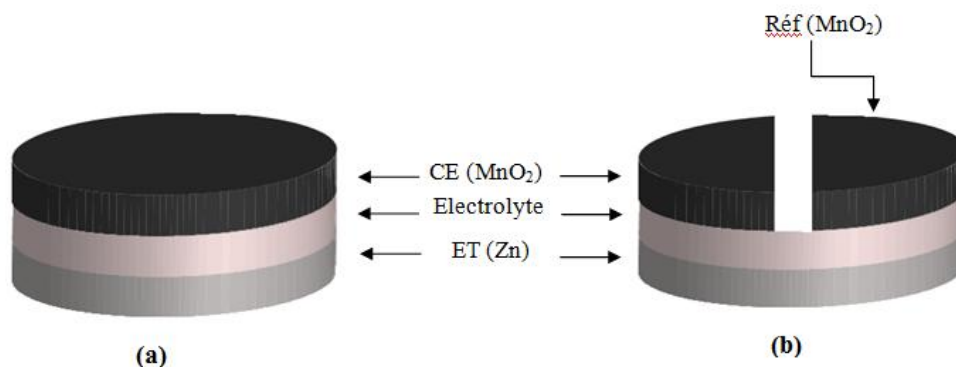


Figure II.5: Schéma des cellules électrochimiques "tout-solide" : (a) à deux électrodes et (b) à trois électrodes où l'électrode de comparaison notée (Réf) n'est pas traversée par le courant et sert comme référence [154].

II.3. Caractérisation électrochimique

Dans le but de l'étude électrochimique des différents systèmes cités précédemment, nous avons utilisé les méthodes d'analyse électrochimiques suivantes : la spectroscopie d'impédance (décrites auparavant en section II.1.2.4.) et la chronopotentiométrie.

II.3.1. Chronopotentiometrie

a) Principe

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistré la variation de son potentiel en fonction du temps. C'est une méthode de base pour l'évaluation des caractéristiques des générateurs électrochimiques. Ainsi, la capacité expérimentale et l'énergie stockée dans une batterie sont déduites directement des diagrammes chronopotentiométriques [154].

b) Conditions d'enregistrements

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

Chapitre III

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

Ce chapitre réunira les principaux résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétation. Avant d'élaborer le générateur électrochimique Zn/MnO₂ à électrolyte solide à base de PVA, la caractérisation de l'électrolyte par différentes techniques à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est recommandée.

III.1.Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes de rayons X relatifs au PVA pur et aux complexes : PVA-NH₄NO₃(20 wt.%) et PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) sont représentés sur la figure III.1.

Le diffractogramme enregistré sur un film de PVA pur (Figure III.a) présente une raie assez large centré vers $2\theta = 20^\circ$ caractéristique d'une structure amorphe du polymère [53,92,110,162,163]. De même, l'allure générale du diffractogramme relatif au film du complexe PVA-NH₄NO₃(20 wt.%(figure III.1b) est comparable à celui du PVA. Néanmoins, l'intensité de la raie caractéristique de la phase polymère devient plus faible après l'ajout du sel nitrate d'ammonium. Cependant, le large pic caractéristique du PVA est complètement absent dans le complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt%). La dissolution du nitrate d'ammonium dans le complexe rend le matériau totalement amorphe. Ceci montre qu'il joue le rôle d'un plastifiant dans le complexe. Ce résultat est en bon accord avec les données de la littérature [110,111,164].

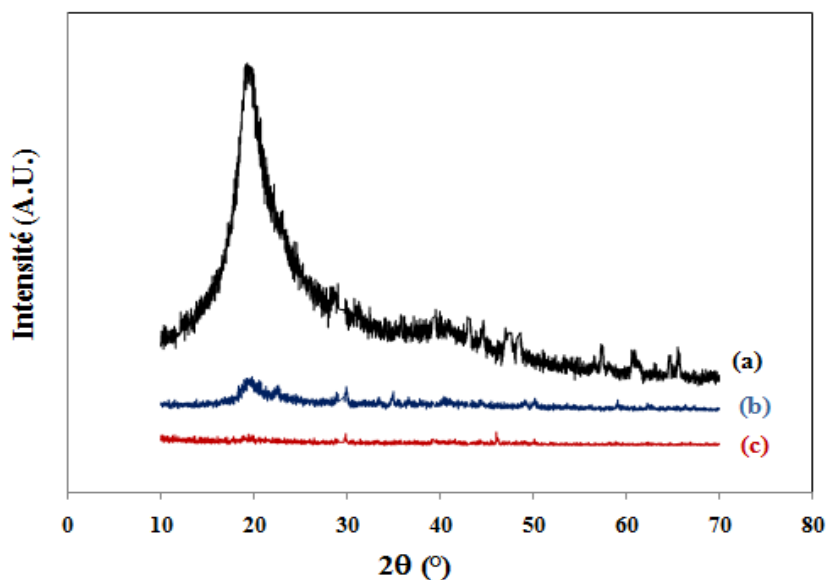


Figure III.1: Diffractogrammes des rayons X enregistrés sur des films de : (a) PVA pur [31], (b) PVA-NH₄NO₃(20 wt.%) et (c) PVA-NH₄NO₃(30 wt.%).

III.2.Caractérisation par FTIR

Les complexes étudiés dans ce chapitre sont également caractérisés par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier. Le but de cette étude est de mettre en évidence les interactions qui peuvent se produire entre les composants des complexes PVA-NH₄NO₃ étudiés. En particulier, l'interaction engendrée par la substitution du groupement O-H de l'alcool polyvinylique par l'anion du nitrate d'ammonium sera examinée avec intensité.

La figure III.2 montre les spectres infrarouges des films du PVA et du complexe binaire PVA-NH₄NO₃(30 wt.%).

Le spectre infrarouge relatif au PVA (courbe a) montre la présence de quatre bandes situées à 3353, 2952, 2917 et 1041 cm⁻¹, attribuables respectivement à la vibration des groupements O-H, CH₂, CH et C-OH [31,92,165]. Cependant, sur le spectre du complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) (courbe b), nous notons que les trois premières bandes caractéristique du PVA pur, qui apparue à 3353, 2952 et 2917 cm⁻¹, sont masqué dans le complexe. Ceci peut être dû à une méprise expérimentale. Ainsi, la bande étroite relatif à C-OH qui apparue à 1095 cm⁻¹sur le spectre du PVA montre un léger déplacement vers des valeurs inférieures du nombre d'onde (1049 cm⁻¹). Ceci met

en évidence l'interaction entre les molécules de nitrate d'ammonium et les groupements OH du PVA. Cette dernière bande est la conséquence de la formation de la liaison C-O-N [111-113,164].

