FRNC-TH--4042

E
250900

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE

PIERRE ET MARIE CURIE

(PARIS VI)

Gestion INIS
Doc. enreg. le 11/3/96
N° TRN : FR9703936
Destination : I,I+D,D

MASTER

présentée par

SANDRINE GUINOT

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Spécialité : **CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES**

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

Sujet de thèse :

ELECTROLYTES SOLIDES POLYMERES ALCALINS APPLICATION AUX GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES RECHARGEABLES

Soutenue le 15 mars 1996

RECEIVED
NOV 25 1998
OSTI

devant le jury composé de :

M. J.P. VAIRON	Président
M. J. BOUET	Rapporteur
M. J.F. LE NEST	Rapporteur
M. J.F. FAUVARQUE	Directeur de thèse
M. G. CHAUMAIN	Invité
M. J.F. PENNEAU	Invité

Thèse préparée au Laboratoire d'Electrochimie Industrielle du Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE

PIERRE ET MARIE CURIE

(PARIS VI)

présentée par

SANDRINE GUINOT

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Spécialité : **CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES**

Sujet de thèse :

ELECTROLYTES SOLIDES POLYMERES ALCALINS APPLICATION AUX GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES RECHARGEABLES

Soutenue le 15 mars 1996

devant le jury composé de :

M. J.P. VAIRON	Président
M. J. BOUET	Rapporteur
M. J.F. LE NEST	Rapporteur
M. J.F. FAUVARQUE	Directeur de thèse
M. G. CHAUMAIN	Invité
M. J.F. PENNEAU	Invité

Thèse préparée au Laboratoire d'Electrochimie Industrielle du

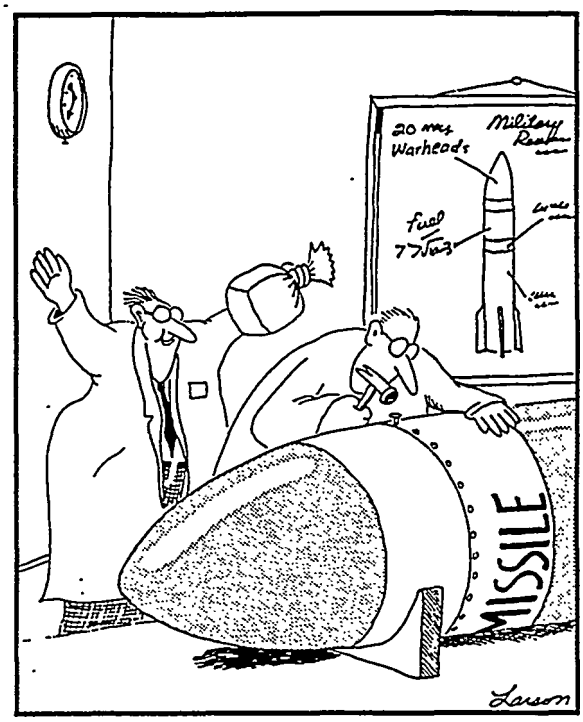
Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris

A Danielle et Antoine, mes parents qui m'ont tant donné,

A Philippe, mon mari, pour sa présence de chaque instant,

A ma famille,

A mes amis et spécialement à Virginie Z. et Dominique B., les plus fidèles d'entre tous...



Scientist's sense of humour

Gary Larson

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Jean-François FAUVARQUE, Professeur titulaire de la Chaire d'Electrochimie Industrielle du CNAM, qui m'a accueillie dans son laboratoire, m'a accordé sa confiance et m'a permis d'accomplir ce travail de thèse. Je lui suis très reconnaissante pour la liberté et la mobilité qu'il m'a offertes. Qu'il sache le profond respect que je lui porte.

Je remercie Monsieur Jacques BOUET, Ingénieur de recherche à Alcatel Alsthom Recherche, de m'avoir fait l'honneur d'assumer le rôle de rapporteur. Qu'il soit assuré de toute mon estime et de toute ma sympathie.

Que Monsieur Jean-François LE NEST, Professeur à l'Ecole Française de Papeterie de Grenoble, soit également remercié pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. La chance m'a été donnée de le rencontrer lors d'un congrès. J'ai ainsi pu apprécier ses grandes qualités scientifiques et humaines.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Jean-Pierre VAIRON, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, qui me fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse. Je n'oublierai jamais la qualité de son enseignement et de son laboratoire.

Que Monsieur Gérard CHAUMAIN, Ingénieur à l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, soit remercié pour sa présence au sein de mon jury. La qualité de son suivi et son efficacité ont largement contribué à améliorer le déroulement de ma thèse. Je remercie par son intermédiaire toutes les personnes de l'ADEME qui ont toujours facilité les démarches que j'avais à accomplir.

Je remercie Monsieur Jean-François PENNEAU, Ingénieur à EdF, pour avoir suivi périodiquement mon travail et m'avoir accordé son précieux point de vue industriel. J'ai vivement apprécié notre collaboration.

J'adresse mes remerciements les plus profonds à Emmanuel SALMON, Ingénieur de recherche au CNAM, pour sa collaboration et ses enseignements précieux. Son travail et son aide remarquables, notamment en ce qui concerne la DSC, m'ont été d'un très grand secours. Je respecte vivement le scientifique qu'il est et apprécie tout autant l'ami qu'il est devenu. Il a été un guide fidèle et attentionné tout au long de ma thèse.

Merci également à Monique GODET, Maître de Conférence à la Chaire de Production et de Transformation des Plastiques du CNAM, qui m'a apporté énormément durant ces trois ans. Ses encouragements constants, son aide scientifique mais aussi sa précieuse amitié ont été autant de satisfactions pour moi. Qu'elle soit assurée de ma profonde sympathie.

Que tous les membres permanents du Laboratoire sachent tout le plaisir que j'ai eu de les connaître, de travailler avec eux et d'apprendre d'eux : Gérard, Muriel, Jean-Luc, Anna, Marie-Thérèse, Jacques, Jojo, Brigitte, que je n'oublierai pas. Merci également à Monsieur Christian Sarrazin, dont la bonne humeur constante, l'efficacité et la disponibilité m'ont aidée, tant sur le plan scientifique qu'humain.

Je remercie également tous mes camarades thésards du Laboratoire, passés ou présents : Aïcha, Hamid et Christian pour les fous rires, Aurélien et Nathalie pour les grandes discussions, Claire que j'apprécie depuis "si longtemps", Rachid pour sa gentillesse, Florian pour ses sourires, Nourreddine pour m'avoir transmis son savoir sur les ESP, Isabelle et Bénédicte pour leur naturel, Nathaly qui reprend "le flambeau" avec brio, et bien d'autres, avec lesquels j'ai partagé toutes les joies et toutes les peines du thésard au labeur. Nous avons eu de très bons moments que je n'oublierai jamais. Ils ont été pour moi une deuxième famille et me manqueront tous.

Merci enfin à tous ceux qui, ici ou ailleurs, m'ont aidée dans mon travail : techniciens et ingénieurs du CNAM, de l'Université Pierre et Marie Curie et de l'Université d'Orsay, de la Sorapec. Leur disponibilité et leur gentillesse m'ont été très agréables.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 3
   1.1. Les générateurs électrochimiques 3
      1.1.1. Définition et historique 3
      1.1.2. Rappels de la théorie des générateurs électrochimiques 5
         1.1.2.1. Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique 5
         1.1.2.2. Principales grandeurs caractéristiques d'un générateur électrochimique 6
      1.1.3. Différentes classes de générateurs électrochimiques 6
         1.1.3.1. Les piles 8
         1.1.3.2. Les piles amorçables 8
         1.1.3.3. Les accumulateurs 9
      1.1.4. Accumulateur nickel/cadmium 11
         1.1.4.1. Description 11
         1.1.4.2. Caractéristiques de l'accumulateur nickel/cadmium 13
      1.1.5. Accumulateur nickel/zinc 13
         1.1.5.1. Description 13
         1.1.5.2. Caractéristiques de l'accumulateur nickel/zinc 17
         1.1.5.3. L'accumulateur nickel/zinc : problèmes 18
         1.1.5.4. L'accumulateur nickel/zinc : solutions 21
         1.1.5.5. Applications potentielles de l'accumulateur nickel/zinc 23
   1.2. Electrolytes solides polymères 24
      1.2.1. Généralités et historique 24
      1.2.2. Généralités sur les polymères 25
         1.2.2.1. Définition 25
         1.2.2.2. Architecture des polymères 26
         1.2.2.3. Structure des polymères 27
            1.2.2.3.1. Structure amorphe 27
            1.2.2.3.2. Structure cristalline 27
            1.2.2.3.3. Sphérolites 29
         1.2.2.4. Caractéristiques principales des polymères 30
            1.2.2.4.1. Température de transition vitreuse "Tg" 30
            1.2.2.4.2. Température de fusion 30
            1.2.2.4.3. Taux de cristallinité 31
      1.2.3. Notion d'électrolyte solide polymère 31

1.2.4. Différents types d'électrolytes solides polymères 35
1.2.5. Electrolytes solides polymères à base de POE 36
1.2.5.1. Structure 39
1.2.5.2. Conductivité 44
1.2.6. Applications des électrolytes solides polymères 49
1.2.7. Recherches actuelles 50
1.3. Conclusion de l'étude bibliographique 51

2. ETUDE de la STRUCTURE des ESP à BASE de POE, KOH et H_2O 52
2.1. Mode de préparation des électrolytes 52
2.1.1. Compositions à 10% et 20 % d'eau 52
2.1.2. Compositions anhydres 52
2.1.3. Diagramme ternaire des compositions 53
2.1.4. Etude de la composition des ESP POE/KOH/H_2O 54
2.1.4.1. Etude des ESP POE/KOH/H_2O par CES 54
2.1.4.2. Dosage des ESP POE/KOH/H_2O par la méthode Karl-Fischer 59
2.2. Etude structurale des électrolytes 60
2.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage 60
2.2.1.1. Principe de la méthode 60
2.2.1.2. Application à l'étude des ESP 61
2.2.1.3. Résultats 62
2.2.1.3.1. Procédure expérimentale 62
2.2.1.3.2. Transitions observées au sein des ESP 63
2.2.1.3.3. Influence des conditions opératoires sur l'allure des thermogrammes DSC 68
2.2.1.3.4. Influence de la présence du pic B sur l'allure des thermogrammes DSC 68
2.2.1.3.5. Taux de cristallinité des ESP 68
2.2.1.3.6. Interprétation des résultats DSC 69
2.2.1.3.7. Diagrammes de phases 71
2.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) 73
2.2.2.1. Principe de la méthode 73
2.2.2.2. Dispositif expérimental 74
2.2.2.3. Résultats 75
2.2.3. Diffraction des rayons X (RX) 80
2.2.3.1. Définition 80
2.2.3.1.1. Diffractométrie à compteur 82

2.2.3.1.2. Méthode de Debye-Scherrer 83
2.2.3.2. Résultats obtenus par diffractométrie à compteur 85
2.2.3.3. Résultats obtenus par la méthode de Debye-Scherrer 91
2.2.4. Observation en microscopie optique en lumière polarisée 92
2.2.4.1. Principe de la méthode 93
2.2.4.2. Procédure expérimentale 94
2.2.4.3. Résultats 95
2.2.5. Conclusion de l'étude structurale 97

3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE des ESP à base de POE, KOH et H_2O 100
3.1. Mesure de la conductivité ionique en fonction de la température 100
3.1.1. Interface électrolyte/électrode 101
3.1.2. Méthodes de mesure de la conductivité ionique 104
3.1.2.1. Mesures en courant continu 104
3.1.2.2. Mesures en courant alternatif - Notion d'impédance 105
3.1.2.3. Méthodologie de l'impédance complexe 106
3.1.2.4. Cas des ESP - Notion de CPE 110
3.1.3. Résultats 112
3.1.3.1. Conditions expérimentales 112
3.1.3.2. Résultats obtenus avec les cellules boutons 114
3.1.3.3. Résultats obtenus avec les cellules bain libre à deux électrodes ...119
3.1.4. Interprétation des résultats 121
3.1.5. Conclusion de l'étude 127
3.2. Etude du domaine d'électroactivité de l'ESP 60/30/10 128
3.3. Conclusion de l'étude électrochimique 131

4. ETUDE DE LA CYCLABILITE D'ACCUMULATEURS A ELECTRODE POSITIVE DE NICKEL ET ESP 132
4.1. Mode d'élaboration des accumulateurs 133
4.2. Définition des différentes caractéristiques des éléments à ESP 136
4.3. Procédure générale de cyclage 137
4.4. Résultats obtenus pour les accumulateurs Ni/Cd 138
4.4.1. Ni/Cd à ESP 60/30/10 138
4.4.1.1. Description de l'élément 138
4.4.1.2. Procédure de cyclage 139
4.4.1.3. Comportement de l'accumulateur au cours du cyclage 140
4.4.1.3.1. Différence de potentiel (ddp) - Influence du régime de charge et de décharge 140
4.4.1.3.2. Examen de la capacité chargée au cours du cyclage 143

4.4.1.3.3. Examen du rendement de décharge au cours du cyclage 144
4.4.1.3.4. Examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage 145
4.4.1.3.5. Influence de la température sur le comportement de l'élément 146
4.4.1.4. Conclusion de l'étude de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 148
4.4.2. Ni/Cd à ESP 50/50 148
4.4.2.1. Description de l'élément 148
4.4.2.2. Comportement de l'accumulateur au cours du cyclage 149
4.4.2.2.1. ddp - électrode de nickel - électrode de cadmium 149
4.4.2.2.2. Examen du rendement de décharge au cours du cyclage 151
4.4.2.2.3. Examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage 151
4.4.2.3. Conclusion de l'étude de l'élément nickel/cadmium à ESP 50/50 152
4.5. Etude d'accumulateurs Ni/Zn à ESP 60/30/10 153
4.5.1. Description des éléments 154
4.5.2. Etude des éléments n°1 à n°4 156
4.5.2.1. Procédure de cyclage 156
4.5.2.2. Résultats 157
4.5.2.2.1. Evolution de la ddp en charge et en décharge 157
4.5.2.2.2. Examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage 159
4.5.2.2.3. Examen du rendement de décharge en fonction de la capacité de charge au cours du cyclage 161
4.5.3. Résultats obtenus avec les éléments n°5 et n°6 - Comparaison avec les éléments n°1 à n°4 165
4.5.3.1. Examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage 165
4.5.3.2. Examen du rendement de décharge en fonction de la capacité de charge au cours du cyclage 166
4.5.3.3. Caractéristiques des éléments nickel/zinc n°1 à n°6 167
4.5.4. Conclusion de l'étude du cyclage d'éléments nickel/zinc à ESP 60/30/10 168

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 169

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 173
LISTE DES FIGURES 181
LISTE DES TABLEAUX 187

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les progrès de la technique et de la science suivent depuis toujours l'évolution des exigences humaines. Notre siècle aura été marqué par un besoin croissant d'énergie et par l'amélioration de son mode de stockage, qui reste plus que jamais un souci constant pour les populations et les chercheurs. La législation internationale ainsi que la crise économique orientent les recherches vers des modes de stockage de l'énergie respectant autant que possible l'environnement, à base de produits peu chers, peu ou pas toxiques, et abondants.

Ainsi, dans le domaine des générateurs électrochimiques rechargeables, la tendance actuelle vise à améliorer les dispositifs utilisés. On recherche en particulier des électrolytes stables, de conductivité élevée à température ambiante, faciles à mettre en œuvre et conduisant à des générateurs de puissance massique élevée.

Dans ce cadre, une nouvelle classe de matériaux conducteurs appelés "Electrolytes Solides Polymères" (ESP), apparue il y a une vingtaine d'années, suscite depuis lors l'attention de nombreux chercheurs à travers le monde. Ces électrolytes ne sont ni des liquides, ni des solides au sens conventionnel du terme. Ils sont constitués de phases solides conductrices ioniques, formées par la dissolution de sels dans une matrice polymère. Les connaissances acquises sur ces matériaux permettent d'ores et déjà d'obtenir certaines des propriétés nécessaires à leur utilisation dans des générateurs électrochimiques rechargeables. L'équipement de matériel portable par des générateurs à électrolyte solide polymère est déjà une réalité ; la batterie pour véhicule électrique fait partie des applications futures et représente un très grand espoir et un objectif sérieux pour les années à venir.

Cependant, beaucoup de recherches doivent être encore menées pour aboutir à une connaissance accrue des matériaux déjà élaborés et à une bonne compréhension des mécanismes de conduction en leur sein. De plus, leur conductivité reste limitée et la recherche de systèmes encore plus conducteurs s'impose.

Dans cette optique, le Laboratoire d'Electrochimie Industrielle du CNAM développe depuis cinq ans une activité de recherche dans le domaine des polymères conducteurs ioniques. Les connaissances acquises ont permis d'élaborer une nouvelle classe d'ESP alcalins.

Financé par Electricité de France (EdF) et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre et porte sur l'étude d'Electrolytes Solides Polymères à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE), potasse (KOH) et eau (H_2O) et sur leur application aux générateurs électrochimiques rechargeables. Les objectifs que nous nous sommes fixés sont donc :

- d'une part une bonne connaissance de la structure et du comportement conducteur de ces électrolytes ;

- d'autre part, la validité de leur application à des générateurs électrochimiques rechargeables à électrode positive de nickel. Nous avons choisi d'élaborer des éléments nickel/cadmium (Ni/Cd) et nickel/zinc (Ni/Zn) et d'en étudier le comportement en cyclage.

Le document présent comporte un premier chapitre bibliographique portant sur les électrolytes solides polymères et les générateurs électrochimiques.
Les deuxième et troisième chapitres constituent la partie fondamentale du travail et traitent respectivement de la caractérisation structurale et électrochimique des électrolytes solides polymères à base de POE, KOH et H_2O. Ils présentent les diverses analyses effectuées ainsi que les techniques utilisées et les propriétés mises en évidence.
Le quatrième chapitre illustre la partie appliquée du travail et décrit l'étude de la cyclabilité de générateurs Ni/Cd et Ni/Zn utilisant les électrolytes solides polymères précédemment étudiés.
Enfin, la conclusion fait le point des études menées pendant les trois années de ce travail et ouvre les perspectives d'une telle étude pour la recherche et les applications futures.

CHAPITRE 1 :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Les générateurs électrochimiques

1.1.1. Définition et historique

Un générateur électrochimique est un dispositif capable de transformer l'énergie chimique contenue dans sa matière active en énergie électrique, par l'intermédiaire d'une réaction électrochimique d'oxydo-réduction. Une telle réaction met en jeu le transfert d'électrons d'un matériau à un autre, par l'intermédiaire d'un circuit électrique. La terminologie impose d'appeler :

- pile ou générateur primaire : un dispositif qui permet la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique ; il n'est pas rechargeable électriquement, c'est-à-dire qu'il ne peut subir qu'une seule décharge ;
- accumulateur ou générateur secondaire : un dispositif qui permet la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, mais aussi réciproquement le stockage d'énergie électrique sous la forme d'énergie chimique ; il est rechargeable, c'est-à-dire qu'après sa décharge, il peut être ramené à son état chargé initial ;
- batterie : l'assemblage de plusieurs éléments, piles ou accumulateurs, connectés en série, en parallèle, ou même les deux, suivant la tension et la capacité recherchées.

La fin du XVIIIème siècle connut un tournant dans l'histoire de l'électricité avec les travaux d'un professeur italien, A. VOLTA, sur des éléments à base de cuivre ou d'argent pour l'électrode positive, d'étain ou de zinc pour l'électrode négative, et des liquides contenant des sels pour l'électrolyte. VOLTA proposa par la suite la première *pile* en 1800. Son invention fut appelée ainsi car elle était constituée d'un *empilement* de rondelles de cuivre, de drap humide et de zinc. A partir de cette découverte, le travail et la créativité des chercheurs ne cessèrent de croître, pour aboutir aux réalisations actuelles, de plus en plus performantes. Un tableau synoptique (tableau 1) résume les grands événements que la recherche a connus dans le domaine des générateurs, depuis 1800 [1].

Date	Invention - développement
1800	Pile VOLTA
1836	Pile Cu/Zn DANIELL
1839	Pile à combustible GROVE (Pt-acide nitrique fumant / Zn-acide sulfurique)
1859	Accumulateur Plomb-acide PLANTE
1860	Pile MnO_2/Zn LECLANCHE (pile sèche)
1873	Premier brevet batterie EDISON (en électrolyte acide)
1881	CuO/Zn LALANDE-CHAPERON
1889	Pile CuO/Zn EDISON
1899	Accumulateurs alcalins JUNGNER (dont Ni/Cd)
1905	Ni/FeS EDISON
1920-1930	Accumulateur Ni/Zn DRUMM
1936	Pile AgO/Zn ANDRE
1950	Pile étanche zinc/oxyde de mercure RUBEN
1956	Pile à combustible alcaline BACON
1966	Na/S KUMMER et WEBER
1972	Piles au lithium Li/$(CF)_x$ puis Li/$SOCl_2$
1979	Accumulateurs Zn/Br_2
années 1980	Batteries étanches au plomb

Tableau 1 : historique des générateurs électrochimiques [1].

L'actualité et le futur des batteries comprennent la généralisation des batteries au plomb étanches, la commercialisation des électrodes à hydrures et la mise sur le marché des piles Li/MnO_2 et Li/$SOCl_2$. Pour ce qui est du marché actuel, l'accumulateur Ni/Cd représente une bonne part des dispositifs de stockage. L'avenir est aux petits éléments étanches Ni/Cd et Pb/acide sans entretien et la recherche s'emploie à diminuer la taille de ces éléments. Enfin, les nouvelles technologies pour les batteries sont tournées vers la recherche de nouveaux matériaux pour tous les constituants d'un générateur, à savoir les électrodes, les séparateurs et les électrolytes.

1.1.2. Rappels de la théorie des générateurs électrochimiques

1.1.2.1. Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique

Le fonctionnement d'un générateur électrochimique est basé sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Un générateur électrochimique élémentaire comporte deux électrodes conductrices électroniques, la cathode et l'anode, deux couples oxydo-réducteurs (ou rédox) associés à ces électrodes, un électrolyte et un séparateur. L'anode est l'électrode réductrice qui cède des électrons au circuit extérieur et qui est oxydée durant la réaction électrochimique de décharge. La cathode est l'électrode oxydante, qui accepte des électrons du circuit extérieur et qui est réduite durant la réaction électrochimique de décharge. L'électrolyte est un conducteur ionique qui fournit le milieu de transfert des ions entre la cathode et l'anode ; c'est typiquement un composé qui dissout des acides ou des bases. Les matières actives qui constituent les couples rédox sont appelées masses actives et permettent à la fois la diffusion des espèces chimiques (ions, molécules...) et la conduction des électrons impliqués dans les réactions électrochimiques. La réaction globale qui a lieu en décharge dans un générateur peut être décomposée en deux réactions partielles simultanées, dont l'une donne lieu à une capture d'électrons et l'autre à une libération d'électrons, dans un circuit relié à une alimentation et fermé par un transfert de charge assuré par l'électrolyte entre les électrodes. Lors du fonctionnement, les surtensions d'électrodes créent un champ électrique qui provoque le déplacement des ions au sein de l'électrolyte et donc, le passage du courant dans la pile. On a ainsi :

- la réaction d'oxydation, dans le compartiment anodique (électrode négative) :

$$\mathrm{Red1} \rightarrow \mathrm{Ox1} + \mathrm{ne}^-$$

- la réaction de réduction, dans le compartiment cathodique (électrode positive):

$$\mathrm{Ox2} + \mathrm{me}^- \rightarrow \mathrm{Red2}$$

- la réaction globale :

$$\mathrm{mRed1} + \mathrm{nOx2} \rightarrow \mathrm{mOx1} + \mathrm{nRed2}$$

Si le générateur électrochimique est un accumulateur, il peut être rechargé par passage du courant dans le sens opposé à celui de la décharge. Dans ce cas, l'anode devient l'électrode positive et la cathode devient l'électrode négative.

1.1.2.2. Principales grandeurs caractéristiques d'un générateur électrochimique

Les principales grandeurs caractéristiques d'un générateur électrochimique sont les suivantes :

- la tension, exprimée en *Volt (V)* ; c'est la différence de potentiel entre l'électrode positive et l'électrode négative ;
- la capacité, exprimée en *Ampère.heure (Ah)* : c'est la quantité d'électricité susceptible d'être délivrée par un élément. On définit également :
  - la capacité nominale : c'est la capacité garantie par le fabricant dans des conditions précises de cyclage et désignée par la lettre C suivie soit d'un indice i indiquant le temps de décharge (en heures), soit d'une notation /x indiquant le régime de courant (x en mA) ;
  - la capacité utile : c'est la capacité qu'il est possible d'obtenir dans les conditions réelles d'utilisation du générateur ;
- la puissance, exprimée en *Watt (W)* : c'est le produit de l'intensité de décharge par la tension aux bornes de l'élément. On définit également :
  - la puissance volumique, exprimée en W/dm^3 : c'est la puissance par unité de volume ;
  - la puissance massique, exprimée en *W/kg* : c'est la puissance par unité de masse ;
- l'énergie, exprimée en *Watt.heure (Wh)* : c'est le produit de la capacité à un régime donné par la tension moyenne en décharge à ce régime. On définit de la même façon :
  - l'énergie volumique, exprimée en Wh/dm^3 ;
  - l'énergie massique, exprimée en *Wh/kg* .

1.1.3. Différentes classes de générateurs électrochimiques

Il existe deux classes principales de générateurs électrochimiques : les piles et les accumulateurs. Il est également possible de répertorier plusieurs types de générateurs électrochimiques en ce que nous appellerons différentes "sous-classes", comme le montre le tableau 2 qui rassemble leurs principales caractéristiques [2].

Générateur électrochimique	électrodes (négative/positive)	tension nominale (V)	énergie massique (Wh/kg)	énergie volumique (Wh/L)
Piles				
Leclanché (saline)	Zn/MnO_2	1,5	85	165
Magnésium	Mg/MnO_2	1,7	100	195
MnO_2 (alcaline)	Zn/MnO_2	1,5	125	330
Mercure	Zn/HgO	1,3	100(a)	470(a)
Mercad	Cd/HgO	0,9	55(a)	230(a)
Oxyde d'argent	Zn/Ag_2O	1,6	120(a)	500(a)
Zinc/air	Zn/O_2 (air)	1,5	340(a)	1050(a)
$Li/SOCl_2$	$Li/SOCl_2$	3,6	320	700
Li/MnO_2	Li/MnO_2	3	230	550
$Li(CF)_n$	$Li/(CF)_n$	3	220	410
Li/FeS_2	Li/FeS_2	1,6	240	500
Piles amorçables				
Chlorure cuivre	Mg/CuCl	1,3	60	80(b)
Zinc/oxyde Ag	Zn/AgO	1,5	30	75(c)
Thermique	Li/FeS_2	2	40(d)	100(d)
Accumulateurs				
Plomb acide	Pb/PbO_2	2	35	70
Edison	Fe/NiOOH	1,2	30	55
Nickel/cadmium	Cd/NiOOH	1,2	35	80
Argent/zinc	Zn/AgO	1,5	90	180
Nickel/zinc	Zn/NiOOH	1,6	60	120
Nickel/hydrogène	H_2/NiOOH	1,2	55	60
Nickel/hydrure	MH/NiOOH	1,2	50	175
Argent/cadmium	Cd/AgO	1,1	55	100
Zinc/brome	Zn/Br_2	1,6	70	60
Lithium organique	Li/MnO_2	3	120	265
Lithium haute temp.	$Li(Al)/FeS_2$	1,7	180	350
Lithium/ion	$C/LixCoO_2$	4	90	200
Lithium/polymère	Li/V_6O_{13}	3	200	350
Sodium/soufre	Na/S	2	170	250
Piles à combustible				
H_2/O_2	H_2/O_2 (ou air)	1,23	valeur très élevée	-

Tableau 2 : grandes classes et sous-classes de générateurs électrochimiques [2]

(a) cellules boutons, (b) amorçables par l'eau, (c) amorçables automatiquement, (d) avec anode de lithium.

1.1.3.1. Les piles

Les piles sont des sources de puissance pratiques et légères pour les dispositifs portables. Leurs principaux avantages sont leur fiabilité, leur caractère pratique, leur facilité d'utilisation, leur maintenance faible voire nulle et l'adaptabilité de leur taille et de leur forme aux applications désirées. Elles présentent également des valeurs de densité d'énergie et de puissance acceptables et de plus, une densité d'énergie élevée pour des régimes de décharge modérés ainsi qu'un coût raisonnable. Bien qu'il en existe de grand format à capacité élevée pour des applications militaires, les piles sont en grande majorité de petit format, cylindrique ou plat. Leurs applications sont nombreuses, comme le montre le tableau 3 [2].

Pile	Applications
saline et alcaline (Leclanché)	flashs, radios portatives, radiocassettes, calculatrices, TV, jouets
HgO/Zn (Mercure)	appareils auditifs, dispositifs médicaux, détecteurs, récepteurs-émetteurs, équipement militaire de détection
Ag_2O/Zn (Oxyde d'argent)	appareils auditifs, montres, photographie, torpilles, missiles et espace (grands formats)
zinc/air	matériel médical et auditif
$Li/SOCl_2$, Li/SO_2	applications nécessitant une densité d'énergie élevée : torpilles, lanceurs, émetteurs / récepteurs militaires
Li/MnO_2	photographie

Tableau 3 : principales applications des piles à usage courant [2].

1.1.3.2. Les piles amorçables

Dans une pile amorçable, un des composants est séparé des autres jusqu'à son activation. Cela permet d'éviter une réaction chimique entre les composants de la pile, qui est donc capable de stocker de l'énergie sur de longues périodes (25 ans ou plus). Les principaux exemples de ce type de piles sont les suivants :

- piles amorçables par l'eau : Mg/CuCl, Mg/AgCl ;
- piles amorçables par l'électrolyte : Zn/AgO, $Li/SOCl_2$, Pb/acide fluoroborique ;

- piles à déclenchement thermique : Li/FeS_2, $Ca\text{-}CaCrO_4$.

Les piles amorçables trouvent donc des applications qui sont diverses mais qui nécessitent toutes une puissance élevée sur de courtes périodes ou un stockage de l'énergie relativement long et dans des conditions particulières. Ces applications sont plus particulièrement tournées vers l'armement (artillerie, missiles, projectiles, sondes radios, torpilles) et le secours maritime.

1.1.3.3. Les accumulateurs

Un accumulateur est un générateur qui peut être rechargé électriquement, après décharge, en faisant passer un courant de sens opposé au courant de décharge. Un tel dispositif de stockage de l'énergie existe depuis environ cent ans. Le tableau 4 rassemble les accumulateurs à usage courant et leurs diverses applications dont la principale concerne le démarrage. Notons que l'accumulateur nickel/zinc serait intéressant pour des applications telles que le stockage de l'énergie et l'équipement portable et de secours (au stade de développement), ainsi que pour le véhicule électrique (au stade de la recherche).
Outre leur aptitude à être rechargés, les accumulateurs conventionnels à électrolyte aqueux présentent une puissance élevée et de bonnes performances à basse température, surtout le nickel/cadmium. Parmi ceux-ci, on distingue notamment les accumulateurs alcalins (nickel/cadmium, nickel/hydrure..) et l'accumulateur au plomb.

Accumulateur	**Applications**
Plomb acide	démarrage, traction, véhicule électrique, téléphonie, stockage de l'énergie, marine, aviation, équipement portable
Nickel/cadmium	équipement de communication, batteries avions, équipement électronique, dispositifs portables, matériel photo
Ni/hydrure	équipement électronique et portable
Argent/zinc	équipement électronique portable léger, propulsion de torpilles, lanceurs, autres équipements militaires
Argent/cadmium	équipement portable nécessitant une batterie de capacité spécifique élevée
Nickel/hydrogène	essentiellement pour applications spatiales

Tableau 4 : applications des accumulateurs à usage courant.

L'accumulateur au plomb représente 60% du marché mondial des générateurs électrochimiques. Il se distingue par une tension élevée de 2,08 V. La matière active est le dioxyde de plomb pour l'électrode positive et le plomb métallique pour l'électrode négative. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (en général 5M). Depuis son invention par G. PLANTÉ en 1859, l'accumulateur au plomb a connu beaucoup d'améliorations qui sont résumées par la figure 1. Malgré l'innovation et le développement d'autres types d'accumulateurs, il reste à ce jour le plus répandu et le plus important du point de vue économique.

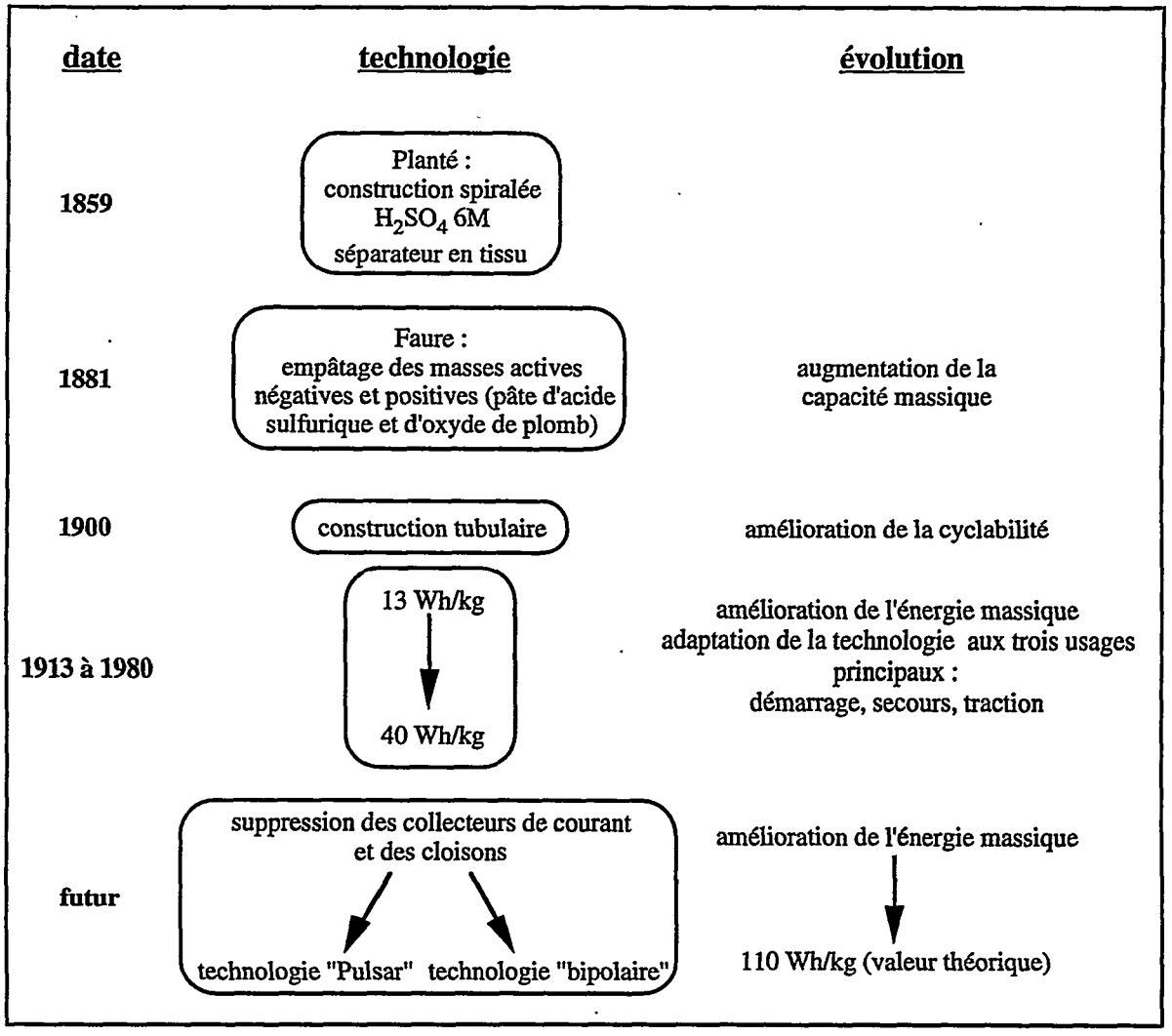


Figure 1 : synopsis de l'évolution de l'accumulateur au plomb.

Dans les accumulateurs alcalins, l'électrolyte conventionnel est une solution aqueuse de potasse de concentration correspondant à un optimum de conductivité (30% à 40% en masse), les masses actives sont des métaux et/ou des oxydes ou hydroxydes métalliques. Généralement, leur bilan de fonctionnement ne fait pas intervenir l'électrolyte, contrairement au cas de l'accumulateur au plomb. La base n'est pas consommée au cours de la décharge, ce qui a deux conséquences importantes :

- l'électrolyte reste bon conducteur quel que soit l'état de charge de l'élément et les limitations diffusionnelles sont moindres. C'est pourquoi les accumulateurs alcalins sont plus puissants que leurs homologues salins ;
- un minimum d'électrolyte est nécessaire à l'imprégnation des masses actives. Cela confère aux générateurs alcalins un avantage au niveau de l'énergie massique.

Le développement des accumulateurs alcalins repose sur le fait que le nickel est le seul métal usuel non corrodé dans les conditions de fonctionnement des générateurs alcalins.

Dans la suite de ce document, nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des accumulateurs alcalins et notamment nickel/cadmium et nickel/zinc, qui ont fait l'objet de notre étude pratique.

1.1.4. Accumulateur nickel/cadmium

1.1.4.1. Description

L'accumulateur nickel/cadmium est le plus utilisé des accumulateurs alcalins et existe sous différentes configurations (éléments ouverts à plaques pochettes ou à plaques frittées minces, éléments étanches à plaques frittées minces) et différents formats. Suivant son état de charge, il est constitué d'une masse active positive à base d'hydroxyde de nickel ou d'oxyhydroxyde de nickel et d'une masse active négative à base d'hydroxyde de cadmium ou de cadmium. L'électrolyte habituellement utilisé pour son fonctionnement est une solution aqueuse de potasse.

Depuis son invention au début de ce siècle, l'accumulateur nickel/cadmium a connu une évolution importante [3, 4]. En effet, les premières versions comprenaient des masses actives contenues dans des pochettes en acier nickelé perforé et du graphite assurait la conductivité électronique des masses actives positives. Le graphite, sujet à une oxydation néfaste pour le

fonctionnement de l'accumulateur, fut ensuite remplacé par des paillettes de nickel. Il fallut attendre la deuxième guerre mondiale pour voir naître le nickel fritté. Inventé en Allemagne, ce support poreux à grande surface spécifique est obtenu par frittage sous atmosphère réductrice d'une poudre résultant de la décomposition thermique de $Ni(CO)_4$. Cette technologie du "fritté" a permis d'améliorer considérablement la puissance et l'énergie massique de l'accumulateur nickel/cadmium (1 kW/kg et 55 Wh/kg respectivement). Les tendances actuelles concernent la mise en œuvre de nouveaux supports d'électrodes tels que l'empâtage de mousses ou de feutres de nickel par des pâtes d'hydroxyde de nickel.

Le fonctionnement en décharge de l'accumulateur est le suivant :

- pour l'électrode positive :

$$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$$

- pour l'électrode négative :

$$Cd + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e^-$$

soit une réaction globale de fonctionnement :

$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftarrows}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

L'électrolyte n'intervient pas dans les réactions et sa concentration est pratiquement indépendante de l'état de charge de l'accumulateur. De plus, il ne peut se produire de réactions secondaires irréversibles en décharge ; l'accumulateur nickel/cadmium peut donc être complètement déchargé et n'est pas très sensible à des inversions de potentiel.

Une réaction secondaire peut en revanche intervenir lors de la charge, dans le cas d'un élément étanche. En effet, le principe de fonctionnement d'un accumulateur nickel/cadmium étanche est basé sur l'utilisation d'une électrode négative possédant une capacité largement supérieure à celle de l'électrode positive. Ainsi, durant la charge de l'élément, l'électrode positive devient complètement chargée bien avant l'électrode négative et en cas de surcharge, il se produit un dégagement d'oxygène provenant de l'oxydation de l'eau au niveau de l'électrode positive suivant la réaction :

$$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2\uparrow + 2e^-$$

Le gaz migre jusqu'à l'électrode négative pour y être consommé, selon la réaction :

$$Cd + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2$$

Dans un système étanche, le séparateur utilisé doit être perméable à l'oxygène ; une quantité limitée d'électrolyte facilite le transfert du gaz. De plus, la réaction de recombinaison ne doit pas être plus lente que la réaction de production d'oxygène, sous peine d'une augmentation néfaste de la pression. La valeur de cette pression dépend en fait du régime de surcharge imposé à l'accumulateur.

1.1.4.2. Caractéristiques de l'accumulateur nickel/cadmium

Les caractéristiques de l'accumulateur nickel/cadmium étanche sont résumées dans le tableau 5 [5].

Caractéristiques	Valeurs	Observations
tension de décharge moyenne	1,25 V	-
énergie spécifique	55 Wh/kg	valeur modérée
vitesse d'auto-décharge	< 0,67 %/jour	valeur modérée
durée de vie	1000 à 1500 cycles	en fonction de la profondeur de décharge
caractéristiques générales	bonnes performances à basse température et à régime élevé, puissance élevée (outils portables)	

Tableau 5 : caractéristiques de l'accumulateur nickel/cadmium étanche [5].

1.1.5. Accumulateur nickel/zinc

1.1.5.1. Description

L'accumulateur nickel/zinc résulte de l'association d'une électrode de nickel du type de celle utilisée dans les générateurs nickel/cadmium et d'une électrode de zinc analogue à celle utilisée dans les générateurs argent/zinc. Une telle combinaison permet en théorie d'allier la longue durée de vie en cyclage de l'électrode de nickel à la capacité et à la tension avantageuses de l'électrode de zinc.

Les premières recherches concernant l'accumulateur nickel/zinc avaient été menées dans les années 1930 par DRUMM, qui avait déposé un certain nombre de brevets entre 1930 et 1942 [6]. Par la suite, ce système n'avait pas atteint l'importance commerciale attendue, à cause de sa faible durée de vie en cyclage. Cependant, depuis quelques années, l'accumulateur nickel/zinc suscite à nouveau un intérêt croissant de la part des chercheurs, qui ont fait des progrès dans l'amélioration de sa durée de vie en cyclage et le considèrent comme un candidat sérieux pour des applications commerciales, grâce à sa densité d'énergie très élevée (environ deux fois plus élevée que celle de l'accumulateur nickel/cadmium). Ces progrès sont malheureusement encore insuffisants.

L'électrode de zinc peut être fabriquée selon deux méthodes principales, qui consistent à associer soit de l'oxyde de zinc, soit du zinc métallique en poudre, à des additifs et à un liant polymère.

Le séparateur a pour rôle non seulement de séparer les masses actives positives et négatives, mais aussi de retarder la mise en court-circuit de l'élément par les dendrites (qui sont des excroissances de zinc). Dans une revue très complète traitant de l'électrode de zinc, MCLARNON a établi la liste de tous les types de séparateurs étudiés et utilisés dans les générateurs à électrode de zinc durant les quinze dernières années [7]. Les matériaux les plus utilisés actuellement sont la cellophane, l'alcool polyvinylique réticulé, le Celgard® (polypropylène microporeux) et les membranes à base de Nylon®. Cependant, tous ces matériaux sont sensibles à l'attaque de l'électrolyte alcalin et à l'oxygène.
Les recherches actuelles s'orientent donc vers l'élaboration de membranes plus stables chimiquement et combinant les qualités de différents matériaux comme par exemple les séparateurs "composites" (polymères microporeux imprégnés ou recouverts de métaux ou d'oxydes ou hydroxydes de métaux variés) et les membranes échangeuses d'ions.

L'électrolyte conventionnellement utilisé est une solution aqueuse de potasse dans une gamme de concentration allant de 25% à 35% en masse de potasse. Une tendance plus récente consiste à ajouter à cette solution de l'hydroxyde de lithium (LiOH) en petite quantité (environ 1% en masse), dans le but d'augmenter les propriétés semi-conductrices de la matière active nickel [2]. Le choix de la concentration en potasse reflète un compromis entre des caractéristiques recherchées contraires. En effet, on vise :

- d'une part une concentration en potasse voisine de 30% en masse car elle correspond à un optimum de conductivité de l'électrolyte, à un fonctionnement optimal des électrodes de nickel et à une vitesse de dégradation oxydante minimale de certains types de séparateurs ;

- d'autre part une concentration modérée de la solution aqueuse de potasse car la solubilité des zincates augmente avec le carré de la concentration en ions OH^- et cette solubilité très élevée amplifie le processus de redistribution du zinc (voir paragraphe 1.1.5.3.).

Ainsi, les performances en puissance d'un élément nickel/zinc seront meilleures en utilisant des électrolytes fortement alcalins, alors que sa durée de vie sera plus grande en utilisant des électrolytes faiblement alcalins. Une bonne stratégie consiste donc à travailler à des concentrations minimales en potasse pour un bon fonctionnement de l'électrode positive et à ajouter un électrolyte support indifférent pour obtenir une bonne conduction ionique. La limite inférieure de concentration en potasse pour un fonctionnement normal des électrodes de nickel a pu être évaluée à environ 15% à 20% en masse [8].
Les travaux se focalisent également depuis quelques années sur l'étude de nouveaux électrolytes pour le fonctionnement de l'accumulateur nickel/zinc, permettant de réduire la solubilité des zincates en leur sein [2, 8-10]. Ce point sera développé dans le prochain paragraphe.

Le fonctionnement en décharge du générateur nickel/zinc est le suivant :

- pour l'électrode positive :

$$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$$

- pour l'électrode négative :

$$Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$$

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + 2OH^- + H_2O$$

soit la réaction globale en fonctionnement :

$$Zn + 2NiOOH + H_2O \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftarrows}} ZnO + 2Ni(OH)_2$$

La décharge de l'électrode négative est basée sur le couplage d'une réaction électrochimique et d'une réaction de dissolution-précipitation des zincates $Zn(OH)_4^{2-}$. En effet, dans un électrolyte aqueux fortement alcalin, l'électrode de zinc est en équilibre avec les zincates (voir diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau à 25°C figure 2) [11].

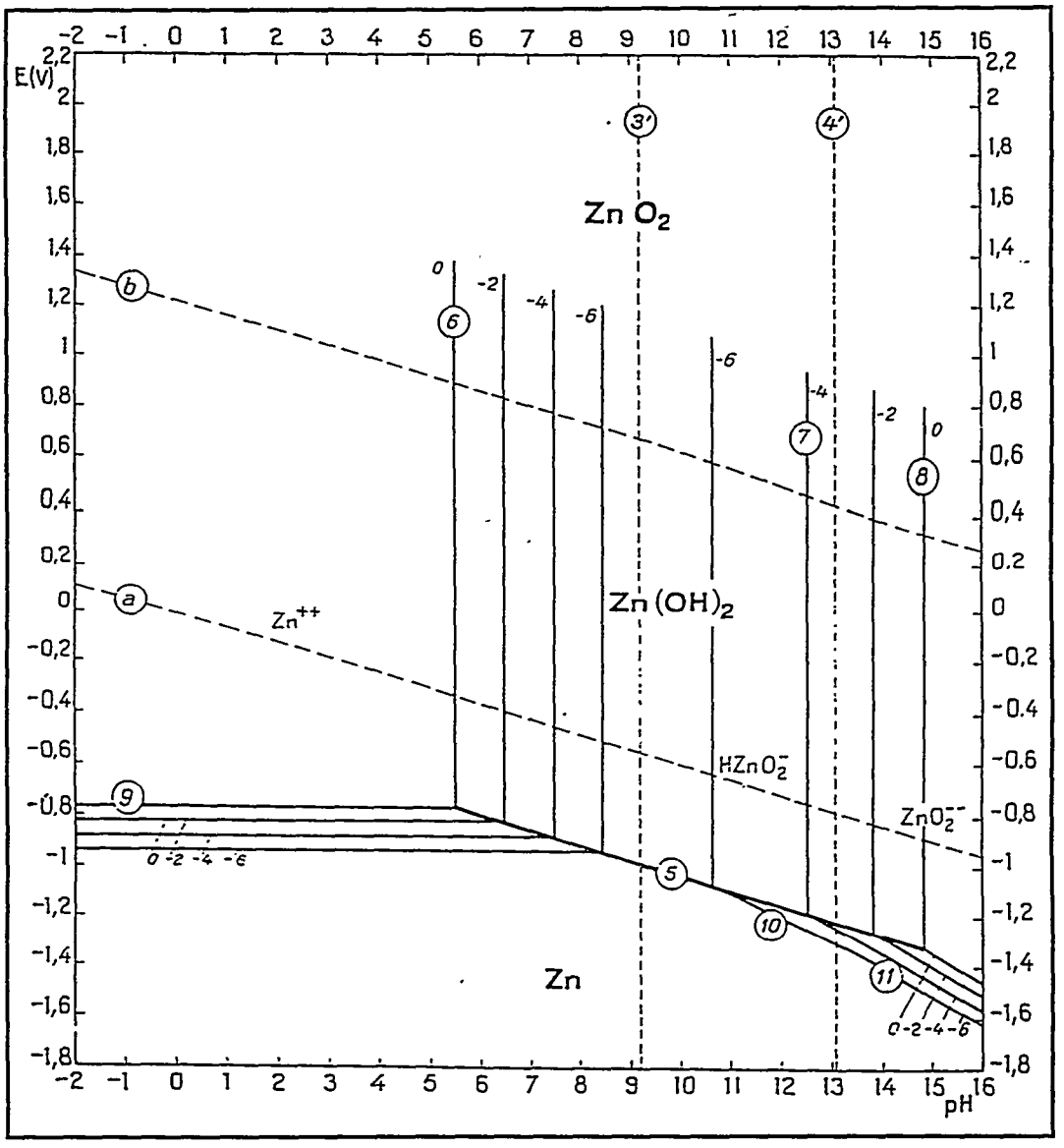


Figure 2 : diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau à 25°C [11].

Les réactions pouvant avoir lieu en cas de surcharge sont les suivantes :

- électrode de zinc :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2^{\uparrow} + 2OH^-$$

- électrode de nickel :

$$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2^{\uparrow} + H_2O + 2e^-$$

L'oxygène dégagé lors de la surcharge de l'électrode positive se recombine facilement à l'électrode de zinc.

1.1.5.2. Caractéristiques de l'accumulateur nickel/zinc

Les bonnes performances de l'accumulateur nickel/zinc peuvent être attribuées à certaines caractéristiques avantageuses du zinc, qui sont :

- un potentiel d'équilibre bas, conduisant à une tension de 1,6 V (supérieure à celle du nickel/cadmium : 1,25 V) ;
- une densité d'énergie volumique élevée (120 Wh/dm^3), supérieure à celle de l'élément nickel/cadmium et de l'élément Pb/PbO_2 (80 Wh/dm^3).

Des objectifs raisonnables concernant les performances d'un accumulateur nickel/zinc sont résumés dans le tableau 6 [12]:

Caractéristiques	Valeurs	Observations
tension de décharge moyenne	1,65 V	-
énergie spécifique théorique	326 Wh/kg	-
énergie spécifique pratique	55-85 Wh/kg	valeur élevée
vitesse d'auto-décharge	< 0,8 %/jour	valeur modérée
puissance massique	130 W/kg	valeur excellente
caractéristiques générales	bonnes performances même à des températures très basses (jusqu'à -20°C) ; matériaux de base abondants, peu coûteux et peu toxiques.	

Tableau 6 : principales caractéristiques de l'accumulateur nickel/zinc [12].

Cependant, malgré ces qualités importantes, les générateurs alcalins nickel/zinc présentent un certain nombre d'inconvénients, ce qui motive les recherches actuelles. Ainsi, le prix de l'accumulateur reste encore élevé à cause du prix de l'électrode de nickel. De plus, et ceci représente actuellement un inconvénient majeur, la durée de vie d'un générateur nickel/zinc est faible et imprévisible ; elle est en général inférieure ou égale à 200 décharges profondes (soit > 80% de décharge). Elle est limitée par le comportement de l'électrode de zinc en milieu aqueux alcalin, ce qui a déjà fait l'objet de plusieurs articles généraux [13-15].

1.1.5.3. L'accumulateur nickel/zinc : problèmes

Le défaut majeur de l'accumulateur nickel/zinc est sa faible durée de vie en cyclage et peut être attribué à l'électrode de zinc. Il existe principalement deux causes à cela : le changement de forme de l'électrode de zinc et la formation et la propagation de dendrites de zinc entraînant le court-circuit de l'accumulateur.

Le changement de forme de l'électrode de zinc correspond à une redistribution de la matière active sur la surface de l'électrode. Ce phénomène est dû à la solubilité partielle des produits de décharge du zinc, les zincates $Zn(OH)_4^{2-}$, dans l'électrolyte alcalin. Ainsi, une grande partie des zincates se dissout dans l'électrolyte au cours de la décharge de l'accumulateur et se redistribue ailleurs sur l'électrode de zinc lors de la recharge qui suit, entraînant une modification de la forme de l'électrode. Le zinc a alors tendance à se concentrer des bords vers le centre de l'électrode, comme le montre la figure 3 [2].

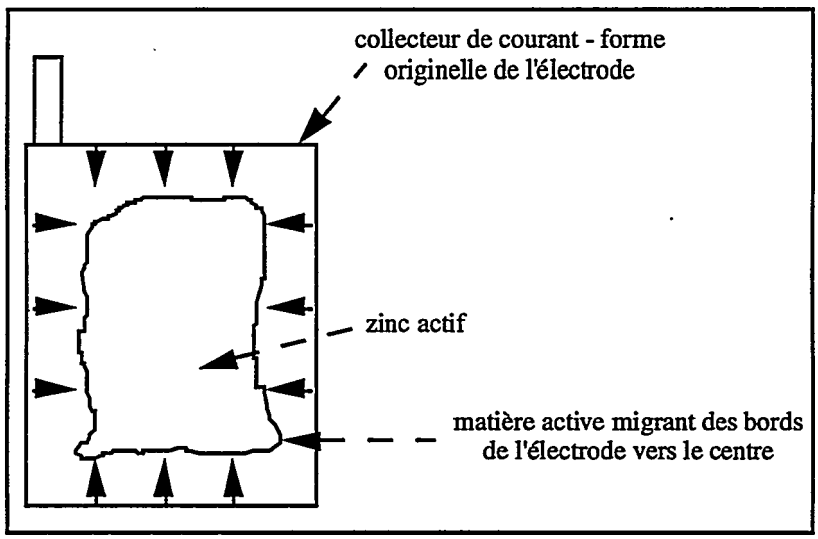


Figure 3 : visualisation du changement de forme de l'électrode de zinc [2].

JORNÉ et coll. [16] ont procédé à des observations visuelles du changement de forme de l'électrode de zinc et ont démontré sans ambiguïté que :

- la réduction de l'oxyde de zinc en zinc durant la charge suivant le premier cycle de formation se fait de manière préférentielle sur les bords de l'électrode (voir figure 3) ;
- la décharge s'accompagne d'un processus inverse de celui observé en charge, à savoir que les zones de ZnO s'étendent du centre vers les bords de l'électrode ;

- les changements de forme de l'électrode de zinc en fonctionnement sont non seulement très reproductibles d'un cycle à l'autre, mais de plus, suivent un processus résultant du mode de formation et/ou de préparation de l'électrode.

Une explication possible à cela est que, durant l'étape de formation de l'électrode de zinc, certaines régions se forment mieux que d'autres, modifiant ainsi de façon permanente sa surface réelle de travail, sa conductivité électronique et sa disposition à la charge.
Toutefois, les causes réelles du changement de forme de l'électrode de zinc ne sont pas encore totalement connues, d'autant plus que ce phénomène peut se produire de manière variable et dans diverses conditions.

De nombreux exemples ont cependant été rapportés par les chercheurs, qui ont tenté de proposer une explication dans chacun des cas [13]. On relève ainsi dans la littérature différentes manifestations du phénomène de changement de forme de l'électrode de zinc [17], qui montrent que :

- dans le cas d'un élément nickel/zinc fonctionnant avec un électrolyte fortement alcalin, ce phénomène est plutôt marqué au centre de l'électrode avec perte totale de la matière active ;
- dans le cas d'un élément nickel/zinc fonctionnant avec un électrolyte moyennement alcalin, ce phénomène est plutôt marqué sur les bords de l'électrode, alors que le centre reste intact.

Quoi qu'il en soit, il semble que la diminution de la concentration de l'électrolyte alcalin permette d'atténuer le changement de forme de l'électrode de zinc, ce qui a été clairement confirmé par l'utilisation d'un électrolyte KOH 3M en remplacement de l'électrolyte conventionnel KOH 7M [2].

D'autres phénomènes peuvent provoquer le processus de changement de forme de l'électrode de zinc, tels que :

- une distribution non uniforme du courant [18-20] ;
- une dissolution auto-catalytique du zinc à la périphérie des électrodes ;
- des gradients de concentration d'électrolyte dus à des différences de densité de courant entre la charge et la décharge [18] ;
- une oxydation du zinc en oxyde de zinc soluble dans l'électrolyte. Cette oxydation, localisée à la périphérie de l'électrode de zinc, est produite par l'oxygène dégagé lors de la surcharge de l'électrode de nickel et ayant migré vers l'électrode de zinc [13].

Cependant, malgré toutes les informations fournies par la littérature, il apparaît selon MCLARNON et CAIRNS que ni les modèles ni les explications proposés ne permettent réellement d'expliquer tous les changements de forme observés [2].

Un autre problème vient s'ajouter au fonctionnement de l'électrode de zinc en milieu alcalin : celui de la croissance dendritique. En effet, pour une valeur de densité de courant et de concentration en zincates critique, le zinc qui se redépose à la recharge peut croître sous forme "d'aiguilles" que l'on appelle dendrites. Ce problème est accentué dans un accumulateur nickel/zinc à électrolyte alcalin, à cause de la forte tendance à la formation en décharge, d'un électrolyte sursaturé en zincates.
Les dendrites de zinc progressent vers l'électrode de nickel, dans une direction perpendiculaire à la face de l'électrode de zinc et ce phénomène a pour conséquences :

- le court-circuit de l'accumulateur, par pénétration des dendrites à travers le séparateur ;
- la formation dans l'électrode de zinc à la fois de zones denses en zinc et nodulaires et de zones ne comportant que très peu ou pas de zinc.

Il peut en résulter une diminution de la capacité de l'électrode de zinc, qui devient l'électrode limitante (malgré une quantité en large excès au début du fonctionnement de l'accumulateur) [17, 21].

Enfin, des analyses chimiques ont permis de déceler, après cyclage, la présence de zinc au niveau de l'électrode de nickel. De plus, d'autres analyses (fluorescence X) ont même révélé une distribution non uniforme du zinc dans l'électrode de nickel, le zinc se concentrant au centre de l'électrode [22].
La migration du zinc vers l'électrode positive dans les éléments nickel/zinc entraîne une perte de capacité par formation d'oxydes mixtes de zinc et de nickel qui ne cyclent pas.
Deux mécanismes ont été essentiellement proposés, pour tenter d'expliquer ce phénomène qui n'est toujours pas bien élucidé :

- des espèces ZnO ou $Zn(OH)_2$, ayant précipité dans le milieu de fonctionnement de l'accumulateur, provoquent un blocage mécanique de l'électrode de nickel, par formation d'un composé zinc-oxyde de nickel [23] ;
- la présence de zincates dans les pores de l'électrode positive entraîne un gonflement de la matière active NiOOH et empêche la diffusion en son sein.

1.1.5.4. L'accumulateur nickel/zinc : solutions

Tous les modèles proposés pour justifier la formation de dendrites de zinc et la redistribution du zinc suggèrent que la vitesse de ces phénomènes peut être diminuée si la proportion de zincates dissous dans l'électrolyte est réduite. Ainsi, depuis plusieurs années, les recherches se sont concentrées sur les divers moyens de réduire la solubilité des zincates dans un électrolyte alcalin. Parmi ceux-ci, on peut citer :

- l'incorporation de chaux, $Ca(OH)_2$, ou de divers autres additifs dans l'électrolyte ou dans la composition de l'électrode de zinc ;
- l'utilisation d'autres électrolytes que ceux qui sont conventionnellement utilisés.

L'effet bénéfique de la chaux sur le fonctionnement de l'électrode de zinc est connu au moins depuis 1962 [24, 25]. Des essais ont montré que ce produit était plus efficace pour la complexation des zincates que d'autres hydroxydes de métaux alcalino-terreux [26]. L'hydroxyde de calcium est insoluble dans les solutions alcalines. Ainsi, lorsque ce composé entre dans la composition de l'électrode de zinc d'un élément nickel/zinc fonctionnant en électrolyte alcalin, il forme un complexe avec ZnO : un zincate de calcium. Cela maintient une grande proportion de zinc à l'état solide tout en permettant la conversion de Zn en ZnO à des vitesses assez élevées pour permettre la charge et la décharge de l'élément nickel/zinc.

L'effet de l'hydroxyde de calcium sur le fonctionnement de l'électrode de zinc en milieu alcalin a fait l'objet de nombreuses études et publications. En 1980, KAWAMURA et coll. ont rapporté la valeur du rapport molaire $Ca(OH)_2/ZnO$ permettant une complexation optimale des zincates comme étant [13] :

$$0{,}5\text{-}0{,}75 < Ca(OH)_2 / ZnO < 1$$

E.G. GAGNON a montré que l'efficacité de $Ca(OH)_2$ était meilleure dans le cas d'éléments nickel/zinc fonctionnant avec des électrolytes à 20% en masse de KOH [27]. De plus, une proportion de 20% en masse de $Ca(OH)_2$ dans la composition de l'électrode de zinc permet d'aboutir aux résultats les plus satisfaisants quant à l'amélioration de la cyclabilité d'éléments nickel/zinc testés. Cependant, GAGNON ainsi que d'autres auteurs ont rapporté ultérieurement qu'une concentration de l'électrolyte égale à environ 10% en masse d'hydroxyde de calcium favorise la vitesse de formation du complexe zincate de calcium et minimise le phénomène de changement de forme de l'électrode de zinc [28, 29].

Le rapport massique $Ca(OH)_2/ZnO$ dans le mélange de base de l'électrode de zinc est également un facteur important. Une valeur de 0,58 (proche de la stoechiométrie probable de du complexe zincate de calcium) semble être la meilleure pour ce rapport [30]. En effet, il faut tenir compte du fait que si l'hydroxyde de calcium complexe le zinc pouvant migrer à l'intérieur de l'élément, il représente également une masse inerte qui diminue l'énergie spécifique de l'accumulateur, surtout si le rapport massique Zn/Ni classique de 3/1 est conservé. Le choix d'un bon rapport Ca/Zn est donc très important et délicat. Les recherches suivent actuellement une tendance qui consiste à diminuer le rapport Zn/Ni à 2/1, afin de maintenir une bonne valeur de l'énergie spécifique.

Enfin, de nombreuses publications citent les performances d'éléments nickel/zinc à électrode de zinc contenant de l'hydroxyde de calcium [21, 28-32].

L'utilisation d'électrolytes particuliers autres que la solution aqueuse habituelle à 30% en masse de potasse a permis de résoudre partiellement le problème de la solubilité des zincates dans le milieu de fonctionnement de l'accumulateur nickel/zinc, ainsi que le problème de changement de forme de l'électrode de zinc. Il a été montré que l'addition de carbonate de potassium K_2CO_3 [8, 9] ou de fluorure de potassium KF [10] à des électrolytes moyennement alcalins permet non seulement d'augmenter la conductivité du milieu, mais aussi d'induire des variations particulières de changement de forme de l'électrode de zinc. Ces variations peuvent être par exemple des régions alternées concentriques de densification et d'appauvrissement en zinc [17]. De plus, ADLER et coll. ont également vérifié que la solubilité des zincates dans des électrolytes composés à la fois de KOH, KF et K_2CO_3 équivalait à 25% de la solubilité du zinc dans des électrolytes fortement alcalins (solution aqueuse conventionnelle à 30% en masse de potasse) [17].

Des études ont également été réalisées pour pallier certains autres inconvénients de l'accumulateur nickel/zinc fonctionnant en milieu liquide alcalin. Cela est résumé dans le tableau 7 .

Additifs	Effets	Références
oxydes et hydroxydes de Cd, Pb, Sn, In, Tl et Bi	suppression de la formation d'hydrogène, amélioration de la distribution de courant au sein de l'électrode de zinc, diminution du changement de forme	[33-38]
fibres : cellulose, polyoléfines, polyamide, verre, TiO_2, Al_2O_3 carbone, Zn, $Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$...	augmentation de la mouillabilité de l'électrode de zinc	nombreux brevets, [13]
$Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, oxyde de calcium, citrates, silicates, carbonates, carbones (noir d'acétylène, graphites...)	augmentation de la conductivité électronique de l'électrode de zinc et réduction de la solubilité des zincates	nombreux brevets, [39] ($Mg(OH)_2$), [40], [41] (carbone)

Tableau 7 : additifs améliorant le fonctionnement de l'électrode de zinc.

1.1.5.5. Applications potentielles de l'accumulateur nickel/zinc

A l'heure actuelle, l'intérêt porté à l'accumulateur nickel/zinc concerne son application au véhicule électrique. Les caractéristiques requises pour des batteries équipant une voiture de tourisme ou une camionnette de livraison [2] sont présentées dans le tableau 8.

Caractéristiques	Valeurs
tension	150-250 V
capacité	> 100 Ah
poids	≤ 30% à 40% du poids total du véhicule
consommation estimée	150 Wh/km / tonne
puissance	≥ 20 kW
autonomie souhaitée	160 km

Tableau 8 : caractéristiques requises pour l'équipement d'un véhicule électrique.

Dans l'état actuel des connaissances, l'utilisation de l'accumulateur nickel/zinc pour le véhicule électrique est un espoir. Cependant, les recherches concernant à la fois les électrolytes et la composition des électrodes de zinc doivent être non seulement approfondies mais orientées vers de nouveaux matériaux. Les électrolytes solides polymères font partie des perpectives de recherche et ce domaine d'étude constitue en partie l'objet de notre travail.

L'évolution de la technologie et des performances des accumulateurs alcalins impose l'élaboration de nouvelles stratégies visant à résoudre les problèmes existants. Parmi celles-ci, l'utilisation d'électrolytes solides est une alternative explorée depuis déjà plusieurs années. Ainsi, il y a cinq ans environ, notre laboratoire a initié l'étude d'une nouvelle classe d'électrolytes solides polymères et examine la possibilité de les utiliser dans des accumulateurs nickel/cadmium et nickel/zinc [42-44]. Certaines propriétés des polymères font que l'application des électrolytes solides polymères au fonctionnement de générateurs électrochimiques suscite un intérêt croissant depuis une vingtaine d'années. La mise au point et l'optimisation de tels systèmes nécessitent une bonne connaissance des matériaux électrolytes de base ainsi qu'une compréhension des mécanismes de conduction ayant lieu au sein de ce nouveau type d'électrolyte. C'est pourquoi ces deux aspects, théorique et pratique, sont intimement liés.

1.2. Electrolytes solides polymères

1.2.1. Généralités et historique

Un électrolyte solide polymère est un solide conducteur ionique constitué d'une matrice polymère solvatante et d'un ou plusieurs sels. La formation d'un tel électrolyte repose sur la nature même de la chaîne polymère qui contient des atomes polaires, généralement O, N, S ou P, possédant des doublets électroniques libres qui peuvent former des liaisons de coordination avec le cation du sel. Baptisés "solvants immobiles" par ARMAND, les électrolytes solides polymères constituent une nouvelle classe de matériaux dont les propriétés physiques et électrochimiques diffèrent de celles des électrolytes liquides et solides conventionnels. Les ions se déplacent en leur sein par un processus de rupture et de reformation des liaisons cation-chaîne polymère, processus intimement lié aux mouvements microscopiques de la chaîne elle-même et donc à ses caractéristiques intrinsèques.

Les études théoriques concernant le caractère ionique et le comportement conducteur des électrolytes solides polymères ont été rapportées pour la première fois par WRIGHT et coll. [45, 46] pour des systèmes POE-sels de métaux alcalins (MX). Des recherches plus approfondies ont été ensuite reprises en 1978 par ARMAND, qui a entrevu le premier

l'importance pratique de ces matériaux [47]. Ce sont les électrolytes solides polymères à base de POE et de sels de lithium qui ont été les premiers étudiés en vue d'une application, compte tenu de leur conductivité élevée à des températures modérées et de leur souplesse mécanique caractéristiques, qui en faisaient des matériaux appropriés pour les batteries au lithium. Depuis, de nombreux systèmes mettant en jeu plusieurs types de polymères tels que le poly(oxyde de propylène) (POP), la poly(éthylèneimine) (PEI) et de nombreux sels "dopants" tels que les sels de métaux monovalents (Li^+, Na^+, Ag^+, NH_4^+), divalents (Cd^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}...) et des métaux de transition ont été étudiés [48-50].
De plus, un grand nombre de publications a été réalisé concernant les mélanges polymère-sel et de nombreux auteurs ont publié des articles généraux à ce sujet [51-54].
Actuellement, les recherches concernent surtout la synthèse de nouveaux polymères dans le but de former des électrolytes solides polymères ayant des propriétés électriques, chimiques et mécaniques améliorées. La connaissance de la structure des polymères et également de la structure des électrolytes solides polymères tient une place importante dans cette recherche, car elle conditionne le plus souvent la compréhension des mécanismes de conduction.

1.2.2. Généralités sur les polymères

1.2.2.1. Définition

Un polymère est constitué d'un ensemble de molécules composées de l'enchaînement de motifs monomères, répétés un grand nombre de fois. Ces motifs peuvent être soit identiques entre eux, et l'on est dans ce cas en présence d'un homopolymère, soit différents, ce qui conduit à un copolymère. A titre d'illustration, le poly(oxyde d'éthylène), ou POE, qui est la matrice polymère de base que nous avons utilisée pour notre travail, résulte de l'enchaînement de n motifs oxyde d'éthylène, comme le montre la figure 4.

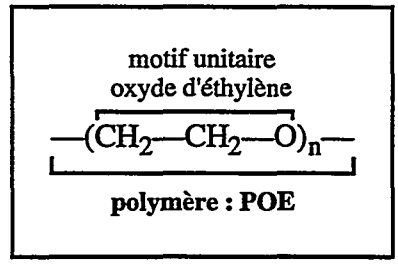


Figure 4 : formule du POE.

1.2.2.2. Architecture des polymères

L'architecture d'une macromolécule est un paramètre essentiel qui conditionne ses propriétés. Elle dépend de la fonctionnalité du motif monomère de base, c'est-à-dire du nombre de liaisons covalentes qu'il peut établir avec les motifs voisins au cours de la polymérisation. Il existe plusieurs types d'architecture, rassemblés et illustrés dans le tableau 9, conduisant à différentes classes de polymères qui sont principalement :

- les polymères linéaires qui sont constitués de motifs dont la fonctionnalité est égale à 2 ;
- les polymères ramifiés en peigne ou en étoile qui sont constitués de motifs dont la fonctionnalité peut être égale à 1, 2 ou 3, mais dont la fonctionnalité moyenne est de 2 ;
- les polymères réticulés en réseau lâche ou dense qui sont constitués de motifs dont la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2 et généralement comprise entre 2 et 3.

Architecture du polymère	**Illustration**
linéaire	
ramifié - en peigne : - en étoile :	
réticulé - réseau lâche : - réseau dense :	

Tableau 9 : différents types d'architecture des polymères.

1.2.2.3. Structure des polymères

L'origine des propriétés d'un polymère réside également dans sa structure. Il existe deux structures essentielles, qui sont la structure amorphe et la structure cristalline.

1.2.2.3.1. Structure amorphe

La structure amorphe correspond au cas des polymères dont les chaînes ne sont pas ordonnées. Ainsi, les configurations apparaissent comme statistiques et les chaînes sont repliées en une sorte de pelote, dite "pelote statistique". Les polymères totalement amorphes sont considérés comme des liquides au sens thermodynamique du terme, mais ne se comportent pas comme tels du point de vue mécanique, car leur masse moléculaire importante leur confère un comportement visco-élastique. Ils sont caractérisées par une température de transition vitreuse T_g (voir plus loin).

1.2.2.3.2. Structure cristalline

La structure cristalline d'un polymère est conditionnée par l'aptitude de ses chaînes à cristalliser. Pour être cristallisable, un polymère linéaire doit être composé de chaînes présentant un enchaînement régulier des motifs unitaires. Dans le cas où la chaîne principale porte des atomes de carbone asymétriques (C^*), il est possible de définir un niveau d'ordre supplémentaire, la tacticité, selon la configuration des substituants sur les centres chiraux.

Les homopolymères simples tels que le poly(oxyde d'éthylène) cristallisent très facilement, tout comme les polymères comportant des motifs unitaires à atomes de carbone asymétriques et possédant une certaine régularité (tacticité) tels que le poly(oxyde de propylène) (voir figure 5).

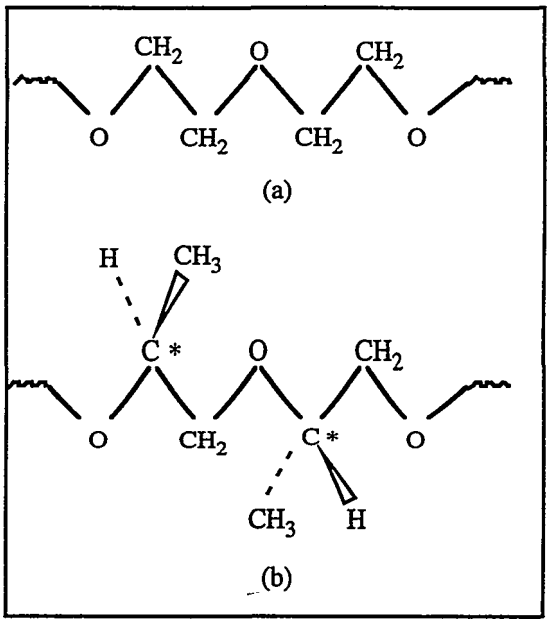


Figure 5 : POE (a) et POP isotactique (b).

D'une manière générale, toute irrégularité de la chaîne polymère sera défavorable à la cristallisation. Il n'existe pas de polymère totalement cristallin. Une fraction amorphe est toujours présente, si faible soit-elle, et l'on parle alors de polymère semi-cristallin. La morphologie des polymères semi-cristallins a longtemps été décrite par le modèle admis de la "micelle frangée", qui visualise l'arrangement de la partie amorphe et de la partie cristalline (figure 6). Ce modèle à deux phases montre que les "micelles" sont des zones cristallines d'une taille inférieure à la dimension d'une chaîne qui peuvent contenir une certaine fraction de phase amorphe et qu'une même chaîne peut faire partie de plusieurs zones amorphes et cristallines.

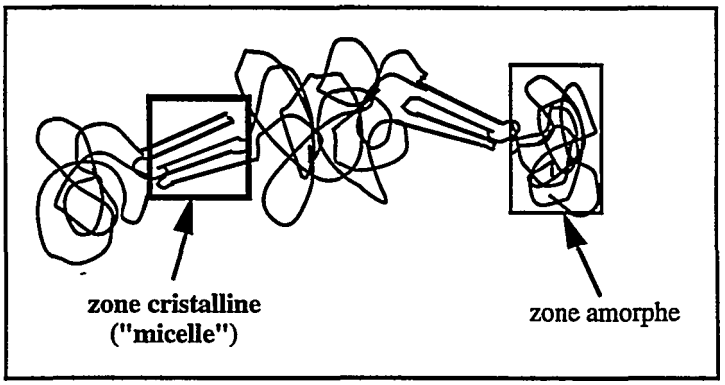


Figure 6 : modèle de la "micelle frangée".

Les polymères semi-cristallins sont caractérisés par une température de transition vitreuse T_g pour leur phase amorphe et par une température de fusion T_f et un taux de cristallinité χ_c pour leur phase cristalline (voir plus loin).

1.2.2.3.3. Sphérolites

L'observation au microscope électronique de monocristaux de polymère obtenus par cristallisation lente à partir de solutions très diluées a remis en cause le concept de "micelle frangée". Elle révèle en effet que les monocristaux ont la forme de lamelles à l'intérieur desquelles les chaînes de polymère sont repliées sur elles-mêmes en hélices ou en zig-zag , sur une épaisseur d'une dizaine de nanomètres. Ce modèle à une phase met donc en jeu des zones cristallines à chaînes repliées, reliées par des portions de chaîne constituant des zones dont l'organisation est très perturbée et qui sont donc amorphes (figure 7). Les sphérolites résultent de la croissance radiale des monocristaux à partir d'un germe (amorce d'organisation au début de la cristallisation du polymère). Leur structure leur confère un caractère biréfringent, qui donne lieu à l'observation, en microscopie optique entre deux polariseurs croisés perpendiculairement l'un à l'autre, de zones claires et sombres en forme de croix appelées "Croix de Malte" (figure 7).

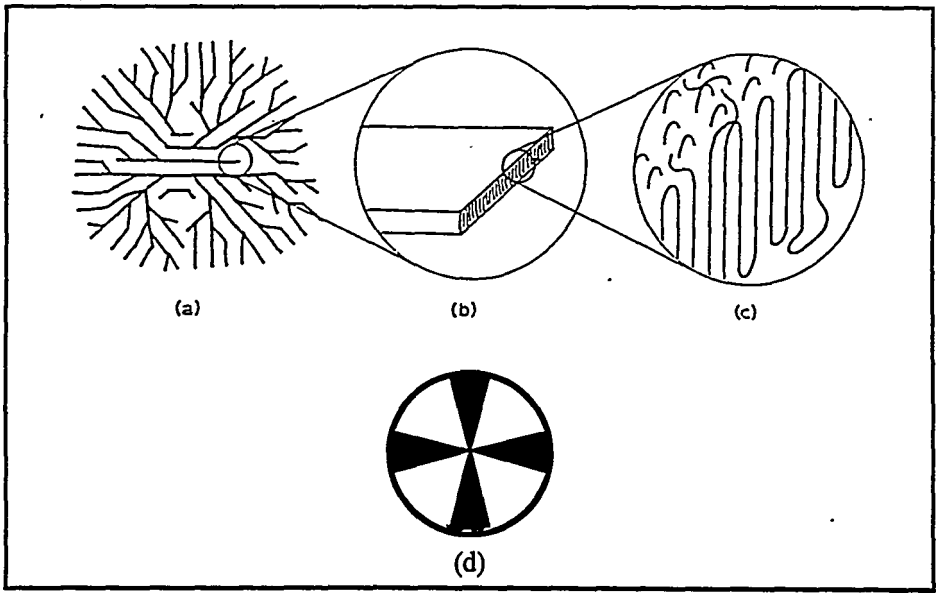


Figure 7 : vues d'un sphérolite ; générale (a) ; grossies en microscopie électronique (b, c) ; schématique en microscopie optique en lumière polarisée (d).

1.2.2.4. Caractéristiques principales des polymères

1.2.2.4.1. Température de transition vitreuse "T_g"

La température de transition vitreuse "T_g" (couramment notée ainsi par référence au terme anglo-saxon "glass transition") correspond au passage d'un polymère de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. A l'état vitreux, il n'y a aucun mouvement des chaînes de polymère les unes par rapport aux autres, ni de mouvement local des segments de chaîne. L'ensemble du polymère est figé et il est dur et cassant comme du verre, d'où le terme de transition "vitreuse". La température de transition vitreuse est la température à partir de laquelle les premiers mouvements segmentaires des chaînes polymères apparaissent. La transition vitreuse est un phénomène de second ordre, ce qui signifie qu'elle n'induit pas de discontinuité d'entropie, d'enthalpie et de volume, mais en revanche de compressibilité et de capacité calorifique. En calorimétrie différentielle à balayage, qui est la méthode d'analyse thermique des polymères la plus largement utilisée, cette transition se traduit par une discontinuité de l'enregistrement (voir plus loin). Le tableau 10 résume les prinicpaux facteurs qui affectent la valeur de cette température.

1.2.2.4.2. Température de fusion

La température de fusion "T_f" d'un polymère est la température à laquelle les lamelles cristallines fondent. Elle dépend de la structure du polymère et varie de façon presque similaire à la température de transition vitreuse. Ainsi, plus les interactions au sein de la chaîne polymère sont fortes, plus la température de fusion est élevée.

Paramètre affectant T_g	Effet sur T_g
Masse molaire du polymère (linéaire)	$T_g = T_{g(\infty)} - \frac{K}{\overline{M}}$ $\overline{M}$: masse molaire du polymère K : constante pour un type de polymère $T_{g(\infty)}$: température de transition vitreuse limite quand $\overline{M} \rightarrow \infty$
Structure de la chaîne polymère	T_g augmente avec la rigidité de la chaîne
Géométrie de la chaîne polymère	T_g diminue avec la symétrie des motifs de la chaîne
Architecture de la chaîne polymère	T_g diminue avec la ramification T_g augmente avec la réticulation

Tableau 10 : principaux facteurs affectant la température de transition vitreuse d'un polymère.

1.2.2.4.3. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité χ_c d'un polymère semi-cristallin représente le pourcentage de phase cristalline qu'il contient. Sa valeur peut être déterminée par analyse de diffractogrammes RX ou de thermogrammes DSC, comme nous le verrons plus loin.

1.2.3. Notion d'électrolyte solide polymère

Les électrolytes solides polymères ne sont en fait ni des liquides, ni des solides ; ils représentent une nouvelle classe de matériaux conducteurs.

Pourquoi un électrolyte polymère ? D'une part parce que certains polymères possèdent des propriétés qui peuvent répondre à des exigences précises pour un bon matériau conducteur, d'autre part parce que de ce fait, ils présentent un certain nombre d'avantages par rapport à un électrolyte liquide ou solide conventionnel, à savoir :

- une bonne tenue mécanique et une certaine aptitude à se déformer ;

- une mise en œuvre aisée, permettant l'élaboration de films très fins (de l'ordre de quelques dizaines de microns d'épaisseur) ;
- l'absence de convection, ce qui réduit les problèmes de corrosion aux électrodes et accroît la durée de vie des accumulateurs ;
- de bonnes propriétés solvatantes, permettant une dissociation importante du sel, alliée à une excellente spécificité ionique ;
- une texture évitant le problème des fuites dans un générateur électrochimique.
- un large domaine de stabilité électrochimique ;

L'électrolyte solide polymère idéal serait bien sûr le matériau réunissant l'ensemble de ces propriétés.

Il existe différentes façons d'incorporer des ions dans un polymère, conduisant aux diverses classes de matériaux que sont [52] :

- l'électrolyte polymère gélifié : polymère gonflé par une solution de sel dans un solvant liquide, dans lequel les espèces mobiles sont les cations et les anions (poly(fluorure de vinylidène) (PVF_2), carbonate de propylène (CP) + $LiClO_4$) ;
- le "sel polymère" ou polyélectrolyte : des groupes anioniques ou cationiques portés par la chaîne polymère par l'intermédiaire de liaisons covalentes jouent le rôle de contre-ions de petits ions mobiles dans un solvant liquide (Nafion®) ;
- l'ionomère solvatant : nouvelle classe de matériau, dans lequel le contre-ion du cation solvaté par le polymère solvatant (type POE) est lié de façon covalente à un autre polymère qui lui est mélangé (figure 8). Les espèces conductrices sont dans ce cas les cations. L'intérêt d'un tel matériau réside dans l'immobilisation des anions, souvent causes de réactions indésirables aux électrodes ;
- le polymère solvatant : il a lui-même la faculté de dissoudre certains sels pour former un matériau conducteur ionique ; les espèces conductrices y sont les cations et les anions du sel dissous et parfois, des agrégats ioniques (exemple : POE + $LiClO_4$).

C'est ce dernier cas que nous allons développer, car il correspond au type d'électrolyte que nous avons étudié.

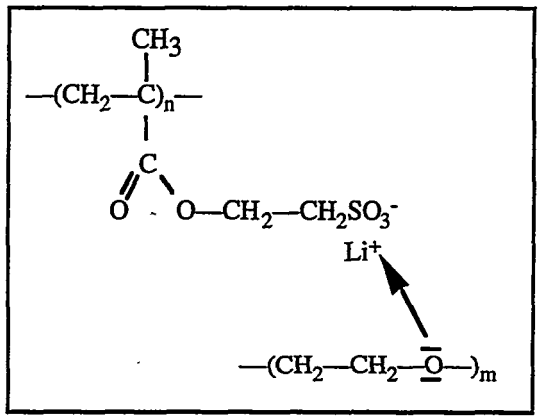


Figure 8 : exemple d'ionomère solvatant.

Pour être un "bon solvant" du sel, la matrice polymère doit présenter certaines caractéristiques indispensables, parmi lesquelles :

- la présence dans la chaîne polymère de groupes ou d'atomes donneurs d'électrons capables de former des liaisons de coordination avec le cation du sel ;
- une distance appropriée entre les centres de coordination sur la chaîne ;
- des chaînes flexibles et présentant un encombrement stérique minimal, ce qui permet des changements de conformation pour assurer la solvatation des ions.

Plusieurs types de polymères répondent à ces exigences ; ils sont rassemblés dans le tableau 11. Le meilleur compromis entre une bonne solvatation et une bonne flexibilité est obtenu avec les polyéthers et les polyamines. L'excellent pouvoir solvatant reconnu des fonctions *gly*col*mé*thyléther (glymes) s'explique par le caractère chélatant de la répétition des motifs oxyéthylène (figure 9).

Groupe solvatant	**Exemple**	**Sels solubles**
éther	POE POP	Presque tous les cations Anions monovalents
ester	Polyéthylènesuccinate Polyéthylèneadipate	$LiBF_4$ $LiCF_3SO_3$
amine	Polyéthylèneimine	NaI

Tableau 11 : exemples de polymères solvatants.

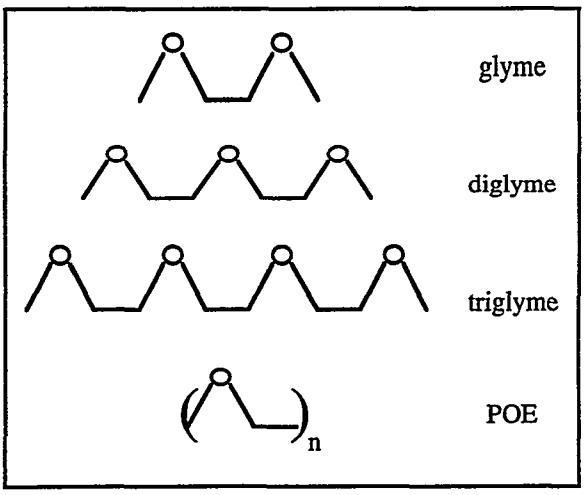


Figure 9 : exemples de glymes.

Le polymère le plus apte à solvater des sels est le POE. En effet, la plupart des polymères ne peuvent égaler le très bon pouvoir solvatant du POE à cause de contraintes stériques, empêchant la coordination cation-polymère de se faire (exemple : poly(oxyde de méthylène) POM, poly(oxyde de triméthylène) POTM [47]) et cela malgré la présence dans la chaîne de groupes hautement donneurs d'électrons (exemple : poly(oxyde de propylène) POP). Suivant ces critères, il est possible d'établir un classement en ce qui concerne le pouvoir solvatant des polyéthers (figure 10).

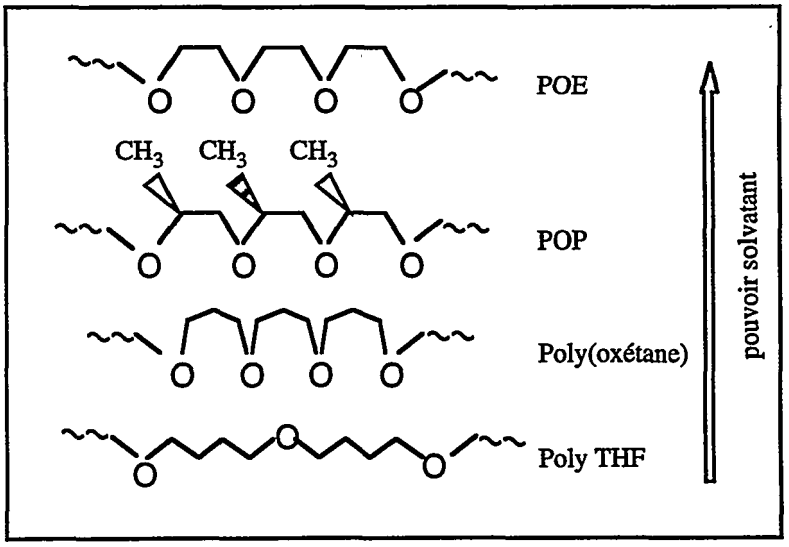


Figure 10 : structure schématique des principaux polymères solvatants
POE : poly(oxyde d'éthylène) ; POP : poly(oxyde de propylène) ;
Poly THF : poly(tétrahydrofuranne).

La solubilité du sel dans le polymère "hôte" est régie par son énergie de réseau, qui doit être compensée par les interactions exothermiques entre le cation et le polymère [55]. Le principe HSAB (hard and soft acids and bases) [56, 57] définit quatre types de composés :

- les bases dures : molécules possédant des atomes donneurs d'électrons ayant une électronégativité élevée mais une polarisabilité faible (exemples : éthers, certaines amines);
- les bases molles : molécules fortement polarisables et ne retenant que faiblement leurs électrons (exemple : thioéthers);
- les acides durs : molécules ne possédant pas de paire d'électrons libres dans la couche de valence et ayant une faible polarisabilité (exemple : cations de petite taille);
- les acides mous : molécules polarisables et possédant des doublets électroniques libres (exemple : cations de grande taille).

Les complexes les plus stables sont formés par la réaction entre un acide dur et une base dure, ou entre un acide mou et une base molle. Ce principe doit être pris en compte pour prévoir l'existence d'un complexe polymère-sel. Ainsi, un polymère comme le POE est considéré comme une polybase dure et le cation du sel agit comme un acide dur ou mou, suivant sa taille. La dureté des cations peut être classée dans l'ordre suivant :

$$Mg^{2+}, Ca^{2+} > Li^{+}, Na^{+} > Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} > Cd^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}$$

1.2.4. Différents types d'électrolytes solides polymères

On distingue essentiellement :

- les électrolytes solides polymères à base de matrices homopolymères linéaires telles que : POE, POP, PEI... ;
- les électrolytes solides polymères à base de matrices copolymères :
  - aléatoires : poly(oxyéthylène-co-méthylène) [58];
  - à blocs ramifiés : poly(bis(méthoxy-co-éthoxy-co-étheroxyde) phosphazène) MEEP [59] ;
- les électrolytes solides polymères mixtes polymères/céramiques tels que : POE-γ-$LiAlO_2$ [60].

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons au cas des électrolytes solides polymères linéaires à base de POE, qui ont fait l'objet de notre étude expérimentale.

1.2.5. Electrolytes solides polymères à base de POE

Le POE est le polymère le plus étudié dans le cadre des électrolytes solides polymères car il est un bon solvant de nombreux sels métalliques [61]. De structure bien connue [62, 63], il est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle du monomère oxyde d'éthylène (OE), avec des amorceurs cationiques ou anioniques différents suivant la masse moléculaire du polymère désiré. C'est un polymère semi-cristallin linéaire qui adopte une conformation en hélice comportant 7 motifs monomères pour 2 tours et dont le pas d'hélice est de 1,93 nm (voir figure 11) [63]. Les principales caractéristiques du POE sont les suivantes :

- température de fusion ~ 65°C ;
- température de transition vitreuse ~ -60°C ;
- constante diélectrique ~ 5 ;
- taux de cristallinité : 70%-85 %.

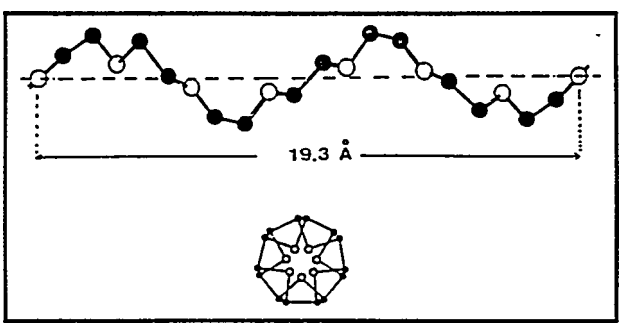


Figure 11 : structure hélicoïdale du POE [63].

Le POE est stable chimiquement, mais sa tenue à l'air est moyenne et il est sensible aux UV, dont l'action provoque des ruptures de chaînes et par là même, une diminution de la masse moléculaire du polymère. Il est disponible dans le commerce jusqu'à des masses moléculaires de 5.10^6 g/mol.

La grande flexibilité du squelette POE implique que la chaîne peut adopter des conformations favorisant la complexation des sels métalliques par l'intermédiaire d'interactions ion-dipôle avec l'oxygène éther du motif monomère, conduisant ainsi à des solutions homogènes. Le cation du sel s'insère dans l'hélice POE, qui présente une distance de répétition inférieure à

celle du polymère pur, ce qui indique une forte interaction entre le cation et l'oxygène éther de la chaîne [64].

Le POE a tendance à cristalliser ou à former des complexes cristallins avec les sels lorsque de grandes longueurs de chaînes sont mises en jeu. Dans le cas de sels de métaux alcalins, la limite supérieure pour la valeur de l'énergie de réseau du sel est d'environ 720 J/mol pour que le complexe se forme [65]. Le tableau 12 rassemble les diverses possibilités de complexation de sels métalliques par le POE [66].

Si les études qui ont été faites concernant la stoechiométrie de ces complexes POE-sels de métaux alcalins ont d'abord estimé le rapport n (nombre d'oxygène éther de la chaîne POE par cation métallique M ou O/M) comme étant de 4, des travaux ultérieurs ont permis d'en établir des valeurs différentes suivant les sels étudiés. Ainsi, ROBITAILLE et coll. ont montré que pour les gros cations tels que K^+ et NH_4^+, le rapport stoechiométrique est de 4/1, alors que pour de plus petits cations comme Li^+ et Na^+ il est de 3/1 [67, 68]. Dans un article général, ARMAND rapporte les valeurs de stoechiométrie d'ores et déjà déterminées pour certains complexes, comme par exemple [69] :

- 6/1, 3/1, 2/1 et 1/1 dans le cas des alcalins légers comme Li^+ et Na^+;
- 8/1 et 4/1 dans le cas des alcalins lourds comme K^+ et Cs^+.

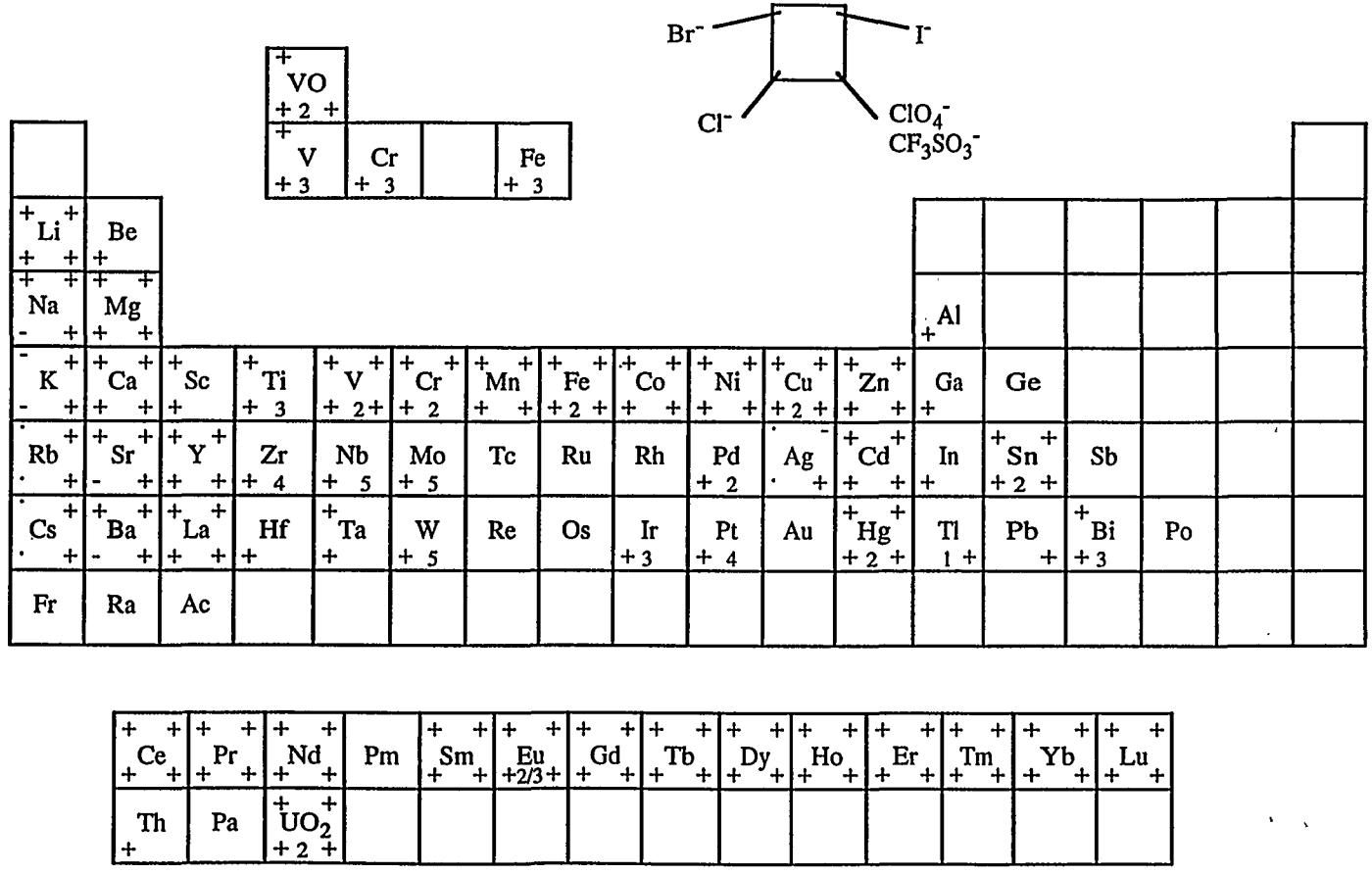


Tableau 12 : complexation de sels métalliques par le POE.
+ : existence d'au moins un complexe défini .

1.2.5.1. Structure

La connaissance de la structure des électrolytes solides polymères est capitale pour la compréhension de leur comportement conducteur, de leur stabilité et de leurs propriétés mécaniques. Depuis une vingtaine d'années, la curiosité des chercheurs au sujet de cette nouvelle classe de matériaux s'est donc accompagnée d'une volonté d'élucider la structure des systèmes étudiés. Ainsi, un grand nombre de méthodes d'analyse connues a été adapté à l'étude des électrolytes solides polymères, telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la diffraction des Rayons X (RX), la calorimétrie enthalpique différentielle (Differential Scanning Calorimetry, DSC), la microscopie optique, la microscopie électronique, l'analyse thermogravimétrique (ATG)...

La plupart des électrolytes solides polymères à base de POE présentent une structure polyphasique, dans les domaines de concentration en sel et de température où ils sont intéressants pour une application technologique.
Dans ce cas, trois types de phases peuvent être observés [70, 71] :

- une phase cristalline de type sphérolitique, composée de complexe cristallin POE-MX ou de POE pur ;
- une phase amorphe, intracristalline, existant généralement à l'état de micro-domaines dans les sphérolites ou aux jonctions des cristaux polymères ;
- une phase amorphe intercristalline, en équilibre thermodynamique avec la phase cristalline.

La caractérisation de ces phases et la détermination de leurs proportions relatives en fonction de la température et de la concentration en sel ont abouti à l'élaboration de diagrammes de phases pour des systèmes POE-MX. Cette orientation des recherches était la conséquence d'études menées auparavant sur la conductivité ionique, qui montraient que ce paramètre variait sensiblement avec l'histoire thermique des électrolytes solides polymères.

Le diagramme de phases d'un système polymère-sel définit les zones de stabilité des différentes phases composant l'électrolyte en fonction de la température et de la concentration en sel. Malgré des difficultés inhérentes à la cinétique de cristallisation lente des polymères aux alentours de leur température de fusion, il a été possible d'établir des diagrammes d'états pour plusieurs systèmes et cela en combinant différentes techniques telles que celles énoncées précédemment. La littérature en rapporte ainsi de nombreux exemples [67, 68, 71-81].

Dans le cas des diagrammes de phases des électrolytes solides polymères, il est possible d'établir une analogie avec les courbes de solubilité et les comportements eutectiques conventionnels, lorsque la phase amorphe et la phase cristalline sont identifiées au liquide et au solide respectivement.

Le comportement le plus souvent rencontré parmi les systèmes déjà étudiés présente :

- un eutectique, c'est-à-dire une structure dont la température de fusion se situe entre celle du polymère pur et celle d'un complexe cristallin polymère-sel, qui est le composé défini ;
- parfois un deuxième eutectique, dont la température de fusion se situe entre celle du premier complexe cristallin et celle d'un deuxième complexe cristallin plus riche en sel ;
- plus rarement des fusions non congruentes, à des compositions encore plus riches en sel.

La figure 12 présente un diagramme de phase schématique d'un système polymère/sel.

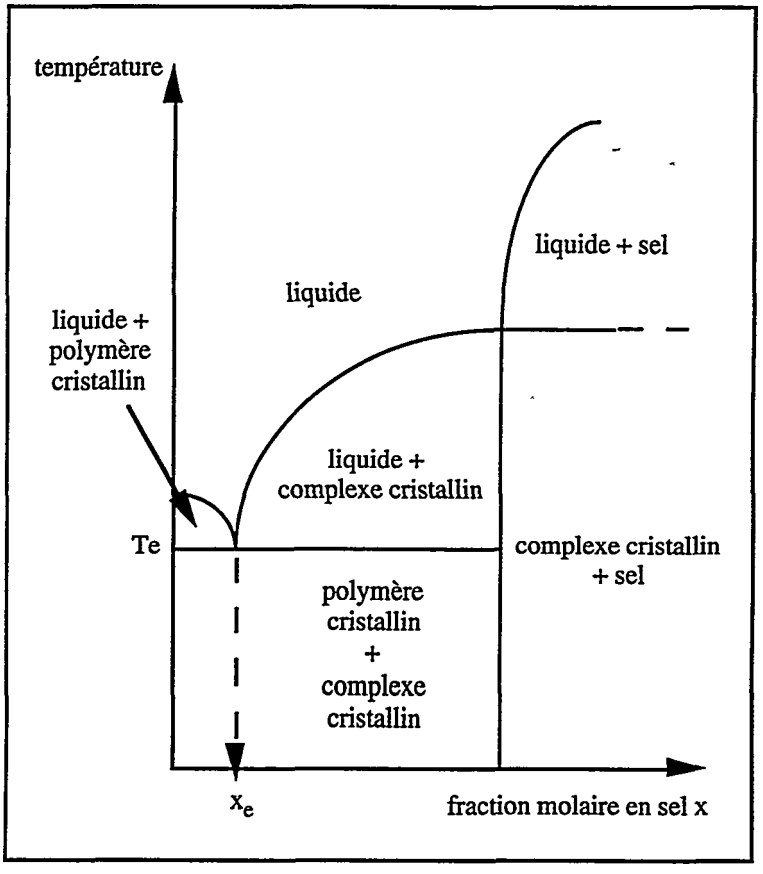


Figure 12 : diagramme de phases schématique POE-MX

X : fraction molaire (en sel ou en polymère) ; Te : température eutectique ;

Xe : composition eutectique ; L : liquide ; PC : polymère cristallin ; CC : complexe cristallin.

Un exemple type de diagramme de phases a été rapporté par ROBITAILLE et coll. pour le système POE-$LiCF_3SO_3$ et est présenté figure 13 [67]. Ce système a été beaucoup étudié, tout d'abord par WRIGHT et coll. [73], qui ont suggéré l'existence de deux phases cristallines fondant à 60°C et à 190°C. STEELE et coll. ont également observé deux transitions pour ce même système, qu'ils ont attribuées [82] :

- à la fusion d'une phase cristalline faiblement concentrée en sel ($T \approx 60°C$) ;
- à un processus de fusion-dissolution d'une phase cristalline riche en sel (la température de fusion diminuant avec la concentration en sel).

SØRENSEN et JACOBSEN ont également étudié le système POE-$LiCF_3SO_3$, dans le but de trouver un modèle destiné à décrire la variation de la conductivité de l'électrolyte solide polymère en fonction de la concentration en sel [76]. Ils ont mis en évidence :

- sa structure biphasique, composée d'une phase cristalline de stoechiométrie définie en équilibre avec une phase amorphe de composition variable avec la température ;
- la présence d'un composé défini pour n = 3 ;
- la présence d'un eutectique pour n = 50.

BERTHIER et coll. ont approfondi cette étude en couplant les méthodes de RMN et de DSC [48, 77]. Si leurs résultats de DSC sont en accord avec ceux des autres auteurs, ceux de RMN (^{13}C et ^{1}H) semblent indiquer la fusion à 68°C d'une phase riche en POE et non d'un eutectique et une stoechiométrie du complexe de 3,5. ROBITAILLE et FAUTEUX ont eu quant à eux une approche destinée à une généralisation de ces études à tous les autres systèmes polymère-sel [67].

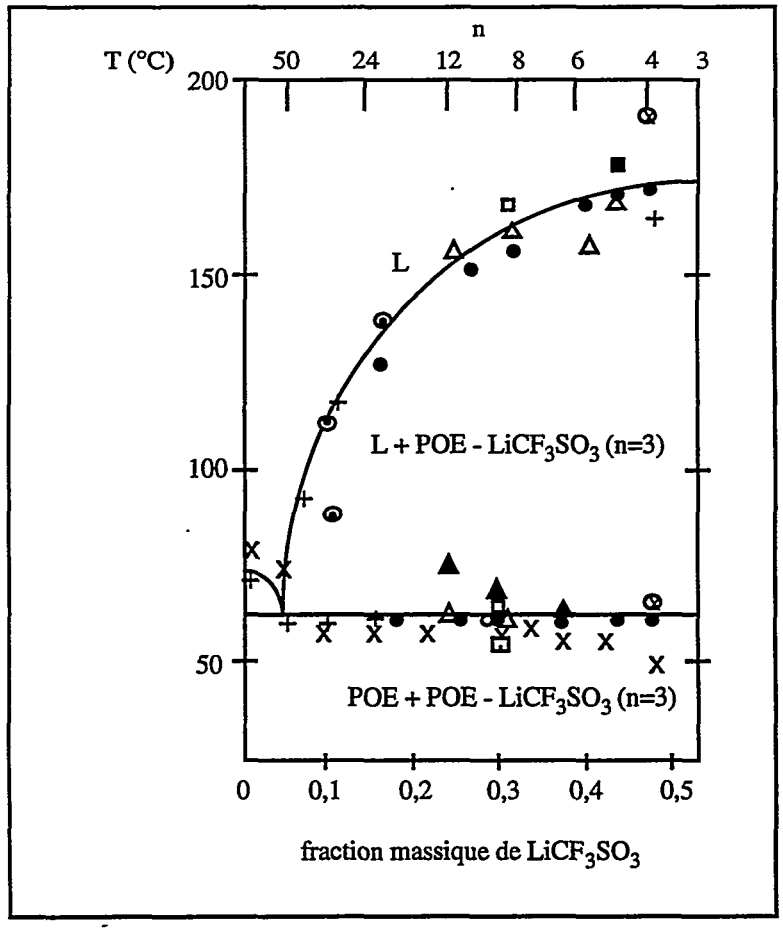


Figure 13: diagramme de phases du système POE-$LiCF_3SO_3$ [67].

⊡ : RMN ; ●, ○, △ : ATD ou DSC ; ◉ : modélisation ;

⊗, X , ▲ : conductivité ; ■ , + : microscopie optique

La structure cristallographique des complexes POE-sels de métaux alcalins a également été étudiée, mais elle n'est cependant pas encore parfaitement connue. La détermination de paramètres de maille par analyse RX est en effet difficile, en raison de la faible symétrie des structures. L'étude de films orientés facilite ce travail, mais comporte le risque de création de structures anormales si la procédure de préparation des films n'est pas adaptée.

De nombreux auteurs ont proposé des modèles cristallographiques pour les systèmes POE-sel [64, 82, 83]. A titre d'exemple, le tableau 13 rassemble les paramètres de maille de plusieurs complexes POE-sels de métaux alcalins [65].

Sel	(OE)/(M^+)	a (nm)	b(nm)	c(nm)	γ (degrés)
KSCN [45, 64]	4	1,14	0,82	0,81	114,3
KSCN [83]	4	2,56	1,62	0,81	126,1
NaSCN [45, 64]	4	1,03	0,84	0,72	118,8
NaSCN [83]	3	1,06	1,69	0,72	125,5
NaBr [83]	3 ?	1,61	1,62	0,76	95,7
NaI [83]	3 ?	1,70	1,69	0,80	115,1
NaI [84]	3	1,82	0,84	0,80	122,3
$NaClO_4$ [83]	3 ?	1,73	1,70	0,84	115

Tableau 13 : paramètres de maille de complexes POE-sels de métaux alcalins [65].

HIBMA a, le premier, proposé une structure intéressante pour le complexe POE-KSCN (4/1), suggérant que les chaînes POE adoptent une conformation en hélice irrégulière, les cations du sel étant stabilisés par des interactions avec les oxygènes éther de plusieurs chaînes [83].

Le modèle le plus complet a été fourni par CHATANI et OKAMURA pour le système POE-NaI [84]. Dans cette structure, présentée figure 14, on observe que trois oxygènes éther adjacents entourent un cation à l'intérieur de l'hélice POE 2_1, qui s'enroule autour des ions dans une conformation (TTGTTGTTG)2. Il est à noter que, dans cette géométrie, le POE conserve sa séquence conformationnelle, à ceci près que ce sont 6 unités OE qui s'allongent sur une longueur de 0,80 nm le long de l'axe de la fibre, au lieu de 3,5 unités pour une longueur de 0,97 nm pour le POE pur. De plus, les cations sont également coordinés par deux ions iodures et il en résulte une séquence —Na—I—Na—I— en zigzag le long de la chaîne POE.

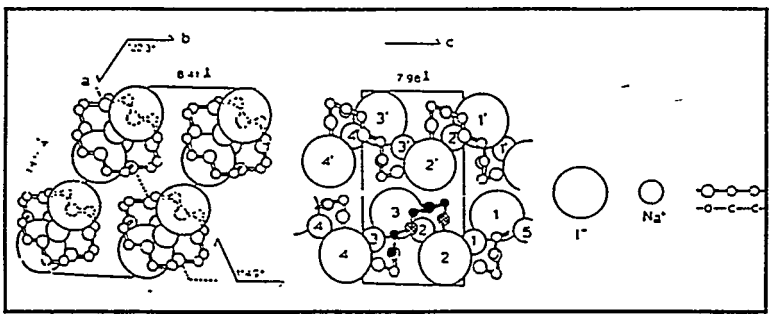


Figure 14 : structure du système POE-NaI [84].

La connaissance de la structure cristallographique des électrolytes solides polymères est un point essentiel pour l'évolution de la compréhension de leurs propriétés. En ce qui concerne par exemple la conductivité, les mécanismes de conduction restent encore obscurs.

1.2.5.2. Conductivité

La conductivité totale d'un électrolyte est la somme de la conductivité ionique et de la conductivité électronique. Pour être un bon candidat à une application électrochimique commerciale telle qu'une batterie, un électrolyte doit présenter :

- une conductivité ionique d'au moins de 10^{-4} S/cm à température ambiante ;
- une conductivité électronique au moins 10^5 fois inférieure à sa conductivité ionique soit une valeur de 10^{-9} S/cm, condition nécessaire pour une auto-décharge très lente d'un générateur (environ 3 ans), par exemple [85].

Les électrolytes solides polymères sont des matériaux capables de remplir à la fois ces deux conditions, pourvu qu'ils aient une structure et une composition adéquates.

La conductivité ionique d'un électrolyte est due au mouvement des charges ioniques sous l'influence d'un champ électrique. Sa valeur totale est obtenue en faisant la somme des contributions dues à tous les ions libres ; elle est donnée par la formule (1).

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \qquad (1)$$

avec

ni : nombre d'espèces chargées i
qi : quantité de charge transportée par les espèces i
μi : mobilité des espèces chargées i

A titre d'information, la figure 15 présente une échelle des valeurs de conductivité de différents types de matériaux.

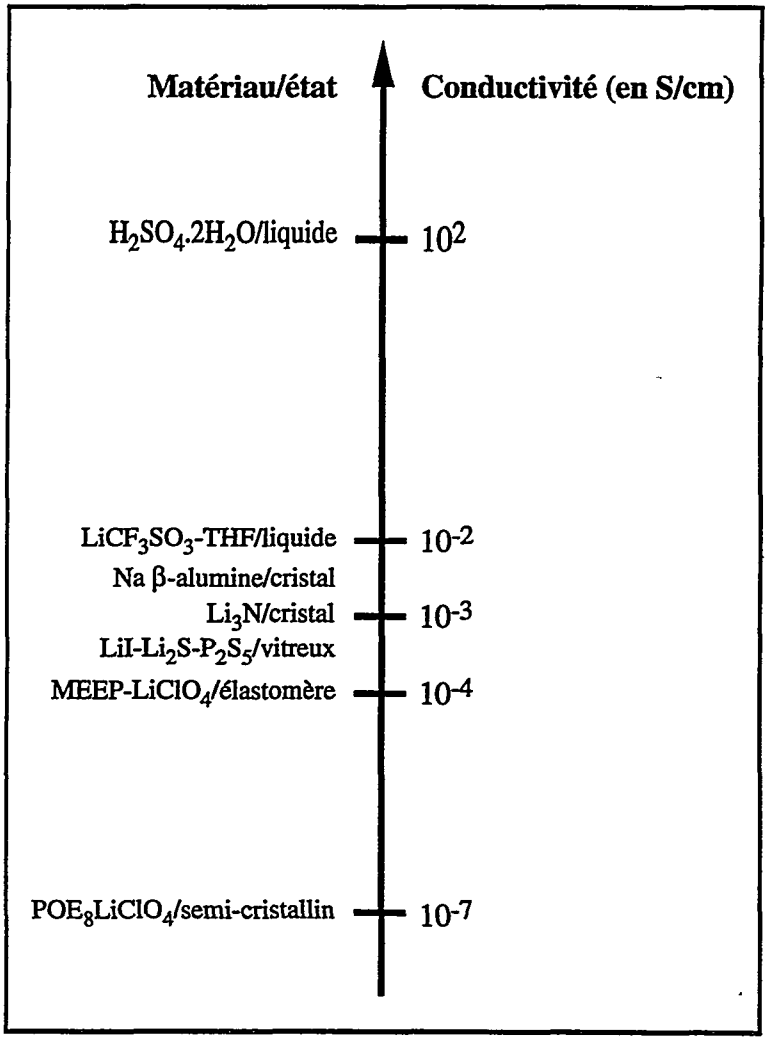


Figure 15 : échelle de conductivité à 25°C de différents matériaux conducteurs.

La conductivité ionique d'un ESP dépend du type de sel, de sa concentration et de la température. La détermination de ce paramètre n'est pas forcément simple et si le principe des techniques de mesures électriques est exposé pour un ESP idéal, il faut tenir compte de la complexité des systèmes réels, et notamment de la nature de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. En général, la mesure de la conductivité d'un ESP est également compliquée par le caractère multiphasique du matériau et la diversité des agrégats ioniques.

Expérimentalement, la conductivité d'un ESP est déterminée par mesure de la résistance du milieu R dans une cellule de mesure et suivant la formule (2) :

$$R = \frac{1}{\sigma} x \frac{e}{S} \qquad (2)$$

avec

e : épaisseur de l'électrolyte

S : surface de l'électrode de mesure

$\frac{e}{S}$: constante géométrique de la cellule de mesure.

Si la structure des électrolytes solides polymères est de mieux en mieux connue, les mécanismes de conduction restent encore difficiles à comprendre et à appréhender. RATNER a publié une étude détaillée concernant le traitement théorique du transport ionique et de sa variation avec la température, qui permet de prévoir le comportement conducteur de tout type d'électrolyte solide polymère [86]. Des études systématiques de l'évolution de la conductivité en fonction de la température ont été faites sur les systèmes POE-$LiClO_4$ et POE-$LiCF_3SO_3$ [66, 87].

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. En 1983, BERTHIER et coll. ont établi que la conductivité était exclusivement due au déplacement des ions, et qu'elle se faisait principalement dans la phase amorphe du polymère, qui est la plus apte à favoriser une mobilité satisfaisante des ions [48]. Le processus de conduction est donc intimement lié aux propriétés viscoélastiques de la matrice polymère hôte. La plupart des systèmes ESP à base de POE semblent être à la fois conducteurs anioniques et cationiques. Les études déjà menées, ainsi que l'avancement dans la compréhension des mécanismes de conduction ionique au sein des ESP, ont permis de formuler les hypothèses qui suivent.

La faible solvatation des anions par le POE en fait des ions libres de se déplacer sous l'action d'un champ électrique (figure 16-a). Le mécanisme de transport des cations est un peu plus complexe et peut être soit :

- induit par le mouvement d'ions "complexes" formés par association des cations avec les anions entre les chaînes de polymère (figure 16-b). Ce type d'ion semble être l'espèce la plus mobile ;
- assisté par le mouvement segmentaire des chaînes de POE, comme le montre la figure 17 ; dans ce cas, les sites de conduction ne sont pas fixes, mais varient au gré de ce mouvement. Les cations concernés ont une mobilité relativement faible, à cause de leurs interactions fortes avec les chaînes POE (figure 16-c).

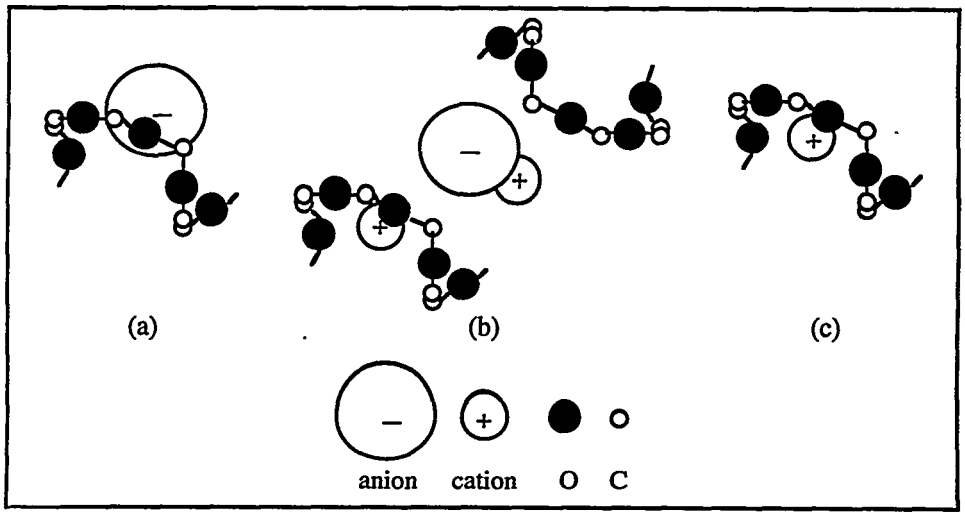


Figure 16 : différents types de porteurs de charges pour un ESP à base de POE.