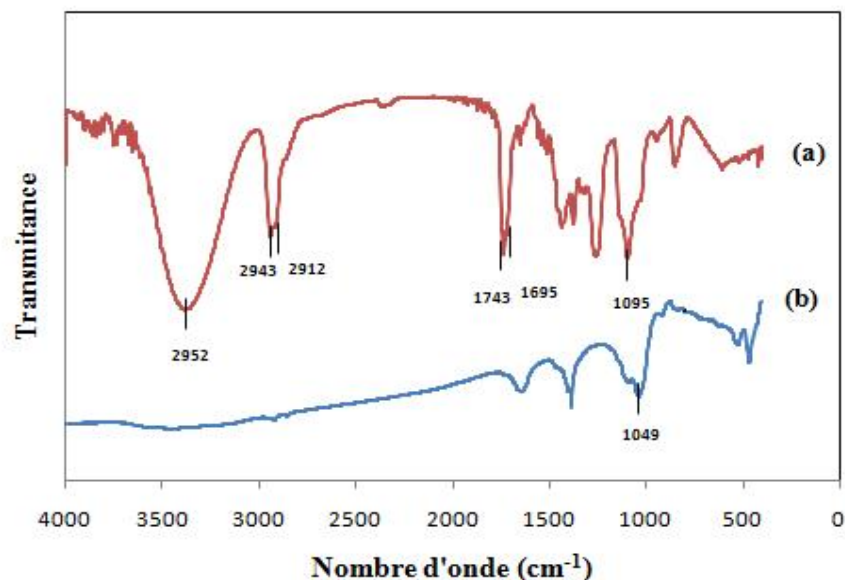


Figure III.2 : Spectres FTIR du (a) PVA pur et (b) PVA-NH₄NO₃(30 wt.%).

III.3. Etude hygrométrique

Pour mettre en évidence l'effet de l'hydratation sur la conductivité ionique des complexes à base de PVA préparés, nous avons étudié en détail le comportement hygrométrique de chaque échantillon en fonction de l'humidité relative environnante.

Dans cette partie, les échantillons sont préalablement stockés à des humidités relatives contrôlées. Tout d'abord, chaque échantillon est pesé puis placé dans un humidificateur où règne une HR environnante appropriée. L'évolution de la masse de l'échantillon est suivie en fonction du temps pendant plusieurs jours jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire.

Les valeurs de l'évolution de la masse mesurées ont été rapportées à une même masse d'échantillon standard. Quelques résultats typiques de l'évolution de la masse des complexes en fonction de HR sont montrés sur la figure III.3.

Les complexes binaires PVA-NH₄NO₃ étudiés, à différentes proportions de NH₄NO₃, forment des films souples et restent à l'état solide, pour tous les taux de nitrate d'ammonium utilisés, sur presque tout l'intervalle d'humidité relative exploré (de 30 à 100%). Ainsi, ils montrent un comportement hygrométrique comparable à celui observé pour des complexes PVA-EG étudiés auparavant par Gharnout et al [92].

Les films de PVA pur et PVA-NH₄NO₃(10 wt.%), montrent une sensibilité très faible à l'humidité relative. Dans l'intervalle de l'humidité relative entre 30 et 60%, on observe une très faible variation (droite quasi horizontale) du poids en fonction de l'humidité relative. Au delà de HR = 60% une augmentation rapide est observée. Cependant, pour les complexes PVA-NH₄NO₃(20-40 wt.%) une augmentation très rapide des masses de ces complexes manifeste sur tout l'intervalle de HR allant de 30 jusqu'à 100%. On remarque également que le taux du sel dissout dans le complexe engendre une affinité à l'hydratation. En effet, ces complexes retiennent une quantité d'eau plus importante à celle retenue par le PVA. Ceci pourrait jouer un rôle positif sur la conductivité ionique de ces matériaux. Notons que le complexe PVA-NH₄NO₃(50 wt.%) n'est pas stable vis-à-vis l'humidité relative environnante à partir de 80%.

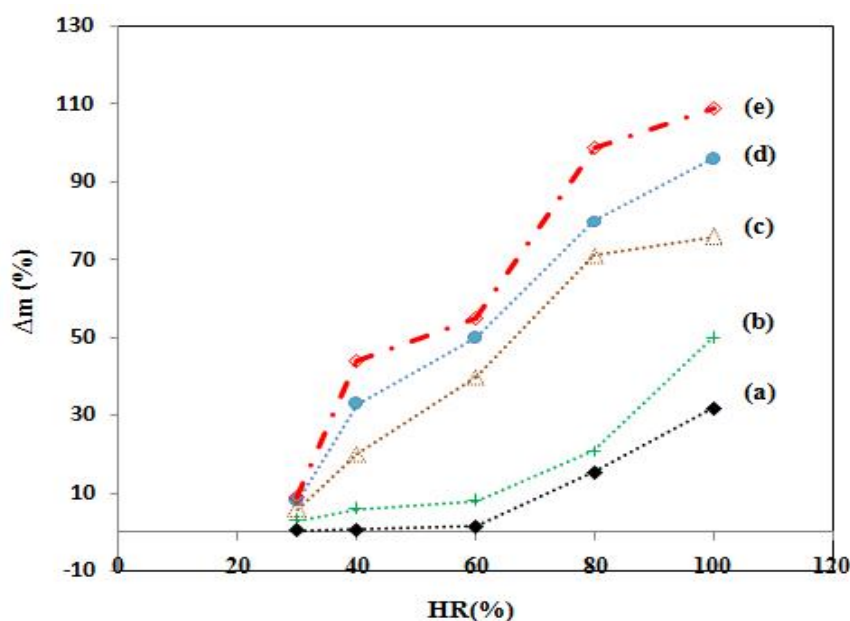


Figure III.3: Evolution de Δm (%) en fonction de l'humidité relative à 25°C de : (a) PVA pur, (b) PVA-NH₄NO₃(10 wt.%), (c) PVA-NH₄NO₃(20 wt.%), (d) PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) et (e) PVA-NH₄NO₃(40 wt.%).