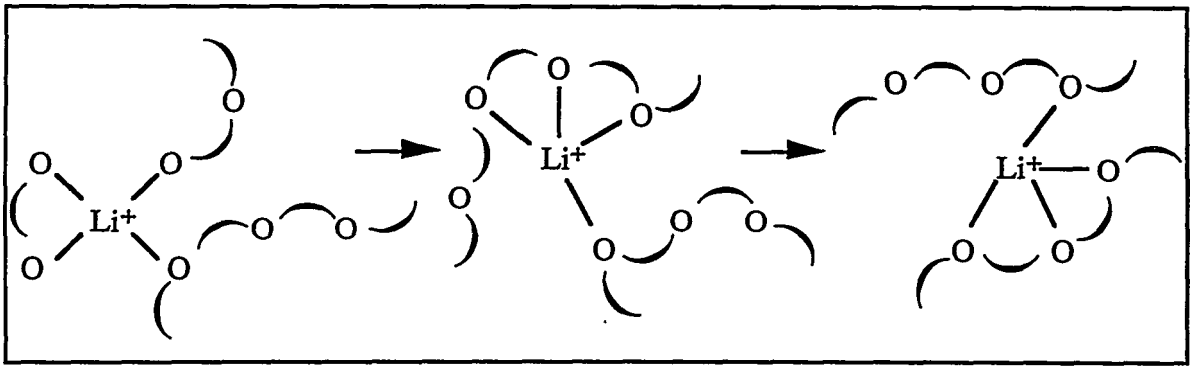


Figure 17 : transport de cations assisté par les mouvements de chaînes au sein d'un ESP à base de POE.

Trois grands types de comportement conducteur en fonction de la température ont été observés pour les électrolytes solides polymères [53, 69, 88] :

- dans le cas des électrolytes qui présentent un degré de cristallinité élevé, un processus de conduction ionique thermiquement activé obéissant à la loi d'Arrhénius (relation 3). Le tracé de log (σ) en fonction de T^{-1} est une droite, dont la pente peut varier en fonction des transitions thermiques observées au sein du matériau. Cette pente est reliée à l'énergie d'activation définie ci-dessous. Un exemple de ce type de comportement est donné par la figure 18a, pour le système POE-NaSCN [88].

$$\sigma = Ae^{(-Ea/RT)} \qquad (3)$$

où :

- E_a : énergie d'activation relative à l'entropie configurationnelle de la chaîne polymère ;
- A : constante indépendante de la température ;
- R : constante des gaz parfaits.

- dans le cas des électrolytes amorphes, un processus de conduction ionique directement lié au mouvement des ions au sein des chaînes du polymère hôte, suivant la loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (relation 4). La variation de log (σ) en fonction de T^{-1} n'est pas linéaire. C'est le cas du système POE-CsSCN, présenté figure 18b.

$$\sigma = A / \sqrt{T} e^{[Ea/R(T-T0)]} \qquad (4)$$

où :

- T_0 : température associée à la température de transition vitreuse : $T_0 = T_g - 50$ ou $T_0 = T_g - a$ avec $20 < a < 50$ [53].

- dans le cas de certains électrolytes, la combinaison des deux comportements Arrhénius et VTF, pour des températures respectivement inférieures et supérieures à la température correspondant à la fusion de la matrice polymère solvatante. La variation de log (σ) en fonction de T^{-1} se présente alors sous la forme mixte d'une zone linéaire et d'une zone non linéaire, en-dessous et au-dessus de la température de fusion du POE respectivement. Un exemple de ce comportement est illustré par la figure 18c, pour le système POE-KSCN [88].

D'une manière générale, la conductivité ionique des ESP à base de POE de forte masse non réticulé s'échelonne de 10^{-4} S.cm^{-1} à 10^{-3} S.cm^{-1} à 100°C, pour retomber aux alentours de 10^{-8} S.cm^{-1} à 10^{-6} S.cm^{-1} à température ambiante [88].

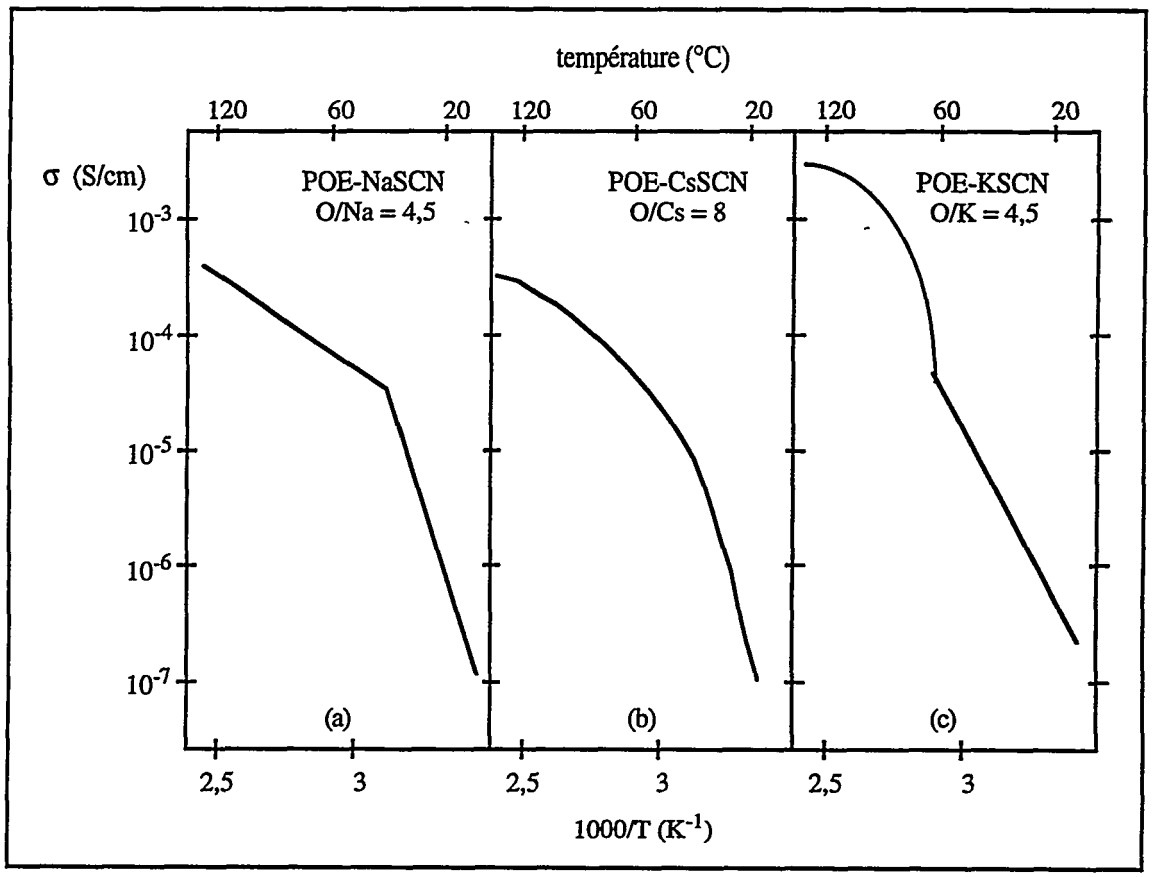


Figure 18 : variation de la conductivité en fonction de la température pour divers ESP à base de POE et de thiocyanates de métaux alcalins [88].

1.2.6. Applications des électrolytes solides polymères

Les deux applications principales des électrolytes solides polymères sont les accumulateurs à haute densité d'énergie et les vitrages électrochromes [54].

Face au besoin et à la demande d'accumulateurs à haute énergie spécifique, les recherches se sont orientées vers des réactions de plus fort contenu énergétique, nécessitant l'utilisation d'électrolytes chimiquement stables. Les métaux alcalins d'une part et les électrolytes solides polymères d'autre part, se sont révélés être des candidats très intéressants pour ce type de réalisations. En effet, l'utilisation des électrolytes solides polymères présente dans ce cas de nombreux avantages :

- une grande stabilité chimique et électrochimique ;
- une absence de corrosion et de dégagement gazeux ;
- une mise en œuvre facilitée par le caractère plastique de l'électrolyte qui peut également servir de séparateur.

Ainsi, de nombreux laboratoires ont travaillé sur l'élaboration d'accumulateurs "tout solide", à films polymères minces et l'intérêt s'est concentré sur les accumulateurs au lithium.

1.2.7. Recherches actuelles

Le POE est une matrice très intéressante pour les ESP, de par son coût réduit, sa disponibilité et ses propriétés solvatantes incomparables. De plus, la somme des connaissances déjà acquises concernant le comportement des systèmes POE-sel est profitable pour les recherches en cours et les développements futurs. Mais les ESP à base de POE présentent encore le désavantage d'avoir une trop faible conductivité ionique à température ambiante et les efforts se concentrent également sur la recherche de substituts plus conducteurs. Diverses alternatives sont étudiées :

- l'élaboration de ce que l'on appelle des "électrolytes solides polymères hybrides", qui consiste à incorporer des solvants aprotiques de faible masse moléculaire (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène) dans des réseaux réticulés à base d'ESP de structure bien connue [89, 90] ;
- une nouvelle approche dite des "sels fondus", basée sur l'utilisation de sels de lithium fondus qui forment des solides caoutchouteux lorsqu'ils sont mélangés à du POP [91] ;
- la synthèse de poly(éthers) modifiés par copolymérisation linéaire ou ramifiée pour obtenir des matériaux présentant de très faibles températures de fusion et de transition vitreuse [53].

L'intérêt reste également concentré sur :

- des études théoriques et expérimentales tournées vers la compréhension des interactions ion-ion et ion-polymère impliquées dans la formation des électrolytes solides polymères ;
- la caractérisation et la compréhension des mécanismes de transport des ions ainsi que le développement de modèles visant à les décrire.

1.3. Conclusion de l'étude bibliographique

Malgré l'extraordinaire évolution des générateurs électrochimiques rechargeables depuis leur création, de nombreux problèmes ne sont pas encore résolus. Par exemple, la cyclabilité de l'accumulateur nickel/zinc reste moyenne, à cause du mauvais fonctionnement de l'électrode de zinc dans les électrolytes aqueux alcalins.
La découverte, il y a un peu plus de vingt ans, du nouveau type d'électrolyte qu'est l'ESP a provoqué un intérêt majeur. En effet, il représente une alternative aux nombreux problèmes inhérents à l'utilisation d'électrolytes liquides dans les générateurs électrochimiques. Les ESP à base de POE sont à ce jour les plus étudiés et des systèmes mettant en jeu des sels de lithium sont déjà commercialisés. Cependant, la conductivité ionique à température ambiante de ces ESP reste limitée par rapport aux besoins sans cesse croissants imposés par les applications. Il est donc nécessaire de trouver de nouveaux systèmes plus conducteurs et de tester leur aptitude à faire fonctionner des générateurs électrochimiques.

Le travail de notre laboratoire s'est inscrit dans cette logique, par la mise au point d'ESP à base de POE, KOH et H_2O dont la conductivité à température ambiante s'avère prometteuse. Nous avons vu l'importance de la structure sur les propriétés des ESP. C'est pourquoi notre démarche commence par l'étude détaillée de la structure des ESP, qui représentent une nouvelle famille non encore étudiée à notre connaissance.

CHAPITRE 2 :

CARACTERISATION des ELECTROLYTES SOLIDES POLYMERES à BASE de POE, KOH et H_2O

2.ETUDE de la STRUCTURE des ESP à BASE de POE, KOH et H_2O

Les nombreuses études concernant la structure des ESP ont montré que la plupart des systèmes à base de POE présentaient plusieurs phases, dans une gamme de température considérée comme appropriée pour leur utilisation dans des dispositifs électrochimiques (15°C - 120°C). De plus, il est clairement établi que la distribution des phases entre elles, qui dépend à la fois de la température et de la composition de l'électrolyte, a une influence très marquée sur le comportement électrochimique et physique de l'ESP.
Ainsi, l'étude de générateurs électrochimiques rechargeables mettant en jeu les ESP à base de POE, KOH et H_2O ne pouvait se concevoir sans une étude préalable ou parallèle de la structure de ces systèmes. Cette étude sera détaillée dans ce deuxième chapitre, après un rapide exposé des modes de préparation des ESP.

2.1. Mode de préparation des électrolytes

2.1.1. Compositions à 10% et 20 % d'eau

La préparation des compositions contenant de l'eau s'effectue par mélange direct de POE de masse molaire 20 000 $g.mol^{-1}$ (Fluka), de potasse (Fluka) et d'eau. Les deux tiers de la fraction de potasse sont ainsi additionnés au POE préalablement fondu et le mélange est réalisé entre 90°C et 100°C. Lorsque les pastilles de potasse sont bien solubilisées dans le polymère, l'eau est ajoutée et l'ensemble est mélangé jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Le dernier tiers de la potasse est enfin incorporé et le mélange est poursuivi jusqu'à sa dissolution complète. L'électrolyte ainsi obtenu à 90°C - 100°C est une pâte visiblement homogène, que l'on laisse refroidir à l'abri de l'air. A température ambiante, c'est un solide de couleur blanche et de consistance extrêmement dure.
Le POE et la potasse étant des produits très hygroscopiques, l'électrolyte doit être conservé à l'abri de l'humidité.

2.1.2. Compositions anhydres

Contrairement aux compositions contenant de l'eau, les compositions anhydres sont préparées grâce à la technique dite de "dissolution-évaporation", couramment utilisée dans le cas des ESP à base de POE (voir figure 19). Cette technique met en jeu un co-solvant, c'est-à-dire un solvant commun au polymère et au sel ; elle présente l'intérêt de permettre la préparation de compositions à fortes teneurs en potasse. Le POE et la potasse à l'état solide

sont dissous dans le méthanol (Merck) à température ambiante et l'ensemble est agité mécaniquement durant plusieurs heures pour obtenir une solution homogène et permettre l'évaporation lente du co-solvant. L'agitation est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un gel, et arrêtée avant évaporation complète du méthanol. Ce gel est coulé dans un récipient approprié puis placé sous vide à température ambiante durant plusieurs jours afin de procéder à l'évaporation complète des dernières traces de solvant. L'électrolyte ainsi obtenu se présente sous la forme d'un solide blanc pulvérulent, et doit être stocké dans un récipient hermétique.

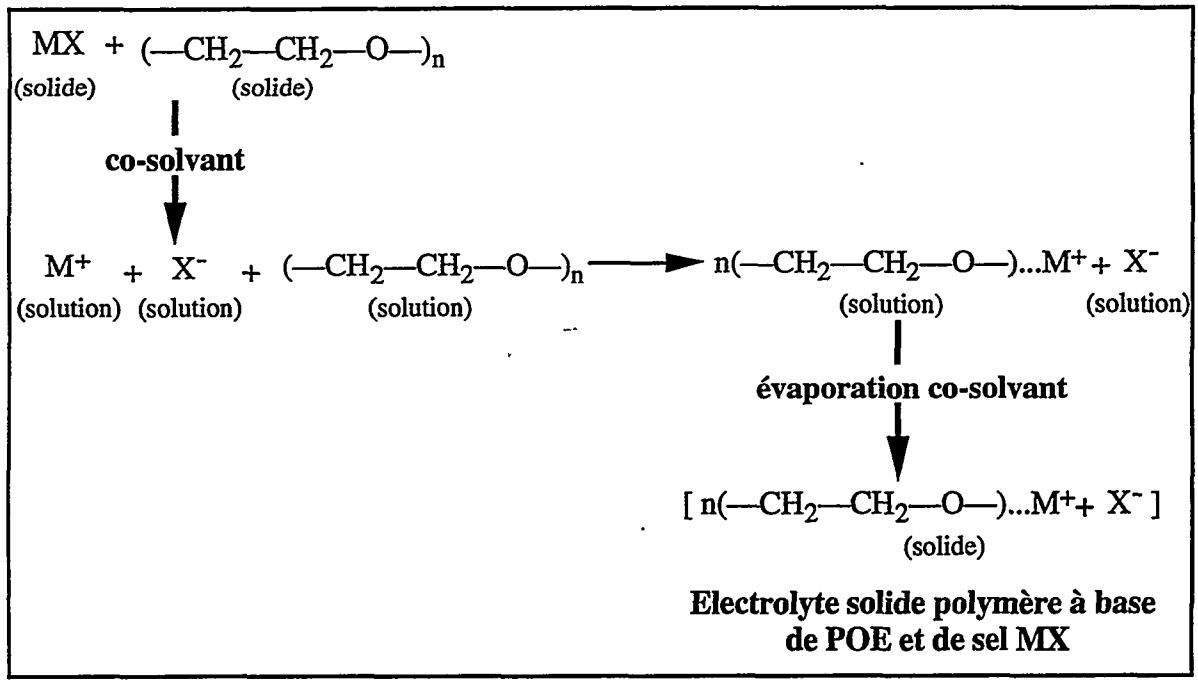


Figure 19 : principe de préparation d'un ESP par dissolution-évaporation en co-solvant.

2.1.3. Diagramme ternaire des compositions

La figure 20 présente le diagramme ternaire POE/KOH/H_2O des compositions envisagées pour l'étude des électrolytes solides polymères. Certains échantillons n'ont pu être préparés et/ou étudiés, dans une gamme de compositions comportant deux zones :

- une zone dite de "démixtion", relative à des compositions pour lesquelles la teneur en eau trop importante conduit à une séparation de phase. Cette zone comprend les compositions contenant plus de 30% en masse d'eau.
- une zone dite de "dissolution incomplète" de la potasse, inhérente à une teneur trop importante et induisant une viscosité trop élevée de l'électrolyte pour achever sa préparation. Elle s'étend approximativement jusqu'à des teneurs en potasse de 50% en masse pour 10% en masse d'eau et de 67% pour 20% d'eau. Ainsi, plus la teneur en eau des échantillons est élevée, plus la teneur en potasse effectivement soluble dans le mélange POE + eau est importante.

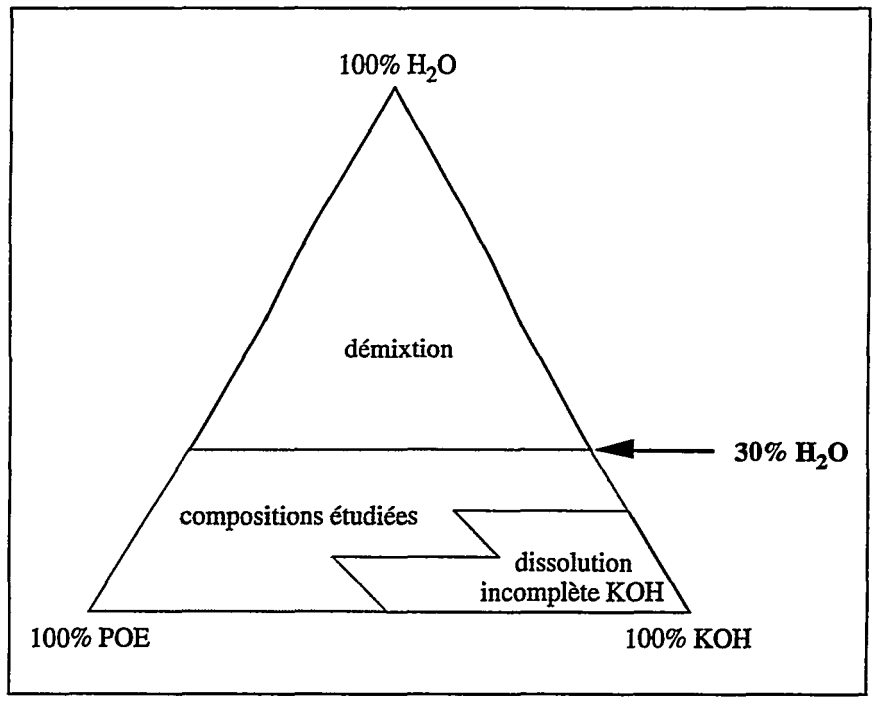


Figure 20 : diagramme ternaire schématique de préparation des compositions POE/KOH/H_2O (à T = 90°C - 100°C).

2.1.4. Etude de la composition des ESP POE/KOH/H_2O

Le mode de préparation des ESP POE/KOH/H_2O nécessite un contrôle de leur composition qui consiste à :

- confirmer les teneurs des différents constituants. Nous avons utilisé les méthodes de dosage Karl-Fischer et de dosage acido-basique pour déterminer les teneurs en eau et en potasse respectivement ;
- vérifier si le POE 20 000 n'est pas dégradé à l'issue de la préparation de l'électrolyte. La méthode utilisée est la Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES).

2.1.4.1. Etude des ESP POE/KOH/H_2O par CES

La CES est une technique de chromatographie en phase liquide généralement à haute pression, dont le principe repose sur le fractionnement des chaînes de polymère en fonction de leur taille en solution (voir figure 21). La phase stationnaire est un gel qui se trouve sous la forme de particules sphériques très fines en assemblage compact. Ce gel peut être rigide

(gels minéraux type SiO_2, verre), semi-rigide (gels organiques type STYRAGEL®) ou mou (résines SEPHADEX®). Chaque particule présente une structure poreuse. La colonne de chromatographie à travers laquelle le polymère à analyser va diffuser, est remplie de solvant et les grains constituant la phase stationnaire peuvent alors être assimilés à des éponges (voir figure 21). Le détecteur, placé en sortie de colonne, peut être un réfractomètre différentiel, un détecteur UV, un viscosimètre couplé à un réfractomètre ou un détecteur de diffusion de la lumière.

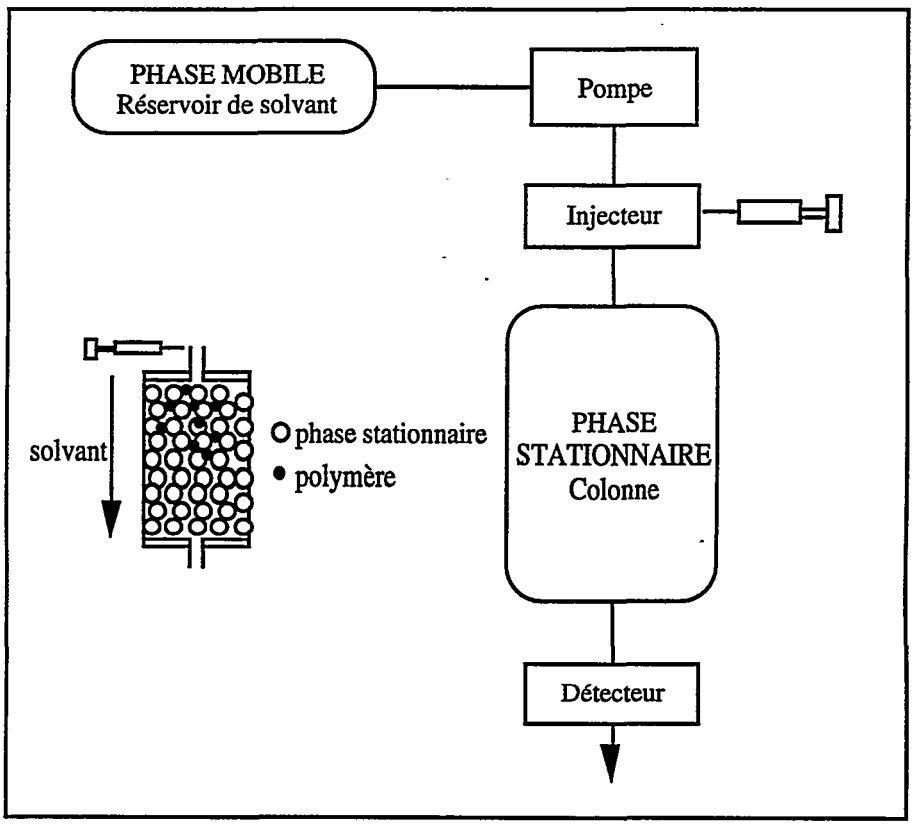


Figure 21 : dispositif expérimental de la CES.

Lorsqu'un polymère se trouve en solution dans un solvant, les chaînes qui le constituent ont un certain volume hydrodynamique. Le fractionnement des chaînes du polymère se fera ainsi suivant la taille des chaînes en solution, et donc la valeur du volume hydrodynamique, ce qui permet d'accéder à la valeur de la masse moléculaire des chaînes. Ainsi, l'élution des chaînes de plus grande taille qui ne peuvent entrer dans aucun pore des particules de la phase stationnaire, aura lieu en premier. En revanche, les petites chaînes présenteront un volume d'élution plus élevé.

Afin de vérifier si le POE 20 000 subit ou non une modification de masse lors de la préparation des ESP POE/KOH/H_2O, divers échantillons, tous de composition 60/30/10, ont été analysés par CES. La différence entre les échantillons étudiés réside soit dans leur mode, soit dans leur date de préparation. Ainsi, des échantillons ont été réalisés :

- d'une part dans les conditions habituelles de préparation des compositions comportant une fraction d'eau, c'est-à-dire par mélange à environ 90°C et durant 30 minutes ;
- d'autre part dans des conditions extrêmes dans lesquelles le POE pourrait être dégradé, à savoir par mélange à 160°C et séjour de 8 heures à cette même température.

Il est à noter que deux échantillons préparés dans les mêmes conditions (habituelles) mais à des dates différentes ont été également analysés, afin de mettre en évidence un éventuel vieillissement de l'électrolyte au cours de son stockage.
Avant analyse, tous les échantillons ont été débarrassés de la potasse qu'ils contenaient, afin de pouvoir passer sur la colonne de chromatographie. Cette opération délicate et très longue a été menée en utilisant des résines échangeuses de cation H^+ commerciales, type DOWEX®, préalablement conditionnées avant emploi.
Le POE 20 000 commercial utilisé pour la préparation des ESP a également été analysé à titre de témoin, avant et après son passage sur résine échangeuse de cation.

Les analyses ont été pratiquées au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université Paris VI, à l'aide d'un montage comportant une pompe WATERS 510, une vanne d'injection RHEODYNE 7010 et un réfractomètre différentiel WATERS R401, dans les conditions expérimentales suivantes :

- Colonne : Superose 6, avec gel Superose (PHARMACIA) à base d'agarose ;
- Eluant : eau distillée ;
- Débit : 0,5 $ml.min^{-1}$;
- Etalonnage : réalisé avec des échantillons standards de POE, de masse molaire 600, 1500, 8200 et 20 000 $g.mol^{-1}$.

Les résultats, rassemblés figure 22, montrent que :

- le POE 20 000 commercial n'est pas rigoureusement pur et contient une fraction de très faibles masses de l'ordre de 300 $g.mol^{-1}$ qui s'adsorbent vraisemblablement sur la résine poreuse au moment du traitement. Cela explique la disparition du pic correspondant à ces faibles masses sur le chromatogramme du POE 20 000 passé sur résine ;
- les ESP préparés dans les conditions habituelles des compositions comportant une fraction d'eau, ont une masse moyenne de l'ordre de 20 000 $g.mol^{-1}$ et présentent une distribution monomodale. Cela signifie qu'il n'y a pas, à l'issue de la préparation des ESP, de modification de la masse moyenne du POE de départ ;
- les ESP ne semblent pas subir de vieillissement au cours de leur stockage ;
- les ESP préparés dans les conditions extrêmes de température et de durée présentent une distribution polymodale, avec des masses de 6150 $g.mol^{-1}$ et 2600 $g.mol^{-1}$, ce qui signifie que le POE de départ a subi une dégradation. Contrairement aux autres, ces échantillons ne sont pas entièrement solubles dans l'eau et présentent un aspect inhabituel, tant au niveau de leur couleur (marron au lieu de blanc) que de leur texture (collante au lieu de solide). Il y a donc certainement dans ces conditions, coupure de chaîne et dégradation du POE.

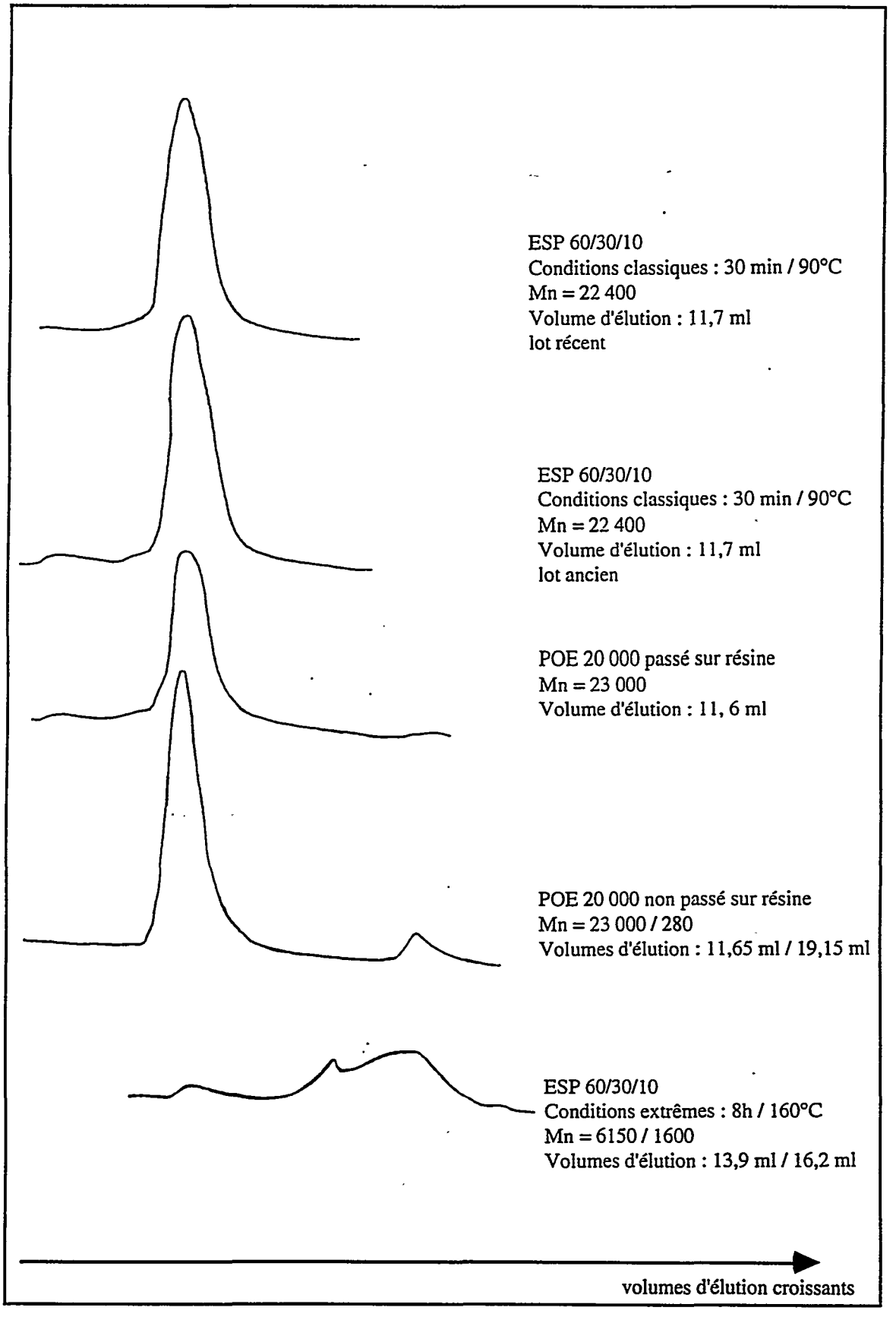


Figure 22 : chromatogrammes CES de divers échantillons ESP 60/30/10.

2.1.4.2. Dosage des ESP POE/KOH/H_2O par la méthode Karl-Fischer

La méthode Karl-Fischer permet de doser la fraction d'eau contenue dans un composé ; elle est basée sur la réaction (5) :

$$H_2O + I_2 + SO_2 + CH_3OH \rightarrow 2I^- + CH_3SO_4^- + 3H^+ \qquad (5)$$

Cette réaction se bloque en milieu acide et l'on travaille en présence de pyridine, qui immobilise les protons formés.

Le dosage des ESP POE/KOH/H_2O a été effectué à l'aide d'un Dosimat E 535 (METROHM), avec une solution Karl-Fischer (MERCK) et dans le méthanol (MERCK) comme solvant.

La procédure expérimentale comprend dans l'ordre chronologique des opérations :

- le dosage, avant chaque essai, de la solution Karl-Fischer ; on détermine ainsi qu'un cm^3 de solution dose x cm^3 d'eau ;
- le "séchage" du solvant, le méthanol, à l'aide de la solution Karl-Fischer elle-même ;
- l'introduction d'acide benzoïque qui sera nécessaire à la neutralisation des ESP à doser ; en effet, la réaction Karl-Fischer est perturbée en milieu basique et il convient donc d'ajouter un léger excès d'acide benzoïque par rapport à la potasse dans le milieu de dosage ;
- le "séchage" de l'ensemble (méthanol + acide benzoïque) ;
- le dosage de l'eau dans l'ESP : x moles de potasse contenues dans l'ESP réagissent avec x moles d'acide benzoïque pour donner x moles d'eau. Cette eau provenant de la réaction acido-basique va donc consommer lors du titrage un volume V de la solution Karl-Fischer, volume que l'on peut calculer puisque le titre de cette solution est connu. De là, il est possible de déterminer la masse d'eau provenant de l'ESP et donc, de connaître sa teneur en eau.

Les dosages effectués de façon systématique sur tous les échantillons ont confirmé leur teneur en eau par rapport aux proportions incorporées au moment de la préparation. De même, les dosages acido-basiques pratiqués afin de vérifier la teneur en potasse des ESP en ont confirmé la composition.

Ainsi, il apparaît clairement que les conditions choisies pour la préparation des ESP POE/KOH/H_2O n'en affectent ni la composition, ni la nature de la matrice polymère de départ. Les ESP synthétisés comportent bien du POE de masse 20 000 et les teneurs en eau, en potasse et en POE fixées initialement se retrouvent à l'issue de leur préparation.

2.2. Etude structurale des électrolytes

2.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry : DSC) est une méthode d'analyse qui permet de mettre en évidence toute transition physique ou réaction chimique ayant lieu au sein d'un échantillon et mettant en jeu un dégagement ou une absorption de chaleur. Elle est largement utilisée pour l'étude de la structure des polymères.

2.2.1.1. Principe de la méthode

Un échantillon à analyser (matériau contenu dans une capsule) et une référence (capsule vide) sont placés dans des fours individuels et sont chauffés ou refroidis dans une gamme de température choisie et suivant une vitesse déterminée. Durant cette opération, ils reçoivent une quantité d'énergie telle qu'à tout moment, leurs températures sont identiques. Leurs capacités calorifiques Cp sont différentes et il faut donc fournir une puissance plus importante à l'échantillon. Ainsi, toute différence de température qui se produit suite à une réaction endothermique (qui absorbe de la chaleur) ou exothermique (qui dégage de la chaleur) au niveau de l'échantillon, est compensée par un apport de puissance destiné à réajuster sa température et la température de la référence. Puisque :

$$\frac{dH}{dt} = m.C_p.\frac{dT}{dt}$$

avec

C_p : capacité calorifique en $J.g^{-1}.K^{-1}$

$\frac{dT}{dt}$: vitesse de chauffe ou de refroidissement de l' échantillon en $K.min^{-1}$

un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt, est alors enregistré (voir figure 23). Une bonne fiabilité des résultats nécessite au préalable un étalonnage en température de l'appareil de DSC, communément pratiqué avec au moins deux échantillons dont la nature dépend de la gamme de température de travail choisie (indium et étain dans notre cas).

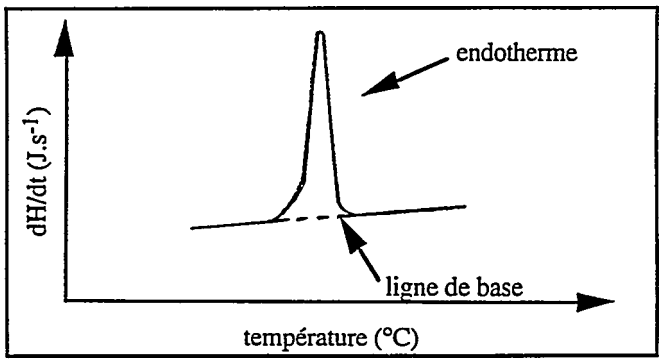


Figure 23 : enregistrement DSC classique.

2.2.1.2. Application à l'étude des ESP

Depuis de nombreuses années, la DSC est largement utilisée pour la caractérisation des électrolytes solides polymères et les études rapportées par la littérature à ce sujet sont nombreuses [72-81]. Quatre types de transitions ont déjà pu être observés au sein de systèmes ESP à base de POE (figure 24) :

- transition 1 : transition vitreuse, T_g ;
- transition 2 : "cristallisation froide", observée en chauffe à la suite d'un refroidissement rapide ayant empêché le processus naturel de cristallisation de se produire normalement ;
- transition 3 : fusion d'une phase POE pure ou, dans certains cas, d'un eutectique ;
- transition 4 : généralement attribuée à la fusion d'un complexe POE-sel.

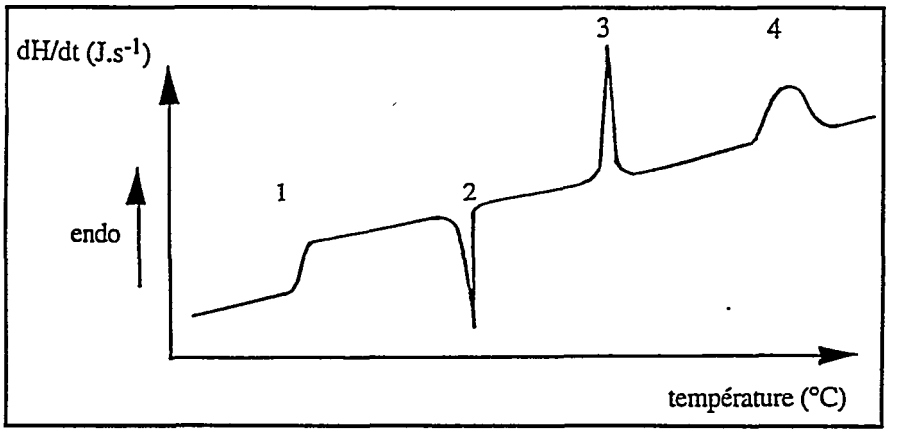


Figure 24 : transitions qui peuvent être observées au sein d'un ESP à base de POE.

2.2.1.3. Résultats

2.2.1.3.1. Procédure expérimentale

Nous avons utilisé la méthode de la DSC pour étudier la structure des ESP à base de POE, KOH et eau. Les analyses ont été effectuées sur un appareil PERKIN-ELMER DSC-2C, à l'aide de capsules étanches de grand volume en acier inoxydable, dans les conditions expérimentales suivantes :

- vitesse de chauffe : 10°C.min^{-1} ;
- vitesse de refroidissement : variable, pour l'étude de son influence sur les propriétés thermiques des électrolytes ;
- gammes de température :
  - -3°C à 177°C pour la détermination des températures de fusion ;
  - -103°C à -3°C pour la détermination des températures de transition vitreuse ;
- programme de chauffe et de refroidissement : chaque échantillon subit au moins trois chauffes successives entrecoupées d'un refroidissement rapide puis d'un refroidissement lent (procédure A figure 25), afin de vérifier l'influence de la vitesse de refroidissement sur les transitions observées lors de la première montée en température. Pour certaines compositions, ces trois montées en température sont suivies d'une procédure supplémentaire, dans le but de mettre en évidence, suivant les conditions expérimentales, l'existence ou l'absence de transitions particulières (procédure B figure 26).

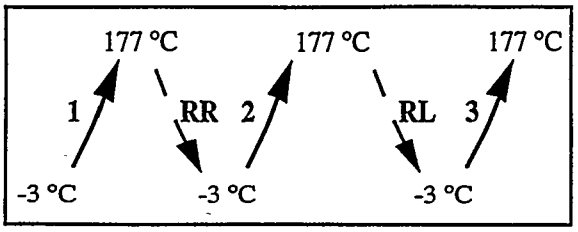


Figure 25 : procédure DSC A

(RR : refroidissement rapide ; RL : refroidissement lent).

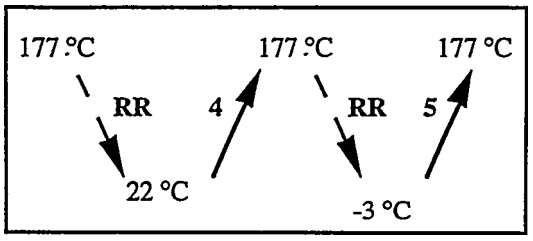


Figure 26 : procédure DSC B

(RR : refroidissement rapide).

2.2.1.3.2. Transitions observées au sein des ESP

Quatre types de transitions ont pu être observés au sein de nos échantillons ESP, comme le montre la figure 27. La présence simultanée de ces quatre transitions n'est pas générale et dépend de la composition. Les résultats de l'étude DSC sont résumés dans le tableau 14 et les valeurs de température sont données avec une précision de ± 0,5°C. Les figures 28 et 29 présentent les thermogrammes obtenus pour les compositions à 10% et 20% d'eau respectivement.

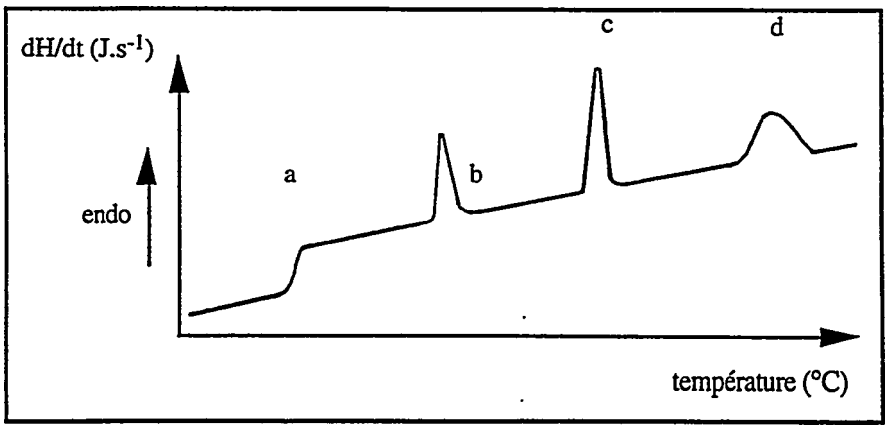


Figure 27 : différentes transitions observées au sein des ESP POE/KOH/H_2O.

Composition POE/KOH/H_2O	Rapport molaire O/K	T_g A (°C)	T pic B (°C)	T pic C (°C)	T pic D (°C)
50/50	1,3	- 80	31	59	84
67/33	2,6		27	58	109,5
75/25	3,8		31	59	—
80/20	5,1		30	59	—
49,5/40,5/10	1,6	- 68,5	29	59	142
54/36/10	1,9		23	59,5	144
58/32/10	2,3		31	60	122,5
60/30/10	2,5	- 75 / - 50	32	60	110
63/27/10	3		32,5	60	118
67,5/22,5/10	3,8		32,5	60	82
69,75/20,25/10	4,4		31,2	60	82,5
72/18/10	5,1	- 83	(27)*	60	—
81/9/10	11,5		(13,5)*	59	—
32/48/20	0,8	- 72	31,5	59	119,5
40/40/20	1,3	- 73	33	60	74
48/32/20	1,9		33	60	72
53,3/26,7/20	2,5	- 83	27	60	—
56/24/20	3		—	60	—
60/20/20	3,8	- 86	—	59,5	—
64/16/20	5,1		—	58	—
72/8/20	11,5		—	55	—

Tableau 14 : données DSC des ESP POE/KOH/H_2O
(données recueillies lors de la 3ème montée en température)
* pics présents à la 2ème montée en température mais absents à la 3ème.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux pics endothermiques. La majorité des compositions analysées montre un pic endothermique bien défini (pic **C**, figures 27, 28 et 29) situé aux alentours de 60°C, et cela quelles que soient la composition ou les conditions d'analyse. Font exception des compositions à teneur en eau importante et à teneur en potasse très faible, pour lesquelles cet endotherme est observé à des températures légèrement inférieures, typiquement 55°C, ce qui indique le rôle déstructurant joué par l'eau dans ce cas. Ce pic **C** est observé dans pratiquement tous les cas à une température très proche de la

température de fusion relevée pour le POE pur soit 60°C, ce qui permet de l'attribuer sans aucun doute à la fusion d'une phase cristalline POE quasiment pure.
Pour certaines compositions, il est possible d'observer deux autres transitions endothermiques, correspondant au pic **B** et au pic **D** sur la figure 27.
Quelle que soit la composition, le pic **B** est observé à une température située entre 25°C et 32°C et n'est présent que quand la température initiale d'analyse est inférieure à environ 10°C. De plus, la température initiale qu'il faut atteindre pour que le pic **B** apparaisse à lors de la montée en température suivante diminue lorsque la teneur en potasse dans les ESP augmente.
Le pic **D** est observé à des températures qui varient en fonction de la composition, mais qui sont toujours supérieures à la température de fusion de la phase POE, dans une gamme allant de 82°C à 145°C.
Les transitions **B** et **D** ne sont présentes que pour des teneurs en potasse relativement élevées, et donc, en dessous d'une valeur du rapport molaire O/K qui est fonction de la teneur en eau des électrolytes, comme le montre le tableau 15.

Teneur en eau des ESP (% masse)	Rapport molaire O/K
0	< 3,8
10	< 5,1
20	< 2,5

Tableau 15 : conditions d'observation des transitions **B** et **D** (DSC).

En travaillant à très basse température, il est possible de mettre en évidence une transition vitreuse pour les ESP (transition **A** sur la figure 27). Pour l'ensemble des compositions étudiées, la température de cette transition a été mesurée entre -86°C et -69°C. Le POE 20 000 pur présente quant à lui une transition vitreuse que nous avons mesurée à environ -53°C, ce qui est en accord avec la valeur donnée dans la littérature [92, 93].
Suivant le rapport molaire O/K et pour chaque type de composition (teneur en eau), des différences sont notables. Ainsi, plus la teneur en potasse de l'échantillon est importante, plus sa T_g est élevée.
Deux transitions vitreuses sont même parfois observées pour un échantillon.

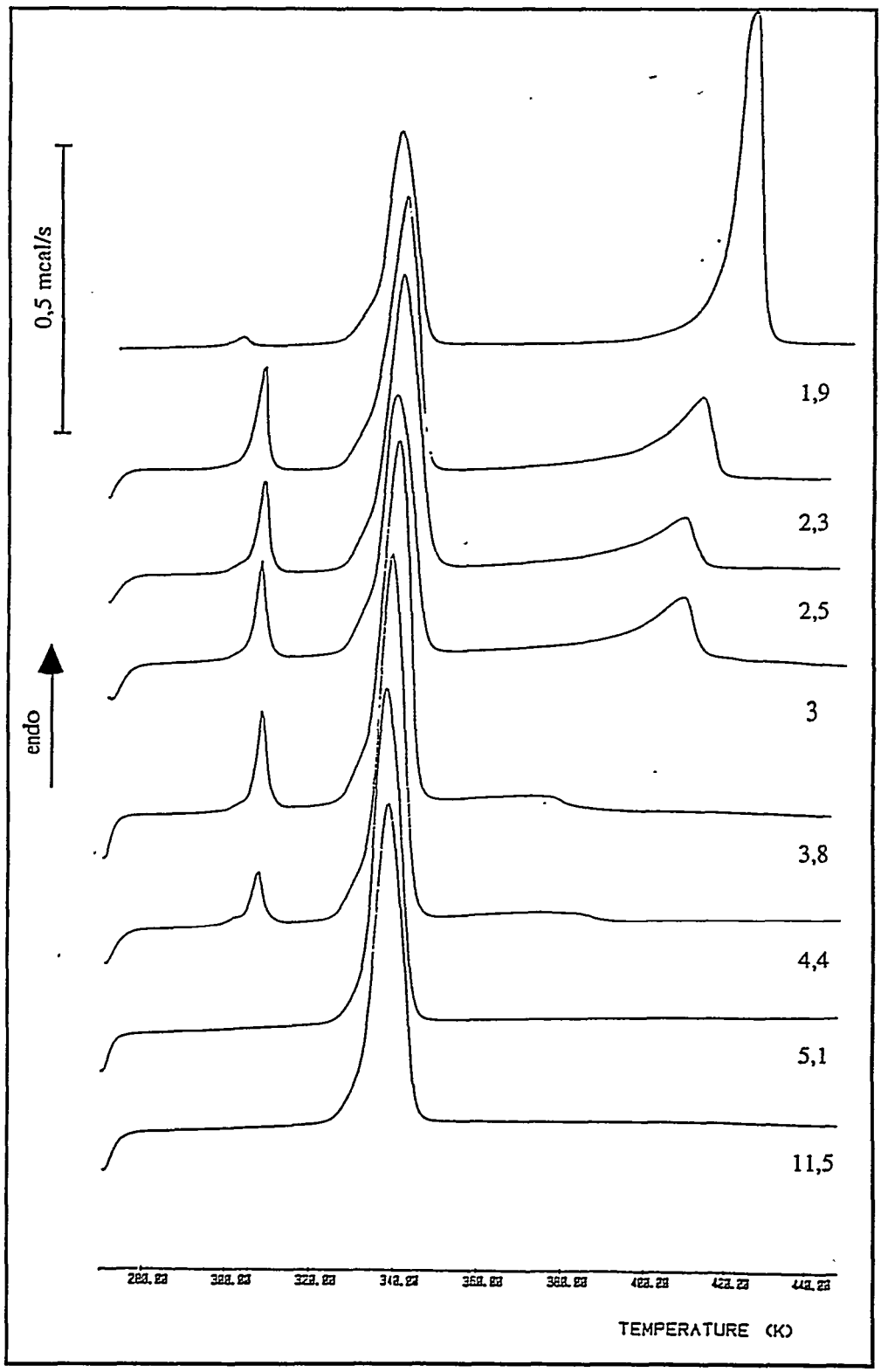


Figure 28 : thermogrammes DSC des compositions ESP POE/KOH/H_2O à 10% d'eau en fonction de O/K

Gamme de température : 270K à 450K (-3°C à 177°C).

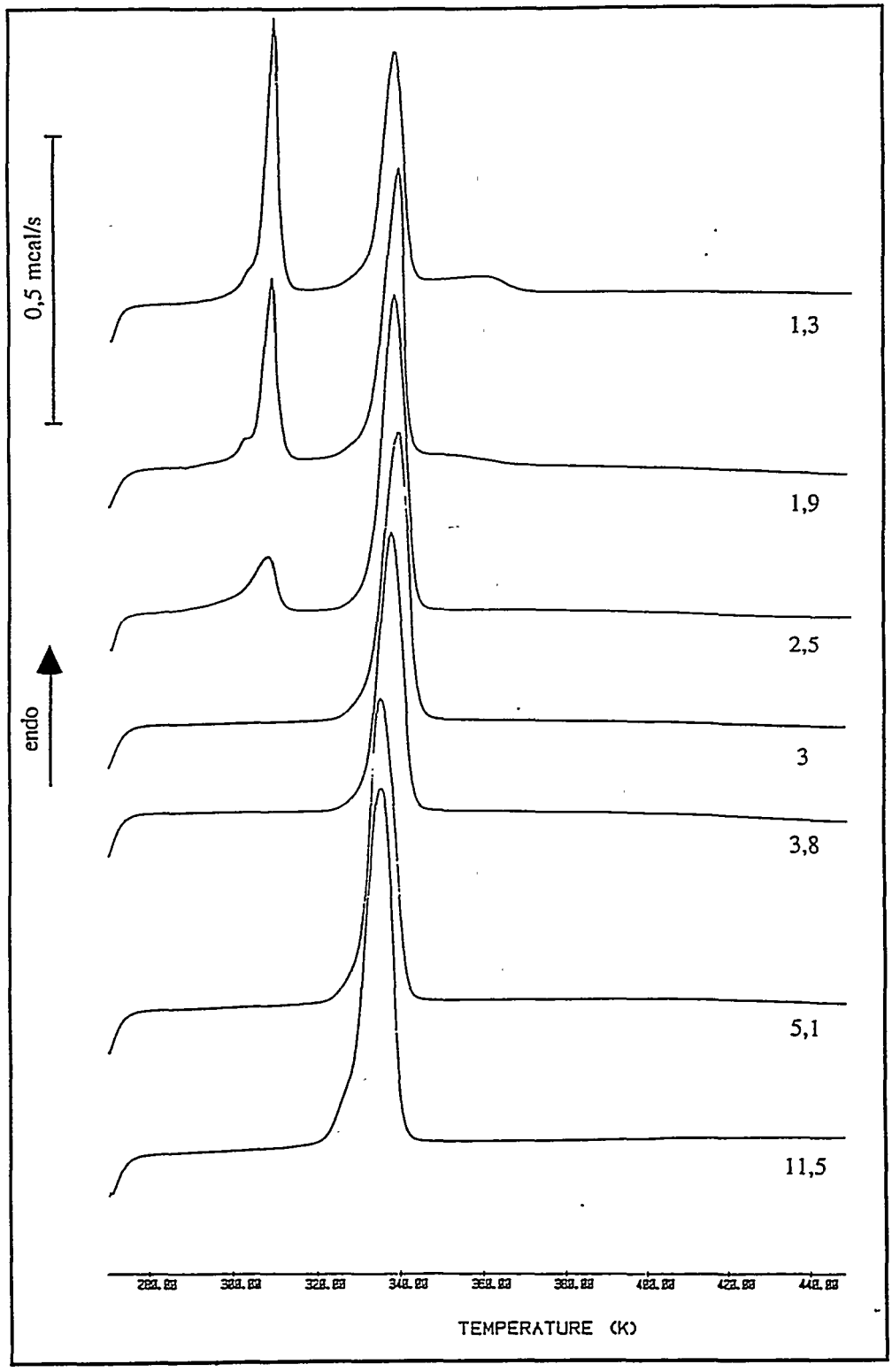


Figure 29 : thermogrammes DSC des compositions ESP POE/KOH/H_2O à 20% d'eau en fonction de O/K

Gamme de température : 270K à 450K (-3°C à 177°C).

2.2.1.3.3. Influence des conditions opératoires sur l'allure des thermogrammes DSC

Les procédures expérimentales utilisées pour cette étude de DSC (§ 2.2.1.3.1.) ont permis de vérifier l'influence de certaines conditions opératoires sur le comportement thermique des ESP. Ainsi, l'influence de la vitesse de refroidissement a été étudiée et il a été possible de montrer qu'elle est pratiquement nulle sur le pic **C** (fusion de la phase POE), notable sur le pic **B** et très nette sur le pic **D**. En effet, plus la vitesse de refroidissement de l'échantillon est lente, plus la température et l'enthalpie de fusion associées au pic **D** lors de la montée en température qui suit diminuent. Cette tendance n'est pas celle attendue, puisqu'en toute logique, un refroidissement lent permet à un échantillon de cristalliser normalement et d'avoir par conséquent une structure bien définie, ce qui se traduit à la chauffe suivante par une augmentation des valeurs de température et d'enthalpie de fusion.
Une diminution de la vitesse de refroidissement a tendance, plus logiquement, à augmenter l'enthalpie de fusion du pic **B**, mais sans pourtant affecter sa température de fusion.

2.2.1.3.4. Influence de la présence du pic B sur l'allure des thermogrammes DSC

L'existence de cette transition **B** n'a pratiquement aucune influence sur le pic **C**. En revanche, il apparaît clairement que dans les cas où cette transition **B** est absente, la température et l'enthalpie de fusion du pic **D** sont abaissées.

2.2.1.3.5. Taux de cristallinité des ESP

Un taux de cristallinité des ESP a pu être calculé suivant la formule (6) à partir de la mesure de la chaleur de fusion relative à la proportion de POE dans les échantillons et donnée par la surface du pic **C**.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{mesuré}}{\dfrac{\%\ \text{massique POE}_{échantillon}}{\Delta H_{POE\ 100\%\ cristallin}}} \qquad (6)$$

avec $\Delta H_{POE\ 100\%\ cristallin} \approx 210\ J.g^{-1}$ [94]

La figure 30 donne une représentation de la variation du taux de cristallinité des ESP en fonction de la composition, et plus exactement du pourcentage de POE. Elle montre que tous les échantillons ont un taux de cristallinité très voisin de celui du POE pur. La valeur de taux de cristallinité d'une composition POE/H_2O contenant 20% d'eau (en poids) est également représentée. Elle est inférieure à la valeur relevée pour le POE pur, ce qui confirme bien le rôle destructurant joué par l'eau sur le POE.

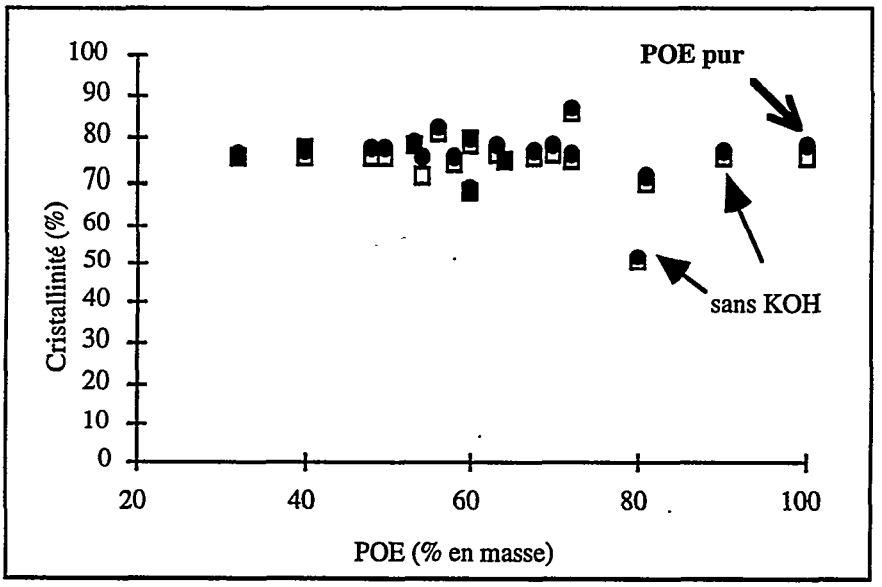


Figure 30 : variation du taux de cristallinité en fonction du pourcentage en POE des ESP ;

❑ : données recueillies à la 2ème chauffe ; ● : données recueillies à la 3ème chauffe.

2.2.1.3.6. Interprétation des résultats DSC

L'interprétation des résultats de DSC nous a permis, d'une part de vérifier sur les mélanges POE/KOH/H_2O certaines tendances déjà observées pour d'autres systèmes à base de POE et d'autre part, de formuler une hypothèse quant à leur structure.

Ainsi, l'existence de l'endotherme **C** montre que malgré l'addition de potasse et d'eau, il reste une phase cristalline POE quasiment pure dans les ESP POE/KOH/H_2O, et cela pourvu que la teneur en eau ne soit pas trop élevée pour exercer un effet déstructurant. Cela est corroboré par les valeurs du taux de cristallinité des échantillons, qui sont pratiquement identiques à celle calculée pour le POE pur.

L'endotherme **D**, dont l'existence et l'importance sont conditionnées par la composition, et qui apparaît toujours à des températures supérieures à la température de fusion du POE pur,

peut être attribué à la fusion d'un complexe cristallin POE/KOH/H_2O, ou POE/KOH dans le cas des compositions anhydres. Ce type de complexe est très souvent observé pour les systèmes POE-sel métallique, et de nombreux exemples en sont rapportés dans la littérature [67, 76, 95].

Nos résultats montrent que ce complexe ne se forme qu'à partir d'une certaine concentration en potasse dont la valeur varie en fonction de la teneur en eau des électrolytes (voir tableau 15). Pour les compositions contenant de l'eau, le complexe existe pour des concentrations en potasse d'autant plus élevées que la teneur en eau est importante. Cela se conçoit aisément, sachant que l'eau et le POE sont en compétition pour la solvatation de la potasse. Il est en revanche difficile d'établir une relation évidente, à partir du tableau 15, entre les compositions anhydres et les compositions contenant de l'eau. En effet, il n'est pas sûr que le complexe soit du même type pour ces deux catégories de compositions. Cela pourrait expliquer qu'il n'y ait pas de réelle logique dans la variation du rapport O/K en fonction du pourcentage en eau (voir tableau 15).

La température et l'enthalpie de fusion du complexe sont d'autant plus élevées que la teneur en potasse dans l'électrolyte est importante. Dans le cas des compositions peu concentrées en potasse, le sel est totalement solvaté par le POE et l'eau ; aucune phase cristalline n'existe, hormis celle du POE. Les valeurs de température de fusion et de taux de cristallinité recueillies pour la phase POE des ESP montrent que l'addition de potasse n'affecte pas sa structure, ce qui suggère que le complexe cristallin se forme principalement dans la phase amorphe.

Enfin, le fait que l'endotherme **B** apparaisse toujours à la même température pour toutes les compositions laisse penser qu'il correspond à une transition solide-solide. Une telle transition peut être reliée à une réorganisation du complexe caractérisé par l'endotherme **D** ou à une transition entre deux complexes de stoechiométries différentes (forme 1 et forme 2), parfois observée dans la littérature. La température de cette transition est très proche de la température ambiante ; cette forme du complexe n'est donc stable qu'à basse température, ce qui explique que l'endotherme de fusion lui étant associé n'apparaisse généralement pas sur le thermogramme lors de la première montée en température et qu'elle disparaisse lorsque la température de début d'expérience est de 20°C.

En ce qui concerne la transition **A**, la littérature rapporte que l'addition d'un sel au POE pour former un ESP a tendance, en général, à augmenter de manière substantielle la valeur de la température de transition vitreuse [96, 97]. Ce n'est pas le cas pour nos systèmes.

En effet, dans le cas des compositions qui ne contiennent pas de complexe, on observe une valeur de T_g inférieure à celle du POE contenant la même quantité d'eau (soit -70°C pour un mélange 90% POE-10% d'eau en masse et -78°C pour un mélange 80% POE-20% d'eau en masse). Tout se passe comme si la potasse (vraisemblablement solvatée par l'eau) plastifiait

d'avantage la phase amorphe du POE. Cet effet est d'autant plus marqué que la quantité d'eau est importante.

En revanche, dans le cas des compositions qui contiennent un complexe, on observe un comportement différent. En effet, la valeur de T_g est supérieure à celle qui serait observée avec du POE contenant la même quantité d'eau. Le complexe rigidifie la structure car il nécessite la participation des chaînes de POE. On note cependant que la valeur de T_g observée reste inférieure à celle du POE pur et cela est probablement dû au rôle plastifiant joué par l'eau.

2.2.1.3.7. Diagrammes de phases

Ces résultats nous permettent donc d'esquisser un diagramme de phase pour chacune des deux catégories d'ESP de composition POE/KOH/H_2O contenant 10% et 20% d'eau (figure 31 et figure 32 respectivement). Les limites rencontrées dans le choix des compositions n'ont malheureusement pas permis d'établir de diagramme plus complet. Quatre domaines composition/température sont visibles :

- L (Liquide): zone dans laquelle l'ESP est totalement fondu, c'est-à-dire liquide du point de vue thermodynamique ;
- L (Liquide) + complexe forme 2 : zone dans laquelle coexistent la fraction de POE non investie dans le complexe POE-KOH-H_2O sous forme liquide, et le complexe POE-KOH-H_2O sous sa forme 2 ;
- POE + complexe forme 1 : zone dans laquelle coexistent la fraction de POE non investie dans le complexe POE-KOH-H_2O sous forme solide, et le complexe POE-KOH-H_2O sous sa forme 1 ;
- POE + complexe forme 2 : zone dans laquelle coexistent la fraction de POE non investie dans le complexe POE-KOH-H_2O sous forme solide, et le complexe POE-KOH-H_2O sous sa forme 2 ;

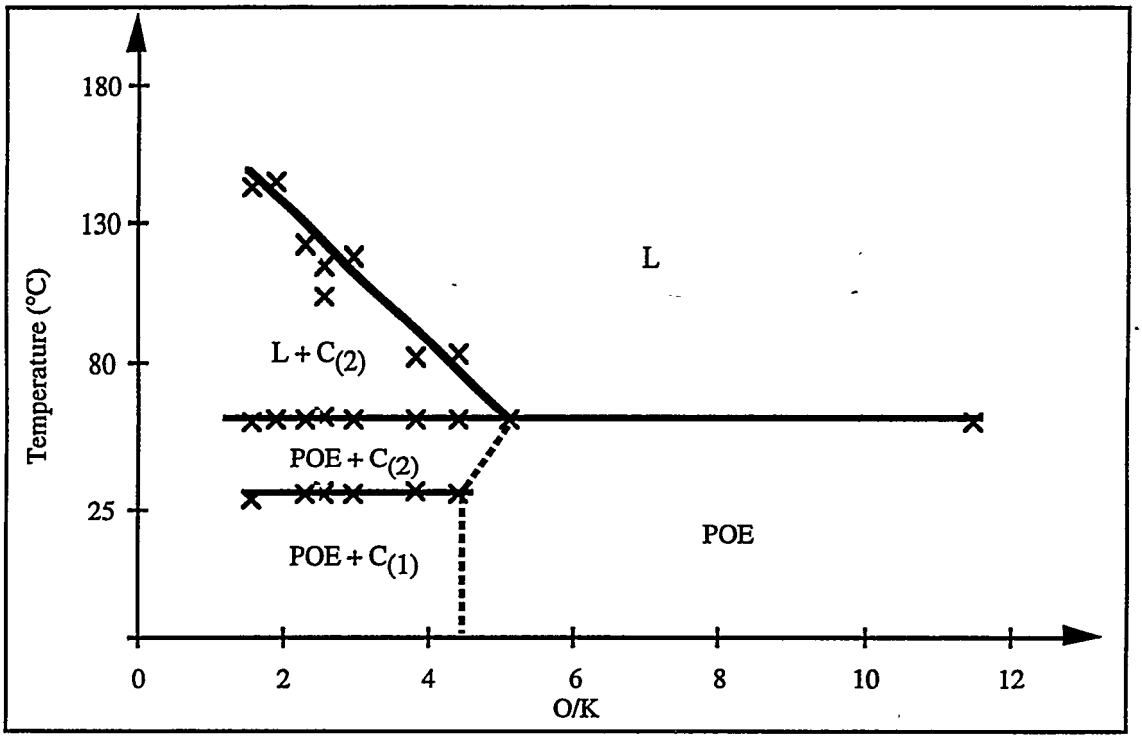


Figure 31 : diagramme de phase schématique des ESP à 10% d'eau ;

L : liquide ; L + $C_{(2)}$: liquide + complexe forme 2 ;

POE + $C_{(2)}$: POE + complexe forme 2 ; POE + $C_{(1)}$: POE + complexe forme 1.

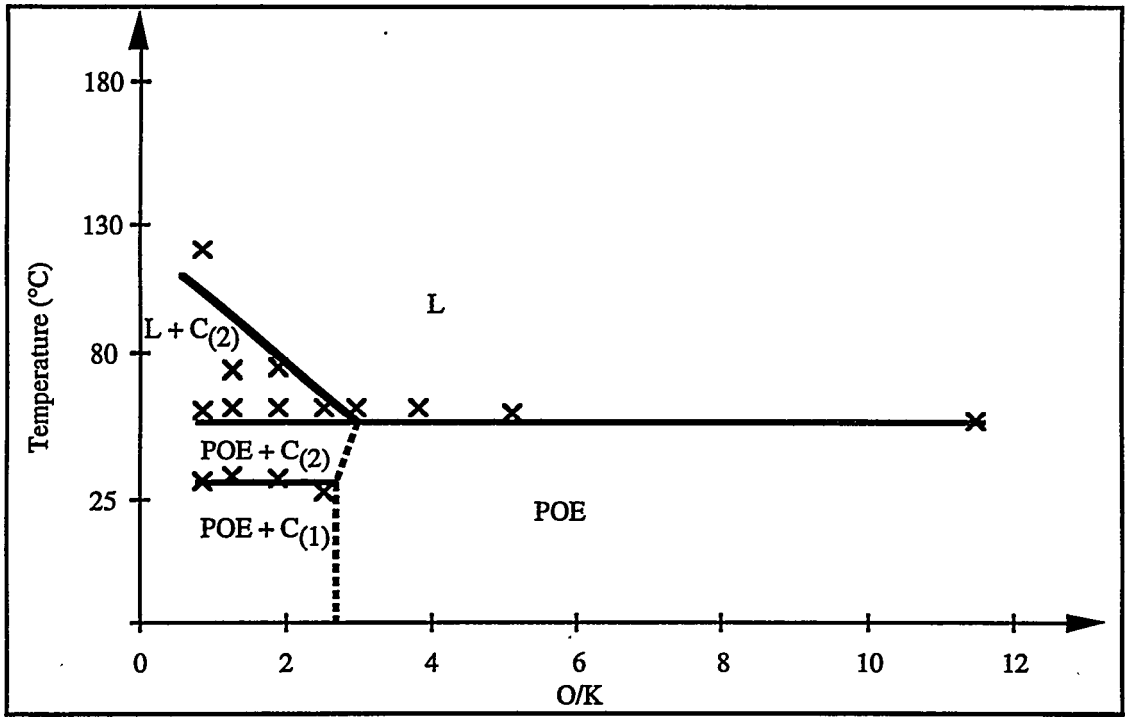


Figure 32 : diagramme de phase schématique des ESP à 20% d'eau

L : liquide ; L + $C_{(2)}$: liquide + complexe forme 2 ; POE + $C_{(2)}$: POE + complexe forme 2 ;

POE + $C_{(1)}$: POE + complexe forme 1.

Les deux diagrammes de phase ont la même allure, mais leur différence réside dans le fait que, dans le cas des compositions à 20% d'eau, le complexe apparaît pour des teneurs en potasse plus élevées. En effet, une plus grande quantité d'eau contribue d'autant plus à la solvatation de la potasse, au détriment du POE.

2.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

2.2.2.1. Principe de la méthode

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique simple qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température, suivant un programme contrôlé en température. Les équipements actuellement utilisés sont composés de thermobalances et de fours contrôlés et programmés en température. La thermobalance, ultrasensible, permet de peser des masses très faibles avec une extrême précision. Le four, dans lequel séjourne l'échantillon, peut être porté à des températures très élevées allant jusqu'à 2400°C, mais dans le cas des polymères, la température maximale excède rarement 1000°C.

Bien que relativement simple, la technique de l'analyse thermogravimétrique impose un certain nombre de contraintes. Par exemple, la mesure de la température réelle de l'échantillon est une opération délicate qui nécessite la mise en jeu de dispositifs très élaborés. De plus, la nature de la capsule contenant l'échantillon est un élément très important. En effet, le matériau la constituant ne doit ni réagir avec l'échantillon ni être affecté par une atmosphère oxydante ou réductrice.
L'analyse thermogravimétrique nous a permis d'étudier la stabilité thermique de nos électrolytes solides polymères. La figure 33 donne une représentation schématique d'une analyse ATG. La courbe en trait plein figure l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. La courbe en pointillés représente la variation de la dérivée de la masse de l'échantillon en fonction du temps ou de la température. A une chute brutale de la masse de l'échantillon correspond un pic de la dérivée de cette même masse en fonction du temps. Le pic le plus important correspond à la perte de masse la plus élevée. La température de décomposition Td correspondant à cette perte de masse est généralement prise au sommet du pic et correspond à la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale.

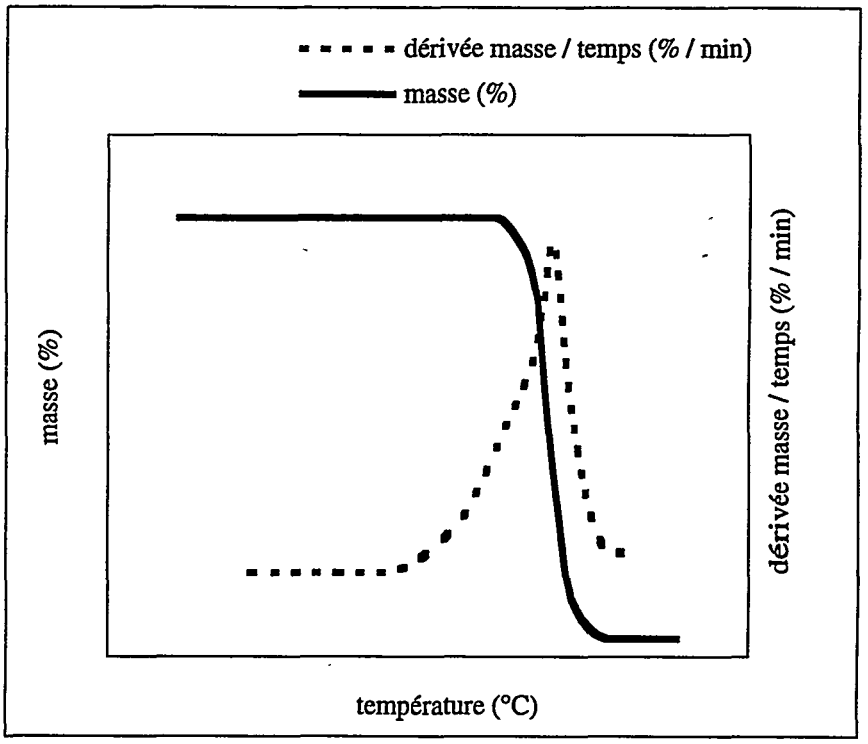


Figure 33 : représentation schématique d'une courbe ATG.

2.2.2.2. Dispositif expérimental

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire de l'Université Paris 6 à l'aide d'un analyseur thermique DUPONT Instruments 9900 DSC 910, dans les conditions suivantes :

- atmosphère : balayage d'azote (N_2) ;
- vitesse de chauffe : 20°C / min ;
- nature du creuset contenant l'échantillon : platine.

Nous avons analysé divers échantillons contenant 0%, 10% et 20% d'eau. Sur la base de l'étude DSC préalablement décrite, ces compositions peuvent être classés en deux catégories :

- compositions présentant un complexe cristallin polymère-sel, soient les échantillons :

  69,75/20,25/10 - 67,5/22,5/10 - 63/27/10 - 60/30/10 -
  58/32/10 - 54/36/10 - 49,5/40,5/10
  48/32/20 - 40/40/20 - 38/42/20,
  67/33 - 50/50

- compositions ne présentant pas de complexe cristallin polymère-sel, soient les échantillons :

  81/9/10 - 72/18/10,
  72/8/20 - 64/16/20 - 60/20/20 - 56/24/20 - 53,3/26,7/20,
  80/20 - 75/25.

2.2.2.3. Résultats

Les analyses révèlent des différences de comportement entre les échantillons. Les courbes ATG du POE 20 000 et de la potasse purs sont présentées figure 34 et figure 35 respectivement. A titre d'illustration, les figures 36 et 37 présentent les courbes ATG de deux échantillons appartenant à chacune des deux catégories citées auparavant. Ainsi :

- le POE 20 000 est stable jusqu'à environ 385°C, et sa température de décomposition est de 434°C. Ces valeurs sont en accord avec la littérature qui indique que le POE ne subit pas de dégradation thermique avant 420°C en atmosphère inerte (N_2) [98] ;

- la potasse ne se décompose pas avant 800°C et perd seulement la fraction d'humidité qu'elle contenait ;

- tous les électrolytes solides polymères examinés subissent une première perte de masse entre la température ambiante et environ 220°C, qui correspond à une déshydratation ;

- le mécanisme de dégradation comporte ensuite plusieurs étapes, dont le nombre varie suivant l'existence ou non en leur sein d'un complexe cristallin et donc, suivant le rapport massique POE / KOH / H_2O. Dans tous les cas, la température de dégradation des échantillons peut être évaluée à 280°C environ ;

- le processus se poursuit et la masse résiduelle obtenue à 800°C correspond dans tous les cas à la masse initiale de potasse contenue dans l'échantillon avant analyse, à environ 1,1 % près.

Il est important de noter que ces températures sont très supérieures à la valeur rapportée pour le mélange carbonate d'éthylène / carbonate de propylène, reconnu comme étant l'un des électrolytes liquides les plus stables et qui se décompose dès 200°C [99].

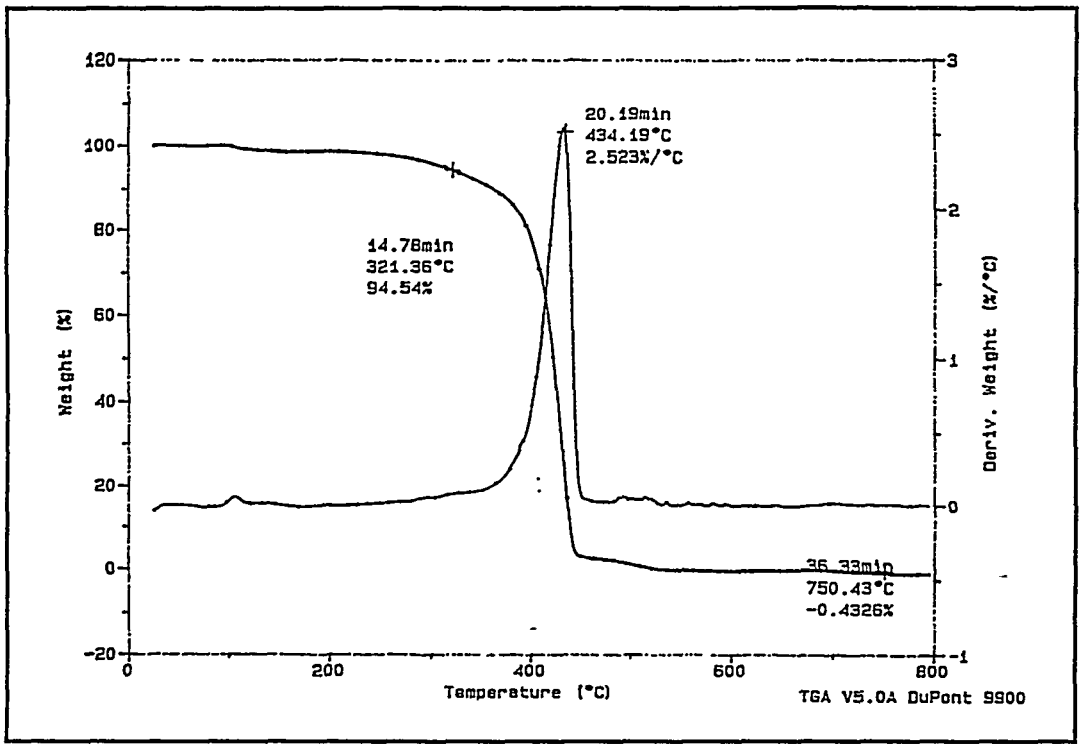


Figure 34 : courbe ATG du POE 20 000.

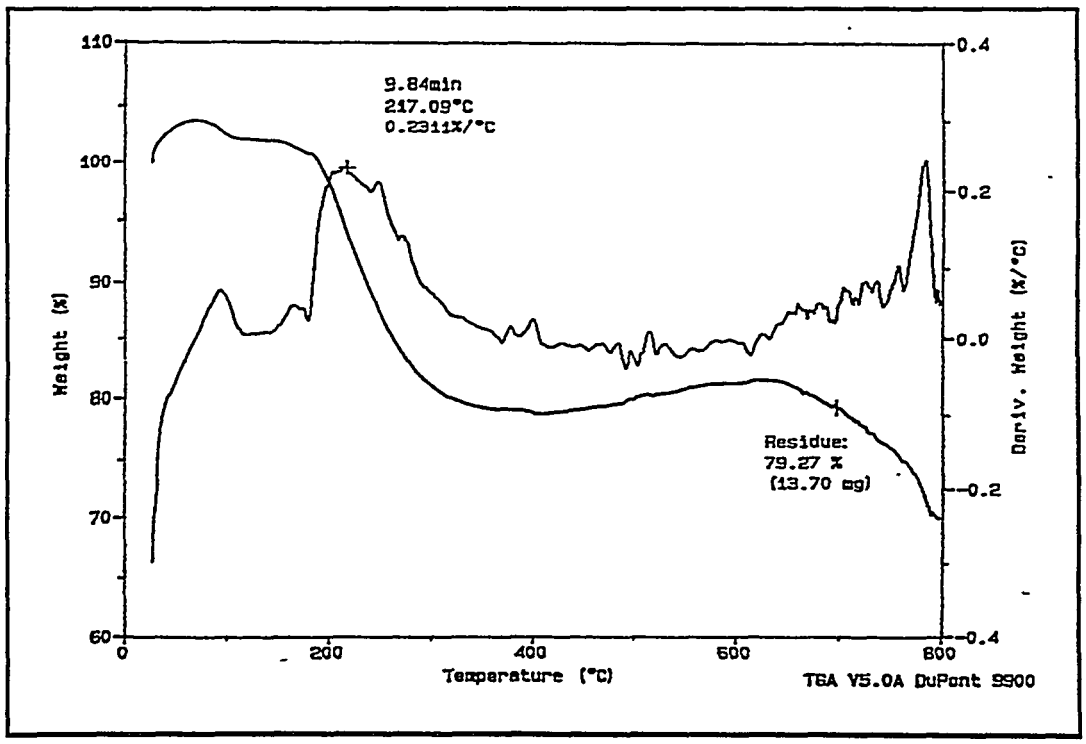


Figure 35 : courbe ATG de KOH.

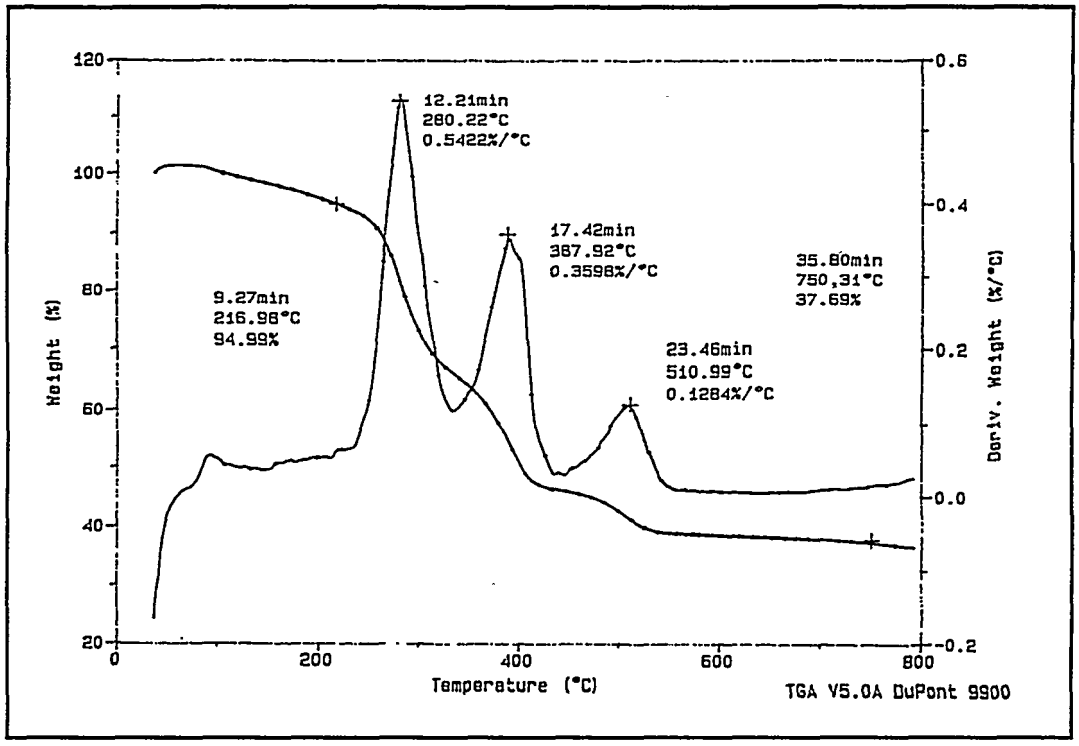


Figure 36 : courbe ATG de l'ESP 60/30/10.

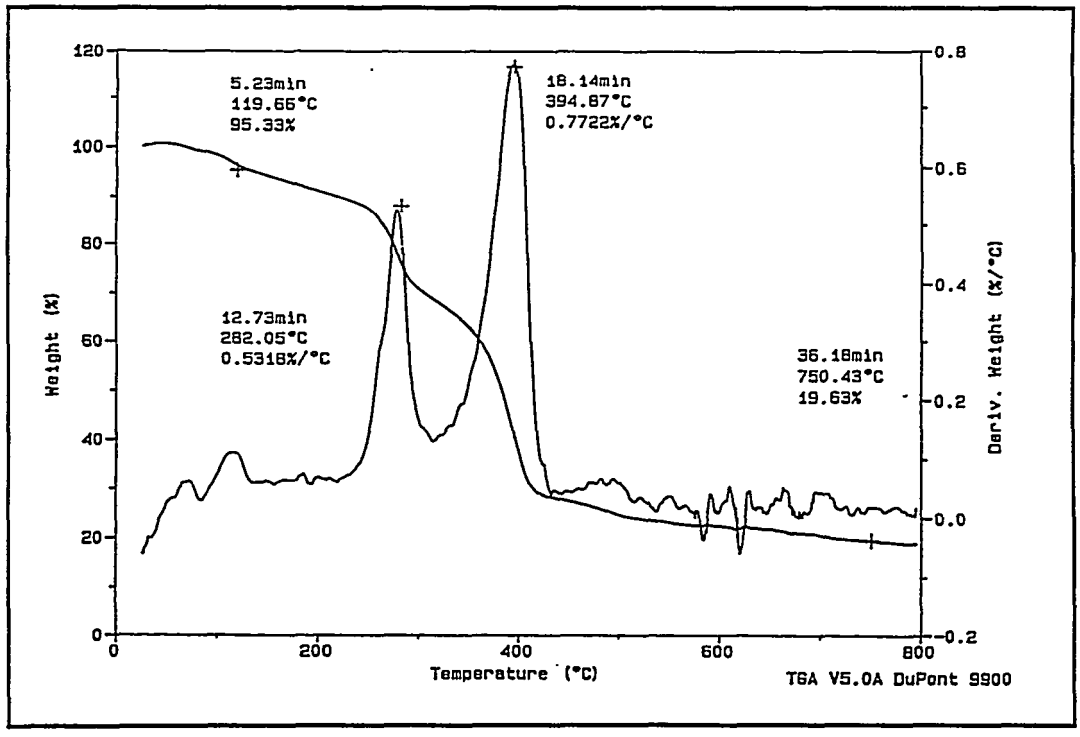


Figure 37 : courbe ATG de l'ESP 72/18/10.

La température de dégradation des échantillons, évaluée à 280°C, est inférieure à celle rapportée habituellement pour le POE pur. L'addition de KOH diminue donc la stabilité thermique du POE, ce qui avait déjà été observé pour d'autres systèmes électrolytes solides polymères [100, 101]. YANG en donne un exemple dans le cas d'électrolytes solides polymères à base de POE et d'halogénures de zinc et il propose un mécanisme de dégradation basé sur la coupure des liaisons adjacentes C—O de la chaîne polymère (**1** et **2**), liaisons affaiblies par la coordination des oxygènes éther avec les ions Zn^{2+}, comme le montre la figure 38 [100, 102].

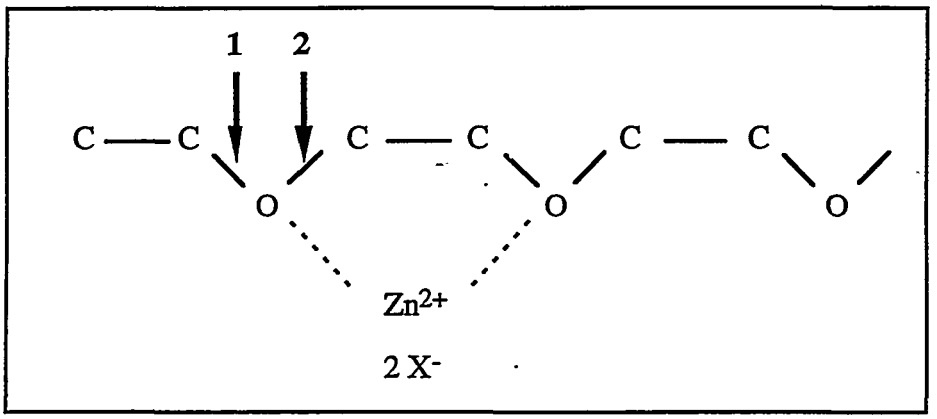


Figure 38 : mécanisme de dégradation d'ESP à base de POE et d'halogénures de zinc [100, 102].

Il est donc raisonnable, dans notre cas, d'attribuer principalement la perte de masse observée aux alentours de 280°C à la dégradation du POE. Les étapes suivantes correspondent vraisemblablement à des réactions de décomposition des composés résultant de la première étape de dégradation. La figure 39 propose un mécanisme pour la dégradation des ESP POE/KOH/H_2O.

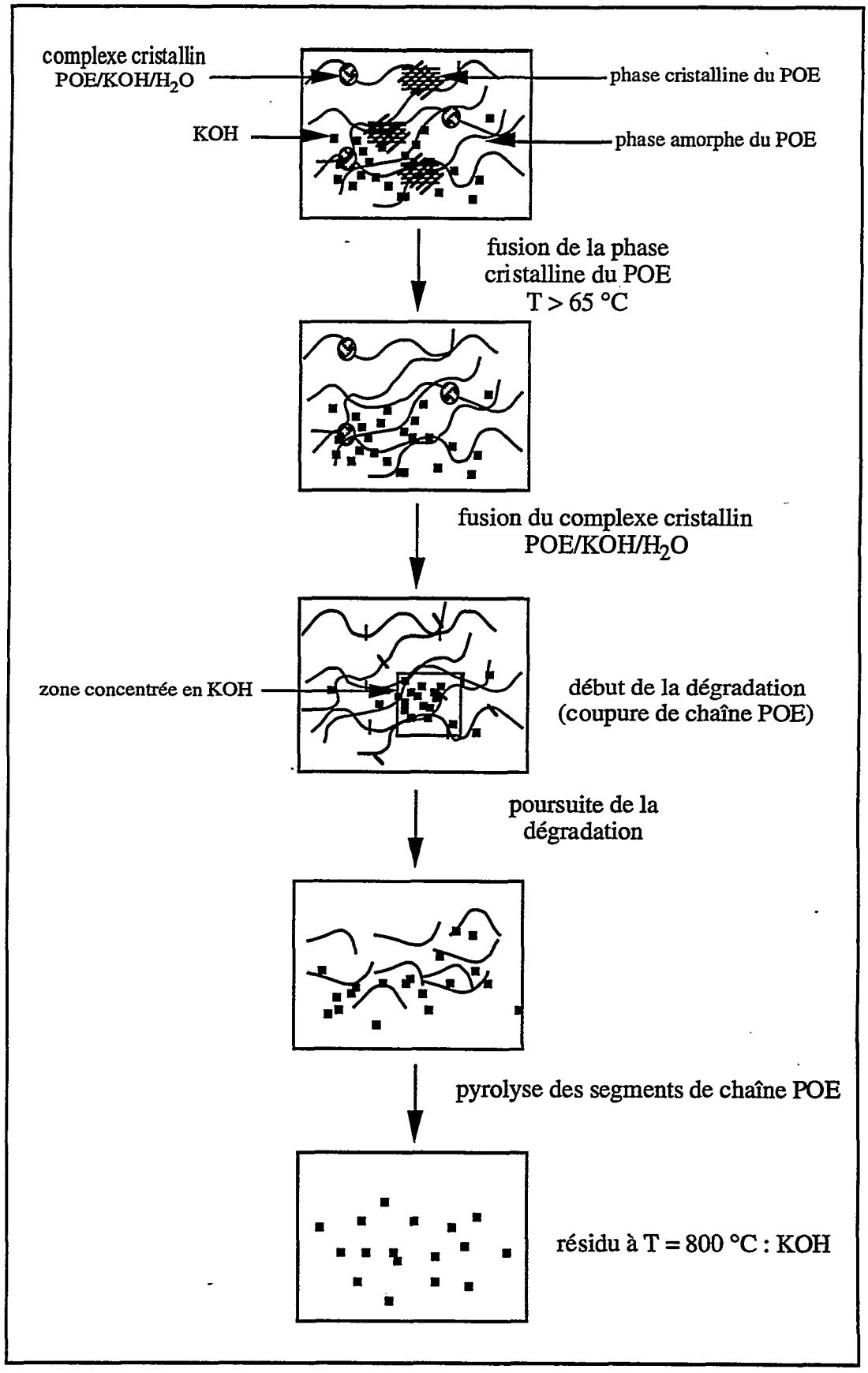


Figure 39 : mécanisme proposé pour la dégradation des ESP POE/KOH/H_2O.

2.2.3. Diffraction des rayons X (RX)

2.2.3.1. Définition

La diffraction des rayons X correspond à la déviation de photons X par un matériau, dans des directions privilégiées de l'espace. Pour qu'il y ait diffraction, le matériau doit être constitué d'un réseau, c'est-à-dire de plusieurs unités structurales se répétant de façon périodique dans les trois dimensions de l'espace. L'unité élémentaire de répétition est appelée la "maille" et a pour sommets les nœuds du réseau. Le phénomène de diffraction provient de l'interférence entre les faisceaux diffusés par chacune des mailles constituant le matériau. Les photons X sont comme réfléchis sur des familles de plans réticulaires (sommets des mailles élémentaires) selon un angle θ, qui peut être relié à la distance inter-réticulaire (ou distance entre les plans réflecteurs) par la relation (7) dite de loi de "Bragg" (voir figure 40).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (7)$$

avec n : ordre de réflexion
λ : longueur d'onde de la source
d : distance inter-réticulaire
θ : angle de diffraction

Du fait de l'existence, en leur sein, d'un ordre dans les trois directions de l'espace, les cristaux ont la propriété de diffracter les rayons X. La diffraction des RX apparaît donc comme une méthode de choix pour l'étude de la cristallinité de nos échantillons électrolytes solides polymères.

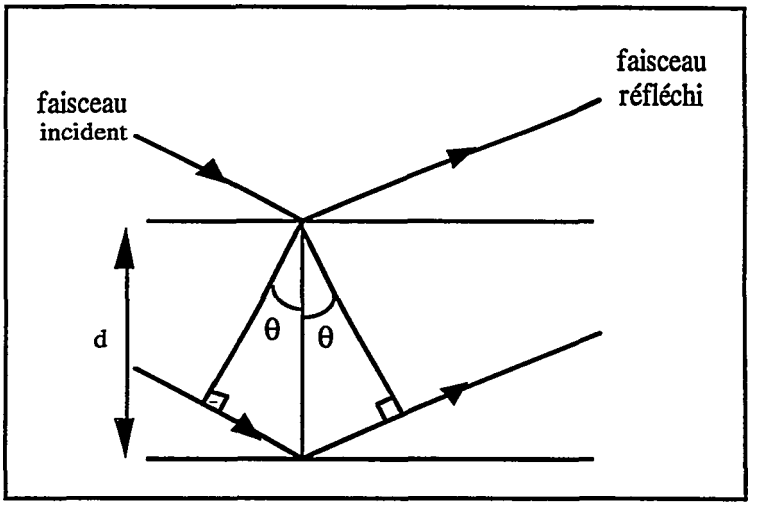


Figure 40 : représentation schématique de la loi de Bragg.

Il existe principalement cinq méthodes expérimentales de diffraction des rayons X, qui sont brièvement décrites dans le tableau 16.

Méthode	Rayonnement	Echantillon	Détecteur	Caractérisation
Laue	polychromatique	monocristallin fixe	film	symétrie - méthode peu utilisée
Cristal tournant	monochromatique	monocristallin mobile	film	paramètres de maille - structure
Diffractomètre 4 cercles	monochromatique	monocristallin mobile	compteur	paramètres de maille - structure
Debye-Scherrer	monochromatique	polycristallin	film	identification - paramètres de maille
Diffractomètre 2 cercles	monochromatique	polycristallin	compteur	identification - paramètres de maille

Tableau 16 : différentes méthodes de diffraction des RX.

Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à deux méthodes : la diffractométrie à compteur (2 cercles) et la méthode de Debye-Scherrer. Ces méthodes sont bien adaptées à l'étude de matériaux polycristallins à l'état de solides divisés (méthode des poudres). Leur principe est le suivant : un rayonnement monochromatique est envoyé sur un échantillon polycristallin (poudre) qui est soit immobile, soit en rotation. Les différentes directions des faisceaux diffractés sont génératrices d'un cône. La condition nécessaire à la diffraction est :

$$d \geq \lambda$$

Les enregistrements typiquement obtenus pour un matériau amorphe et un matériau cristallin sont présentés figure 41.

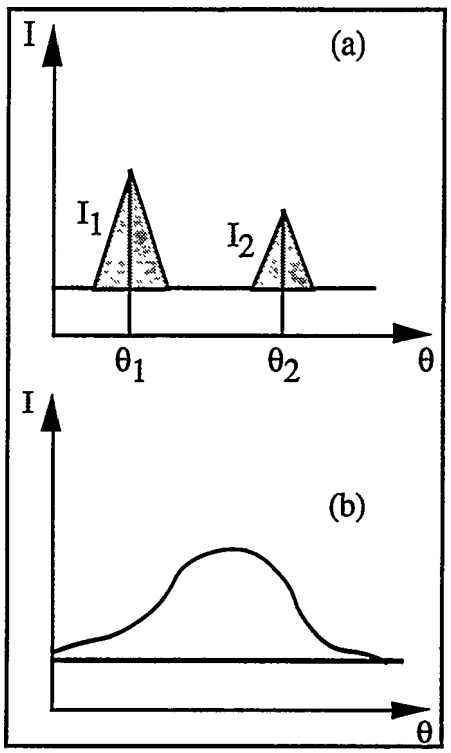


Figure 41 : diffractogrammes RX
(a) échantillon cristallin ; (b) échantillon amorphe

Il a été montré que la caractérisation des phases cristallines des électrolytes solides polymères à base de POE est difficile et toujours incomplète [103]. Cependant, d'un point de vue qualitatif, la diffractométrie de poudre permet de mettre en évidence un éventuel caractère multiphasique des électrolytes solides polymères. Il est important de noter que les limites de la diffraction des rayons X proviennent essentiellement du degré d'organisation du milieu étudié. De plus, l'intensité des raies de diffraction dépend de l'orientation des phases cristallines, ce qui peut affecter la reproductibilité des mesures dans le cas où ces phases montreraient une orientation préférentielle. Ce point est d'autant plus à considérer dans le cas des électrolytes solides polymères que ces matériaux peuvent contenir des sphérolites de taille importante.

2.2.3.1.1. Diffractométrie à compteur

Cette technique, illustrée par la figure 42, met en jeu un échantillon plan (film, par exemple) qui, placé au centre d'une platine goniométrique, est bombardé par un rayonnement X filtré ; la longueur d'onde est une moyenne pondérée de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ (cuivre - 1,5443 Å et 1,5405 Å respectivement). Le rayonnement fait un angle θ avec le plan de l'échantillon, qui

tourne lui-même à la vitesse ω. Un compteur (ou détecteur) situé en périphérie de la platine tourne à une vitesse 2ω et recueille les RX diffractés sortant de l'échantillon avec un angle 2θ. En fonction de la position du détecteur et donc de la valeur de 2θ, des signaux d'une intensité plus ou moins importante sont obtenus. Cette technique donne donc accès aux valeurs de la distance inter-réticulaire (d) et de l'intensité I diffractée. Le nombre de coups par seconde (cps/s), fourni par le compteur, est caractéristique de la cristallinité du matériau et plus il est élevé, plus le matériau est cristallin.
La mesure de θ se fait directement sur les enregistrements I = f(θ).

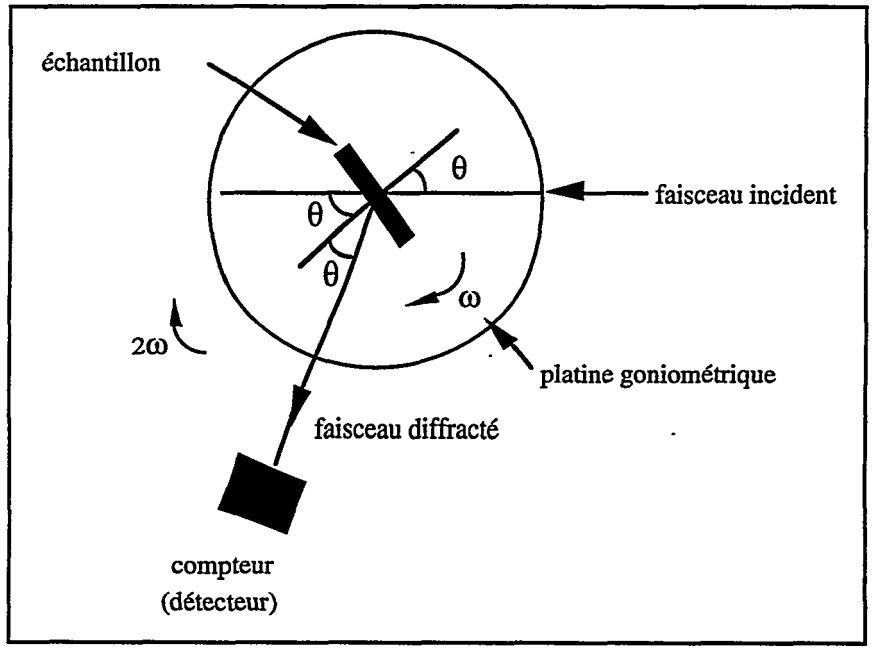


Figure 42 : représentation schématique d'un diffractomètre à compteur.

2.2.3.1.2. Méthode de Debye-Scherrer

Le montage expérimental est constitué de :

- la source de rayons X, de type "Synchrotron" : le rayonnement synchrotron est une émission électromagnétique intense observée quand un électron ou un positron est soumis à une accélération centripète. Il est produit dans un anneau de stockage dont sont extraites des lignes ;
- un monochromateur qui permet de sélectionner une longueur d'onde : c'est un monocristal (germanium par exemple) qui ne réfléchit que la longueur d'onde correspondant à la loi de Bragg ;

- un piège pour le faisceau incident non diffracté ;
- un tube sous vide, qui limite l'absorption des faisceaux diffractés par l'air ;
- un détecteur, placé perpendiculairement au faisceau, qui est soit un film, soit un système de "plaque image" (Image Plate, IP).

Le principe de la méthode de Debye-Scherrer, présenté figure 43, est le suivant : le faisceau monochromatique incident traverse le collimateur pour arriver à la surface de l'échantillon. La position de l'échantillon par rapport au faisceau est un élément très important. S'il est placé parallèlement au faisceau, c'est la géométrie en transmission. S'il est placé perpendiculairement au faisceau, c'est la géométrie en projection. A la sortie de l'échantillon, le faisceau transmis, très intense, est absorbé dans un puits en plomb, tandis que les faisceaux diffractés sont interceptés par un détecteur.
La valeur de l'angle θ est déduite du diamètre des anneaux de diffraction, suivant la relation (8) :

$$D = L \operatorname{tg} 2\theta \qquad (8)$$

avec L : distance échantillon-film

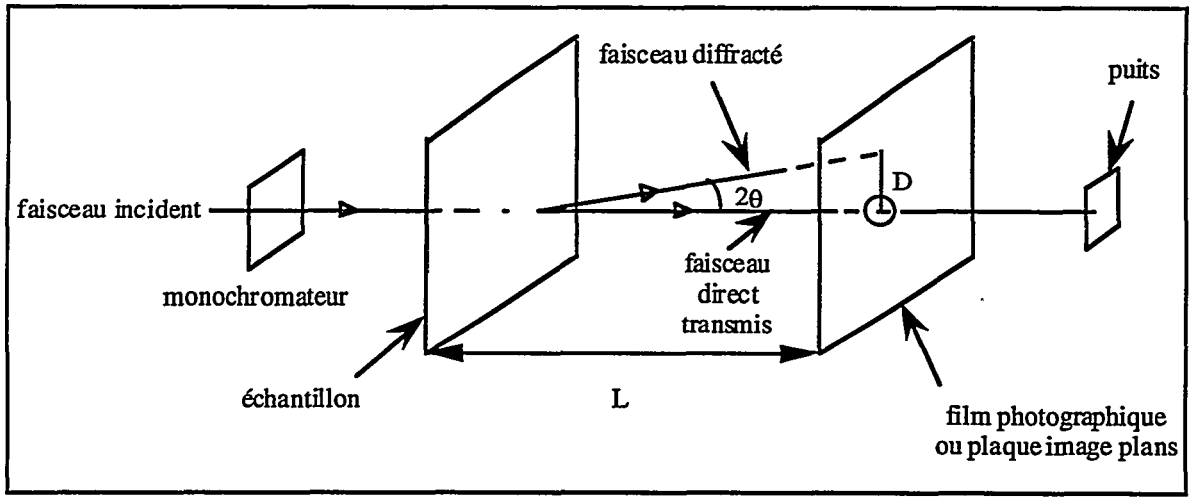


Figure 43 : représentation schématique de la méthode de Debye-Scherrer.

Nous exposerons ici les résultats obtenus d'une part par la méthode de diffractométrie à compteur à température ambiante, d'autre part par la méthode de Debye-Scherrer à diverses températures.

2.2.3.2. Résultats obtenus par diffractométrie à compteur

Les expériences ont été effectuées au Laboratoire de Cristallochimie du Solide de l'Université Paris VI, sur un appareil Philips à goniomètre vertical pour poudre et à compteur proportionnel à gaz Xénon, dans les conditions expérimentales suivantes :

- température ambiante ;
- gamme de θ explorée : 3° - 33° ;
- longueur d'onde : 1,54180 Å (cuivre - moyenne pondérée de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$).

Les échantillons, préalablement réduits à l'état de poudre par broyage cryogénique, ont été déposés en couche fine et homogène dans un porte-échantillon en acier inox et recouverts d'un film de MYLAR® pour éviter la prise d'humidité. Afin d'évaluer l'importance d'une éventuelle orientation préférentielle, les analyses ont été doublées pour la plupart des compositions. Le tableau 17 rassemble les caractéristiques des compositions analysées.

Référence échantillon	**Composition POE / KOH / H_2O (% en masse)**	**Rapport massique POE / KOH**	**Rapport molaire O/K**
1	40 / 40 / 20	1 / 1	1,275
2	53,3 / 26,7 / 20	2 / 1	2,55
3	67,5 / 22,5 / 10	3 / 1	3,825
4	60 / 20 / 20	3 / 1	3,825
5	72 / 18 / 10	4 / 1	5,1
6	64 / 16 / 20	4 / 1	5,1
7	50 / 50	1 / 1	1,275
8	67 / 33	2 / 1	2,55
9	75 / 25	3 / 1	3,825
10	80 / 20	4 / 1	5,1
12	60 / 30 / 10	2 / 1	2,55

Tableau 17 : échantillons d'ESP analysés par diffraction des RX (à compteur).

Les figures 44, 45 et 46 présentent les diffractogrammes du POE et de la potasse purs, et des compositions à 10%, 20% et 0% d'eau respectivement. La figure 47 donne une représentation schématique des différentes raies observées pour tous les échantillons analysés. Les principales informations qui peuvent en être dégagées sont les suivantes :

- les deux raies principales observées pour le POE pur (◆) à 9,5° et 11,6° sont présentes dans toutes les compositions (●). D'autres raies caractéristiques du POE pur d'intensité moindre (✧) sont de plus retrouvées dans certaines compositions (O) ;

- aucune des deux raies principales caractérisant la potasse pure (◆) et situées à 15,3° et 16,7° n'est observable pour l'ensemble des échantillons. Cependant, certaines compositions comportent des raies superposables (O) à d'autres raies caractéristiques de la potasse pure d'intensité moindre (✧) ;

- pour les compositions 1, 2, 3, 7, 8 et 12, il est possible d'observer de nombreuses raies qui ne correspondent ni à celles du POE pur, ni à celles de la potasse pure. Ces raies sont situées approximativement à 17,1°, 17,6° et 18,2 °. Leur intensité diminue lorsque le rapport molaire O/K augmente.

L'ensemble de ces observations permet d'établir un certain nombre de conclusions relatives à la structure de nos électrolytes solides polymères et pouvant être corrélées, comme nous le verrons dans la conclusion de ce chapitre, aux analyses DSC déjà présentées. Ainsi, il apparaît clairement que toutes les compositions comportent une fraction de POE quasiment pur, c'est-à-dire non investie dans un complexe. Un tel comportement n'est pas usuel. En effet, la littérature rapporte des exemples pour lesquels l'augmentation de la fraction de sel dans l'ESP se traduit par la disparition progressive des raies cristallines correspondant au POE, indiquant que le sel est incorporé dans la phase cristalline du polymère et provoque sa destruction [104].

De plus, l'existence de raies relatives à la potasse pure dans certaines compositions peut signifier qu'une fraction de la potasse présente dans l'échantillon n'est pas solvatée. Cela met en évidence un phénomène de saturation des deux solvants potentiels que sont le POE et l'eau vis-à-vis de la potasse.

Enfin, les raies observées dans la gamme de 17° à 18° environ, dont l'intensité décroît lorsque le rapport molaire O/K augmente et qui ne correspondent ni à celles du POE pur, ni à celles de la potasse pure, peuvent être attribuées à la présence d'un complexe, et cela en accord avec les analyses DSC qui ont montré la même tendance. Cela n'est pas conforme avec la littérature, qui rapporte des exemples pour lesquels la complexation POE-sel se fait dans la phase amorphe du POE et ne donne pas lieu à une entité organisée [105].

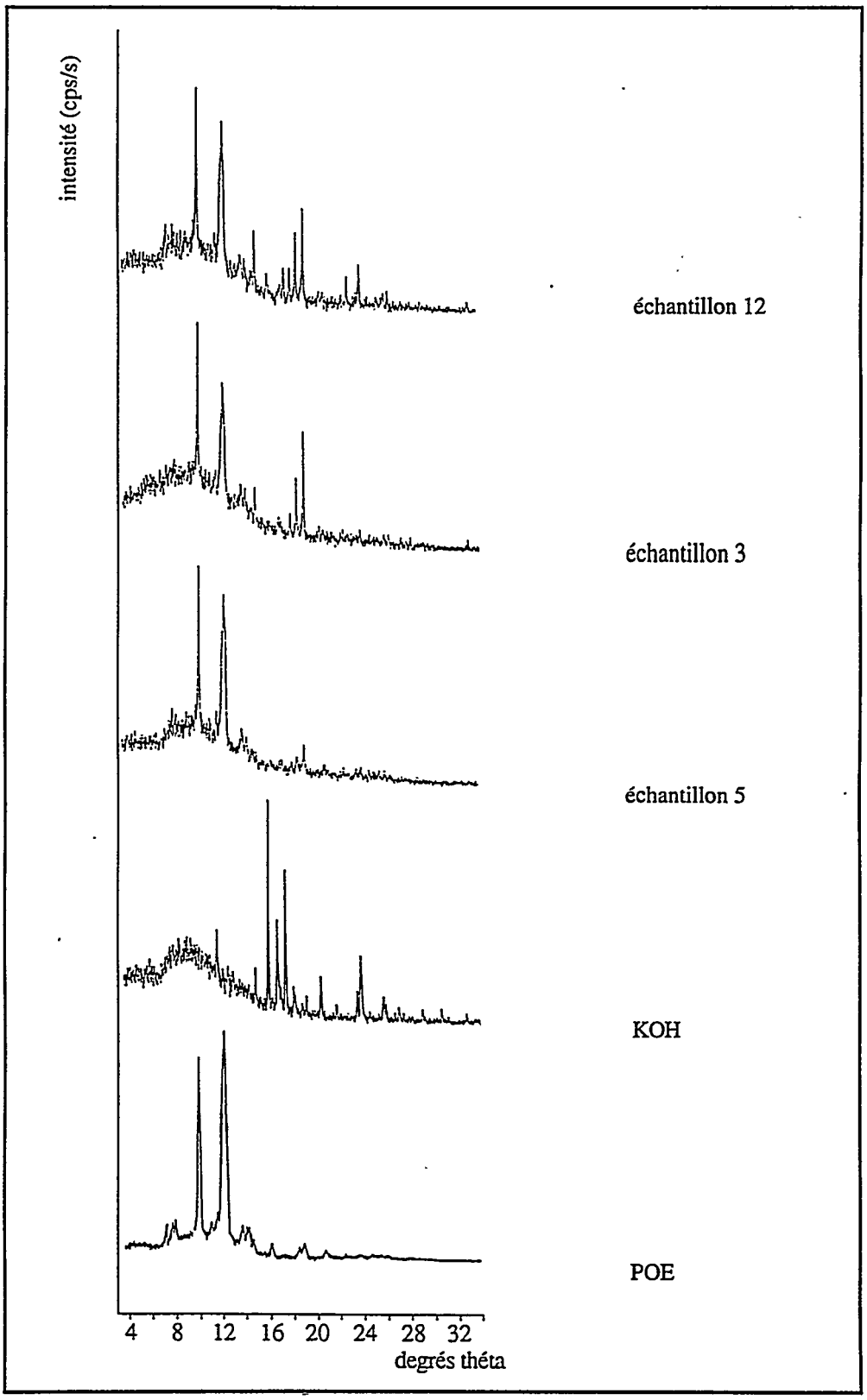


Figure 44 : diffractogrammes RX des ESP POE/KOH/H_2O à10% d'eau.

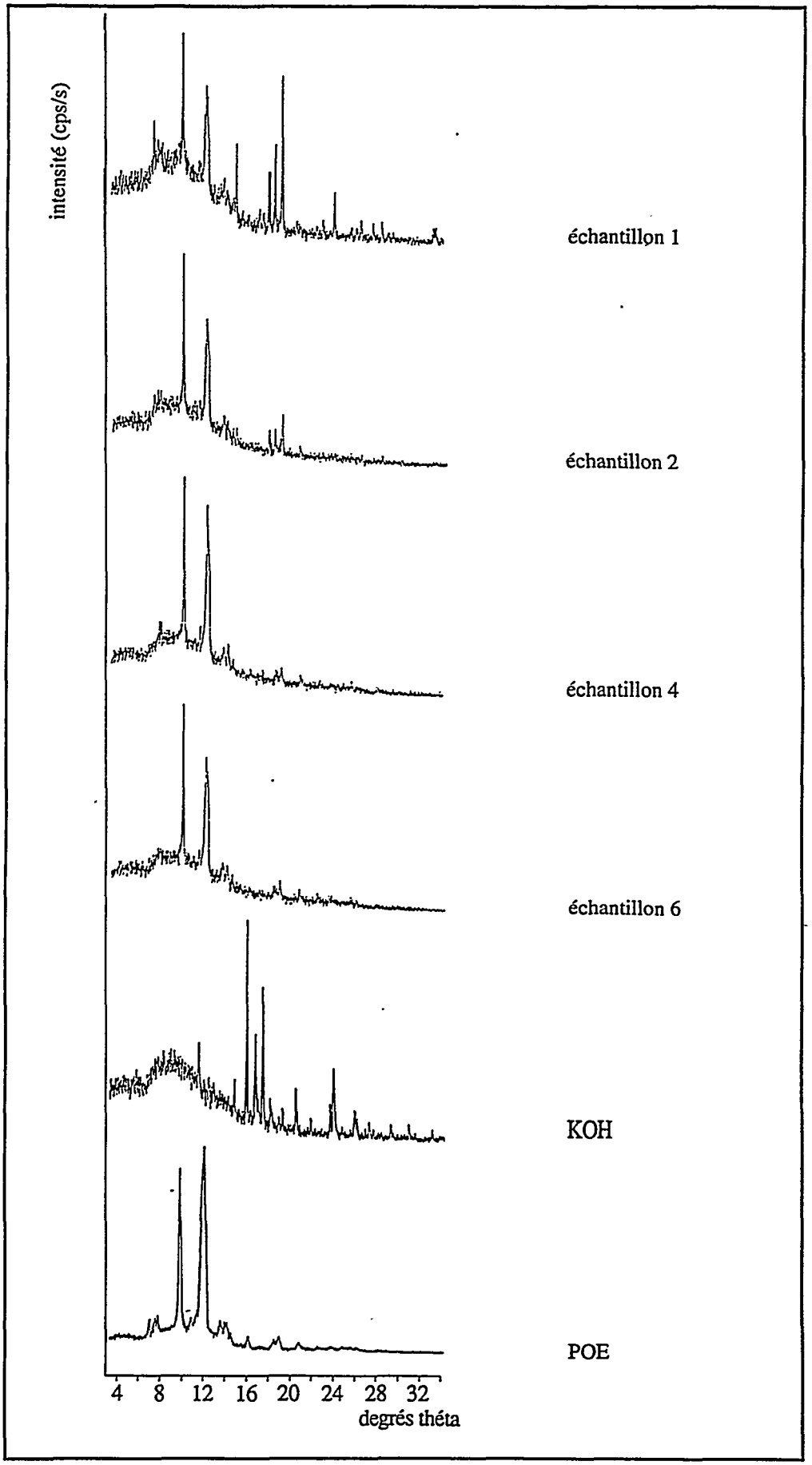


Figure 45 : diffractogrammes RX des ESP POE/KOH/H_2O à 20% d'eau.

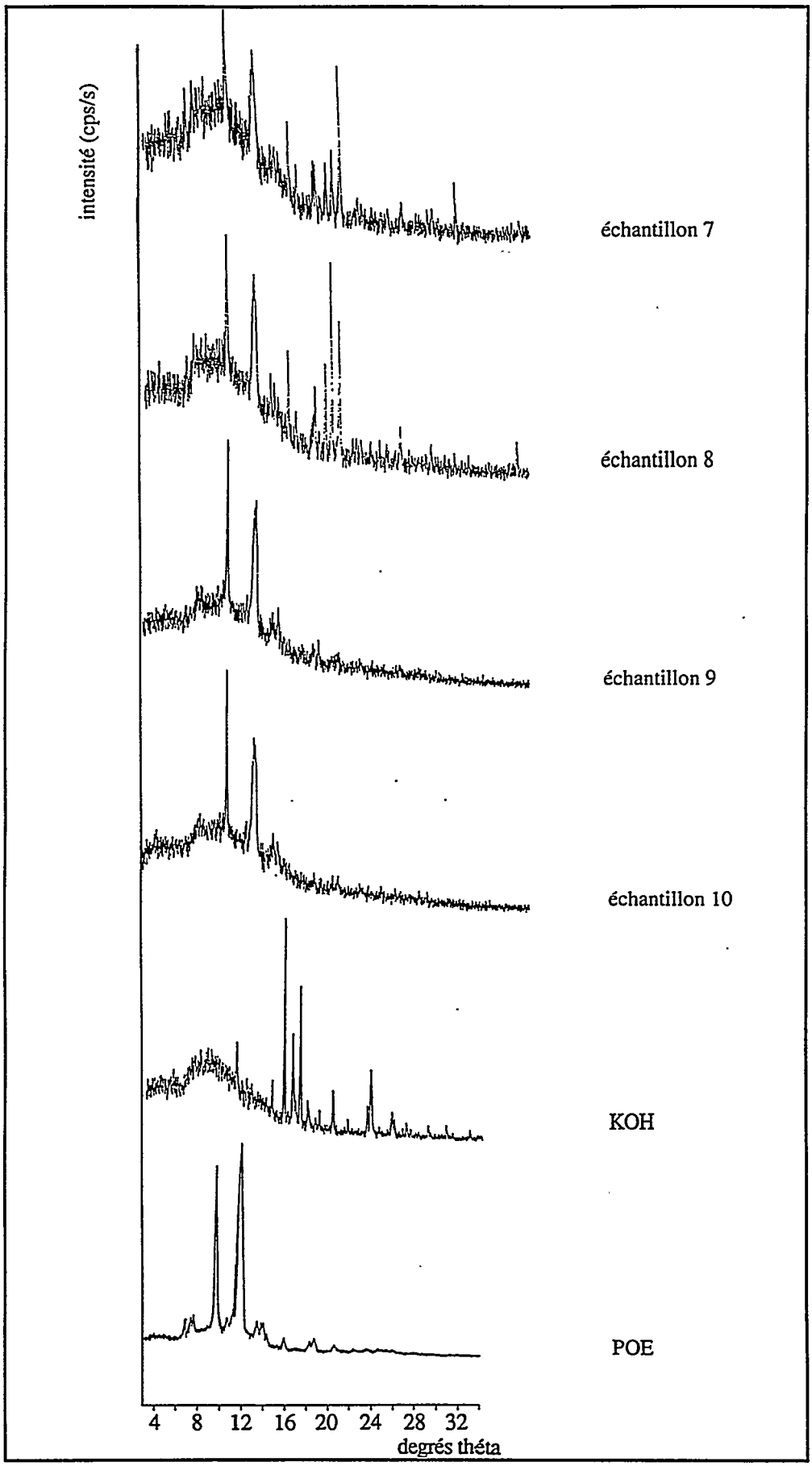


Figure 46 : diffractogrammes RX des ESP POE/KOH anhydres.