III.4. Mesure de la conductivité électrique

La figure III.4 montre des diagrammes d'impédance typiques, enregistrés à HR = 40%, relatifs aux films de PVA pur (figure III.4a), de PVA-NH₄NO₃(10 wt.%) (figure III.4b), PVA-NH₄NO₃(40 wt.%) (figure III.4c), PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) (figure III.4d) et PVA-NH₄NO₃(20 wt.%) (figure III.4e). Chaque diagramme est composé d'un seul demi-cercle, apparaissant à hautes fréquences, attribuable au transport protonique dans le volume du matériau et d'une droite quasi-virticale, observée à basses fréquences, traduisant le caractère "bloquant" de l'interface électrode/électrolyte. Cette figure montre également que la taille de la boucle capacitive diminue avec l'élévation du taux de nitrate d'ammonium dissous dans le complexe jusqu'à 30 wt.% en NH₄NO₃. Ceci montre clairement l'effet positif apporté par ce sel sur la conductivité ionique du PVA. En effet, sous cette humidité relative, la conductivité du complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) est de $5,55 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ et celle du PVA est de $9,00 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$. Ceci représente une amélioration de la conductivité protonique par un facteur de 6166.

Au-delà de 30 wt.% en NH₄NO₃ une augmentation de la boucle capacitive a été observée. Ainsi, la diminution de la conductivité du complexe PVA-NH₄NO₃(40 wt.%) sera discutée dans la paragraphe suivante.

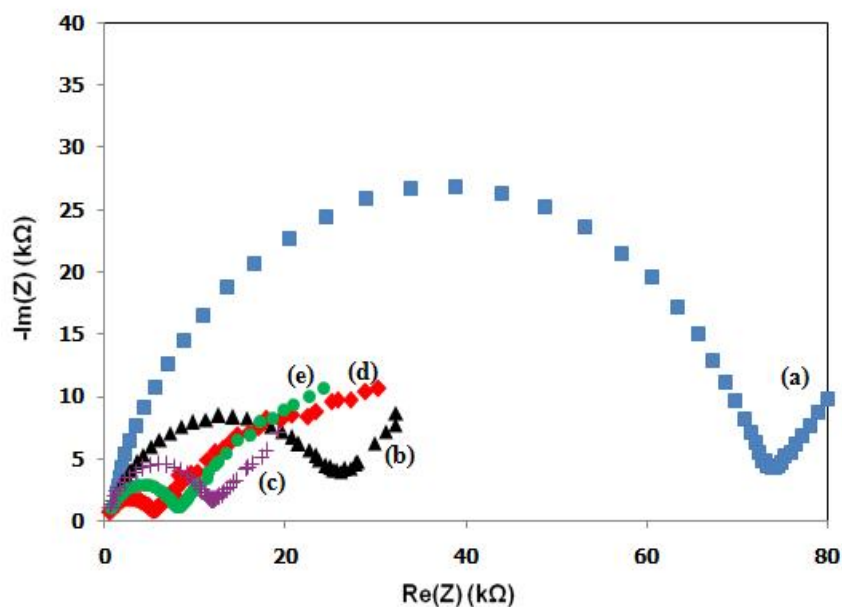


Figure III.4: Diagrammes d'impédance à HR = 40% de l'électrolyte solide : (a) PVA, (b) PVA-NH₄NO₃(10 wt.%), (c) PVA-NH₄NO₃(40 wt.%), (d) PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) et (e) PVA-NH₄NO₃(20 wt.%).

III.5. Evolution de la conductivité ionique en fonction de l'humidité relative

La figure III.4 montre l'effet de l'humidité relative environnante sur la conductivité ionique des complexes binaires PVA-NH₄NO₃ de différents teneurs en NH₄NO₃. Cette figure montre l'effet, à la fois, de l'hydratation et de la quantité du sel dissout dans le complexe sur la conductivité ionique de ces matériaux.

La conductivité ionique de tous les complexes étudiés augmente avec l'augmentation de l'humidité relative environnante. Cependant, elle augmente avec l'augmentation du taux du sel de nitrate d'ammonium dans le complexe atteignant un seuil pour un taux de 30% de NH₄NO₃. Au-delà de ce taux une diminution de la conductivité a été observée.

En effet, la conductivité ionique des électrolytes polymères augmente avec la concentration en sel, néanmoins, à une concentration plus élevée de sels ioniques, la conductivité électrique du complexe a tendance à diminuer [164,166,167,110]. La justification de ce comportement a été attribuée à l'empêchement de mouvements segmentaires du polymère inhibant le transport des ions et à la formation de paires d'ions qui à leur tour entraîne la réduction du nombre d'ions libres disponibles pour la conduction [110,168].

La conductivité ionique du PVA augmente de $8,0 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ à HR égale 30% à $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à HR égale à 100%, ceci correspondant à une amélioration par un facteur de 10^6 [169]. Cependant, la conductivité du complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) (Figure III. 4d) augmente de $5,2110^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ à $2,99 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque HR varie entre 30 et 100%. Ceci correspond à une amélioration de la conductivité ionique de complexe par un facteur de 10^4 . À une faible humidité relative (30%), le complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) est environ 651 fois plus conducteur que le PVA. alors qu'à HR élevée (100%), la conductivité du complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) est seulement dix fois plus importante que celle du PVA à la même température. Ainsi, les complexes PVA-NH₄NO₃(10 wt.%) (figure III.5b), PVA-NH₄NO₃(20 wt.%) (figure III.5e) présentent des propriétés électriques intermédiaires entre celles du PVA et du complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt.%).

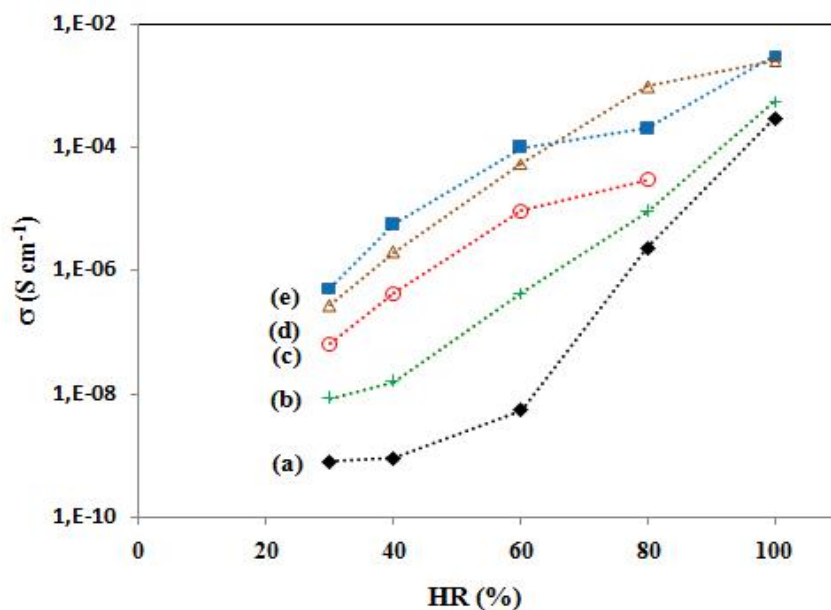


Figure III.5 : Evolution de la conductivité en fonction de HR des complexes: (a) PVA pur, (b) PVA-NH₄NO₃(10 wt.%), (c) PVA-NH₄NO₃(40 wt.%), (d) PVA-NH₄NO₃(50 wt.%), (e) PVA-NH₄NO₃(20wt.%) et (f) PVA- NH₄NO₃(30 wt.%).

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

Pour contribuer à l'étude du mécanisme de la conduction électrique au sein de l'électrolyte à base de PVA, nous avons effectué une série d'expériences qui consiste à suivre l'évolution de la conductivité ionique des échantillons en fonction de la température à humidité relative environnante contrôlée. Cette étude pourrait permettre de mettre en évidence l'effet combiné de la température et de l'hydratation sur la conductivité protonique des complexes à base de PVA étudiés. Des courbes typiques de l'évolution de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température (T en K), à $HR = 40\%$, sont représentées sur la figure III.6.

La variation de la conductivité en fonction de la température $\log \sigma = f(1000/T)$ présente un modèle linéaire, suggérant un comportement de type Arrhenius. Ceci montre que la conduction ionique est un processus thermiquement activé. L'énergie d'activation du processus de conduction ionique a été déterminée pour chaque échantillon à partir de la pente de la droite $\log \sigma = f(1000/T)$ en utilisant la relation d'Arrhenius : $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$

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

Pour tous les complexes étudiés, la conductivité ionique augmente avec la température, ceci est dû à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges mobiles. En effet, la conductivité ionique du PVA varie, à HR = 40%, de $9,0 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ à $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ lorsque la température varie de 30 à 90 °C. Ceci conduit à une énergie d'activation, déduite de la pente de la droite, relativement élevée : $\sim 105 \text{ kJ mol}^{-1}$ [31,92,169]. Cependant, la conductivité ionique du complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) dans les mêmes conditions de HR et T, varie seulement de $5,55 \cdot 10^{-6}$ à $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Cette variation engendre une énergie d'activation de ce complexe de l'ordre de 24 kJ mol^{-1} . De même, les énergies d'activation des complexes PVA-NH₄NO₃(10 wt.%), PVA-NH₄NO₃(20 wt.%) et PVA-NH₄NO₃(40 wt.%) ont également des valeurs intermédiaires entre celles du PVA et PVA-NH₄NO₃ (30 wt.%).

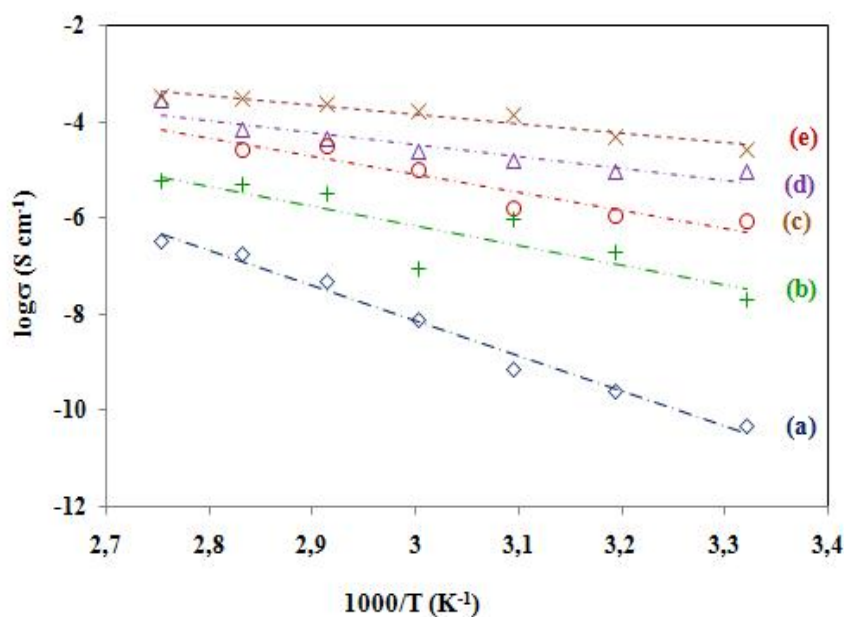


Figure III.6: Evolution de $\log(\sigma)$ des complexes en fonction de l'inverse de la température à HR = 40%: (a) PVA, (b) PVA-NH₄NO₃(10 wt.%), (c) PVA-NH₄NO₃(40 wt.%), (d) PVA-NH₄NO₃(20 wt.%) et (e) PVA-NH₄NO₃(30 wt.%).

D'autre part, pour mettre en évidence l'effet combiné de la température et de l'hydratation sur la conductivité protonique des complexes à base de PVA préparés, nous avons étudié l'évolution de la conductivité protonique de différents complexes, entre 30 et 90°C, à différentes HR. Les valeurs de l'énergie d'activation de ces complexes sont regroupées sur le tableau 1. L'ensemble de ces résultats sont comparables à ceux rapportées dans la littérature pour des complexes à base de PVA dans des conditions similaires [92, 119, 70-172].

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

HR (%)	40	60	80	100
Complexes	Ea (kJ mol^{-1})			
PVA	105	97,7	45,0	40,8
PVA-NH ₄ NO ₃ (10wt.%)	78,0	70,4	56,7	37,2
PVA- NH ₄ NO ₃ (20wt.%)	44,28	41,0	32,4	29,9
PVA- NH ₄ NO ₃ (30wt.%)	38,18	32,2	29,3	24,4
PVA- NH ₄ NO ₃ (40 wt.%)	69,6	59,4	42,7	

III.7. Etude électrochimique

Le complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) présente une conductivité protonique relativement élevée ($2,99 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à HR = 100%) avec des propriétés mécaniques, en particulier la flexibilité, très acceptables sur tout l'intervalle de HR exploré (de 30 à 100%) et une acidité presque neutre. Ce résultat fait de ce complexe un candidat potentiel comme matériau d'électrolyte conducteur protonique pour générateurs électrochimiques Zn/MnO₂ "tout-solide".