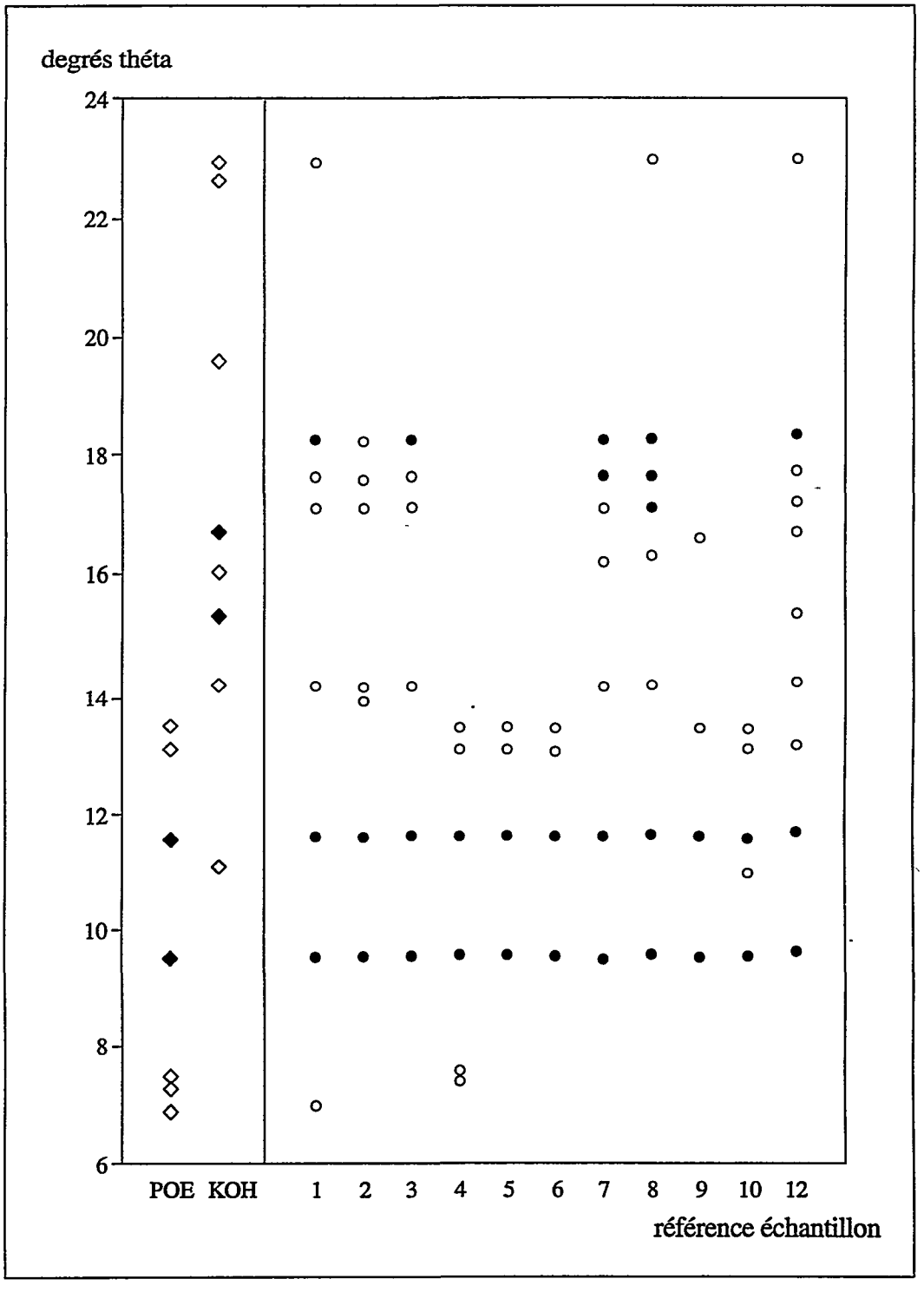


Figure 47 : représentation schématique des résultats obtenus par analyse RX des ESP.

2.2.3.3. Résultats obtenus par la méthode de Debye-Scherrer

Les analyses ont été faites au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (L.U.R.E.) au Centre Universitaire de Paris-Sud à Orsay, sur un appareil de type Synchrotron équipé d'un détecteur Image Plate (Molecular Dynamics) permettant une lecture densitométrique automatique sur ordinateur. Un tel dispositif a été choisi parce qu'il permet de faire des analyses en température. Cela représente un moyen de mettre en évidence l'existence d'un complexe cristallin à une température supérieure à la température de fusion du POE.

Les conditions de travail étaient les suivantes :

- caractéristiques du faisceau : $\lambda = (1{,}45 \pm 0{,}01)$ Å ;
- géométrie : transmission ;
- gamme de température : 25°C - 150°C ;
- distance film-échantillon : variable.

Les échantillons, à l'état de poudre à température ambiante, étaient contenus dans un capillaire en verre borosilicaté et placés à l'horizontale sur le trajet du faisceau. Cette position, imposée par le dispositif expérimental, a rendu les analyses difficiles au-delà de la température de fusion du POE (≈ 60°C). En effet, la chauffe des échantillons provoquant inévitablement leur déplacement à l'intérieur du tube, le faisceau ne traversait dans certains cas que de l'air, rendant inutilisables les résultats de l'analyse. De nombreux essais ont ainsi été effectués, mais peu d'entre eux ont pu être exploités. Cependant, une expérience portant sur la composition 60/30/10 a donné des résultats interprétables et significatifs. La figure 48 présente les diffractogrammes obtenus à 25°C, 80°C et 150°C pour cette composition. Elle montre la présence, à 80°C, c'est-à-dire à une température supérieure à la température de fusion du POE, de raies signifiant qu'une cristallinité partielle subsiste à cette température, qui ne peut être attribuée au POE. A 150°C en revanche, toute trace de cristallinité a disparu.

Cette expérience corrobore les résultats des autres analyses, tant DSC que RX à température ambiante et confirme le fait que cette entité cristalline, toujours détectable en diffraction des RX à 80°C mais absente à 150°C, est probablement le complexe POE-KOH-H_2O, dont la température de fusion a été évaluée à 120°C environ, pour la composition 60/30/10.

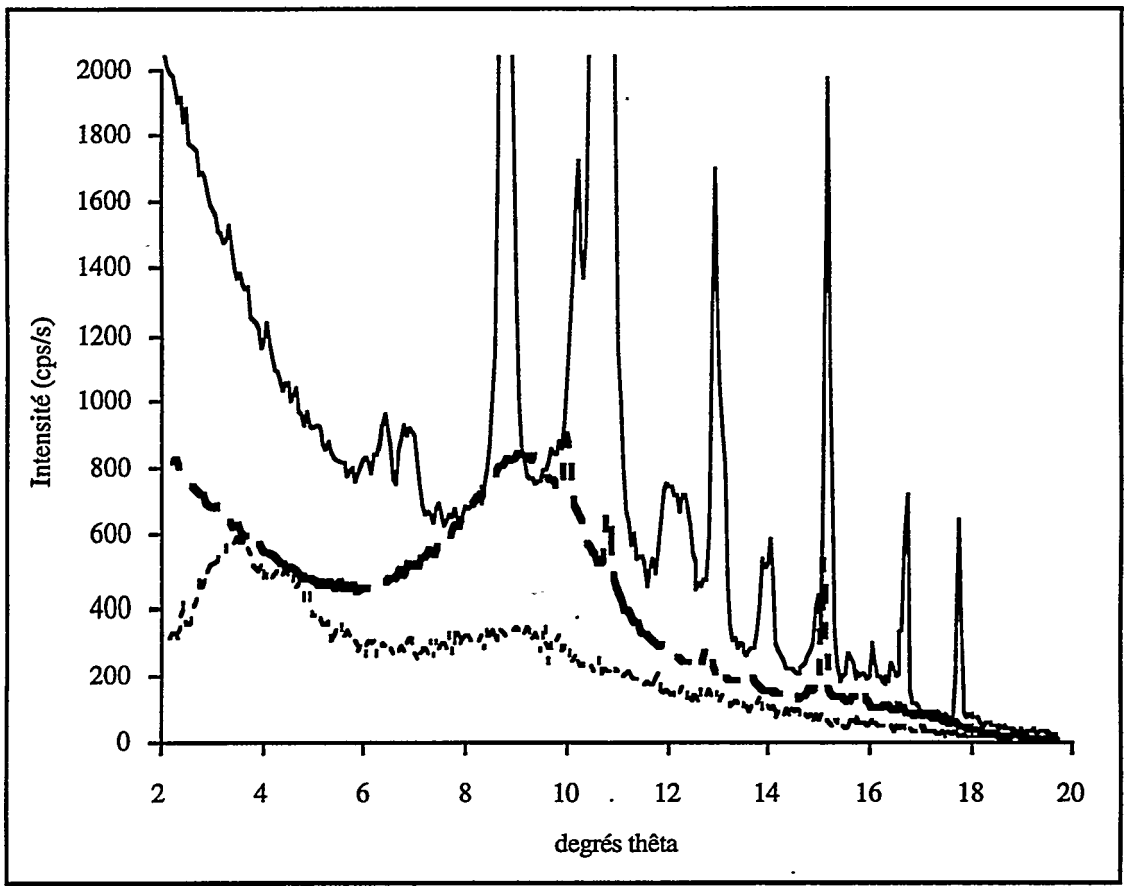


Figure 48 : diffractogrammes RX de l'ESP 60/30/10 à :
——— 25°C - - - - - - - 80°C ------ 150°C.

2.2.4. Observation en microscopie optique en lumière polarisée

La microscopie optique est une méthode intéressante pour l'étude de la structure de matériaux cristallins. Elle a permis une observation visuelle de la structure des électrolytes solides polymères. Qu'elle soit optique ou électronique, le principe de base en est le même et la différence réside dans le pouvoir séparateur du microscope. Pour l'étude de nos échantillons, nous avons utilisé la microscopie optique en lumière polarisée, qui est bien adaptée au cas d'échantillons anisotropes ou biréfringents.

2.2.4.1. Principe de la méthode

La microscopie optique en lumière polarisée met en jeu un dispositif composé d'un microscope à transmission traditionnel légèrement modifié par l'insertion, de part et d'autre de l'échantillon à observer, d'un polariseur et d'un analyseur (voir figure 49). Le polariseur polarise donc la lumière qui traverse l'échantillon et l'analyseur est placé entre l'oculaire et l'objectif, avec son plan de polarisation perpendiculaire à celui du polariseur.
Le tableau 18 résume les différents types d'observation possibles suivant les conditions de travail. Il montre que cette méthode est tout à fait utile pour l'étude de matériaux à base de polymères semi-cristallins tels que le POE, car elle permet l'observation par contraste des zones cristallines et des zones amorphes.

Conditions	**Observation**
pas d'échantillon	champ noir (pas de lumière transmise)
échantillon isotrope (exemple : phase amorphe d'un polymère)	champ noir (pas de lumière transmise)
échantillon anisotrope (exemple : phase cristalline d'un polymère)	image visible (lumière transmise)

Tableau 18 : différentes observations possibles en microscopie optique en lumière polarisée.

Le dispositif classique présenté figure 49 permet de plus deux types d'observations :

- statiques, ou à température fixe, pour : l'étude des morphologies cristallines (sphérolites, fibres...), de la forme, de la taille et de la répartition de charges et d'additifs cristallins dans les polymères, etc.
- dynamiques, ou à température variable, pour : l'établissement de diagrammes de phases, la visualisation du comportement thermique des polymères semi-cristallins (cristallisation, fusion...), la mesure de la vitesse de croissance d'entités cristallines, etc.

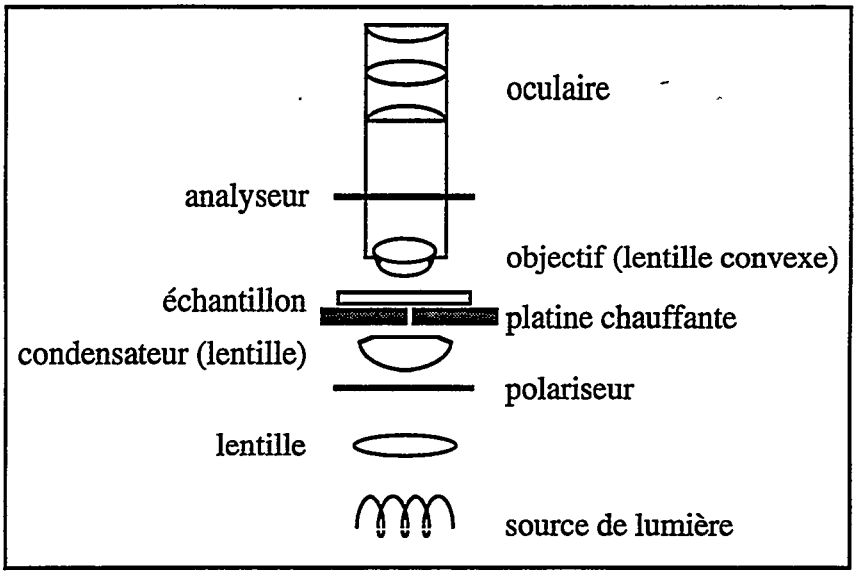


Figure 49 : représentation schématique d'un microscope polarisant [85].

La microscopie optique en lumière polarisée est couramment utilisée pour l'étude de la morphologie des électrolytes solides polymères depuis plusieurs années [70, 85]. Les travaux effectués dans ce domaine montrent que l'histoire thermique et les conditions de préparation des échantillons influent de manière significative sur les résultats d'analyse [73]. De plus, d'autres facteurs tels que l'épaisseur du film d'électrolyte influent sur la qualité de l'observation et il est impossible de relier l'éclat d'une photo à la cristallinité d'un échantillon.

2.2.4.2. Procédure expérimentale

Les observations en microscopie optique en lumière polarisée ont été effectuées au Laboratoire de Production et Transformation des Plastiques du CNAM, à l'aide d'un microscope polarisant Leitz et dans les conditions suivantes :

- gamme de température : les échantillons sont chauffés de la température ambiante à 150°C ou 170°C suivant les cas, puis laissés à refroidir. L'observation est faite au cours de cette dernière étape ;
- grossissement : x 250 soit
  objectif : x 10
  facteur multiplicatif : x 2,5
  oculaire de l'appareil photo : x 10

2.2.4.3. Résultats

La figure 50 présente une vue à température ambiante du POE 20 000 qui a été utilisé pour la préparation de nos échantillons. On y observe des structures de type "Croix de Malte", caractéristiques de sphérolites bien structurés vue à travers des polariseurs croisés et typiques de la morphologie de polymères cristallins à chaîne flexible tels que le POE.

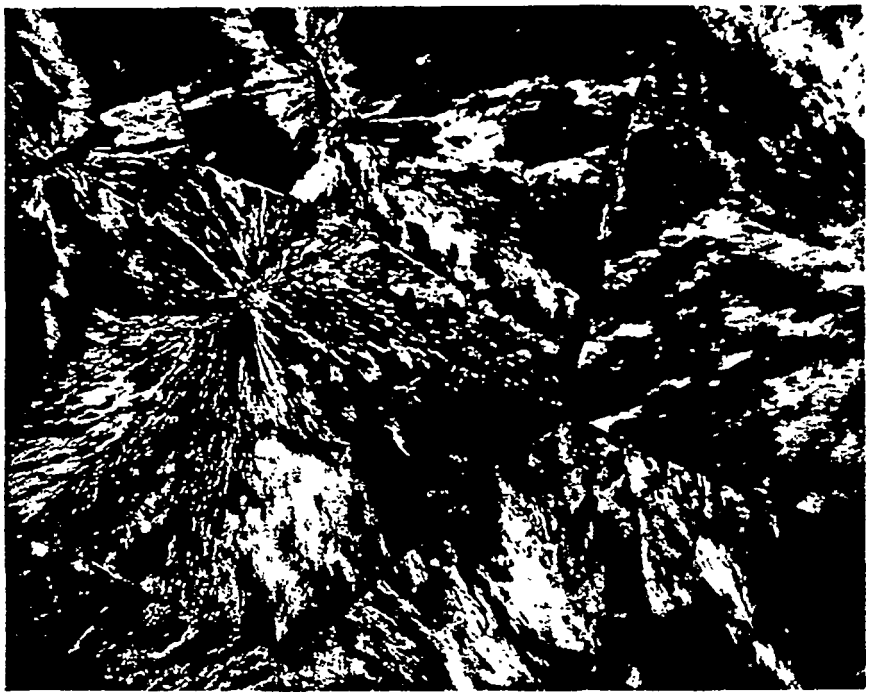


Figure 50 : vue en microscopie optique du POE 20 000
Grossissement : x 250 - Température ambiante.

La cristallisation de certains échantillons a également été observée et photographiée au cours de leur refroidissement. Les comportements diffèrent également suivant la composition, comme l'observation en a été faite pour tous les types d'analyses effectués sur nos ESP. Ainsi, pour certaines compositions, on observe la cristallisation d'une seule phase, avec l'apparition aux alentours de 60°C de morphologies en "croix de Malte" caractéristiques de la structure sphérolitique du POE (figure 51). Ces compositions sont également celles dont l'analyse DSC ne révèle qu'un seul endotherme de fusion vers 60°C (voir paragraphe 2.2.1.3.6.).

Pour d'autres compositions, il est possible de voir de façon bien distincte et séparée la cristallisation de deux phases différentes :

- une première phase, qui cristallise entre 110°C et 80°C suivant les compositions et qui présente un aspect très différent de celui des sphérolites, sans orientation radiale (figure 51) ;
- une deuxième phase qui cristallise en général à partir de 60°C et qui est typiquement sphérolitique (figure 52) ; elle est identique à celle observée pour les échantillons ne comportant pas de complexe.

Les compositions concernées par cette morphologie biphasique sont les mêmes que celles qui présentent en DSC un endotherme de fusion à des températures supérieures à la fusion du POE, endotherme qui a été attribué à la fusion d'un complexe POE-KOH-H_2O. On peut donc penser que la phase cristalline visualisée au-delà de 60°C correspond à ce même complexe. La littérature rapporte également des exemples de ce type de morphologie d'ESP biphasiques [92].

Figure 51 : vue en microscopie optique de l'ESP 67,5/22,5/10

Grossissement : x 250 - Température ambiante.

Figure 52 : vue en microscopie optique de l'ESP 40/40/20

Grossissement : x 250 - Température ambiante.

2.2.5. Conclusion de l'étude structurale

Les résultats obtenus grâce aux méthodes mises en œuvre pour analyser les ESP POE/KOH/H_2O, à savoir la DSC, l'ATG, la diffraction RX et la microscopie optique en lumière polarisée, sont rassemblés dans le tableau 19. Ils montrent que les ESP à base de POE, KOH et H_2O ont un comportement à la fois classique et inhabituel.

En effet, en fonction de la concentration en potasse (ou du rapport O/K), ils peuvent présenter, en plus d'une phase POE quasiment pure, un complexe POE-KOH-H_2O qui se forme et cristallise dans la phase amorphe du POE. Ce type de complexe est fréquemment rencontré pour des systèmes à base de POE et de sel de métal alcalin. La température et l'enthalpie de fusion du complexe diminuent avec la teneur en potasse de l'échantillon, jusqu'à atteindre la température de fusion du POE pur lorsqu'il n'y a pratiquement plus de sel dans l'échantillon. Il semble donc que l'échantillon doit contenir une certaine teneur en potasse pour que le complexe cristallise. En dessous de cette valeur minimale, la potasse est totalement solvatée par le POE et/ou l'eau et aucune cristallinité, hormis celle du POE, n'est observée. De plus, les analyses tendent à montrer que ce complexe est présent sous deux formes et se réorganise à une température proche de la température ambiante.

COMPOSITION	O/K	DSC	ATG Etapes de dégradation	RX Raies supplémentaires	MO Phases cristallines	Présence COMPLEXE supposée	STRUCTURE PROPOSEE Nombre et type des phases
Compositions anhydres							
80/20	5,1	Pics B et C	2	non	1	non	amorphe + 1 cristalline (POE)
75/25	3,8		-	non		non	
67/33	2,6	Pics B, C et D	3	oui	2	oui	amorphe + 2 cristallines (POE & complexe)
50/50	1,3		3	oui		oui	
Compositions à 10% d'eau							
81/9/10	11,5	Pics B et C	-	-	1	non	amorphe + 1 cristalline (POE)
72/18/10	5,1		2	non		non	
69,75/20,25/10	4,4	Pics B, C et D	-	-	2	oui	amorphe + 2 cristallines (POE & complexe)
67,5/22,5/10	3,8		-	oui		oui	
63/27/10	3		-	-		oui	
60/30/10	2,5		3	oui		oui	
58/32/10	2,3		-	-		oui	
54/36/10	1,9		-	-		oui	
49,5/40,5/10	1,6		3	-		oui	
Compositions à 20% d'eau							
72/8/20	11,5	Pic C	-	-	1	non	amorphe + 1 cristalline
64/16/20	5,1		2	non		non	
60/20/20	3,8		-	non		non	
56/24/20	3		-	-		non	
53,3/26,7/20	2,5	Pics B et C	-	oui		non	
48/32/20	1,9	Pics B, C et D	-	-	2	oui	amorphe + 2 cristallines (POE & complexe)
40/40/20	1,3		3	oui		oui	
32/48/20	0,8		-	-		oui	

Tableau 19 : récapitulatif de l'étude structurale des ESP à base de POE, KOH et eau.

En revanche, l'addition de potasse au système POE ou POE/eau conduit à des ESP présentant une température de transition vitreuse inférieure à celle du POE pur. Un tel comportement semble inhabituel et laisse à penser que l'eau et la potasse ont un effet plastifiant important.

Tous ces résultats nous ont permis de proposer un modèle pour décrire la structure de ces électrolytes (figure 53).

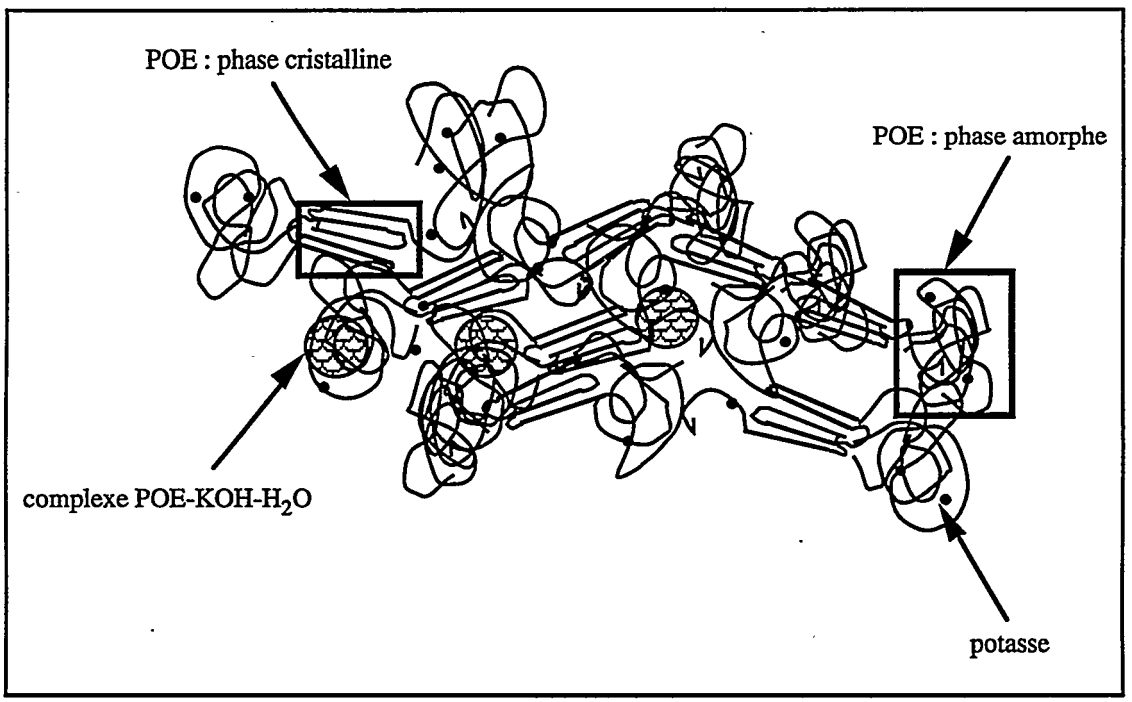


Figure 53 : modèle proposé pour la structure des ESP POE/KOH/H_2O.

Toutes les analyses effectuées sur les échantillons anhydres ont montré que cette catégorie d'échantillons présente un comportement différent. Cela peut être dû à leur mode de préparation ou à la qualité de leur séchage. Il convient donc de rester prudent dans l'interprétation des résultats, la nature du complexe pouvant même être différente dans cette catégorie d'ESP.

CHAPITRE 3 :

ETUDE ELECTROCHIMIQUE des ELECTROLYTES SOLIDES POLYMERES à BASE de POE, KOH et H_2O

3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE des ESP à base de POE, KOH et H_2O

La caractérisation complète des ESP POE/KOH/H_2O nécessite une étude électrochimique, dans le but d'établir une relation entre leur structure et leurs propriétés électrochimiques. Une étude approfondie des propriétés électrochimiques de base des ESP comprend :

- la détermination de leur conductivité ionique en fonction de la température et de la composition ;
- l'identification des porteurs de charges participant à la conduction ionique ;
- l'évaluation des nombres de transport ionique, c'est-à-dire de la proportion de courant transporté par chaque espèce chargée au sein de l'ESP ;
- la détermination de leur domaine d'électroactivité, soit le domaine de potentiel dans lequel aucune réaction électrochimique parasite ne vient perturber le système.

La structure complexe des ESP, présentant souvent plusieurs phases, rend la détermination de certains de ces paramètres difficile. Ce fut le cas des ESP POE/KOH/H_2O et les difficultés que nous avons rencontrées seront discutées dans les paragraphes qui suivent.

3.1. Mesure de la conductivité ionique en fonction de la température

La conductivité totale d'un électrolyte est la somme de la conductivité ionique et de la conductivité électronique. La conductivité ionique est un paramètre important qui conditionne le type d'application envisageable pour un électrolyte. Dans le cas des ESP, une utilisation dans les batteries nécessite une conductivité ionique élevée mais en revanche, une conductivité électronique faible. Ainsi, on considère un ESP comme un bon candidat pour une application commerciale si :

- sa conductivité ionique est au moins de 10^{-4} S/cm à température ambiante. Une telle valeur peut sembler relativement faible par rapport aux valeurs généralement rencontrées pour des électrolytes aqueux. Il est important de rappeler cependant que l'aptitude d'un ESP à former des films fins permet de réduire considérablement la distance entre les électrodes dans un générateur. Les valeurs de densité d'énergie espérées sont donc potentiellement plus importantes que pour les systèmes conventionnels ;

- sa conductivité électronique est au moins 10^5 fois inférieure à sa conductivité ionique soit une valeur de 10^{-9} S/cm, condition nécessaire pour une auto-décharge très lente d'un générateur (≈ 3 ans), par exemple [85].

Mais la détermination de la conductivité ionique n'est pas forcément simple et si le principe des techniques de mesures électriques est exposé pour un ESP idéal, il faut tenir compte de la complexité des systèmes réels, et notamment, de la nature de l'interface électrolyte/électrode.

3.1.1. Interface électrolyte/électrode

Une mesure électrique implique l'application d'une tension à une cellule de mesure électrochimique. Une telle cellule est constituée d'au moins deux électrodes entre lesquelles se trouve l'électrolyte à étudier. Il est important de noter que la mesure de la conductivité concerne l'ensemble de ce dispositif et qu'il faut donc tenir compte de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment.

Toute cellule de mesure peut être décrite en terme de résistances et de capacités grâce au concept de "circuit équivalent", qui permet également d'appréhender physiquement la notion d'interface. Un circuit équivalent est un assemblage d'éléments résistifs, capacitifs et éventuellement inductifs qui, connectés en série et/ou en parallèle suivant un ordre déterminé, décrivent une cellule électrochimique et traduisent les processus électriques intervenant en son sein.

Il existe deux types d'électrodes : bloquantes et non bloquantes. Une électrode est bloquante vis-à-vis des porteurs de charge ioniques au sein de l'électrolyte lorsque ceux-ci ne peuvent traverser l'interface électrolyte/électrode. Une telle électrode ne peut être le support d'aucune réaction électrochimique impliquant ces mêmes porteurs de charge. L'application d'une tension continue sur une cellule de mesure comportant des électrodes bloquantes produit :

- d'une part, un enrichissement en espèces mobiles au voisinage d'une des deux électrodes du côté de l'électrolyte et par conséquent, un enrichissement de charges de signe opposé au voisinage de cette même électrode mais du côté du métal. Il se crée alors une "double couche" de charges séparées ;
- d'autre part, l'apparition au niveau de l'autre électrode d'une autre double couche identique à celle citée précédemment mais de signe inverse.

Il existe alors un gradient de potentiel qui contrebalance le champ électrique et provoque l'arrêt de la migration des ions. La cellule est alors sous l'influence d'une polarisation dite "de concentration". Un exemple de ce type de cellule et du circuit équivalent lui correspondant est donné figure 54 (a) et (b), avec une cellule à deux électrodes de métal M plongeant dans un électrolyte à cation métallique N^+ (avec $N \neq M$). En plus de la résistance de l'électrolyte R_b résultant de la migration des ions, chaque double couche présente une résistance infinie au passage des ions et une capacité notée C_{dc} pouvant être exprimée par la formule (9) ci-dessous. Ces deux capacités de double couche sont en série.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \qquad (9)$$

avec

ε_0: permittivité du vide ;

ε_r : permittivité relative ;

A : surface de la couche ;

d : distance entre les deux couches de charges.

Il existe de plus, en parallèle, une capacité dite "géométrique" notée C_g et résultant de la présence de charges au niveau des électrodes.

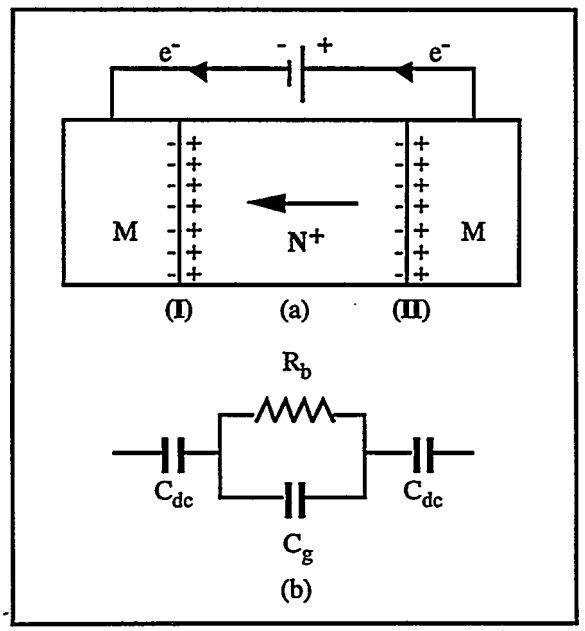


Figure 54 : cellule électrochimique à électrodes bloquantes (a) et circuit équivalent correspondant (b) ;

R_b : résistance totale de l'électrolyte, C_g : capacité géométrique, C_{dc} : capacité de double couche.

Dans le cas d'une électrode non bloquante, les espèces ioniques mobiles peuvent traverser l'interface électrolyte/électrode, alors que les électrons ou les "trous" ne le peuvent pas. Une telle électrode peut donc être une source ou un puits d'espèces ioniques mobiles et est par exemple constituée d'un métal M lorsque l'électrolyte est à cation métallique M^+. Comme le montre la figure 55 (a), les ions M^+ migrent à travers l'interface (I) sous l'effet du champ électrique et se combinent avec les électrons fournis par le circuit externe pour produire un dépôt de métal M sur l'électrode négative par un processus de réduction. En parallèle, un processus d'oxydation a lieu au niveau de l'électrode positive, à l'interface (II). Il en résulte, en plus d'une résistance de l'électrolyte et d'une capacité géométrique, une résistance de transfert de charge notée R_e ainsi qu'une capacité de transfert de charge notée C_{tc} en parallèle, comme le montre le circuit équivalent représenté figure 55 (b).

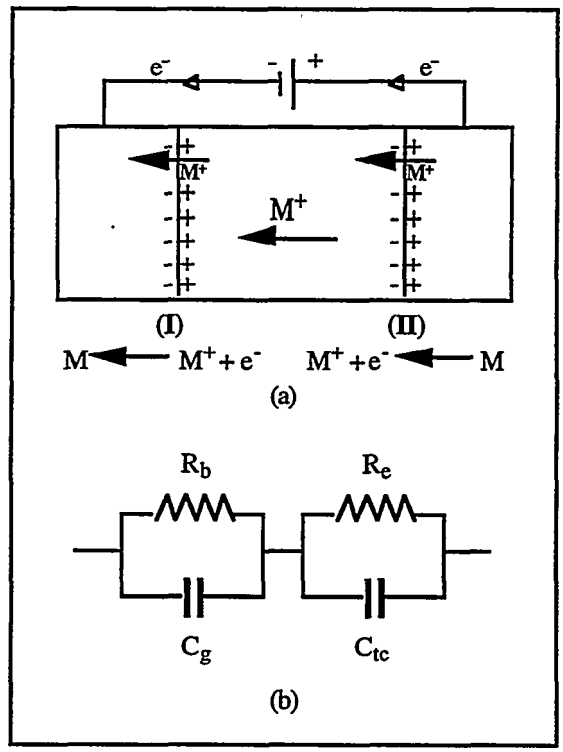


Figure 55 : cellule électrochimique à électrodes non bloquantes (a) et circuit équivalent correspondant (b) ;

R_b : résistance totale de l'électrolyte, R_e : résistance de transfert de charge,

C_g : capacité géométrique, C_{tc} : capacité de transfert de charge.

3.1.2. Méthodes de mesure de la conductivité ionique

Il existe principalement deux méthodes de mesure de la conductivité ionique : en courant continu et en courant alternatif. Si la mesure en courant continu représente la méthode la plus simple pour déterminer la conductivité des ESP, elle est cependant moins utilisée que la mesure en courant alternatif, notamment du fait des problèmes de polarisation aux électrodes qu'elle induit. Le principe de la mesure en courant continu sera donc brièvement évoqué dans le paragraphe suivant. La mesure en courant alternatif, qui est une méthode de choix pour l'étude des ESP, fera l'objet de plusieurs paragraphes qui développeront son principe, ainsi que la méthodologie de l'impédance qui en découle, et l'application au cas particulier des ESP qui nous intéressent.

3.1.2.1. Mesures en courant continu

L'application d'une tension continue à une cellule de mesure comportant des électrodes bloquantes provoque un phénomène de polarisation de concentration qui se traduit par l'existence d'une capacité de double couche et d'une capacité géométrique supplémentaires qui rendent difficile l'accès à la résistance seule de l'électrolyte (voir § 3.1.1.).
L'utilisation d'électrodes non bloquantes permet de s'affranchir de ce phénomène aux interfaces, mais ne conduit pas non plus à une mesure directe de la résistance de l'électrolyte. En effet, comme cela a été évoqué précédemment (§ 3.1.1.), la cinétique du transfert de charges à l'interface d'une électrode non bloquante et d'un électrolyte induit une résistance supplémentaire R_e dont la valeur n'est en général pas négligeable devant la résistance de l'électrolyte, sauf dans certains cas particuliers [106].
Ces problèmes peuvent cependant être contournés par l'utilisation d'une cellule de mesure à quatre électrodes non bloquantes (figure 56). Le principe d'une telle mesure consiste à distinguer les électrodes qui mesurent la tension de la cellule (ou la chute de potentiel à travers l'électrolyte) des électrodes qui servent au passage du courant. La valeur de la résistance de l'électrolyte est alors obtenue directement par la pente de la droite tension = f (courant). Cette méthode est pourtant peu utilisée à cause de la difficulté, d'une part, de trouver des électrodes suffisamment stables et réversibles dans une large gamme de température et, d'autre part, d'élaborer des dispositifs à quatre électrodes.

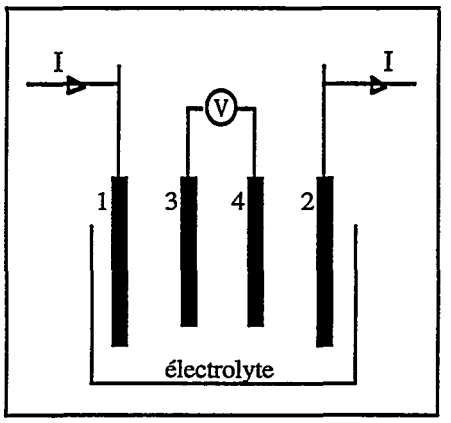


Figure 56 : cellule de mesure à 4 électrodes (non bloquantes)

V : tension mesurée entre les électrodes 3 et 4 ; I : courant passant entre les électrodes 1 et 2.

3.1.2.2. Mesures en courant alternatif - Notion d'impédance

La mesure en courant alternatif est très largement utilisée pour la détermination des propriétés électriques des ESP pour deux raisons majeures. Elle permet, de par son principe, d'éviter les problèmes de polarisation de concentration qui gênent l'accès direct à la résistance de l'électrolyte et est en cela mieux adaptée que la technique de mesure en courant continu. De plus, suivant le type d'électrode utilisé, elle donne accès à de multiples informations. Ainsi, une mesure effectuée sur une cellule comportant des électrodes bloquantes rend compte de la migration des ions à travers l'électrolyte et mène donc à sa conductivité. En revanche, une mesure pratiquée avec des électrodes non bloquantes fournit des renseignements concernant l'interface électrolyte/électrode de la cellule et peut conduire, à très basse fréquence, à la valeur des nombres de transport au sein de l'électrolyte. D'abord utilisée à fréquence fixe, la technique de mesure en courant alternatif est maintenant employée à fréquence variable, ce qui permet de séparer, au sein de la cellule de mesure, la contribution à la conductivité de l'électrolyte de celle des autres composants.

Le principe de la mesure en courant alternatif est le suivant : une tension sinusoïdale de faible amplitude est appliquée à une cellule et on mesure le courant sinusoïdal résultant. En général, il existe un déphasage θ entre le courant et la tension (figure 57). On définit le module de l'impédance Z (formule 10), mesurée en ohms, comme étant le rapport entre la tension maximale et le courant maximal, soit :

$$|Z| = \frac{V_{max}}{I_{max}} \qquad (10)$$

L'impédance et le déphasage dépendent tous deux de la fréquence, ce qui permet d'extraire des informations concernant les différentes propriétés électriques de la cellule de mesure. La gamme de fréquence typiquement employée dans le cas des ESP va de 10^{-3} Hz à 10^{6} Hz.

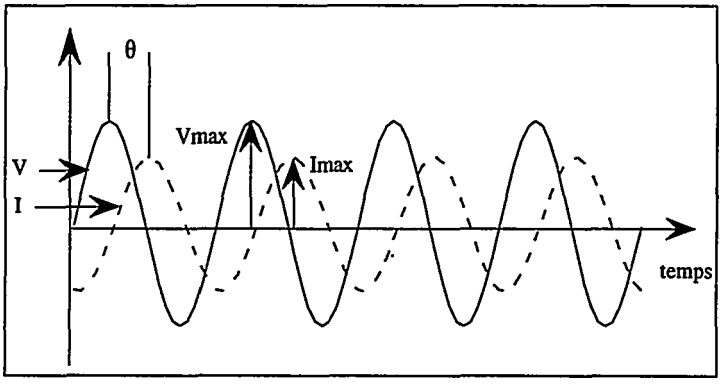


Figure 57 : représentation de la tension et du courant sinusoïdaux associés à une cellule de mesure, à une fréquence donnée ;

V : tension, I : courant, θ : déphasage courant/tension.

3.1.2.3. Méthodologie de l'impédance complexe

L'impédance Z est une quantité vectorielle qui peut être représentée dans le plan vectoriel. Par analogie et par commodité, il est possible d'assimiler l'impédance à un nombre complexe Z^* possédant une partie réelle et une partie imaginaire que l'on représente dans ce plan complexe (voir figure 58).

On définit l'impédance suivant la formule (11) :

$$Z^* = Z' - jZ'' \qquad (11)$$

$$\text{ou } Z^* = |Z|\cos\theta - j|Z|\sin\theta$$

$$\text{avec } j^2 = -1$$

Le terme employé pour la méthode est alors celui "d'impédance complexe" ; cette méthode consiste à mesurer l'impédance de la cellule de travail en fonction de la fréquence et de présenter les résultats sous la forme d'un tracé $-Z'' = f(Z')$ dans le plan complexe (diagramme d'impédance ou de Nyquist). La cellule de mesure étant généralement constituée de composants capacitifs et résistifs, l'impédance d'un ESP peut généralement être mise sous la forme d'une résistance et d'une capacité en série et donnée par la formule (12) :

$$Z = R - \frac{j}{\omega C} \qquad (12)$$

avec

R: résistance (en ohms);

C: capacité (en farads);

ω: fréquence angulaire = $2\pi f$ (f : fréquence en hertz).

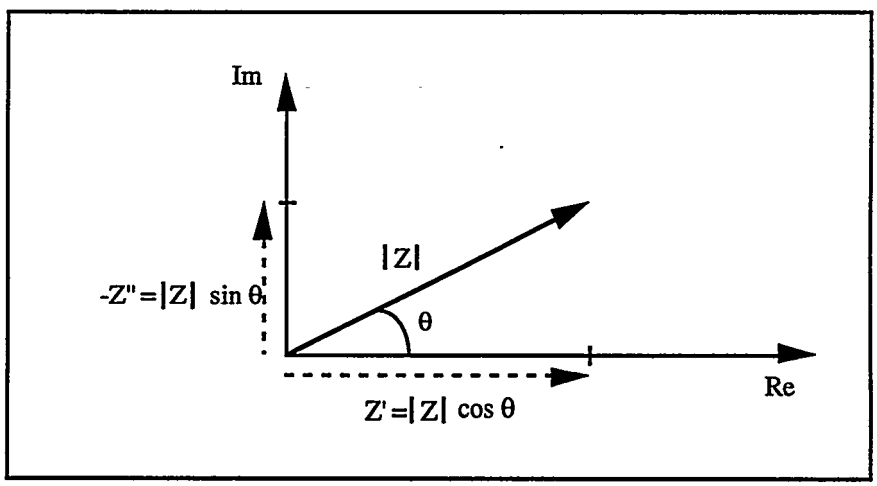


Figure 58 : représentation de l'impédance Z dans le plan complexe.

La difficulté de la méthode d'impédance complexe réside dans l'interprétation du diagramme d'impédance obtenu expérimentalement en terme de processus électriques au sein de la cellule de mesure. L'élaboration de circuits équivalents modèles ayant une réponse donnée par impédance fournit un outil de comparaison très utile. Ces circuits sont composés de résistances et de capacités qui représentent les phénomènes de migration des charges et de polarisation intervenant dans la cellule de mesure. Ainsi, il suffit d'appliquer certaines règles pour combiner les éléments d'un circuit équivalent et pouvoir appréhender la réponse électrique de n'importe quel assemblage de composants. Le tableau 20 en rassemble quelques exemples.

Elément ou association d'éléments	Impédance	Circuit équivalent	Diagramme d'impédance
résistance R	$Z = R\ (\theta = 0)$ ne dépend pas de f	R	-Z" R Z'
capacité C	$Z = -\frac{j}{\omega C}\ (\theta = -\frac{\pi}{2})$ dépend de f	C	-Z" f Z'
résistance et capacité en série	$Z = R - \frac{j}{\omega C}$	R C	-Z" f R Z'
résistance et capacité en parallèle	$Z = Z' - jZ''$ avec : $Z' = \frac{R}{1+\omega^2C^2R^2}$ et $Z'' = \frac{\omega CR^2}{1+\omega^2C^2R^2}$	C R	-Z" ωRC = 1 f Z'

Tableau 20 : impédance et diagramme d'impédance de quelques circuits équivalents simples.

A titre d'application, les figures 59 et 60 montrent les diagrammes d'impédance obtenus par simulation des circuits équivalents présentés figures 54 et 55 (§ 3.1.1.) qui correspondent au cas de cellules de mesure à ESP à électrodes bloquantes et non bloquantes respectivement.

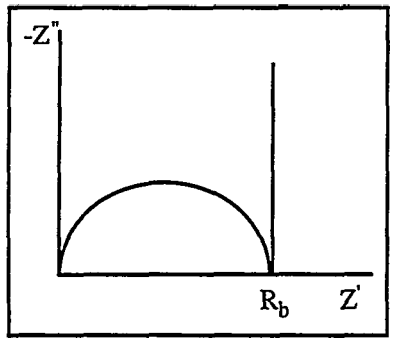


Figure 59 : diagramme d'impédance d'une cellule à électrodes bloquantes contenant un ESP ;

Rb : résistance de l'électrolyte.

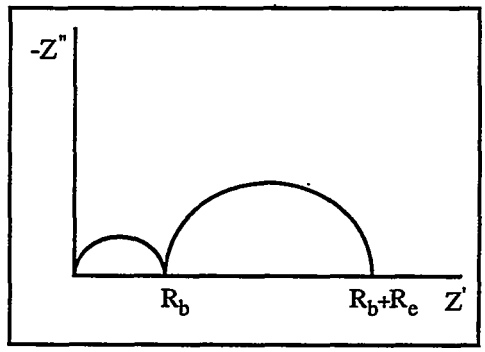


Figure 60 : diagramme d'impédance d'une cellule à électrodes non bloquantes contenant un ESP ;

R_b : résistance de l'électrolyte ; R_e : résistance de transfert de charge.

Bien que l'impédance en courant alternatif soit une méthode de choix pour la mesure de la conductivité ionique des ESP, l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux est parfois délicate. La théorie concernant la réponse en impédance de cellules à ESP est basée sur le fait que l'électrolyte est idéal et que l'interface électrolyte/électrode est parfaite. En pratique, pour un ESP "réel", il faut tenir compte d'un grand nombre de facteurs (voir paragraphe suivant) qui peuvent perturber la réponse en impédance et conduire à des diagrammes déformés.

Si les circuits équivalents peuvent être de bons outils pour la compréhension des processus électriques au sein d'un électrolyte, ils restent tout de même mal adaptés au cas des électrolytes conducteurs ioniques [107]. Cela a motivé l'introduction, il y a environ

50 ans, de la notion de CPE ou Constant Phase Element, qui sera explicitée dans le paragraphe suivant [85, 108].

3.1.2.4. Cas des ESP - Notion de CPE

La plupart des mesures de conductivité effectuées sur les ESP par la méthode d'impédance montre que l'allure du diagramme obtenu s'écarte de l'allure idéale résultant d'un calcul théorique basé sur un circuit équivalent. A titre d'illustration, la figure 61 présente le diagramme d'impédance schématique d'une cellule de mesure à électrodes bloquantes contenant de l'ESP. La comparaison de ce diagramme avec le diagramme d'impédance théorique relatif au circuit équivalent correspondant à cette même cellule (voir figures 59 et 54 respectivement) montre qu'en pratique le demi-cercle est déformé et que la droite n'est pas verticale.

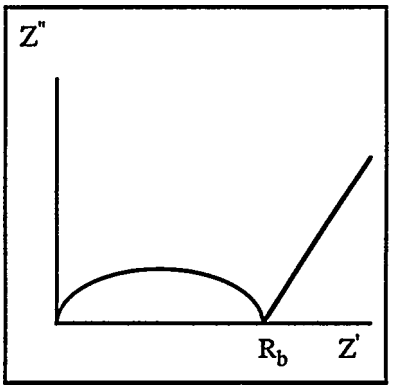


Figure 61 : diagramme d'impédance schématique d'une cellule à électrodes bloquantes contenant un ESP ; Rb : résistance de l'électrolyte.

Cela peut s'expliquer par la complexité des systèmes ESP, dont la structure implique divers phénomènes tels que :

- l'apparition, à la surface des électrodes de la cellule de mesure, d'une couche provenant d'une réaction entre le métal constituant les électrodes et l'électrolyte. Cette couche est perméable aux ions et conductrice par leur intermédiaire. Sa formation provoque l'apparition d'une capacité et d'une résistance, en série avec celles de l'électrolyte, ce qui se traduit par l'apparition d'un demi-cercle supplémentaire dans la zone des basses fréquences du diagramme d'impédance. L'épaisseur de cette couche est par définition bien plus faible que celle de l'électrolyte, ce qui implique que la capacité qui lui

correspond soit très supérieure à la capacité de l'électrolyte. Elle est de l'ordre de 10 à 100 $nF.cm^{-2}$ [109]. De même, puisqu'elle est observable en impédance, la résistance de cette couche doit être supérieure à celle de l'électrolyte. La littérature rapporte un exemple de ce phénomène dans le cas d'un système ESP à base de POE et de trifluorosulfonate de lithium ($LiCF_3SO_3$) [110] ;

- la nature multiphasique de certains ESP, constitués d'un mélange de phase amorphe et de phases cristallines, ce qui induit parfois une distribution hétérogène du sel au sein de la matrice polymère. Cela se traduit, en terme de circuit équivalent, par un ensemble d'éléments RC en série qui représentent la migration des charges et la polarisation dans les différentes phases de l'ESP. Lorsque, de plus, l'électrolyte se présente sous la forme d'une mosaïque de grains en contact les uns avec les autres, la réponse en impédance peut être décomposée en deux circuits RC en parallèle représentant les régions inter- et intra-granulaires. Le diagramme d'impédance a la forme de deux demi-cercles dont l'aspect élargi traduit l'hétérogénéité de ces régions [109].

L'utilisation de la notion de CPE pour expliquer la réponse en impédance d'électrolytes solides est relativement récente [108]. LINFORD en rapporte de nombreux exemples concernant les ESP dans un article général [85]. Physiquement, un CPE serait un élément hybride entre une capacité et une résistance, dont l'impédance est donnée par la formule 13 :

$$Z_{CPE} = k(j\omega)^{-p} \qquad (13)$$

avec : $0 \leq p \leq 1$

k : constante.

Le diagramme d'impédance obtenu par simulation sur un circuit équivalent contenant un CPE montre que :

- une distorsion du demi-cercle et une inclinaison de la droite peuvent être observées pour certaines valeurs de p ;
- l'extrapolation de la résistance R doit être faite à l'intersection de la droite et non de la partie basse fréquence du demi-cercle avec l'axe des réels.

Le CPE est probablement l'élément le plus apte à décrire la réponse en impédance de certains systèmes ESP.

3.1.3. Résultats

De très nombreux essais ont été réalisés afin de mesurer la conductivité de nos ESP POE/KOH/H_2O et d'étudier leur comportement conducteur en fonction de la température. Ces essais ont mis en jeu différents types de cellules de mesure, dont nous avons fait varier la géométrie, la nature des matériaux d'électrode et la constante géométrique. Parmi les différentes compositions d'ESP analysées, à savoir 60/30/10, 72/18/10, 50/50 et 67/33, la composition 60/30/10 a été la plus étudiée, puisque c'est celle qui est principalement utilisée dans le fonctionnement des accumulateurs nickel/cadmium et nickel/zinc (voir chapitre 4).

3.1.3.1. Conditions expérimentales

La conductivité ionique des ESP a été déterminée par la méthode d'impédance complexe en courant alternatif, en utilisant un analyseur de réponse en fréquence 1255 Solartron et une interface électrochimique 1286 Schlumberger. Chaque cellule de mesure a été soumise à plusieurs cycles de montée en température et de refroidissement, afin d'atteindre une stabilisation des valeurs de conductivité. Les essais ont été faits dans les gammes de température et de fréquence respectives suivantes :

- température : environ 25°C à 100°C ;
- fréquence : généralement 0,1 Hz à 2.10^6 Hz.

La tension alternative imposée à la cellule a varié suivant les essais, entre 10 mV et 50 mV. Tous les résultats présentés concernent la dernière montée en température, généralement la cinquième voire parfois la sixième.

La figure 62 présente les différentes cellules qui ont été utilisées pour la mesure de la conductivité de nos ESP. Deux configurations peuvent être distinguées :

- une configuration "bouton" (figure 62(a)) : l'électrolyte est placé entre deux disques de métal (déployé ou plein) séparés par une cale en polyéthylène, le tout étant maintenu sous pression par un ressort. On étudie la variation de la conductivité en fonction de la température en plaçant le bouton dans une enceinte thermostatée ;
- une configuration "bain libre" (figure 62(b, c, d)) : 2 ou 4 électrodes de mesure en métal déployé ou plein, plongent dans un récipient contenant de l'ESP.

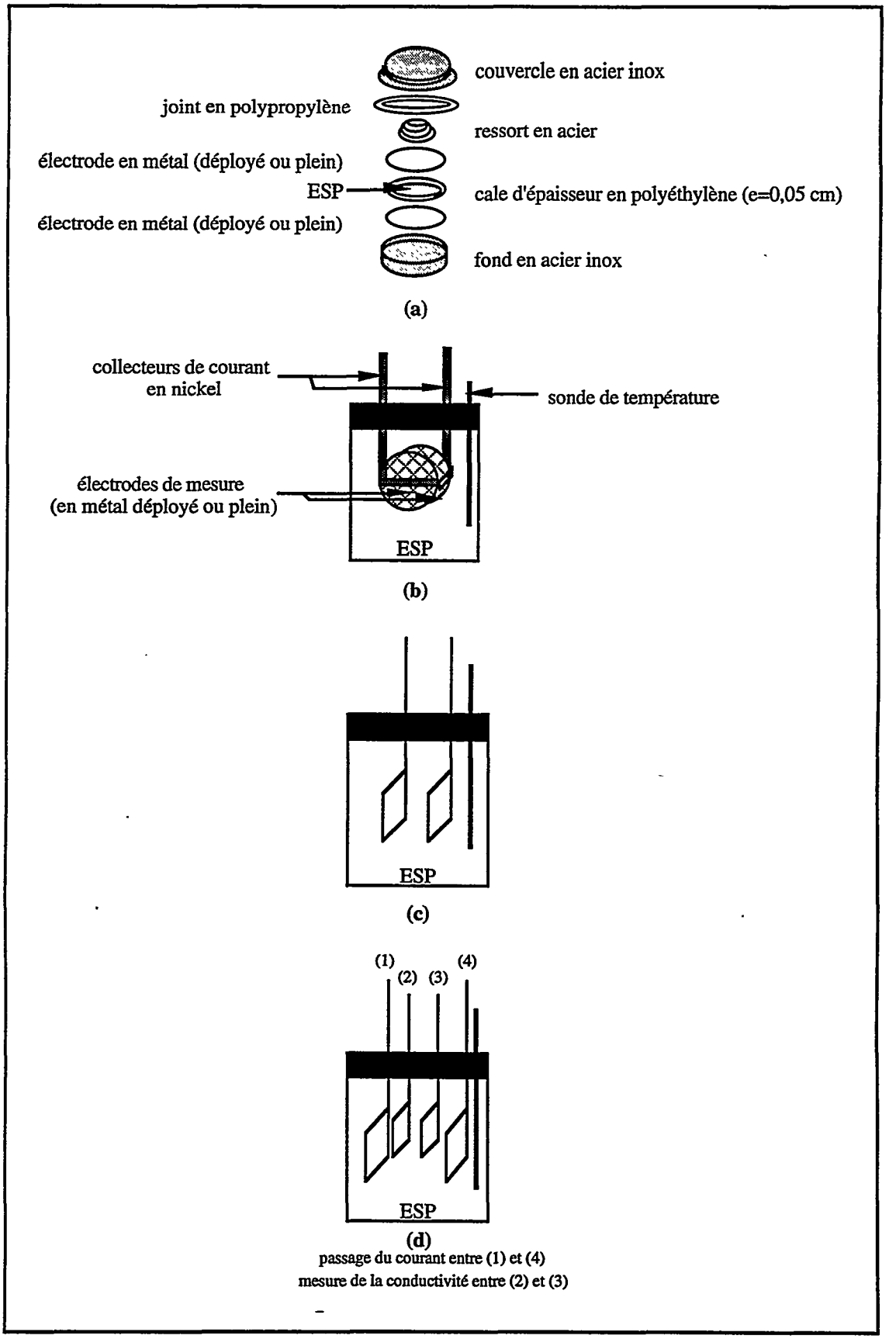


Figure 62 : différentes cellules utilisées pour la mesure de la conductivité des ESP POE/KOH/H_2O.

3.1.3.2. Résultats obtenus avec les cellules boutons

De nombreuses cellules boutons ont été préparées, d'une part pour évaluer la reproductibilité des mesures pour deux cellules de même nature et d'autre part pour établir des comparaisons concernant différents matériaux d'électrodes et différentes compositions. Trois matériaux d'électrode et trois compositions ont été testés dans cette configuration, qui sont respectivement :

- le nickel (déployé ou en feuillard), le nickel doré déployé, l'acier inox (déployé ou en feuillard) ;
- 60/30/10, 50/50, 67/33.

Chacune de ces combinaisons électrolyte/électrode correspond théoriquement à une cellule de mesure à électrodes bloquantes vis-à-vis des cations et des anions du milieu, respectivement K^+ et OH^-. La figure 63 présente par exemple la variation de la conductivité en fonction de la température pour une cellule à électrodes de nickel et à ESP 60/30/10. On y observe que la conductivité, qui est d'environ 5.10^{-4} S/cm à température ambiante, augmente linéairement avec la température jusqu'à environ 60°C, température de fusion du POE, puis s'effondre brutalement de deux tiers de décade pour enfin augmenter à nouveau de façon linéaire au-delà de 70°C. Un tel changement s'accompagne d'une modification tout aussi nette de l'allure des diagrammes d'impédance, comme le montre la figure 64. Ce comportement n'est pas celui que l'on observe habituellement pour des systèmes POE/sels de métaux alcalins.