III.7.1. Etude par chronopotentiométrie

Juste après la préparation selon le protocole décrit en section II.5, les générateurs électrochimiques Zn/C.P./MnO₂"tout-solide" présentent une force électromotrice à courant nul (f.e.m.) de l'ordre de 1.4V (figure III.7b). Cette valeur est comparable à celles rapportées dans la littérature pour des cellules de même type [111].

La décharge de la cellule à deux électrode précédente a été effectuée avec un régime correspondant à une densité de courant de 0.01 mA cm^{-2} . La tension de coupure de courant a été fixée à $0,9 \text{ V}$. Une courbe de décharge typique de ce générateur, obtenue expérimentalement à $\text{HR} = 80\%$, est représentée sur la figure III.7 (courbe a). Quand la pile débite un courant, pendant la décharge, on enregistre une chute importante de la tension. Elle correspond à la chute de tension dans l'électrolyte et aux polarisations des deux électrodes. Ensuite, un pseudo-plateau, autour de $1,0 \text{ V}$, s'est établi le long de la majeure partie de la décharge; sa forme est caractéristique des cellules à base de MnO_2 . En fin de décharge, la tension chute brusquement montrant un appauvrissement accentué de l'une des interfaces électrode/électrolyte. Dans ces conditions la durée de décharge de cette cellule est de 8 heures.

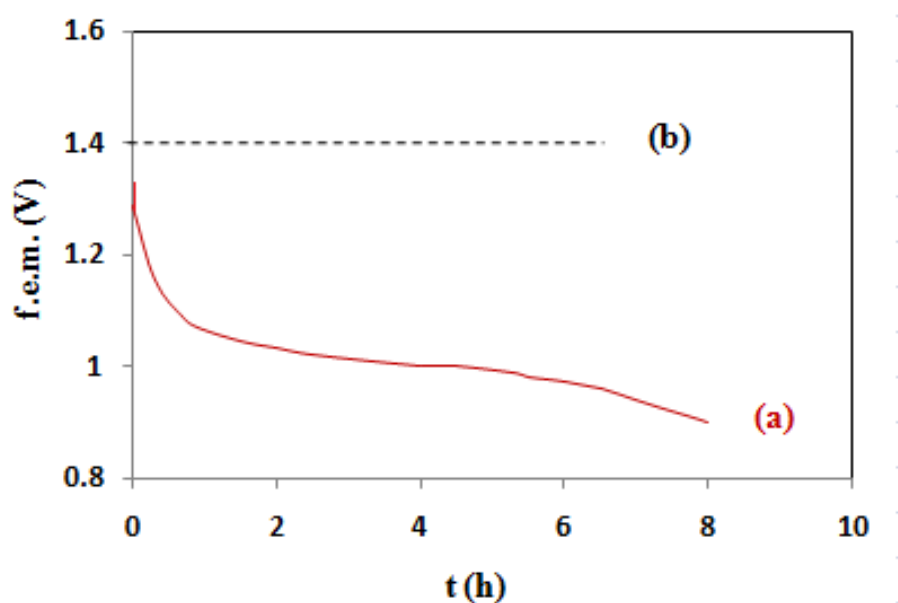


Figure III.7 : Evolution de la tension aux bornes du générateur $\text{Zn/ PVA-NH}_4\text{NO}_3(30 \text{ wt.})/\text{MnO}_2$ lors d'une décharge galvanostatique à : (a) $I = 0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ sous $\text{HR} = 80\%$ et (b) une tension nominale (f.e.m.).

III.7.2. Etude de la corrosion de l'électrode négative

En se basant sur des travaux antérieurs effectués dans notre laboratoire par Gharnout [154] et Tabakh [158], qui ont étudié la corrosion de l'électrode négative Zn-SD(33 wt.%) -NC(2 wt.%) de la cellule Zn/PVA-PWA-H₃PO₄/MnO₂, la résistance de polarisation était de l'ordre de 50 Ω et le courant de corrosion correspondant a été trouvé égal à 6,32 μA cm⁻². Dans les même condition de travail, nous avons utilisé le complexe PVA-NH₄NO₃(30 wt.%) entant qu'électrolyte solide dans la pile Zn/MnO₂. Nous avons obtenu une résistance de polarisation égale à 660 Ω. Dans ce cas, le courant de corrosion, calculé en utilisant les mêmes pentes de Taffel, est égal à 0,47 μA cm⁻². Ceci montre que l'utilisation de ce nouveau électrolyte engendre une réduction du courant de corrosion de 92%.

Les résultats obtenus dans cette partie d'étude montrent donc une réduction nette du courant de corrosion de l'électrode négative néanmoins, ses performances électriques se trouvent malheureusement dégradées. Ceci nous laisse penser d'utiliser cet électrolyte neutre dans des cellules électrochimiques dont le catholyte et l'anolyte seront à des pH différents. Ce type de cellule est souvent dit à "double électrolyte".

Conclusion générale

Conclusion

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

Des films de complexes formés d'une matrice en PVA et de sel minérale en NH_4NO_3 ont été préparés au laboratoire. Ces complexes ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : la diffraction des rayons X, la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La conductivité des complexes étudiés varie en fonction du taux de sel dissout dans le complexe, de la teneur en eau d'hydratation et de la température. Le complexe PVA- NH_4NO_3 (30 wt.%) présente à HR = 100 % et à température ambiante une conductivité protonique maximale de $2,99 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Ainsi, l'étude du mécanisme de conduction protonique au sein des complexes examinés a révélé un comportement de type Arrhenius, c'est-à-dire que cette conduction ionique est thermiquement activée. L'énergie d'activation de ce complexe est de l'ordre de $24,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ à HR = 100%. Tenant compte de ces résultats, des propriétés mécaniques adéquates et une acidité presque neutre, ce complexe a été utilisé comme électrolyte d'un générateur électrochimique Zn/ MnO_2 .