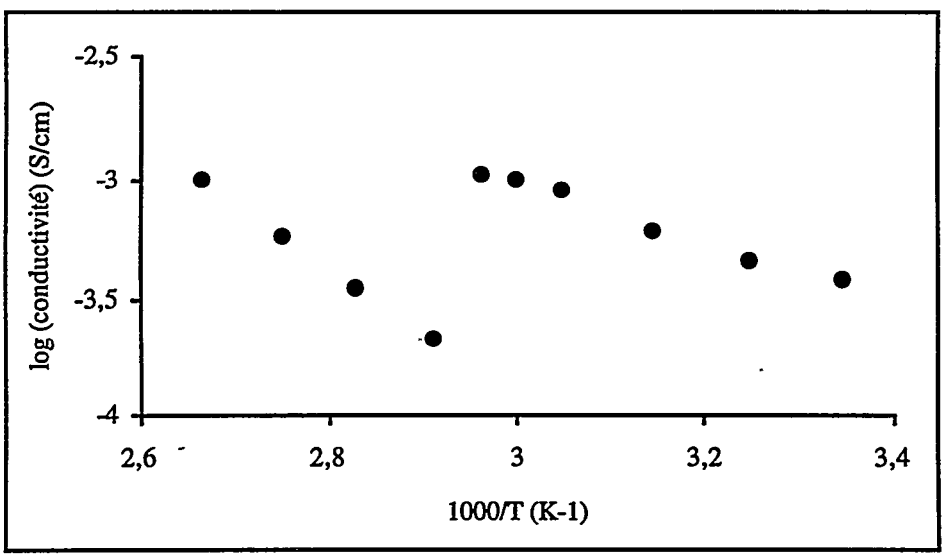


Figure 63 : variation de la conductivité en fonction de la température pour un ESP 60/30/10 (cellule bouton - électrodes de nickel).

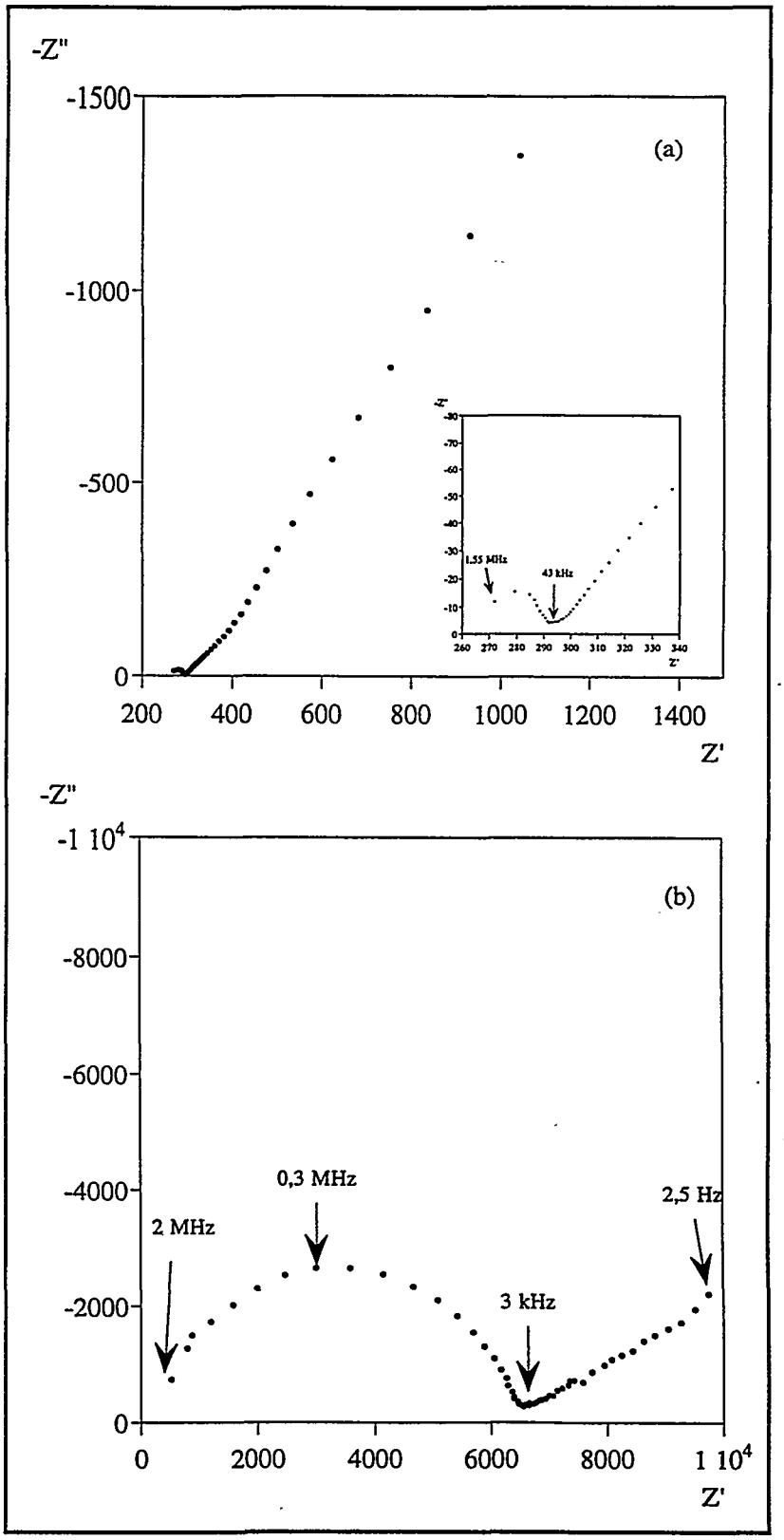


Figure 64 : diagramme d'impédance d'une cellule bouton à électrodes de nickel et ESP 60/30/10 ;

(a) T = 59°C ; (b) T = 63,5°C.

La figure 65 montre l'évolution de la conductivité avec la température de l'ESP 60/30/10, pour différentes cellules à matériaux d'électrodes variables. Il apparaît, contrairement à ce qui serait attendu, que les résultats obtenus, aussi bien en terme de valeur de conductivité qu'en terme d'allure de la courbe $\log(\sigma) = f(1000 / T)$ varient lorsqu'on change la nature du matériau d'électrode (nickel doré, inox, nickel). Ce phénomène est nettement plus marqué dans la zone des hautes températures située au-delà de la température de fusion du POE. Des essais menés sur plusieurs cellules de même nature montrent une reproductibilité assez moyenne de la valeur de la conductivité à température ambiante.

La variation de la conductivité avec la température est portée figure 66 pour trois compositions d'ESP à savoir : 67/33, 50/50, 60/30/10. Même si, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il s'avère délicat de comparer le comportement d'une composition contenant de l'eau à celui d'une composition anhydre, il est intéressant de noter les points suivants :

- la composition anhydre 50/50, soit la plus concentrée en potasse, présente une conductivité proche de 10^{-3} S/cm à température ambiante ; cette valeur est d'une part une des plus élevées que nous ayons pu mesurer sur nos ESP à température ambiante, d'autre part largement supérieure aux valeurs déjà obtenues sur des systèmes analogues mettant en jeu le POE [88] ;
- la composition 60/30/10 a un comportement conducteur intermédiaire, tant au niveau de l'allure de la courbe $\log(\sigma) = f(1000 / T)$ que des valeurs de conductivité ;
- l'allure de la courbe $\log(\sigma) = f(1000 / T)$ obtenue pour les deux compositions anhydres diffère de celle de la composition 60/30/10 (illustrée figure 66). Elle se rapproche plus de ce qui est normalement observé pour un système ESP à base de POE (et donc semi-cristallin), à savoir deux portions de droite de type Arrhénius, présentant des pentes différentes et se rejoignant à la température de fusion du POE (voir § 1.2.5.2.). Il est à noter cependant que dans notre cas, le changement de pente est peu marqué.

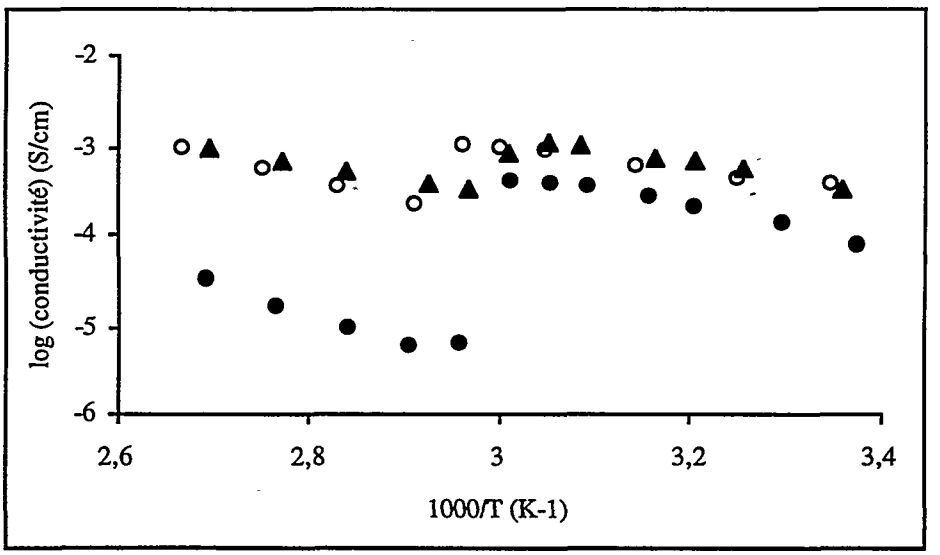


Figure 65 : variation de la conductivité d'un ESP 60/30/10 en fonction de la température (cellule bouton) ;
● : nickel doré ; ○ : nickel ; ▲ : acier inox.

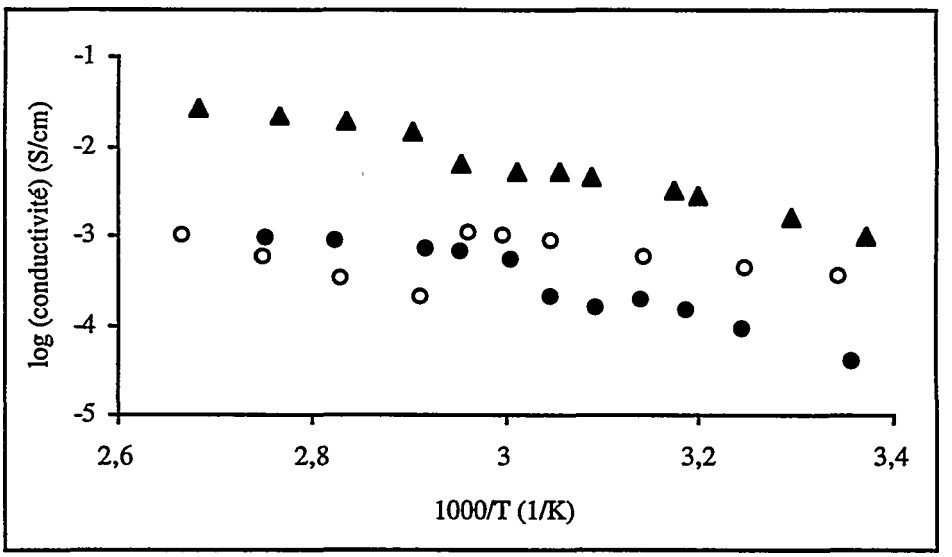


Figure 66 : variation de la conductivité de trois ESP POE/KOH/H_2O en fonction de la température (cellule bouton, électrodes en nickel) ;
● : 67/33 ; ○ : 60/30/10 ; ▲ : 50/50.

Face à ces problèmes, nous nous sommes interrogés sur les points suivants :

- la détermination de la résistance de l'électrolyte Rb est-elle correcte ? Cette valeur a été déterminée en extrapolant sur l'axe des Z' le demi-cercle lorsqu'il était visible ou la droite qui le suit lorsqu'elle seule est visible dans la gamme de fréquence étudiée (voir figure 67). Nous remarquons également que la zone de fréquence dans laquelle nous procédons à l'extrapolation est toujours située entre 10^5 Hz et 10^3 Hz. Une telle valeur de la fréquence est cohérente avec la vitesse de déplacement des ions dans un milieu ESP sur une gamme de température de 25°C à 100°C.
- la géométrie de mesure utilisée est-elle adaptée ? Les difficultés rencontrées ne proviennent-elles pas du montage en cellule bouton lui-même, de la présence d'un ressort, etc ? Des essais ont montré cependant que des cellules réalisées sans ressort conduisaient aux mêmes résultats.

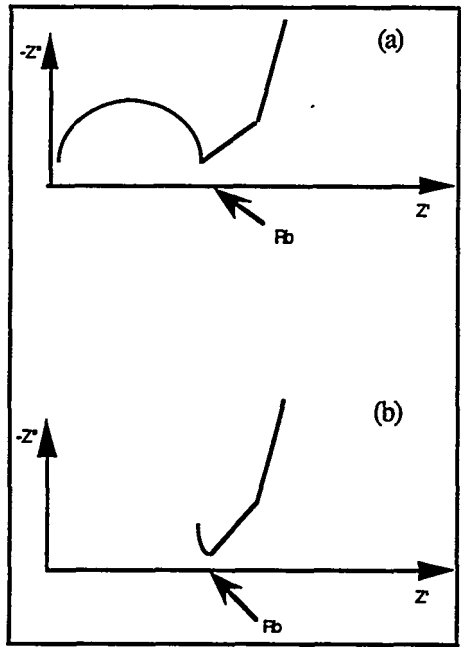


Figure 67 (a) et (b) : diagrammes d'impédance typiquement obtenus avec des cellules boutons à ESP.

Ces constatations ont motivé la réalisation d'essais supplémentaires mettant en jeu des cellules de géométries différentes de type bain libre, ainsi que de nouveaux matériaux d'électrodes tels que le platine et le titane ruthénié, en plus des matériaux déjà utilisés.

3.1.3.3. Résultats obtenus avec les cellules bain libre à deux électrodes

Les essais menés avec les cellules bain libre ont également mis en évidence une dispersion des résultats lorsque le matériau d'électrode varie, comme cela est illustré par la figure 68.

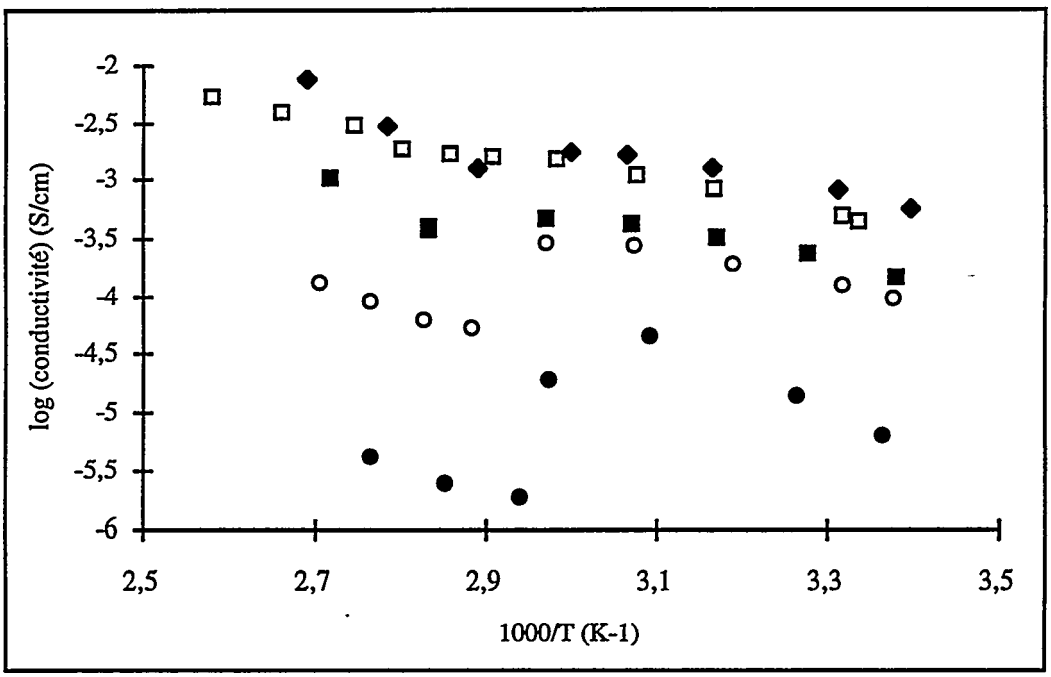


Figure 68 : variation de la conductivité d'une cellule bain libre (2 électrodes, ESP 60/30/10) en fonction de la température

○ : platine, ● : nickel doré, ◆ : titane ruthénié, □ : nickel, ■ : acier inox.

Deux types de comportements conducteurs ont été observés avec les cellules bain libre à 2 électrodes :

- l'un, que l'on pourrait qualifier de normal, montre une variation croissante de la conductivité en fonction de la température (figure 69). Un léger accident est cependant visible sur la courbe $\log(\sigma) = f(1000 / T)$ aux alentours de la température de fusion du POE. Ce type de résultat a été observé pour plusieurs cellules bain libre avec une assez bonne reproductibilité en ce qui concerne les valeurs de la conductivité. Celle-ci a été déterminée par l'extrapolation de zones linéaires, l'arc de cercle n'étant jamais visible, comme cela a été rencontré avec les cellules boutons (voir figure 67 (b)) ;

- l'autre, qui serait quant à lui anormal, est du même type que celui relevé pour les cellules boutons, à savoir qu'on observe une chute de la conductivité aux alentours de la fusion du POE (figure 70). L'allure des diagrammes d'impédance est très différente, le demi-cercle étant souvent très visible et le passage de la température de fusion provoque également un brusque changement de l'allure du diagramme.

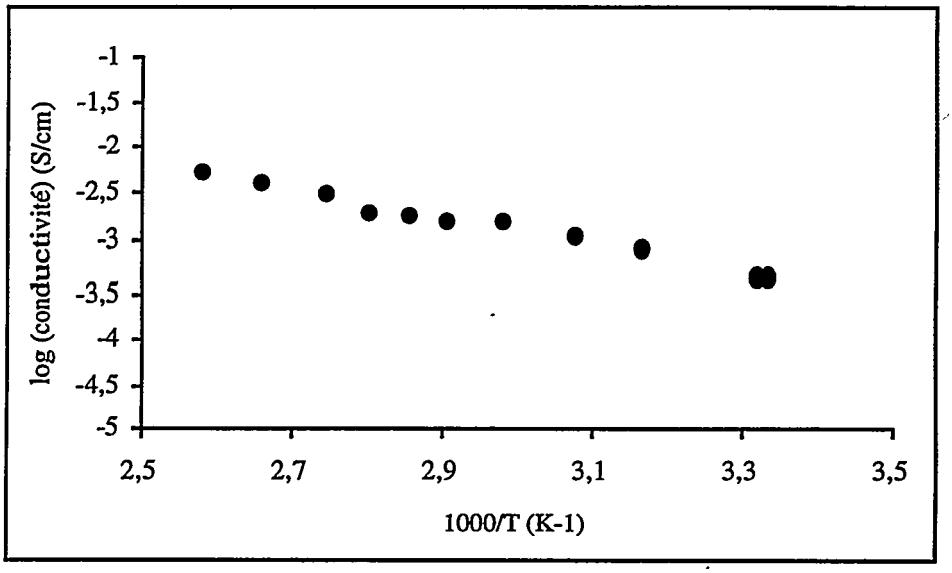


Figure 69 : variation de la conductivité d'un ESP 60/30/10 en fonction de la température (cellule bain libre, 2 électrodes en nickel).

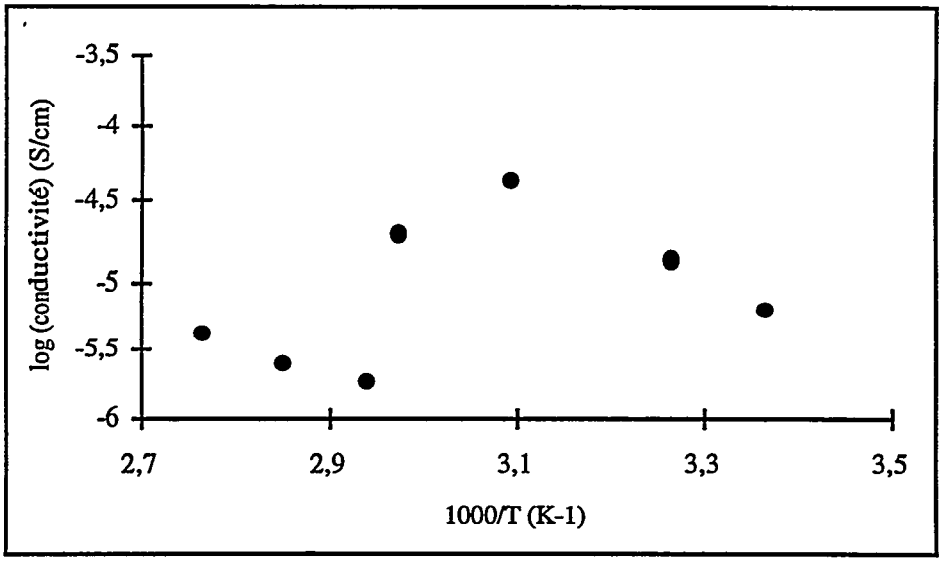


Figure 70 : variation de la conductivité d'un ESP 60/30/10 en fonction de la température (cellule bain libre, 2 électrodes en nickel doré).

Nous avons également observé, dans quelques cas et exclusivement lors de la première montée en température, la présence sur le diagramme d'impédance de deux arcs de cercle consécutifs, ce qui d'après la théorie, devrait se rencontrer lorsqu'on utilise des électrodes non bloquantes (voir figure 60, § 3.1.2.3.). Ces deux arcs de cercle ont alors tendance à fusionner en un seul à mesure que la température augmente, comme le montre la figure 71. Cette observation pose le problème de savoir si les électrodes que nous avons utilisées pour ces essais et qui contiennent du nickel sont réellement bloquantes vis-à-vis de l'anion OH^-.

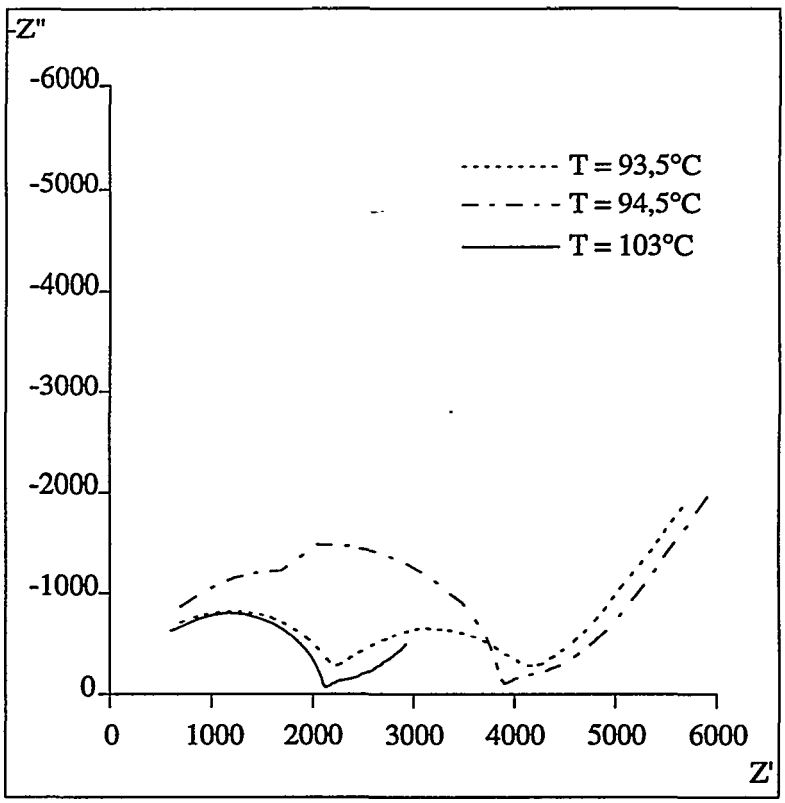


Figure 71 : diagrammes d'impédance obtenus à diverses températures sur une cellule bain libre à ESP 60/30/10 (2 électrodes en nickel).

3.1.3.4. Interprétation des résultats

Comme nous l'avons vu au cours des paragraphes précédents, les diagrammes d'impédance généralement obtenus pour les ESP POE/KOH/H_2O correspondent à un comportement différent de celui d'un système à électrodes bloquantes (vis-à-vis des cations et des anions). Les essais réalisés sur des cellules boutons, avec des matériaux d'électrode variés, montrent non seulement une dispersion certaine des valeurs de la conductivité, mais aussi une

variation de $\log(\sigma) = f(1000 / T)$ inhabituelle. La chute de la conductivité aux alentours de la température de fusion du POE a été tout d'abord imputée à la géométrie bouton et à la nature même des électrolytes et de l'interface électrolyte/électrode ; l'hypothèse de la formation d'une couche d'oxyde isolante à la surface des électrodes avait été écartée. Mais des essais réalisés par la suite sur des cellules en bain libre, avec des matériaux d'électrodes normalement plus stables dans un milieu alcalin, tels que le platine ou le titane ruthénié, ont également montré le même type de comportement.
De plus, l'apparition dans certains cas d'un second arc de cercle sur les diagrammes d'impédance (voir figure 71) a suggéré l'existence d'une capacité et d'une résistance supplémentaires liées à un processus faradique parasite, qui perturberait la mesure de la résistance de l'électrolyte.

L'allure des diagrammes d'impédance expérimentaux n'étant pas en accord avec la théorie, le problème de l'extrapolation de la résistance de l'électrolyte s'est alors posé et nous avons repris nos résultats en tenant compte de l'existence du processus faradique parasite évoqué plus haut. La figure 72 illustre notre raisonnement. Il se peut ainsi que la valeur de la résistance telle qu'elle avait été déterminée initialement (1ère extrapolation) ait été surestimée. En revanche, dans le cas très fréquent où seul un demi-cercle est visible, la seule extrapolation possible (2ème extrapolation figure 72) correspond à des valeurs de fréquence trop élevées (de l'ordre de 10^6 Hz) et conduit à une valeur de la résistance probablement sous-estimée.

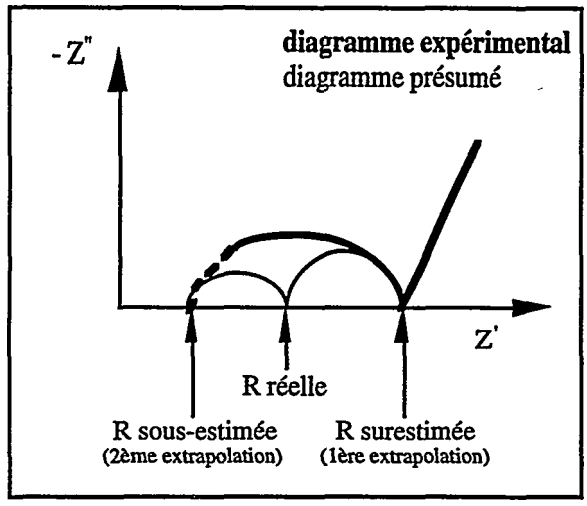


Figure 72 : extrapolation de la résistance des ESP POE/KOH/H_2O.

Ainsi, il est raisonnable de penser que, comme le montre la figure 73, la conductivité réelle de nos ESP présente une valeur intermédiaire entre les valeurs sous-estimées (résistance surestimée) et surestimées (résistance sous-estimée). Notons que dans la zone située entre la température ambiante et la température de fusion du POE, l'écart entre ces deux dernières valeurs est faible, ce qui n'est pas le cas à plus haute température. La figure 73 montre également que pour les valeurs de conductivité sous-estimées, la variation de ce paramètre en fonction de la température est du type Arrhénius, ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature pour des systèmes ESP à base de POE [88].

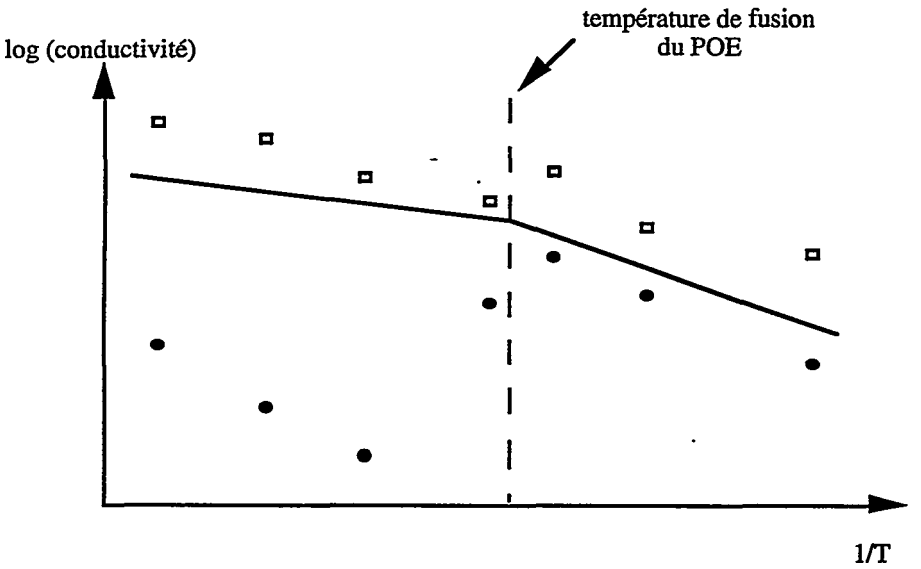
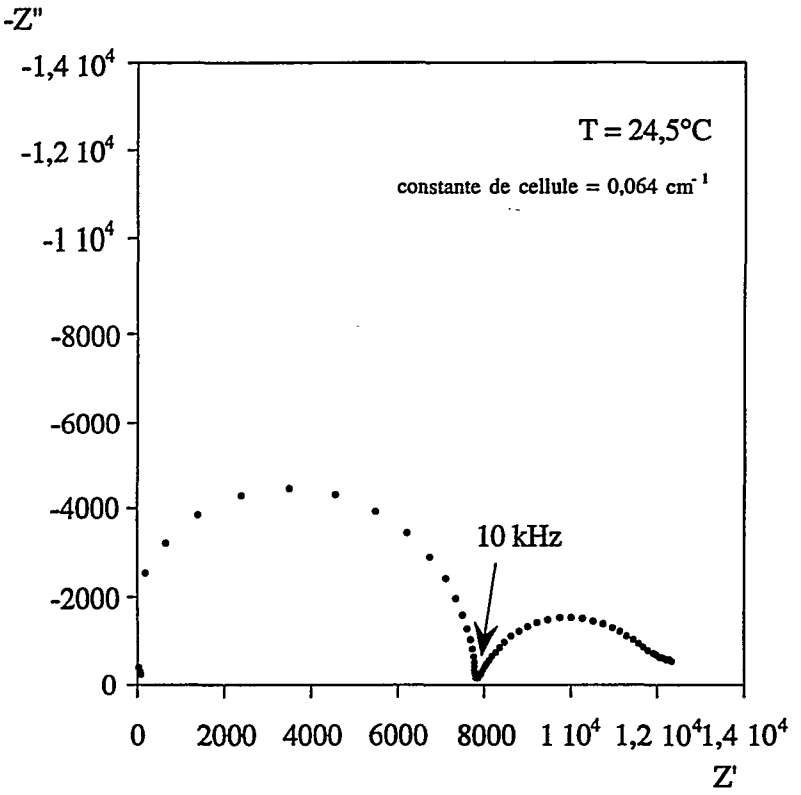


Figure 73 : représentation schématique de la variation de la conductivité d'un ESP POE/KOH/H_2O en fonction de la température

□ : valeur surestimée, ● : valeur sous-estimée, — : valeur réelle.

Afin de s'affranchir des problèmes de polarisation des électrodes de mesure, des essais ont été menés sur des cellules à quatre électrodes en bain libre (voir figure 56, § 3.1.2.1.). Un tel dispositif permet en principe de mesurer la résistance de l'électrolyte sur d'autres électrodes que celles qui servent au passage du courant.

Les résultats obtenus, présentés figure 74 pour deux températures choisies (inférieure et supérieure à la température de fusion du POE), montrent qu'un deuxième arc de cercle est visible sur le diagramme d'impédance, ce qui signifie que l'on est encore en présence d'un processus faradique parasite qui perturbe la mesure.



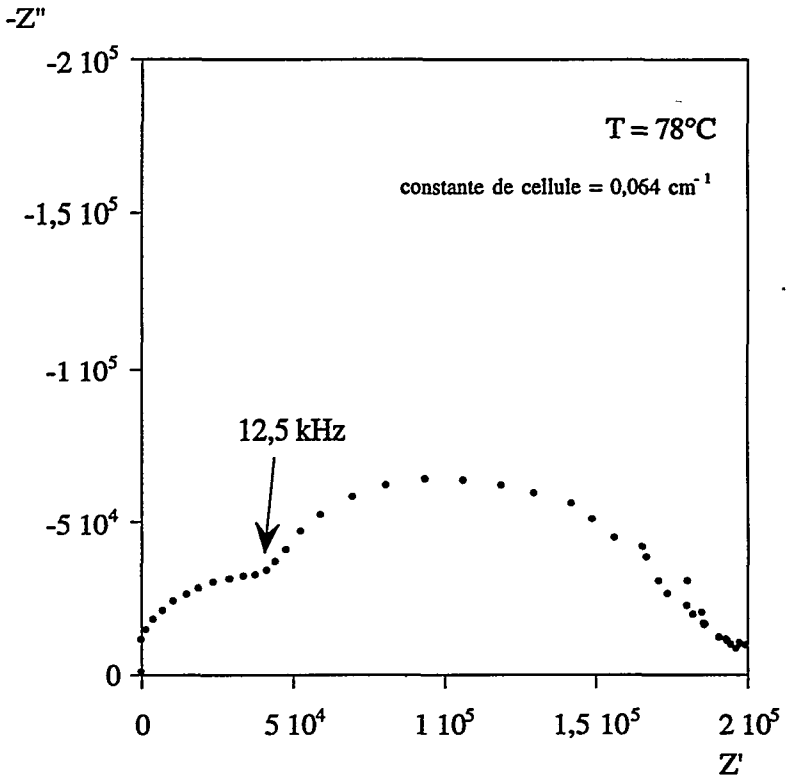


Figure 74 : diagrammes d'impédance d'une cellule bain libre à ESP 72/18/10 (4 électrodes en platine).

En plus des deux causes déjà citées au paragraphe 3.1.2.4. pour expliquer l'allure parfois inhabituelle des diagrammes d'impédance de cellules ESP, d'autres hypothèses peuvent être avancées pour identifier et justifier l'existence de ce processus faradique parasite inconnu :

- les deux électrodes servant à la mesure de la résistance pour le dispositif à 4 électrodes n'ont pas le même potentiel ou n'ont pas un potentiel stable dans le milieu ;
- la présence d'eau dans certaines compositions est responsable d'une réaction faradique mettant en jeu l'électrolyte.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il nous est difficile d'attribuer avec certitude ce phénomène à l'une ou l'autre de ces hypothèses. Compte tenu de la structure de nos ESP, il est probable que le comportement observé résulte d'une association de ces différentes causes. De plus, la disparité des valeurs de conductivité et leur importance relative en fonction de la température et de l'état physique du polymère indiquent que certains des phénomènes qui influent sur la réponse en impédance sont plus ou moins importants suivant la température de mesure.

L'ensemble des données, rassemblées pour l'ESP de composition 60/30/10 et pour diverses configurations de cellules et matériaux d'électrodes, a permis d'établir la figure 75 qui montre :

- la limite haute et la limite basse entre lesquelles se situe la courbe $\log(\sigma) = f(1000 / T)$. La conductivité à température ambiante est comprise entre 10^{-3} S/cm et 10^{-4} S/cm ;
- la courbe $\log(\sigma) = f(1000 / T)$ moyenne. La valeur moyenne de la conductivité à température ambiante est de 5.10^{-4} S/cm et les deux segments de droite se rejoignent vers environ 60°C, température de fusion du POE ;
- le changement de pente lié à la pseudo-énergie d'activation est peu marqué. La pente est légèrement plus faible pour des températures supérieures à la température de fusion du POE, ce qui semble indiquer que le processus de conduction est facilité lorsque la matrice est fondue.

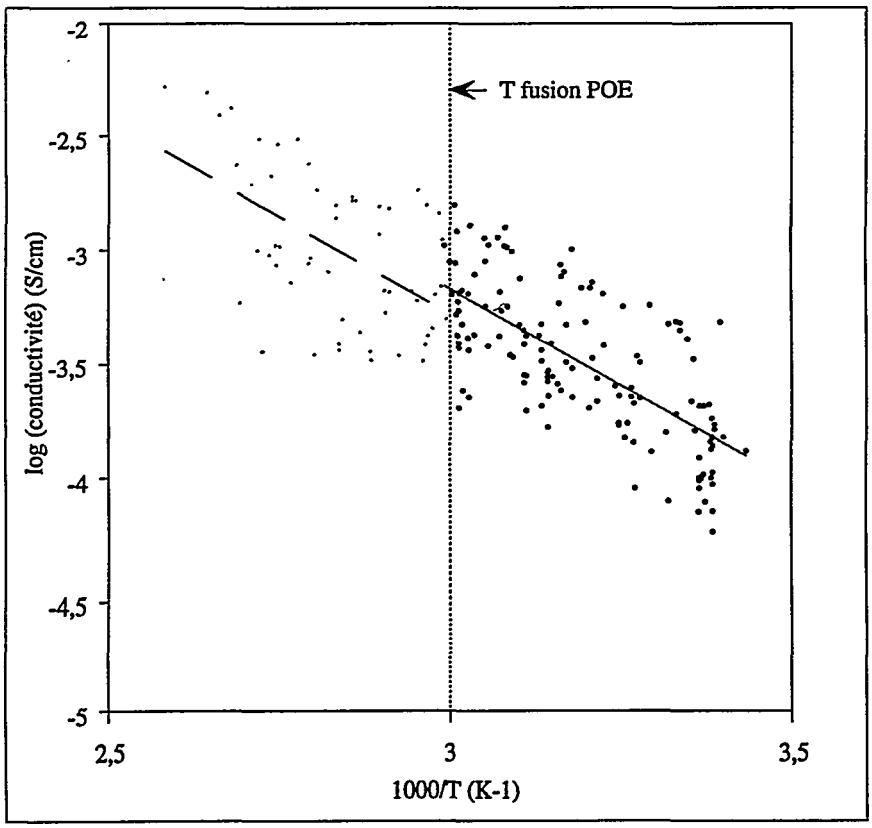


Figure 75 : variation de la conductivité d'un ESP 60/30/10 en fonction de la température (diverses cellules de mesure).

3.1.5. Conclusion de l'étude

L'étude du comportement conducteur en fonction de la température des ESP à base de POE, KOH et H_2O s'est avérée difficile essentiellement pour deux raisons :

- la dispersion des valeurs de conductivité obtenues pour une même composition d'ESP ;
- l'existence d'une capacité parasite gênant la détermination de la résistance des ESP sur les diagrammes d'impédance. L'origine de cette capacité n'a pas été identifiée avec certitude, mais pourrait provenir de la combinaison de plusieurs phénomènes inhérents à la nature multiphasique des ESP et à la stabilité des matériaux d'électrodes dans le milieu ESP.

Malgré ces difficultés, il nous a été possible de montrer que :

- d'après l'ensemble des données recueillies, la valeur moyenne de la conductivité à température ambiante est d'environ 5.10^{-4} S/cm pour la composition 60/30/10, qui présente un comportement de type Arrhénius, avec un changement de pente peu marqué intervenant à la température de fusion du POE ;
- la composition anhydre 50/50 présente une valeur de conductivité à température ambiante de l'ordre de 10^{-3} S/cm et qui est légèrement supérieure à celle de la composition 67/33.

Ces valeurs de conductivité sont relativement élevées pour un ESP à base de POE non modifié, par rapport à ce qui a déjà été revendiqué dans la littérature pour des systèmes analogues.

L'existence d'un complexe au sein des ESP semble avoir une influence sur leur comportement conducteur. Ainsi, les compositions qui en contiennent un présentent généralement une valeur de conductivité à température ambiante plus élevée. Cela semble être le cas pour la composition 60/30/10 par rapport à la composition 72/18/10. Cette tendance paraît être également suivie si le complexe est mieux défini, comme dans le cas des compositions 50/50 et 67/33.

Il faut cependant rester prudent quant à ces observations, puisque comme nous l'avons vu, la détermination de la résistance des ESP POE/KOH/H_2O est souvent remise en cause. La formulation d'une hypothèse visant à expliquer le comportement conducteur des ESP suivant

qu'ils contiennent ou non un complexe serait encore quelque peu hasardeuse et prématurée. La poursuite de l'étude nécessiterait d'établir en priorité la cause et la nature des phénomènes qui perturbent la détermination de la résistance des ESP. Il est donc nécessaire de trouver un système de mesure encore mieux adapté.

3.2. Etude du domaine d'électroactivité de l'ESP 60/30/10

L'utilisation possible des ESP dépend de leur domaine d'électroactivité, c'est-à-dire de la fenêtre de potentiel à l'intérieur de laquelle le processus électrochimique de diffusion des espèces chargées peut être contrôlé, sans qu'aucune réaction faradique parasite n'intervienne.
La stabilité chimique des ESP à base de POE est une qualité importante pour leur application aux générateurs électrochimiques rechargeables. En effet, la réactivité chimique des ESP à base de POE est relativement faible, la liaison éther C—O—C étant connue pour être l'une des moins réactives en chimie organique (360 kJ).

Comme nous l'avons vu précédemment, la composition POE/KOH/H_2O 60/30/10 a été largement étudiée, tant au niveau de sa structure que de son comportement conducteur en fonction de la température. De plus, c'est cette composition que nous avons majoritairement utilisée pour l'élaboration et le cyclage d'accumulateurs à électrode positive de nickel (voir chapitre 4). Pour cette raison, il paraissait donc important d'en connaître le domaine d'électroactivité.
Ce paramètre a été déterminé par la méthode de la voltampérométrie cyclique. Cette méthode consiste à balayer à vitesse constante le potentiel d'une électrode de travail entre deux limites et à enregistrer la réponse du courant. Elle fournit des informations qualitatives sur les réactions d'oxydation et de réduction qui ont lieu dans un système électrochimique.
Le voltampérogramme obtenu indique les potentiels auxquels ces processus électrochimiques interviennent.
Le type de cellule utilisé pour cette étude est présenté figure 76. Il comporte :

- une électrode de travail : titane platiné ou nickel ;
- une électrode auxiliaire : titane platiné ou platine ;
- une électrode de référence : Hg/HgO (KOH 1M).

La cellule est maintenue à une température donnée, qui est de 80°C dans notre cas. A cette température, l'ESP est fluide et le mouillage des électrodes est optimal, notamment celui de l'électrode de référence qui comporte un embout fritté, ce qui facilite son utilisation.

L'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail, afin de minimiser les chutes ohmiques. Le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence est balayé au moyen d'un pilote TACUSSEL et la réponse en courant est suivie sur un potentiostat TACUSSEL.
L'électrode auxiliaire possède une surface environ cinq fois plus grande que celle de l'électrode de travail et cela afin de s'affranchir d'éventuels problèmes de polarisation.
La vitesse de balayage en potentiel est de 10 mV/s. La valeur du potentiel initial est choisie comme étant celle du potentiel de repos de la cellule de mesure, comme c'est généralement le cas.

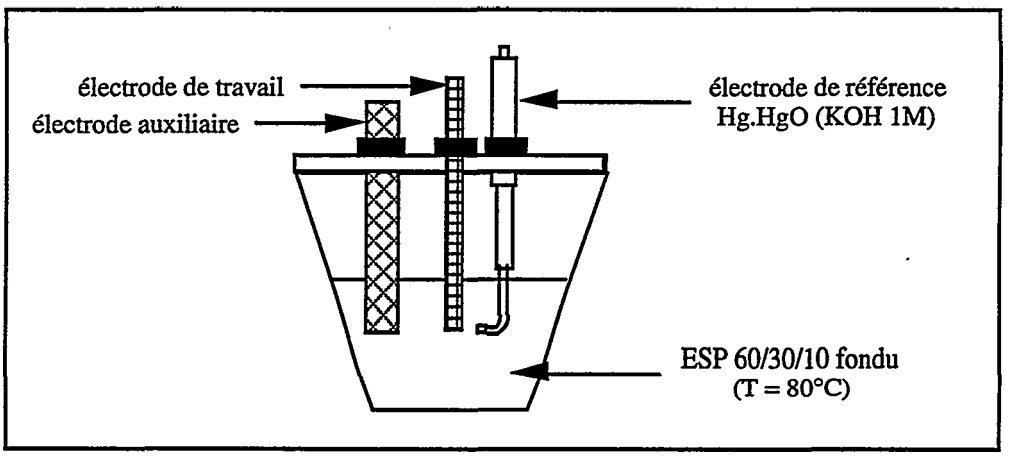


Figure 76 : cellule électrochimique de voltampérométrie cyclique.

De nombreuses expériences ont été effectuées et les plus significatives sont présentées figure 77 et figure 78.

Le domaine d'électroactivité de l'ESP 60/30/10 s'étend :

- d'environ - 1,20 V / Hg/HgO à + 0,18 V / Hg/HgO sur l'électrode de titane platiné (figure 78(a)) ;
- d'environ - 1,20 V / Hg/HgO à + 0,25 V / Hg/HgO sur l'électrode de nickel (figure 78(b)).

Ce domaine est donc sensiblement le même pour les deux cellules étudiées et sa valeur moyenne est de 1,4 V, à 80°C. Cette valeur correspond logiquement au domaine d'électroactivité de l'eau entrant dans la composition de l'ESP et aucun processus électrochimique ne se produit à l'intérieur de ce domaine.

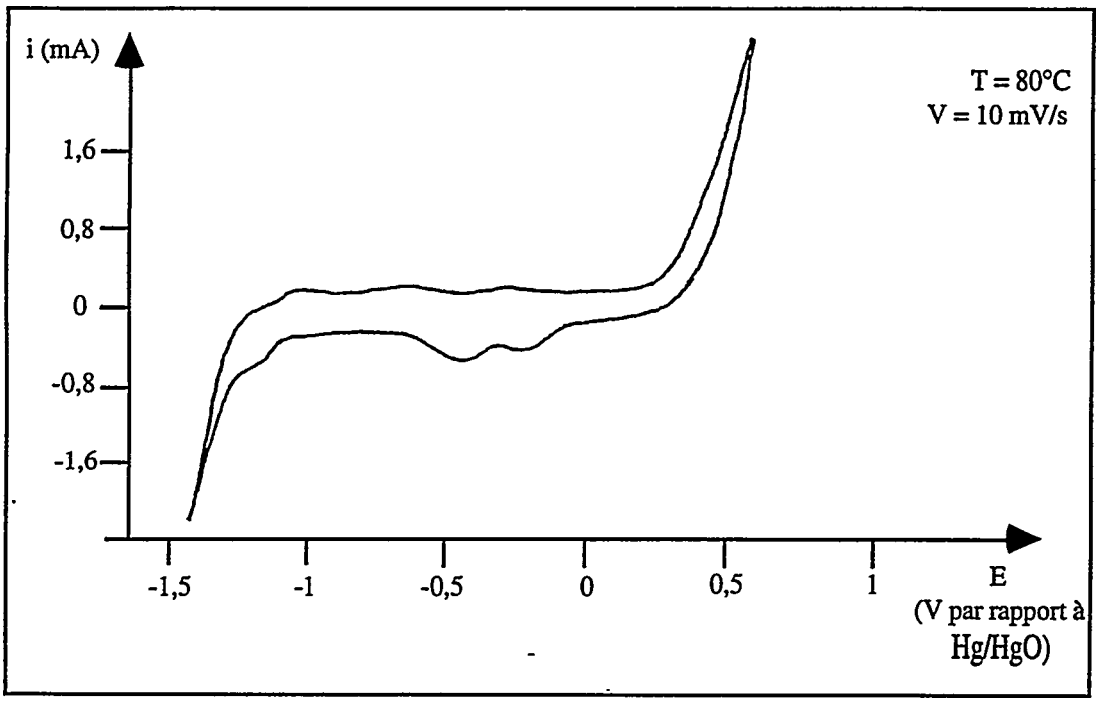


Figure 77 : voltampérométrie cyclique d'une cellule électrochimique à ESP POE/KOH/H_2O 60/30/10 ; électrode de travail et électrode auxiliaire : titane platiné.

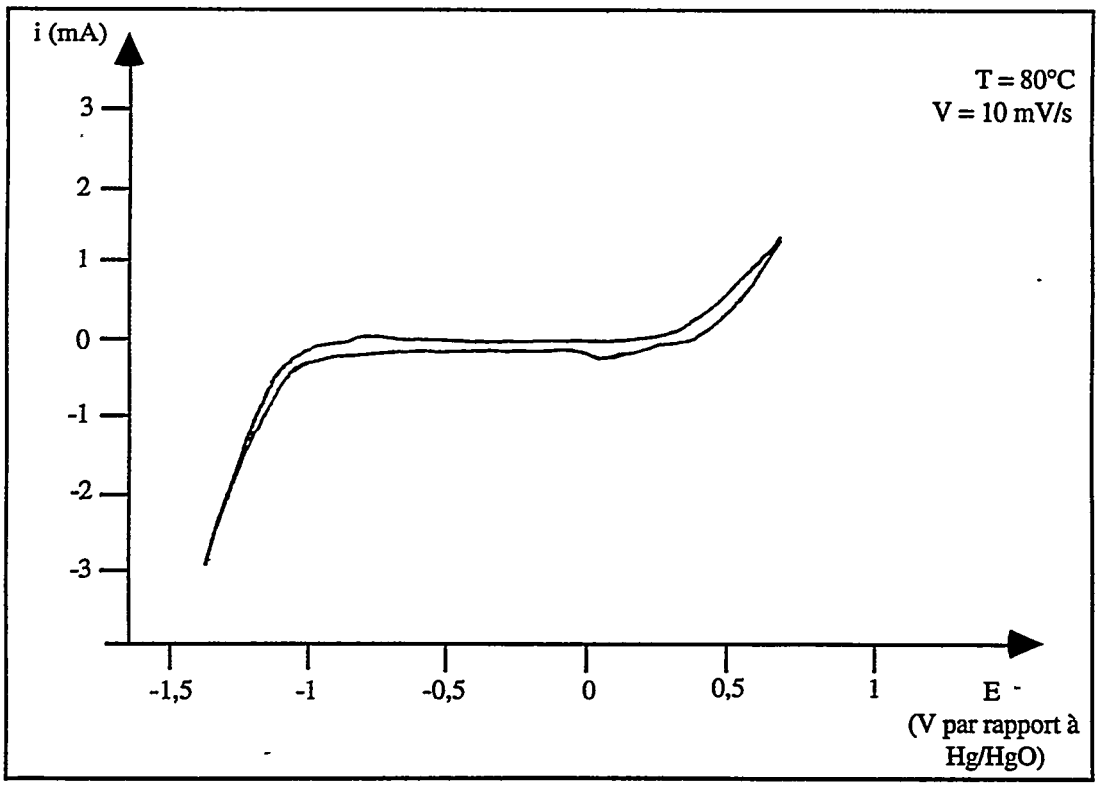


Figure 78 : voltampérométrie cyclique d'une cellule électrochimique à ESP POE/KOH/H_2O 60/30/10 ; électrode de travail : nickel ; électrode auxiliaire : platine.

3.3. Conclusion de l'étude électrochimique

Nous avons vu au début de ce chapitre qu'une étude électrochimique complète des ESP comprend non seulement leur comportement conducteur en fonction de la température et l'évaluation de leur domaine d'électroactivité, mais également l'identification des porteurs de charges participant à la conduction ionique ainsi que leur nombre de transport.

Certaines compositions d'ESP présentent une conductivité ionique à température ambiante très élevée pour ce type de système à base de POE non modifié. L'étude de la conductivité des ESP en fonction de la température a cependant révélé, pour certaines cellules de mesure, l'existence d'un processus faradique parasite non identifié qui perturbe la détermination de la résistance des électrolytes. En revanche, aucun processus autre que la réduction et l'oxydation de l'eau n'a pu être mis en évidence à l'intérieur du domaine d'électroactivité de la composition 60/30/10.

Les mêmes difficultés que celles rencontrées en ce qui concerne la détermination de la résistance des ESP à base de POE, KOH et H_2O nous ont empêchés de mener à bien une étude concernant les nombres de transport des ESP. Nous avons effectué de nombreux essais par la méthode de l'impédance couplée à la polarisation potentiostatique, reconnue comme étant la mieux adaptée au cas des ESP [111, 112]. Cette méthode requiert l'utilisation d'électrodes non bloquantes vis-à-vis des cations (K^+ dans notre cas) que nous n'avions pas à notre disposition. Notre démarche, qui a consisté à adapter la méthode précédemment citée au cas d'électrodes non bloquantes vis-à-vis des anions (OH^- dans notre cas) n'a cependant pu aboutir à l'obtention de résultats exploitables et c'est pourquoi nous ne développerons pas ce point. Les causes en sont à nouveau l'absence de reproductibilité des mesures et des matériaux d'électrodes mal adaptés.

Seule une étude, basée sur le principe de la méthode de Hitthorf [113], a conduit à un résultat établissant que l'ESP de composition 60/30/10 ne serait pas un conducteur purement anionique. Les essais correspondants mettent en jeu le transport ionique à travers une membrane ESP entre deux compartiments contenant des solutions de KOH aqueuse de concentration différente. Le nombre de transport effectivement déterminé pour les ions OH^- est égal à 0,72. Cette valeur doit toutefois être confirmée par d'autres essais du même type.

CHAPITRE 4 :

ETUDE de la CYCLABILITE D'ACCUMULATEURS à ELECTRODE POSITIVE de NICKEL et ELECTROLYTES SOLIDES POLYMERES à base de POE, KOH et H_2O

4. ETUDE DE LA CYCLABILITE D'ACCUMULATEURS A ELECTRODE POSITIVE DE NICKEL ET ESP

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les qualités des électrolytes solides polymères par rapport aux électrolytes liquides en font des candidats intéressants pour l'élaboration de générateurs électrochimiques. L'étude d'une nouvelle famille d'ESP à base POE, KOH et H_2O nous a montré d'une part qu'il est possible de préparer des films fins et homogènes et d'autre part que certaines compositions présentent une conductivité à température ambiante très avantageuse, de l'ordre de 10^{-3} $S.cm^{-1}$.

L'ultime étape de notre travail a donc consisté à élaborer, à titre d'application, des générateurs électrochimiques rechargeables à ESP POE/KOH/H_2O et à en étudier la cyclabilité. Notre choix s'est porté sur des générateurs à électrode positive de nickel et notamment les accumulateurs nickel/cadmium et nickel/zinc pour les raisons suivantes :

- l'électrode de nickel est connue pour son excellente cyclabilité en milieu alcalin, conséquence de l'insolubilité presque totale des hydroxydes de nickel dans ce milieu. Il nous paraissait donc intéressant de vérifier si tel était le cas dans notre milieu ESP ;
- l'accumulateur nickel/cadmium cycle sans problème en électrolyte alcalin aqueux et son comportement est maintenant bien connu. Il représente donc une bonne base de comparaison pour son homologue à ESP ;
- comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.5.3., la cyclabilité de l'accumulateur nickel/zinc en milieu alcalin liquide n'est que très moyenne, du fait du comportement de l'électrode de zinc dans un tel milieu. Parmi les diverses alternatives proposées pour résoudre ce problème (voir paragraphe 1.1.5.4.), l'utilisation des ESP est une voie encore peu explorée qui nous paraît intéressante.

Le choix des ESP à utiliser dans ces générateurs s'est porté sur les deux compositions suivantes :

- POE/KOH/H_2O 60/30/10, car c'est la composition qui d'une part a été la plus étudiée et d'autre part, associe une bonne conductivité ionique à température ambiante (5.10^{-4} $S.cm^{-1}$), une teneur importante en potasse pour un pourcentage d'eau de 10%, une relative facilité de mise en œuvre ainsi qu'un aspect homogène à l'état fondu ;

- POE/KOH 50/50, car c'est la composition la plus concentrée en potasse que nous ayons pu préparer, par la méthode de dissolution-évaporation en co-solvant et parce qu'elle présente une valeur de conductivité très élevée à température ambiante, à savoir légèrement supérieure à 10^{-3} $S.cm^{-1}$.

Le nombre et la diversité des éléments à électrode positive de nickel et ESP qui ont été préparés au cours de ces trois années de thèse sont très importants. Cette diversité concerne aussi bien :

- les matériaux des électrodes positive et négative : nickel fritté, mousse de nickel empâtée, cadmium électrodéposé sur tôle de fer nickelé, zinc massif en feuillard, zinc massif déployé, pâte à base d'oxyde de zinc, hydrures métalliques...;
- les ESP : compositions anhydres, contenant de l'eau, plastifiées... ;
- la capacité des éléments : 30 mAh à 1700 mAh.

Ces essais n'ont pas tous fourni des résultats exploitables ou suffisamment intéressants. Nous présenterons donc ici nos résultats les plus significatifs. Ils ont été obtenus pour trois types d'accumulateurs : un accumulateur nickel/cadmium à ESP 60/30/10, un accumulateur nickel/cadmium à ESP 50/50 et six accumulateurs nickel/zinc à ESP 60/30/10.

Il est important de noter ici que par souci de présentation et de lisibilité, certains résultats sont présentés sous la forme de courbes "lissées", qui traduisent une évolution moyenne des paramètres. Il faut donc tenir compte de cette présentation, dans laquelle la valeur maximale d'un paramètre n'apparaîtra pas forcément, même si elle existe effectivement.

4.1. Mode d'élaboration des accumulateurs

Les accumulateurs que nous avons étudiés ont tous été élaborés par empilement de leurs différents constituants dans un boîtier en métal ou en polyéthylène. Cependant, il faut distinguer deux modes de préparation, basés :

- l'un sur l'utilisation d'ESP à l'état fondu : c'est le cas de l'élément nickel/cadmium à ESP 60/30/10 et de l'élément nickel/cadmium à ESP 50/50 ;
- l'autre sur l'utilisation d'ESP à l'état solide, en poudre, pour la préparation de tous les éléments nickel/zinc étudiés.

La figure 79 illustre les principales étapes communes de la fabrication des accumulateurs à ESP POE/KOH/H_2O, lesquelles sont dans l'ordre chronologique :

- l'enduction des électrodes et des séparateurs avec l'ESP à l'état fondu ou solide (en poudre) ;
- l'empilement de ces différents constituants. Cette opération est délicate dans le cas des accumulateurs préparés avec l'ESP fondu, car elle doit être effectuée le plus rapidement possible, avant que l'électrolyte ne refroidisse et ne cristallise ;
- le serrage entre deux plaques de poly(éthylène), effectué :
    - immédiatement après l'empilement, dans le cas où l'ESP utilisé est à l'état fondu ;
    - par compactage de l'empilement des constituants, sous une presse (à 125 kg/cm^2) durant 15 minutes, après un séjour à l'étuve d'environ 30 minutes à 80°C, dans le cas où l'ESP en poudre est utilisé ;
- l'étanchéification des éléments ainsi élaborés.

Il est important de noter que pour tous les éléments étudiés, les électrodes subissent, quand cela est possible et avant montage en accumulateur à ESP, un cyclage préalable dans une solution de potasse aqueuse 5M. Cette opération, qui consiste à pratiquer au moins deux cycles de charge-décharge, a pour but :

- d'une part de former les électrodes, c'est-à-dire de faire travailler la matière active dans sa plus grande proportion ;
- d'autre part de déterminer une valeur de capacité surfacique qui servira de valeur théorique de référence par rapport au fonctionnement des électrodes en ESP.