D'autre part, l'étude de la corrosion de l'électrode négative montre une réduction nette du courant de corrosion de l'électrode négative néanmoins, ses performances électriques se trouvent malheureusement dégradées. Ceci nous laisse penser d'utiliser cet électrolyte neutre dans des cellules électrochimiques dont le catholyte et l'anolyte seront à des pH différents. Ce type de cellule est souvent dit à "double électrolyte".

Références

Références

- [1] D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of batteries, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York (2002).
- [2] L. Telli, Thèse de Doctorat, Université de Sétif (2007).
- [3] S. Narender Reddy, Ph.D. Thesis, Dept. of Physics, O.U, India (1990).
- [4] A. Awadhia, S.L. Agrawal, Solid State Ionics 178 (2007) 951.
- [5] G.K. Prajapati, P.N. Gupta, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 267 (2009) 3328.
- [6] I. Ben Adel, A. Bahache, Mémoire Master, Université de M'sila (2020).
- [7] S. Chandra, "Superionic solids: Principles and Applications", (Eds.), North Holland, Amsterdam, 1981
- [8] P. Knauth, H.L. Tuller, J. Am. Ceram. Soc, 85 (2002) 1654.
- [9] D. Linden, T. Reddy, Handbook of batteries, (McGraw-Hill Handbooks, 2002)
- [10] J. B. Goodenough, Y. Kim, J. Power Sources 22 (2010) 587.
- [11] F.W. Poulsen, An introduction to proton conduction in solids. Risø National Laboratory. Risø-M, No.2244, (1980).
- [12] G.C. Farrington, J.L. Briant, Mater. Res. Bull., 13 (1978) 763.
- [13] A.M. Glass, K. Nassau, J. Appl. Phys., 51 (1980) 3756.
- [14] W. E. Ayrton and P. John, Proc. Phys. Soc. London, 2 (1875) 171.
- [15] N. Bjerrum, Sci., 115 (1952) 385.
- [16] J. Beintema, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 57 (1938) 155.
- [17] Ph. Colomban Ed., Proton conductors. Solids, membranes and gels – Materials and devices, Chemistry of Solid State Materials 2 Serie, Cambridge University Press, 1992, Cambridge. P 42
- [18] M. Eigen, L. Maeyer, H.C. Spatz, B. Bunsenges, Phys. Chem., 68 (1964) 19.
- [19] A. Baranov, L. Shuvalov and N. Shchagina, JETP lett., 36 (1982) 459.
- [20] G. Alberti, E. Torracca, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 1093.
- [21] J. Livage, Solid State Ionics, 50 (1992) 307.
- [22] J.T. Kummer, Prog. Solid State Chem., 7 (1972) 141.
- [23] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake, Chem. Lett., 1 (1979) 17.
- [24] U.B. Mioc, M.R. Todorovic, Ph. Colomban, I. Holclajtner-Antunovic, Solid State Ionics, 176 (2005) 3005.
- [25] T. Takahachi, H. Iwahara, Solid State Ionics, 17 (1980) 243.
- [26] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Solid State Ionics, 3-4 (1981) 359.
- [27] H. Iwahara, H. Uchida, Solid State Ionics, 9-10 (1983) 1021.
- [28] K. Liang, A. Nowick, Solid State Ionics. 61(1993) 81,

- [29] W. Wiczorek, J.R. Stevens. *Polym.* 38 (1997) 2057.
- [30] P.N. Gupta, K.P. Singh, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 319.
- [31] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, A. Hadj Mebarek, *Solid State Ionics*, 256 (2014) 68.
- [32] C.C. Yang, S.J. Lin, S.T. Hsu, *J. Power Sources*, 122 (2003) 210.
- [33] D. Rodriguez, C. Jegat, O. Trinquet, J. Grondin, Á. Lass, *Solid State Ionics*, 61 (1993) 195.
- [34] P. Pers, *These de Doctorat, Université de montpellier* (2015).
- [35] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4355.
- [36] J.C. Badot, Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, 35 (1989) 143.
- [37] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 256.
- [38] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 802.
- [39] K.D.Krewer, W. Weppner, A. Rabenau, *Mat. Ras. Bull.* 17 (1982) 501
- [40] S. Sang, Q. Wu, Z. Gan, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5065.
- [41] G.K. Prajapati, R. Roshan, P.N. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 1717.
- [42] B. Chatterjee, P.N. Gupta, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 3355.
- [43] F. Ahmad, E. Sheha, *J. Adv. Res.*, 4 (2013) 155.
- [44] H. Gao, K. Lian, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 122.
- [45] D. Weng, J.S. Wainright, U. Landau, R.F. Savinell, *J. Electrochem Soc.*, 143 (1996) 1260.
- [46] J.C. Lassegues, B. Desbat, O. Trinquet, F. Cruege, C. Poinsignon, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 969.
- [47] S. Petty-Weeks, J.J. Zupancic, J.R. Swedo, *Solid State Ionics*, 31 (1988) 117.
- [48] R. Pratap, B. Singh, S. Chandra, *J. Power Sources*, 161 (2006) 702.
- [49] A.M.M. Ali, N.S. Mohamed, A.K. Arof, *J. Power Sources*, 74 (1998) 135.
- [50] R.C. Agrawal, S.A. Hashmi, G.P. Pandey, *Ionics*, 13 (2007) 295.
- [51] L.S. Ng, A.A. Mohamad, *J. Power Sources*, 163 (2006) 382.
- [52] S. Selvasekarapandian, M. Hema, J. Kawamura, O. Kamishima, R. Baskaran, *J. Phys. Soc. Japan*, 79 (2010) 163.
- [53] M.F.Z. Kadir, S.R. Majid, A.K. Arof, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1475.
- [54] W.T. Grubb, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 275.
- [55] W.T. Grubb, L.W. Niedrach, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 131.
- [56] M. Higuchi, N. Minoura, T.T. Kinoshita, *Chem. Lett.*, 2 (1994) 227.
- [57] N. Athmoun, *Thèse de Doctorat, Université de Québec, Canada* (2016).
- [58] L. Dos Santos, *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI* (2014).
- [59] M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 1533.
- [60] S. Lyonnard, *EDP Sci.*, 11 (2010) 177.
- [61] J.A. Kerres, *J. Membr. Sci.*, 185 (2001) 3.

- [62] O. Savadogo, *J. Power Sources*, 127 (2004) 135.
- [63] M. Casciola, G. Alberti, M. Sganappa, R. Narducci, *J. Power Sources*, 162 (2006) 141.
- [64] S. Bosea, T. Kuilaa, T.X.H. Nguyen, N.H. Kim, K.T. Lau, J.H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, 36 (2011) 813.
- [65] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z.S. Liu, S. Holdcroft, *J. Power Sources*, 160 (2006) 872.
- [66] Y. Kawano, Y. Wang, R.A. Palmer, S.R. Aubuchon, *Polym. Chim. Technol.* 12 (2002) 96.
- [67] A.S. Arico, A. Di Blasi, G. Brunaccini, F. Sergi, G. Dispenza, L. Andaloro, M. Ferraro, V. Antonucci, P. Asher, J.D.B. Sharman, A. Bayer, G. Heinz, N. Zandonà, R. Zuber, M. Gebert, M. Corasaniti, A. Ghielmi, D.J. Jones, *Fuel Cells*, 10 (2010) 1013.
- [68] M. Winter, R.J. Brodd, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4270.
- [69] S.J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9349.
- [70] A. karthikeyan, P. vinatier and A. levasseur, *Bull. Mater. Sci.*, 23 (2000) 179.
- [71] R.C. Agrawal, R.K. Gupta: *J. Mater. sci.*, 34 (1999) 1131.
- [72] A.T. Howe, M. G. Shilton, *J. Solid State Chem.*, 34 (1980) 149.
- [73] W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 1 (1980) 231.
- [74] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 138 (2000) 91.
- [75] W.G. Coors, D.W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 2637.
- [76] J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, *Solid State Ionics*, 110 (1998) 303.
- [77] S. Chandra, S.K. Tolpadi, S.A. Hashmi, *Solid State Ionics*, 28/30 (1988) 651.
- [78] S. Chandra, *Proton Conductors in Superionic Solids and Solid Electrolytes*, S. Chandra et al (eds) (Academic Press (1989)) 185-226.
- [79] E.A. Ukshe, L.S. Leonova, A.I. Korosteleva, *Solid State Ionics*, 36 (1989) 219.
- [80] M. Davidovic, T. Cajkovski, D. Cajkovski, V. Likar-Smiljanic, R. Biljic, U. Mioc, Z. Nedic, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 123.
- [81] K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 333.
- [82] J.D. Kim, S. Hayashi, T. Mori, I. Honma, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 963.
- [83] M.M. Seepana, J. Pandey, A. Shukla, *Sep. Purif. Technol.*, 98 (2012) 193.
- [84] M. Nogami, R. Nagao, C. Wong, T. Kasuga, T. Hayakawa, *J. Phys. Chem.*, B103 (1999) 9468.
- [85] M. Kotama, K. Nakanichi, H. Hosono, Y. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2928.
- [86] F. Abe, D. Amidei, G. Apollinari, G. Ascoli, M. Atac, P. Auchincloss, A.R. Baden, V.E. Barnes, E. Barsotti, *Nuclear Inst. & Methods Phys. Res.*, A271 (1988) 387.
- [87] V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov, G.V. Lavrova, E.F. Hairetdinov, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 161.
- [88] A. Chandra, P.C. Srivastava, S. Chandra, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 3633.

- [89] S.L. Agrawal, M. Singh, M. Tripathi, M.M. Dwivedi, K. Pandey, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 6060.
- [90] G.C. Farrington, J.L. Duffy, M.W. Breiter, W.L. Roth, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977)137.
- [91] Ph. Colomban, J.-P. Boilot, A. Kahn, G. Lucazeau, *Nouv. J. Chim.*, 2 (1) (1978) 21.
- [92] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, L. Zerroual, S. Walter, *Solid State Ionics*, 337 (2019) 147.
- [93] K.K. Maurya, N. Srivastava, S.A. Hashmi, S. Chandra, *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 6357.
- [94] M. Stainer, L.C. Hardy, D.H. Whitmore, D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 784.
- [95] M.F. Daniel, B. Desbat, F. Cruege, O. Trinquet, J.C. Lassegues, *Solid State Ionics*, 28–30 (1988) 637.
- [96] S.A. Hashmi, R.J. Latham, R.G. Linford, W.S. Schlindwein, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (1997) 4177.
- [97] R.A. Vargas, V.H. Zapata, E. Matallana, M.A. Vargas, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1699.
- [98] J.P. Schnell, G. Velasco, M. Croset, D. Dubreuil, D. Dieumegard, Ph. Colomban, *Solid State Ionics*, 9/10 (1983) 1465.
- [99] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, *Sci.*, 343 (2014) 1210.
- [100] A.R. Polu, R. Kumar, *Chin. J. Polym. Sci.*, 31 (2013) 641.
- [101] H. Gao, Q. Tian, K. Lian, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 874.
- [102] M.M. Coleman, P.C. Painter, *Prog. Polym. Sci.*, 1 (1995) 20.
- [103] F. Ahmad, E. Sheha, *J. Adv. Res.*, 4 (2013) 155.
- [104] C.W. Lin, R. Thangamuthu, P.H. Chang, *J. Membr. Sci.*, 254 (2005) 197.
- [105] F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes*, VCH Publishers Inc, New York, 1991.
- [106] S.S. Zhu, L.H. Tang, B. Yue, B.F. Lin, *Acta Chem. Sin.*, 57 (1999) 533.
- [107] J. Maiti, N. Kakati, S.H. Lee, S.H. Jee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon, *J. Power Sources*, 216 (2012) 48.
- [108] G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 802.
- [109] S. Sang, J. Zhang, Q. Wu, Y. Liao, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7315.
- [110] A.A.M. Saeed , O. Gh. Abdullah, *Membr. 10* (2020) 26.
- [111] S. Subramaniyan, M. Hema, k. Junichi, K. Osamu, B. Rangaswami, *Phys. Soc. Jpn.*, 79 (2010) 163.
- [112] S. P. Bakde, R.V. Joat, P.S. Bodkhe, *Inter. J. Sci. Res (IJSR)*, 5 (2015) 1952.
- [113] S. Rajendra, M. Shivkumar, R. Subadevi, *J. power source*, 124 (2003) 225.
- [114] Gray F M, *Solid Polymer Electrolytes, Fundamentals and Technological Applications*, (VCH, New, York),1991.
- [115] S.A.M. Zobir, Z. Zainal, M. Z. Hussein, *Mat. Chem. Phys.*, 124 (2010) 477.
- [116] F.Jr. Billmeyer, *Text book of Polymer Science*, Wiley, Singapore, 1984.
- [117] S.G. Greenbaum, Y.S. Park, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, *Solid State Ionics*, 31 (1988) 241.