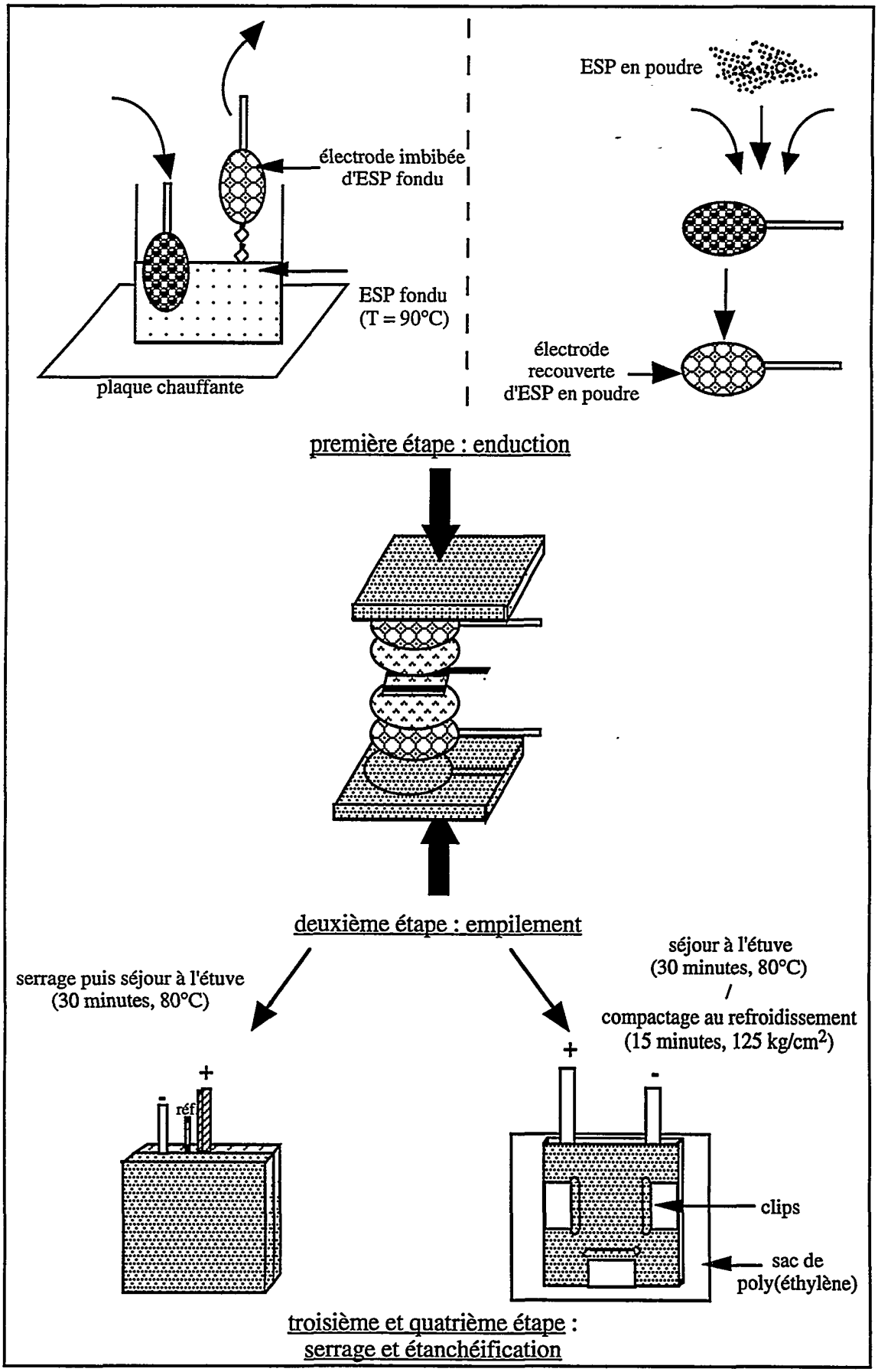


Figure 79 : préparation des accumulateurs alcalins à ESP POE/KOH/H_2O

4.2. Définition des différentes caractéristiques des éléments à ESP

La particularité des accumulateurs étudiés nécessite de donner une définition précise des caractéristiques annoncées. Cette définition sera valable pour tous les résultats exposés dans ce chapitre. Ainsi, nous appellerons :

- capacité théorique de l'accumulateur (en mAh) : la capacité relative à la quantité de matière active ou aux performances en cyclage dans une solution de potasse aqueuse de l'électrode limitante du système (dans tous les cas ici, l'électrode de nickel) ;
- capacité nominale de l'accumulateur (en mAh) : la capacité maximale obtenue en milieu ESP. Cette valeur servira de référence pour établir le pourcentage d'utilisation de la matière active (voir plus bas) ;
- rendement de décharge (en %) : le rapport entre la capacité obtenue en décharge et la capacité chargée au cours d'un cycle ;
- taux d'utilisation de la matière active (%) : le rapport entre la capacité obtenue en décharge et la capacité nominale, au cours d'un cycle ;
- résistance interne (en Ω). Elle a été déterminée suivant la formule (14) :

$$R = \frac{E_{(i)} - E_{(i=0)}}{i} \qquad (14)$$

avec $E_{(i)}$ (V) : tension de l'accumulateur sous courant au bout d'une minute de charge ou de décharge;

$E_{(i=0)}$ (V) : tension de l'accumulateur en circuit ouvert ;

i (A) : courant de charge ou de décharge.

- la capacité efficace η_{Ah} (%) : le rapport entre la capacité cumulée obtenue en décharge et la capacité chargée cumulée, sur toute la durée du cyclage. Elle est donnée par la formule (15) :

$$\eta_{Ah} = \frac{i_d \cdot t_d}{i_c \cdot t_c} \qquad (15)$$

avec :

i_c, i_d (A): courant de charge et de décharge respectivement ;

t_c, t_d (A): temps de charge et de décharge respectivement.

Il est à noter que toutes les valeurs du régime de charge et de décharge sont données par rapport à la capacité nominale de l'accumulateur, telle qu'elle a été définie au début de ce paragraphe.

4.3. Procédure générale de cyclage

La procédure générale de cyclage, commune à tous les éléments que nous avons étudiés, est très influencée par le fait que l'électrolyte utilisé soit un ESP. En effet, il convient de tenir compte d'un certain nombre de paramètres qui distinguent le cyclage d'un élément en ESP de celui de son homologue en électrolyte liquide. Ces paramètres ainsi que leurs conséquences sur les conditions de cyclage sont rassemblés dans le tableau 21.

Paramètres	**Influence sur les conditions de cyclage**
Mouillage des électrodes	- augmentation progressive du régime de cyclage ; - régime de cyclage optimal < C ; - période de formation plus ou moins longue.
Epaisseur du film d'ESP entre les électrodes	- résistance interne plus élevée qu'en électrolyte liquide d'où un domaine de potentiel en cyclage plus large.
Température de cyclage	- ≤ à 65°C, température de fusion du POE, afin d'éviter que l'ESP ne coule.

Tableau 21 : influence de la nature de l'électrolyte sur les conditions de cyclage.

Le cyclage des accumulateurs a été effectué à courant constant à l'aide d'un cycleur automatique informatisé de type Mac-Pile II (Biologic Science Instruments - Logiciel Mac-Pile A-3.22).

4.4. Résultats obtenus pour les accumulateurs Ni/Cd

4.4.1. Ni/Cd à ESP 60/30/10

4.4.1.1. Description de l'élément

Les principales caractéristiques de cet élément sont rassemblées dans le tableau 22. Une représentation schématique illustrant son mode d'assemblage est également donnée figure 80.

Electrodes					
type	matériau	nombre	surface (cm^2)	épaisseur (cm)	capacité surfacique (mAh/cm^2)
Electrode positive	nickel fritté, hydroxyde de nickel	12	6,15	0,075	25
Electrode négative	cadmium électrodéposé sur tôle perforée en fer nickelé	11	6,15	0,055	55
Séparateur : toile de polyamide à maille rectangulaire (1,5 x 2 mm ; fil : 0,2 mm)					
Electrolyte : ESP POE/KOH/H_2O 60/30/10 (% en masse)					
Capacité théorique de l'élément : 1,7 Ah (établie à partir de la capacité surfacique des électrodes de nickel, limitantes)					

Tableau 22 : principales caractéristiques de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10.

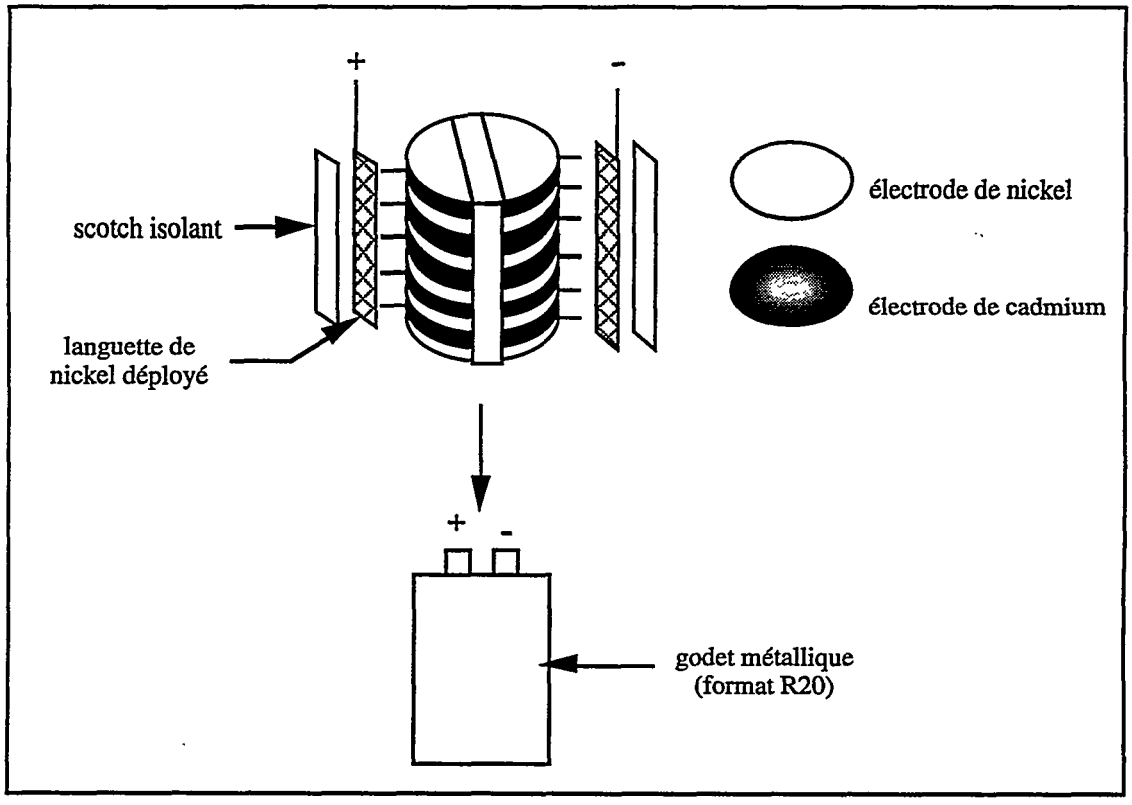


Figure 80 : représentation schématique de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10.

4.4.1.2. Procédure de cyclage

La procédure employée pour le cyclage de l'accumulateur nickel/cadmium à ESP 60/30/10 est présentée figure 81.

Pour les cycles 1 à 290, nous avons imposé une limite de potentiel de fin de charge de 1,5 V. Pour les cycles suivants, c'est le temps de charge que nous avons choisi comme condition limite, en augmentant la valeur maximale du potentiel de fin de charge à 1,8 V voire même 1,9 V.

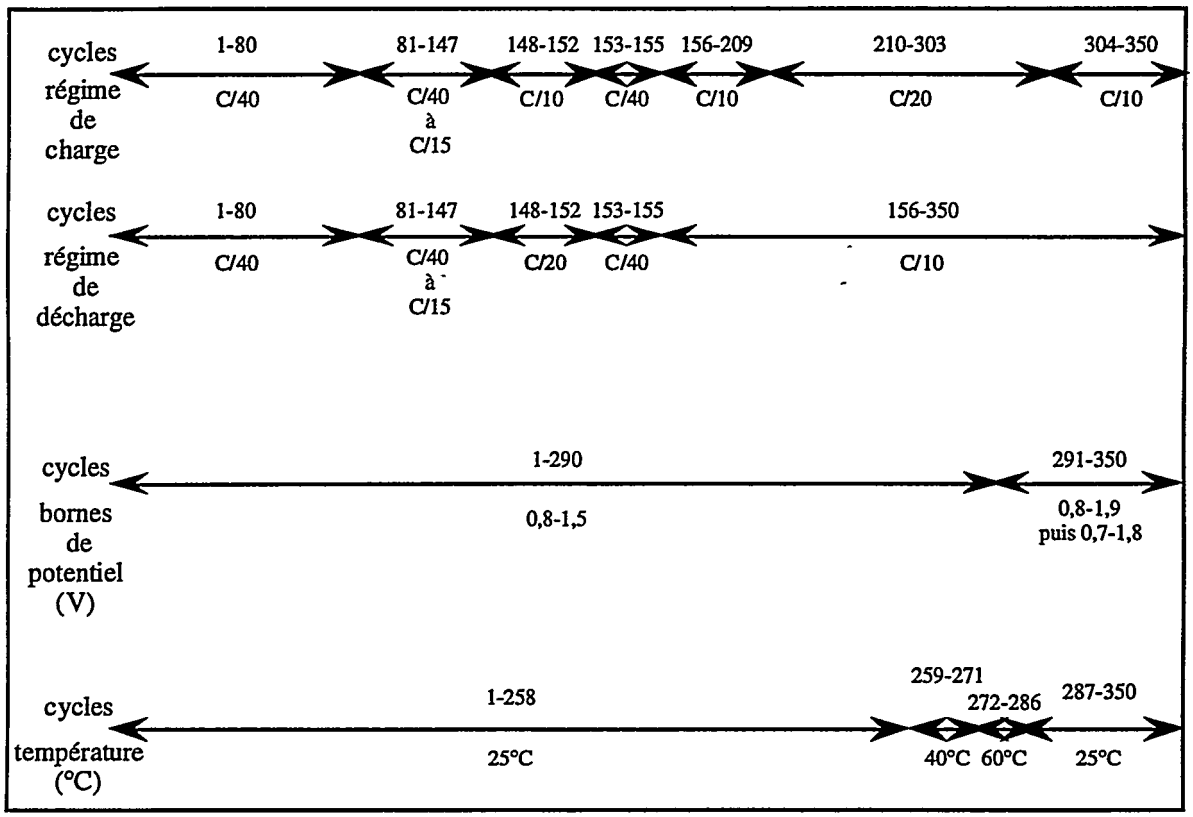


Figure 81 : procédure de cyclage de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10.

4.4.1.3. Comportement de l'accumulateur au cours du cyclage

4.4.1.3.1. Différence de potentiel (ddp) - Influence du régime de charge et de décharge

La figure 82 présente une courbe de charge-décharge typique de l'évolution de la ddp de l'élément, dans une gamme de potentiel de 0,8 V à 1,5 V et à température ambiante. On observe un plateau de potentiel situé vers 1,35 V en charge et 1,05 V en décharge, pour le régime de cyclage indiqué. Il est également possible d'identifier un signal de fin de charge assez net qui se traduit par un saut de la différence de potentiel vers 1,45 V. Ce saut de potentiel correspond logiquement à un dégagement d'oxygène sur l'électrode positive, signalant ainsi la fin proche de sa charge. Dans les conditions normales de fonctionnement de l'accumulateur, ce signal peut être observé pour une quantité de charge équivalente à environ 80% de la capacité nominale de l'élément, comme c'est le cas en électrolyte aqueux. Cependant, comme nous le verrons plus loin, l'examen de la chargeabilité de l'élément au cours de son cyclage montre que le saut de potentiel en fin de charge peut être également observé pour des valeurs de potentiel inférieures à 1,45 V.

En décharge, on remarque un profil relativement plat de la courbe, caractéristique de l'accumulateur nickel/cadmium. Le signal de fin de décharge est très net et correspond à un effondrement de la tension aux bornes de l'élément à partir de 0,9 V.

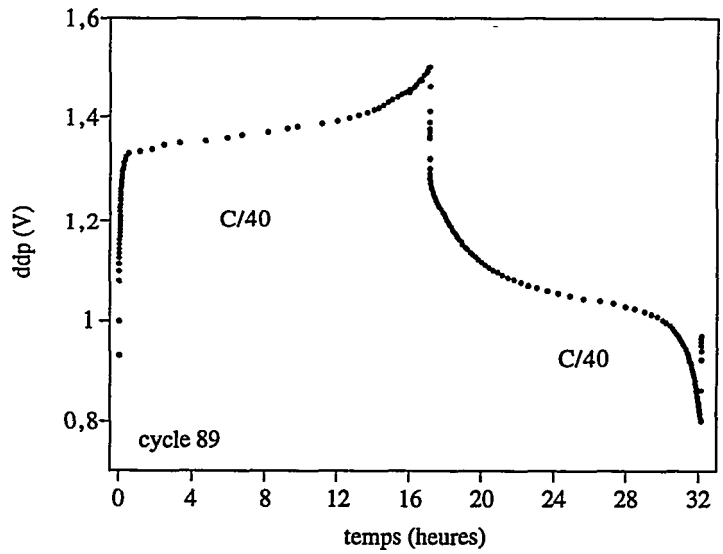


Figure 82 : courbe de charge-décharge typiquement obtenue pour l'accumulateur Ni/Cd à ESP 60/30/10
(gamme de potentiel de 0,8 V - 1,5 V et T = 25°C).

La figure 83 présente les courbes de charge de l'élément enregistrées à différents régimes de charge. On observe que le régime de cyclage ne modifie pas réellement l'allure des courbes de charge, qui présentent les caractéristiques décrites précédemment, à savoir un profil relativement plat et un signal de fin de charge observé pour un même potentiel (situé vers 1,45 V).

Il en est de même en ce qui concerne la décharge (figure 84), pour laquelle on observe également que le régime de décharge n'influence pas réellement la quantité d'électricité déchargée, ce qui n'est pas toujours le cas pour des éléments à électrolyte liquide.

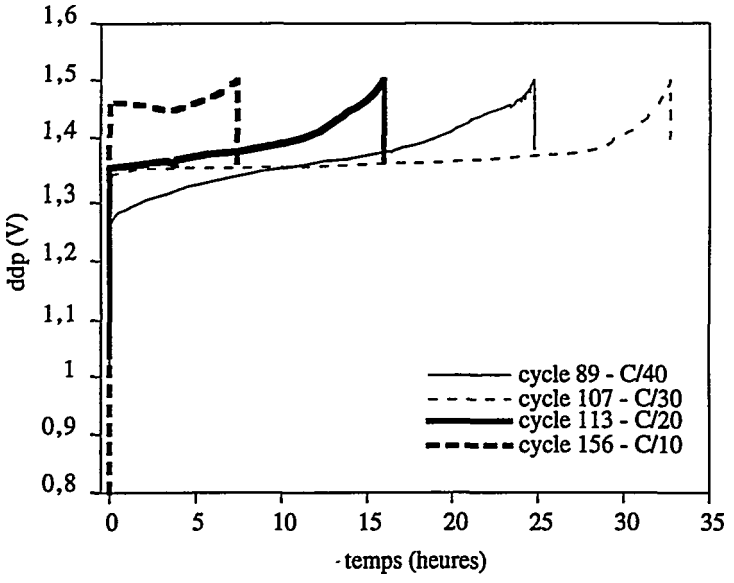


Figure 83 : courbes de charge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 pour différents régimes de charge (capacité chargée ≈ 65% capacité nominale).

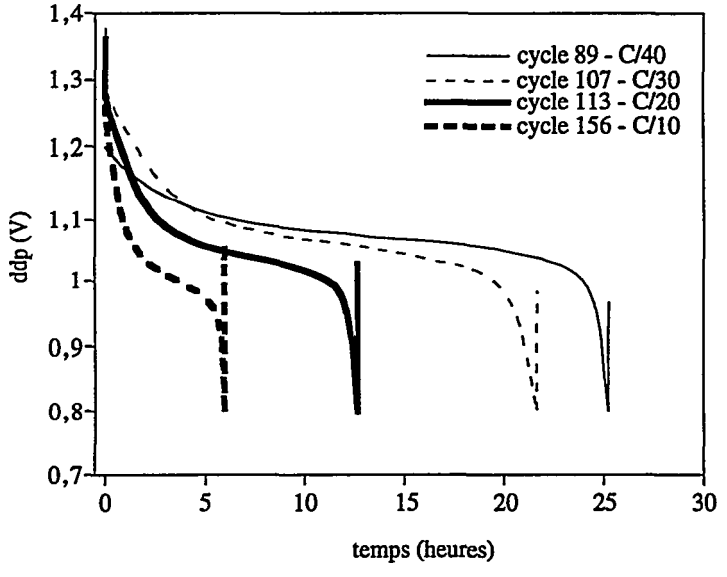


Figure 84 : courbes de décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 pour différents régimes de décharge (capacité déchargée ≈ 80% capacité nominale).

4.4.1.3.2. Examen de la capacité chargée au cours du cyclage

L'examen de la capacité chargée au cours du cyclage est présentée par la figure 85. Rappelons que dans la procédure de cyclage que nous avons adoptée pour cet élément, la charge est limitée par une valeur de potentiel en fin de charge et non par un temps de charge déterminé. Il faut également noter que cette valeur de potentiel de fin de charge a été choisie à 1,5 V pour les cycles 1 à 290, afin d'éviter qu'un dégagement gazeux se produisant systématiquement à des potentiels plus élevés n'endommage l'élément en décollant l'ESP de la surface des électrodes. Elle a été cependant augmentée jusqu'à 1,8 V et même 1,9 V pour les 60 derniers cycles (voir paragraphe 4.4.1.2.).
La figure 85 montre une évolution relativement erratique de la capacité chargée au cours du cyclage, pour les cycles 1 à 290. En effet, la valeur de ce paramètre a tendance à diminuer au cours du cyclage, lorsque les cycles consécutifs sont enchaînés sans interruption. En revanche, pour un cycle postérieur à une période de repos de quelques jours de l'accumulateur, cette valeur augmente pour diminuer à nouveau au cours des cycles suivants. Ce genre de phénomène laisse à penser qu'il peut exister une dérive conduisant :

- en charge : à l'obtention d'une électrode de nickel bien chargée et d'une électrode de cadmium peu chargée ;
- en décharge : à la décharge complète de l'électrode de cadmium et seulement partielle de l'électrode de nickel.

L'utilisation d'une électrode de référence serait un moyen de vérifier une telle hypothèse.

Pour les 60 cycles suivants (soit 291 à 350), une tendance différente est observée. La capacité chargée augmente régulièrement, c'est-à-dire qu'il est possible de recharger, à chaque nouveau cycle, une quantité d'électricité équivalente à 1,5 fois la capacité obtenue lors de la décharge précédente, puisque le potentiel de fin de charge n'est plus une limitation stricte. Une fois fixée, la valeur de la capacité chargée semble alors se maintenir malgré l'enchaînement des cycles.
De plus, le fait de dépasser la consigne de 1,5 V en fin de charge ne semble pas perturber le fonctionnement de l'élément. Enfin, il n'apparaît pas nécessaire de charger plus de 1,5 fois la capacité nominale de l'élément pour obtenir un taux d'utilisation de la matière active proche de 100%.

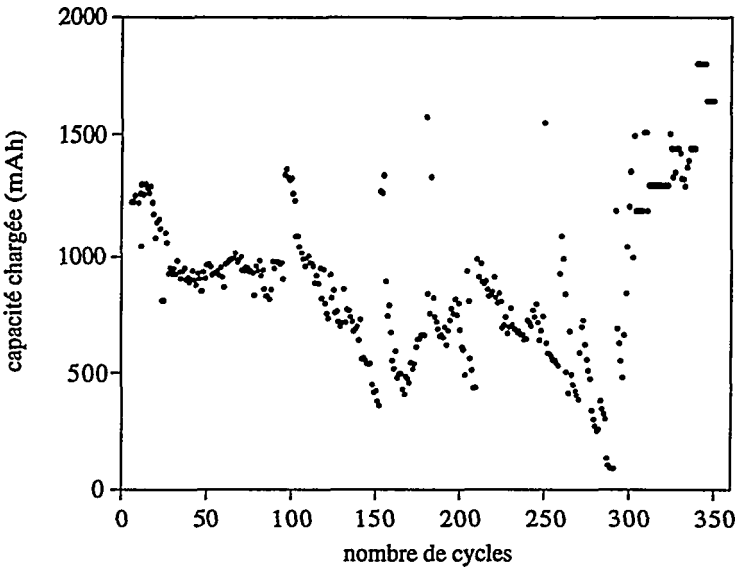


Figure 85 : examen de la capacité en charge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 en fonction du nombre de cycles.

4.4.1.3.3. Examen du rendement de décharge au cours du cyclage

Le rendement de décharge de l'accumulateur, dont la figure 86 présente l'examen sur toute la période de cyclage, est globalement très bon pour un système en ESP. Proche de 100% durant les 50 premiers cycles, il se maintient entre 75% et 90% jusqu'au cycle 325 puis diminue pour atteindre 60 % au cycle 350.

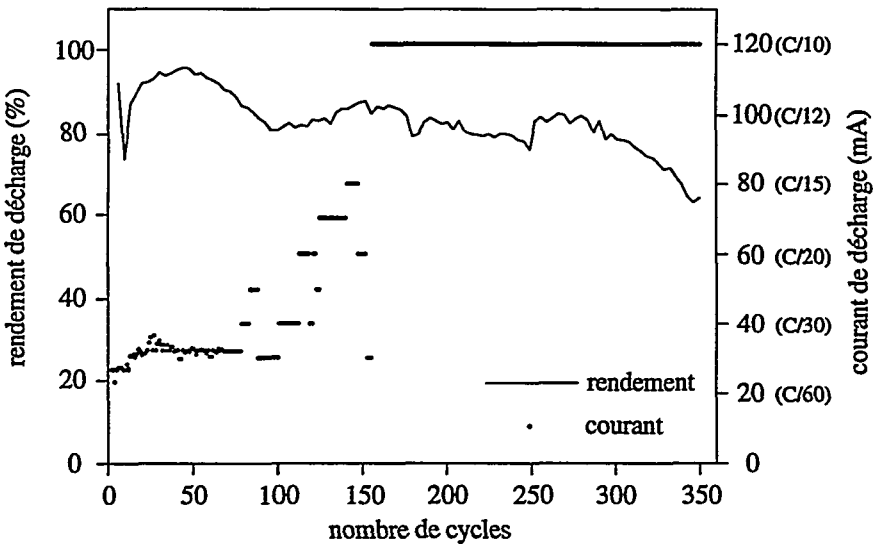


Figure 86 : examen du rendement de décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 en fonction du nombre de cycles (courbe lissée).

4.4.1.3.4. Examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage

L'examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage est présenté figure 87. On observe que la valeur de ce taux est très élevée dès le début du cyclage de l'élément mais qu'elle a tendance à diminuer avec l'augmentation régulière du régime de décharge, jusqu'au cycle 290 environ. Cette dernière tendance n'est pas directement liée à la valeur du courant de décharge, mais plutôt à la quantité de charge que l'élément est capable d'accepter durant cette période de cyclage (voir paragraphe 4.3.1.3.2.). Nous avons vu en effet au paragraphe précédent que le régime de décharge avait peu d'influence sur la capacité restituée par l'élément, pour une même quantité d'électricité chargée.

L'augmentation brusque du taux d'utilisation de la matière active à partir du cycle 290 est liée à la chargeabilité de nouveau excellente de l'élément, lorsque l'on ne limite pas la fin de sa charge à un potentiel de 1,5 V. Nous avons déjà noté que le rendement en décharge présentait de bonnes valeurs sur toute la durée du cyclage. Il est donc normal que le taux d'utilisation de la matière active augmente avec la chargeabilité de l'élément.

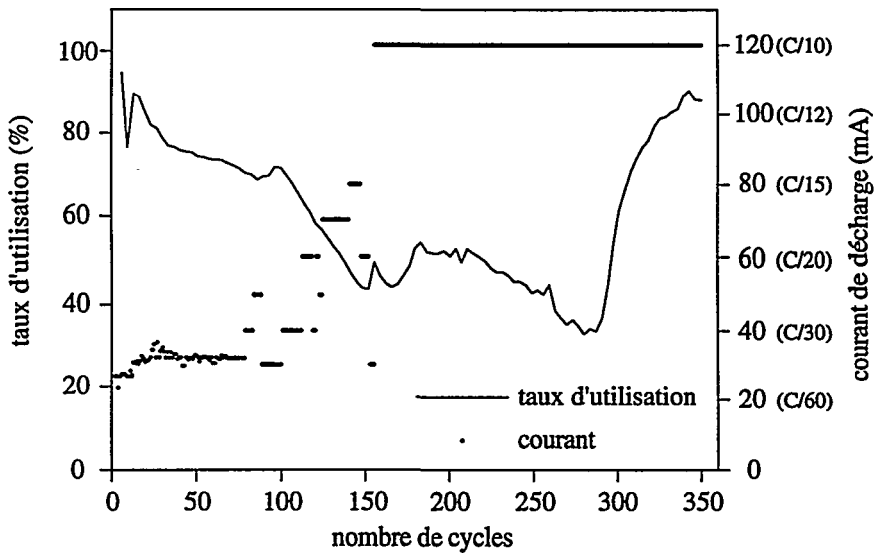


Figure 87 : examen du taux d'utilisation de la matière active pour l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 en fonction du nombre de cycles (courbe lissée).

4.4.1.3.5. Influence de la température sur le comportement de l'élément

Après avoir constaté une bonne cyclabilité de l'accumulateur à température ambiante, il paraissait intéressant d'en observer le comportement à des températures plus élevées, typiquement :

- 40°C, température correspondant à la température de fonctionnement des accumulateurs nickel/cadmium fonctionnant dans les pays chauds, pour le stockage de l'énergie fournie par les dispositifs solaires ;
- 60°C : température à laquelle l'ESP de composition 60/30/10 devient fluide.

Il faut noter tout d'abord que durant son cyclage à température ambiante, l'accumulateur a fait un séjour de deux heures dans une étuve à 80°C, afin de fluidifier l'ESP. Cette opération a été effectuée après environ 250 cycles, dans le but de "restaurer" l'interface électrolyte/électrode de l'élément, qui pouvait avoir été endommagée par les dégagements gazeux intervenant en fin de charge. L'expérience a montré qu'une telle opération a un effet très bénéfique sur la chargeabilité de l'élément, comme le montre la figure 88. On peut donc penser que le fait de porter l'élément à une température supérieure à la température de fusion du POE composant l'ESP permet d'homogénéiser à nouveau le contact entre l'ESP et les électrodes.

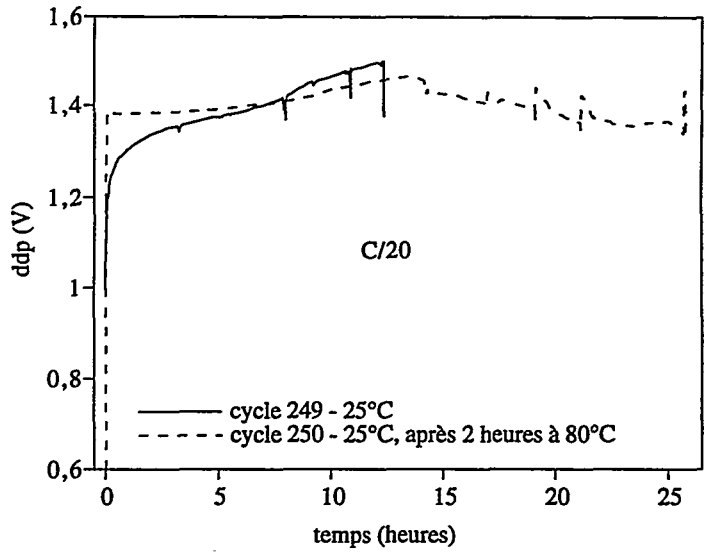


Figure 88 : courbes de charge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 pour deux cycles consécutifs entrecoupés d'un séjour à 80°C.

La figure 89 présente l'examen de la capacité en charge et en décharge à différentes températures de travail. Il apparaît que :

- d'un cycle à l'autre, l'augmentation de la température de travail permet d'améliorer la chargeabilité de l'accumulateur, comme en témoigne l'allure de la courbe correspondant à la capacité de charge. Cela peut s'expliquer, comme nous venons de le voir, par le fait qu'une augmentation de la température permet d'améliorer le contact entre l'électrolyte et les électrodes, permettant ainsi d'augmenter la surface de travail des électrodes ;
- le phénomène constaté à température ambiante, à savoir une diminution de la chargeabilité de l'accumulateur au cours de cycles successifs, est aussi observé à 40°C et à 60°C. Ce phénomène semble être accentué à ces températures.

De plus, aucun phénomène d'auto-décharge rapide n'a été constaté à 60°C. Des expériences préliminaires sur des électrodes de nickel avaient d'ailleurs montré que quel que soit le temps de séjour d'une électrode à l'état chargé au contact de l'ESP à 80°C, la capacité restituée par cette électrode en électrolyte liquide était quasiment identique à la capacité chargée à température ambiante dans les mêmes conditions.

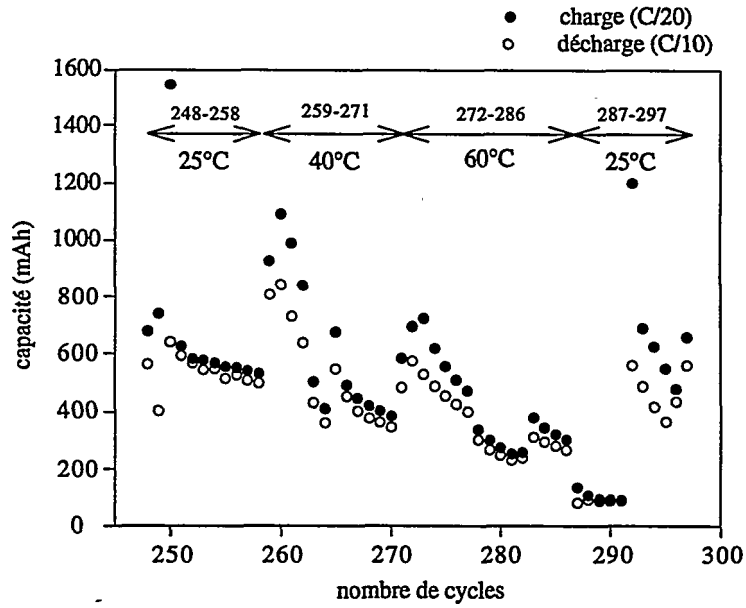


Figure 89 : capacité en charge et en décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 en fonction du nombre de cycles et de la température

(gamme de potentiel : 0,8 V - 1,5 V jusqu'au cycle n°290).

4.4.1.4. Conclusion de l'étude de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10

L'étude du cyclage de l'accumulateur nickel/cadmium à ESP 60/30/10 a permis de vérifier qu'il est possible de faire fonctionner un tel accumulateur en milieu ESP alcalin avec de très bons rendements de décharge (en moyenne 90%) et à des régimes élevés pour un système tout solide (C/10). L'élément a effectué 350 cycles à ce jour et fonctionne toujours au régime C/10 en charge et en décharge. Le tableau 23 présente ses principales caractéristiques, pour cette période de 350 cycles.

Caractéristiques	Valeurs
Capacité théorique	1,7 Ah
Capacité nominale	1,2 Ah
Meilleur régime de charge	C/10
Meilleur régime de décharge	C/10
Résistance interne	en fin de charge : 1,5 Ω en fin de décharge : 3 Ω
Meilleur rendement de décharge	100 %
Durée de vie	> 350 cycles
Capacité efficace	80%

Tableau 23 : principales caractéristiques de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 sur l'ensemble des cycles 1 à 350.

4.4.2. Ni/Cd à ESP 50/50

4.4.2.1. Description de l'élément

Une description de l'élément nickel/cadmium à ESP POE/KOH 50/50, dont l'élaboration est présentée au paragraphe 4.1., est donnée dans le tableau 24. Pour cet élément, il a été possible de disposer d'une électrode de référence en cadmium, qui a permis d'examiner le comportement en cyclage à la fois de l'électrode positive et de l'électrode négative.

Electrodes					
type	matériau	nombre	surface (cm^2)	épaisseur (cm)	capacité surfacique (mAh/cm^2)
Electrode positive	nickel fritté, hydroxyde de nickel	2	1	0,075	30
Electrode négative	cadmium électrodéposé sur tôle perforée en fer nickelé	1	2	0,055	55
Electrode de référence : languette de cadmium					
Séparateur : toile de polyamide non tissé					
Electrolyte : ESP POE/KOH 50/50 (% en masse)					
Capacité théorique de l'élément : 30 mAh (établie à partir du cyclage des électrodes positives en solution de KOH aqueuse)					

Tableau 24 : principales caractéristiques de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50.

4.4.2.2. Comportement de l'accumulateur au cours du cyclage

4.4.2.2.1. ddp - électrode de nickel - électrode de cadmium

La figure 90 présente les courbes caractéristiques de charge-décharge pour l'électrode positive, l'électrode négative et la ddp, obtenues à différents stades du cyclage de l'accumulateur. L'observation des courbes correspondant à l'électrode de nickel et à l'électrode de cadmium montre qu'au début du cyclage, l'électrode limitante, supposée être l'électrode positive, est en fait l'électrode négative (voir figure 90 (a)). Puis, au fur et à mesure du cyclage, cette tendance se modifie, en passant par un état intermédiaire où il est possible de voir l'électrode positive et l'électrode négative fonctionner sur des capacités identiques (figure 90 (b)). Enfin, l'électrode de cadmium cesse d'être l'électrode limitante et le système fonctionne sur la capacité de l'électrode de nickel (figure 90 (c)).

Ce phénomène souligne l'importance de l'interface électrolyte/électrode dans les accumulateurs à ESP. Il démontre que l'imprégnation des électrodes est un phénomène progressif, particulièrement important, qui dépend beaucoup du mode d'élaboration de

l'accumulateur et de sa qualité. Il prouve également qu'un élément cyclant en ESP peut mettre un certain temps avant de fonctionner sur toute sa capacité nominale.

En ce qui concerne l'évolution de la ddp, il est possible de faire les observations suivantes :

- le profil de la courbe de charge est relativement plat, tout comme celui de la courbe de décharge, ce qui a déjà été observé dans le cas de l'élément nickel/cadmium à ESP 60/30/10 ;
- la courbe de charge présente un plateau situé vers 1,5 V en charge et 1,1 V en décharge, pour un régime de cyclage modéré (C/54). La valeur observée en charge est plus élevée que celle qui a été relevée dans le cas de l'accumulateur nickel/cadmium à ESP 60/30/10. On peut penser que la cause essentielle en est une résistance interne plus élevée. La nature de l'ESP pourrait également intervenir, sans que l'on puisse cependant expliquer pourquoi, dans l'état actuel de nos connaissances.

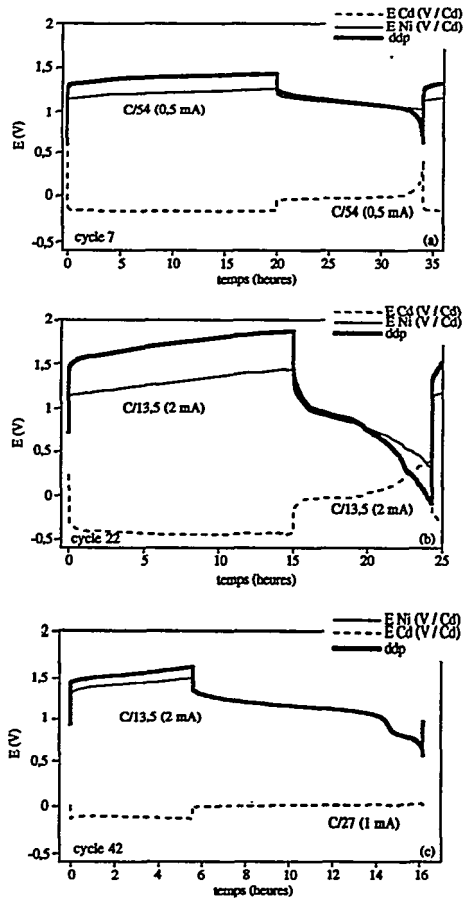


Figure 90 : courbes de charge-décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50 ;

(a) : cycle 7 ; (b) : cycle 22 ; (c) : cycle 42.

4.4.2.2.2. Examen du rendement de décharge au cours du cyclage

Le rendement de décharge, dont l'examen en fonction du nombre de cycles est présenté figure 91, est relativement bon au début du cyclage, puis chute au bout d'une dizaine de cycles. Sa remontée à partir du cycle n°30 intervient à la suite d'une période de repos de l'accumulateur d'environ un mois, à l'issue de laquelle le rendement se maintient autour d'une valeur de 85%, pour un régime de décharge assez élevé de C/13,5.

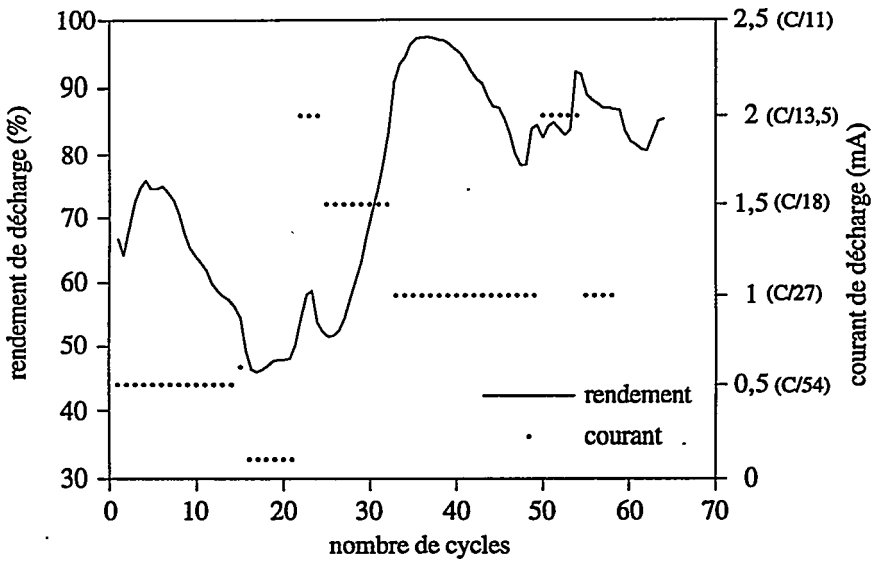


Figure 91 : examen du rendement de décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50 en fonction du nombre de cycles (courbe lissée).

4.4.2.2.3. Examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage

Le taux d'utilisation de la matière active, dont l'examen en fonction du nombre de cycles est présenté sur la figure 92, augmente assez rapidement au début du cyclage, pour chuter à nouveau au bout d'environ 20 cycles. Sa valeur augmente à nouveau à l'issue de la période de repos évoquée précédemment, pour se maintenir à une valeur très moyenne de 30% environ.

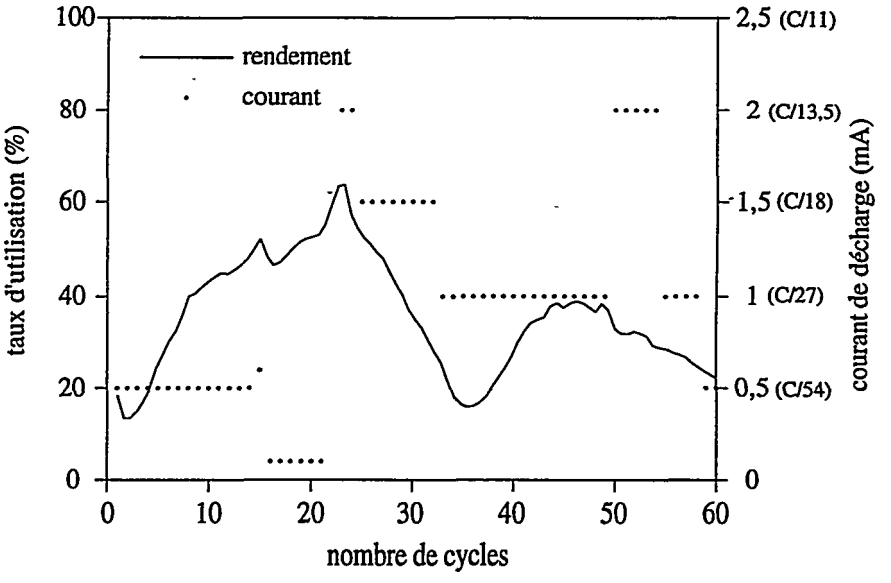


Figure 92 : examen du taux d'utilisation de la matière active de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50 en fonction du nombre de cycles (courbe lissée).

4.4.2.3. Conclusion de l'étude de l'élément nickel/cadmium à ESP 50/50

Les résultats concernant le cyclage d'un petit accumulateur nickel/cadmium à ESP 50/50 montrent donc qu'il est possible de faire fonctionner ces électrodes dans un ESP POE/KOH anhydre très conducteur, avec de très bons rendements de décharge et à des régimes relativement élevés. La capacité efficace est relativement bonne, mais cependant inférieure à celle que nous avions obtenue pour l'élément nickel/cadmium à ESP 60/30/10. Les principales caractéristiques de l'élément sont présentées dans le tableau 25.

Caractéristiques	Valeurs
Capacité théorique	30 mAh
Capacité nominale	27 mAh
Meilleur régime de charge	C/9
Meilleur régime de décharge	C/13,5
Meilleur rendement de décharge	100 %
Durée de vie	> 64 cycles
Capacité efficace	65%

Tableau 25 : principales caractéristiques de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50 sur l'ensemble des cycles 1 à 64.

4.5. Etude d'accumulateurs Ni/Zn à ESP 60/30/10

Comme nous l'avons déjà évoqué, de nombreuses études ont été engagées depuis plusieurs années pour tenter d'améliorer la cyclabilité de l'électrode de zinc en milieu alcalin (voir chapitre 1). Rappelons que ces travaux ont pour but de :

- diminuer la solubilité des produits d'oxydation du zinc (zincates) dans l'électrolyte : utilisation de $Ca(OH)_2$, emploi d'électrolytes mixtes ;
- minimiser le phénomène de changement de forme de l'électrode de zinc au cours du cyclage : utilisation de $Ca(OH)_2$, Bi_2O_3 ;
- supprimer le phénomène de dégagement d'hydrogène sur l'électrode de zinc : utilisation d'oxydes ou hydroxydes à surtension d'hydrogène élevée tels que PbO, CdO, SnO_2, Tl_2O_3, $In(OH)_3$.. ;
- limiter voire éviter la formation et la croissance des dendrites : utilisation des additifs précédemment cités, ainsi que de nouveaux types de séparateurs.

Notre laboratoire a proposé une alternative aux électrolytes liquides alcalins : les ESP à base de POE, KOH et H_2O. Ce choix est basé sur l'hypothèse que les zincates pourraient être moins solubles dans cet électrolyte que dans son homologue liquide. En effet, un tel milieu pourrait empêcher la progression dendritique et le changement de forme de l'électrode de zinc puisqu'il n'y a pas de convection en son sein. On pourrait alors espérer obtenir une électrode de zinc de seconde génération, présentant une meilleure cyclabilité.

Une étude effectuée dans notre laboratoire a montré qu'il est possible de faire fonctionner un élément nickel/zinc en ESP POE, KOH et H_2O de composition 60/30/10, en partant d'une électrode négative surcapacitive à base de zinc métallique ne contenant aucun additif. Les résultats correspondants ont montré de bons rendements de décharge (jusqu'à 87%) sans observation de phénomène dendritique durant environ 50 cycles [42].

Dans le but d'approfondir l'étude de la cyclabilité du zinc dans le milieu ESP POE, KOH et H_2O, nous avons préparé d'autres éléments, en partant d'une électrode négative à base d'oxyde de zinc. Il s'agissait en effet de vérifier s'il était possible de charger une telle électrode en milieu ESP. Plusieurs compositions d'électrode ont été préparées, à l'aide de différents mélanges d'additifs connus pour améliorer le fonctionnement de l'électrode de zinc en électrolyte liquide. Rappelons d'ailleurs que la littérature rapporte peu d'études concernant le cyclage d'éléments combinant plusieurs additifs connus pour améliorer la durée de vie de l'électrode de zinc de manière individuelle.

4.5.1. Description des éléments

Les éléments nickel/zinc à ESP 60/30/10 présentés ici ont tous été élaborés suivant le mode présenté au paragraphe 4.1, qui met en jeu l'ESP à l'état de poudre. Ils sont composés d'une électrode négative et d'une électrode positive, dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 26.

Electrodes					
type	matériau	nombre	surface (cm^2)	épaisseur (cm)	capacité surfacique (mAh/cm^2)
Electrode positive	hydroxyde de nickel empâté sur mousse de nickel	1	15,9	0,1	40
Electrode négative	pâte à base d'oxyde de zinc déposée sur collecteur en acier inox cadmié	1	15,9	0,1	entre 97,5 et 121,5 suivant les éléments
Séparateur : toile de polyamide non tissé					
Electrolyte : ESP POE/KOH/H_2O 60/30/10 (% en masse)					
Capacité théorique de l'élément : 640 mAh (établie à partir du cyclage des électrodes positives en solution de KOH aqueuse)					

Tableau 26 : description des éléments Ni/Zn à ESP 60/30/10.

La nature et les quantités respectives des matériaux de base de l'électrode négative sont rassemblées dans le tableau 27, pour chaque élément nickel/zinc préparé. Outre la composition de l'électrode de zinc, divers paramètres différencient ces six éléments.

Ces différences peuvent tout d'abord résider dans le mode de préparation de l'électrode de zinc. Ainsi, contrairement à l'élément n°2, l'électrode de zinc de l'élément n°3 est une "pâte homogène", c'est-à-dire que ses différents constituants sont mélangés dans un broyeur avant l'incorporation du PTFE. Il est à noter que l'électrode négative de l'élément n°4 est également une pâte homogène.
De plus, les éléments n°5 et n°6 ont été préparés dans des conditions dites "propres", afin d'éviter au maximum la pollution de l'électrode négative par le fer pouvant entrer dans la composition du matériel utilisé. Une telle opération consiste à utiliser de préférence du matériel en plastique (poly(propylène) ou poly(éthylène)) pour la préparation des différents constituants des éléments et à protéger le matériel en acier inox par du ruban de PTFE par exemple. De plus, l'ESP qui recouvre les électrodes ne pouvant être réduit à l'état de poudre dans le broyeur normalement utilisé à cet effet (dont les pales sont en acier inox), une poudre moins fine est donc préparée à l'aide d'un mortier en verre.
Le dernier paramètre qui différencie certains des éléments préparés est la quantité d'ESP imprégnant le séparateur et recouvrant les électrodes. Nous avons voulu vérifier si ce paramètre pouvait avoir un quelconque effet sur le fonctionnement des accumulateurs. Ainsi, les électrodes et le séparateur de l'élément n°5 contiennent une quantité d'ESP environ 1,5 fois moins élevée que dans le cas de l'élément n°6.

Composition (% en masse)	Elément 1	Elément 2	Elément 3	Elément 4	Elément 5	Elément 6
ZnO (Prolabo)	69,4	76,53	76,53	66,3	68	68
CdO (Wiaux)	11,22	12,25	12,25	13,3	11	11
Methocel (Fluka)	1,02	1,02	1,02	1,02	1	1
PTFE (Dupont de Nemours - solution dans l'eau)	3,06	3,06	3,06	3,12	5	5
$Ca(OH)_2$ (Aldrich)	15,3	-	-	13,3	15	15
C (Cabot)	-	5,1	5,1	1,63	-	-
PbO (Prolabo)	-	2,04	2,04	1,33	-	-

Tableau 27 : composition de l'électrode de zinc pour les six éléments Ni/Zn à ESP 60/30/10.

4.5.2. Etude des éléments n°1 à n°4

4.5.2.1. Procédure de cyclage

Au début de l'étude, les quatre éléments ont d'abord été soumis à différentes conditions de cyclage durant une période préliminaire que nous avons appelée "période de formation". Cette période est délicate et peut être longue, du fait que l'on travaille en ESP. En effet, dans des éléments "tout solide" tels que ceux que nous étudions, le processus de mouillage des électrodes par l'ESP est très progressif et s'améliore généralement avec le cyclage. La période de formation fournit des informations concernant le comportement en cyclage des accumulateurs et permet d'établir des conditions de cyclage appropriées.

Le processus de charge doit être progressif, afin d'éviter une surcharge des éléments au début de leur cyclage. Ainsi, il convient de charger en moyenne 1,5 à 2 fois l'équivalent de la capacité déchargée lors du cycle précédent.

Les conditions choisies pour le cyclage des quatre éléments sont données dans le tableau 28.

Element n°	Gamme de potentiel (V)	Régime de charge*	Régime de décharge
1	1,4 - 1,975	C/10,8 jusqu'à C/2,15	C/10,8 jusqu'à C/2,7
2	1,4 - 1,975	C/10,4 jusqu'à C/2,6	C/10,4 jusqu'à C/3,25
3	1,4 - 2,2	C/10,9 jusqu'à C/2,7	C/10,9 jusqu'à C/2,2
4	1,4 - 2,2	C/21,3 jusqu'à C/2,13	C/10,6 jusqu'à C/2,65

Tableau 28 : conditions de cyclage des éléments n°1 à n°4.

(* : établi par rapport à la capacité nominale de chaque élément).

La gamme de potentiel appropriée pour assurer la charge et la décharge du zinc semble être 1,4 V - 1,975 V à 2,2 V (suivant la composition de l'élément). La limite inférieure de 1,4 V correspond au potentiel de fin de décharge du zinc, potentiel qui est plus élevé que celui du cadmium (voir figure 93). La limite supérieure, comprise entre 1,975 V et 2,2 V est un compromis entre deux phénomènes observés pour des valeurs de potentiels déterminées :

- 1,8 V, qui est la valeur minimale à dépasser pour assurer la charge de l'oxyde de zinc ;

- 1,975 V à 2,2 V, qui est la gamme de potentiel au-delà de laquelle un dégagement d'oxygène peut se produire et endommager l'élément.

Nous avons choisi de ne pas faire travailler la fraction de cadmium contenue dans l'électrode négative, afin d'éviter toute déformation de l'électrode que pourrait entraîner sa charge et sa décharge. La décharge de l'accumulateur est donc arrêtée à 1,4 V.

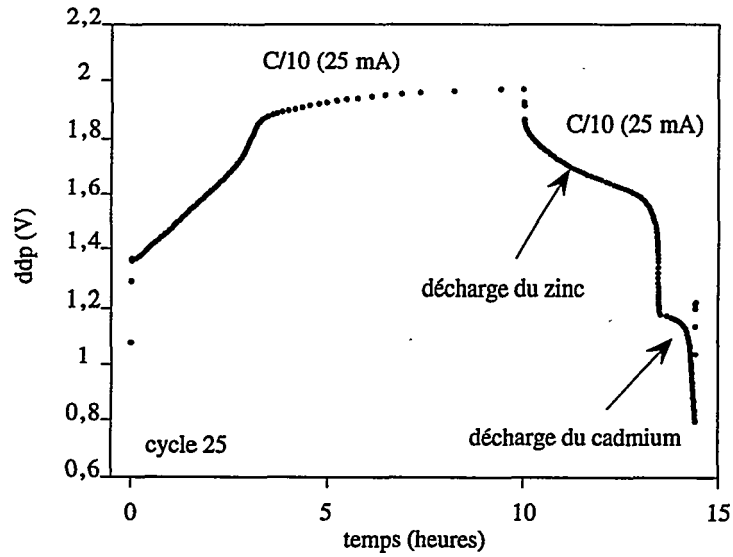


Figure 93: courbe de charge-décharge pour un élément Ni/Zn à ESP 60/30/10 (élément n°2) (décharge totale de l'électrode négative).

4.5.2.2. Résultats

4.5.2.2.1. Evolution de la ddp en charge et en décharge

La figure 94 présente un exemple de courbe de charge-décharge typiquement obtenue durant la première moitié de la vie d'un élément nickel/zinc à ESP 60/30/10. On y observe que :

- la tension moyenne en charge est d'environ 1,9 V ;
- la tension moyenne en décharge est d'environ 1,6 V et il y a un signal de fin de décharge très net aux alentours de 1,4 V.

Il est à noter que même dans des conditions de surcharge, il n'a jamais été possible de mettre en évidence un signal de fin de charge.

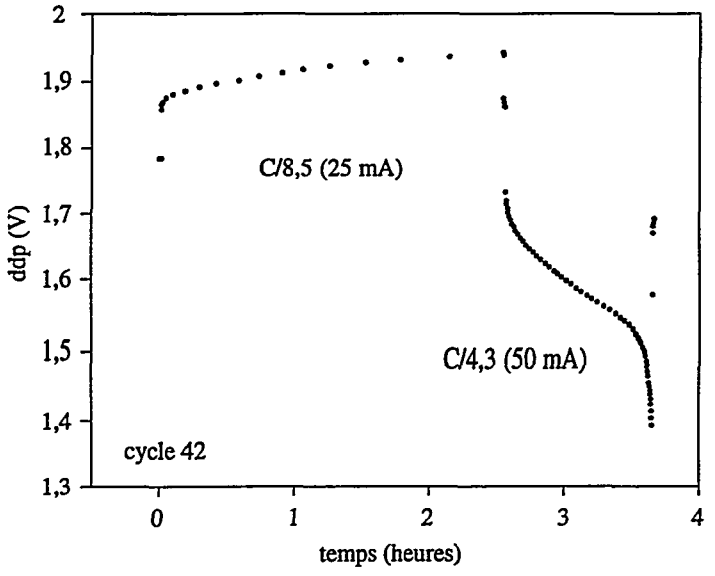


Figure 94 : courbe de charge-décharge typiquement obtenue pour un élément Ni/Zn à ESP 60/30/10 (élément n°1) dans la première moitié de sa vie.

Cependant, au cours de la seconde moitié de la vie des éléments, le comportement en charge devient quelque peu différent, comme le montre la figure 95. En effet, au bout d'un certain temps de charge, qui peut être variable suivant les éléments, on observe des oscillations de la ddp.

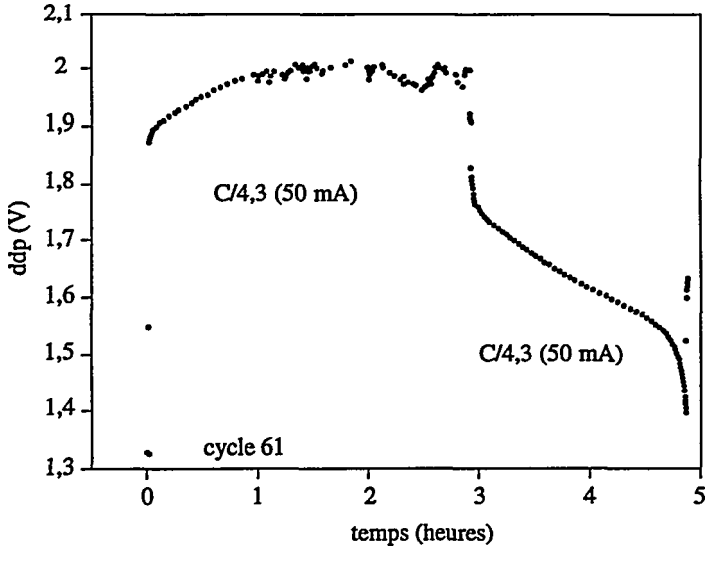


Figure 95 : courbe de charge-décharge typiquement obtenue pour un élément Ni/Zn à ESP 60/30/10 (élément n°1) dans la seconde moitié de sa vie.

Un tel phénomène a déjà été observé par JORNÉ et coll. pour un élément nickel/zinc comportant une électrode négative à base de ZnO et PbO et fonctionnant dans un électrolyte liquide (solution aqueuse de KOH 6,8 M + LiOH 0,6 M) [16]. L'interprétation fournie pour expliquer ces oscillations du potentiel en charge au moment où l'électrode de zinc est à moitié chargée est la suivante : il est possible que durant la période de formation de l'élément, certaines régions de l'électrode de zinc se chargent préférentiellement à d'autres. Cela pourrait induire un changement de la surface réelle de travail et de la conductivité électronique de l'électrode, changement qui pourrait perdurer au cours du cyclage. JORNÉ et coll. montrent que la réduction du ZnO en Zn durant la charge se fait préférentiellement sur les bords de l'électrode alors qu'en décharge, une tendance inverse est observée puisque l'oxyde de zinc s'étend du centre vers les bords de l'électrode. L'oscillation du potentiel en charge indique donc que l'état de charge de l'électrode n'est pas homogène. L'électrode se présente sous plusieurs états et le potentiel oscille entre l'état chargé Zn et l'état déchargé ZnO.
Il est donc important de pratiquer une formation uniforme de l'ensemble de l'électrode, si possible en pratiquant une première charge rapide, afin d'assurer que le changement structural résultant de la charge et de la décharge du zinc soit bien uniforme.

Dans notre cas, il est difficile voire impossible de pratiquer une première charge à régime élevé. Au début de sa vie, l'élément est trop résistant pour supporter des densités de courant importantes. Il se peut donc que nous soyons en présence d'un phénomène identique à celui observé par JORNÉ et coll. et que l'électrode de zinc ne travaille pas de façon uniforme durant son cyclage en ESP.

4.5.2.2.2. Examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage

L'examen du taux d'utilisation de la matière active en fonction du cyclage est présenté figure 96, pour les quatre éléments nickel/zinc n°1 à n°4. D'une manière générale, la valeur de ce taux augmente très rapidement au tout début du cyclage des accumulateurs, pour décroître ensuite régulièrement jusqu'à une valeur minimale signalant la fin de la vie des éléments.

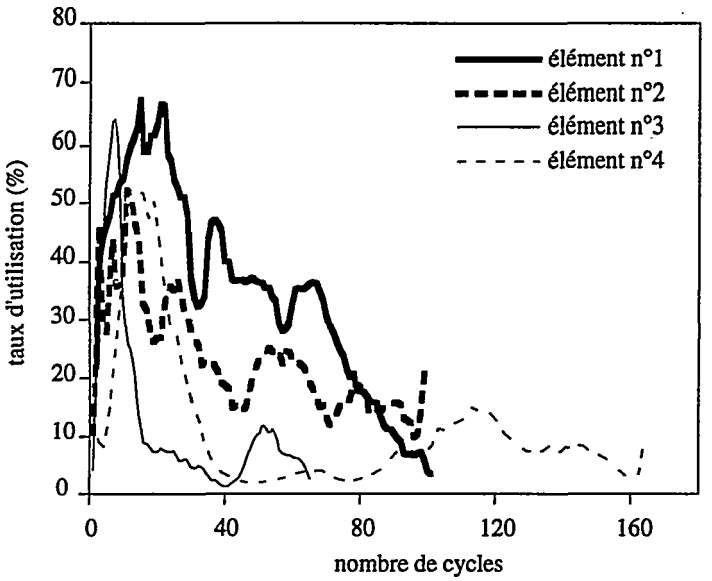


Figure 96 : examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage des éléments Ni/Zn n°1 à n°4 (courbes lissées).

Le tableau 29 présente les valeurs de la capacité maximale obtenue en décharge pour les éléments n°1 à n°4. La capacité obtenue en décharge représente généralement 30% à 40% en moyenne de la capacité théorique, sauf pour l'élément n°3, dont l'électrode négative est une pâte homogène. Il apparaît ainsi difficile d'obtenir, en décharge en milieu ESP, plus de 40% de la capacité théorique de l'élément et cela quelle que soit la capacité chargée, comme le montre la figure 97.

Référence de l'élément	Capacité maximale obtenue en décharge (mAh) (capacité nominale)	cycle n°	% de la capacité théorique
n°1	215	15	≈ 34
n°2	260	11	≈ 40
n°3	110	7	≈ 20
n°3	215	11	≈ 34

Tableau 29 : capacité maximale obtenue en décharge pour les éléments Ni/Zn n°1 à n°4.

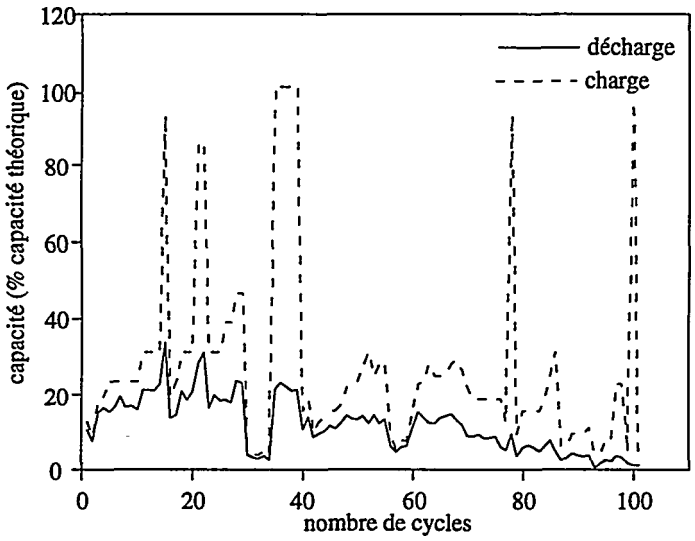


Figure 97 : capacité en charge et en décharge au cours du cyclage de l'élément nickel/zinc n°1.

4.5.2.2.3. Examen du rendement de décharge en fonction de la capacité de charge au cours du cyclage

A titre d'exemple, la figure 98 montre le comportement en cyclage de l'élément n°1. Le rendement de décharge, initialement d'une valeur de 80%, diminue progressivement jusqu'à une valeur de 20% en fin de vie de l'élément. On observe également que sa variation est liée à celle de la capacité chargée.

En effet, une augmentation de la capacité chargée s'accompagne d'une diminution du rendement de décharge. Ce phénomène est observé pour tous les éléments nickel/zinc étudiés et pourrait traduire l'existence d'un phénomène d'auto-décharge dont la cause n'est pas réellement identifiée. Une hypothèse sera cependant proposée dans un prochain paragraphe. L'existence d'un phénomène d'auto-décharge est renforcée par le fait que l'utilisation d'un courant de charge plus élevé permet d'augmenter de manière significative la valeur du rendement de décharge. Il est sans doute nécessaire de travailler à une valeur de courant supérieure à la valeur du courant d'auto-décharge, que nous avons évaluée comme étant comprise entre 15 mA et 20 mA pour l'ensemble des éléments n°1 à n°4.

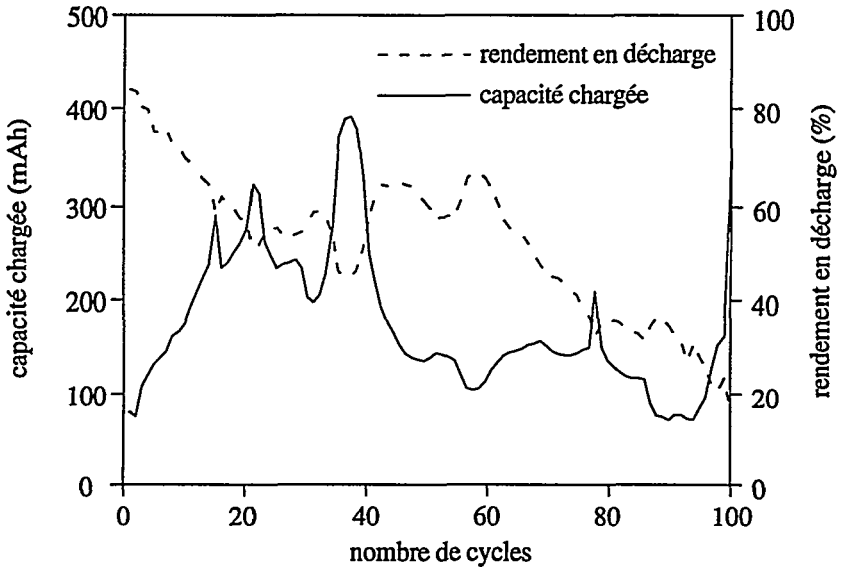


Figure 98 : comportement en cyclage de l'élément n°1 (courbes lissées).

La figure 99 montre l'examen du rendement de décharge en fonction du nombre de cycles pour les éléments n°1 à n°4. Sur une période commune de cyclage, les valeurs du rendement de décharge peuvent être classées de la façon suivante :

élément n°1 > élément n°2 > élément n°4 > élément n°3

Il est à noter que la même tendance a été observée pour le même type d'éléments cyclant en électrolyte liquide.
Les meilleurs rendements en décharge sont obtenus dans une gamme de 50% à 70% pour l'élément n°1, dont l'électrode négative contient de l'hydroxyde de calcium. Il semble donc que, comme c'est le cas en électrolyte liquide, l'addition de ce composé ait un effet bénéfique sur le cyclage de l'électrode de zinc.

Pour deux compositions identiques (élément n°2 et n°3), l'homogénéisation des composants de l'électrode négative ne semble pas avoir d'effet bénéfique sur le rendement de décharge. De la même façon, le mélange de tous les composants qui sont utilisés séparément pour les éléments n°1, n°2 et n°3, conduit à de faibles valeurs de rendement de décharge (élément n°4).

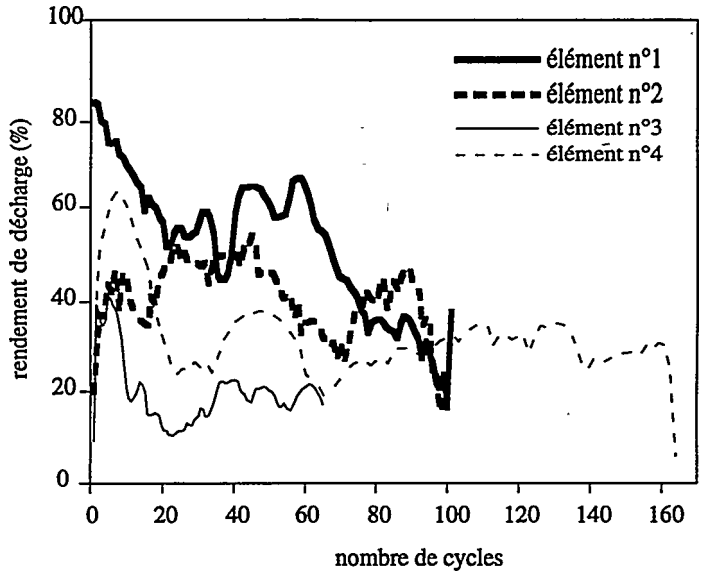


Figure 99 : examen du rendement de décharge en fonction du nombre de cycles pour les éléments nickel/zinc n°1 à n°4 (courbes lissées).

La figure 100 présente l'examen de la capacité obtenue en décharge au cours du cyclage des éléments nickel/zinc n°1 à n°4. La tendance générale est une augmentation relativement rapide de ce paramètre durant les dix premiers cycles, puis une diminution plus ou moins rapide au cours des cycles suivants. C'est pour l'élément n°1 que la diminution est la plus douce et la plus régulière. On considère que les accumulateurs arrivent en fin de cyclage lorsque leur capacité en décharge est inférieure à environ 10% de leur capacité nominale. La durée de vie des quatre éléments a donc été évaluée à :

- environ 90 cycles pour l'élément n°1 ;
- environ 95 cycles pour l'élément n°2 ;
- environ 40 cycles pour l'élément n°3 ;
- environ 35 cycles pour l'élément n°4.

L'élément n°1 a été démonté à l'issue de son cyclage et l'électrode de nickel et l'électrode de zinc ont été examinées. Cet examen a permis de faire les observations suivantes :

- il n'y avait pas de court-circuit ni de traces de croissances dendritiques au sein de l'élément ;
- l'électrode de nickel présentait un aspect normal et n'avait visiblement pas été "polluée" par du zinc. Cependant, aucune analyse chimique n'a été effectuée pour confirmer une telle observation ;

- l'électrode de zinc présentait également un aspect homogène, sans trace de dendrites ni changement de forme apparents.

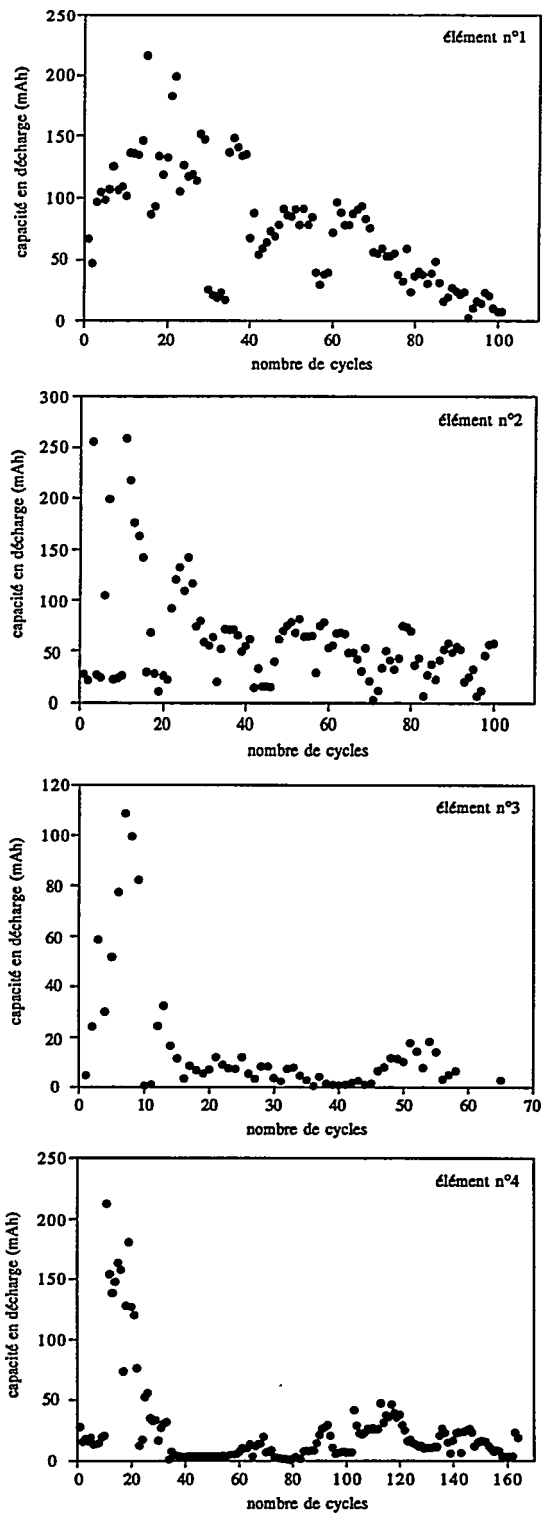


Figure 100 : examen de la capacité obtenue en décharge pour les éléments Ni/Zn n°1 à 4 au cours du cyclage.

Les résultats obtenus pour l'élément n°1 montrent qu'il est possible d'obtenir des rendements en décharge situés aux alentours de 70 % en début de vie de l'accumulateur. Cependant, un phénomène d'auto-décharge existe et la cause réelle en est encore inconnue. Une hypothèse probable serait la présence d'une impureté au niveau de l'électrode de zinc, par exemple le fer, qui malgré la présence de l'oxyde de cadmium, diminuerait sa surtension d'hydrogène et provoquerait sa corrosion ainsi qu'un dégagement gazeux.

De plus, l'observation des différents constituants de l'élément n°1 à l'issue de son démontage écarte les hypothèses d'une migration du zinc vers l'électrode positive, d'un changement de forme de l'électrode de zinc et d'une mise en court-circuit par croissance dendritique. La défection de l'élément pourrait-elle s'expliquer par un manque de conducteur ionique ?

Afin de tenter d'apporter une réponse à ces questions, nous avons élaboré deux nouveaux éléments, l'élément n°5 et l'élément n°6. Pour ces deux éléments, nous avons choisi une composition de l'électrode négative sensiblement identique (à la teneur en PTFE près) à celle de l'élément n°1, qui a donné les résultats en cyclage les plus satisfaisants. De plus, ces éléments ont été préparés dans des conditions "propres" et en faisant varier le taux d'ESP imprégnant les électrodes et le séparateur (voir paragraphe 4.5.1.).

4.5.3. Résultats obtenus avec les éléments n°5 et n°6 - Comparaison avec les éléments n°1 à n°4.

4.5.3.1. Examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage

La figure 101 présente l'examen du taux d'utilisation de la matière active en fonction du nombre de cycles, pour les éléments nickel/zinc n°5 et n°6. On constate, pour les deux éléments, une augmentation très progressive de ce paramètre durant les 15 premiers cycles, jusqu'à un maximum. En effet, pour chacun de ces cycles, il a été possible de charger régulièrement 1,5 à 2 fois la capacité restituée au cycle précédent. Pour l'élément n°5, la valeur du taux d'utilisation de la matière active diminue à nouveau pour se maintenir à une valeur d'environ 50%. En revanche, elle passe par un optimum pour l'élément n°6, puisqu'après un maximum pour le cycle n°15, elle chute à nouveau, régulièrement, jusqu'à une valeur de 20% environ.

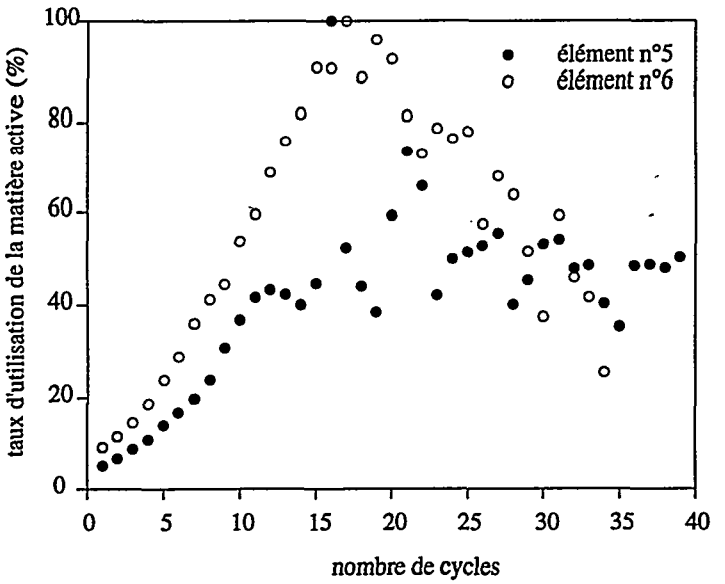


Figure 101 : examen du taux d'utilisation de la matière active en fonction du nombre de cycles pour les éléments Ni/Zn n°5 et n°6.

4.5.3.2. Examen du rendement de décharge en fonction de la capacité de charge au cours du cyclage

La figure 102 illustre le comportement en cyclage de l'élément n°5. On observe à nouveau, comme dans le cas des éléments n°1 à n°4, qu'une augmentation de la capacité chargée provoque une diminution du rendement de décharge. Le même phénomène est observé pour l'élément n°6. Il semble donc que les précautions prises pour la préparation de ces deux éléments n'éliminent pas le phénomène d'auto-décharge.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est difficile de donner une autre interprétation que celle proposée précédemment pour expliquer le phénomène d'auto-décharge du zinc. Une meilleure connaissance de la réactivité du zinc vis-à-vis de l'ESP 60/30/10 serait nécessaire.

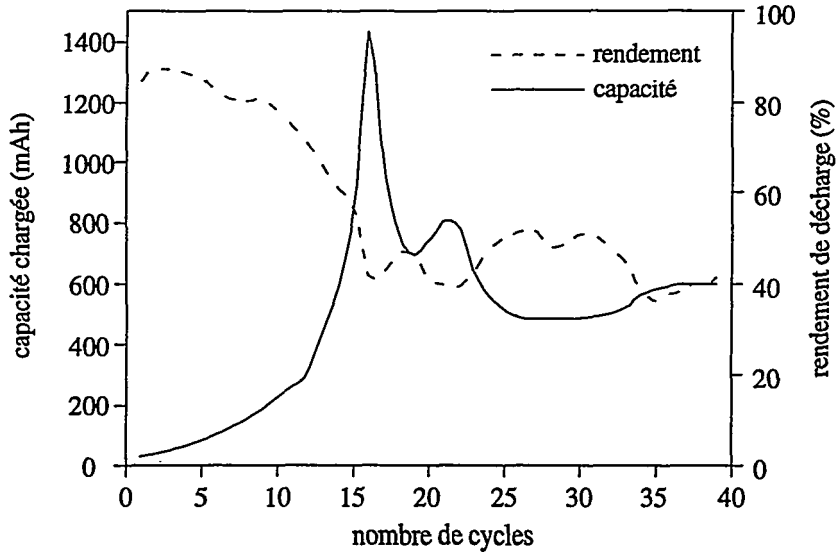


Figure 102 : examen de la capacité chargée et du rendement de décharge de l'élément Ni/Zn n°5 en fonction du nombre de cycles (courbes lissées).

4.5.3.3. Caractéristiques des éléments nickel/zinc n°1 à n°6

Le tableau 30 rassemble l'ensemble des caractéristiques obtenues lors du cyclage des éléments nickel/zinc n°1 à n°6. Il montre que la composition de l'électrode de zinc qui fournit les meilleurs résultats tant au niveau de la cyclabilité que de l'efficacité semble être celle qui contient de l'hydroxyde de calcium. Les régimes de décharge que peuvent supporter les éléments sont relativement élevés pour des systèmes tout solide. L'utilisation d'un film fin d'ESP (élément n°5) permet d'obtenir une valeur de capacité nominale très proche de la valeur de la capacité théorique. Dans tous les cas, la cyclabilité des éléments est nettement meilleure que celle que l'on aurait obtenue en travaillant dans les mêmes conditions en électrolyte liquide. L'élément n°5 continue de cycler et sa capacité en décharge se maintient aux alentours de 250 mAh.

Caractéristiques	élément n°1	élément n°2	élément n°3	élément n°4	élément n°5	élément n°6
Capacité théorique	640 mAh	640 mAh	640 mAh	640 mAh	640 mAh	640 mAh
Capacité nominale	215 mAh	260 mAh	110 mAh	215 mAh	495 mAh	255 mAh
Meilleur régime de charge	C/2,15	C/2,6	C/2,75	C/2,15	C/8,25	C/4,25
Meilleur régime de décharge	C/2,7	C/3,25	C/2,2	C/2,7	C/8,25	C/4,25
Durée de vie (cycles)	~ 90	~ 95	~ 40	~ 35	> 40	~ 35
Meilleur rendement de décharge	86%	74%	51%	74%	88%	85%
Capacité efficace	45%	35%	22%	25%	43%	42%

Tableau 30 : caractéristiques des éléments Ni/Zn n°1 à n°6 à l'issue de leur cyclage.

4.5.4. Conclusion de l'étude du cyclage d'éléments nickel/zinc à ESP 60/30/10

L'étude du cyclage d'éléments nickel/zinc à ESP 60/30/10 a montré qu'il est non seulement possible de réduire l'oxyde de zinc en zinc dans un milieu ESP, mais aussi de pratiquer l'oxydation du zinc en oxyde de zinc et cela sur plusieurs dizaines de cycles consécutifs. L'incorporation de $Ca(OH)_2$ à l'électrode de zinc semble améliorer les performances de tels éléments. Toutes les études ont montré l'absence de dendrites et de changement de forme de l'électrode de zinc au sein des éléments. Leur durée de vie semble être limitée par une diminution, plus ou moins progressive suivant les cas, de leur capacité en décharge, sans pour autant qu'une explication ait été trouvée. Un phénomène d'auto-décharge du zinc existe, mais les causes n'en ont pas encore été identifiées. Il est cependant remarquable de constater qu'une telle cyclabilité des éléments étudiés n'existerait pas en milieu liquide.

L'utilisation des ESP est prometteuse car elle permet visiblement de s'affranchir de certains problèmes rencontrés en électrolyte liquide tels que le changement de forme de l'électrode de zinc et la croissance dendritique, pour autant que l'on puisse maîtriser l'élaboration des accumulateurs et la formation de leurs électrodes, qui sont des éléments cruciaux pour un bon fonctionnement ultérieur.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les recherches menées depuis environ 20 ans dans le domaine des ESP à base de POE ont abouti à la synthèse et à la caractérisation de nombreux systèmes POE-sels dont la conductivité à température ambiante excède rarement 10^{-6} S/cm, pour autant que le POE ne soit pas modifié. De plus, les performances d'ores et déjà rapportées concernant le cyclage d'accumulateurs mettant en jeu des ESP concernent surtout le cas du lithium. Notre travail comportait deux objectifs principaux qui étaient d'une part, la caractérisation d'une nouvelle famille d'ESP à base de POE, KOH et H_2O et d'autre part, l'étude de la cyclabilité d'accumulateurs à électrode positive de nickel mettant en jeu ces mêmes ESP. L'originalité de notre démarche repose donc sur la nature même des ESP que nous avons étudiés, notamment au niveau de leur composition qui dans certains cas, comporte une certaine fraction d'eau. A notre connaissance, aucune étude concernant ce type de composition n'avait été rapportée jusqu'ici.

Une étude détaillée de la structure des ESP à base de POE, KOH et H_2O a été menée, au moyen de diverses techniques d'analyse telles que la DSC, l'ATG, la diffraction des RX, la GPC et la microscopie optique. L'ensemble des résultats obtenus a permis de mettre en évidence, pour certaines compositions, l'existence d'un complexe mettant en jeu le POE, la potasse et l'eau. Il a été clairement montré que la formation de ce complexe dépend de la valeur du rapport molaire O/K, pour une teneur en eau donnée. De la même façon, certaines compositions anhydres comportent également un complexe POE-KOH, mais il est toutefois vraisemblable que sa nature diffère de celle du complexe évoqué précédemment.

Les analyses thermiques des ESP ont montré que la température de fusion du complexe est supérieure à la température de fusion du POE pur et ce d'autant plus que la teneur en potasse de l'ESP est élevée. Les ESP paraissent stables jusqu'à 280 °C en atmosphère non oxydante, quelle que soit leur composition. Au-delà de cette température, ils se décomposent, par coupure de chaîne du POE, selon un mécanisme plus ou moins compliqué suivant qu'ils contiennent ou non un complexe.

L'examen de la cristallinité des ESP indique que les complexes précédemment cités se forment préférentiellement dans la phase amorphe du POE. Dans le cas des compositions comportant de l'eau, le complexe POE-KOH-H_2O semble exister sous deux formes différentes, suivant la température. Les analyses thermiques pratiquées sur ces compositions ont permis d'établir un diagramme de phases schématique pour les compositions d'ESP comportant de l'eau. Enfin, l'ensemble des analyses pratiquées a permis de proposer un modèle structural mettant en évidence la nature polyphasique des ESP à base de POE, KOH et H_2O.

La poursuite de la caractérisation des ESP à base de POE, KOH et H_2O a consisté à examiner leur comportement conducteur en fonction de la température. La conduite de cette étude, effectuée grâce à la méthode de l'impédance complexe, s'est révélée difficile en raison de l'instabilité dans notre milieu ESP des matériaux d'électrodes dont nous disposions. En conséquence, cette étude a souffert de l'existence d'un processus faradique parasite empêchant une détermination précise de la résistance des ESP et de la dispersion des valeurs de conductivité obtenues pour une même composition. Pour ces raisons, il ne nous a pas été possible de faire d'étude systématique de la conductivité des ESP en fonction de la composition, comme nous aurions souhaité le faire.

Malgré ces difficultés, nous avons pu montrer que certaines compositions présentent une valeur de conductivité à température ambiante très élevée pour le type d'ESP étudié, ce qui confirme l'originalité et l'intérêt de notre famille d'ESP. A titre d'exemple, cette valeur est de 5.10^{-4} S/cm en moyenne pour une composition POE/KOH/H_2O 60/30/10 et peut même atteindre 10^{-3} S/cm dans le cas d'un composition anhydre 50/50.

La poursuite de l'étude électrochimique de nos ESP prévoyait l'identification des porteurs de charge et la détermination de leur nombre de transport ionique. Des difficultés du même ordre que celles que nous avons évoquées ci-dessus ont rendu une telle étude impossible à mener par les méthodes couramment utilisées dans le cas des ESP (impédance complexe couplée à la polarisation intentiostatique). Les contraintes de temps et d'organisation de notre travail nous ont seulement permis d'effectuer un essai basé sur le principe de la méthode de Hitthorf. Les résultats de cet essai ont montré que l'ESP de composition 60/30/10 était un conducteur majoritairement anionique.

L'aboutissement de notre travail a consisté, à titre d'application, à élaborer et à examiner la cyclabilité d'accumulateurs mettant en jeu les ESP à base de POE, KOH et H_2O. Nous avons choisi de travailler sur des systèmes nickel/cadmium et nickel/zinc, avec deux compositions d'ESP présentant une bonne conductivité ionique à température ambiante. Nos objectifs étaient principalement :

- de vérifier s'il était possible de faire cycler l'accumulateur nickel/cadmium en milieu alcalin ESP, sachant qu'il se comporte très bien en milieu alcalin liquide ;
- de faire fonctionner un accumulateur nickel/zinc en partant de son état déchargé (oxyde de zinc) dans nos ESP à base de POE, KOH et H_2O, sachant qu'il a déjà été montré qu'un tel accumulateur fonctionne lorsqu'il est monté à l'état chargé (zinc métallique).

Nos résultats concernant l'accumulateur nickel/cadmium montrent sans ambiguïté qu'à la fois l'électrode de nickel et l'électrode de cadmium fonctionnent de manière satisfaisante dans les ESP POE/KOH/H_2O 60/30/10. Les régimes de décharge employés pour les éléments concernés sont très satisfaisants (jusqu'à C/10) compte tenu de leur caractère "tout solide".

L'application des ESP POE/KOH/H_2O 60/30/10 au fonctionnement de l'accumulateur nickel/zinc s'est avérée avantageuse. Nous avons en effet réussi à charger et à décharger, dans ce milieu, une électrode négative à base d'oxyde de zinc et cela un grand nombre de fois pour certains éléments. L'examen du fonctionnement des éléments étudiés a souligné l'intérêt de nos ESP, puisque aucun phénomène de croissance dendritique et de changement de forme de l'électrode de zinc n'a été mis en évidence. L'étude de diverses compositions d'électrode négative a permis d'aboutir à de meilleurs résultats avec les compositions contenant de l'hydroxyde de calcium. Cependant, un problème d'auto-décharge semble apparaître lors du cyclage des éléments nickel/zinc en milieu ESP.

Cette ultime étude à caractère applicatif a souligné l'importance extrême de la qualité de l'interface électrolyte/électrode, dans le cas des ESP. Ainsi, la bonne maîtrise de la technologie de fabrication des éléments à ESP est une part tout aussi importante que la qualité de l'électrolyte et des électrodes, dans le bon fonctionnement d'un générateur électrochimique.

Les informations apportées par notre travail démontrent clairement le caractère avantageux et prometteur des ESP à base de POE, KOH et H_2O, ainsi que certains problèmes rencontrés lors de leur étude et de leur utilisation. Ces deux aspects antagonistes conduisent donc à de multiples perpectives de travail, tant en ce qui concerne l'ESP en lui-même, que les accumulateurs le mettant en jeu.

Ainsi, l'étude du comportement conducteur des ESP en fonction de la température mérite d'être poursuivie. Il conviendrait notamment de déterminer l'origine du processus faradique parasite qui a entravé la détermination de la conductivité des ESP. De plus, il faudrait trouver un matériau d'électrode mieux adapté à la mesure de la conductivité des ESP, ce qui permettrait, d'une part, une étude systématique simple et rapide de la conductivité des ESP en fonction de leur composition et, d'autre part, une détermination fiable des nombres de transport.
Il serait également intéressant d'envisager l'utilisation de plastifiants, permettant de modifier l'ESP de manière à améliorer son contact avec les électrodes.
Enfin, une meilleure connaissance de la réactivité du zinc vis-à-vis des ESP à base de POE, KOH et H_2O serait très utile dans la compréhension et l'élimination du phénomène d'auto-décharge du zinc dans ce milieu.

En ce qui concerne les générateurs électrochimiques en milieu ESP, l'étude de l'influence de paramètres tels que la quantité de matière active et l'épaisseur du film d'ESP sur leur cyclabilité constituerait une voie d'étude intéressante.
De plus, l'élaboration et le test de cyclage à l'échelle industrielle d'éléments nickel/cadmium à ESP de divers formats permettrait d'envisager une éventuelle commercialisation, pour des applications qui restent à discuter.
Enfin, la fabrication et l'étude d'éléments nickel/zinc à ESP de plus grande capacité serait un pas supplémentaire vers la perspective de l'application au véhicule électrique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A.J. Salkind, *"Proceedings of the Symposium on History of Battery Technology"*, éd. A.J. Salkind, **87**, 14 (1987).

[2] M. Klein et F. McLarnon, in *"Handbook of Batteries"*, 2ème édition, éd. D. Linden, Mc Graw-Hill, 29-1 (1995).

[3] J.F. Fauvarque dans *"L'Actualité Chimique"*, 87, (Janvier-Février 1992).

[4] F. Von Sturm, in *"Comprehensive Treatise of Electrochemistry"*, éd. J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager et R.E. White, Plenum Press, New-York et London, **3**, 385 (1981).

[5] D. Linden, in *"Handbook of Batteries"*, 2ème édition, éd. D. Linden, Mc Graw-Hill, 23-3 (1995).

[6] *The Drumm Battery, A Statement by the Irish Free State Ministry of Industry and Commerce, Electrician* (Aug. 9, 1930) ; J.J. Drumm, *Brevets U.S.* 1, 955, 115 (1934) et 2, 277, 636 (1942) ; *GB* 365, 125 (1930).

[7] F.R. McLarnon et E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 645 (1991).

[8] J.T. Nichols, F.R. McLarnon et E.J. Cairns, *Chem. Eng. Commun.*, **37**, 355 (1985).

[9] R.F. Thornton et E.J. Carlson, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1448 (1980).

[10] H.W. Ko et H.K. Juang, *J. Appl. Electrochem.*, **123**, 725 (1983).

[11] M. Pourbaix, in *"Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C"*, éd. Gauthiers-Villars et Cie, Paris, 409 (1963).

[12] A. Duffield, in *"Modern Battery Technology"*, éd. C.D.S. Tuck, Ellis Horwood, Chichester, 452 (1991).

[13] F.R. Mac Larnon et E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 645 (1991).

[14] J. Mc Breen et E.J. Cairns, in *"Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering"*, éd. H. Gerischer et C.W. Tobias John Wiley & Sons, New-York, 273 (1978).

[15] J. McBreen, *Proceedings of the 188th Meeting of the Electrochemical Society*, abstract n° 19, Chicago, Ill.-USA (8-13 octobre 1995).

[16] J. Jorné, T.C. Adler et E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 771 (1995).

[17] T.C. Adler, F.R. MacLarnon, et E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 289 (1993).

[18] J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1620 (1972).

[19] K.W. Choi, D.N. Bennion et J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1616 (1976).

[20] K.W. Choi, D. Hamby, D.N. Bennion et J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1628 (1976).

[21] R. Jain, T.C. Adler, F.R. McLarnon et E.J. Cairns, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 1039 (1992).

[22] S.G. Meibuhr et R.F. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2822 (1985).

[23] H. Bode, K. Dehmelt et J. White, *Electrochimica Acta*, **11**, 1079 (1966).

[24] V.V. Romanoff, *J. Appl. Chem. (URSS)*, **35**, 1246 (1962).

[25] W.J. Van der Grinten, *The Electrochemical Society Extended Abstracts*, **J-6**, abstract n° 38, 96, Chicago, Ill.-USA (15-20 octobre 1967).

[26] G. Kawamura et Y. Maki, *Denki Kagaku*, **48**, 592 (1980).

[27] E.G. Gagnon, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1989 (1986).

[28] E.G. Gagnon, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3173 (1991).

[29] Y.M. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2800 (1990).

[30] E.G. Gagnon et Y.M. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2091 (1987).

[31] Y. Sato, M. Kanda, H. Niki, M. Ueno, K. Murata, T. Shirogami et T. Takamura, *J. of Power Sources*, **9**, 147 (1983).

[32] E.G. Gagnon et B.S. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 377 (1990).

[33] J. McBreen et E. Gannon, *Electrochimica Acta*, **26**, 1439 (1981).

[34] J. McBreen et E. Gannon, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1980 (1983).

[35] J. Hendrikx, W. Visscher et E. Barendrecht, *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 175 (1986).

[36] J. McBreen et E. Gannon, *J. of Power Sources*, **15**, 169 (1985).

[37] O. Wagner et A. Himy, *"Proceeding of the 27th Power Sources Symposium"*, PSC Publications Committee, 135 (1976).

[38] J. McBreen, in *"Power Sources for Electric Vehicle"*, éd. B.D. McNicol et D.A.J. Rand, Elsevier, Amsterdam, Holland, 541 (1984).

[39] L. Binder et W. Odar, *J. of Power Sources*, **13**, 9 (1984).

[40] C. Biegler, R.L. Deutscher, S. Fletcher, S. Huo et R. Woods, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2303 (1983).

[41] R.L. Deutscher, S. Fletcher et J. Galea, *J. of Power Sources*, **11**, 7 (1984).

[42] N. Bouzir, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, France (1994).

[43] J.F. Fauvarque, S. Guinot, N. Bouzir, E. Salmon et J.F. Penneau, *Electrochimica Acta*, **40**, 2449 (1995).

[44] S. Guinot, N. Bouzir, J.F. Penneau et J.F. Fauvarque, article à paraître dans les actes du *"188th Meeting of the Electrochemical Society"*, Chicago, Ill.-USA (9-13 octobre 1995).

[45] D.E. Fenton, J.M. Parker et P.V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).

[46] P.V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319 (1975).

[47] M.B. Armand, J.M. Chabagno, in *Fast Ion Transport in Solids*, Eds. P. Vashishta, J.N. Mundy et G.K. Shenoy, North-Holland, New-York, 131 (1979).

[48] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno et P. Riguaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91, (1983).

[49] Y.L. Lee et B. Crist., *J. appl. Phys.*, **60**, 2683 (1986).

[50] S.G. Greenbaum, Y.S. Pak, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, J.W. Schultz et C.G. Andeen, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 235 (1988).

[51] M.B. Armand, *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **16**, 245 (1986).

[52] J.R. Owen, in *"Electrochemical Science and Technology of polymers"* —**1**, éd. R.G. Linford, Elsevier, London, 45 (1987).

[53] C.A. Vincent, in *"Electrochemical Science and Technology of Polymers"* —**2**, éd. R.G. Linford, Elsevier, London, 47 (1990).

[54] F.M. Gray, in "*Solid Polymer Electrolytes : Fundamentals and Technological Applications*", éd. VCH (1991).

[55] C.A. Vincent, *Prog. Solid State Chem.*, **17**, 145 (1987).

[56] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).

[57] R.G. Pearson, *J. Chem. éd.*, **45**, 581, 643 (1968).

[58] C.V. Nicholas, D.J. Wilson, C. Booth et J.R.M. Giles, *Br. Poly. J.*, **20**, 289 (1988).

[59] P.M. Blonsky, D.F. Schriver, F. Austin et H.R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).

[60] W. Gang, J. Roos, D. Brinkmann, F. Capuano, F. Croce et B. Scrosati, *Solid State Ionics*, **53/56**, 1102 (1992).

[61] M.B. Armand, *Solid State Ionics*, **9/10**, 745 (1983).

[62] H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara et S. Murahashi, *Makromol. Chem.*, **73**, 109 (1964).

[63] Y. Takahashi et H. Tadokoro, *Macromolecules*, **6**, 672 (1973).

[64] J.M. Parker, P.V. Wright et C.C. Lee, *Polymer*, **22**, 1305 (1981).

[65] P.V. Wright, in *"Polymer Electrolyte Reviews"* —**2**, éd. J.R. MacCallum et C.A. Vincent, Elsevier Applied Science, London, 61 (1989).

[66] L.L. Yong, R. Huq, G.C. Farrington, G. Chiodelli et A.R. McGhie, *Solid State Ionics*, **18/19**, 291 (1986).

[67] C.D. Robitaille et D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 315 (1986).

[68] C. Robitaille, S. Marques, D. Boils et J. Prud'homme, *Macromolecules*, **20**, 3023 (1987).

[69] M. Armand, in *"Propriétés Electriques des Polymères"*, *GFP*, **9**, 113 (1994).

[70] R. Neat, M. Glasse, R. Linford et A. Hooper, *Solid State Ionics*, **18/19**, 1088 (1986).

[71] D. Fauteux, in *"Polymer Electrolyte Reviews"* —**2**, éd. J.R. MacCallum et C.A. Vincent, Elsevier Applied Science, London, 121 (1989).

[72] J.E. Weston et B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **2**, 347 (1981).

[73] D.R. Payne et P.V. Wright, *Polymer*, **23**, 690 (1982).

[74] J.E. Weston et B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, 81 (1982).

[75] M. Armand, *Solid State Ionics*, **9/10**, 745 (1983).

[76] P.R. Sørensen et T. Jacobsen, *Polym. Bull.*, **9**, 47 (1983).

[77] M. Minier, C. Berthier et W. Gorecki, *J. Phys.*, **45**, 739 (1984).

[78] P. Ferloni, G. Chiodelli, A. Magistris et M. Sanesi, *Solid State Ionics*, **18/19**, 265 (1986).

[79] C. Robitaille, S. Marques, D. Boils et J. Prud'Homme, *Macromolecules*, **20**, 3023 (1987).

[80] P.G. Bruce et C.A. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (**17**), 3187 (1993).

[81] M.J. Smith, C.J. Silva et M.M. Silva, *Solid State Ionics*, **60**, 73 (1993).

[82] J.E. Weston et B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, 81 (1982).

[83] T. Hibma, *Solid State Ionics*, **9/10**, 1101 (1983).

[84] Y. Chatani, S. Okamura, *Polymer*, **28**, 1815 (1987).

[85] R.G. Linford, in *"Electrochemical Science and Technology of Polymers"* —**2**, éd. R.G. Linford, Elsevier Applied Science, London et New-York, 281 (1990).

[86] M.A. Ratner, in *"Polymer Electrolyte Reviews"* —**1**, éd. J.R. MacCallum et C.A. Vincent, Elsevier Applied Science, London, 173 (1987).

[87] J.M. Chabagno, *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble* , France (1980).

[88] M.B. Armand, *"Polymer Electrolyte Reviews"*—**1**, éd. J.R. MacCallum et C.A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1, London (1987).

[89] J.S. Lundsgaard, S. Yde-Andersen, R. Koksbang, D.R. Shacke, R.A. Austin et D. Fauteux, *"Proceedings 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes"*, éd. B. Scrosati, Elsevier, London, 395 (1990).

[90] R. Huq, G.C. Farrington, R. Koksbang et P.E. Tonder, *Solid State Ionics*, **57**, 277 (1992).

[91] C.A. Angell, C. Liu et E. Sanchez, *Nature*, **326**, 137 (1993).

[92] B.C. Cope et M.D. Glasse, in *"Electrochemical Science and Technology of Polymers"* —**2**, éd. R.G. Linford, Elsevier Applied Science, London et New-York, 233 (1990).

[93] Polymer Handbook, 3ème édition, éd.. J. Brandrup et E.H. Immergut, Wiley Interscience (1989).

[94] C. Booth, C.V. Nicholas et D.J. Wilson, in *"Polymer Electrolyte Reviews"* —**2**, éd. J.R. MacCallum et C.A. Vincent, Elsevier Applied Science, London, 232 (1989).

[95] R.D. Lundberg, F.E. Bailey et R.W. Callard, *J. Polymer Sci.* A1, **4**, 1563 (1966).

[96] A.J. Patrick, M.D. Glasse, R.J. Latham et R.G. Linford, Solid State Ionics, **18/19**, 1063 (1986).

[97] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill et J.P. Calame, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* éd., **23**, 113 (1985).

[98] B.V.R. Chowdari, R. Huq et G.C. Farrington, *Electrochimica Acta*, **37**, 1667 (1992).

[99] M.A. Gee et F.C. Laman, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L53 (1994).

[100] H. Yang et G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1646 (1992).

[101] G.K. Jones, A.R. McGhie et G.C. Farrington, *Macromolecules*, Accepted for publication.

[102] H. Yang, *PhD Thesis*, University of Pennsylvania - USA (1991).

[103] Å. Wendsjo et H. Yang, *Second International Symposium on Polymer Electrolytes*, éd. B. Scrosati, Elsevier Applied Science, 225 (1990).

[104] M.M.S. Puga, L.D. Carlos, T.M.A. Abrantes et L. Alcacer, *Electrochimica Acta*, **40**, 2383 (1995).

[105] K.S. Sidhu, S.S. Sekhon, S.A. Hashmi et S. Chandra, *J. of Mat. Sci. Let.*, **12**, 346 (1993).

[106] L.C. Hardy et D.F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 3823 (1985).

[107] I. Wolfe, *Phys. Rev.*, **27**, 755 (1926).

[108] K.S. Cole et R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).

[109] P.G. Bruce, in *"Polymer Electrolyte Reviews"*—**1**, éd. J.R. MacCallum et C.A. Vincent, Elsevier Applied Science, 237, London (1987).

[110] D. Fauteux, *Solid State Ionics*, **17**, 133 (1985).

[111] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui et N. Ogata, *Solid State Ionics*, **28/30**, 911 (1988).

[112] Y. Kato, M. Watanabe, K. Sanui et N. Ogata, *Solid State Ionics*, **40/41**, 632 (1990).

[113] G. Milazzo, in *"Electrochemistry : theoretical principles and practical applications"*, éd. Elsevier, 29 (1963).

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : synopsis de l'évolution de l'accumulateur au plomb 10
- Figure 2 : diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau à 25°C 16
- Figure 3 : visualisation du changement de forme de l'électrode de zinc 18
- Figure 4 : formule du POE 25
- Figure 5 : POE et POP isotactique 28
- Figure 6 : modèle de la "micelle frangée" 28
- Figure 7 : vues d'un sphérolite en microscopie électronique et en microscopie optique en lumière polarisée 29
- Figure 8 : exemple d'ionomère solvatant 33
- Figure 9 : exemples de glymes 34
- Figure 10 : structure schématique des principaux polymères solvatants 34
- Figure 11 : structure hélicoïdale du POE 36
- Figure 12 : diagramme de phases schématique POE-MX 41
- Figure 13 : diagramme de phases du système POE-$LiCF_3SO_3$ 42
- Figure 14 : structure du système POE-NaI 44
- Figure 15 : échelle de conductivité à 25°C de différents matériaux conducteurs 45
- Figure 16 : différents types de porteurs de charges pour un ESP à base de POE 47
- Figure 17 : transport de cations assisté par les mouvements de chaînes 47
- Figure 18 : variation de la conductivité en fonction de la température pour divers ESP à base de POE et de thiocyanates de métaux alcalins 49
- Figure 19 : principe de préparation d'un ESP par dissolution-évaporation en co-solvant 53

- Figure 20 : diagramme ternaire de préparation des compositions POE/KOH/H_2O 54
- Figure 21 : dispositif expérimental de la CES 55
- Figure 22 : chromatogrammes CES de divers échantillons ESP 60/30/10 58
- Figure 23 : enregistrement DSC classique 61
- Figure 24 : transitions qui peuvent être observées au sein d'un ESP à base de POE 62
- Figure 25 : procédure DSC A 63
- Figure 26 : procédure DSC B 63
- Figure 27 : différentes transitions observées au sein des ESP POE/KOH/H_2O 63
- Figure 28 : thermogrammes DSC des compositions ESP POE/KOH/H_2O à 10% d'eau en fonction de O/K 66
- Figure 29 : thermogrammes DSC des compositions ESP POE/KOH/H_2O à 20% d'eau en fonction de O/K 67
- Figure 30 : variation du taux de cristallinité en fonction du pourcentage en POE des ESP 69
- Figure 31 : diagramme de phases schématique des ESP à 10% d'eau 72
- Figure 32 : diagramme de phases schématique des ESP à 20% d'eau 72
- Figure 33 : représentation schématique d'une courbe ATG 74
- Figure 34 : courbe ATG du POE 20 000 76
- Figure 35 : courbe ATG de KOH 76
- Figure 36 : courbe ATG de l'ESP 60/30/10 77
- Figure 37 : courbe ATG de l'ESP 72/18/10 77
- Figure 38 : mécanisme de dégradation d'ESP à base de POE et d'halogénures de zinc 78
- Figure 39 : mécanisme proposé pour la dégradation des ESP POE/KOH/H_2O 79

- Figure 40 : représentation schématique de la loi de Bragg 80
- Figure 41 : diffractogrammes RX d'un échantillon cristallin et d'un échantillon amorphe 82
- Figure 42 : représentation schématique d'un diffractomètre à compteur 83
- Figure 43 : représentation schématique de la méthode de Debye-Scherrer 84
- Figure 44 : diffractogrammes RX des ESP POE/KOH/H_2O à10% d'eau 87
- Figure 45 : diffractogrammes RX des ESP POE/KOH/H_2O à 20% d'eau 88
- Figure 46 : diffractogrammes RX des ESP POE/KOH anhydres 89
- Figure 47 : représentation schématique des résultats obtenus par analyse RX des ESP 90
- Figure 48 : diffractogrammes RX de l'ESP 60/30/10 à 25°C, 80°C et 150°C 92
- Figure 49 : représentation schématique d'un microscope polarisant 94
- Figure 50 : vue en microscopie optique du POE 20 000 95
- Figure 51 : vue en microscopie optique de l'ESP 67,5/22,5/10 96
- Figure 52 : vue en microscopie optique de l'ESP 40/40/20 97
- Figure 53 : modèle proposé pour la structure des ESP POE/KOH/H_2O 99
- Figure 54 : cellule électrochimique à électrodes bloquantes et circuit équivalent correspondant 102
- Figure 55 : cellule électrochimique à électrodes non bloquantes et circuit équivalent correspondant 103
- Figure 56 : cellule de mesure à 4 électrodes (non bloquantes) 105
- Figure 57 : représentation de la tension et du courant sinusoïdaux associés à une cellule de mesure, à une fréquence donnée 106
- Figure 58 : représentation de l'impédance Z dans le plan complexe 107
- Figure 59 : diagramme d'impédance d'une cellule à électrodes bloquantes contenant un ESP 109

- Figure 60 : diagramme d'impédance d'une cellule à électrodes non bloquantes contenant un ESP 109
- Figure 61 : diagramme d'impédance schématique d'une cellule à électrodes bloquantes contenant un ESP 110
- Figure 62 : différentes cellules utilisées pour la mesure de la conductivité des ESP POE/KOH/H_2O 113
- Figure 63 : variation de la conductivité en fonction de la température pour un ESP 60/30/10 (cellule bouton, électrodes de nickel) 114
- Figure 64 : diagramme d'impédance d'une cellule bouton à électrodes de nickel et ESP 60/30/10 (à 59°C et 63,5°C) 115
- Figure 65 : variation de la conductivité d'un ESP 60/30/10 en fonction de la température (cellule bouton ; nickel doré, nickel, acier inox) 117
- Figure 66 : variation de la conductivité de trois ESP POE/KOH/H_2O en fonction de la température (cellule bouton, électrodes en nickel ; 67/33, 60/30/10, 50/50) 117
- Figure 67 : diagrammes d'impédance typiquement obtenus avec des cellules boutons à ESP 118
- Figure 68 : variation de la conductivité d'une cellule bain libre (2 électrodes, ESP 60/30/10) en fonction de la température (platine, nickel doré, titane ruthénié, nickel, acier inox) 119
- Figure 69 : variation de la conductivité d'un ESP 60/30/10 en fonction de la température (cellule bain libre, 2 électrodes en nickel) 120
- Figure 70 : variation de la conductivité d'un ESP 60/30/10 en fonction de la température (cellule bain libre, 2 électrodes en nickel doré) 120
- Figure 71 : diagrammes d'impédance obtenus à diverses températures sur une cellule bain libre à ESP 60/30/10 (2 électrodes en nickel) 121
- Figure 72 : extrapolation de la résistance des ESP POE/KOH/H_2O 122
- Figure 73 : représentation schématique de la variation de la conductivité d'un ESP POE/KOH/H_2O en fonction de la température 123

- Figure 74 : diagrammes d'impédance d'une cellule bain libre à ESP 72/18/10 (4 électrodes en platine) 124
- Figure 75 : variation de la conductivité d'un ESP 60/30/10 en fonction de la température (diverses cellules de mesure) 126
- Figure 76 : cellule électrochimique de voltampérométrie cyclique 129
- Figure 77 : voltampérométrie cyclique d'une cellule électrochimique à ESP 60/30/10 130
- Figure 78 : voltampérométrie cyclique d'une cellule électrochimique à ESP 60/30/10 130
- Figure 79 : préparation des accumulateurs alcalins à ESP POE/KOH/H_2O 135
- Figure 80 : représentation schématique de l'élément nickel/cadmium à ESP 60/30/10 139
- Figure 81 : procédure de cyclage de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 140
- Figure 82 : courbe de charge-décharge typiquement obtenue pour l'accumulateur Ni/Cd à ESP 60/30/10 141
- Figure 83 : courbes de charge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 142
- Figure 84 : courbes de décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 142
- Figure 85 : examen de la capacité en charge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 en fonction du nombre de cycles 144
- Figure 86 : examen du rendement de décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 en fonction du nombre de cycles 144
- Figure 87 : examen du taux d'utilisation de la matière active pour l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 en fonction du nombre de cycles 145
- Figure 88 : courbes de charge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 pour deux cycles consécutifs entrecoupés d'un séjour à 80°C 146
- Figure 89 : capacité en charge et en décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 en fonction du nombre de cycles et de la température 147
- Figure 90 : courbes de charge-décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50 150

- Figure 91 : examen du rendement de décharge de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50 en fonction du nombre de cycles 151
- Figure 92 : examen du taux d'utilisation de la matière active de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50 en fonction du nombre de cycles 152
- Figure 93 : courbe de charge-décharge pour un élément Ni/Zn à ESP 60/30/10 (élément n°2) 157
- Figure 94 : courbe de charge-décharge typiquement obtenue pour un élément Ni/Zn à ESP 60/30/10 (élément n°1) dans la première moitié de sa vie 158
- Figure 95 : courbe de charge-décharge typiquement obtenue pour un élément Ni/Zn à ESP 60/30/10 (élément n°1) dans la seconde moitié de sa vie.....158
- Figure 96 : examen du taux d'utilisation de la matière active au cours du cyclage des éléments Ni/Zn n°1 à n°4 160
- Figure 97 : capacité en charge et en décharge au cours du cyclage de l'élément Ni/Zn n°1 161
- Figure 98 : comportement en cyclage de l'élément n°1 162
- Figure 99 : examen du rendement de décharge en fonction du nombre de cycles pour les éléments Ni/Zn n°1 à n°4 163
- Figure 100 : examen de la capacité obtenue en décharge pour les éléments Ni/Zn n°1 à n°4 au cours du cyclage 164
- Figure 101 : examen du taux d'utilisation de la matière active en fonction du nombre de cycles pour les éléments n°5 et n°6 166
- Figure 102 : examen de la capacité chargé et du rendement de décharge de l'élément Ni/Zn n°5 en fonction du nombre de cycles 167

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1 : historique des générateurs électrochimiques 4
- Tableau 2 : grandes classes et sous-classes de générateurs électrochimiques 7
- Tableau 3 : principales applications des piles à usage courant 8
- Tableau 4 : applications des accumulateurs à usage courant 9
- Tableau 5 : caractéristiques de l'accumulateur nickel/cadmium étanche 13
- Tableau 6 : principales caractéristiques de l'accumulateur nickel/zinc 17
- Tableau 7 : additifs améliorant le fonctionnement de l'électrode de zinc 23
- Tableau 8 : caractéristiques requises pour l'équipement d'un véhicule électrique..... 23
- Tableau 9 : différents types d'architecture des polymères 26
- Tableau 10 : principaux facteurs affectant la température de transition vitreuse d'un polymère 31
- Tableau 11 : exemples de polymères solvatants 33
- Tableau 12 : complexation de sels métalliques par le POE 38
- Tableau 13 : paramètres de maille de complexes POE-sels de métaux alcalins 43
- Tableau 14 : données DSC des ESP POE/KOH/H_2O 64
- Tableau 15 : conditions d'observation des transitions B et D (DSC) 65
- Tableau 16 : différentes méthodes de diffraction des RX 81
- Tableau 17 : échantillons d'ESP analysés par diffraction des RX (à compteur) 85

• Tableau 18 : différentes observations possibles en microscopie optique en lumière polarisée 93

• Tableau 19 : récapitulatif de l'étude structurale des ESP à base de POE, KOH et eau 98

• Tableau 20 : impédance et diagramme d'impédance de quelques circuits équivalents simples 108

• Tableau 21 : influence de la nature de l'électrolyte sur les conditions de cyclage 137

• Tableau 22 : principales caractéristiques de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 138

• Tableau 23 : principales caractéristiques de l'élément Ni/Cd à ESP 60/30/10 sur l'ensemble des cycles 1 à 350 148

• Tableau 24 : principales caractéristiques de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50 149

• Tableau 25 : principales caractéristiques de l'élément Ni/Cd à ESP 50/50 sur l'ensemble des cycles 1 à 64 153

• Tableau 26 : description des éléments Ni/Zn à ESP 60/30/10 154

• Tableau 27 : composition de l'électrode de zinc pour les six éléments Ni/Zn à ESP 60/30/10 155

• Tableau 28 : conditions de cyclage des éléments n°1 à n°4 156

• Tableau 29 : capacité maximale obtenue en décharge pour les éléments Ni/Zn n°1 à n°4 160

• Tableau 30 : caractéristiques des éléments Ni/Zn n°1 à n°6 à l'issue de leur cyclage 168

RESUME

Les électrolytes solides polymères (ESP) suscitent depuis plusieurs années un intérêt certain, notamment pour leur application aux générateurs électrochimiques rechargeables. Une nouvelle famille d'ESP alcalins à base de poly(oxyde d'éthylène) POE, de potasse KOH et d'eau a été synthétisée. La caractérisation de ces ESP par diverses méthodes d'analyse telles que la DSC, l'ATG, la diffraction RX et la microscopie optique a révélé une structure multiphasique. Pour certaines compositions, l'existence d'un complexe mettant en jeu le POE, la potasse et l'eau a été mise en évidence. Un tel complexe, dont la formation dépend du rapport molaire O/K pour une teneur en eau donnée, a une température de fusion supérieure à celle du POE pur. Certains ESP présentent une très bonne conductivité à température ambiante, comprise entre 5.10^{-4} S/cm et 10^{-3} S/cm, suivant leur composition. Ils ont été testés, à titre d'application, dans des générateurs à électrode positive de nickel. L'étude du cyclage d'éléments nickel/cadmium a montré le bon fonctionnement de l'électrode positive et de l'électrode négative dans ces ESP, à des régimes de C/10. En ce qui concerne le système nickel/zinc, l'utilisation des ESP étudiés s'est révélée avantageuse. En effet, il est possible de charger et de décharger, dans un tel milieu, une électrode négative à base d'oxyde de zinc un nombre de fois satisfaisant et dépendant de sa composition, sans constater de phénomène de croissance dendritique et de changement de forme de l'électrode.

MOTS-CLES

Poly(oxyde d'éthylène)	Conductivité
Hydroxyde de potassium	Accumulateur alcalin
Electrolyte solide polymère	Electrode de zinc
Structure	Cyclabilité