- [118] R. Hemalatha, M. Alagar, S. Selvasekarapandian, B. Sundaresan, V. Moniha, J. Sci.:Adv. Mater. Devices, 4 (2019) 101.
- [119] S.k. Gedam, A.P. Khandale, SS. Bhoga, Indian. J. Pure & Appl. Phys., 51 (2013) 367.
- [120] O.Gh. Abdullah, B.K. Aziz, S.A. Hussien, Chem. Mater. Res., 3 (2013) 84.
- [121] M. Hema, S. Selvasekarapandian, H. Nithya, A. Sakunthala, D. Arunkuma, Ionics, 15 (2009) 487.
- [122] C.C. Yang, G.M. Wu, S.J. Lin, J. Appl. Electrochem., 36 (2006) 655.
- [123] K.D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, Solid State Ionics, 3/4 (1981) 353.
- [124] K.D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, Angew. Chem. Int. Ed. English, 21(1982) 208.
- [125] C.J.D. Van Grotthuss, Ann. Chim., 58 (1806) 54.
- [126] K. Kreuer, Chem. Mater., 8 (1996) 610.
- [127] K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Chem. Rev., 104 (2004) 4637.
- [128] S.H. Sheffield, A.T. Howe, Mat. Res. Bull. 14 (1979) 929.
- [129] D.J. Dzimitrowic, J.B. Goodenough and P.J. Wiseman, Mat. Ras. Bull., 17 (1982) 971.
- [130] M. Casciola, D. Fabiani, Solid State Ionics, 11 (1982) 31
- [131] W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, (1979). Fast Proton Conduction In Inorganic Ion-Exchange Compounds. Presented At Faraday Division Electrochemistry Group Meeting, Oxford, March.
- [132] E. Perricone, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2006).
- [133] M.H.Cohen, and D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31 (1959) 1164.
- [134] F.Croce, G.B. Appetecchi, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, and E. Cazzanelli, Electrochim. Acta, 43 (1998) 1441.
- [135] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak, Electrochim. Acta, 51 (2006) 5567.
- [136] Kawamura, J. and M. Shimoji, J. Non-Cryst. Solids, 88 (1986) 295.
- [137] J.L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, Solid State Ionics, 85 (1996) 149.
- [138] L. Li, L. Xu, Y. Wang, Mater. Lett., 57 (2003) 1406.
- [139] H. Gao, Q. Tian, K. Lian, Solid State Ionics, 181 (2010) 874.
- [140] A. Martinelli, M.A Navarra, A. Matic, S. Panero, P. Jacobsson, L. Borjesson, B. Scrosati, Electrochim. Acta, 50 (2005) 3992.
- [141] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 7178.
- [142] J. Vatsalarani, N. Kalaiselvi, R. Karthikeyan, Ionics, 15 (2009) 97.
- [143] Wu Z., Sun G., Jin W., Hou H., Wang S., Xin Q., J. Membr. Sci., 313 (2008) 336.
- [144] C.C. Yang, G.M. Wu, Mater. Chem. Phys., 114 (2009) 948.
- [145] A.A. Mohamad, N.S. Mohamed, M.Z.A. Yahya, R. Othman, S. Ramesh, Y. Alias, Solid State Ionics, 156 (2003) 171.
- [147] C.C. Yang, S. T. Hsu, W. C. Chien, J. Power Sources, 152 (2005) 303.

- [146] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 265.
- [148] S.Ramesh , Arof A.K., *Mater. Sci. Eng. B Solid*, vol. 85 (2001) 11.
- [149] M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, *Nano Lett.*, 9 (2009) 1872.
- [150] H. Gao, K. Lian, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 122.
- [151] A. Daoust and M. J. M. Bonny, "IRM du manganèse (MEMRI) : couplage à l'imagerie chimique par microsonde synchrotron pour optimiser l'imagerie fonctionnelle du transport neuronal," no. November 2012, 2012
- [152] A. Rebbah, *Cours de Cristallographie*, fascicule 3, O.P.U (1993) pp. 1-11.
- [153] M .A.Castillo, *Thèse de Doctorat d'état*, Paris (2018).
- [154] Z. GHARNOUT, *Thèse de Doctorat*, Université de M'sila (2015) .
- [155] P. Tusseau, *Techniques de l'Ingénieur*, A.600 (1967).
- [156] J.B. Jorcin, *Thèse de Doctorat d'état*, INP-Toulouse (2007).
- [157] C. Robert, Ph.D. Weast, "Handbook of chemistry and physics", 69TH, (1988-1989).
103, 129, 130 and E: 42
- [158] C. Tabakh, *Mémoire Master II*, Université de M'sila (2013).
- [159] S. Guillot, *Thèse de doctorat*, université de Lille (France) 2009.
- [160] H.H. Girault, "*Electrochimie physique et analytique*", Presses polytechniques et universitaire Romand, 441-447, 2007.
- [161] A. Hammouche, J.P. Caire, N. Chelali, M. Boutahala, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 2511.
- [162] U. Thanganathan, R. Bobba, *J. Alloys Compd.*, 540 (2012) 184.
- [163] SK. Shahenoor Basha, G. Sundari, K. Vijaya Kumar, *Mater. Today: Proc.* 3 (2016) 11.
- [164] A. Manjunath, T. Deepa, N.K. Supreetha, M. Irfan, *Adv. Mater. Phys. Chem.*, 5 (2015) 295.
- [165] Z.J. Bin, Z.P. Yan, M. Kai, H. Fang, C.G. Hua, W.X. Hui, *Sci. China B Chem.*, 51(2008) 420.
- [166] Olsen I., Koksang R., Skou E., *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1701.
- [167] M. A. Hassan, M. E. Gouda, E. Sheha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 116 (2010) 1213.
- [168] Petersen G., Jacobsson P., Torell L.M., *Electrochim. Acta*, 37(1992)1495.
- [169] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, *Acta Phys. Pol.*, A 134 (2018) 82.
- [170] Q. Tang, K. Huang, G. Qian, B.C. Benicewicz, *J. Power Sources* 229 (2013) 36.
- [171] C.C. Yang, S.J. Lue, J.Y. Shih, *J. Power Sources* 196 (2011) 4458.
- [172] M. Erkartal, H. Usta, M. Citir, U. Sen, *J. Membr. Sci.* 499 (2016) 156.